

Μελέτη της φυσική γήρανσης του χαρτιού σε πραγματικά περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών

Study of the natural ageing of paper exposed to actual cultural heritage organizations environments

Σπύρος Ζερβός

Τμήμα Αρχειονομίας, Βιβλιοθηκονομίας και Συστημάτων Πληροφόρησης, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
szervos@uniwa.gr

Κωνσταντίνος Χούλης

Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
kchoulis@uniwa.gr

Γεώργιος Παναγιάρης

Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
gpanag@uniwa.gr

Spiros Zervos

Department of Archival, Library & Information Studies, University of West Attica
szervos@uniwa.gr

Konstantinos Choulis

Department of Conservation of Antiquities & Works of Art, University of West Attica
kchoulis@uniwa.gr

Georgios Panagiaris

Department of Conservation of Antiquities & Works of Art, University of West Attica
gpanag@uniwa.gr

Περίληψη

Στο πλαίσιο του έργου με τίτλο «Θαλής - ΤΕΙ Αθήνας: Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς», μελετήθηκε η φυσική γήρανση του χαρτιού με έκθεση σε πραγματικά περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φυσικής γήρανσης σε περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών στις ιδιότητες του χαρτιού.

Μετρήθηκε η αντίσταση στο σχίσιμο, ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης, το pH και οι συντεταγμένες L^* και b^* του χρωματικού συστήματος CIEL*a*b* δειγμάτων χαρτιού Whatman no 2, τα οποία τα οποία εκτέθηκαν σε τρεις θέσεις (εντός και εκτός προθηκών, εντός βιβλίων) σε τρία περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών για δύο χρόνια, με ταυτόχρονη καταγραφή όλων των περιβαλλοντικών παραμέτρων των χώρων έκθεσης. Οι τρεις πολιτιστικοί οργανισμοί που συμμετείχαν στην έρευνα είναι το Εγκληματολογικό Μουσείο στο Γουδί, το Ιστορικό Μουσείο στο Ηράκλειο Κρήτης, και η Βιβλιοθήκη Νεοφύτου Δούκα στο Ζαγόρι Ηπείρου.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η έκθεση των δειγμάτων στα περιβάλλοντα των παραπάνω οργανισμών είχε ως αποτέλεσμα τη χειροτέρευση όλων των ιδιοτήτων του χαρτιού που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή. Οι δυσμενέστερες μεταβολές παρατηρούνται στο Εγκληματολογικό Μουσείο. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι προθήκες προσφέρουν μια σχετική προστασία σε πολιτιστικούς οργανισμούς που δεν διαθέτουν έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών.

Abstract

In this paper, we present the preliminary results of the study of the natural ageing of pure cellulose paper samples exposed to three actual cultural heritage organizations environments for two years. The determined properties include tearing resistance, degree of polymerization of cellulose, surface pH and colour (L^* and b^* coordinates of the CIEL*a*b* colour system). The results indicate that despite the short period of exposure, all the determined properties deteriorated, some of them significantly. Some conclusions pertaining to the specific environmental conditions of the three organizations are drawn.

Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της πράξης με τίτλο «Θαλής- ΤΕΙ Αθήνας - Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς» και του έργου με τίτλο «Διερεύνηση των επιδράσεων των περιβαλλοντικών παραγόντων στα οργανικά υλικά τεκμήρια φυσικής και πολιτιστικής κληρονομιάς», μελετήθηκε η φυσική γήρανση του χαρτιού σε περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών¹. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φυσικής γήρανσης σε περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών στις ιδιότητες του χαρτιού².

Σε προηγούμενο άρθρο³ διερευνήθηκε η μεταβολή της αντίστασης στο σχίσιμο, και εξετάστηκε αν το κινητικό μοντέλο της αυτοκαταλυόμενης υδρόλυσης της κυτταρίνης μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση της⁴. Ταυτόχρονα, παρουσιάστηκαν και συζητήθηκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βαθμού πολυμερισμού, του χρώματος και του pH του χαρτιού μετά από τεχνητή γήρανση, και επιχειρήθηκε η προσαρμογή τους στο παραπάνω κινητικό μοντέλο.

