

ZBORNÍK PRÍSPEVKOV

z konferencie CSTI 2018
Conservation Science, Technology and Industry
FCHPT STU, SNM



BRATISLAVA VÁR POSVEDENÁ. — HAD KÖNIGSBERG DE PASSEUR.
Litho. u. v. d. K. u. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.

Vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou

PREMOSŤOVANIE DISCIPLÍN A DRUHOV DEDIČSTVA –
EFEKTÍVNA OCHRANA DEDIČSTVA V 21. STOROČÍ

Bratislava marec 2018

PREMOSTOVANIE DISCIPLÍN A DRUHOV DEDIČSTVA – EFEKTÍVNA OCHRANA DEDIČSTVA V 21. STOROČÍ

Vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou
pod záštitou Slovenskej komisie pre UNESCO



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization

Organizácia
Spojených národov pre
výchovu a vzdelávanie,
vedu a kultúru

Under the patronage of
Slovak Commission
for UNESCO

Pod záštitou
Slovenskej komisie
pre UNESCO

7. – 9. marca 2018

Slovenské národné múzeum – Výstavný pavilón
Podhradie Bratislava. Žižkova 16

Cieľom konferencie CSTI 2018 s názvom Premosťovanie disciplín a druhov dedičstva – efektívna ochrana dedičstva v 21. storočí je prezentovať progresívne metódy výskumu a prieskumu z rôznych oblastí a interdisciplinárne postupy pri ochrane dedičstva, posilniť interdisciplinárny prístup a výmenu poznatkov a skúseností pri ochrane tohto dedičstva.

Vedecké práce v recenzovanom zborníku

Recenzenti:

prof. Ing. Čeppan Michal, PhD., PhDr. Fottová Eva,
Ing. Hanus Jozef, PhD., Ing. Ondrej Híreš,
doc. Ing. Michal Jablonský, PhD., Mgr. art. Nina Lalíková,
PhDr. Viera Majchrovičová, Ing. Alena Maková, PhD.,
doc. Ing. Reháková Milena, PhD.,
doc. akad. mal. Danica Stojkovičová,
Ing. Arch. Urlandová Andrea, PhD.,
doc. Ing. Vizárová Katarína, PhD.

Autorské práva vyhradené. Za obrazovú prílohu príspevkov zodpovedajú autori. Príspevky neprešli jazykovou úpravou.

Rozmnožovanie textu, obrazovej prílohy a údajov, len s predchádzajúcim písomným súhlasom vydavateľa.

Technická redakcia zborníka: Matej Hvojník, STU

ISBN 978 – 80 – 8060 – 435 – 6

EAN 9788080604356

Nepredajné

Vydali:

 **STU**
FCHPT

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE**



**SLOVENSKÉ
NÁRODNÉ
MÚZEUM**

Programový výbor konferencie

Čeppan Michal, prof. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Fottová Eva, PhD.
Slovenská akadémia vied, Archeologický ústav

Hanus Jozef, Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Híreš Ondrej, Ing.
Slovenská národná knižnica

Homoľová Alexandra, PhD.
Slovenská národná galéria

Jablonský Michal, doc. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Katuščák Svetozár, prof. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Lalíková Nina, Mgr. art.
SNM-Historické múzeum

Majchrovičová Viera, PhD.
Slovenské národné múzeum

Maková Alena, Ing., PhD.
Slovenský národný archív

Podušelová Gabriela, PhD.
Slovenské národné múzeum

Reháková Milena, doc. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Urlandová Andrea, doc. Ing. arch., PhD.
Slovenská technická univerzita

Vizárová Katarína, doc. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Organizačný výbor

Jablonský Michal, doc. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Jurčíková Ivana, Mgr.
Slovenské národné múzeum

Hollý Tomáš, Mgr.
Slovenské národné múzeum

Majchrovičová Viera, PhDr.
Slovenské národné múzeum

Reháková Milena, doc. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Vizárová Katarína, doc. Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Obsah

Program konferencie.....	12
Zoznam posterových príspevkov	18
Pozitívne a negatívne vplyvy dubláže na olejomaľbu na plátennom nosiči Positive and Negative Effects of Lining on the Painting on Canvas (Adhesive Beva 371) <i>Kristýna Banátová, Zuzana Machatová</i>	22
Problematika čistenia pergamenu laserom a mikropieskovačkou a ich kritické zhodnotenie Issues Associated with Laser and Micro Sandblasting Parchment Cleaning and their Critical Evaluation <i>Radka Benžová</i>	29
Urýchlené starnutie včelieho vosku a jeho význam z hľadiska ceroplastiky Accelerated Ageing of Beeswax and its Importance in Order to Ceroplastics <i>Katarína Čížová, Katarína Vizárová, Anna Vykydalová, Milena Reháková, Zuzana Cibulková, Peter Šimon</i>	40
44 let výuky konzervátorů, restaurátorů a technologů na Vysoké škole chemicko- technologické v Praze historie, současnost, výhledy 44 Years of Education of Conservators, Restorers and Technologists on University of Chemistry and Technology in Prague History, Present and Outlooks <i>Michal Ďurovič</i>	50
Odstraňování Paraloidu B72 pomocí nanostrukturovaných prostředků Nanorestore Cleaning® Removal of Paraloid B72 by Means of Nanostructured Agent Nanorestore Cleaning® <i>Anna Fialová</i>	60
Chemicko-technologický výskum a reštaurovanie blúzky spolku Izabella Chemical-Technological Research and Conservation of a Blouse Made by the Izabella Association <i>Ľubica Galajdová, Zuzana Machatová</i>	72
Štúdium stability a rozkladu železogatových atramentov pomocou Ramanovej a SERS spektroskopie Study of Stability and Deterioration of Iron-Gall Inks by Means of Raman and SERS Spectroscopy <i>Alba Espina García, Pavol Miškovský, Zuzana Jurašeková</i>	85
Interdisciplinarita pri projektovaní obnovy pamiatok (prípadové štúdie) Interdisciplinarity in the Planning of Restoration of Monuments (case studies) <i>Jana Gregorová, Lukáš Vargic Erna Kiabová</i>	103

Prieskum historických fotografií v depozitári papiera SNM na Bratislavskom hrade Survey of Historical Photographs in Depository of Paper of SNM at Bratislava Castle <i>Katarína Haberová, Zuzana Machatová, Zuzana Luprichová, Viera Jančovičová</i>	117
Porovnanie vlastností klucelových laminačných fólií používaných pri stabilizácii poškodeného pazuovacieho papiera Comparison of the Properties of the Klucel Lamination Foils Used to Stabilize Damaged Tracing Paper <i>Zuzana Hafková, Alena Maková</i>	127
Premosťovanie disciplín pri ochrane priemyselného dedičstva zážitkom virtuálnej reality Bridging Disciplines to Protect the Industrial Heritage by Experience with Virtual Reality <i>Vladimír Hain, Eva Kráľová</i>	140
Retencia organických rozpúšťadiel v reštaurátorskej praxi The Retention of Organic Solvents in the Restoration Practice <i>Nora Halušková, Zuzana Machatová</i>	148
Odhýlky merania systémom SurveNIR pri analýze kníh Measurement Deviations of the SurveNIR System in Books Analysis <i>Ondrej Híreš, Zuzana Koreňová, Desana Joštová, Viera Mazíková, Katarína Vizárová</i>	157
Stabilita temperových farieb Stability of Tempera Paints <i>Klaudia Hložeková, Katarína Haberová, Zuzana Machatová, Viera Jančovičová</i>	166
Využitie vybraných geofyzikálnych metód pri vyhľadávaní podzemných priestorov v historických budovách Use of the Chosen Geophysical Methods for the Searching in Historical Sites <i>Jakub Chromčák, Michal Grinč, Tomáš Cesnek, Viktória Siberová</i>	175
Identifikace a analýza pigmentů v díle Cosmographia The Identification and Analysis of Pigments in Document Cosmographia <i>Eliška Jindrová, Radka Šefců, Václava Antušková, Martina Kmoníčková</i>	181
Interdisciplinarita v podmienkach Vojenského historického múzea v Piešťanoch Interdisciplinarity in terms of Military historical museum in Piešťany <i>Viera Jurková</i>	191
Využitie esenciálnych olejov na dezinfekciu historických predmetov a muzeálneho prostredia Essential Oils Application for the Disinfection of Historical Objects and Museum Environment <i>Zuzana Kisová, Andrea Puškárová, Mária Bučková, Lucia Kraková, Božena Marušicová, Domenico Pangallo</i>	213

Porovnání metod hromadného odkyselování Bookkeeper a Papersave na archivních vzorcích The Comparison of Methods of Mass Deacidification Bookkeeper and Papersave Applied to Archive Paper <i>Martina Kmoníčková, Michal Ďurovič</i>	218
Historical-Technology Survey and Possibilities of Sealing Cracks in Fibreglass Plastics <i>Vítězslav Knotek, Zuzana Křenková, Kristina Balíková</i>	232
Želatinovo strieborné fotografické papiere používané v USA umeleckými fotografmi 20. storočia Gelatin Silver Photographic Papers of 20th Century, Used by American Photographers <i>Jana Križanová</i>	245
Česká skleněná mozaika druhé poloviny 20. století: materiály a technologie Czech Glass Mosaic of the Second Half of the 20th Century: Materials and Technology <i>Irena Kučerová, Zuzana Křenková, Vladislava Říhová</i>	254
Štúdium svetelnej stability fotografického obrazu pripraveného technikou kyanotypie Study of Light Stability of Cyanotype Prints <i>Zuzana Machatová, Dušana Grešová, Katarína Haberová, Viera Jančovičová</i> ...	270
Konsolidácia drevených artefaktov akrylátom – analýzy skenovacou elektrónovou mikroskopiou Wooden Artifacts Consolidated with Acrylic Resin – Analyses with the Scanning Electron Microscopy <i>Miroslava Mamoňová, Ladislav Reinprecht, Ondrej Lipták</i>	279
Elektrónová mikroskopia a štúdium historických drevných štruktúr Electron Microscopy and Study of Historical Woody Structures <i>Miroslava Mamoňová</i>	295
Vplyv etylénoxidovej sterilizácie na rôzne druhy materiálov The Influence of Ethylene Oxide Sterilization on Different Types of Materials <i>Viera Mazíková, Ondrej Híreš, Nora Rapavá, Eliška Jindrová</i>	317
Vliv doby odležení vápenného hydrátu ve vodě na vlastnosti malt The Influence of Lime Hydrate Ageing in Water on the Properties of Mortars <i>Michal Novák, Tereza Horáková</i>	333
Skleněná harmonika – historie unikátního hudebního nástroje, sanační konzervace, restaurování a rekonstrukce jeho skleněných částí Glass Harmonica – History of a Unique Musical Instrument, Remediation Conservation, Restoration and Reconstruction of its Glass Parts <i>Dana Modráčková, Hana Macháčková</i>	345

Vliv retardérů hoření na archivní lepenky Influence of fire retardants on archival cardboard <i>Martina Nováková, Zuzana Styková, Michal Ďurovič</i>	361
Vyhodnotenie reštaurátorského výskumu súboru archeologických textílií z Baziliky Sv. Egídia v Bardejove Conservation Research Evaluation of a Archaeological Textiles Collection from the St. Egidius Basilica in Bardejov <i>Ingrid Ondrejičková Soboslayová, Zuzana Machatová, Dušana Ondreková, Jana Želinská, Domenico Pangallo, Zuzana Kisová</i>	371
Využitie počítačovej tomografie na drevených polychrómovaných sochách Application of X-ray Computed Tomography on wooden polychrome sculptures <i>Dušana Ondreková</i>	389
Biodeterioration of Cultural Heritage: Modern Methods for its Identification <i>Domenico Pangallo, Lucia Kraková, Mária Bučková, Andrea Puškárová, Lenka Jeszeová, Zuzana Kisová</i>	410
Odstraňovanie povrchových lakových vrstiev využitím modulárneho programu čistenia Removal of Surface Varnish Layers Using Modular Cleaning Program <i>Milena Reháková, Danica Stojkovičová, Martina Fusková</i>	417
Vplyv nano-oxidu zinočnatého a akrylátovej živice na biologickú odolnosť konzervovaného dreva Impact of Nano-ZnO and Acrylate Resin on Biological Resistance of the Conserved Wood <i>Ladislav Reinprecht, Zuzana Vidholdová</i>	428
Obnova a rekonštrukcia pocínovaného kľúča zo Štrby-Šoldova Renovation and Reconstruction of a Tin Covered Key from Štrba-Šoldov <i>Matej Ruttkay, Marián Soják, Marián Knoll</i>	436
Stabilita plastov v muzeálnych artefaktoch, možnosti diagnostiky súčasného stavu Stability of Plastics in Museum Artefacts, Possible Diagnostics of the Present State <i>Jozef Rychlý, Lyda Rychlá</i>	445
Prieskum biotického a abiotického poškodenia historických krovov Survey of Biotic and Abiotic Damage of Historic Roof Trusses <i>Jaroslav Sandanus, Miloš Slivanský, Kristián Sógel</i>	451
Dezinfekcia knižného fondu, mobiliáru a priestorov, Prezentácia výsledkov Disinfection of Library funds, bookstores and other library spaces, The presentation of results <i>Petra Slaninová, Emília Hanusová</i>	458

Použití nových zobrazovacích a dokumentačních metod při interdisciplinárním průzkumu klínopisných tabulek ze sbírky Bedřicha Hrozného Usage of New Imaging and Documenting Method in Interdisciplinary Research of Cuneiform Tablets from Collection of Bedřich Hrozný <i>Petra Štefcová, Jaroslav Valach, Petr Zemánek, Ondřej Kohout, Ladislav Polák</i>	474
Fyzikálno-chemický prieskum diela „Panna Mária Škapuliarska“ Physicochemical research of object „Our Lady of Mount Carmel“ <i>Miroslav Slúka, Jarmila Tarajčáková, Stanislava Trginová</i>	489
Hodnotenie účinnosti deacidifikačných procesov vplyvom prirodzeného starnutia Evaluation of the effectiveness of deacidification processes during natural ageing <i>Izabela Vajová, Katarína Vizárová</i>	496
Konzervácia hrobového nálezového celku z barokovej hrobky kostola sv. Martina v Hontianskej Vrbici The Conservation of Grave Unit Finding from the Baroque Tomb of the Church of St. Martin in Hontianska Vrbica <i>Jana Vaneková, Ján Hamaj, Eva Fottová, Petra Smetanová</i>	503
Světelné dozimetry Light Dosimeters <i>Michal Veselý, Petr Dzik, Markéta Kabelková, Petr Klusoň</i>	517
Prípadová štúdia poškodenia drevených plastík v exteriéri A Study of Deterioration of Wooden Sculptures in Exterior <i>Zuzana Vidholdová, Gabriela Slabejová, Mária Merkušová</i>	523
Archaeological leather – assessment of degradation by ATR-FTIR and MHT <i>Gabriela Vyskočilová, Cristina Carşote, Lucretia Miu, Jiří Příhoda</i>	534
Surface analysis of roof patinas <i>Matilda Zemanová, Vladimír Jorík, Kateřina Kreislová</i>	545

Program konferencie

Streda 7. 3. 2018	
8:30 – 9:30	Registrácia
9:30 – 9:40	Otvorenie
9:40 – 10:10	Elena Badea (The National Research & Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP), Bukurešť): <i>inREACH Infrastructure for Research on Cultural Heritage in the Romanian and European Context</i> (pozvaná prednáška)
10:10 – 10:40	Michal Ďurovič (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze): <i>44 let výuky konzervátorů, restaurátorů a technologů na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze</i> (pozvaná prednáška)
10:40 – 10:50	Diskusia
10:50 – 11:20	Prestávka
11:20 – 11:50	Jozef Rýchly, Lyda Rýchla (Ústav polymérov SAV, Bratislava): <i>Stabilita plastov v muzeálnych artefaktoch, možnosti diagnostiky súčasného stavu</i> (pozvaná prednáška)
11:50 – 12:10	Vítězslav Knotek, Zuzana Křenková, Josef Červinka (Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha): <i>Historicko-technologický průzkum a možnosti doplňování prasklin u sklolaminátových plastík</i> (prednáška)
12:10 – 12:30	Anna Fialová (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze): <i>Odstraňování Paraloidu B72 pomocí nanostrukturovaných prostředků Nanorestore Cleaning®</i> (prednáška)
12:30 – 12:45	Josef Červinka (FR UPCE Litomyšl): <i>Průzkum laminátové sochy „Rychlost“ Jiřího Nováka</i> (prípadová štúdia)

12:45 – 13:00	Diskusia
13:00 – 14:00	Obedňajšia prestávka
14:00 – 14:20	Irena Kučerová, Zuzana Křenková, Vladislava Řihová (VSCHT v Praze): Česká skleněná mozaika 2. poloviny 20. století – materiály a technologie (prednáška)
14:20 – 14:40	Pavel Novák, Zuzana Křenková, Vladislava Řihová (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze): Korozní problémy exteriérových kovových výtvarných děl z druhé poloviny 20. století (prednáška)
14:40 – 14:50	Matilda Zemanová, Vladimír Jorík, Kateřina Kreislová: Surface analysis of roof patinas
14:50 – 15:10	Michal Novák, Tereza Horáková (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze): Vliv doby odležení vápenného hydrátu ve vodě na vlastnosti malt (prednáška)
15:10 – 15:20	Diskusia
15:20 – 16:00	Prestávka
16:00 – 16:20	Radko Tiňo, Katarína Vizárová, Zuzana Hašičiová, Filip Hajdú (FCHPT STU Bratislava): Možnosti využitia nízкотеплотnej plazmy v ochrane kultúrneho dedičstva (prednáška)
16:20 – 16:40	Radka Benžová (Univerzitná knižnica v Bratislave): Problematika čistenia pergamenu laserom a mikropieskovačkou a ich kritické zhodnotenie (prednáška)
16:40 – 17:00	Milena Reháková (FCHPT STU Bratislava), Danica Stojkovičová (VŠVU Bratislava), Martina Fusková (FCHPT STU Bratislava): Odstraňovanie povrchových lakových vrstiev využitím modulárneho programu čistenia (prednáška)

17:00 – 17:20	Katarína Čížová, Katarína Vizárová, Milena Reháková, Aleš Ház (FCHPT STU Bratislava): <i>Urýchlené starnutie včelieho vosku a jeho význam z hľadiska ceroplastiky</i> (prednáška)
17:20 – 17:30	Ľubica Galajdová, Zuzana Machatová (VŠVU Bratislava): <i>Chemicko-technologický výskum a reštaurovanie blúzky spolku Izabella</i> (krátka informácia)
17:30 – 17:45	Ingrid Ondrejčíčková Soboslayová (VŠVU Bratislava), Jana Želinská, Domenico Pangallo, Zuzana Kisová, Zuzana Machatová: <i>Vyhodnotenie reštaurátorského výskumu súboru archeologických textílií z Baziliky Sv. Egídia v Bardejove</i> (prípadová štúdia)
17:45 – 17:55	Diskusia

Štvrtok 8. 3. 2018

9:00 – 9:30	Manfred Schreiner (Academy of Fine Arts, Institute of Science and Terchnology in Art, Viena): <i>Multispectral Methods for the Documentation and Analysis of Art Objects</i> (pozvaná prednáška)
9:30 – 10:00	Cristina Carsote, Elena Badea, Lucretia Miu (The National Research & Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP), Bukurešť): <i>In situ investigation of organic materials in museum objects</i> (pozvaná prednáška)
10:00 – 10:20	Janka Hradilová, David Hradil (Laboratoř ALMA, AVU Praha): <i>Dôležitosť technickej histórie umenia na príklade diel významných majstrov (Niclaus Gerhaert von Leiden a Majster Pavol z Levoče)</i> (prednáška)
10:20 – 10:30	Diskusia
10:30 – 11:00	Prestávka
11:00 – 11:20	Miroslava Mamoňová (Technická univerzita vo Zvolene): <i>Elektrónová mikroskopia a štúdium historických drevných štruktúr</i> (prednáška)

11:20 – 11:40	Dušana Ondreková (VŠVU – Katedra reštaurovania): <i>Využitie počítačovej tomografie na drevených polychrómovaných sochách</i> (prednáška)
11:40 – 12:00	Petra Štefcová, Jaroslav Valach, Petr Zemánek, Ondřej Kohout, Ladislav Polák, Richard Bruna (Národní muzeum v Praze): <i>Použití nových zobrazovacích metod při interdisciplinárním průzkumu klínopisných tabulek ze sbírky Bedřicha Hrozného</i> (prednáška)
12:00 – 12:20	Domenico Pangallo, Lucia Kraková, Mária Bučková, Andrea Puškárová, Lenka Jeszeová (Ústav molekulárnej biológie SAV Bratislava): <i>Biodeteriorácia kultúrneho dedičstva: moderné prístupy jej identifikácie</i> (prednáška)
12:20 – 12:30	Diskusia
12:30 – 13:30	Obedňajšia prestávka
13:30 – 14:20	Poster Session
14:20 – 14:40	Eva Kráľová (Fakulta architektúry STU Bratislava), Ivana Lisická (Ústav manažmentu STU): <i>Priemet ochrany drevených chrámov do rozvojových programov obcí a regiónov</i> (prednáška)
14:40 – 14:55	Jana Gregorová, Vladimír Kohút, Magda Kvasnicová, Oto Makýš (Stavebná fakulta STU Bratislava): <i>Interdisciplinarita pri projektovaní obnovy pamiatok</i> (prípadová štúdia)
14:55 – 15:15	Vladimír Hain, Eva Kráľová (Fakulta architektúry STU Bratislava): <i>Premosťovanie disciplín pri ochrane dedičstva zážitkom virtuálnej reality</i> (prednáška)
15:15 – 15:30	Andrea Moravčíková, Miroslav Janšto, Katarína Damjanová, Zsolt Papp (LUKUS, Mestské múzeum Lučenec): <i>Lučenecká synagóga, metódik verzus normy</i> (prípadová štúdia)

