

История на хартията

Ивелин Кулев

В последните 40 години консумацията на хартия нарасна повече от четирикратно. Всеки чиновник, работещ в канцелария, печата по повече от 30 страници на ден! Около 40 % от отпадъците в САЩ се дължат на хратия, а в България тя достига в отпадъците до 20 %. С появата на различните айфони, айподи, таблети

и други подобни устройства използването на електронните начини за четене на вестници и на книги, които биват издавани и в електронен вид, нараства. Въпреки това печатането на книжните тела продължава и според някои специалисти в следващите няколко десетки години това едва ли ще бъде преодолано.

Днес 95 % от хартията се произвежда от целулоза, което ще рече от гървесен материал, което е причина за унищожаване на огромни площи от горите, покривали някога планетата. Производството на нова хартия от отпадна такава, което за Европа е основният суровинен продукт, е нещо, което е станало рутинно, но в далечното минало това не е било така.

Шумерите, които са носители на първата известна в историята на човечеството култура и която има писменост, пишат около 3200 г. пр. Хр. върху плочки от глина, използвайки т.нар. клинопис. Египтяните

Навлизането на компютърната техника в нашия живот някога беше пропагандирано и като отказ от печатане на гаден текст, т.е. така се работеше и за отказ от производство на нова хартия. Впоследствие се оказва, че с навлизането на компютрите в живота ни разходът на хартия всъщност беше увеличен.

използват по същото време (3100 г. пр.Хр.) стеатит (разновидност на талка), преди да открият възможността да използват папируса, който си расте по бреговете на р. Нил. Папируси има и в Древна Гърция, където той не е така разпространен, но въпреки това гумата *paper* (хартия) идва от гръцката гума „*папирус*“.

В Римската империя папирусът се използва, но са известни и восъчните таблички. Писането върху тях се осъществява чрез калемни – добре подострени пръчици. В Индия пък се използват таблички от палмови листа, докато в Китай табличките се изготвят от кости, миди или слонова кост. По-късно в Китай се появяват таблички от бронз, желязо, злато, сребро или глина, или дори гърво, бамбукови ленти и коприна. Все още са непознати животинските кожи като носители на писмените знаци. В Америка, още преди V век сл.Хр., е използван подобен на хартия материал, който е бил създаден от маите. Той прилича на папируса, тъй като растителният вид е негов роднина, но е съставен от отделни растителни остатъци, подобни на лико.

Откриването на хартията и книгите изобщо дължим на китайците. През 105 г. сл.Хр. е първото писмено свидетелство за създаването от китайския чиновник Цай Лун

откритие. Той е един от многото служители в отдела за изготвяне на инструменти и оръжия в двора на китайския император Хо Ти. Затова докладва на него за своето откритие: от кората на памукови стъбла, от лико на черница, от коноп и от отпадъци на стари рибарски мрежи той успява да открие нов начин за създаване на хартия. При това технологията на приготвяне е твърде проста: отпадъчните продукти се почистват, нагребняват, смачкват и всичко това се вари с вода. След това се измива старателно, пресява се и се събира в тънък слой, който се пресова и суши. Императорът е въодушевен, тъй като освен за писане тази хартия може да послужи и за създаване на облекло и тапети. Освен това използването на черницата за производство на хартия е много ценно, тъй като копринените буби се хранят с листата на черница, която следователно е отпадъчен продукт. (Коприната по онова време е символ за Китай.)

Производството на хартия в Китай се развива и достига до твърде високи нива. Преписването на книги е в разцвета си, а дори първата книга с джобен формат е създадена тогава в Китай. Още през V в. в Китай се произвежда тоалетна хартия! Само в Пекин годишно биват продавани 10 милиона пакета от 1000 и 10 000 листа, а в императорския двор се произвеждат повече от 720 000 листа. За императорското семейство отделно се приготвят 15 000 листа от жълта, мека и парфюмирана тоалетна хартия!

През 750 г. хартията започва да се произвежда и в арабските страни, въпреки че се посочва дори дата, която е по-ранна с около 100 години. Като суровина за производството на хартия се използва конопът. Все в тази връзка в Багдад в края на VIII в. се създава „Къщата на мъдростта“, а в канцеларията на местните халифи се пише на хартия. Неслучайно Багдад (докъм XIII в.) се превръща в притегателен център за философи и хора на науката и изкуството.