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η μεταβολή της αντίστασης στο σχίσιμο, του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, του pH και των συντεταγμένων L^* και b^* του χρωματικού συστήματος CIE $L^*a^*b^*$ δειγμάτων χαρτιού Whatman no 2, τα οποία εκτέθηκαν σε 3 θέσεις (εντός και εκτός προθηκών, εντός βιβλίων) σε τρία περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών για δύο χρόνια, με ταυτόχρονη καταγραφή όλων των περιβαλλοντικών παραμέτρων των χώρων έκθεσης.

¹ Project INVENVORG: P. Dellaportas, E. Papageorgiou and G. Panagiaris, "Museum factors affecting the ageing process of organic materials: review on experimental designs and the INVENVORG project as a pilot study", *Heritage Science*, 2014, 2(1), p. 2. S. Zervos, K. Choulis and G. Panagiaris, "Experimental design for the investigation of the environmental factors effects on organic materials (Project INVENVORG). The case of paper", *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 2014, 147, p. 39–46.

² Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ. Ενίσχυση της Διεπιστημονικής ή και Διδρυματικής έρευνας και καινοτομίας με δυνατότητα προσέλκυσης ερευνητών υψηλού επιπέδου από το εξωτερικό μέσω της διενέργειας βασικής και εφαρμοσμένης έρευνας αριστείας.

³ S. Zervos, K. Choulis and G. Panagiaris, "Pure cellulose paper ageing in sealed vessels. Autocatalytic depolymerization model revisited", *Journal of Integrated Information Management*, 2019, 4(2), p. 24-28.

⁴ S. Zervos and A. Moropoulou, "Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization", *Cellulose*, 2005, 12(5), p. 485-496.

Οι επιδράσεις των περιβαλλοντικών παραμέτρων στην ταχύτητα της γήρανσης του χαρτιού αναλύονται σε διάφορες βιβλιογραφικές ανασκοπήσεις⁵. Βάσει της βιβλιογραφίας και με δεδομένους τους στόχους της έρευνας, η έκθεση των δειγμάτων στα περιβάλλοντα των πολιτιστικών οργανισμών σχεδιάστηκε έτσι ώστε αφενός να εξομοιώσει πραγματικές συνθήκες έκθεσης, αφετέρου να μεγιστοποιήσει τις πιθανές επιδράσεις του περιβάλλοντος, ώστε να υπάρξουν μετρήσιμες αλλά και ρεαλιστικές μεταβολές των ιδιοτήτων των δειγμάτων.

Η πρώτη προφανής επιλογή θέσης αφορά την έκθεση των δειγμάτων στον γενικότερο ελεύθερο χώρο του οργανισμού, σε σημεία που από άποψη συνθηκών εκπροσωπούν τις γενικές συνθήκες φύλαξής του. Έκθεση στα σημεία αυτά αναμένεται να αναδείξει τις διαφορές στη γήρανση που οφείλονται στις διαφορές στην ατμοσφαιρική ρύπανση (μεγάλη στο Εγκληματολογικό Μουσείο στο Γουδί, μεσαία στο Ιστορικό Μουσείο στο Ηράκλειο Κρήτης, μηδενική στη Βιβλιοθήκη Νεοφύτου Δούκα στο Ζαγόρι Ηπείρου)⁶, αλλά και σε όποιες διαφορές των συνθηκών φύλαξης προσδιοριστούν από τη στενή παρακολούθηση των συνθηκών που επικρατούν στους τρεις οργανισμούς (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ακτινοβολία, βιολογικό φορτίο).

Η δεύτερη επιλογή θέσης αφορά έκθεση μέσα σε κλειστές προθήκες. Εκτός από το συγκεκριμένο μικροκλίμα εντός των προθηκών, το οποίο προσδιορίστηκε με την καταγραφή μέσω αισθητήρων, η γήρανση του χαρτιού αναμένεται να επηρεαστεί και από την εκπομπή VOCs από τα ίδια τα υλικά που περιέχονται στην προθήκη, συμπεριλαμβανομένων και των υπό έκθεση δειγμάτων⁷. Η δεύτερη αυτή επιλογή θέσης,