15:30 – 15:40	Jakub Chromčák (Žilinská univerzita), Michal Grinč (INSET s.r.o.), Tomáš Cesnek (Žilinská univerzita), Viktória Siberová (ŽSR): <i>Využitie vybraných geofyzikálnych metód pri vyhľadávaní podzemných priestorov v historických budovách</i> (krátka informácia)
15:40 – 16:00	Viera Jurková (VHÚ-Vojenské historické múzeum Piešťany): <i>Interdisciplinarita v podmienkach VHÚ – Vojenského historického múzea v Piešťanoch</i> (prednáška)
16:00 – 16:10	Diskusia
16:10 – 16:40	Prestávka
16:40 – 17:00	Ladislav Reinprecht, Zuzana Vidholdová (Technická univerzita vo Zvolene): <i>Efekt nano-oxidu zinočnatého a akrylátovej živice na biologickú odolnosť konzervovaného dreva</i> (prednáška)
17:00 – 17:20	Jaroslav Sandanus, Miloš Slivanský (SvF STU Bratislava): <i>Prieskum biotického a abiotického poškodenia historických krovov</i> (prednáška)
17:20 – 17:30	Zuzana Vidholdová, Gabriela Slabejová, Mária Mertušová (Technická univerzita vo Zvolene): <i>Prípadová štúdia poškodenia drevených plastík v exteriéri</i> (krátka informácia)
17.30 – 17:45	Andrej Štafura, Štefan Nagy, Martin Čulík (Ústav hudobnej vedy SAV Bratislava): <i>Zvukové vlastnosti drevenej organovej píšťaly v kontexte šelakovej politúry</i> (prípadová štúdia)
17:45 – 18:00	Dana Modráčková, Hana Macháčková (Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování Litomyšl): <i>Sklenená harmonika – historie unikátního hudebního nástroje, záchranná konzervace, restaurování a rekonstrukce jeho skleněných částí</i> (prípadová štúdia)
18:00 – 18:10	Diskusia
18:30	Spoločenské stretnutie

Piatok 9. 3. 2018	
9:00 – 9:20	Petra Vávrová, Jitka Neoralová, Dana Hřebecká, Lucie Mračková, Magda Součková (Národní knihovna ČR v Prahe): <i>Praktické zkušenosti s hromadným odkyselováním knihovních fondů Národní knihovny České republiky</i> (prednáška)
9:20 – 9:40	Martina Kmoníčková, Michal Ďurovič (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze): <i>Bookkeeper a Papersave: porovnání odkyselovacích metod při dlouhodobém přirozeném stárnutí archiválií</i> (prednáška)
9:40 – 10:00	Ondrej Híreš, Nora Rapavá, Zuzana Koreňová, Desana Joštová, Viera Mazíková (Slovenská národná knižnica, detašované pracovisko Vrútky): <i>Odchýlky merania systémom SurveNIR pri analýze kníh</i> (prednáška)
10:00 – 10:10	Viera Mazíková, Ondrej Híreš, Eliška Jindrová, Nora Rapavá (Slovenská národná knižnica, detašované pracovisko Vrútky): <i>Vplyv etylénoxidovej sterilizácie na rôzne druhy knižničných materiálov</i> (krátka informácia)
10:10 – 10:30	Petra Slaninová, Emília Hanusová, Ivana Kollárová, Lenka Nebusová, Tomáš Horniak (Univerzitná knižnica v Bratislave): <i>Dezinfekcia knižného fondu, mobiliáru a priestorov</i> (prednáška)
10:30 – 10:50	Zuzana Hafková, Alena Maková (Slovenský národný archív Bratislava): <i>Porovnanie vlastností klucelových laminačných fólií používaných pri stabilizácii poškodeného pauzovacieho papiera</i> (prednáška)
10:50 – 11:00	Martina Nováková, Zuzana Styková, Michal Ďurovič (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze): <i>Vliv retardérů hoření na archivní lepenky</i> (krátka informácia)
11:00 – 11:10	Diskusia
11:10 – 11:30	Prestávka
11:30 – 11:50	Michal Veselý, Petr Dzik, Petr Klusoň, Markéta Kabelková (Vysoké učení technické v Brně): <i>Světelný dozimetr</i> (prednáška)

11:50 – 12:10	Vladimír Bukovský, Mariana Švehlová (Katedra mediamatiky a kultúrneho dedičstva, FHV, Žilinská univerzita v Žiline), Katarína Kianicová (Univerzita Komenského, Bratislava): <i>Degradácia farebnej fotografie na dennom svetle</i> (prednáška)
12:10 – 12:30	Jana Križanová (VŠVU, katedra reštaurovania, Bratislava): <i>Želatínovo strieborné fotografické papiere používané v USA umeleckými fotografmi 20. storočia</i> (prednáška)
12:30 – 12:50	Katarína Haberová (FCHPT STU Bratislava), Machatová Zuzana, Luprichová Zuzana, Jančovičová Viera: <i>Prieskum historických fotografií v depozitári papiera SNM na Bratislavskom hrade</i> (prednáška)
12:50 – 13:00	Diskusia
13:00	Vyhodnotenie posterovej sekcie/ocenenie najlepších študentských posterov
	Záver konferencie

Zoznam posterových príspevkov

- Ľubica Galajdová, Zuzana Machatová (VŠVU Bratislava):**
Chemicko-technologický výskum a reštaurovanie blúzky spolku Izabella
- Eliška Jindrová, Viera Mazíková**
(Slovenská národná knižnica, detašované pracovisko Vrútky):
Nedestruktívni indentifikace a analýza pigmentů v díle Cosmographia
- Peter Oravec (Slovenská národná knižnica, detašované pracovisko Vrútky):**
Reštaurovanie fotoalbumu Viery Kohútovej – dobové reštaurátorské zásahy a moderný prístup
- Matej Ruttkay, Marián Soják, Marián Knoll (Archeologický ústav SAV, Nitra):**
Obnova a rekonštrukcia stredovekého kľúča zo Štrby – Šoldova
- Petra Vávrová, Neoralová Jitka, Lucie Mračková, Magda Součková**
(Národní knihovna ČR v Prahe):
Stanovení světlostálosti materiálů knižní vazby s použitím systému Mikrofadeometr
- Espina García Alba, Pavol Miškovský, Zuzana Jurašková**
(PF UPJŠ Katedra biofyziky Košice):
Štúdium stability a rozkladu železozalových atramentov pomocou Ramanovej a SERS spektroskopie

- 7. Zuzana Machatová (VŠVU Bratislava), Dušana Grešová, Viera Jančovičová (FCHPT STU Bratislava):**
Štúdium svetelnej stability fotografického obrazu pripraveného technikou kyanotypie
- 8. Nora Halušková, Zuzana Machatová (VŠVU, Katedra reštaurovania Bratislava):**
Retencia organických rozpúšťadiel v reštaurátorskej praxi
- 9. Kristýna Banátová, Zuzana Machatová (VŠVU, Bratislava):**
Pozitívni a negatívni vlivy dubláže na olejomalbu na plátěném nosiči (adhezivum Beva 371)
- 10. Ludmila Holotíková, Anna Blonska:**
Restaurování reklamního sešitku Julius Meinl
- 11. Ludmila Holotíková, Zuzana Machatová:**
Restaurování Alba Matičných dejatel'ov A VI/ 1-52
- 12. Ľubomír Mati (VŠVU Bratislava):**
Vplyv svetla na prírodné laky
- 13. Lenka Nebusová (Univerzitná knižnica v Bratislave):**
Znovureštaurovanie postylly z fondu UKB
- 14. Radka Bačovská, Jiří Příhoda, Milan Alberti (PřF MU Brno):**
Netkané nanotextilie – ochrana kulturního dědictví
- 15. Zuzana Kisová, Lucia Kraková, Mária Bučková, Andrea Puškárová, Pangallo Domenico (Ústav molekulárnej biológie SAV Bratislava):**
Využitie esenciálnych olejov na dezinfekciu historických predmetov a muzeálneho prostredia
- 16. Miroslava Mamoňová, Ladislav Reiprecht, Ondrej Lipták (Technická univerzita vo Zvolene):**
Konsolidácia drevených artefaktov akrylátom – analýzy pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie
- 17. Nora Rapavá, Daniela Tesařová, Viera Mazíková (Slovenská národná knižnica, detašované pracovisko Vrútky):**
Vplyv etylénoxidovej sterilizácie na vlastnosti vybraných druhov dreva používaných v knižničných dokumentoch
- 18. Katarína Haberová (FCHPT STU Bratislava), Klaudia Hložeková, Zuzana Machatová, Viera Jančovičová:**
Stabilita temperových farieb
- 19. Michal Čeppan, Simona Šimonová, Barbora Kaliňáková, Annemarie Mészárošová, Michal Oravec (FCHPT STU Bratislava):**
FTIR, IR a UV-Vis-NIR spektrá modelových systémov mikrobiálneho znečistenia papiera

- 20. Jana Gregorová (Stavebná fakulta STU Bratislava):**
Príprava systému ďalšieho vzdelávania odborníkov z oblasti obnovy architektonického dedičstva
- 21. Jana Vaneková, Ján Hamaj, Eva Fottová, Petra Smetanová (Archeologický ústav SAV v Nitre):**
Konzervácia hrobového nálezu z barokovej hrobky kostola sv. Martina v Hontianskej Vrbici
- 22. Radoslava Janáčková (ÚĽUV – Múzeum ľudovej umeleckej výroby Stupava), Zuzana Machatová (VŠVU Bratislava):**
Identifikácia použitých materiálov a strihových dielov na čepci zo začiatku 20. storočia
- 23. Ján Hamaj:**
Reštaurovanie knižničnej skrine zo začiatku 19. Storočia
- 24. Gabriela Vyskočilová, Lucretia Miu, Cristina Carșote, Příhoda Jiří (PřF MU Brno, The National Research & Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP), Bukurešť):**
Archeologická useň – degradace a její příčiny
- 25. Izabela Vajová:**
Hodnotenie účinnosti deacidifikačných procesov vplyvom prirodzeného starnutia
- 26. Miroslav Slúka, Jarmila Tarajčáková, Stanislava Trginová (Slovenská národná galéria – Zvolenský zámok):**
Fyzikálno-chemický prieskum diela „Panna Mária Škapuliarska“
- 27. Zuzana Špacírová, Filip Hajdu, Barbora Kaliňáková, Nikola Šipošová (STU v Bratislave):**
Využitie nízкотеплотnej atmosférickej plazmy na biologickú dekontamináciu papierových nosičov informácií

Sponzori konferencie



Slovenská chemická spoločnosť



Pozitívne a negatívne vplyvy dubláže na olejomaľbu na plátennom nosiči

Positive and Negative Effects of Lining on the Painting on Canvas (Adhesive Beva 371)

Kristýna Banátová, Mgr. art. Zuzana Machatová, PhD.

Vysoká škola Výtvarných umení v Bratislave
Ateliér reštaurovania závesných obrazov a tabuľových malieb
kristynabanatova@gmail.com

Abstrakt: Plátenný nosič je behom času vystavený mnohým vplyvom, ktoré spôsobujú jeho degradáciu (svetlo, kyslík, kyseliny z atmosféry, klimatické výkyvy, mechanické poškodenia, atď.) Jeho stabilita a nosnosť farebnej vrstvy je spochybnená a prevažne je aplikovaný reštaurátorský zákrok v podobe dubláže/rentoaláže. Technika v reštaurovaní úplne bežná, až automatická. Svoju teoretickú diplomovú prácu na Vysokej škole výtvarných umení v Bratislave, v mojom odbore reštaurovania závesných obrazov a tabuľových malieb, skúmame spoločne s Mgr. art. Zuzanou Machatovou, PhD., pozitívne i negatívne vplyvy procesu dubláže.

Ako príklad adhezíva som vybrala v poslednom čase najrozsiahlejšie používané adhezívum voskovoživcového charakteru (vyvinutým prof. Gustavom Bergerom v roku 1970 a všeobecne známe pod názvom BEVA 371).

Táto teoretická práca by mala slúžiť ako sled myšlienkových otázok, či je tento zákrok nevyhnutný, nahraditeľný ba dokonca nevhodný. Taktiež sa otázky týkajú reverzibility zvoleného adhezíva.

Kľúčové slová: dubláž, rentoaláž, adhezívum Beva 371, plátno, reverzibilita

Abstract: Canvas is exposed by the time to many influences that cause its degradation (light, oxygen, acid from the atmosphere, climatic fluctuations, mechanical damage, etc.). Its stability and carrying capacity of the coloured layer is in doubt and mostly restoration procedure of linning is applied. This restoration technique is applied quite common. With mine theoretical diploma thesis in Academy of Fine Arts and Design in Bratislava, in my specialization of restoration of easel and panel paintings, we research together with Mgr. art. Zuzana Machatová, PhD., positive and negative influences of the lining process. As an exemplary adhesive, I chose at the last time the most used adhesive wax resin character (developed by Prof. Gustav Berger in 1970 and commonly known as BEVA 371). This theoretical work should serve as a gathering of thought questions whether this procedure is necessary, expendable or even inappropriate. The questions also concern the reversibility of the chosen adhesives.

Keywords: lining, adhesivum Beva 371, painting, canvas, reversibility

1. Úvod

Reštaurátorský zákrok dubláž alebo rentoaláž, je téma ktorá sa dotýka každého reštaurátora. Mojm cieľom výskumu nie je znevažovať či spochybňovať, ale možno narušiť stereotyp až automatizáciu tohto zákroku. Dôležitá pre výskum bola príprava modelových vzoriek. Jedna série tvorila štyri vzorky, pripravené klasickou technológiou vybudovania maliarskeho podkladu. Ten som pripravila podľa F. Petra, ktorý vychádza z klasického Cenniniho postupu, objavovaného v širšom meradle po roku 1640 (pripravené, naglejené plátno s glejovokriedovým šepsom, želatínovou izoláciou a olovenou belobou). Modelové vzorky majú rozmery 3 x 3 cm, z toho na polovici plochy je nanosená dvojvrstvová olovená beloba. K pokusu som zhotovila modelové vzorky v nenadublovanom a nadublovanom stave. Ako adhezívum pre nadublované vzorky som použila Bevu 371 (produkt Gustav Berge´s O. F. 371), ktoré boli podrobené urýchlenému svetelnému starnutiu a v časoch prerušenia expozície boli študované pomocou FTIR spektrometrie, UV-vis spektroskopie a kolorimetrie. Expozícia bola prerušená po 24 hodinách, po 72 hodinách osvetlenia a po 168 hodinách.

Infračervené spektrá boli merané pomocou infračerveného spektrometra s Fourierovou transformáciou EXCALIBUR Series DIGILAB, FTS 3000 MX (Oddeľenie polygrafie a aplikovanej Fotochémie FCHPT STU v Bratislave) a ATR nástavcom v rozsahu od 4000 – 600 cm^{-1} a spracované v programe Origin 6.1. Prezentované spektrá vznikli priemerovaním piatich meraní a normalizáciou [0,1]. UV-Vis spektrá a kolorimetria boli merané na prístroji CECIL CE 3000 v rozsahu od 200 – 800 nm pomocou integračnej sféry. Celková farebná odchýlka bola vypočítaná podľa rovnice CIE 2000.

2. FTIR spektroskopie

2.1. Charakteristika vzoriek pred starnutím

V infračervených spektrách vzoriek s jednou vrstvou aj s dvoma vrstvami olovenej bieloby pozorujeme pásy súvisiace s prítomnosťou olovenej bieloby – zásaditého uhličitanu olovnateho a spojiva – ľanového oleja. Sú to najmä pásy $\nu(\text{OH})$ pri 3534 cm^{-1} , $\nu_4(\text{CO}_3)$ pri 1370 cm^{-1} , $\nu_s(\text{CO}_3)$ pri 1049 cm^{-1} , $\rho(\text{CH}_2)$ pri 720 cm^{-1} a $\delta_s(\text{CO}_3)$ pri 837 cm^{-1} a $\rho(\text{COO}^-)$ v kombinácii $\delta_{\text{as}}(\text{CO}_3)$ pri 674 cm^{-1} .

Spojivo sa v spektre vzoriek prejavuje najmä pásmi $\nu(\text{CH})$ pri 2952, 2918 a 2848 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ esterovej väzby pri 1099, 1163 a 1239 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ pri 1461 cm^{-1} , $\delta(\text{CH})$ pri 1379 cm^{-1} a $\nu(\text{C=O})$ pri 1735 cm^{-1} s ramenami pri 1748 a 1702 cm^{-1} .

Spektrá vzoriek s jednou a dvoma vrstvami sa významne nelíšia, spektrá vzoriek s jednou vrstvou však vykazujú systematicky nižšie hodnoty pomeru $\nu_4(\text{CO}_3)$ pri 1390 cm^{-1} voči $\rho(\text{COO}^-)$ a $\delta_{\text{as}}(\text{CO}_3)$ pri 674 cm^{-1} .

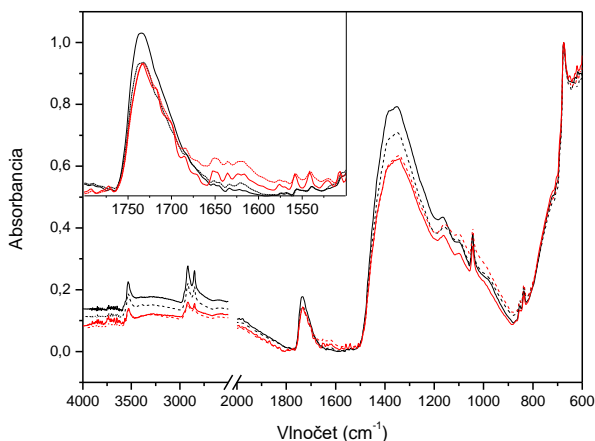
2.2. Svetelné starnutie vzoriek bez dubláže

V FTIR spektrách pozorujeme zmeny už po 24 hodinách urýchleného starnutia (Obr. 1) – pokles plochy pod súborom pásov $\nu(\text{C=O})$ v oblasti 1800 – 1650 cm^{-1}

a nárast pásu pri 1592 cm^{-1} . V tejto oblasti nachádzame pásy $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ale i $\nu(\text{C}=\text{C})$. Zodpovedajúca $\nu_s(\text{COO}^-)$ je pravdepodobne prekrytá silným signálom $\nu_4(\text{CO}_3)$ pri 1370 cm^{-1} a jej zmeny nie je možné posúdiť. Plocha pod pásmi olovnatých karboxylátov pri 1550 a 1515 cm^{-1} sa významne nezmenila (Catalano J. et al. 2014). Výrazný pás $\nu_4(\text{CO}_3)$ klesá o 18 % pôvodnej plochy pod pásmom.

Po 72 hodinách urýchleného starnutia (Obr. 2) pozorujeme ďalší nárast pásu $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ - súčasne dochádza k posunu maxima z hodnoty 1592 cm^{-1} na 1600 cm^{-1} . Rovnako evidujeme i znižovanie plochy pod súborom pásov $\nu(\text{C}=\text{O})$ a znižovanie pásov $\nu(\text{CH})$ pri $2951, 2918, 2849\text{ cm}^{-1}$. Tieto zmeny nasvedčujú o degradácii spojiva, hromadenie olovnatých karboxylátov však nepozorujeme.

Po 168 hodinách urýchleného starnutia pozorujeme ďalší nárast pásu $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, kedy sa maximum ďalej posúva na hodnotu 1617 cm^{-1} . Nárast pásu pri 1650 cm^{-1} napovedá o možnosti formovania $\nu(\text{C}=\text{O})$ zapojeného do konjugovaného systému dvojných väzieb, čo poukazuje na oxidatívny charakter prebiehajúcich reakcií. Táto skutočnosť je v dobrej zhode s referenčnou literatúrou (Bonaduce I. et al. 2012).



Obr. 1: FTIR spektrum vzorky C (nenadubovaný vzorek) s jednou vrstvou pred starnutím (čierna prerušovaná čiara) a po 168 h. starnutia (červená prerušovaná čiara) a dvoma vrstvami bielymi pred starnutím (čierna plná čiara) a po 168 hodinách starnutia (červená plná čiara).

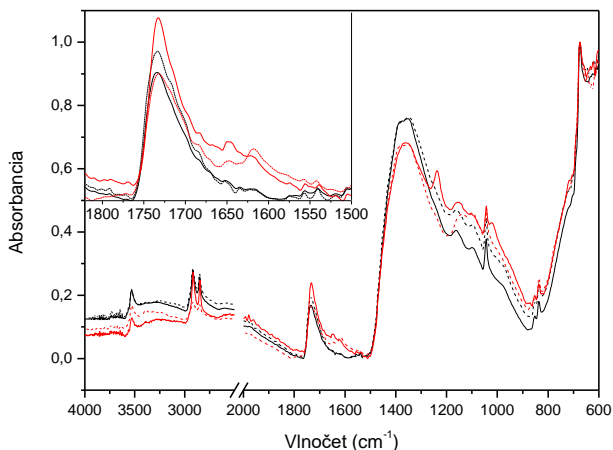
2.3. Svetelné starnutie dublovaných vzoriek

Vzorky dublované na nové plátno pomocou syntetického adhezíva BEVA 371 boli podrobené urýchlenému starnutiu za rovnakých podmienok ako vzorky bez dubláže. Zmeny, ktoré sme mali možnosť pozorovať majú rovnaký trend ako zmeny na nedublovaných vzorkách, líšia sa však intenzitou. Po 24 hodinách urýchleného starnutia (Obr. 5) rovnako pozorujeme pokles plochy pod súborom pásov $\nu(\text{C}=\text{O})$ v oblasti

1800 – 1670 cm^{-1} a nárast pásu centrovaneho pri 1616, 1634, 1647 a 1652 cm^{-1} (atribúcia pásov je popísaná vyššie). Pozorujeme tiež mierny nárast plochy pod pásmi olovnatých karboxylátov pri 1550 a 1515 cm^{-1} , po 24 hodinách urýchleného starnutia je však táto zmena len malá. Podobne ako u nedublovaných vzoriek pozorujeme pokles $\nu_4(\text{CO}_3)$.

Po 72 hodinách urýchleného starnutia (Obr. 6) pozorujeme ďalší nárast pásu pri 1617 cm^{-1} a formuje sa rameno pásu pri 1572 cm^{-1} . Rovnako evidujeme i znižovanie plochy pod súborom pásov $\nu(\text{C}=\text{O})$ a znižovanie pásov $\nu(\text{CH})$ pri 2951, 2918, 2849 cm^{-1} . Tieto zmeny nasvedčujú o degradácii spojiva, u pásov olovnatých karboxylátov sme zaznamenali opäť mierny nárast po prepočte na výšku i plochu oboch pásov. Novým prvkom je formovanie pásov pri 1773 a 1788 cm^{-1} , v tejto oblasti nachádzame $\nu(\text{C}=\text{O})$ laktónov, anhydridov a $\nu_s(-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-)$ skupín (van der Weerd et al.). Tieto zmeny u nedublovaných vzoriek nepozorujeme.

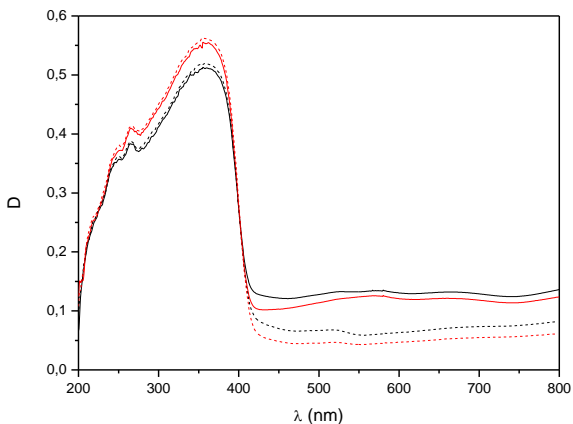
Po 168 hodinách urýchleného starnutia (Obr. 7, 8) pozorujeme ďalší nárast pásov pri 1616, 1634, 1647 a 1652 cm^{-1} , ktoré spájame s hromadením oxidačných produktov ($\nu(\text{C}=\text{O})$ aldehydov, ketónov, $\nu(\text{C}=\text{O})$ zapojené do konjugovaného systému dvojných väzieb).