В Европа, през Испания хартията попада едва през XII в. Много скоро обаче технологията за производство на хартия е подо-



Паметникът в Майнц (Германия) на Гутенберг (Johannes Gutenberg, около 1400 – 1468)

брена. Заменени са ситата, чиито бамбукови или тръстикови жички са заменени с метални, въведено е използването на механизирани вместо ръчна обработка, използвани са водни знаци и други подобрения, за да се достигне до Йохан Гутенберг (Johannes Gutenberg), който открива механичното печатане на книги. Още през XIV в. в Европа започва победният ход на хартията спрямо разпространения тогава пергамент (специално обработени кожи), който в средата на XV в. вече е почти напълно изоставен. Докъм XVII в. пергаментът служи изключително само за луксозни издания.

Машинното производство на хартия и все по-нарастващото ѝ търсене достига до неимоверни граници, което продължава почти 400 години. В първата половина на XIX в. търсенето на хартия нараства още повече, тъй като от хартия се изготвят вестниците и книгите, но наред с това и картон, велпие и опаковки. Накрая майсторът по тъкане Фридрих Келер (Friedrich Keller) предлага през 1843 г. като суровина за хартия да се използва дървесина. А дърветата растат дори пред вратата на дома ни...



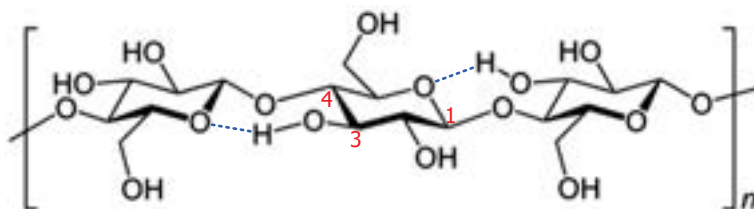
Проф. д.х.н. Ивелин Кулев е завършил Химическия факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ със специализация радиохимия. Основава Лабораторията по радиоаналитична химия в Химическия факултет (1984). Работи в областта на неутронноактивационния анализ, замърсяването на природната среда с тежки метали, разпространението на радиоизотопи в околната среда и археометрията.

Накратко, това е историята за създаването и процесът на производство на хартия в древността и годините на отминалите векове. Като резултат за производството на хартия днес се използва целулоза, която се добива от дървесината на дърветата, като огромна част от горите биват унищожавани! Дървесината на дърветата съдържа около 40 – 50 % целулоза, 10 – 15 % хемицелулоза, 20 – 30 % лигнин и от 6 до 12 % други органични вещества. Лигнинът, който представлява полимер на фенилпропана, придава на хартията жълт или дори кафяв цвят. Поради това пулпата, от която се изготвя хартията, трябва да бъде обезцветена. За целта се използва хлор или хлордиоксид/хлорит. Наред с това хартия, която съдържа лигнин, не може да бъде използвана за писане, поради което той трябва да се отстрани. Лигнинът се разтваря в основи и по този начин може да бъде отделен от целулозата. В присъствието на кислород, а във въздуха се съдържат около 20 % от него, це-

лулозата се окислява до въглероден диоксид и вода. Въпросът е не дали, а кога все пак това може да се случи. Много фактори ускоряват този окислителен процес: лошо съхранение при повишена температура и влажност на въздуха; наличие на светлина; присъствие на прах във въздуха; образуване на мухъл и плесени; но не на последно място е и човешката глупост. Последното всъщност е най-големият бич за изчезването на книгите.

Ето и няколко примера, които напълно потвърждават това заключение: голямата библиотека в Александрия, където е събрано знанието на Античността, е разрушена от римския император Цезар, а през 640 г. е окончателно опожарена от халифа Омар I; езическите „писания“, където са съхранени всички германски легенди, събирани от неговия баща Карл Велики, са изгорени от Лудвиг Куция; през Първата световна война немската войска унищожаваше библиотеката в белгийския град Льовен; по време на войната в Босна сръбската войска опожарява библиотеката в Сараево и т.н., и т.н.

Хартията, както и книгите от нея, произведени до 1850 г. и съхранявани вертикално, практически не са загубили много от своята свежест до днес. Произведената преди 1850 г. хартия съдържа остатъци от въжета или памук, които я защитават от остаряване. Но произведената след 1850 г. хартия остарява драматично бързо. Тя е много чуплива, тъй като дървото, за да бъде произведена хартия, трябва да бъде надребнено много фино. Това води до съкращаване на целулозните влакна. Същевременно целулозните влакна от дървесината имат значително по-малка част от кристални области в сравнение с произведената от стари въжета и памук хартия. Лигнинът е този, който намалява и механичните свойства на хартията, произведена от дървесина. Той обвива целулозните влакна и пречи на образуването на водородните връзки (мостове) в нея. В общия случай дървесината се третира с много силна основа (например NaOH), при което фенолните групи на лигнина и карбоксилните групи на хемицелулозата се депротонират,



