



národní
úložiště
šedé
literatury

Vliv prachových částic na degradaci celulózy.

Bartl, B.
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-201326>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 04.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Benjamin BARTL¹, Ludmila MAŠKOVÁ², Hana PAULUSOVÁ¹, Jiří SMOLÍK², Lenka BARTLOVÁ¹, Petr VODIČKA²

¹Národní archiv, Praha, benjamin.bartl@nacr.cz

²Ústav chemických procesů AV ČR, Praha

Tento příspěvek se zabývá změnami, kterým podléhají celulózové filtry Whatman 41 v důsledku kontaminace prachovými částicemi a umělého stárnutí. Prachové částice pocházely z archivních a knihovních depozitářů a byly charakterizovány jak z hlediska chemického složení, tak i distribuce velikosti. Změny, ke kterým došlo po umělému stárnutí, byly vyhodnoceny na základě stanovení průměrného polymeračního stupně (DP_v) celulóz. Bylo zjištěno, že je možné pozitivně korelovat pokles DP_v celulóz a množství deponovaného síranu amonného. Co se týká distribuce velikosti částic, bylo potvrzeno, že pro degradaci celulóz má rozhodující význam obsah částic průměru menšího, než 1 μm (PM₁).

Negativní vliv kontaminace papírových dokumentů prachovými částicemi je spojován především s estetickými problémy, možností abrazivního poškození povrchu papíru, případně s jeho mikrobiologickým napadením (Brimblecombe, 1990; Wilson, 1995; NPS, 1999; Hatchfield, 2002; NAFA, 2004). Upozorňuje se také na možný negativní vliv některých hygroskopických a kyselých prachových částic, případně na schopnost některých z nich absorbovat plynné polutanty a reagovat s nimi za vzniku škodlivých produktů (NPS, 1999; Hatchfield, 2002; Wilson, 1995; NAFA, 2004). Obecně však mechanismus působení prachových částic není dostatečně prozkoumán, stejně tak jako jeho relativní význam ve srovnání s ostatními degračnými mechanismy.

Cílem této studie je přispět k porozumění těmto problémům. Je zaměřena na sledování změn, kterým podléhají celulózové papíry v důsledku kontaminace prachovými částicemi a umělého stárnutí. Výsledky poukazují nejen na důležitost problému, ale také na jeho složitost a často neintuitivní charakter.

Deponování prachových částic na celulózové filtry

Na celulózové filtry Whatman 41 byly v prostředí depozitářů deponovány reálné prachové částice. Vzorkování bylo provedeno v depozitářích Státního oblastního archivu v Třeboni a Jihočeské vědecké knihovny ve Zlaté Koruně. Zatímco SOA Třeboň sídlí v renesančním zámku v centru malého turistického města, Zlatá Koruna reprezentuje zemědělskou oblast české krajiny.

Odběr vzorků byl prováděn v zimě 2011, a dále na jaře, v létě a na podzim 2012. Bylo přitom využito odběrových zařízení Leckel LVS-3 (Sven Leckel Ingenieurbüro, Německo), přičemž doba vzorkování byla 24 hodin a průtok vzduchu 2,3 m³ h⁻¹. Aerodynamický průměr deponovaných částic byl buď ≤ 1 μm (frakce PM₁) nebo ≤ 10 μm (frakce PM₁₀). Tytéž frakce byly současně zachyceny také na křemenné a

polytetrafluorethylenové (PTFE) filtry pro následnou analýzu chemického složení. V každém období byly připraveny dvě sady uvedených vzorků v obou depozitářích.

Zdroje znečištění

Pro určení možného zdroje znečištění ovzduší byla porovnávána také koncentrace a distribuce velikostí prachových částic ve vnějším a vnitřním prostředí. Obě měření byla prováděna současně, a to pomocí přístrojů Ultrafine Particle Monitor (model 3031, TSI, USA) a Aerodynamic Particle Sizer (model 3321, TSI, USA), a to v rozsahu velikostí částic 20–20000 nm.

