

## Különböző keményítők és állati enyv mikroszkópos vizsgálata

P. Holl Adrien

Természetes ragasztóknak nevezzük azokat a ragasztókat, amelyeknek alapanyaga növényi, állati, vagy ásványi eredetű, nagy molekulájú anyag. A legkorábbi időktől kezdve, a XX. sz. első feléig, a könyvkötések készítése során állati enyvet és keményítő ragasztókat használtak. Ezen anyagokat alkalmazták a könyvek gerincén az ívek összefogására, a gerinc kasírozására, javító és megerősítő csíkok felragasztására, a tábláknak a könyvtesthez való rögzítésére, az előzéktükör leragasztására.

A jelen tanulmány a különböző növényekből készült keményítőkkel és az állati (bőr- és csont) enyvvvel foglalkozik, a mikroszkóppal való vizsgálatuk és lehetőség szerinti meghatározásuk/azonosításuk szempontjából. A ragasztóanyag fajtájának meghatározására szükség lehet mind kor- és technikátörténeti, mind restaurálás-technológiai szempontból (a restaurátornak tudnia kell, milyen anyagokból készült a restaurálandó könyv, azért, hogy ki tudja választani a megfelelő restaurálási eljárást).

A restaurátorok a ragasztókat leggyakrabban vizuális módszerekkel határozzák meg, azaz a külső jegyek alapján ítélik meg az illető ragasztó mibenlétét, és döntenek el a restaurálás további menetét. A ragasztóanyagok kémiai cseppreakciókkal is meghatározhatók. Ennek kivitelezése azonban sokszor nehézségekbe ütközik, mert például nem áll rendelkezésre a megfelelő reagens, vagy a kapott eredmény esetleg nem egyértelmű. A mikroszkópos vizsgálatok célja az, hogy néhány tizedgramm mintából (a mikroszkópos kép értékelésével) nagy(obb) biztonsággal meg lehessen állapítani a ragasztóanyag fajtáját (keményítő-e vagy enyv), valamint az, hogy a ragasztóként gyakran használt keményítő-fajták is megkülönböztethetők legyenek, a keményítőszemcsék jellemzői – a felületi egyenetlenségek, a forma és a nagyság – alapján. A mikroszkópos vizsgálat után következhet a ragasztóanyag pH-értékének mérése és a cseppreakciók (ha lehetséges a mérés, illetve a cseppreakció kivitelezése). A kapott vizsgálati eredmények komplex értékelésével biztosabban állapítható meg, hogy pl. egy 1564-ben nyomtatott tankönyv kötésében az előzéktükör kiragasztásához milyen ragasztót, és annak melyik fajtáját használták.

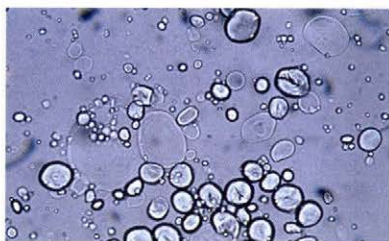
## Néhány gondolat a keményítőkről

A keményítő a növényeken belül főleg a gyökerekben és magvakban, szemcsés formában tárolódik. A szemcsék formája, alakja és nagysága jellemző arra a növényre, amelyből a keményítő származik, tehát ha megfelelő nagyítással láthatóvá tesszük ezeket a jellemzőket, akkor megállapítható a keményítő fajtája. Ha a keményítőt szemcsés (por) alakban vizsgáljuk, akkor a felismerés és az azonosítás nem nehéz. Sokkal nehezebb azonban, ha a keményítő már régi, például egy 3–400 éves könyvben.

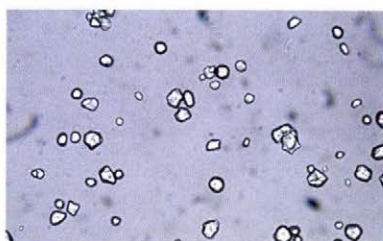
A keményítőszemcsék nagysága igen különböző: 2–150:µm (mikron) között változik. A szemcsék alakja lehet kerek, ellipszis, tojásdad vagy sokszögű. A keményítőszemcsén belül a vízben leggazdagabb rész a mag, ezért ez zsugorodik össze legelőször. Ennek következtében, a mag helyén sokszor üreget vagy sugaras repedést találunk. Egyes keményítőfajtáknál pedig koncentrikus vagy excentrikus rétegződés látható. A rétegek azáltal alakulnak ki, hogy a keményítőszemcsében a vízben dúsabb és szegényebb rétegek felváltva helyezkednek el. Ezt a rétegződést hig króm-kénsavval tehetjük láthatóvá.