Целулозата представлява полимер, чието химическо име е: β -1,4-гликопиранозил-гликопиранозид. С β е означена екваториалната позиция на хидроксилната група. Това означава, че гликозидните остатъци образуват колецевидни структури от пет въглеродни атома и един кислороден атом (В синьо са означени водородните връзки, които са образувани от водорода на хидроксилната група към кислородния атом, а с червено – поредните номера на въглеродните атоми)

като двата полимера се разтварят и могат да бъдат отделени от целулозата. (По-късно са разработени и други технологии – сулфитни, сулфатни, които водят до получаването на чиста целулоза, а хартията, произведена по тези методи, не съдържа никакъв лигнин.)

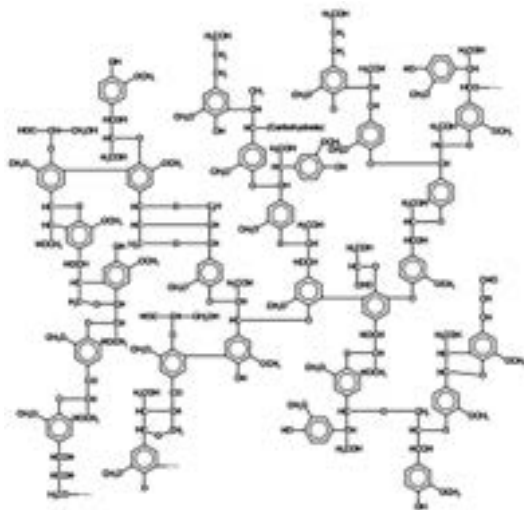
За да се произведе хартия, върху която може да се пише обаче, към чистата целулоза трябва да бъдат добавени допълнително туткал или парафин, както и в различни количества още каолин, креда, талк, титанов диоксид и скорбяла, в зависимост от вида и употребата на хартията. Всъщност причината за остаряването на хартията е туткалът. Преди 1850 г. хартията се произвежда от различни остатъци, които се алкализират със сода (Na_2CO_3) или калиев карбонат. Така хартията остава алкална, като малкото количество туткал и добавеният към него калиевоалуминиев сулфат едва понижават киселинността ѝ. След 1850 г. обаче, за да бъде получена хартия, върху която може да се пише, хартиената маса, която се получава от дървесина, е с рН между 4,5 и 5,5, т.е. в киселата област. Добавката от излишък на алуминиевия сулфат води до още по-голямо понижение на рН-стойността.

Защо се разпада киселата хартия?

Сухата хартия съдържа около 5 % остатъчна вода. Това означава, че по принцип целулозните влакна стоят в кисела водна среда. Целулозните вериги се свързват с ацетатни образувания, а ацетатните групи се хидролизират в кисела среда до киселина и алкохол. Това води до разпадане на веригата

от целулозни влакна. По този начин се нарушава механичната стабилност на хартията. Това се случва дори при рН6, а истинската стойност е далеч по-ниска. Така между 1850 и 1970 г. са произведени хартии, които са кисели по начало и стават още по-кисели с времето. Една от причините за това са окислителните продукти на целулозата. (Първичните хидроксилни групи в целулозата се окисляват до карбонилни групи, т.е. до $-\text{COOH}$). Същевременно алуминиевият сулфат се превръща в алуминиев хидроксид, след което полимеризира, а остатъците от сярна киселина понижават още рН стойността. Следователно разпадането на хартията е един автокаталитичен процес, който протича с времето все по-бързо.

За да бъде променена киселинността на хартията, първоначално киселата стойност в нея е променяна с помощта на амоняк. След това са използвани и лесно изпарими амини – диетиламин, бутиламин, циклохексиламин и др. След такова третиране обаче радостта е твърде кратка. Само след няколко седмици хартията е отново кисела. В края на 70-те години се появява метод, който се основава на използването на газообразния диетилцинк. Дифундиращият в хартията диетилцинк реагира с наличната влага, с алуминиевия сулфат и държите киселини. При това образуваият се неразтворим цинков хидрооксид или дори цинков оксид в хартията води до възникване на резерв от алкално действащи съединения. Така киселинността на хартията се понижава.