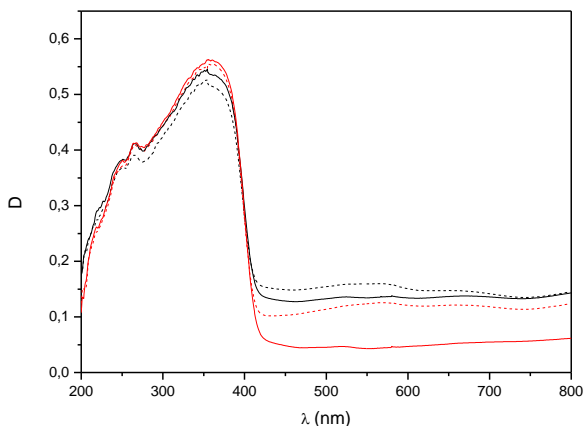
Obr. 2: FTIR spektrum vzorky E (dublovaná vzorka) s jednou vrstvou pred starnutím (čierna prerušovaná čiara) a po 168 h. starnutia (červená prerušovaná čiara) a dvoma vrstvami bieloby pred starnutím (čierna plná čiara) a po 168 hodinách starnutia (červená plná čiara).

3. UV-Vis spektroskopia

Po 168 hodinách urýchleného starnutia pozorujeme u dublovaných i nedublovaných vzoriek rovnaký trend zmien – pozorujeme nárast pásu pri 359 nm. V oblasti 400 – 800 nm pozorujeme celkový pokles denzity.



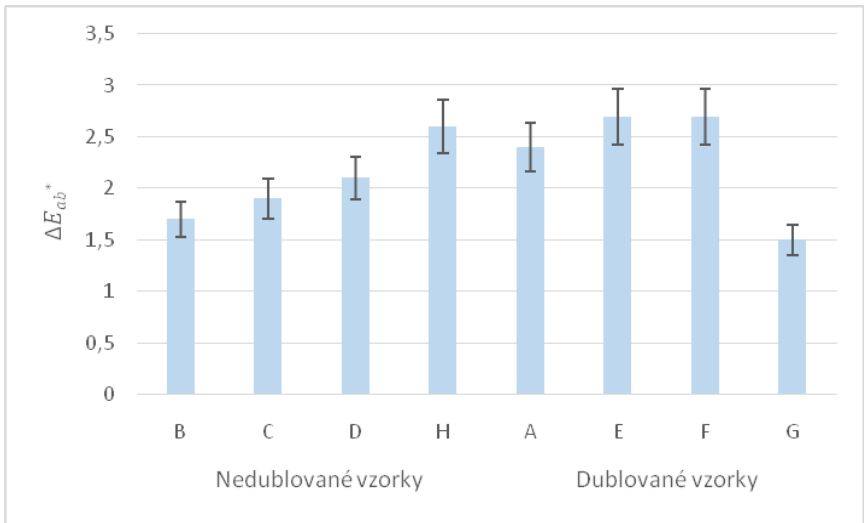
Obr. 3: UV-Vis spektrum vzorky C s jednou vrstvou pred starnutím (čierna prerušovaná čiara) a po 168 h. starnutia (červená prerušovaná čiara) a dvoma vrstvami bieloby pred starnutím (čierna plná čiara) a po starnutí (červená plná čiara).



Obr. 4: UV-Vis spektrum vzorky E s jednou vrstvou pred starnutím (čierna prerušovaná čiara) a po 168 h. starnutia (červená prerušovaná čiara) a dvoma vrstvami bieloby pred starnutím (čierna plná čiara) a po starnutí (červená plná čiara).

4. Kolorimetria

Po ukončení urýchleného starnutia boli vyjadrené hodnoty celkovej farebnej diferencie podľa ΔE 2000. Výsledky sú zhrnuté na Obr.5. Hodnoty odchýlok pre dublonované a nedublonované vzorky sa štatisticky významne nelíšia a vo všeobecnosti neprekračujú hodnotu vnímateľnej farebnej zmeny.



Obr. 5: Hodnoty ΔE_{ab}^* po ukončení urýchleného starnutia (chybové úsečky – 10 % chyba merania).

5. Záver

Môžeme konštatovať, že u vzoriek dublovaných pomocou adhezíva Beva pozorujeme v študovanom časovom intervale v FTIR spektrách podobný trend zmien ako u vzoriek nedublovaných, zmeny sú však takmer bez výnimky výraznejšie (čo možno vyjadriť semikvitatívne nárastmi plôch pod pásmi pri 1616, 1634, 1647 a 1652 cm^{-1} , ktoré spájame s hromadením oxidačných produktov). U dublovaných vzoriek tiež pozorujeme vznik pásov pri 1770 a 1780 cm^{-1} , u nedublovaných nie je tento jav významný.

Z hľadiska zmeny optických vlastností nepozorujeme medzi dublovanými a nedublovanými vzorkami rozdielny priebeh, po 168 hodinách urýchleného starnutia pozorujeme nárast pásu pri 359 nm, v oblasti 400 – 800 nm celkový pokles denzity.

Po ukončení urýchleného starnutia dosahovali hodnoty celkových farbových odchýlok ΔE_{ab}^* vzoriek dublovaných aj nedublovaných, hodnoty na hranici vnímateľnej farebnej zmeny. Hodnoty ΔE_{ab}^* dublovaných vzoriek nie sú vyššie ako u nedublovaných vzoriek – môžeme konštatovať, že v študovanom časovom horizonte (168 hodín svetelného starnutia) nemá dublovanie vplyv na farbové vlastnosti vzoriek.

Podakovanie

Veľká vďaka patrí Mgr.art. Zuzane Machatovej, PhD. za jej nadšenie pre danú tému a hlavný výskum. A rovnako ďakujeme Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémie ÚPSP PCHPT STU v Bratislave za možnosť uskutočniť merania.

6. Literatúra

1. Bonaduce I. et al. 2012. New Insights into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Qualitative and Quantitative Analytical Study. PLoS One 2012 7 (11): e49333. doi: 10.1371/journal.pone.0049333
2. Catalano J. et al. 2014. Coordination geometry of lead carboxylates – spectroscopic and crystallographic evidence. Dalton Transactions. DOI: 10.1039/c4dt03075c
3. CENNINO, CENNINI. Kniha umění středověku. Praha: nakladatelství Vladimír Žikeš, 1946.
4. Knut Nicolaus: The Restoration of Paintings, Konemann, 1999.
5. PETR, FRANTIŠEK. Malířské techniky. Praha: nakladatelství Jan Štenc, 1926.
6. Van der Weerd J. et al. 2005. FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil. Studies in Conservation, Volume 50, p.3 – 22

Problematika čistenia pergamenu laserom a mikropieskovačkou a ich kritické zhodnotenie

Issues Associated with Laser and Micro Sandblasting Parchment Cleaning and their Critical Evaluation

Radka Benžová

Univerzitná knižnica v Bratislave, Michalská 1, 814 17 Bratislava,
radka.benzova@ulib.sk

Abstrakt: Príspevok vychádza z mojej diplomovej práce z roku 2017 na Fakulte restaurování Univerzity Pardubice v Litomyšli (FR UPCE). Pre porovnanie metód boli pripravené vzorky historického i nového pergamenu, písacieho i väzobného. Vzorky nového pergamenu boli umelo znečistené prachom získaným v depozitári SOA Svitavy so sídlom v Litomyšli, alebo pigmentom lampová čerň. Pri čistení laserom boli využité dve nastavenia vlnových dĺžok 532 nm a 1064 nm. V rámci tryskania mikropieskovačkou sme porovnávali dva druhy abrazíva, konkrétne sklenená balotina a pomleté škrupiny vlašských orechov. Po aplikácii čistenia boli vzorky podrobené analýze technológiu SEM (skúmané boli zmeny v morfológii povrchu pergamenu), ďalej snímaniu pomocou 3D mikroskopu (zmena drsnosti materiálu), prebehlo tiež meranie teploty zmrštenia a zmien koherencie vlákien pergamenu pri vzorkách historického pergamenu a meranie zmien farebnosti vzoriek. Na základe výsledkov sú obe metódy za určitých podmienok použiteľné na reálnych objektoch. Pre získanie informácie o dlhodobom dopade takéhoto čistenia na pergamenové objekty je však potrebný ďalší výskum zahrňujúci umelé starnutie vzoriek.

Kľúčové slová: pergamen, čistenie, reštaurovanie, konzervovanie, laser, mikropieskovačka, abrazívne čistenie

Abstract: This contribution is based on diploma thesis written in 2017 in Litomyšl at the Faculty of Restoration, University of Pardubice (FR UPCE). For comparison of cleaning methods, samples of historical and new parchment were prepared, including parchment for binding and parchment for writing purposes. Samples of new parchment were artificially contaminated with dust from the depositary of SOA Svitavy located in Litomyšl or with a lampblack pigment. Two settings of wavelengths were used throughout the laser cleaning, 532 nm and 1064 nm. Within the micro sandblasting cleaning, two abrasives were compared, ground nut shells and glass beads. All the samples were analysed after the cleaning. Analyses were performed by SEM technology (changes in morphology of the surface), 3D microscope scanning (changes of roughness of the material) and color measurement. The shrinkage temperature measurement and changes in the coherence of collagen fibers of the

historical parchment samples were also included. Based on results, both methods are applicable to real objects under certain conditions. The information about long-term impact of parchment cleaning requires further research including artificial aging of samples.

Keywords: parchment, cleaning, restoration, conservation, laser, micro sandblasting, abrasive cleaning

1. Úvod

Témou príspevku je porovnanie dvoch vybraných metód čistenia pergamenu, resp. overenie šetrnosti, alebo naopak deštruktívnosti týchto metód. Konkrétne ide o čistenie laserom a tryskanie pomocou mikropieskovačky. Napriek tomu, že ani jedna z uvedených techník nie je na poli reštaurovania novinkou, ich využitie v rámci čistenia pergamenu je v súčasnosti stále ešte v štádiu vývoja a vyžaduje ďalšie prehlbovanie a upresňovanie.

V prípade laseru boli pre výskum zvolené dve nastavenia hodnôt vlnových dĺžok, ktorých účinky boli porovnané. Ide o vlnové dĺžky 532 nm a 1064 nm a pri ich voľbe som vychádzala z rešerše výskumov zameraných na čistenie pergamenu laserom. V rámci čistenia mikropieskovačkou boli zvolené dva testované druhy abrazíva, a to sklenená balotina a mleté orechové škrupiny.

Pre testovanie účinkov čistenia boli pripravené vzorky nového i historického pergamenu. Hlavným dôvodom zahrnutia vzoriek nového pergamenu ako materiálu k výskumu bola možnosť definovania charakteru a množstva nečistoty. Rovnakou mierou boli zastúpené vzorky písacieho aj väzobného pergamenu.

Rozdiely medzi vzorkami pred a po čistení boli skúmané z hľadiska zmeny farebnosti (kolorimetrom), zmien v štruktúre (SEM), zmien morfológie povrchu (3D mikroskopia) a vplyvu na mechanické vlastnosti materiálu (teplota zmrštenia kolagénových vlákien).

2. Príprava vzoriek

Pre prípravu vzoriek nového pergamenu bol použitý pergamen zhotovený študentmi FR UPCE. Išlo o kozí pergamen, ktorého jedna časť bola opracovaná tak, aby imitovala písací pergamen (tzn. z mäsovej strany) a druhá naopak väzbový (opracovávaná z lícovej strany). Pre imitáciu znečistenia boli pri vzorkách nového pergamenu zvolené dva druhy „nečistoty“, a to prach získaný pomocou múzejníckeho vysávača z priestorov depozitára SOA Svitavy so sídlom v Litomyšli a pigment lampová čerň. Nečistota bola do povrchu vzoriek vnášaná vtieraním prstom v latexových rukaviciach.

Vzorky historického pergamenu boli pripravené narezaním originálneho historického materiálu. Väzbový pergamen pochádzal z pokryvu knižnej väzby z fondu Vedecké knihovny v Olomouci. Menšie kusy písacieho pergamenu obsahujúce rukopisný text pochádzali zo zbierok Národného múzea v Prahe a od súkromného darcu.

Pergamen bol v rámci prípravy vzoriek narezaný na štvorčeky s rozmermi 5 x 5 cm. Pre každú techniku čistenia, resp. danú vlnovú dĺžku, či typ abrazíva a pre

každý typ pergamenu (v prípade nového pergamenu i pre každý typ znečistenia) bolo pripravených 5 vzoriek. Jedinou výnimkou boli vzorky historického písacieho pergamenu, kde bol vzhľadom na nedostatok historického materiálu počet vzoriek obmedzený na 3.

Všetky vzorky boli z rubovej strany označené a následne vložené do klimatizovanej komory na aklimatizáciu podľa ČSN ISO 187 (T 23 °C a RH 50 %). Vzhľadom nato, že norma ISO 187 je stanovená na základe predpokladu práce s papierom a nie s pergamenom, bola hodnota RH modifikovaná na 55 %.

Vzorky nového pergamenu boli pred a po nanesení „nečistoty“ vážené pomocou analytických váh. Na základe hmotnostného prírastku bol stanovený aritmetický priemer, teda priemerný hmotnostný prírastok u jednotlivých druhov vzoriek.

Za účelom zanesenia nečistoty hlbšie do štruktúry pergamenu boli vzorky opäť umiestnené do klimatizovanej komory, kde boli podrobené výkyvom RH. Proces prebiehal v prostredí so stálou teplotou 23 °C. Konkrétne išlo o 4 cykly vysokej RH (80 %) a 4 cykly nízkej RH (40 %) striedajúce sa vždy po uplynutí 24 hodín.

3. Analýza vzoriek pred čistením

Všetky vzorky boli nafotené pomocou digitálneho fotoaparátu Canon EOS 70D za použitia štúdiového osvetlenia so zábleskovými svetlami Digital Pro 500X. Vybraný detail jednotlivých vzoriek bol zdokumentovaný pomocou Stereomikroskopu Leica S6 D na Canon EOS 600D. Boli vyhotovené snímky v priamom a v bočnom svetle pri zväčšení 40x.

K meraniu farebnosti vzoriek bol použitý prenosný spektrofotometer CM – 2600d (Konica Minolta, Japonsko). Celková farebná diferenciacia ΔE^* bola určená pomocou farebného priestoru CIELab. Vyhodnotenie meraní farebnosti vzoriek vypracovala na Fakulte restaurování UPCE Ing. Alena Hurtová. Farebnosť vzoriek nového pergamenu po čistení laserom bola porovnaná so vzorkami bez zanesenej nečistoty a to pred i po ich „očistení“ laserom, v snahe získať informácie o priamom pôsobení laseru na materiál a prípadnej zmene jeho farebnosti. Vzorky boli merané v 2 bodoch a meranie bolo prevedené za stanovených podmienok, kedy svetelný zdroj D65 simuloval denné osvetlenie, uhol pozorovateľa bol 10 °, priemer meranej plochy bol 8 mm, išlo o sekvenciu troch snímok a meranie SCI (s leskom) a SCE (bez lesku). Vzhľadom na prítomné záznamové prostriedky, ktoré by mohli skresľovať namerané hodnoty, farebnosť vzoriek historického písacieho pergamenu nebola meraná. Kvôli možnosti porovnať farebnosť vzoriek neznečisteného nového pergamenu „čisteného“ laserom s farebnosťou po takomto „čistení“, bola meraná farebnosť i 4 takýchto vzoriek, konkrétne 2 vzoriek väzobného a 2 vzoriek písacieho pergamenu.

Vybrané vzorky boli snímané 3D mikroskopom HIROX RH-2000 pri zväčšení 500 x. Analýzu vykonala Mgr. Jitka Neoralová. Skúmaná bola drsnosť materiálu a povrchové zmeny po čistení. Výstupom boli 3D snímky reliéfu a 5 profilov materiálu. Na základe najvyšších vrcholov reliéfu a jeho najhlbších sediel boli zaznamenané priemerné číselné hodnoty drsnosti materiálu. V prípade vzoriek nového písacieho pergamenu prístroj vzhľadom na otvorenú štruktúru jeho povrchu nebol schopný vyhotoviť uspokojivú 3D snímku a profil reliéfu. Z tohto dôvodu a taktiež vzhľadom

k tomu, že k zmenám v reliéfe, resp. k zmenám v polohe vlákien dochádza aj pri bežnej manipulácii so vzorkami, bolo od ich snímania upustené.

Analýza technológiou SEM bola vykoná na FR UPCE Ing. Karolom Bayerom. K analýze bola využitá metóda skenovania rastrovacím elektrónovým mikroskopom s RTG energo-disperzívny analyzátorom (REM-EDX; Tescan MIRA s EDS - systémom Bruker Quantax); skúmané vzorky boli pred analýzou naprášené zlatom (vytvorenie vodivého povrchu), pre analýzu bol použitý detektor spätné odrazených elektrónov a detektor sekundárnych elektrónov. Vzorky vo veľkosti cca 2 x 2 mm boli odobraté z pravého horného rohu vzoriek pred čistením a následne po čistení z miesta čo možno najbližšieho miestu prvého odberu. Snahou bolo získať predstavu o prípadných zmenách morfológie povrchu materiálu pred a po čistení a o miere prípadného poškodenia spôsobeného čistením.

Vzorky kolagénových vlákien pre meranie teploty zmrštenia boli odobraté zo vzoriek historického pergamenu. Odobrané vzorky mali veľkosť cca 2 x 2 mm a miestom odberu bol ľavý horný roh. Primárne boli analýze podrobené vzorky čistené laserom, vzhľadom nato, že pri procese čistenia dochádza ku krátkodobému nárastu teploty, ktorý by teoreticky mohol degradačne pôsobiť na kolagénovú štruktúru materiálu. Analýzu vykonala Ing. Magda Součková.

4. Čistenie laserom

V rámci výskumu bol pre skúšky čistenia použitý laser Thunder Art s možnosťou nastavenia požadovanej hodnoty vlnovej dĺžky. Pre čistenie boli použité dve vlnové dĺžky, konkrétne 1064 nm a 532 nm. Dĺžka impulzu bola 6 ns, energetická hustota (S) pri 1064 nm: 0.407 J.cm^{-2} , energetická hustota (S) pri 532 nm: $0,375 \text{ J.cm}^{-2}$, frekvencia: 5 Hz a priemer lúča: 10 mm.

Vzorky boli čistené zo vzdialenosti cca 15 cm. Zvolená vzdialenosť sa po niekoľkých skúškach práce s prístrojom javila ako vyhovujúca z hľadiska dobrej kontrolovateľnosti procesu a pohodlnej manipulácie za predpokladu, že čistený objekt leží v horizontálnej polohe na stole, alebo inej ploche. Pre každé nastavenie vlnových dĺžok sme zvolili iné nastavenie energie, od čoho sa v závislosti na zvolenej vzdialenosti odvíjala výsledná energetická hustota. Pri voľbe nastavenia energie sme vychádzali z minimálnej nutnej hranice pre dosiahnutie viditeľného čistiaceho efektu. Čistená bola vždy horná polovica vzorky, pričom spodná (nevyčistená) polovica slúžila ako referenčná.

5. Abrázívne čistenie

Pre abrazívne čistenie bola použitá mikropieskovačka Renfert Basic Mobil. Pre čistenie boli zvolené dva druhy abrazív. Išlo o sklenenú balotinu a pomleté orechové škrupiny. Rovnako ako v prípade čistenia vzoriek laserom, bola vyčistená iba horná polovica vzoriek a spodná zostala nevyčistená, referenčná. Vzorky boli čistené z uhla cca 45° smerom sprava doľava z pozície operátora tak, aby odrazené abrazívum smerovalo mimo vyčistenú plochu. Vzdialenosť trysky od vzorky sa lišila v závislosti na zvolenom pracovnom tlaku. Pri nastavenom vyššom pracovnom tlaku tryska

zanechávala pri čistení z malej vzdialenosti nežiaduce pruhy na čistenom materiáli. Z tohto dôvodu bola pri nižšom tlaku (0,2 – 1 bar) tryska vzdialená od vzorky cca 0,5 cm, pri vyššom (2 – 4 bar) cca 2 cm. Vzhľadom na dostatočný počet vzoriek bola testovaná širšia škála nastavenia pracovného tlaku tak, aby bolo možné zhodnotiť najvyhovujúcejšie nastavenie pre všetky zastúpené typy pergamenu i nečistoty. Najnižšie testované nastavenie pracovného tlaku bolo 0,2 bar a najvyššie 3 bar. Pri čistení orechovými škrupinami sa spravidla používa vyšší pracovný tlak, preto sme ako najnižšie nastavenie použili 0,5 bar a ako najvyššie 4 bar.

6. Výsledky a diskusia

6.1. Čistenie laserom

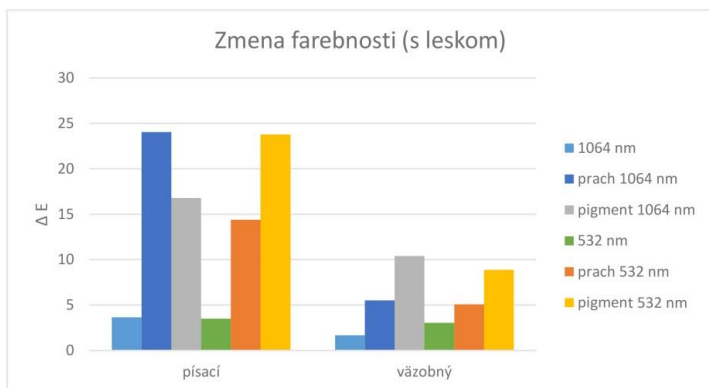
V prípade čistenia laserom sme pri oboch nastaveniach vlnových dĺžok zaznamenali už pri vizuálnom porovnaní vzoriek vysokú mieru vyčistenia so zachovaním textu na vzorkách historického písacieho pergamenu. K výraznej zmene smerom k takmer úplnému sčernaniu došlo v prípade červenej farebnej vrstvy. Medzi najzásadnejšie výhody metódy patrí vysoká účinnosť a zároveň šetrnosť v zmysle samokontrolovateľnosti čistenia, čo nám do istej miery môže zaručiť rovnomernosť čistenia v celej čistej ploche objektu.

Vykonané merania farebnosti pergamenu pred a po čistení porovnané v prípade nového pergamenu s nameranými hodnotami čistého pergamenu dokazujú, že posun vo farebnosti vzoriek čistených pri vlnovej dĺžke 1064 nm a 532 nm bol zanedbateľný. Na základe toho možno povedať, že vlnová dĺžka žiarenia laseru nemá významný vplyv na mieru vyčistenia. Zároveň došlo k minimálnemu posunu vo farebnosti čistých pergamenov pred a po „čistení“ laserom.