### A különböző keményítők mikroszkóppal látható jellemzői

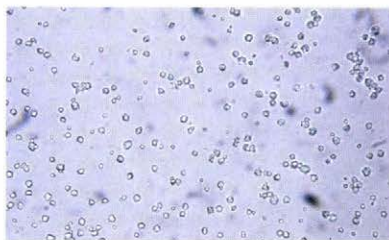
Az 1–4. képeken a különböző (búza-, kukorica-, rizs-, burgonya-) natív, ipari keményítők mikroszkópos képe látható. A keményítők a Papíripari Kutató Intézetből származtak, a vizsgálatokat pedig a Magyar Nemzeti Múzeum Restaurátor és Műtárgyvédelmi főosztályán lévő axioplán Zeiss Opton mikroszkóppal végeztük el.



1. kép Búzakeményítő (400x)  
Fig. 1. Wheat starch



2. kép Kukorica-keményítő (400x)  
Fig. 2. Maize starch



3. kép Rizskeményítő (400x)  
Fig. 3. Rice starch



4. kép Burgonya-keményítő, polarizált fényben (400x)  
Fig. 4. Potatoe starch in polarized light

A búzakeményítő kisebb, kerekded szemcsékből áll. A nagy és a kis szemcsék között közbenső méretű alig látható. A nagy szemcsék 20–30, a kis szemcsék 2–9:μm méretűek.

A kukorica-keményítő szemcséi kb. egyforma nagyságúak, méretük legtöbbször 12–18:μm, túlnyomó részben sokszögletűek, kristályszerűek. A sokszögletben kicsi a keményítőtartalom, ezért, az ellentétes nyomás hatására, kristályszerű alakot vesz föl. A szemcsék rétegződése nem látható, de gyakori a magból kiinduló háromsugaras repedés.

A rizskeményítő igen apró, finom szemcsékből áll. A szemcsék nagysága általában 6:μm, alakjuk sokszögletes. Ez a legkisebb szemcseméretű keményítő. A keményítő kerek, vagy tojásdad tömbökből áll, amelyek sok kicsi, szögletes szemcséből tevődnek össze. Szintén az ellentétes nyomás hatására, a szemcsék sokszögletűek. rétegződés nincs.

A burgonya-keményítő szemcséi 70–100:μm nagyságúak. Ez a legnagyobb szemcseméretű ipari keményítő. A nagyobb szemcsék excentrikus rétegződése jól látható. A szemcsék alakja szabálytalan tojásdad. Polarizált fényben a szemcséknél láthatjuk a polarizációs keresztet, amelynek középpontjában a keményítő magja van. E körül rakódnak le a vízben dúsabb és szegényebb rétegek.

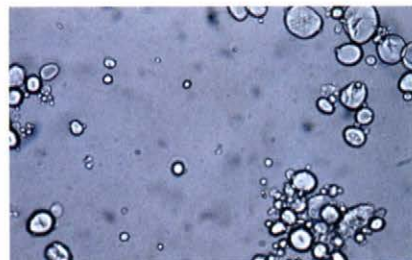
## Egy régi könyvben található, ismeretlen ragasztó vizsgálata

A könyvek kötéstábláin gyakran vastag, barnássárga vagy barna, szemcsés rétegben ül a ragasztóanyag.

Az első vizsgált dokumentum egy 1564-ben nyomtatott tankönyv kötéstáblájára kiragasztott előzéktükrének ragasztóanyaga volt. Elvégeztük a jóreakciót, ami kékeslila színt adott, tehát keményítővel volt dolgunk. Vajon meg lehet-e állapítani egy több száz éves keményítő-ragasztóról, hogy milyen növényből készült? A szakirodalom áttanulmányozása során egyre több kérdésünkre kaptunk választ. A restaurátorok közül néhányan vadgesztenyére gondoltak, azonban több szempontból nem tartottuk valószínűnek a vadgesztenyét, „mert a keményítő kinyerése vadgesztenyéből komplikáltabb, mint bármely más növényből előállított keményítőé”, ahogy Naufeld Géza írta 1943-ban. A könyv leírása alapján, röviden összefoglalva, a vadgesztenye-keményítő gyártása a következő lépésekből áll: szárítás 50 °C-on, héjazás és őrlés; a saponin eltávolítása; iszapolás; szűrés; centrifugálás; szárítás.

Nem valószínű, hogy 1564-ben ilyen bonyolult eljárással állítottak volna elő keményítőt, amikor más növényekből egyszerűbb technológiával, nagyobb hatékonysággal készíthető.