Analýza deponovaných prachových částic

Prachové částice zachycené na křemenných a PTFE filtrech byly analyzovány gravimetricky (mikrováhy Sartorius MSP, Data Weighing Systems, USA), pomocí iontové chromatografie (Dionex ICS-5000, Thermo Scientific), PIXE a termo-optické transmisní metody (EC/OC field analyser, Sunset Laboratory, Netherlands, EUSAAR II temperature protocol). Tímto způsobem bylo stanoveno množství deponovaného prachu a koncentrace vybraných iontů, elementárního uhlíku a organického uhlíku.

Složení prachových částic na celulózových filtrech bylo vypočteno na základě objemového průtoku, doby vzorkování a koncentrace jednotlivých složek stanovených na křemenných a PTFE filtrech.

Deponování síranu amonného na modelové vzorky

Předběžné výsledky naznačovaly význam síranu amonného pro degradaci celulóz. Proto byla připravena také série modelových vzorků filtrů Whatman 41 se známým množstvím (0,29–6,75 μg cm⁻²) naneseného síranu amonného (čistota ≥ 99,5%, Fluka, Německo). Vodný roztok síranu amonného byl aplikován na filtry postříkem pomocí aerosolového generátoru AGK 2000 (Palas, Německo). Následně byly filtry vysušeny. Průměrná velikost nanesených částic byla 200 nm. Tyto vzorky byly stárnuty za stejných podmínek jako vzorky s reálným prachem.

Měření změn vlastností celulózových papírů

Veškeré vzorky celulózových filtrů byly stárnuty po dobu 28 dní při 65 % relativní vlhkosti a 80 °C (ISO 5630-3:1986) v klimatizační komoře (Especc PR-2KP, Japonsko). Jako referenční vzorky byly použity čisté filtry Whatman 41.

Vzhledem k malé velikosti vzorků byly změny po stárnutí vyhodnoceny pouze na základě změn viskozitně průměrného polymeračního stupně celulóz (DP_v). Stanovení limitního viskozitního čísla bylo provedeno podle normy ISO 5351:2010 pomocí poliautomatického viskozimetru TV2000AKV (Tamson Instruments, Nizozemí). Hodnota DP_v byla vypočtena na základě Markovy-Houwinkovy rovnice, která má pro dvojici celulóza-kupriethylenidiamin tvar

$$DP_v^{0,85} = 1,1 \cdot [\eta] \quad (\text{Evans a kol., 1987}).$$

Souvislost mezi DP_v a mechanickými vlastnostmi celulózových materiálů je popsána v literatuře (Feller a Wallis, 1986; Zou a kol., 1994; Zervos, 2010; Bílková, 2012).

Chemické složení deponovaného prachu

Z výsledků analýz vyplývá, že hlavní součástí frakce PM1 v prostředí depozitátů byl elementární uhlík, organický aerosol, amonné ionty a síranové ionty. Prvky zemské kůry byly obsaženy převážně ve frakci částic o průměru 1–10 µm. Příspěvek částic této velikosti byl však poměrně malý (Tab. 1 a 2).

Tab. 1: Koncentrace šesti složek prachových částic deponovaných na celulózuové filtry. Vzorování byla provedena v archivním depozitáři SOA Třeboň v průběhu období zima-podzim 2012. Koncentrace jsou uvedeny v µg cm⁻².

Datum (2012)	PM frakce	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Elementární uhlík	Organický uhlík	Prvky zemské kůry	Celková hmotnost
31.1.	PM1	3,6	1,6	1,8	3,8	15,1	0,4	35,1
2.2.	PM1	0,9	0,2	0,4	2,0	5,4	0,1	11,7
24.4.	PM1	0,5	0,1	0,2	1,4	21,2	0,2	29,0
25.4.	PM1	0,2	0,1	0,1	1,2	21,1	0,3	30,2
18.7.	PM1	0,8	0,0	0,4	2,2	5,2	1,3	13,0
19.7.	PM1	0,8	0,1	0,4	0,9	2,2	0,3	6,6
24.10.	PM1	13,6	1,0	5,4	5,5	10,0	1,1	54,1
25.10.	PM1	7,5	0,2	3,1	4,9	12,2	1,0	34,1
31.1.	PM10	3,9	1,9	1,8	4,0	23,5	1,9	45,2
2.2.	PM10	1,2	0,4	0,5	2,2	7,4	0,8	15,9
24.4.	PM10	0,8	0,1	0,3	1,5	22,3	1,2	31,5
25.4.	PM10	0,2	0,0	0,1	1,3	20,7	0,8	31,1
18.7.	PM10	0,5	0,0	0,2	1,2	7,6	2,1	11,1
19.7.	PM10	0,9	0,2	0,4	1,0	5,1	1,5	10,5
24.10.	PM10	15,3	1,6	6,0	4,6	13,3	2,6	61,1
25.10.	PM10	8,9	0,6	3,6	5,6	11,8	2,7	42,2