Analýza pomocou SEM potvrdila, že nie sú viditeľné rozdiely v mikroštruktúre pergamenu resp. čistením pomocou laseru v oboch vlnových dĺžkach nedochádzalo k poškodeniu vlákien. Zároveň však možno povedať, že i po aplikácii čistenia sa na povrchu nachádzalo určité množstvo nečistoty. Toto množstvo sa líšilo v závislosti na typ pergamenu a typ nečistoty. V prípade záznamu písaného atramentom sa mikroštruktúra povrchu pred a po čistení líšila len v minimálnej miere. Mikroštruktúra záznamu obsahujúceho červený pigment bola naopak po čistení zreteľne odlišná, zrná pigmentu boli obnažené a povrch farebnej vrstvy bol narušený. Vo farebnej vrstve bol pomocou REM-EDS (bodová prvková analýza) identifikovaný červený pigment rumelka (HgS). Po čistení nedošlo k zmene zloženia pigmentu, ale došlo s vysokou pravdepodobnosťou k zmene kryštalickej štruktúry v dôsledku tepelného namáhania povrchu farebnej vrstvy – zmena červeného cinnabaritu (trigonálna kryštalová sústava) na čierny metacinabarit (kubická kryštalová sústava).

Pri snímaní pomocou 3D mikroskopu sme okrem výsledkov v podobe 3D modelu získali číselné informácie o hodnotách základnej drsnosti a tiež priemerných hodnotách 10 najvyšších vrcholov a 10 najhlbších sediel drsnosti (Rzjis [μm]). Z týchto hodnôt bol pre každú snímanú vzorku vyhotovený aritmetický priemer pred a po čistení. Zmena drsnosti povrchu vzoriek pred a po čistení laserom nebola definovateľná žiadnym vzorcom. Pri niektorých vzorkách došlo k posunu hodnôt smerom hore, pri

iných naopak dole, pričom rozdiely v miere posunu týchto hodnôt variujú. Nedá sa preto jednoznačne tvrdiť, či pri čistení dochádza k úbytku hmoty pergamenu, alebo len zanesenej nečistoty. Pri zvýšení drsnosti povrchu vzoriek môže byť príčinou odstránenie nečistoty zo zahĺbených miest. Naopak pri znížení jeho drsnosti mohlo dôjsť k odstráneniu nečistoty z vyvýšených miest.



Obr. 1: Graf zobrazujúci zmenu farebnosti po aplikácii rôznych metód čistenia.
Autor: Ing. Alena Hurtová

Merania teploty zmrštenia kolagénových vlákien zaznamenali len zanedbateľnú zmenu tejto teploty a teda minimálny vplyv laserového čistenia na mechanické vlastnosti materiálu v oboch skúmaných vlnových dĺžkach. Teplota zmrštenia vzorky LI1 pred čistením bola 51,1 °C a po čistení pri 1064 nm 50,0 °C. Teplota zmrštenia vzorky LII1 pred čistením bola 50,5 °C a po čistení pri 532 nm 49,4 °C. Okrem merania teploty zmrštenia bola vykonaná i analýza koherencie vlákien vzoriek pergamenu. Rozstrapkanie vlákien i väčšie množstvo jemných častíc bolo v prípade oboch vlnových dĺžok pozorované vo väčšej miere u vzoriek po čistení ako u vzoriek pred čistením.

Tab. 1: Zmena drsnosti vzoriek pergamenu čisteného laserom.

Historický väzbový pergamen		
vzorka	pred čistením [μm]	po čistení [μm]
LI1	4,46	7,46
LII1	6,52	7,2
Historický písací pergamen		
vzorka	pred čistením [μm]	po čistení [μm]
LI1	10,74	10,28
LII1	25,72	14,64

Tab. 1: pokračovanie

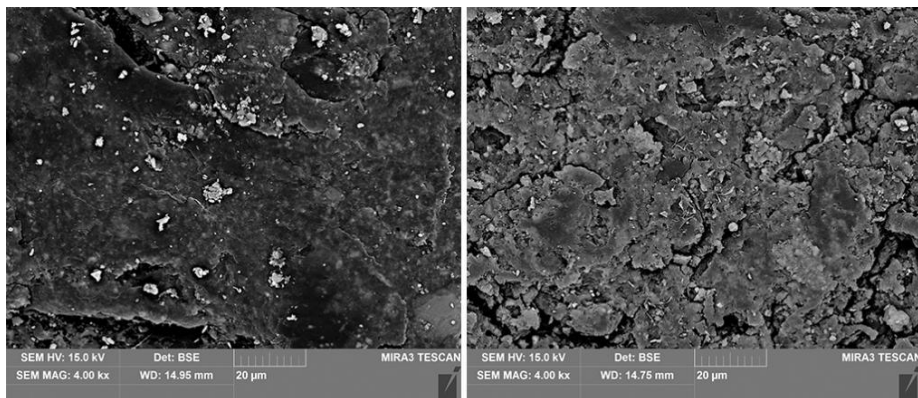
Nový väzbový pergamen znečistený prachom		
vzorka	pred čistením [µm]	po čistení [µm]
Llp1	16,96	11,56
Lllp1	12,88	14,16
Nový väzbový pergamen znečistený pigmentom		
vzorka	pred čistením [µm]	po čistení [µm]
Lls1	7,96	5,54
Llls1	3,06	15,08



Obr. 1: Vzorka historického písacieho pergamentu čisteného laserom pri nastavení vlnovej dĺžky 1064 nm (vľavo pred čistením, vpravo po čistení).
Autor snímok: MgA. Radka Benžová



Obr. 2: Vzorka historického väzobného pergamentu čisteného laserom pri nastavení vlnovej dĺžky 1064 nm (vľavo pred čistením, vpravo po čistení).
Autor snímok: MgA. Radka Benžová



Obr. 3: SEM snímky vzorky historického písacieho pergamenu čisteného laserom pri vlnovej dĺžke 532 nm (vľavo pred čistením, vpravo po čistení).
Autor snímok: Ing. Karol Bayer

6.2. Abrázívne čistenie

Čistenie mikropieskovačkou taktiež prinieslo uspokojivé výsledky. Na základe vizuálneho porovnania možno odporúčať použitie nižšieho pracovného tlaku (0,2 – 0,5 bar) v snahe predísť prečisteniu (odstráneniu patiny), alebo prílišnému otvoreniu povrchu materiálu. Ako mierne účinnejšie (avšak zároveň deštruktívnejšie v kontexte zachovania patiny) sa javí abrazívum orechové škrupiny. V prípade prítomnosti záznamových prostriedkov môže dôjsť k ich čiastočnému narušeniu prúdom abrazíva.

Výsledky merania farebnosti vzoriek pred a po čistení poukazujú na individuálne posuny vo farebnosti jednotlivých druhov vzoriek v závislosti na pracovnom tlaku použitom pri čistení. Farebná zmena (vyčistenie) rástla so zvyšujúcim sa nastavením pracovného tlaku mikropieskovačky.

Skenovanie pomocou technológie SEM preukázalo, že mikroabrazívne čistenie nového a historického väzobného pergamenu nemá vplyv na zmeny v mikroštruktúre jeho povrchu. V prípade historického písacieho pergamenu čistenie spôsobilo mechanické narušenie kompaktného povrchu, tzn. povrch je otvorenejší, ani tu však nedošlo k poškodeniu vlákien na povrchu. Medzi použitými abrazívami nebol v prípade žiadnej skúmanej vzorky výraznejší rozdiel. V prípade všetkých vzoriek sa po aplikácii čistenia na povrchu nachádzalo určité množstvo nečistoty a zrn abrazíva. Toto množstvo sa líšilo v závislosti na type pergamenu a type nečistoty.

Analýza skenovaním 3D mikroskopom a taktiež meranie teploty zmrštenia kolagénových vlákien potvrdila u vzoriek čistených mikropieskovačkou tie isté zistenia ako v prípade vzoriek čistených laserom.

Tab. 2: Zmena drsnosti vzoriek pergamenu čisteného mikropieskovačkou.

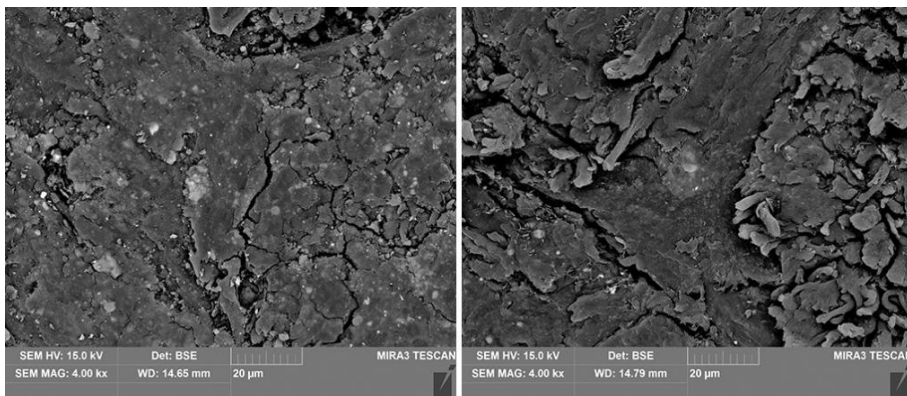
Historický väzobný pergamen		
vzorka	pred čistením [μm]	po čistení [μm]
MI1	9,72	15,28
MII1	2,48	8,52
Historický písací pergamen		
vzorka	pred čistením [μm]	po čistení [μm]
MI1	10,22	16,02
MII1	14,68	13,98
Nový väzobný pergamen znečistený prachom		
vzorka	pred čistením [μm]	po čistení [μm]
Mlp1	4,46	5,9
Mllp1	11,7	11,66
Nový väzobný pergamen znečistený pigmentom		
vzorka	pred čistením [μm]	po čistení [μm]
Mls1	8,88	6,58
Mlls1	2,04	10,26



Obr. 4: Vzorka historického písacieho pergamenu čisteného mikropieskovačkou s použitím sklenenej balotiny ako abrazíva, pracovný tlak 1 bar (vľavo pred čistením, vpravo po čistení). Autor snímok: MgA. Radka Benžová



Obr. 5: Vzorka historického väzobného pergamentu čisteného mikropieskovačkou s použitím orechových škrupín ako abrazíva, pracovný tlak 0,5 bar (vľavo pred čistením, vpravo po čistení). Autor snímok: MgA. Radka Benžová



Obr. 6: SEM snímky vzorky historického väzobného pergamentu čisteného mikropieskovačkou s použitím orechových škrupín ako abrazíva, pracovný tlak 0,5 bar (vľavo pred čistením, vpravo po čistení). Autor snímok: Ing. Karol Bayer

7. Záver

Po zhrnutí výsledkov analýz možno povedať, že obe metódy sú za určitých podmienok použiteľné na reálnych objektoch. Napríklad je nevhodné a neprijateľné použitie laserového čistenia v prípade iluminovaných pergamenov, či aplikácia abrazívneho čistenia pri vysokom nastavení pracovného tlaku, resp. nízkej vzdialenosti od čistenej plochy. Pri oboch metódach čistenia platí, že čím je čistený povrch otvorenejší, tým intenzívnejšie čistenie je potrebné aplikovať pre dosiahnutie uspokojivého výsledku. Pri hrubom nánose nečistoty odporúčam predčistenie povrchu mechanicky, napríklad skalpelom, aby nedochádzalo k opätovnej kontaminácii vyčistených plôch.

Pri výbere metódy čistenia je potrebné brať ohľad na stav objektu a rovnako i na nutnosť vykonania samotného čistenia. Vo všetkých prípadoch odporúčam pred čistením otestovanie metód napr. na skrytom mieste. Považujem za dôležité zdôrazniť, že vo výskume nebolo zahrnuté umelé starnutie vzoriek.

PodĎakovanie

Za vedenie práce a pomoc ďakujem Mgr. BcA. Radomírovi Slovikovi, Ing. Martine Ohlídalovej Ph.D., Mgr. art. Jakubovi Ďoubalovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Kmoškovi, Ing. Alene Hurtovej, Ing. Karolovi Bayerovi, Mgr. Jitke Neoralovej, Ing. Magde Součkovej a RNDr. Ludmile Maškovej, Ph.D.

8. Literatúra

1. BENŽOVÁ, Radka: Problematika čistenia pergamentu, Možnosti čistenia laserom a mikropieskovačkou a ich kritické zhodnotenie, diplomová práca Litomyšl: Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, 2017. Vedúci práce: Mgr. BcA. Radomír Slovik. Dostupné <https://dk.upce.cz/handle/10195/69655>

Urýchlené starnutie včelieho vosku a jeho význam z hľadiska ceroplastiky

Accelerated Ageing of Beeswax and its Importance in Order to Ceroplastics

Katarína Čížová¹, Katarína Vizárová¹, Anna Vykydalová³, Milena Reháková², Zuzana Cibulková³, Peter Šimon³

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
Katie.cizova@gmail.com

¹Oddelenie dreva, celulózy a papiera

²Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie

³Oddelenie fyzikálnej chémie

Abstrakt: Ceroplastika, výtvarná technika modelovania alebo odlievania voskom, je spájaná s obdobím renesancie, kde sochári robili z tohto materiálu sochy, busty, reliéfy. Neskôr sa vyskytujú od 18. storočia až do začiatku 19. storočia. Anatomické preparáty z vosku sa začali formovať už v 17. storočí a používajú sa dodnes [1]. Napriek tomu, že včelí vosk sa považuje za stabilný materiál, aj tieto objekty podliehajú postupne degradácii a menia svoje vlastnosti. V príspevku sú diskutované výsledky štúdia degradácie modelových vzoriek včelieho vosku z hľadiska pôsobenia rôznych faktorov urýchleného starnutia. Nové poznatky budú podkladom pre zabezpečenie účinnej ochrany reálnych artefaktov.

Kľúčové slová: Ceroplastika, včelí vosk, urýchlené starnutie, modelovanie voskom

Abstract: Ceroplastic is the art of wax modelling or casting process. It is connected with Renaissance, where sculptors made up wax figures, busts and reliefs. Later, they occur from the 18th century until the early 19th century. The anatomical models spread throughout Europe in the late 17th century and are used until today. However, beeswax is a stable material, beeswax pieces of art are degraded during the time. Their properties are changing, too. The aim of this study is to discuss results of research of model beeswax degradation. Samples are exposed to different accelerated ageing factors. Results will be the background for ensuring effective protection of real artifacts.

Keywords: Ceroplastic, beeswax, accelerated ageing, wax modeling

1. Úvod – Ceroplastika

Vosk je poddajná látka, ktorá sa od staroveku používala na rôzne účely Egyptanmi, Grékmi a Rimanmi a dodnes je dôležitým materiálom [2,3].

Ceroplastika je výtvarná technika modelovania s farebnými alebo nefarebnými, prípadne iba povrchovo prifarbovanými voskami. Od predkresťanskej doby až do dnešného dňa sa vosk používal na tvorbu ceroplastiky svetského ale aj sakrálneho (votívne umenie) charakteru [1]. Umenie modelovania vosku bolo známe už v antike a slúžilo k zhotovovaniu kópií umeleckých diel. Vo Florencii od 13. do 17. storočia vytvorilo votívne umenie skutočný priemysel. Podobizne šľachticov vo forme figurín v životnej veľkosti, tvorené z farebného vosku, oblečené do ich odevu a následne ponúknuté cirkvi ako akt oddanosti, (lat. ex voto), tzv. "bo' ti", boli prítomné takmer vo všetkých cirkvách vo Florencii. Ako príklad sa uvádza kostol Santissima Annunziata, kde sa stali hlavnou črtou a zmenili svätyňu na obrovské múzeum voskových figurín všetkých typov, vrátane častí tela aj celých postáv. Celé sa to skončilo v roku 1786, keď na základe reformy Leopolda II. boli odstránené z kotelov [2].

S príchodom neoklasicizmu sa začala zdať realistická povaha voskových modelov odpudivá a čas umeleckých ceroplastov sa pomaly vytrácal. Z umeleckého hľadiska ceroplastika prakticky zmizla v 19. storočí, prežívala len v menšom rozsahu votívnych malieb, voskových bábik a voskových figurín v životnej veľkosti (dodnes pretrvávajú v zbierkach Madame Tussauds v Londýne). Tieto figuríny sú vyrábané zo zmesi troch dielov včelích voskov a jedného dielu tvrdšieho vosku.

Na rozdiel od tohto, v 18. storočí sa rozšírilo využitie modelovania vosku na didaktické a vedecké účely pri štúdiu normálnej a patologickej anatómie, pôrodníctva, zoológie a botaniky v celej Európe [2].

Ceroplastické modely sa často vyznačovali kombinovaním rôznych prírodných materiálov (vlasý, zuby, drevo, sklo a iné), s cieľom dosiahnuť čo najvernejšiu podobu k reálnej predlohe.

Ceroplastika bola významnou umeleckou disciplínou aj v Čechách, hlavne na dvore Rudolfa II. Voskové sošky svätých z obdobia baroka boli väčšinou kombinované s inými materiálmi. Najznámejšou je soška Pražského Jezuliatka, datovaná do 16. storočia, pôvodom zo Španielska. V 18. storočí bolo vytvorených v Prahe viacero portrétov popredných osobností z vosku.

Na území Slovenska prispeli k rozšíreniu votívnych predmetov v 19. storočí kláštorne dielne, ktoré vyrábali a predávali votívne obrazy a sošky svätcov z vosku. Rozvoj votívnych obrazov maľovaných na skle ako špecifikum ľudového umenia stredoslovenskej banskej oblasti silne ovplyvnil kult Panny Márie a svätých. Okrem kostolov a pútnických miest ukladali veriaci votívne predmety aj na domáce oltáre [3].

V depozitári Slovenského Národného múzea – múzea Červený Kameň bola v roku 2011 objavená vosková figurína, podľa bádania historika ide o figurínu Panny Márie (Tab. 1). Ide o silne poškodenú, honosne odetú sediacu ženskú postavu. Figurína sa datuje do druhej polovice devätnásteho storočia a šaty do konca osemnásteho storočia. Na viacerých fórach boli prezentované výsledky analýz z tejto sochy. Medzitým bola aj impulzom detailného štúdia degradácie včelích voskov s cieľom navrhnuť modelové systémy ich urýchleného starnutia. História sochy je spracovaná v článku publikovanom v zborníku ACTA ARTIS ACADEMICA 2017 [4].

Tab. 1: Slovenská ceroplastika – socha Panny Márie.

	<p>Názov predmetu : Vosková figurína/socha – Panna Mária Autor/dielňa: neznámy Proveniencia: neznáma Datovanie: figurína II.pol.19.st., šat koniec 18.st. Rozmery: 128x57x43 cm Materiál: zmiešaný Majiteľ: SNM – Múzeum Červený Kameň Prírastkové číslo: SNM-MČK, S-145 Spôsob získania: v októbri 1950 skonfiškovaný Národnou kultúrnou komisiou v kláštore rehole sv. Uršule v Trnave Kurátor: Mgr. Jozef Tihanyi</p>
---	--

2. Starnutie a degradácia včelích voskov


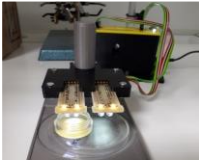
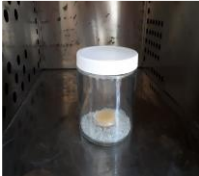
Je veľa druhov voskov a každý z nich má iné fyzikálne vlastnosti, ako farbu, lepkaosť, tvrdosť a flexibilitu. Tieto vlastnosti pomohli vosku, aby sa stal vyhľadávaným materiálom na reštaurovanie a konzervovanie už od staroveku [5]. Vosky používané v umeleckej praxi, sú často veľmi zložitú zmes s komplikovanou chemickou štruktúrou zahŕňajúcou nasýtené a nenasýtené n-alkány, dlhoreťazcové voskové monoestery, diestery, hydroxyestery, masťné kyseliny a veľa ďalších zložiek v malom množstve, ako sú flavonoidy. Počas prirodzeného starnutia voskov sa uplatňujú mechanizmy degradácie, ako sú hydrolýza a oxidácia, samozrejme v závislosti od vonkajších podmienok [6,7]. Oxidačná degradácia môže byť spôsobená výkyvmi teplôt a vystavením slnečnému žiareniu, obzvlášť UV, čo môže stačiť k zmene vlastností materiálu. Vznikom degradačných produktov oxidácie sa zvýši počet karboxylových skupín vo včelom vosku. Tvorba alkoholov a prítomnosť kyseliny palmitovej a stearovej dokazuje, že dochádza k čiastočnej hydrolýze esterov včelích voskov. Počas prirodzeného starnutia sa postupne znižuje "nenасыtenosť" včelieho vosku. Nejde o oxidáciu ani hydrolýzu ale o ochudobnenie včelieho vosku o nenasýtené zlúčeniny. Proces znižovania množstva dvojitych väzieb vo včelom vosku je počas starnutia plynulý. Tým sa stáva, že starý vosk má pomerne vyššiu teplotu topenia a krehkosť. K degradačným produktom vo včelom vosku patria aj n-alkány ($C_{21} - C_{33}$), ktorých obsah sa mení počas starnutia. Sublimačným procesom nastáva odbúranie alkánov v období prirodzeného starnutia. Degradácia lipidov je pre včelí vosk tiež charakteristická. V porovnaní s rastlinnými olejmi a živočíšnymi tukmi je táto degradácia pomalšia [8].

Vonkajšími prejavmi degradačných zmien sú krehnutie, tvrdnutie, zmena farby, zmena rozpustnosti, vysychanie vosku a vznik mikrotrhlín [9,10].

3. Modelové systémy urýchleného starnutia včelích voskov

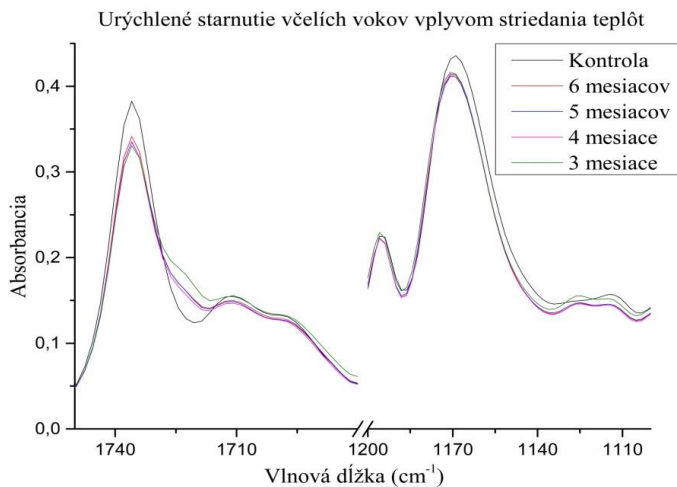
V predchádzajúcom experimente sme sa zamerali na štúdium prirodzene zostarnej vzorky včelieho vosku odobratej z nohy sochy Panny Márie, ktorá bola počas svojej histórie vystavená extrémnym podmienkam. Cieľom bolo zistiť degradačné produkty. Vzorky boli skúmané pomocou FTIR spektroskopie, Py – GC/MS analýzy a stanovenia termooxidačnej stability prostredníctvom DSC analýzy. V tejto štúdií boli detailne popísané degradačné zmeny. Článok demonštruje úspešné prepojenie vybraných metód analýzy a poukazuje na degradačné zmeny v rôznych vrstvách voskovej nohy [4,11]. Na základe týchto výsledkov sa zvolili nasledovné druhy urýchleného starnutia. Poňali sme vosk ako komplexný materiál, pretože všetky zložky sa navzájom ovplyvňujú a starnutie jednotlivých zložiek osobitne by sa mohlo inak správať ako keď je materiál vnímaný ako celok.