A nagyobb hatékonysághoz az is hozzátartozik, hogy a búzának 66% keményítő tartalmával szemben, a vadgesztenyének csak 40% a keményítő tartalma. Ezen kívül, a 12%-os saponin tartalom miatt, vízzel erősen habzó kolloid oldatot képez. A vadgesztenye-keményítőt egyébként oldja a metilalkohol és a lúgos víz. (5. kép)



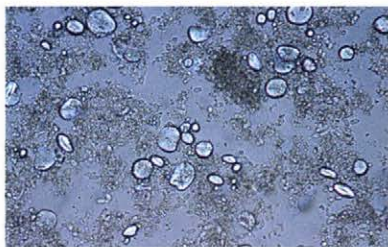
5. kép Gesztenye-keményítő (400x)  
Fig. 5. Chestnut starch

## Keményítők vizsgálata a keményítőkből készített ragasztó-pasztákban

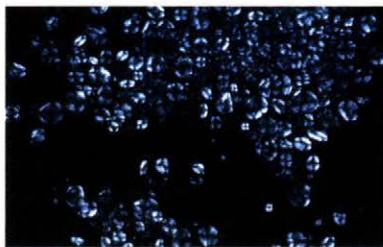
A munka második részében a pörköléssel, duzzasztással, főzéssel előállított dextrint, csirizeket és keményítő-ragasztókat vizsgáltam. A búzakeményítő 80 °C-on, a rozskeményítő pedig 52–63 °C-on csirizedik, és – mivel a keményítőpasztává alakul át – elveszíti a növényre jellemző részecskeformát. A Papíripari szemletanulmányok 1991. 4. számában olvasható, hogy a keményítőszemcsék a csirizedési hőmérsékletnél elveszítik jellegzetes szerkezetüket, és polarizált fényben a szemcsék kettős törése is eltűnik. Mivel a vizsgált, 1564-ből származó könyv előzőkének ragasztóanyaga szemcsés jellegű volt, nem lehetett keményítőpaszta, csiriz.

Naufeld Géza egy másik könyve szerint, búza-, árpa-, rozs-, kölesmagból készítettünk keményítőt. Búza- és rozslisztből csirizt főztünk, korabeli recept alapján.

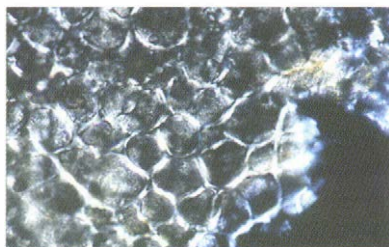
A 6–10. képeken a tárgylemezre vitt, glicerinbe beágyazott keményítők és csirizek láthatók, 400x-os nagyításban. Ezek a képek lettek a későbbiekben az is-



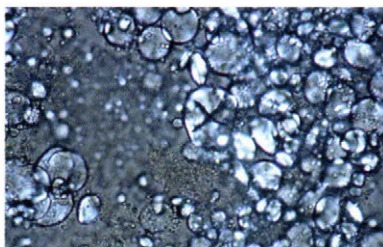
6. kép Árpakeményítő (400x)  
Fig. 6. Barley starch



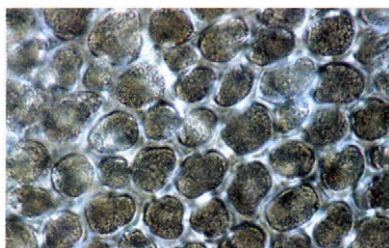
7. kép Köleskeményítő, polarizált fényben (400x)  
Fig. 7. Millet starch in polarized light



8. kép Búzacsiriz (400x)  
Fig. 8. Wheat starch paste



9. kép Rozskeményítő (400x)  
Fig. 9. Rye starch



10. kép Rozscsiriz (400x)  
Fig. 10. Rye starch paste

mert minták, amelyekhez hasonlítani tudtuk az ismeretlen keményítők mikroszkópos képét.

### Kísérletek a ragasztók azonosítására régi könyvtári dokumentumokon található, ismeretlen ragasztók esetében

Négy, XVI–XVII. századi könyvből és egy, a XVIII. században készített atlaszkötetből vettük az azonosítandó ragasztómintákat. A fénymikroszkópos vizsgálat előtt szemrevételezéssel és cseppreakciókkal is végeztünk vizsgálatokat.

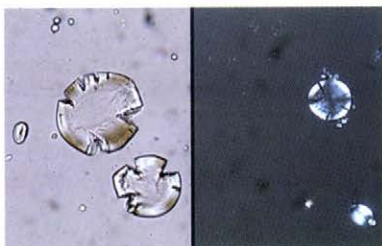
A 11–20. képeken a ragasztóanyagok mikroszkópos képe látható, 400x-os nagyításban. Az azonosítás során a mintákat összehasonlítottuk az általunk készített ragasztóminták képével. A vizsgált ragasztóanyag morfológiai jellegzetességei (méret, alak) alapján, lehetőség szerint figyelembe véve azoknak az öregedés során fellépő változásait is, a képek aláírásában szereplő megállapításokat tettük, azaz meghatároztuk a ragasztó alapanyagát (enyv-e, vagy keményítő). A képeken látható az is, hogy a keményítőfajták között is különbséget tudunk tenni, amennyiben nem teljesen elcsirizesedett állapotban használták föl azokat.