Лигнинът представлява смес от ароматни полимери, поради което е трудно да се напише неговата структурна формула. Прието е да се описва като състоящ се от въглерод, кислород и водород. Лигнинът, получен от различни растения, се отличава по своя химичен състав. Общата структурна единица на всички видове лигнин обаче се явява фенилпропанът



Фридрих Келер (Friedrich Keller, 1816 – 1895), създателят на хартията чрез преработване на дървесина

Методът обаче има един твърде голям недостатък – диетилцинкът е пирофорен. Това ще рече, че на въздух се самовъзпламенява. Въпреки специалните условия и предпазни мреки това се случва в библиотеката на НАСА в Центъра за космически полети „Годард“. Това събитие бележи и края на този метод.

Друг подход е алкализизиране в течна фаза. Първите опити се основават на разтвори

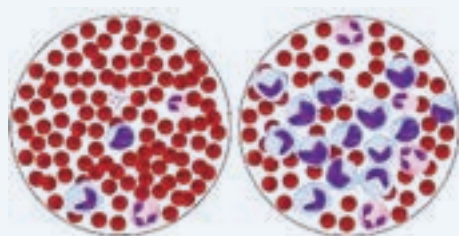
на алкалоземни карбонати във вода, които алкализират пулпата. След това хартията се напоява с разтвор, който съдържа частици от магнезиев оксид. Провеждани са опити и в неводна среда – магнезиев метилат в метанол или в смес от метанол и фреон, както и други смеси.

Обезкиселявайки хартията, тя бива предпазена от по-нататъшно разпадане, но си остава чуплива. При това е толкова чуплива, че книгите просто не могат да бъдат четени повече. Затова е предложен метод, който се основава на напояване на хартията с разтвор на мономер на метилметакрилат или етилметакрилат. След това той полимеризира, като се облъчва с добре дозирано гама-лъчение. Обезкиселяването се извършва посредством добавяне на аминокрупи в страничната верига на съединението. По този начин много чупливата хартия на книгите си възвръща механичната здравина.

Критично сравнение на различните методи е провеждано в различни публикации, а методите се оказва, че имат своите сили, но и слаби страни. Поради това всички специалисти са единодушни в решението си – „*Във всеки случай е по-добре да се опитва хартията да се обезкисели, отколкото да не се прави нищо*“.

Работещите в библиотеките са на мнение, че книгите, които са публикувани на остаряваща хартия, трябва да бъдат препечатани. Това решение дори има аналози в древността. Още през IV в. цялото класическо наследство от римляните и гърците, което се разпада в написаните на различни папирусови ролки, съхранявани в библиотеките, е препечатано от Константин Велики и неговия син Константин II. Те препечатват 100 000 труда върху пергамент! Днес, разбира се, нещата не изглеждат толкова зле, но голям брой печатни книги трябва да бъдат запазени за идните поколения. Съвременните технологии позволяват микрофилмиране, дигитализиране и други подходи, за да бъдат запазени редица издания, а методите за обезкиселяване дават известна надежда, че печатното наследство ще преживее следващите векове. ■

Левкемия и гладуване?



*Кръвна картина
в норма*

Левкемия

В края на 2016 г. научните списания публикуваха интересно научно съобщение от медици – изследователи от Югозападния медицински център на Университета в Тексас (САЩ), които смятат, че острата лимфобластна левкемия при човека и бозайниците може да се контролира и лекува чрез... гладуване. Колективът от учени начело с д-р Ченг Ченг Занг (Dr Cheng Cheng Zhang) извършвал лабораторни експерименти за наблюдение и лечение на остра лимфобластна левкемия при мишки и установил, че гладуването на болелите опитни животни през ден подобрявало тяхното общо състояние, а 75 % от тях даже продължавали да живеят повече от 4 месеца след експеримента без кавито и да е признаци на заболяването.

Ще припомним, че острата лимфобластна левкемия, известна още като „рак на кръвта“, се развива при човека и бозайниците в резултат на бързото повишаване на количеството на незрели кръвни клетки (лимфобластни клетки) в кръвта им, провокирано от неизяснени засега фактори. Лимфобластните клетки се образуват в костния мозък на човека и бозайниците, постъпват в кръвта и от тях се образуват по-късно известните НК клетки, В- и Т-лимфоцитите, които са част от имунната защитна система. По-точно, НК клетките са част от вродения имунитет, а В- и Т-лимфоцитите са свързани с придобития имунитет на новородените. Острата лимфобластна левкемия е злокачествено заболяване, което се проявява по-често при деца от 2 до 5 години и се

изразява в бързо размножаване на злокачествени млади лимфобластни клетки в кръвта им, които редуцират и прекъсват образуването на нормалните зрели В- и Т-лимфоцити в кръвта, осъществяващи основната защитна функция на имунната система. Особено в детската възраст острата лимфобластна левкемия се развива много бързо и често фаталният край настъпва до 2 месеца от появата ѝ.