⁵ R. L. Feller, S. B. Lee and J. Bogaard, "The kinetics of cellulose deterioration", in H. L. Needles & S. H. Zeronian (Eds.), *Historic textile and paper materials. Conservation and characterization*, American Chemical Society, Washington DC 1986, p. 329-347· C. Fellers, T. Iversen, T. Lindstrom, T. Nilsson and M. Rigdahl, *Ageing/degradation of paper, a literature survey*, FoU-projektet for papperskonservering, Stockholm 1989· A. M. Emsley and G. C. Stevens, "Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose", *Cellulose*, 1994, 1, p. 26-56· L. Feller, *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*, The Getty Conservation Institute, Marina del Rey 1994· C. Shahani, S. B. Lee, F. H. Hengemihle, G. Harrison, P. Song, M. L. Sierra, C. C. Ryan and N. Weberg, *Accelerated aging of paper: I. Chemical analysis of degradation products. II. Application of Arrhenius relationship. III. Proposal for a new accelerated aging test: ASTM research program into the effect of aging on printing and writing papers*, Library of Congress, Washington DC 2001· S. Zervos, "Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review", in A. Lejeune and T. Deprez (Eds.), *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*, Nova Publishing, New York 2010, p. 155-203· M. C. Area and H. Cheradame, "Paper Aging and Degradation: Recent Findings and Research Methods", *BioResources*, 2011, 6(4), p. 5307-5337.

⁶ F. L. Hudson, "Acidity of 17th and 18th century books in two libraries", *Paper Technology*, 1967, 8(3), p. 189-190· N. Baer and S. Berman, "An evaluation of the statistical significance of Hudson's acidity data for 17th & 18th century books in two libraries", *Restaurator*, 1986, 7(3), p. 119-124.

⁷ E. Kaminska, P. Bégin, D. Grattan, D. Woods and A. Bülow, *ASTM/ISR research program on the effects of aging on printing and writing papers: Accelerated aging test method development*, Canadian Conservation Institute, 2001. · C. Shahani et al., 2001, ό.π.· ASTM D 6819-02, 2002, Standard test method for accelerated

δηλ. μέσα σε κλειστές προθήκες, επιλέχθηκε ώστε εκτός των άλλων να διευκρινιστεί αν στην περίπτωση των κλειστών προθηκών, ο κίνδυνος από την εκπομπή όξινων πτητικών ενώσεων από το ίδιο υλικό είναι πραγματικός και κατά πόσο συμμετέχει στη γήρανση των δειγμάτων.

A/A	Οργανισμός	Κωδικοποίηση
1	Εγκληματολογικό Μουσείο του ΕΚΠΑ στο Γουδί	criminal
2	Βιβλιοθήκη Νεοφύτου Δούκα στο Ζαγόρι Ηπείρου	zagori
3	Ιστορικό Μουσείο Ηρακλείου	irakleio

Πίνακας 1. Η κωδικοποίηση των πολιτιστικών οργανισμών

Τέλος, για τα δείγματα από χαρτί χρησιμοποιήθηκε και μία τρίτη θέση, μέσα σε βιβλία που φυλάσσονται στους οργανισμούς. Η θέση αυτή θα δείξει στην πράξη αν τα εκπεμπόμενα από το ιστορικό χαρτί των βιβλίων όξινα συστατικά μπορούν να επιταχύνουν τη γήρανση άλλων χαρτιών με τα οποία φυλάσσονται μαζί (Brandis & Lyall, 1997). Θα επιτρέψει, επίσης, να εκτιμηθεί κατά πόσον η συνύπαρξη αυτή αποτελεί υπολογίσιμο κίνδυνο, ο οποίος πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν κατά τον σχεδιασμό της αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων χαρτιού (π.χ. σε αρχεία και βιβλιοθήκες).

Η κωδικοποίηση των οργανισμών και των δειγμάτων φαίνεται στους πίνακες 1 και 2.