Tab. 2: Modelové systémy.

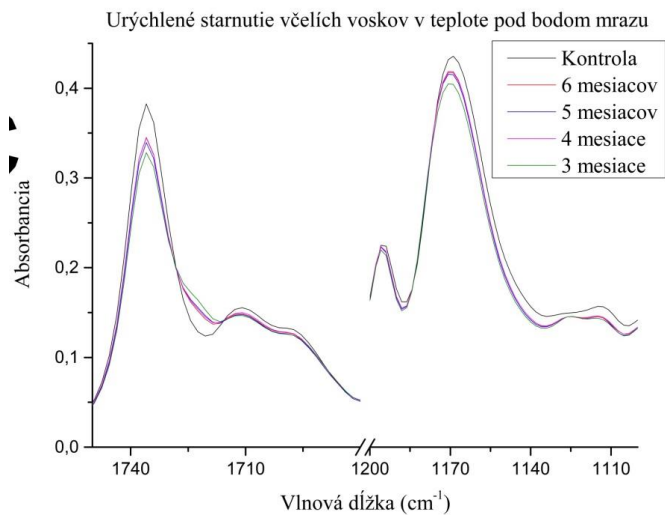
Druh urýchleného starnutia	Podmienky	Obrazová dokumentácia
Tepelné	Čas: 3, 4, 5, 6 mesiacov <ul style="list-style-type: none">• striedanie teplôt• teploty pod bod mrazu	
Svetelné (Osvitový fotoreaktor)	Čas expozície: 9, 24, 50 hodín Vlnová dĺžka: 365 nm Vzdialenosť vzorky od svetelného zdroja: 1,5 cm	
V znečistenej atmosfére	Čas: 1, 3, 5 dní Teplota: 50°C Plyn: NOx v hermeticky uzavretej nádobe	

4. Výsledky a diskusia

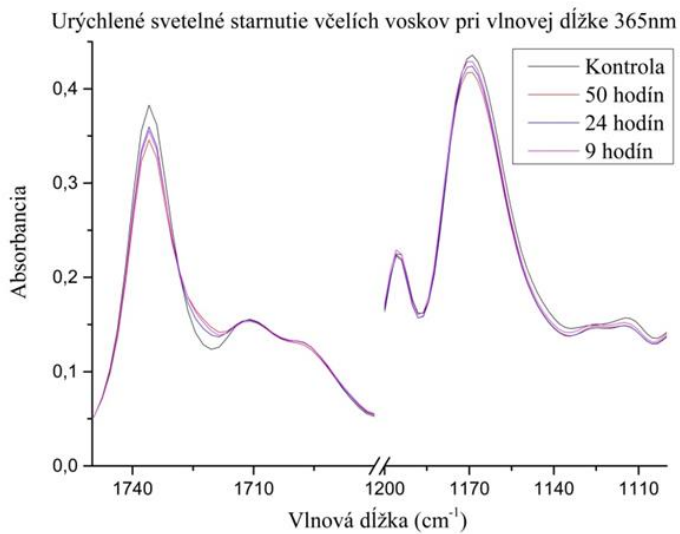
Výsledky FTIR analýzy ukázali, že už pri trojmesačnom starnutí pozorujeme zmeny v zastúpení karboxylových kyselín a esterov. Sledujeme pokles týchto zlúčenín vo všetkých modeloch urýchleného starnutia (obr. 1 – 4). Pri starnutí 3 až 6 mesiacov už nie sú viditeľné také veľké rozdiely v jednotlivých spektrách. Opäť sa potvrdzuje, že včelí vosk je veľmi stabilný materiál a pre ďalší experiment je potrebné predĺžiť časy urýchleného starnutia aby boli zmeny lepšie pozorovateľné.



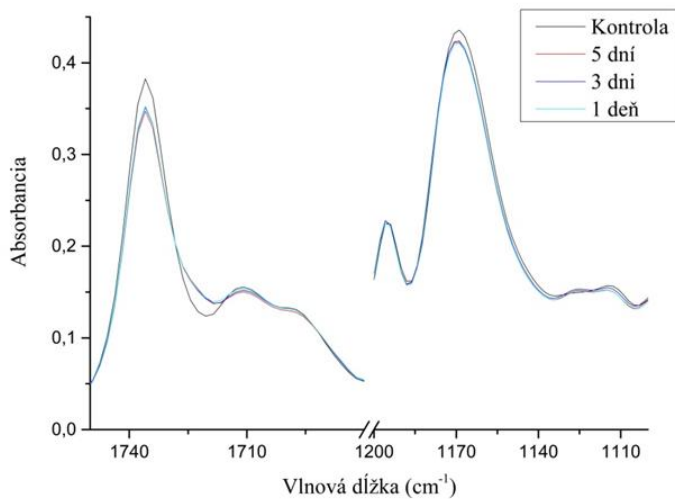
Obr. 1: FTIR analýza urýchlene starnutých vzoriek vplyvom striedania teplôt.



Obr. 2: FTIR analýza starnutých vzoriek v teplote pod bodom mrazu.



Obr. 3: FTIR analýza svetelne starnutých vzoriek včelích voskov.

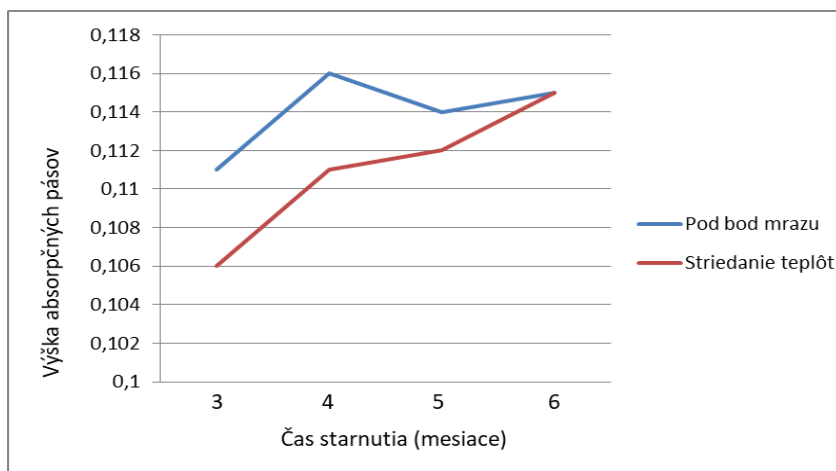


Obr. 4: FTIR analýza starnutí v znečistenej atmosfére.

Tab. 3: Maximálne časy urýchleného starnutia a jednotlivé výšky absorpčných pásov pri dvoch vlnových dĺžkach – 1735 a 1168 nm.

Max. čas urýchleného starnutia	A/1735,62 nm	A/1168,65 nm
6 mesiacov, pod bod mrazu	0,115	0,115
6 mesiacov, striedanie teplôt	0,115	0,115
5 dní v NOx atmosfére	0,117	0,116
50 h, 365 nm	0,114	0,113
Kontrola	0,129	0,116

V tabuľke 3 sú uvedené hodnoty výšky absorpčných pásov pre maximálny čas jednotlivých druhov urýchleného starnutia pri dvoch vlnových dĺžkach – 1735 a 1168 nm. Keďže socha Panny Márie podliehala počas svojho vystavovania a uchovávanía rôznym faktorom starnutia, tiež sme sa snažili nasimulovať tieto podmienky a sledovať degradačné zmeny. Urýchlené svetelné starnutie včelieho vosku nám ukazuje najvýraznejšie zmeny oproti kontrolnej nestarnej vzorke.



Obr. 5: Grafické porovnanie dvoch modelových systémov starnutia.

Pri porovnaní dvoch režimov urýchleného starnutia vplyvom teploty (obr. 5) môžeme skonštatovať, že striedanie teplôt nemá taký vplyv na degradáciu materiálu ako pôsobenie teploty pod bodom mrazu (-22 °C).

Termooxidačná degradácia materiálov vykazuje tzv. indukčnú periódu (IP), na konci ktorej dochádza k náhlej zmene vo vlastnostiach materiálu. Preto je jej dĺžka často považovaná za mieru stability materiálu [12]. Vplyv rôznych druhov starnutia na termooxidačnú stabilitu voskov bol študovaný pomocou neizotermických DSC meraní. Z DSC záznamov boli odčítané teploty nábehov oxidácií vzoriek. Závislosti teplôt nábehov oxidácií od rýchlosti ohrevu boli vyhodnotené použitím rovnice [8]:

$$T_i = \frac{1}{D} \ln(AD\beta + 1) \quad (1)$$

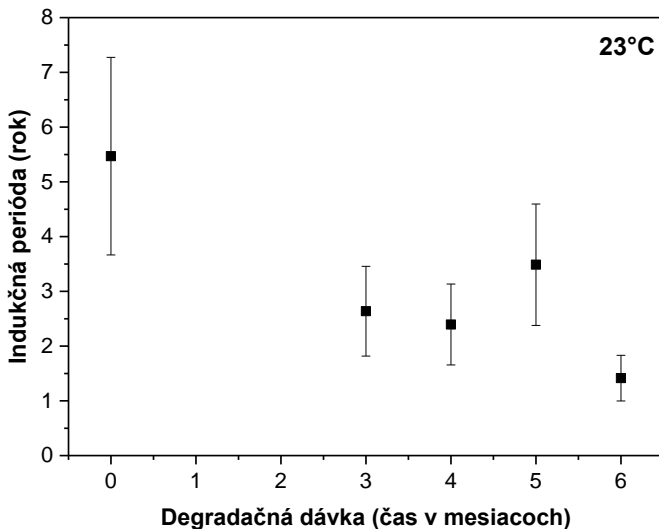
kde A a D sú kinetické parametre umožňujúce vypočítať dĺžku IP použitím nasledovného vzťahu [8]:

$$t_i = A \exp(-DT) \quad (2)$$

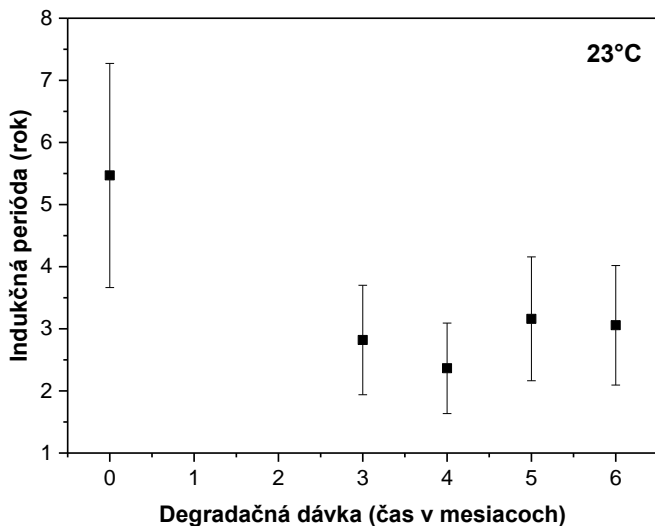
Dĺžky IP boli vypočítané pre teplotu 23 °C a ich závislosti od degradačnej dávky vyjadrenej v časových jednotkách sú znázornené na obr. 6 – 8.

Závislosti na obr. 6 – 8 vykazujú pri všetkých druhoch starnutia včelieho vosku pokles hodnôt IP, ktorý má exponenciálny charakter. Najväčší pokles stability možno pozorovať po troch mesiacoch, pri ďalšom starnutí už nie je pozorovaný významný rozdiel v stabilite vzoriek. Tieto výsledky sú v dobrej zhode s výsledkami FTIR analýzy, kde bol pozorovaný rovnaký trend. Prítomnosť UV žiarenia vykazuje výraznejší negatívny vplyv na stabilitu vosku ako tepelné starnutie. V prípade svetelného starnutia dochádza k poklesu IP y pôvodných 5,5 roka na cca 2 roky už po 9 hodinách, zatiaľ čo pri tepelnom starnutí stabilita poklesne na túto úroveň až po troch mesiacoch namáhania.

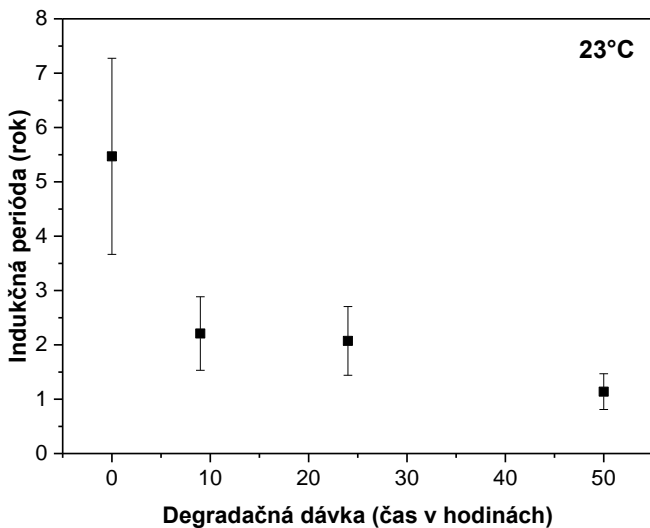
Tieto výsledky sa budú ešte ďalej vyhodnocovať spolu s výsledkami ďalších metód. Do budúcnosti by bolo vhodné predĺžiť časy urýchleného starnutia.



Obr. 6: Závislosť indukčnej periódy od degradačnej dávky (čas v mesiacoch) pre vzorky starnuté vplyvom striedania teplôt.



Obr. 7: Závislosť indukčnej periódy od degradačnej dávky (čas v mesiacoch) pre vzorky starnuté v teplote pod bodom mrazu.



Obr. 8: Závislosť indukčnej periódy od degradačnej dávky (čas v hodinách) pre svetelne starnuté vzorky.

5. Záver

Stupeň degradácie modelových vzoriek včelieho vosku sa hodnotil viacerými metódami. Výsledky jednotlivých analýz sa zhodujú. Nastali chemické zmeny, ktoré odoviedajú oxidačným a hydrolytickým reakciám.

Navrhované postupy urýchleného starnutia by mohli byť vhodnou simuláciou prirodzeného starnutia. Je však potrebné, predĺžiť čas urýchleného starnutia včelích voskov v prípade všetkých sledovaných faktorov simulovaného starnutia.

Pod'akovanie

Ďakujeme reštaurátorom HM-SNM za spoluprácu a za finančnú podporu projektu Vega 0888/15, APVV-15-0460 a APVV-15-0124.

6. Literatúra

1. Kubička R., Zleinger J. 2004. Výkladový slovník, Praha: Grada Publishing, a.s., 2004. ISBN 978-80-247-9046-6.
2. Ballestriero, R. 2010. Anatomical models and wax Venuses: art masterpieces or scientific craft Works? In *Journal of Anatomy*, 216, 223 – 234.
3. Centrum pre tradičnú ľudovú kultúru. SĽUK [online]. [cit. 2018-01-20]. Dostupné na internete: <https://www.ludovakultura.sk/polozka-encyklopedie/votivne-predmety/>.
4. Čížová, K., Vizárová, K. et al. 2017. Wax figure from Červený Kameň Castle Museum – research and material study. In 6. Interantional Alma conference – Painting as a story. Czech Republik: Brno, 2017, 197 – 208.
5. Applebaum, B. 2007. Conservation treatment methodology, Great Britain, 2007, ISBN 13: 978-0-75068-274-9, 343 – 345.
6. M. Maia, M., Nunes., F. M. 2013. Authentication of beeswax (*Apis mellifera*) by high-temperature gas chromatography and chemometric analysis. In *Food Chemistry*, 136, 961 – 968.
7. S. Bonvehi, S., Orantes Bermejo, F. J. 2012. Detection of adulterated commercial Spanish beeswax. In *Food Chemistry*, 132, 642-648.
8. Abdulrauf, S. et al. 2012. Beeswax presented in archeological ceramics: function and use. In *Annals of the Faculty of Arts, Department of conservation science, Queen Rania Institute of Turism and Heritagem*, 40, 1-12.
9. Murrel, V. J.. 1971. Some aspects of the conservation of wax models. In *Studies in Conservation*, 16, 95 – 109.
10. Dernovšková, J. 2003. Studium podmínek povrchové krystalizace včelího vosku. In: XI. seminář reštaurátorů a historiků : Referáty. Litoměřice, 13.-16. září 2000, Praha : Státní ústřední archiv, 229-233.
11. Čížová, K., Vizárová, K., Vykydalová, A. et al. 2018. Study of the degradation of beeswax taken from a real artefact. In *Journal of Cultural Heritage*, accepted.
12. Šimon P, Hynek D, Malíková M, Cibulková Z. Extrapolation of accelerated thermooxidative tests to lower temperatures applying non-Arrhenius temperature functions (2008) 93: 817 – 821.
13. Šimon P, Hynek D, Malíková M, Cibulková Z. Extrapolation of accelerated thermooxidative tests to lower temperatures applying non-Arrhenius temperature functions. *J Therm Anal Calorim*. 2008;93:817 – 21.

44 let výuky konzervátorů, restaurátorů a technologů na Vysoké škole chemicko- technologické v Praze historie, současnost, výhledy

44 Years of Education of Conservators, Restorers and Technologists on University of Chemistry and Technology in Prague History, Present and Outlooks

Michal Ďurovič

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,
michal.durovic@vscht.cz

Abstrakt: *V příspěvku je krátce popsána historie výuky chemie v českých zemích, vznik Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a samostatného Ústavu chemické technologie restaurování památek. Jsou popsány stávající a nově připravené bakalářské i navazující magisterské studijní programy a ukázány některé restaurátorské práce studentů.*

Klíčové slova: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, konzervátor, restaurátor, výuka.*

Abstract: *The paper briefly describes the history of chemistry teaching in the Czech lands, the establishment of the University of Chemistry and Technology in Prague and the independent Department of Chemical Technology of Monument Conservation. There are described current and newly prepared bachelor's and follow-up master's degree programs and some student restoration works.*

Keywords: *University of Chemistry and Technology in Prague, conservator, restorer, education.*

1. Z historie výuky chemie v českých zemích

Rozvoj průmyslu v českých zemích ve druhé polovině 18. století vyvolal potřebu založení dalšího vysokého učení, pražské polytechniky. V roce 1803 podepsal císař František II. zakládací spisy pražské polytechniky (nazvané Královské stavovské technické učiliště), na které byla 10. 11. 1806 slavnostně zahájena výuka ve dvou

odděleních, matematickém a chemickém. Na přelomu 19. a 20. století již byly na chemickém oboru pražské polytechniky vyučovány anorganická, organická, analytická a fyzikální chemie, včetně rozsáhlých laboratorních cvičení. Při reorganizaci pražské polytechniky v roce 1920 vznikla z jejího chemického odboru Vysoká škola chemicko-technologického inženýrství (VŠCHTI), jako jedna ze sedmi vysokých škol v rámci Českého vysokého učení technického. V červnu 1925 byl za účasti prezidenta T. G. Masaryka položen základní kámen ke stavbě první budovy zamýšleného areálu budov ČVUT v Dejvicích. První budova byla určena Vysoké škole chemicko-technologického inženýrství a slouží jako hlavní budova dodnes. Výuka v ní byla zahájena v roce 1933. Výstavba dalších budov narážela na finanční problémy. V roce 1937 byla dokončena druhá budova. V roce 1952 byla Vysoká škola chemicko-technologického inženýrství vyčleněna ze svazku ČVUT a rozdělena na několik fakult. Vzniklá Vysoká škola chemicko-technologická v Praze měla nejprve tři fakulty: Fakultu anorganické technologie, Fakultu organické technologie a Fakultu potravinářské technologie. O rok později byla připojena čtvrtá fakulta – Fakulta technologie paliv. Ta byla v roce 1959 přejmenována na Fakultu technologie paliv a vody. V roce 1960 byla založena Fakulta automatizace a ekonomiky. Na konci šedesátých let došlo ke sloučení Fakultu anorganické technologie a Fakultu organické technologie na dnešní Fakultu chemické technologie, ke změnám názvů Fakultu potravinářské chemie na dnešní Fakultu potravinářské a biochemické technologie a Fakultu automatizace a ekonomiky na současnou Fakultu chemicko-inženýrskou. Fakulta technologie paliv a vody změnila v roce 1991 skladbu studijních oborů a také název na Fakultu technologie ochrany prostředí.



Obr. 1: Výstavba budovy VŠCHT v Praze v 30. letech minulého století.

Na Moravě započaly přípravy na zřízení technického učiliště v Brně již v roce 1817, ale až v září 1849 vydal císař František Josef I. rozhodnutí o zřízení C. k. Technického učiliště v Brně, ze které se v roce 1873 stala díky iniciativě poslancům moravského zemského sněmu C. k. Vysoká škola technická. Slibný rozvoj této školy vedl záhy k požadavku, aby její stavební a strojní odbor (fakulta) byly doplněny odborem chemickým. Zřízení nové fakulty bylo potvrzeno v srpnu 1911 a přednášky na fakultě začaly na podzim 1912. V roce 1914 byla zahájena výstavba nového chemicko-technologického pavilonu (Žižkova ulice), který byl ale dokončen až po skončení I. světové války již v samostatném Československu. Počátkem března 1937 byl změněn název školy na Vysoká škola technická Dr. Edvarda Beneše v Brně. Výrazným zásahem do života Chemické fakulty bylo zrušení Vysoké školy technické v Brně v létě 1951 a zřízení Vojenské technické akademie. Výuka na chemické fakultě skončila v roce 1958 a na její obnovení se čekalo dlouhých 41 let.