За целите на експеримента изследователите от екипа на д-р Ченг Занг използвали две основни групи заразени мишки – опитни и контролни. В кръвта на опитните болни животни те вкарвали флуоресцентни белтъчни маркери, чрез които контролирали под микроскопа развитието и увеличението на злокачествените лимфобластни клетки при различно хранене на опитните животни. В резултат на двумесечни системни наблюдения изследователите установили значително намаляване на броя на злокачествените млади лимфобластни клетки в кръвта, галака и костния мозък на заразените мишки, които били подложени на гладна диета през ден, докато тези от контролните групи, които се хранели всекидневно, не надживели повече от 2 месеца. Нещо повече, в статия, публикувана в авторитетното медицинско списание *Nature Medicine*, авторите на експеримента посочват, че в мишките, подложени на гладната диета, новообразуваните и постъпващи в кръвта млади лимфобластни клетки вече се развивали нормално в защитни В- и Т-лимфоцитни клетки, т.е. спира тяхното злокачествено размножаване.

Първите експериментални изследвания на американските учени дават известни надежди в усилията за разгадаването на етиологията, развитието и контрола на острата лимфобластна левкемия при гребните бозайници. Но дали техните изводи са валидни при развитието на това остро злокачествено заболяване и при човека, е твърде рано още да се твърди.

По Nature Medicine

НОВИНИ ОТ НАУКАТА

Нови данни за зрението при паяците



Известно е, че огромната част от познатите днес на нашата планета над 42 000 вида паяци са хищници, които дебнат, устройват капани или активно преследват своите жертви. А техни жертви са разнообразни групи животни – от най-малки по размери червеи, мекотели и насекоми до някои дребни гръбначни животни от класовете на птиците и бозайниците. Разпространени са повсеместно, главно в топлиите и умерени райони на Земята, но много видове са проникнали и в екстремни местообитания като пещери, пропасти, водоеми и пр. А един вид скачащ паяк – *Euphrys omnisuperstes*, живее и на хималайските върхове Еверест и Макалу на надморска височина над 8000 м. Повечето от познатите днес паяци имат добро зрение, осъществявано с помощта на няколко двойки очи на главата, а много от тях долавят и различни звуци, благодарение на специални чувствителни четинки – трихоботрии (*trichobothria*), разположени на техните крайници.

Едни от най-активните хищници между паяците са т.нар. Скачащи паяци (Пауки-скакуни на руски ез., *Jumping spiders* на англ. език, *Araignees sauteuses* на фр. език), които са обединени от зоолозите в най-голямото семейство в класа на паяците – *Salticidae*. То включва около 5800 съвременни вида, класифицирани в над 500 рода и разпространени на всички континенти с изключение на Антарктида. Техните 8 очи, разположени по двойки в 3 реда на главата, осъществяват на хищниците зрение на 360 градуса око-

ло тялото им. Именно поради тази особеност те са обект в последните години на активни изследвания от зоолозите с цел да се изясни по-точно механизмът на това кръгово зрение и координацията му в мозъка на животните.

Екип учени от Корнелския университет в САЩ успели да разработят метод с въвеждането на специални микроелектроди в централния мозъчен ганглий в главата на американския скачащ паяк *Phidippus audax* и да разкрият някои от особеностите на кръговото зрение на избрания модел. Резултатите от изследването са публикувани в авторитетното международно списание *Current Biology* ([www.currentbiology/abstract/S0960-9822\(14\)1150-6](http://www.currentbiology/abstract/S0960-9822(14)1150-6)). Учените установили, че първият и най-голям чифт очи, разположен челно на главата на паяка, по острота на зрението може да се сравни с очите на човека и осигурява добро виждане на паяка напред. Двойките очи от втория и третия ред, разположени отстрани на главата, регистрират движенията на обектите в пространството и рязкостта на образа. Това позволява на паяците да преценят кога жертвата е най-близо до тях, за да я нападнат. Но ако се закрие някоя от двойките очи на паяка, независимо дали челната или страничните двойки, и в мозъка не постъпи информация от всичките двойки очи едновременно, експерименталните животни остават спокойни и не реагират въпреки визуален образ на жертва пред тях и нейното движение. Освен че изследването хвърля нова светлина върху зрителните възможности и координацията на зрителните органи в мозъка на скачащите паяци, то представлява интерес и от методично гледище заради разработените нови чувствителни сензорни микроелектроди и перспективите те да бъдат използвани при бъдещи подобни изследвания на зрението и при други дребни животински обекти.

По Current Biology