Κωδικοποίηση	Οργανισμός	Θέση
ref	reference, δείγματα αναφοράς	
z_in	Ζαγόρι	εντός προθηκών
z_out	Ζαγόρι	εκτός προθηκών
z_bk	Ζαγόρι	εντός βιβλίων
i_in	Ηράκλειο	εντός προθηκών
i_out	Ηράκλειο	εκτός προθηκών
i_bk	Ηράκλειο	εντός βιβλίων
c_in	Εγκληματολογικό	εντός προθηκών
c_out	Εγκληματολογικό	εκτός προθηκών
c_bk	Εγκληματολογικό	εντός βιβλίων

Πίνακας 2. Η κωδικοποίηση των δειγμάτων (οργανισμός, θέση)

Πειραματικό Μέρος

Η πειραματική διαδικασία παρουσιάστηκε σε προηγούμενο άρθρο⁸, αλλά για λόγους πληρότητας και για τη διευκόλυνση των αναγνωστών που δεν έχουν πρόσβαση σε αυτό, επαναλαμβάνεται εδώ.

temperature aging of printing and writing paper by dry oven exposure apparatus' P. L. Begin and E. Kaminska, "Thermal accelerated ageing test method development", *Restaurator*, 2002, 23(2), p. 89-105.

⁸ S. Zervos et al., 2019, ό.π.

Για την κατασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε χαρτί φίλτρου από καθαρή κυτταρίνη τύπου Whatman no 2. Οι διαστάσεις των δειγμάτων (7,6x6,5cm) καθορίστηκαν από τις απαιτήσεις δείγματος για τη μέτρηση της αντίστασης στο σχίσιμο.

Για τον προσδιορισμό της αντίστασης στο σχίσιμο (tearing resistance) χρησιμοποιήθηκε όργανο μέτρησης τύπου Elmendorf της εταιρείας Lorentzen and Wettre. Εκτελέστηκαν 12 μετρήσεις για κάθε θέση και οργανισμό. Ο προκλιματισμός και ο κλιματισμός των δειγμάτων (23°C και 25% RH για 24 ώρες και 23±1°C και 50±2% RH αντίστοιχα) πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο TAPPI T 402⁹.

Για τη μέτρηση των χρωματικών συντεταγμένων L* και b* του συστήματος CIEL*a*b* χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο Dr. Lange spectrocolor LMG 183. Σε κάθε δείγμα χαρτιού λήφθηκαν 5 μετρήσεις σε διάφορα σημεία και υπολογίστηκε ο μέσος όρος για κάθε δείγμα.



Εικόνα 1. Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του ιξώδους. Διακρίνονται το ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde, το υδρόλουτρο που έχει θερμοστατηθεί στους 25°C και το χρονόμετρο.

⁹ TAPPI T 402 om-88 (1988). Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets and related products.

Ο προσδιορισμός του μέσου βαθμού πολυμερισμού (DP_n) της κυτταρίνης του χαρτιού των δειγμάτων έγινε ιξωδομετρικά σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 1795-96¹⁰. Το ιξωδόμετρο (τύπου Ubbelohde) θερμοστατείται σε υδρόλουτρο (Εικ. 1) με αναδευτήρα στους 25±0,1°C και η διάμετρος του τριχοειδούς του επιλέγεται έτσι ώστε οι χρόνοι εκροής να είναι στην περιοχή των 80-300 sec. Για τη διάλυση της κυτταρίνης χρησιμοποιήθηκε έτοιμο διάλυμα υδροξειδίου της χαλκοαιθυλενοδιαμίνης (1,00±0,01M σε χαλκό) με μοριακή αναλογία αιθυλενοδιαμίνης σε χαλκό 2±0,1 προς 1 (Merck), το οποίο αραιώθηκε με ίσο όγκο νερού μέχρι διπλάσιου όγκου. Εκτελέστηκαν δύο προσδιορισμοί ανά οργανισμό και θέση και λήφθηκε ο μέσος όρος τους.

Η μέτρηση του επιφανειακού pH του χαρτιού πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο TAPPI/ANSI T 529¹¹. Πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις ανά θέση και οργανισμό, ως εξής: προστίθεται μία σταγόνα δις απεσταγμένου νερού και μετά από ένα λεπτό μετράται το pH με ηλεκτρόδιο επαφής.