2. Ústav chemické technologie restaurování památek

Samostatné pracoviště zabývající se technologickými problémy konzervace, restaurování a obnovy památek vzniklo na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze rozhodnutím rektora v lednu 1974 jako Laboratoř výzkumu příčin stárnutí uměleckých děl a metod jejich konzervace. Zřízení tohoto pracoviště souviselo se smlouvou o „spolupráci při hledání příčin stárnutí uměleckých děl a zároveň i optimálních způsobů jejich konzervace“ uzavřenou mezi VŠCHT v Praze a Akademií výtvarných umění v Praze. Brzy byl oficiální název nového pracoviště zkrácen na Laboratoř chemie restaurování uměleckých děl a po roce 1989, při reorganizaci kateder školy a přeměně na ústav, se z odborného pracoviště stalo pracoviště vědecko-pedagogické – Ústav chemické technologie restaurování památek a pod tímto názvem existuje na Fakultě chemické technologie dodnes. Výhodou existence výzkumné laboratoře i pedagogického pracoviště vychovávajícího specialisty – technologi pro oblast obnovy a konzervace památek právě na chemicko-technologické vysoké škole je možnost využívání jejího kvalitního instrumentálního vybavení i zázemí specialistů z různých oblastí chemické technologie – kovů, keramiky a dalších silikátových materiálů a v neposlední řadě i polymerů, jak přírodních i syntetických.

2.1. Výzkumné aktivity ústavu

Ústav chemické technologie restaurování památek se zabývá identifikací materiálů památkových objektů, zkoumáním příčin a mechanismů jejich poškození, studiem nových metod vhodných pro průzkum a konzervování či restaurování památek, vývojem a zkoušením nových materiálů pro jejich konzervaci a ověřováním vlivu těchto zásahů na původní objekty. Výzkumná aktivita Ústavu chemické technologie restaurování památek v oblasti anorganických materiálů je zaměřena především na stavební materiály. Výzkumné práce se soustřeďují na studium povrchových úprav a konsolidace kamene, na přípravu směsí pro doplňování kamene a zhotovování kopií (umělého kamene) a možnosti dodatečného zpevnění takovýchto objektů. Velká pozornost je věnována také možnostem modifikace malt pojených vápenným

hydrátem nebo hydraulickým vápnem polymerními látkami. V oblasti organických materiálů je výzkum orientován především na dřevo, textilní materiály, useň, papír a fotografie. V současné době je velká pozornost věnována studiu penetrace roztoků konsolidantů do dřeva a vlivu ochranných látek na poškození dřeva. Úspěšně se rozvíjí výzkum vlivu technologie barvení na poškození přírodních textilních vláken, byl studován vliv viditelného světla na stárnutí papíru a katalytický vliv kationů kovů na poškození kolagenových materiálů (historických usní a pergamenů). Výzkum je také zaměřen na problematiku stabilizace středověkých železobalových inkoustů, na detekci těžkých organických látek uvolňujících se z archivních obalů, studium využití retardérů hoření pro obalové materiály používané v archivech a knihovnách nebo ochranu archiválií proti krádežím. V současné době pracovníci ústavu jsou řešitelé nebo spoluřešitelé řady projektů ministerstva kultury (Program na podporu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje národní a kulturní identity NAKI) nebo ministerstva vnitra (Program bezpečnostního výzkumu České republiky).

2.2. Bakalářské studijní programy

Od roku 2004 Ústav chemické technologie restaurování památek společně s Ústavem kovových materiálů a korozního inženýrství a Ústavem skla a keramiky Fakulty chemické technologie pedagogicky a organizačně zajišťuje bakalářský studijní program Konzervování – restaurování objektů kulturního dědictví – uměleckořemeslných děl. Tento bakalářský studijní program má v současné době tři čtyřleté profesní obory, zaměřené na výchovu „přímých realizátorů“, tedy praktických konzervátorů a restaurátorů uměleckořemeslných děl z kovů, ze skla a keramiky a z textilních materiálů. Uvedený bakalářský studijní program je akreditován společně s vyššími odbornými školami, které mají dlouholeté praktické zkušenosti s umělecko-řemeslnými, restaurátorskými a konzervátorskými pracemi. Jsou to Vyšší odborná škola textilních řemesel a Střední umělecká škola textilních řemesel v Praze, Střední uměleckoprůmyslová škola a Vyšší odborná škola v Turnově a Akademie-Vyšší odborná škola, Gymnázium a Střední odborná škola uměleckoprůmyslová Světlá nad Sázavou.

Podmínkou pro přijetí studenta je úspěšné absolvování talentové zkoušky a splnění podmínek pro přijetí na VŠCHT Praha. Studijní program je koncipován jako mezioborový, tak aby připravil odborníky s přírodovědně-technologickým a historicko-uměleckým a umělecko-řemeslným vzděláním. Kromě společného chemicko-technologického, přírodovědného a humanitního základu si studenti rozšiřují své odborné znalosti ve specializovaných předmětech. Pro obor Konzervování-restaurování uměleckořemeslných děl z kovů to jsou například předměty Úvod do mineralogie, Povrchové úpravy a konzervace kovů, Technologie zpracování kovů, Kovové materiály, Dějiny uměleckých řemesel – kovy, Historické způsoby a výroby zpracování kovů. V řemeslných technikách si osvojují nebo prohlubují praktické technologické dovednosti výroby kovů a jejich dalšího řemeslného zpracování s důrazem na historické techniky (např. odlévání chybějících dílů, rytecké techniky, plátování, nivelování). V oboru Konzervování – restaurování uměleckořemeslných děl ze skla a keramiky jsou specializační předměty Úvod do mineralogie, Mineralogie, Anorganické nekovové materiály, Základy sklářských a keramických technologií, Povrchové úpravy

a konzervování skla a keramiky, Glazury, engoby, keramické barvy a dekorační techniky, Dějiny uměleckých řemesel – sklo, keramika, porcelán, Historické způsoby výroby a zpracování skla a keramiky. V řemeslných technikách se studenti seznamují se základními sklářskými a keramickými technikami. Mezi specializační předměty v oboru Konzervování – restaurování uměleckořemeslných děl z textilních materiálů patří kupříkladu Konzervování textilu, Chemie vláken, Textilní technologie, Struktura a vlastnosti vláken, Konstrukce střihů, Technologická dokumentace oděvů, Technologie barvení textilií, Textilně technologický průzkum, Dějiny odívání, Dějiny uměleckých řemesel – textil, Historické způsoby výroby a zpracování textilií. V řemeslných technikách se studenti seznamují se základními textilními technikami: tkalcovské techniky, předtkalcovské techniky, paličkovaná a šitá krajka, lidová výšivka aj. Ve výtvarných předmětech se studenti zdokonalují v kresebných, malířských a fotografických technikách i modelování, které potřebují pro dokumentaci restaurovaných objektů či přípravu jejich doplňků. Osu celého studia však v každém oboru tvoří 5 semestrálních prací a závěrečná bakalářská práce. Náplní je konzervování-restaurování reálného objektu, jehož součástí je i jeho materiálový průzkum a pořízení veškeré potřebné dokumentace pro vypracování restaurátorské (konzervátorské) zprávy. Každou svoji práci musí student při obhajobách krátce prezentovat, musí reagovat na případné dotazy přítomných vyučujících a dalších posluchačů. Tímto jsou studenti cíleně vedeni ke ztrátě ostychu při veřejném vystupování, umění vystoupit před publikem se stručným, krátkým a promyšleným sdělením, k umění jasně a spisovně mluvit, k diskusi a schopnosti rychle a pohoťově reagovat. Semestrální a bakalářské práce jsou vedeny restaurátorem s licencií ministerstva kultury a konzultovány s vyučujícím z VŠCHT Praha. Tyto samostatné praktické práce pak mohou absolventi využít též jako součást žádosti ministerstvu kultury o povolení k restaurování kulturních památek (tzv. licenci k restaurování).



Obr. 2: Konzervování – restaurování Karbidové drážní lucerny, cca 1920 – 1924 (restauroval: Jan Růžička, vedoucí práce: Ing. Šárka Msallamová, Ph.D., Ing. Václav Nikendey – restaurátor s licencií MK ČR, 2017).



Obr. 3: Konzervování – restaurování novověké nádoby z domu „U Mecenáše“ (restaurovala: Doubravka Hajmanová, vedoucí práce: Ing. Alexandra Kloužková, CSc, Ljuba Svobodová – restaurátorka s licencií MK ČR, 2015).



Obr. 4: Konzervování – restaurování dámských šatů z pozůstalostí rodiny Zöllnerovy (restaurovala: Dominika Nagyová, vedoucí práce: Ing. Markéta Škrdlantová, PhD., Bc. Veronika Šulcová, DiS. – restaurátorka s licencií MK ČR, 2015).

V následující tab. 1 je uveden podíl jednotlivých typů předmětů (umělecko-historické předměty, chemicko-technologické a přírodovědné předměty, výtvarné

a řemeslné předměty, laboratoře) vyučovaných v profesním bakalářském studijním programu podle kreditů a podle počtu hodin. Z uvedených čísel je zřejmé, že v tomto studijním programu zcela logicky největší důraz kladen na výtvarné a řemeslné předměty.

Tab. 1: Podíl jednotlivých typů předmětů vyučovaných v profesním studijním programu (H – umělecko-historické předměty, M – chemicko-technologické a přírodovědné předměty, D – výtvarné a řemeslné předměty, laboratoře).

Celkový počet hodin podle studijního plánu	3584
H % dle kreditů/dle hodin	17/13
M % dle kreditů/dle hodin	41/33
D % dle kreditů/dle hodin	42/54
Průměrně hodin týdně v semestru	32
Počet přijímaných studentů	3 x 10

Součástí bakalářského studijního programu Konzervování – restaurování objektů kulturního dědictví – uměleckořemeslných děl je i tříletý obor Technologie konzervování a restaurování, který je vnímán jako „předstupeň“ obdobného programu magisterského. Jedná se o tříletý bakalářský obor, který je koncipován jako mezioborový, aby připravil odborníky s přírodovědně-technologickým a historicko-uměleckým a umělecko-řemeslným vzděláním pro uplatnění v oblasti památkové péče. Díky struktuře studijního oboru a dostatečné volitelnosti předmětů jsou absolventi připravováni tak, aby byli schopni v praxi působit jako technologové péče o památkové objekty, muzejní sbírky a archeologické nálezy. Absolventi oboru získají znalosti o výrobě, zpracování, vlastnostech a mechanismech poškození, jak kovových a nekovových anorganických materiálů, tak i organických materiálů památek. Seznámí se s materiály a technologiemi, jež jsou používány při konzervování a restaurování památkových objektů a archeologických nálezů i se základními metodami přírodovědného průzkumu památkových objektů a interpretací jejich výsledků. Kromě společného chemicko-technologického, přírodovědného a humanitního základu (anorganická a organická, analytická chemie, Materiály památkových objektů, Korozie pro restaurátory, dějiny umění aj.) se studenti v rámci volitelných předmětů zaměřují na určitou skupinu materiálů: kovové, stavební nebo organické materiály či sklo a keramiku. Velký důraz je ve studijním plánu kladen na získání praktických laboratorních dovedností i na samostatnou praktickou činnost studentů v rámci laboratoří oboru, semestrální a bakalářské práce. V rámci semestrální a bakalářské práce studenti řeší aktuální technologické problémy, např.: výběr adheziva pro lepení poškozených pečetí ze včelího vosku, vliv barviv na degradaci hedvábí, využití perlové celulózy při čištění papíru, studium vlivu barvení na vlastnosti vazební usně, degradace malt působením ve vodě rozpustných solí, konzervace nepálených cihel, praskání historických mosazných předmětů, vlastnosti akrylátových laků na stabilitu kovových archeologických předmětů,

struktura historických dřevouhelných litin, optické vlastnosti mozaikových skel, ochranné vrstvy pro historické sklo, degradace skla organickými látkami, rehydroxylace stěpu keramických náleží atd.

2.3. Navazující magisterský studijní program

V roce 2008 byl akreditován navazující magisterský studijní program Konzervování-restaurování objektů kulturního dědictví. Tento dvouletý program navazuje na studium tříletého bakalářského oboru Technologie konzervování a restaurování, ale není však vyloučeno, aby jej studovali absolventi bakalářského studia jiných škol či fakult s příbuzným zaměřením. Studijní obor je koncipován tak, aby studentům pomohl prohloubit stávající vzdělání a současně získat nové znalosti chemických, fyzikálně-chemických a chemicko-inženýrských principů základních technologických procesů a materiálů, které jsou podstatou památkových objektů a předmětů, včetně archeologických nálezů a archiválií. Studenti získají nové znalosti metod studia struktury a vlastností materiálů, procesů jejich koroze a degradace. Na společné základní předměty (Chemie a fyzika pevných látek, Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, apod.) navazují předměty, které profilují absolventa podle jeho zájmu o jednotlivé skupiny materiálů: organické (polymerní), kovové a anorganické nekovové. Podle výběru těchto volitelných předmětů, zaměření laboratorních projektů a diplomové práce se může student specializovat. Přírodovědné předměty jsou doplněny předměty humanitními (Základy archeologie, Pomocné vědy historické, Stavebně historický průzkum apod.), jejichž znalosti jsou nezbytné pro úspěšné řešení problémů ochrany a obnovy památek i pro spolupráci s pracovníky památkové péče, výkonnými restaurátory a konzervátory. Také v magisterském oboru je kladen velký důraz na samostatnou praktickou činnost studentů v rámci laboratorních projektů a diplomové práce, v rámci níž řeší aktuální technologické problémy, což dokládá výčet některých diplomových prací řešených v minulých letech: Účinek γ -záření na mikroorganismy a papírovou podložku, Vliv dezinfekčních metod na stabilitu černobílých fotografických materiálů, Retardéry hoření pro archivní lepenky, Malty na bázi románského cementu pro doplňování pískovce, Koroze olova ošetřeného roztoky solí karboxylových kyselin v prostředí kyseliny octové, Konzervace historického olova korozními inhibitory, Umělé patiny mědi na bázi brochantitu, Modelové tavby historických skel, Vliv pomocných materiálů na stabilitu restaurované keramiky nebo Optické vlastnosti kopií historických vitrajových skel.

V tabulce 2 je uveden podíl jednotlivých typů předmětů (umělecko-historické předměty, chemicko-technologické předměty a laboratoře) vyučovaných v oborech Technologie konzervování a restaurování tříletého bakalářském a dvouletého navazujícího magisterského studijního programu podle kreditů a podle počtu hodin. Z uvedených čísel vyplývá, že studium oboru Technologie konzervování a restaurování v bakalářském programu je zaměřeno především na rozvoj znalostí chemicko-technologických a přírodovědných předmětů, zatím co v navazujícím magisterském studiu je důraz kladen na laboratorní projekty, práce v laboratoři a samozřejmě diplomovou práci.

Tab. 2: Podíl jednotlivých typů předmětů vyučovaných v oboru Technologie konzervování a restaurování v tříletém bakalářském a dvouletém navazujícím magisterském studijním programu (H – umělecko-historické předměty, M – chemicko-technologické předměty, D – laboratoře).

Obory	FCHT 3-bc	FCHT 2-mgr
Celkový počet hod. podle studijního plánu	2184	1512
H % dle kreditů/dle hodin	21/19	15/11
M % dle kreditů/dle hodin	50/47	39/32
D % dle kreditů/dle hodin	29/34	46/57
Průměrně hodin týdně v semestru	26	26
Počet přijímaných	20	

2.4. Nové akreditace pro akademický rok 2019/2020 a příprava doktorského programu

V roce 2018 byla připravena nová akreditace bakalářských i navazujících magisterských studijních programů od akademického roku 2019/2020. Snahou bylo, aby se do přípravy nových studijních programů promítly mnohaleté zkušenosti jednotlivých vyučujících. Protože zanikly obory a byly nahrazeny specializacemi má profesní čtyřletý bakalářský program Konzervování-restaurování uměleckořemeslných děl tři specializace Konzervování-restaurování uměleckořemeslných děl ze skla a keramiky, Konzervování-restaurování uměleckořemeslných děl z kovů a Konzervování-restaurování uměleckořemeslných děl z textilních materiálů. Protože restaurované a konzervované objekty zpravidla nejsou „mono“ materiálové, byly do tohoto studijního programu nově zařazeny materiálové předměty Organické materiály památek I, II a Anorganické materiály památek I, II., které jsou povinné pro studenty všech specializací. Také struktura tříletého akademického studijního programu Technologie konzervování – restaurování objektů kulturního dědictví prošla významnými změnami. Všechny fakulty VŠCHT v Praze se vrátily v bakalářském stupni studia k tzv. společnému základu. Tento základ představují povinné předměty jako jsou například Toxikologie a ekotoxikologie I, Obecná a anorganická chemie I, Matematika I, II, Organická chemie I, Fyzikální chemie I, Analytická chemie I, Fyzika I, Biochemie I, Chemické inženýrství I, Aplikovaná statistika a nezbytné laboratoře k těmto předmětům. Dále v rámci tohoto společného základu si student musí zapsat minimálně další tři pokročilé předměty (II).

V loňském roce byla zahájena spolupráce s Českým vysokým učením technickým v Praze, Akademií múzických umění a Univerzitou Pardubice na přípravě společného doktorského programu Konzervační vědy v péči o hmotné kulturní dědictví. Žádost o akreditaci tohoto doktorského studijního programu by měla být podána na jaře roku 2019.

3. Literatura

1. Ondřej, S. Novostavba Vysoké školy chemicko-technologického inženýrství v Praze-Dejvicích. Praha: Dr. Grégr a syn v Praze, 1933.
2. Schätz, M. Historie výuky chemie. Praha: VŠCHT v Praze – vydavatelství VŠCHT Praha, 2002. ISBN 80-7080-442-4.
3. Pokorný, A., G., Navrátil, J., Veselý, M., Weiter, M., Brožek, V., Dušek, B., Lubojacký, J., Novák, M., Pašek, J. Chemický průmysl v Čechách a na Moravě a jeho spolupráce s vysokými školami od 19. století. Brno, Praha: VUT Brno a VŠCHT Praha, 2012.

Odstraňování Paraloidu B72 pomocí nanostrukturovaných prostředků Nanorestore Cleaning® Removal of Paraloid B72 by Means of Nanostructured Agent Nanorestore Cleaning®

Anna Fialová

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
fialovan@vscht.cz

Abstrakt: *Odstranění nežádoucích polymerních vrstev z povrchu ošetřovaných předmětů je jedním z nejdůležitějších kroků restaurátorského zásahu. Rizika spojená s tímto zásahem lze snížit použitím čisticích prostředků obsahujících povrchově aktivní látky a organická rozpouštědla. Vzhledem k uspořádání jejich nanostruktury dochází ke snížení ekologického dopadu použití organických rozpouštědel a omezení pronikání rozpuštěného materiálu do struktury čistěného předmětu.*

Jedním z producentů komerčně dostupných nanostrukturovaných čisticích kapalin je italská společnost CSGI, jejíž čisticí systémy jsou prodávány pod značkou Nanorestore Cleaning®. V rámci této práce byla sledována schopnost dvou těchto komerčních prostředků odstranit nestárnuté filmy Paraloidu B72 z laboratorních vzorků připravených jak na skleněném podkladu, tak na modelových vzorcích fresco. V obou případech prokázaly testované systémy značnou účinnost a schopnost odstranit prakticky veškerý polymer při dostatečném počtu opakování aplikace čisticích prostředků.

Klíčová slova: *nanostrukturované kapaliny, mikroemulze, Paraloid B72, odstraňování polymerů*

Abstract: *Removing of undesirable polymer layers from the surface of the treated subjects is one of the most important steps in restoration procedure. The risks associated with this procedure could be lowered by using of cleaning agent containing surfactants and organic solvents. Due to their nanostructure arrangement, these preparations are able to decrease the ecological impact of used organic solvents and to reduce penetration of dissolved materials into the porous matrix of cleaning subject. CSGI (Italy) is one of the producers of commercial nanostructured cleaning fluids; their cleaning systems are selling under the brand Nanorestore Cleaning® products. In this paper, the ability of two of these commercial products to remove non-aged films of Paraloid B72 from glass and fresco model samples was observed. Both tested cleaning fluids showed considerable effectiveness and the ability to remove the polymer almost completely when the cleaning agent is applied with a sufficient number of repetitions.*

1. Úvod

V rámci konzervačního zásahu se často objevuje potřeba odstranit více či méně zdegradované polymerní vrstvy z povrchu ošetřovaného předmětu. [1] Účinným, ale poměrně riskantním způsobem je aplikace čistých organických rozpouštědel nebo jejich směsí. Nevýhodou tohoto postupu je čistota většíny používaných rozpouštědel a obtížná kontrolovatelnost čistícího procesu. V důsledku nízkého povrchového napětí jsou organická rozpouštědla schopná pronikat do porézní struktury čistěného předmětu, což může způsobovat migraci rozpuštěné polymerní látky z povrchu předmětu do pórů. [2] Tyto nevýhody mohou být sníženy aplikací organických rozpouštědel ve formě mikroemulzí a jim podobných systémů složených z organických rozpouštědel, povrchově aktivních látek a vody.

Povrchově aktivní látky jsou tvořeny molekulami amfoterního charakteru, které se při překročení hraniční koncentrace v roztoku (tzv. kritické micelární koncentrace) samovolně shlukují do útvarů zvaných micely. Pokud se do takto vzniklého vodného micelárního roztoku přidá rozpouštědlo nemísitelné s vodou, dojde k jeho solubilizaci ve vnitřním prostoru micel a vzniku transparentní, termodynamicky stabilní mikroemulze. Rozpouštědlo je tak dispergováno v podobě kapiček o průměru několika nm, což významně zvyšuje aktivní povrch organické složky směsi. [3] Díky tomu lze dosáhnout vysoké čistící účinnosti systému s použitím relativně malého objemu organických rozpouštědel, ve většině publikovaných mikroemulzí nepřekračoval obsah organické fáze 25 hm. % směsi. Dále použití mikroemulzí snižuje pronikání rozpuštěného polymeru do pórů díky jeho uzavření v organické fázi uvnitř mikroemulzní částice. V neposlední řadě je čištění pomocí mikroemulzí ve srovnání s čistými rozpouštědly pomalejší a tudíž lépe kontrolovatelné. [2]

V případech, kdy je organické rozpouštědlo částečně rozpustné ve vodě, lze předpokládat, že se bude vyskytovat jak uvnitř částic, tak v kontinuální fázi. Hovořit v takovém případě striktně o mikroemulzi není zcela odpovídající, proto lze takové směsi zjednodušeně označit jako nanostrukturované kapaliny. V některé literatuře se objevuje také termín nanokontejnerové (nanocointainer) systémy [1].