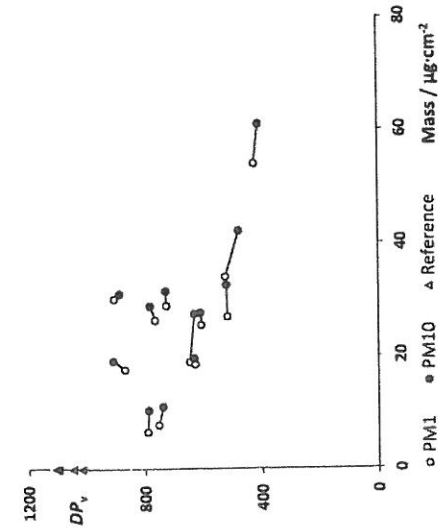
Tab. 2: Koncentrace šesti složek prachových částic deponovaných na celulózuové filtry. Vzorování byla provedena v depozitáři Jihocheské vědecké knihovny ve Zlaté Koruně v průběhu období zima-podzim 2012. Koncentrace jsou uvedeny v µg cm⁻².

Datum (2012)	PM frakce	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Elementární uhlík	Organický uhlík	Prvky zemské kůry	Celková hmotnost
24.1.	PM1	0,5	0,1	0,3	1,9	10,0	0,3	15,7
26.1.	PM1	2,0	0,3	0,9	2,0	14,4	0,2	22,9
17.4.	PM1	1,4	0,0	0,6	1,8	8,3	0,3	18,6
18.4.	PM1	1,7	0,2	0,7	1,6	11,5	0,3	19,0
24.7.	PM1	4,3	0,1	1,7	1,5	10,4	0,5	27,0
25.7.	PM1	3,2	0,3	1,2	1,0	11,7	0,5	25,6
30.10.	PM1	0,6	0,1	0,3	1,6	10,2	1,3	17,7
31.10.	PM1	1,4	0,0	0,6	2,9	13,7	2,8	26,4
24.1.	PM10	0,9	0,4	0,4	1,9	13,4	0,4	19,8
26.1.	PM10	1,6	0,1	0,7	1,3	10,1	0,6	16,8
17.4.	PM10	1,3	0,3	0,5	1,6	8,3	0,8	19,6
18.4.	PM10	2,2	0,3	0,8	2,1	18,4	1,2	27,5
24.7.	PM10	3,8	0,1	1,5	1,6	14,3	2,0	32,6
25.7.	PM10	3,0	0,3	1,1	1,1	12,9	1,0	27,7
30.10.	PM10	0,8	0,1	0,3	1,4	11,7	2,1	19,2
31.10.	PM10	2,0	0,3	0,8	2,9	15,2	3,9	28,9

Simultánní měření koncentrace a distribuce velikostí částic ve vnitřním a vnějším prostředí prokázalo, že znečištění depozitářů odráželo stav znečištění prostředí vnějšího. To bylo závislé na okamžité meteorologické situaci a lidských aktivitách. Jemné organické aerosoly a elementární uhlík jsou typickými produkty spalování (doprava, topení) (Hatchfield, 2002; Gaffney a Marley, 2005; Andělová, 2010). Významnou složkou jemných prachových částic jsou amonné a síranové ionty (Seinfeld a Pandis, 1998; Finlayson-Pitts a Pitts, 1999; Tétreault, 2003; Gaffney a Marley, 2005). Většinou bývají přítomny ve formě síranu amonného, produktu neutralizační reakce amoniaku a kyseliny sírové, ke které dochází v atmosféře. Velikost těchto částic se pohybuje v intervalu 0,1–1,0 µm což umožňuje jejich snadné pronikání z vnějšího prostředí dovnitř.