Αποτελέσματα

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ιδιοτήτων του χαρτιού στις τρεις θέσεις των τριών οργανισμών.

	ref	z_in	z_out	z_bk	i_in	i_out	i_bk	c_in	c_out	c_bk
tr	686	695	688	650	687	684	665	669	698	671
stdev	51	57	46	29	41	56	39	39	60	69
DP	1493	1491	1415	1496	1434	1429	1344	1411	1240	1407
stdev	9	26	17	20	14	7	4	15	17	7
L*	97.73	97.64	97.16	97.47	97.17	96.25	97.65	96.77	95.27	97.29
stdev	0.09	0.09	0.11	0.07	0.09	0.17	0.09	0.32	0.36	0.35
b	2.12	1.85	2.49	2.38	2.62	2.66	2.19	2.23	3.20	2.57
stdev	0.11	0.06	0.47	0.21	0.17	0.13	0.03	0.10	0.44	0.26
pH	5.73	5.56	5.19	5.73	5.43	5.43	4.22	4.84	4.62	4.36
stdev	0.11	0.01	0.01	0.15	0.09	0.24	0.12	0.06	0.06	0.42

Πίνακας 3. Αποτελέσματα των μετρήσεων (η κωδικοποίηση των δειγμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 2). tr: αντίσταση στο σχίσσιμο, DP: βαθμός πολυμερισμού, L* και b* οι συντεταγμένες του χρωματικού συστήματος CIEL*a*b*, stdev: τυπική απόκλιση.

Συζήτηση

Όλες οι ιδιότητες των δειγμάτων χαρτιού που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή παρουσιάζουν χειροτέρευση μετά από την παραμονή των δειγμάτων του χαρτιού στα

¹⁰ ASTM D 1795-96. (R2001). Standard test method for intrinsic viscosity of cellulose.

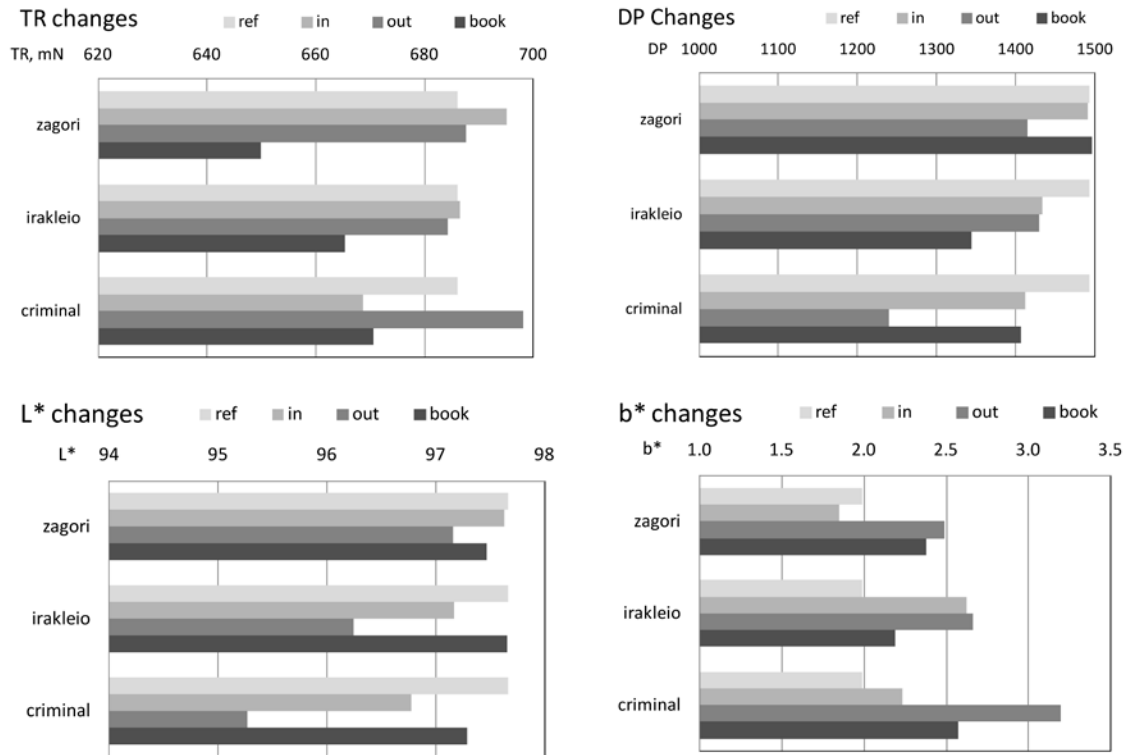
¹¹ TAPPI/ANSI T 529 om-14. (2014). Surface pH measurement of paper.