Praktické využití prostředků založených na micelárních roztocích nebo mikroemulzních systémech v oblasti péče o objekty kulturního dědictví bylo již mnohokrát popsáno v literatuře, ve většině případů byly ošetřováním objektem stavební památky. Nejstarším příkladem je odstraňování voskových skvrn z renesančních fresek v kapli Brancacci ve Florencii, které proběhlo v roce 1986 [4]. Jako další úspěšné aplikace lze jmenovat např. odstraňování degradovaných nátěrů akrylátového polymeru z nástěnných maleb kostela Santa Maria della Scala v Sieně [3] nebo čištění fresek v kapli Guasconi kostela San Francesco v Arezzo [5], kde se opět jednalo o odstraňování akrylátových materiálů. Možnosti micelárních roztoků a mikroemulzí nebyly sledovány jen na evropských památkách, ale třeba i na archeologických nalezištích v mexickém Cacaxtla [4], kde bylo potřeba odstranit akrylátové a vinylové nátěry z předchozích konzervačních zásahů. Na základě publikovaných zkušeností vyvinula italská výzkumná společnost CSGI (Center for colloid and surface science)

několik komerčně dostupných prostředků prodávaných pod značkou Nanorestore Cleaning® [6]. V současnosti mají v nabídce mikroemulzi vyvinutou pro odstraňování nepolárních materiálů, jako jsou vosky, dále mikroemulzi vyvinutou pro odstraňování slabě polárních přírodních i syntetických polymerů a nakonec dvě nanostrukturované kapaliny připravené pro odstraňování polárních látek. Účinnost posledních dvou zmiňovaných nanostrukturovaných kapalin byla sledována v rámci této práce na uměle připravených laboratorních vzorcích.

2. Experimentální část

2.1. Příprava vzorků

Vzorky pro ověření efektivity nanostrukturovaných čisticích prostředků byly připraveny nanosením roztoku Paraloidu B72 v ethylacetátu na dva různé podklady. Pro pozorování interakce polymer-čisticí kapalina bez vlivu substrátu bylo nanášeno konstantní množství roztoku akrylátového kopolymeru Paraloid B72 na odmaštěné a předem zvažované pískované skleněné panely o ploše 5 x 5 cm. Připravené vzorky byly sušeny při laboratorní teplotě a po dosažení konstantní hmotnosti byly podrobeny čisticím testům.

Pro simulaci reálné situace byly připraveny modelové vzorky typu fresco. Základ těchto vzorků tvořila směs hašeného vápna a křemičitého písku 1:3 obj., na které byla po vyschnutí nanášena tenká vrstva, tzv. intonaco, ze směsi hašeného vápna a křemičitého písku 1:1 obj. Na lehce zavádnuté intonaco byla nanášena vrstva vodné suspenze ultramarínu a po zaschnutí barevné vrstvy byl povrch vzorků natřen roztokem Paraloidu B72. Plocha vzorků byla opět 5 x 5 cm.

2.2. Testované čisticí prostředky a jejich aplikace

Účinnost odstraňování Paraloidu B72 z připravených vzorků byla ověřována u dvou komerčních prostředků společnosti CSGI – Nanorestore Cleaning® Polar Coating B (PC B) a Nanorestore Cleaning® Polar Coating S (PC S). V obou případech se jedná o nanostrukturované kapaliny na vodné bázi vyvinuté pro odstraňování polárních povlaků, jako jsou akrylátové a vinylové syntetické polymery. PC B obsahuje neionogenní surfaktant, díky čemuž je vhodný i pro substráty se značným obsahem solí, a směs methylethylketonu a 2-butanolu. PC S obsahuje anionaktivní surfaktant a organická rozpouštědla 1-pentanol, ethylacetát a propylenkarbonát.

Čisticí prostředky byly aplikovány na vzorky v podobě obkladu z nasyceného Arbocelu BC 200 (celulosová drť) separovaného od povrchu vzorků japonským papírem. Vzorky i s obkladem byly zabaleny do polyethylenové fólie pro snížení odparu kapalin, aplikační doba obkladu byla 120 min. Při snímání obkladů bylo dbáno na minimální možné mechanické namáhání povrchu vzorků, po sejmutí obkladu nebyly vzorky nijak mechanicky dočištěvány. Pro odstranění zbytků surfaktantů byl povrch skleněných vzorků omytý přírodní houbou namočenou v destilované vodě, zatímco na vzorky fresco byl aplikován obklad z Arbocelu nasyceného destilovanou vodou

separovaný japonským papírem, který byl nezakrytý ponechán na povrchu vzorků do úplného vyschnutí.

Po analýze sledovaných vlastností vzorků byl čisticí postup zopakován výše uvedeným způsobem, aby bylo možno zhodnotit vliv opakované aplikace prostředků.

2.3. Metody hodnocení

Účinnost čisticích prostředků byla ověřována vizuálně, gravimetricky, pomocí UV-VIS spektroskopie, měřením úhlu smáčení, FTIR mapováním a měřením kapilární nasákavosti, přičemž ne všechny metody šlo použít na oba typy vzorků.

Vizuální hodnocení vzorků spočívalo v porovnání vzhledu vzorků před nanesením polymeru, po něm a po očištění a to jak v makroskopickém, tak v mikroskopickém měřítku.

Gravimetrické zhodnocení množství odstraněného polymeru bylo použito pouze pro vzorky na skleněném podkladu, změnu hmotnosti fresco vzorků nelze vzhledem k jejich citlivosti na kolísání relativní vlhkosti prostředí a nízké hmotnosti aplikovaného polymerního filmu považovat za směrodatnou.

UV-VIS spektroskopie byla provedena pomocí spektrofotometru Cary 100, získaná spektra byla srovnávána jak ve viditelné oblasti spektra pomocí parametrů L^* , a^* a b^* (v případě vzorků fresco), tak v oblasti ultrafialového záření (vzorky na skleněné podložce). Změny spekter ve viditelné oblasti byly vyjádřeny pomocí celkové barevné difference ΔE , v ultrafialové oblasti byla srovnávána míra absorpce vzorků.

Úhel smáčení byl měřen pomocí goniometru Ramé-Hart, jakožto smáčecí kapalina byla použita destilovaná voda, úhel smáčení byl měřen okamžitě po aplikaci kapky vody o objemu 5 μl .

Měření úhlu smáčení poskytovalo nejen informaci o účinnosti aplikace čisticích kapalin, ale lze díky němu sledovat i účinnost následného omytí vzorků destilovanou vodou, jehož cílem bylo odstranění zbytků povrchově aktivních látek z povrchu vzorků.

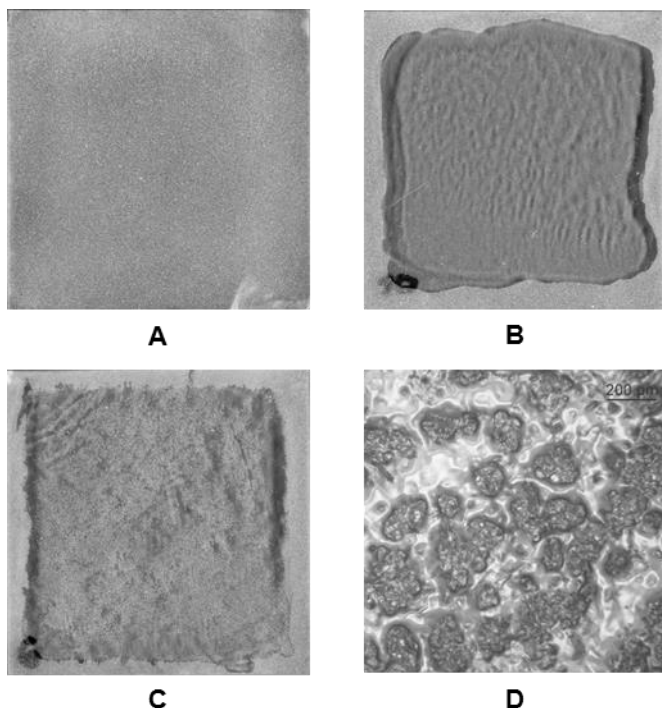
2D FTIR (Fourier Transform InfraRed) mapování bylo použito pro analýzu vzorků fresco, vzorky nebylo před analýzou nutné nijak upravovat. Pro analýzu byl použit FTIR mikroskop Cary 620 – 670 vybavený detektorem FPA (Focal Plane Array) 128 x 128 (Agilent Technologies), spektra byla snímána v reflektančním módu v oblasti 4000 – 900 cm^{-1} s rozlišením 4 cm^{-1} , pro každé spektrum bylo pořízeno 128 scanů. V rámci jednoho snímání byla analyzována plocha 700 x 700 μm s prostorovým rozlišením 5,5 μm , celková analyzovaná plocha povrchu vzorku přibližně byla 3 μm^2 . V získaných spektrech byla sledována intenzita píku v oblasti 1733 cm^{-1} , který je charakteristický pro odstraňovaný akrylát Paraloid B72 [7] a zároveň nedochází k jeho překryvu charakteristickými absorpčními pásy uhličitanu vápenatého [8] a křemičitého písku [9], dvou hlavních složek báze fresco vzorků.

Pro stanovení kapilární nasákavosti vzorků fresco byla sledována změna hmotnosti vzorků umístěných ošetřenou plochou dolů na cca 1 cm tlustou vrstvu filtračního papíru nasyceného destilovanou vodou, vzorky byly váženy v pravidelných intervalech po dobu sedmi hodin. Naměřené hodnoty byly vynášeny v podobě mg vody absorbované 1 cm^2 v závislosti na odmocnině z času, což odpovídá jednotce koeficientu kapilární nasákavosti A.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Vzorky na skleněném podkladu

Nezávisle na typu aplikovaného čisticího prostředku šlo obklady ze vzorků bez obtíží sejmout po ukončení jak prvního, tak druhého čištění. Polymerní film byl již po první aplikaci obou čisticích kapalin zjevně narušený, při mikroskopickém zvětšení šlo pozorovat oblasti připomínající strukturou čisté sklo (obr. 1). Na základě vizuálního zhodnocení nešlo říct, že by jedna z kapalin byla účinnější než druhá, míra poškození polymerního filmu se zdála srovnatelná. Po druhé aplikaci čisticích kapalin byl patrný nárůst narušení polymerního filmu opět bez větších rozdílů mezi aplikovanými prostředky.



Obr. 1: Vzhled čistého skla (A), vzorku Paraloidu B72 na skle před očištěním (B) a po očištění prostředkem PC S (C) a mikroskopický detail stejného očištěného vzorku (D).

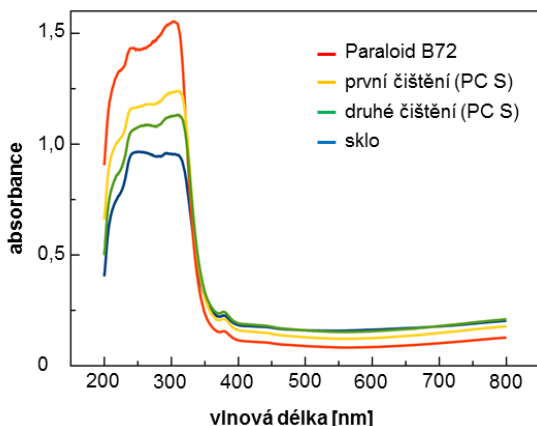
Gravimetrické zhodnocení úbytku Paraloidu B72 ukázalo značnou účinnost testovaných prostředků, v obou případech bylo odstraněno okolo 74 hm. % polymeru (tab. 1). Po druhé aplikaci obou čisticích prostředků byl patrný nárůst množství

odstraněného polymeru, ale ani v tomto případě nebylo dosaženo odstranění veškerého polymeru z povrchu vzorků (tab. 1). V rámci směrodatných odchylek nelze říct, že by jedna z testovaných čisticích kapalin byla účinnější než druhá. Naopak lze předpokládat, že při dostatečném počtu opakování by bylo dosaženo odstranění prakticky veškerého polymeru.

Tab. 1: Množství odstraněného Paraloidu B72 uvedené v hm. % po aplikaci čisticích prostředků PC B nebo PC S v závislosti na aplikační době.

	PC B	PC S
120 min	74,57 ± 1,48	74,51 ± 4,47
120 + 120 min	83,26 ± 4,10	87,17 ± 2,76

UV-VIS spektrum vzorku potaženého Paraloidem B72 vykazovalo v porovnání se spektrem čistého skla výrazně vyšší absorpenci v UV oblasti, také tvar jednotlivých křivek je v této oblasti odlišný. To umožnila využití UV-VIS spektroskopie pro sledování účinnosti testovaných kapalin při odstraňování polymeru ze skleněného podkladu. Po prvním čištění došlo u vzorků k poklesu míry absorpance v UV oblasti nezávisle na typu aplikovaného prostředku, tvar absorpční křivky ale zůstal podobný spíše křivce Paraloidu B72 než křivce čistého skla, což potvrzuje snížení množství, ale ne úplné odstranění polymeru. Po druhém čištění šlo pozorovat další pokles absorpance při zachování tvaru křivky odpovídajícího spíše Paraloidu B72 (obr. 2). Při srovnání spekter vzorků očištěných různými kapalinami nelze ani po prvním, ani po druhém čištění pozorovat výrazný rozdíl mezi mírou absorpance, získané výsledky tak zcela korespondují s výsledky optického vyhodnocení a gravimetrie.



Obr. 2: UV-VIS spektra vzorků na skleněném podkladu před čištěním a po něm.

Úhel smáčení použitého čistého skla a neošetřeného filmu Paraloidu se liší zhruba o 10°, což lze považovat za dostatečný rozdíl pro sledování účinnosti čištění pomocí

této metody. Naopak jako naprosto nevyhovující se pro účely tohoto měření ukázala samotná struktura očištěných vzorků, kdy značná heterogenita jejich povrchu, patrná už při mikroskopickém pozorování, způsobila významnou směrodatnou odchylku naměřených souborů hodnot. Nelze tudíž jednoznačně říct, že po aplikaci čisticích prostředků došlo ke změně hodnoty úhlu smáčení (tab. 2), lze ale předpokládat, že vzhledem k tomu, že naměřené hodnoty úhlu smáčení zůstaly blízké hodnotě úhlu čistého Paraloidu B72, došlo k vymytí prakticky veškerých zbytků povrchově aktivních látek.

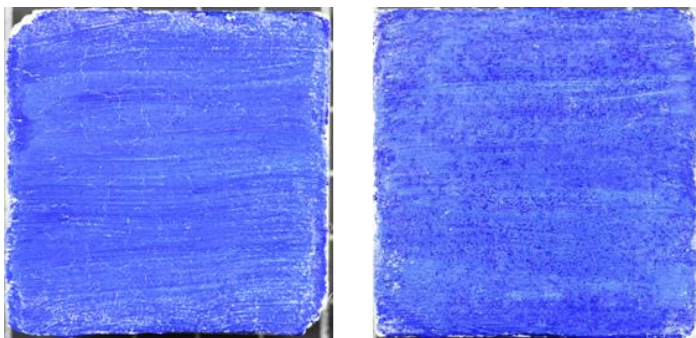
Tab. 2: Úhel smáčení čistého skla, neošetřeného Paraloidu B72 a vzorků po očištění.

	sklo	Paraloid B72	PC B	PC S
120 min	64,2 ± 2,8 °	75,7 ± 0,8 °	70,1 ± 4,8 °	70,2 ± 3,1 °
120 + 120 min			69,9 ± 5,2 °	71,5 ± 4,5 °

3.2. Fresco vzorky

I v případě fresco vzorků bylo možné sejmout obklady po ukončení čištění bez problémů.

Povrch vzorků po natření Paraloidem B72 byl tmavší, ale bez okem viditelných lesklých ploch. Naopak pod mikroskopem bylo patrné jedolité pokrytí povrchu vzorků lesklou polymerní vrstvou. Po první aplikaci prostředku PC B šlo na povrchu vzorků pozorovat drobné vlasové prasklinky barevné vrstvy (obr. 3), která se jinak vzhledem blížila čistému, polymerem neošetřenému vzorku. Při mikroskopickém pozorování byly patrné drobné lesklé plošky, což ukazuje, že nebyl z povrchu odstraněn veškerý Paraloid B72. Po druhém čištění došlo k nárůstu výskytu prasklinek, lesklé plošky nebyly při mikroskopickém pozorování téměř patrné.

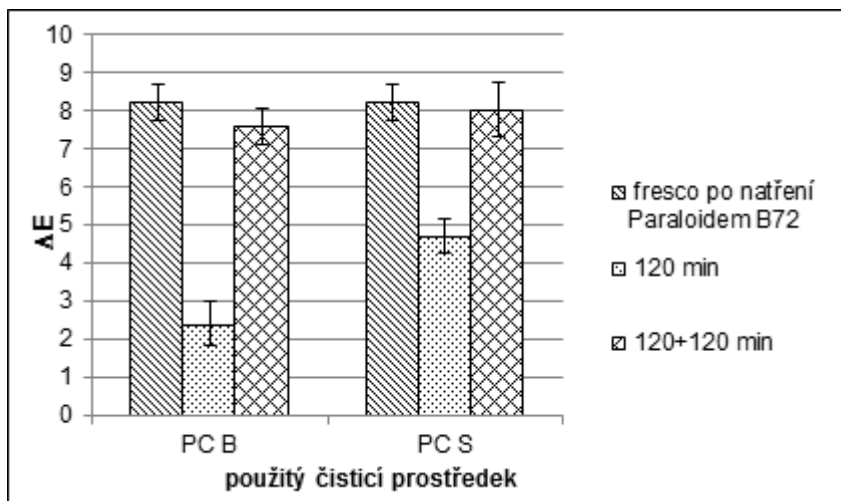


Obr. 3: Fresco vzorky po aplikaci prostředku PC B (vlevo) a PC S (vpravo).

U vzorků očištěných pomocí prostředku PC S nebyly na povrchu patrné prasklinky, ale drobné tmavší tečky (obr. 3). V mikroskopickém měřítku vykazovaly tyto body

značný lesk a byly tak určeny jako zbytky filmu Paraloidu B72. Po druhé aplikaci PC S došlo k redukci těchto okem viditelných zbytků polymeru.

Barevná změna vyvolaná aplikací filmu Paraloidu B72 na vzorky fresco byla kvantifikována pomocí UV-VIS spektroskopie, celková barevná diference ΔE této změny byla naměřena jako $8,2 \pm 2,3$. Po první aplikaci čisticích prostředků došlo při srovnání barevnosti očištěných vzorků se vzorky před natřením polymerem k poklesu ΔE , výrazně účinnější byl v tomto případě prostředek PC B (obr. 4), což odpovídá vizuálnímu vzhledu vzorků. Po druhé aplikaci čisticích prostředků došlo navzdory očekávání k nárůstu ΔE , získané hodnoty byly prakticky srovnatelné s hodnotou ΔE způsobenou nanesením polymeru (obr. 4). To mohlo být způsobeno jak určitým vymytím pigmentu z povrchu vzorků v průběhu čištění, tak především nárůstem výskytu defektů barevné vrstvy způsobených především rozměrovými změnami vzorků spojených s jejich zavlhčením v průběhu čištění a následným vysycháním. Tyto výsledky naznačují, že opakovaná aplikace testovaných prostředků by v případě fresek mohla vyvolat nežádoucí až nepřípustné změny vzhledu čištěné vrstvy.



Obr 4: Celková barevná diference ΔE vzorků fresco po natření Paraloidem B72 před očištěním a po očištění prostředkem PC B nebo PC S.

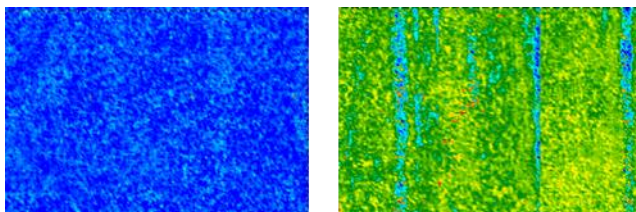
Úhel smáčení čistého, polymerem neošetřeného vzorku fresco nebylo možné měřit, okamžitě po aplikaci kapky vody došlo k jejímu vsáknutí do podkladu. Hodnota úhlu smáčení u vzorků potažených Paraloidem B72 byla naměřena jako $67,4 \pm 2,5^\circ$, což je o něco nižší hodnota než u vzorků se skleněným podkladem. Příčinou může být výrazně větší nerovnost povrchu fresco vzorků, která způsobuje určité zkreslení výsledků při tomto způsobu měření. Po aplikaci prostředku PC B došlo k výraznému poklesu úhlu smáčení, ale stále tyto vzorky poskytovaly měřitelnou hodnotu (tab. 3), což naznačuje, že v porézni matrici vzorku je stále přítomno určité množství Paraloidu

B72. Po druhé aplikaci již nebyl úhel smáčení měřitelný, což naznačuje odstranění téměř veškerého Paraloidu B72. První aplikace prostředku PC S měla za následek mírný pokles průměrné hodnoty úhlu smáčení, avšak vzhledem k poměrně vysoké odchylce naměřených hodnot nelze jednoznačně říct, že očištění prostředkem PC S snížilo úhel smáčení vzorků. Po druhé aplikaci prostředku je již mírný pokles hodnoty úhlu smáčení prokazatelný, což naznačuje určité rozrušení povrchové polymerní vrstvy.

Tab. 3: Úhel smáčení vzorků fresco po aplikaci čisticích prostředků.

	PC B	PC S
120 min	$34,9 \pm 2,7^\circ$	$60,9 \pm 6,4^\circ$
120 + 120 min	0	$51,9 \pm 5,9^\circ$

2D FTIR mapy povrchu vzorků zobrazují intenzitu sledovaného absorpčního pásu pomocí chromatické stupnice v pořadí modrá – zelená – žlutá – červená, přičemž modré odstíny odpovídají žádné nebo minimální absorbanci ve sledované oblasti, zatímco červené tóny znázorňují maximální možnou intenzitu. Při sledování píku odpovídajícího Paraloidu B72 se tak mapa povrchu nenatřeného fresco vzorku zobrazuje pouze v odstínech modré, zatímco na mapě vzorku natřeného Paraloidem B72 se vyskytují převážně zelené a žluté tóny (obr. 5). Z pořízených map je zřejmé, že vrstva naneseného polymerního filmu nemá jednotnou tloušťku po celé ploše vzorku.

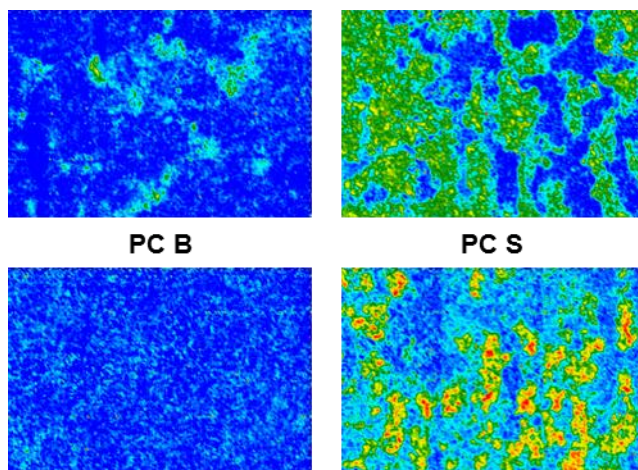


Obr. 5: FTIR mapy neošetřeného fresco vzorku (vlevo) a vzorku natřeného Paraloidem B72.