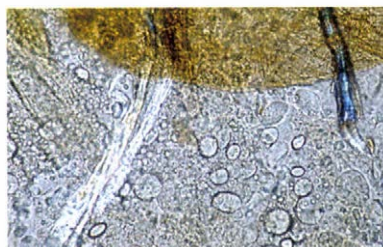
11. kép Egy tankönyv (1564) táblára kiragasztott előzékűkre  
Fig. 11. End paper of a textbook (1564) glued on the board



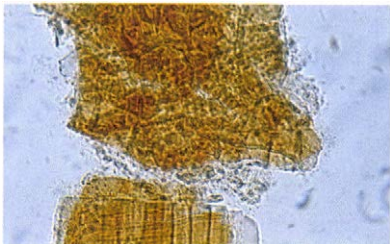
12. kép A tankönyv (1564) előzékűkrének ismeretlen ragasztóanyaga (400x)  
Fig. 12. Unknown adhesive of the endpaper of the textbook (1564)



13. kép A tankönyv (1564) vizsgálendő ragasztóanyaga és rozskeményítő összehasonlítása (400x)  
Fig. 13. Comparison of the unknown adhesive of the textbook (1564) and rye starch



14. kép Enyv és búzakeményítő könyvből (1575; 400x)  
Fig. 14. Animal glue and wheat starch from the book



15. kép Enyv egy könyv (1581) előzékéről  
(400x)  
Fig. 15. Animal glue from the end paper of a  
book



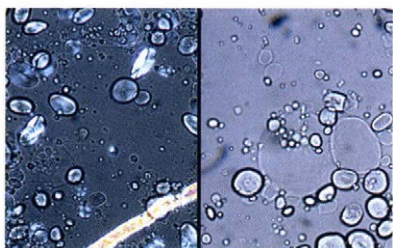
16. kép Egy atlasz lapjai (1731)  
Fig. 16. Leaves of an atlas



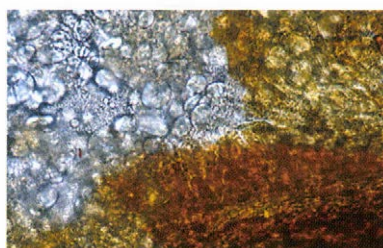
17. kép Az atlasz (1731) lapjának hátoldala,  
felragasztott javító papírcsíkkal  
Fig. 17. Back of a leaf of the atlas (1731) with  
the adhered repair paper strips



18. kép Rozs- és búzakeményítő, a javító  
papírcsík alól (atlasz, 1731; 400x)  
Fig. 18. Rye starch and wheat starch from  
under the repair paper strip (atlas, 1731)



19. kép A javító papírcsík (atlasz, 1731)  
vizsgálható ragasztóanyaga és  
búzakeményítő összehasonlítása (400x)  
Fig. 19. Comparison of the unknown adhe-  
sive of the repair paper strip (atlas 1731) and  
wheat starch



20. kép Enyv és rozskeményítő  
(könyv, 1675; 400x)  
Fig. 20. Animal glue and rye starch  
(book, 1675)

Azért, hogy a módszer teljesen egyértelműen használható legyen, további eredeti minták vizsgálata és pontos (biztos) azonosítása szükséges. Szeretnénk a mikroszkópos felvételekből egy atlaszt összeállítani. Az atlasz nem csak a res-

taurálásban használt ragasztóanyagok mikroszkópos képét tartalmazná, hanem a dokumentum elkészítéséhez szükséges más anyagokét is. Ehhez már rendelkezésünkre állnak a papírt alkotó cellulóz-rostok és töltőanyagok, valamint bőrök mikroszkópos képei; ezeket egészítenénk ki a ragasztókról készített képek minél teljesebb gyűjteményével, és a még hiányzó, egyéb anyagokról készítendő mikroszkópos felvételekkel.

#### Irodalom

Naufeld Géza: A vadgesztenye gyakorlati feldolgozása. Debrecen, 1943.

A keményítő és felhasználása a papirhoz. Budapest, Papíripari Kutató Intézet, 1991. 4. Sorozatcím: Papíripari szemletanulmányok.

3.Naufeld Géza: Burgonya-, búza-, rizskeményítő ... készítése házilag. Orosháza, 1943.

#### A szerző címe/Author's address:

P. Holl Adrien  
Országos Széchényi Könyvtár  
Restauráló osztály  
Budapest 1827  
Budavári palota  
Tel. 36 1 224-3700/327  
e-mail: holla@oszk.hu