τρία περιβάλλοντα οργανισμών για δύο χρόνια. Αυτό, αν ληφθεί υπόψη η πολύ μεγάλη χημική σταθερότητα του χαρτιού Whatman¹², υποδεικνύει ότι τα περιβάλλοντα της παρούσας έρευνας είναι γενικά εχθρικά προς τα εκθέματα. Δεδομένου ότι ένας από τους οργανισμούς διαθέτει έλεγχο του κλίματος, τα αποτελέσματα αυτά πιθανόν να σημαίνουν ότι τα πραγματικά περιβάλλοντα φύλαξης και έκθεσης επιδρούν με διάφορους μη αναμενόμενους τρόπους πάνω στα πολιτιστικά αγαθά, τρόπους που δεν μπορούν να εξομοιωθούν στο εργαστήριο. Σε κάθε περίπτωση πάντως, υποδεικνύουν την ανάγκη περαιτέρω έρευνας.

Σε επόμενη φάση, τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα αναλυθούν από ομάδα μαθηματικών, η οποία θα εξετάσει αν οι διαφορές στις ιδιότητες των δειγμάτων μεταξύ των οργανισμών και των θέσεων είναι στατιστικά σημαντικές, και πώς οι διαφορές αυτές συνδέονται με τις περιβαλλοντικές συνθήκες σε κάθε οργανισμό και θέση. Μέχρι τότε, και από τη μελέτη των γραφημάτων των εικόνων 2 και 3 φαίνονται τα εξής:

- Είναι φανερό ότι η αντίσταση στο σχίσσιμο του χαρτιού των δειγμάτων δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την παραμονή των δειγμάτων στα τρία περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών. Το μικρό μέγεθος των μεταβολών δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων, τουλάχιστον πριν οι μαθηματικοί αποφανθούν για τη σημαντικότητα των μεταβολών αυτών.
- Όπως παρατηρήθηκε για όλες τις ιδιότητες των δειγμάτων, οι δυσμενέστερες μεταβολές παρατηρούνται στο Εγκληματολογικό Μουσείο στο Γουδί, πιθανότατα λόγω του συνδυασμού της έλλειψης συστημάτων ρύθμισης των περιβαλλοντικών συνθηκών, της αυξημένης ρύπανσης του περιβάλλοντος (κέντρο της Αθήνας), αλλά και του πλημμελούς καθαρισμού του χώρου.
- Και στα τρία περιβάλλοντα παρατηρείται ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού, λιγότερο στη Βιβλιοθήκη Νεοφύτου Δούκα στο Ζαγόρι και περισσότερο στο Εγκληματολογικό Μουσείο στο Γουδί.

¹² Σ. Ζερβός, *Κριτήρια και μεθοδολογία αποτίμησης καταλληλότητας επεμβάσεων συντήρησης χαρτιού*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθήνα 2004· S. Zervos and A. Moropoulou, 2005, ό.π.