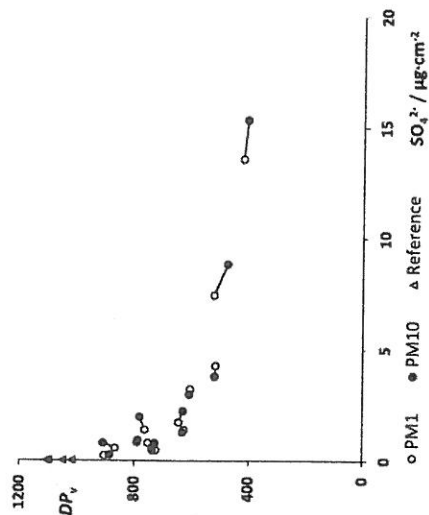
Vliv prachových částic na vlastnosti celulózy

Výsledky potvrdily, že filtry Whatman 41 po kontaminaci prachovými částicemi a umělém stárnutí podléhají významným změnám. Hodnota DP_v podle očekávání klesala s rostoucím množstvím deponovaného prachu (Obr. 1). Co se týká paralelních měření vzorků PM1 a PM10, nebyl zaznamenán žádný významný rozdíl, což svědčí o tom, že pro chemickou degradaci celulózy mají rozhodující význam částice frakce PM1.

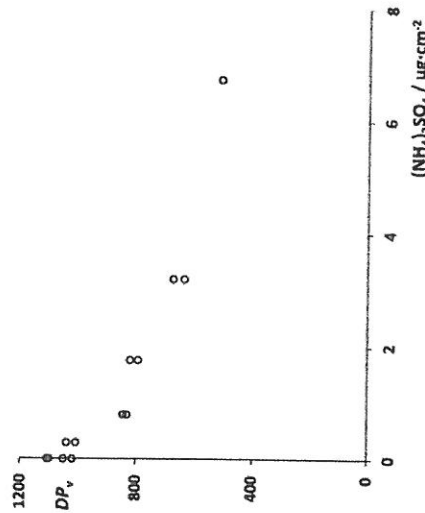


Obr. 1: Závislost průměrného polymeračního stupně celulózy na celkovém množství deponovaných prachových částic. Vzorky PM1 a PM10, které byly připraveny současně, jsou spojeny linkou. Reference = nekontaminované stárnuté celulózkové filtry.

Závislost poklesu DP_v na množství deponovaného prachu však nebyla přímočará. Je zřejmé, že deградаční vliv prachových částic nesouvisí pouze s jejich množstvím, ale také s jejich chemickým složením. Proto byla hledána souvislost mezi obsahem jednotlivých identifikovaných složek prachových částic a zaznamenaným poklesem DP_v . Nejpřesvědčivější korelace byla nalezena u síranových a amonných iontů (Obr. 2). Pozorovaná korelace sama o sobě samozřejmě nedokazuje příčinné spojení mezi koncentrací síranu amonného a degradací celulózy. Tato možnost byla proto dále ověřována na modelových vzorcích.



Obr. 2: Závislost průměrného polymeračního stupně celulózy na množství deponovaných síranových aniontů. Vzorky PM1 a PM10, které byly připraveny současně, jsou spojeny linkou. Reference = nekontaminované stárnuté celulózkové filtry.



Obr. 3: Závislost průměrného polymeračního stupně celulózy na množství deponovaného síranu amonného.

Vliv síranu amonného na vlastnosti celulózy

Výsledky potvrdily, že během umělého stárnutí síran amonný přispívá k degradaci celulózy (Obr. 3). Mechanismus jeho působení však není zřejmý. Je známo, že aplikace vodných roztoků síranu amonného má negativní vliv na vlastnosti papíru Whatman 1 (Antušková, 2013), a také na dřevěné konstrukční prvky (Kučerová a kol., 2010).

Vzhledem k hygroskopicitě a kyselosti vodných roztoků síranu amonného některé autoři předpokládají, že jeho přítomnost urychluje průběh kyselý hydrolyzy celulózy (Le Van a Winandy, 1990; Antušková, 2013). Toto vysvětlení však není obecně přijímáno, a to zejména s ohledem na skutečnost, že kyselost roztoků síranu amonného je relativně mírná (Kučerová a kol., 2010).