Εικόνα 2. Μεταβολές των ιδιοτήτων του χαρτιού ανά οργανισμό και θέση έκθεσης

- Οι προθήκες προσφέρουν μια σχετική προστασία σε οργανισμούς που δεν έχουν ελεγχόμενο περιβάλλον, όπως η Βιβλιοθήκη Νεοφύτου Δούκα στο Ζαγόρι και το Εγκληματολογικό Μουσείο στο Γουδί. Στο Ιστορικό Μουσείο Ηρακλείου που έχει συστήματα ρύθμισης των περιβαλλοντικών συνθηκών δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στον βαθμό πολυμερισμού και το pH εντός και εκτός των προθηκών. Σε όλους τους οργανισμούς, τα δείγματα που τοποθετήθηκαν εντός των προθηκών έχουν καλύτερο χρώμα από αυτά που εκτέθηκαν εκτός των προθηκών. Το pH του χαρτιού των δειγμάτων εντός των προθηκών είναι σε όλες τις περιπτώσεις καλύτερο ή τουλάχιστον παρόμοιο με αυτό εκτός των προθηκών.
- Η τοποθέτηση των δειγμάτων εντός των βιβλίων είχε λίγο πολύ παρόμοια αποτελέσματα με την τοποθέτηση εντός των προθηκών, με εξαίρεση την περίπτωση του Ιστορικού Μουσείου του Ηρακλείου, όπου η πτώση του βαθμού πολυμερισμού είναι σημαντική. Η τοποθέτηση εντός των βιβλίων περιορίζει την έκθεση του δείγματος στο ανεξέλεγκτο εξωτερικό περιβάλλον και λειτουργεί προστατευτικά με τρόπο παρόμοιο με τις προθήκες, εφόσον το pH του χαρτιού του βιβλίου δεν είναι όξινο. Στην περίπτωση του Ιστορικού Μουσείου του Ηρακλείου, η σημαντική ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού των δειγμάτων οφείλεται στο χαμηλό pH του χαρτιού του βιβλίου μέσα στο οποίο τοποθετήθηκε, όπως φαίνεται και από το

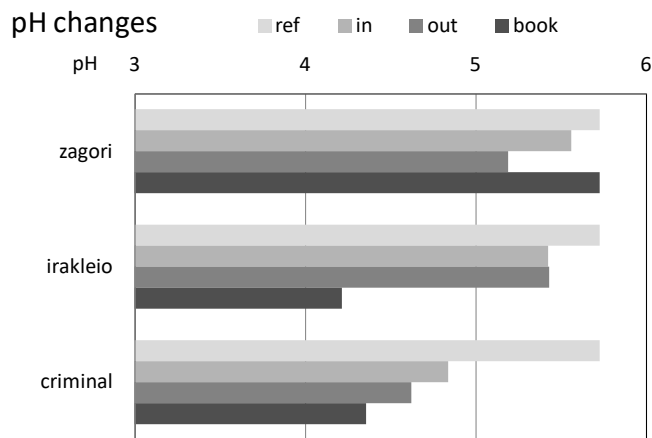
χαμηλό pH των σχετικών δειγμάτων (4.22, το χαμηλότερο που μετρήθηκε, βλ. πίνακα 3). Επιβεβαιώνονται έτσι οι σχετικές μελέτες που υποδεικνύουν ότι τα πτητικά όξινα προϊόντα της γήρανσης του χαρτιού μεταφέρονται σε υλικά που βρίσκονται σε επαφή με αυτά (εδώ τα δείγματα χαρτιού) και επιταχύνουν την γήρανσή τους¹³.

- Η λαμπρότητα L^* και η συντεταγμένη b^* του χρωματικού συστήματος CIE $L^*a^*b^*$ παρουσίασαν μετρήσιμες μεταβολές, η μεν L^* γενικά ελαττώθηκε, η δε b^* γενικά αυξήθηκε σε όλους τους οργανισμούς. Η ελάττωση της L^* δείχνει μετατόπιση του χρώματος από το λευκό προς το μαύρο, ενώ η αύξηση του b^* δείχνει κιτρίνισμα του δείγματος (παραγωγή χρωμοφόρων που απορροφούν στο κυανού και εμφανίζονται κίτρινα, σύνηθες αποτέλεσμα της οξειδωσης)¹⁴. Και οι δύο αυτές μεταβολές φανερώνουν χρωματική υποβάθμιση του χαρτιού των δειγμάτων και οφείλονται στην έκθεση του χαρτιού στο φως και στην οξειδωση της κυτταρίνης, αλλά και σε λέρωμα των δειγμάτων από αιωρούμενα σωματίδια και αέριους ρύπους. Πιθανή θεωρείται και η συμμετοχή των βιολογικών παραγόντων.
- Το χρώμα των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν μέσα σε βιβλία είναι γενικά καλύτερο από αυτό των δειγμάτων που εκτέθηκαν εκτός των προθηκών (υψηλότερη τιμή L^* και χαμηλότερη τιμή b^*). Φαίνεται ότι η τοποθέτηση εντός των βιβλίων λειτούργησε παρόμοια με την τοποθέτηση εντός των προθηκών, προστατεύοντας πιθανόν το δείγμα από τους αέριους ρύπους και αιωρούμενα σωματίδια. Κυρίως όμως, προστάτεψε τα δείγματα από το φως.
- Τη μικρότερη υποβάθμιση στο χρώμα παρουσίασαν τα δείγματα που εκτέθηκαν στη Βιβλιοθήκη Νεοφύτου Δούκα και τη μεγαλύτερη αυτά του Εγκληματολογικού Μουσείου. Χωρίς στατιστική συσχέτιση με τα περιβαλλοντικά δεδομένα, κάθε εξήγηση που μπορεί να δοθεί παραμένει στο επίπεδο της υπόθεσης, αλλά φαίνεται ότι η επίδραση των ατμοσφαιρικών ρύπων και του φωτός ευθύνεται για τις διαφορές αυτές.

¹³ A, Bulow, P. Begin, , H. Carter and T. Burns, "Migration of volatile compounds through stacked sheets of paper during accelerated ageing. Part II: Variable temperature studies", *Restaurator*, 2000, 21(4), p. 187-203· H. Carter, P. Begin and D. Grattan, "Migration of volatile compounds through stacked sheets of paper during accelerated aging - Part 1 : Acid migration at 90° C", *Restaurator*, 2000, 21(2), p. 77-84.

¹⁴ V. Daniels, "The discolouration of paper on ageing", *The Paper Conservator*, 1988, 12, p. 93-100· C. Heitner. "Chemistry of brightness reversion and its control", in C. Dence and D. Reeve (Eds.), *Pulp bleaching, principles and practice*, Tappi Press, Atlanta GA 1996, p. 185-212· S. Zervos, "Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review", in A. Lejeune and T. Deprez (Eds.), *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*, Nova Publishing, New York 2010, p. 155-203.

- Και στα τρία περιβάλλοντα παρατηρείται ελάττωση του pH. Είναι γνωστό ότι η φυσική γήρανση του χαρτιού δημιουργεί όξινα προϊόντα τα οποία ελαττώνουν το pH του χαρτιού¹⁵.
- Εκτός της περίπτωσης της Βιβλιοθήκη Νεοφύτου Δούκα, όπου το δείγμα έχει διατηρήσει το αρχικό pH του, στα άλλα δύο περιβάλλοντα το pH των δειγμάτων που τοποθετήθηκαν εντός των βιβλίων έχει υποχωρήσει σημαντικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα βιβλία της Βιβλιοθήκης Νεοφύτου Δούκα είναι τυπωμένα σε χαρτί από κουρέλια αλκαλικού pH, ενώ τα βιβλία των άλλων οργανισμών από χαρτί μεταγενέστερο του 1850 που έχει κατά κανόνα όξινο pH. Επιβεβαιώνονται έτσι και με το παρόν πείραμα φυσικής γήρανσης ότι η επαφή με αλκαλικά χαρτιά (Interleaving) προστατεύει το χαρτί¹⁶.



Εικόνα 3. Μεταβολές του pH του χαρτιού ανά οργανισμό και θέση έκθεσης

Συμπεράσματα

Η έκθεση των δειγμάτων στα πραγματικά περιβάλλοντα πολιτιστικών οργανισμών είχε ως αποτέλεσμα την επιδείνωση όλων των ιδιοτήτων του χαρτιού που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή. Οι δυσμενέστερες μεταβολές παρατηρούνται στο Εγκληματολογικό Μουσείο στο Γουδί. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι προθήκες

¹⁵ S. Zervos, "Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review", in A. Lejeune and T. Deprez (Eds.), *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*, Nova Publishing, New York 2010, p. 155-203.

¹⁶ S. R. Middleton, A. M Scallan, X. Zou and D. H. Page (1996), "A method for the deacidification of papers and books", *TAPPI Journal*, 79(11), p. 187-195· J. W. Baty, C. L. Maitland, W. Minter, M. A. Hubbe and S. K. Jordan-Mowery, "Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A review", *BioResources*, 2010, 5(3), p. 1955-2023· S. Zervos and I. Alexopoulou, "Paper conservation methods: a literature review", *Cellulose*, 2015, 22(5), p. 2859-2897.

προσφέρουν μια σχετική προστασία σε οργανισμούς που δεν διαθέτουν έλεγχο των περιβαλλοντικών συνθηκών.