Jak bylo uvedeno, síran amonný je běžnou součástí jemných sekundárních aerosolů. Z toho vyplývá, že uvedené výsledky se netýkají pouze deponitů v SOA Třeboň a Jihočeské vědecké knihovně, ale mají obecnější význam.

ZÁVĚR

Bylo zjištěno, že celulózové filtry Whatman 41 podléhají v důsledku kontaminace prachovými částicemi a umělého stárnutí podstatným změnám. Degradaci vliv prachových částic přitom nesouvisí pouze s jejich množstvím, ale také s jejich chemickým složením. Pokles průměrného polymeračního stupně celulózy je možné korelovat s obsahem síranových iontů obsažených v prachových částicích. Co se týká distribuce velikosti částic, výsledky získané pro frakce PM1 a PM10 se významně neliší, což svědčí o rozhodujícím významu frakce PM1. Negativní vliv síranových aniontů byl ověřen také na modelových vzorcích. V budoucnu bude vhodné ověřit přenositelnost výsledků, které byly získány za podmínek umělého stárnutí, na reálnou situaci v deponitářích.

LITERATURA

- Brimblecombe, P. The composition of museum atmospheres. *Atmospheric Environment* 24B, 1, (1990): 1–8.
- Wilson, W.K. NISO TR01–1995. *Environmental guidelines for the storage of paper records*. Bethesda: National Information Standards organization, 1995.
- National Park Service, Chapter 4: Museum Collections Environment. In: NPS Museum Handbook, Part I, 1999, <http://www.nps.gov/history/museum/publications/handbook.html>.
- Hatchfield, P.B. *Pollutants in the museum environment*. Archetype Publications Ltd., 2002.
- The NAFA guidelines—Libraries, archives and museums*. National Air Filtration Association, 2004.
- Evans, R., Wallis, A.F.A. Comparison of cellulose molecular weights determined by high performance size exclusion chromatography and viscometry. *Proceedings of the Fourth International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, 27.–30. 4. 1987, Paris, 1987.
- Feller, R.L., Lee, S.B., Bogaard, J. 1986. The Kinetics of Cellulose Deterioration. In: H.L. Needles, S.H. Zeronian eds. *Historic Textile and Paper Materials*. Advances in Chemistry. Washington, DC: American Chemical Society.
- Zou, X., Gurnagul, N., Uesaka, T., Bouchard, J. Accelerated aging of papers of pure cellulose: Mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability* 43, (1994): 393–402.
- Zervos, S. 2010. Natural and Accelerated Ageing of Cellulose and Paper: A Literature Review. In: A. Lejeune, T. Depez, eds. *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*. New York: Nova Science Publishers, Incorporated, 155–203.

Bílková, L. Application of infrared spectroscopy and thermal analysis to the examination

of the degradation of cotton fibers. *Polymer Degradation and Stability* 97, (2012): 35–39. Gaffney, J.S., Marley, N.A. 2005. *Urban Aerosols and Their Impacts*. Washington, DC: American Chemical Society, ACS Symposium Series.

Andělová, L., Smolík, J., Ondráčková, L., Ondráček, J., López-Aparicio, S., Grøntoft, T., Stankiewicz, J. Characterization of Airborne Particles in the Baroque Hall of the National Library in Prague. *e-Preservation Science* 7, (2010): 141–146.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc., pp. 491–544.

Tétreault, J. *Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: Risk assessment, control strategies, and preservation management*. Canadian Conservation Institute, Ottawa, 2003.

Antušková, V. 2013. *Vliv anorganických sloučenin užívaných pro ochranu dřeva na celulosu*. Diplomová práce, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

Kučerová, I., Ohlídalová, M. et al. Defibring of historical roof beam caused by ammonium sulphate and ammonium phosphates based fire retardants. In: Gril, J. (Ed.), *Wood Science for Conservation of Cultural Heritage*, Braga 5–7. 11. 2008 (Proceedings), 2008. Firenze University Press 2010, 281–286.

Le Van, S.L., Winandy, J.E. 1990. Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength: A Review. *Wood and Fiber Science*, 22(1): 113–31.