Po první aplikaci čisticích prostředků lze na základě barevnosti získaných map říct, že oba prostředky jsou schopné odstranit podstatné množství polymeru, avšak účinnost prostředku PC B je v tomto případě výrazně vyšší (Obr. 5). Při analýze FTIR spekter odpovídajících jednotlivých bodům bylo potvrzeno, že spektra modrých bodů nevykazují absorbanci ve sledované oblasti a jsou prakticky shodná se spektrem nenatřeného vzorku fresco. To ukazuje, že oba testované prostředky jsou schopné odstranit nestárnutý Paraloid B72 z povrchu fresco vzorků.

Po druhém čištění prostředkem PC B byly získány mapy pouze v odstínech modré, což znamená, že na povrchu vzorků nezbyla prakticky žádná residua Paraloidu B72. U vzorků očištěných prostředkem PC S došlo zdánlivě ke zhoršení stavu, na

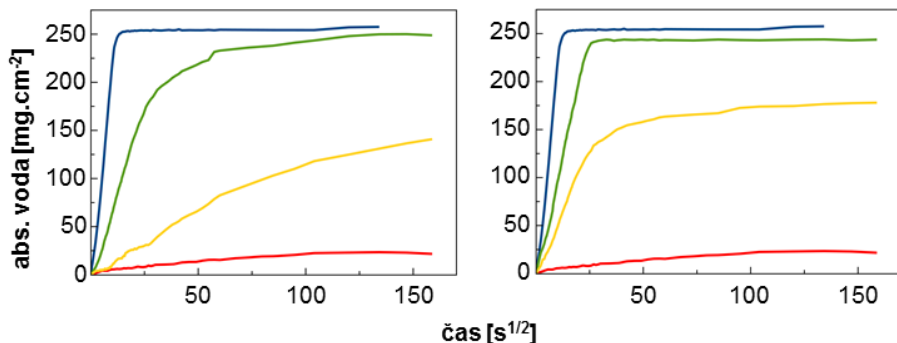
mapě jsou patrné i žluto-oranžové body, což je způsobeno provedením analýzy na odlišném místě vzorku s větší tloušťkou polymerního filmu, než tomu bylo po prvním čištění. Důležitý však je nárůst plochy modrých odstínů, což stejně jako u prostředku PC B potvrdilo nárůst účinnosti při opakované aplikaci (obr. 6).



Obr. 6: FTIR mapy vzorků fresco po aplikaci čisticích prostředků PC B (levý sloupec) a PC S (pravý sloupec), aplikační doba 120 min (horní řádek) nebo 120 + 120 min (dolní řádek).

Objem vody absorbované neošetřeným vzorkem fresco v důsledku kapilární absorpce prudce vzrůstá během prvních dvou minut měření a následně zůstává hmotnost vzorku prakticky konstantní. Po natření vzorku vrstvou Paraloidu B72 došlo k prudkému poklesu nasákavosti v důsledku utěsnění pórů vzorku polymerem, v porovnání s nenatřeným vzorkem je nasákavost po aplikaci polymeru téměř nulová (obr. 7). Vzorky čištěné prostředkem PC B vykazovaly po prvním čištění výrazně vyšší nasákavost oproti nečištěnému vzorku, tvar absorpční křivky byl podobný neošetřenému vzorku fresco. Po druhém čištění došlo pouze k nevýraznému nárůstu množství absorbované vody v porovnání se vzorkem po prvním čištění, nicméně tvar absorpční křivky téměř kopíroval křivku nenatřeného vzorku (obr. 7). Tyto výsledky potvrzují schopnost prostředku PC B odstranit prakticky veškerý nestárnutý Paraloid B72 ze vzorku fresco. Vzorky čištěné prostředkem PC B vykazovaly po prvním čištění výrazně vyšší nasákavost oproti nečištěnému vzorku, tvar absorpční křivky byl podobný neošetřenému vzorku fresco. Po druhém čištění došlo pouze k nevýraznému nárůstu množství absorbované vody v porovnání se vzorkem po prvním čištění, nicméně tvar absorpční křivky téměř kopíroval křivku nenatřeného vzorku (obr. 7). Tyto výsledky potvrzují schopnost prostředku PC B odstranit prakticky veškerý nestárnutý Paraloid B72 ze vzorku fresco. Po prvním čištění prostředkem PC S došlo k otevření porézní struktury a nárůstu objemu absorbované vody, ovšem hodnot

nasákavosti po aplikaci PC B nebylo zdaleka dosaženo a získaná křivka měla spíše lineární průběh pro celou dobu měření (obr. 7). Po druhé aplikaci prostředku PC S došlo spíše ke změně tvaru křivky a nárůstu rychlosti absorpce než ke změně množství absorbované vody. Je tudíž patrné, že i po druhém čištění přípravkem PC S zůstává ve struktuře vzorků fresco podstatné množství Paraloidu B72.



Obr. 7: Kapilární nasákavost standardů a vzorků po prvním (vlevo) a druhém (vpravo) očištění. Čistý vzorek fresco představuje modrá křivka, vzorek natřený Paraloidem B72 červená, vzorek očištěný prostředkem PC B je zobrazen zelenou křivkou a vzorek očištěný prostředkem PC S žlutou.

4. Závěr

Čistící testy provedené na vzorcích potažených nestárnutým filmem Paraloidu B72 ukázaly, že testované prostředky Nanorestore Cleaning® Polar Coating B a Nanorestore Cleaning® Polar Coating S jsou schopné odstranit význačné množství polymeru jak z neporézního, tak z porézního substrátu. Prostředek Polar Coating B vykazuje v případě fresco vzorků vyšší efektivitu než Polar Coating S, přesto lze u obou kapalin předpokládat odstranění prakticky veškerého Paraloidu B72 při dostatečném opakování čistícího procesu. Ačkoliv se na základě provedených testů jeví obě čistící kapaliny jako vysoce účinné, je třeba brát v potaz, že popsané zkoušky byly provedeny na nestárnutém, a tudíž relativně rozpustném polymeru. Proto by bylo vhodné doplnit uvedenou studii dalšími testy zahrnujícími jak uměle stárnuté laboratorní vzorky, tak reálné, přirozeně stárnuté systémy.

Poděkování

Tento výzkum byl realizován ve spolupráci s oddělením chemie “Ugo Schiff” Florentské univerzity (Università degli Studi di Firenze). Osobní poděkování zasluží především D. Chelazzi, M. Baglioni a N. Bonelli.

5. Literatura

1. Grassi, S. et al. 2009. Nanocontainer aqueous systems for removing polymeric materials from marble surfaces: A new and promising tool in cultural heritage conservation. In *Journal of Cultural Heritage*, 10(3), 347 – 355.
2. Giorgi, R., Carretti, E. 2013. *Cleaning III: Applications and Case Studies*. In *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*, Baglioni, P., Chelazzi, D. (eds). ISBN Cambridge: RSC Publishing, 2013978-1-84973-566-7
3. Grassi, S. et al. 2007. The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents. In *Journal of Cultural Heritage*, 8(2), 119 – 125.
4. Baglioni, P., Giorgi, R., Dei, L. 2009. Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage. In *Comptes Rendus Chimie*, 12(1-2), 61 – 69.
5. Carretti, E., Dei, L., Baglioni, P. 2003. Solubilization of acrylic and vinyl polymers in nanocontainer solutions. Application of microemulsions and micelles to cultural heritage conservation. In *Langmuir*, 19(19), 7867 – 7872.
6. Internetové stránky společnosti CSGI: <http://www.csgi.unifi.it/products/cleaning.html>
7. Carretti, E., et al. 2013. Interactions between nanostructured calcium hydroxide and acrylate copolymers: implications in cultural heritage conservation. In *Langmuir*, 29(31), 9881-9890.
8. Gunasekaran, S., Anbalagan, G., Pandi, S. 2006. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. In *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(9), 892 – 899.
9. Chen, Y., et al. 2014. Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR. In *Fuel*, 116, 538-549.

Chemicko-technologický výskum a reštaurovanie blúzky spolku Izabella

Chemical-Technological Research and Conservation of a Blouse Made by the Izabella Association

Lubica Galajdová, Zuzana Machatová

Ateliér reštaurovania textilu, Katedra reštaurovania, Vysoká škola výtvarných umení,
Drotárska cesta 44, 811 02 Bratislava
galajdova.lubica@gmail.com, zuzana.machatova@protonmail.com

Abstrakt: *Blúzka je datovaná na druhé desaťročie 20. storočia, je majetkom Múzea mesta Bratislavy. Autorom tohto kusu odevu je ženský spolok, známy pod názvom spolok Izabella. Jeho úlohou bolo dbať na zachovanie tradície ľudovej výšivky a to jej použitím v súdobom textíle. Spolok bol podporovaný monarchiou a stal sa dôležitou súčasťou ekonomiky Rakúsko-Uhorska na prelome storočí. Cieľom mojej práce bolo komplexné zreštaurovanie objektu, ktoré zahŕňalo jeho materiálové a estetické sceľenie, a vyriešenie budúceho uloženia v depozitári múzea. Súčasne spolu s reštaurátorskou prácou prebiehal aj chemicko-technologický výskum použitých materiálov, ktorý preukázal použitie chemických vlákien patentovaných pred začiatkom 20. storočia. Vzhľadom na datovanie objektu sa jedná teda o pomerne rýchly prienik modernej technológie na naše územie.*

Kľúčové slová: *reštaurovanie, blúzka, secesia, Bratislava, textil, chemické vlákno*

Abstract: *The blouse is dated to the second decade of the 20th century, and is owned by the Bratislava City Museum. The author of this piece is a women's association, known as the Izabella Association. Their goal was to hold the folk embroidery tradition and its application in contemporary textiles. The association was supported by the monarchy and became an important part of the Austria-Hungarian economy at the turn of the centuries. My work consisted of conservation of the object, its material and aesthetic unification, and the recommendations for the future storing in the museum deposit. At the same time, along with conservation work, the chemical and technological research of the used materials was carried out. It proved the use of chemical fibers patented before the 20th century. Considering the era, the blouse was created in, this discovery shows a relatively rapid transition of the modern technology to our territory.*

Key words: *conservation, blouse, Secession, Bratislava, textile, chemical fiber*

1. Úvod

Textil je jedným z mála výtvarných médií s nepretržitým vývojom, ktorý nepozná hraníc. Na základe dejín odevu môžeme sledovať prenikanie revolučných myšlienok do psychológie každej doby. Nie je tomu inak ani pri tomto odevu, ktorý na základe môjho výskumu odhalil nielen aktívne preberanie dobových trendov na území našej krajiny, ale aj extrémne rýchle šírenie nových technológií výroby. Navyše estetické vlastnosti tejto blúzky sú tak nadčasové, že zaujmú aj dnešného diváka, najmä výrazným preklenutím slovenskej ľudovej ornamentiky s Áziou inšpirovaným strihom. To všetko je zaobalené nespochybniteľným pôvodom tejto blúzky vďaka ochranej známke výrobcu na štítku.

Predmetom mojej bakalárskej práce v ateliéri reštaurovania textilu na Vysokej škole výtvarných umení bola už spomínaná Blúzka spolku Izabella. Mojou úlohou bolo zabezpečiť nedeštruktívny a deštruktívny výskum objektu, pochopiť technológiu jeho vzniku, ale aj preskúmať historické zaradenie do doby. Po schválení návrhu na reštaurovanie som podľa neho postupovala, a zároveň som zabezpečila budúce uloženie v depozitári.

2. Technické údaje pamiatky

Blúzka spolku Izabella je datovaná na druhé desaťročie 20. storočia, je majetkom Múzea mesta Bratislavy (evidenčné č.: K-3515; prírastkové č.: 1141/73). Jedná sa o dámsky kus odevu, zhotovený z vlneného žoržetu s výšivkou chemickým vláknom s dvoma bavlnenými stuhami. (obr.1 a 2).



Obr. 1: Blúzka Izabella, predná strana.

Je to dámska blúza kimonového strihu, inšpirovaným Japonskom, ktorý bol veľmi obľúbený v roku 1910. Je preň typická jednoduchá forma z jedného kusu látky preložená na ramenách a zošitá po bokoch. Pre lepší komfort nosenia sú v podpazuší vsadené kosoštvorcové klíny, a pre vytváranie požadovanej siluety sa použije

previazanie stúh na páse. Pravdepodobne, vychádzajúc z dobových analógií, bola pod túto ľahučkú voľnú blúzu s trojštvrťovým rukávom nosená ďalšia, tesne upnutá s dlhým rukávom a stojačikom, zahaľujúc tak zápästia a krk podľa spoločenskej normy. Najväčším ozdobným prvkom je použitie tradičného ľudového florálneho motívu vo forme plnej výšivky, prevedenej v dizajnovej modifikácii prislúchajúcej dobovému trendu secesie.



Obr. 2: Blúzka Izabella, zadná strana.

3. Spolok Izabella

Vďaka originálnemu štítku prišitom „za krkom“ z rubu môžeme s istotou tvrdiť, že výrobcom bol práve tento spolok. (obr.3) Bol založený v decembri roku 1895 v Bratislave arcikňažnou Izabellou Habsburskou. Presný názov v dobe jeho vzniku bol Ženský spolok pre podporu domáceho vyšivačského priemyslu v Prešporoku a okolí, hoci medzi ľuďmi bol známy skôr menom zdedeným po svojej zakladateľke a veľkej mecenáške. Dávala si záležať aby výrobky nesúce jej meno dosahovali požadovanú umeleckú aj módnú úroveň, ale taktiež prvotriednu kvalitu. Úlohou spolku bolo dbať na zachovanie tradície ľudovej výšivky s jej použitím v mestskom odevu, úžitkových a sakrálnych textíliách. V silnej súdobej konkurencii spolkových komunit patril medzi najúspešnejšie a medzinárodne najuznávanejšie. Spolok zakladal vyšivačské školy na Slovensku, vyhral významné ocenenia (medzi inými napríklad aj zlatú Grand Prix v Paríži roku 1900). Ich klientela bola vysoko postavená, výrobky znamenali istú prestíž. Spolok bol podporovaný monarchiou a stal sa dôležitou súčasťou ekonomiky Rakúsko-Uhorska. Revolučným na dobu svojho vzniku bola aj možnosť zamestnať sa nielen pre vydaté, ale aj slobodné ženy, čím si mohli získať istú finančnú nezávislosť. V čase vzniku tejto blúzky mal spolok predajňu nielen v Bratislave a vo Viedni, ale aj v Budapešti a Londýne. Hlavným centrom vyšívania však zostával Cífer, kde sídlila aj hlavná vyšivačská škola s vedúcou návrhárkou odevov a dizajnérkou motívov Máriou Hollósy. (obr.4)



Obr. 3: Detail štítku s originálnou ochrannou známkou.



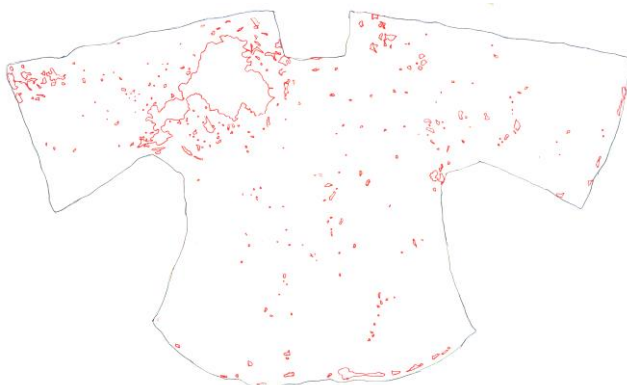
Obr. 4: Obálka ponukového katalógu Spolku Izabella z roku 1913, zo zbierok MMB pod evidenčným číslom U-07321.

4. Reštaurátorský výskum – Nedeštruktívne metódy

Najväčšia miera poškodenia bola spôsobená moľou šatovou. Poškodenia boli v malých perforáciách roztrúsené po celej ploche blúzky, najväčší úbytok materiálu bol na ľavom ramene v zadnej časti (obr.5 a 6).



Obr. 5: Schéma poškodení moľou šatovou na prednej strane.
Perforácie materiálu sú obkreslené červenou farbou.



Obr. 6: Schéma poškodení moľou šatovou na zadnej strane.
Perforácie materiálu sú obkreslené červenou farbou.

Na ploche tkaniny je vidieť predchádzajúce opravy, presnejšie dva druhy záplat. Oba sú vypracované spôsobom doplnenia plátnovou väzbou, avšak rozlišujú sa hrúbkou a jemnosťou použitej nite. Biely materiál, z ktorého je blúzka ušitá, je mierne pružná priesvitná jemná tkanina. Ide o krepovú tkaninu, presnejšie žoržet. Charakteristikou tohto materiálu sú nite s vysokým zákutom v smere osnovy aj útku, radené za sebou striedaním S a Z zákutu v pomere 2 : 2, rovnako v oboch smeroch. (obr.7) Nite výšivky majú vysoký lesk, sú jemné na omak. Nite nie sú spradené, jednotlivé vlákna nemajú žiaden zákut a sú viditeľné voľným okom (obr.8). Pod samotnými stehmi výšivky je jasne vidieť predkreslenie vzoru sivastej farby, zrejme buď grafitom alebo uhľovým papierom (obr.9). Detail štítku preukázal, že vzor na ňom je vytkávaný na stuhárskych krosnách (obr.10). Detailnejšie vyhotovený výskum

použitých textílií s ich hustotou dostavy a hrúbkou nití sa nachádza v reštaurátorskej dokumentácii.

Snímky vyhotovené Digitálnym mikroskopom Levenhuk DTX 500 Mobi



Obr. 7: Detail vlneného žoržetu.



Obr. 8: Detail nití výšivky.



Obr. 9: Detail čiastočiek po predkreslení.



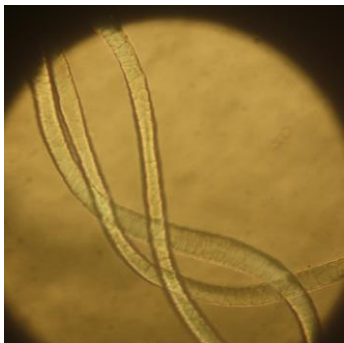
Obr. 10: Detail tkaného štítku.

5. Reštaurátorský výskum – deštruktívne metódy

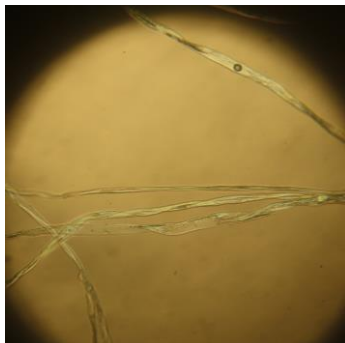
Z blúzky som odobrala 9 vzoriek na základnú materiálovú analýzu, podrobnejšie výsledky sú zaznamenané v reštaurátorskej dokumentácii. Na základe vlastností ako sú štruktúra povrchu, hrúbka, či priečný rez vlákna som identifikovala materiály: a) vlákna jemnej anglickej merino vlny z podsadových vlákien, v prípade vzoriek osnovy aj útku hlavnej tkaniny (obr.11); b) bavlnené vlákna, v prípade stúh na previazanie blúzky (obr.12); c) chemické vlákno nekonečnej dĺžky celulóзовého základu, v prípade nití výšivky (obr.13), celulóзовý základ sa potvrdil čiernym zafarbením pri použití Herzbergerovho roztoku (obr.14). Pre potvrdenie celulóзовého základu bola

z vlákna výšivky odobraná vzorka aj na infračervenú spektroskopiu s Fourierovou transformáciou (FTIR). Tá bola vyhotovená Mgr.art. Zuzanou Machatovou, PhD. na pôde STU a rovnako potvrdila obsah regenerovanej celulózy.

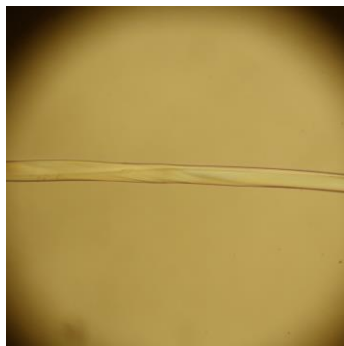
Vzorky boli fotografované pri polychromatickom svetle (halogénový zdroj 12 V, 100 W), pomocou mikroskopu Nikon Labophot-2 POL. fotoaparátom Canon 1000D Digital Camera C 8.1V.



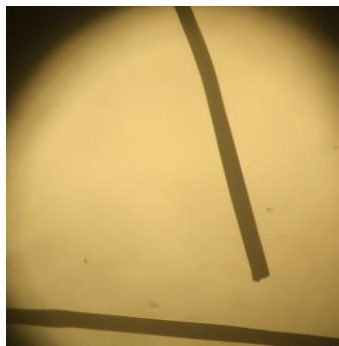
Obr. 11: Vzorka merino vlny, 400x zv.



Obr. 12: Vzorka bavlny, 200x zv.



Obr. 13: Vzorka vlákna výšivky, 200x zv.

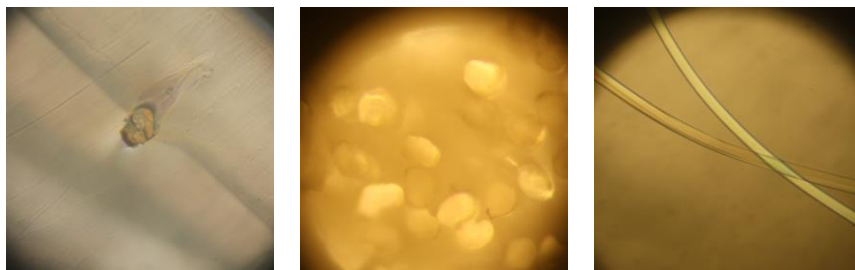


Obr. 14: Vzorka vlákna výšivky v Herzbergerovom roztoku, 200 x zv.

Vlákno výšivky je neobvykle hrubé (v porovnaní s bavlnou je jeho hrúbka dvojnásobná), až 40 mikrometrov. Niť nemá žiaden zákrut čo značí, že sa jedná o priemyselne vyrábané vlákno s nekonečnou dĺžkou. Vlákno je oválneho prierezu na niektorých miestach s jemným prehnutím uprostred do „obličkovitého“ tvaru, bez výraznejších povrchových štruktúr (obr.15). Jeho tvar však po celej jeho dĺžke nie je rovnomerný a teda sa nejedná o vlákno vyrábané z taveniny, ale vlákno vyrábané v roztoku (obr.16). Na základe porovnávania jeho vizuálnych vlastností s ostatnými

druhmi chemických vlákien, ako sa pomenováva táto skupina, som vylučovacou metódou došla k záveru, že sa jedná o meďnatý hodváb. Na textilné účely bol patentovaný v Nemecku v 90. rokoch 19. storočia a vyrába sa dodnes. Jeho vlastnosti pri nosení sa považujú za veľmi výhodné, svojim leskom mal konkurovať pravému hodvábu.

Vzorky boli fotografované pri polychromatickom svetle (halogénový zdroj 12 V, 100 W), pomocou mikroskopu Nikon Labophot-2 POL. fotoaparátom Canon 1000D Digital Camera C 8.1V.



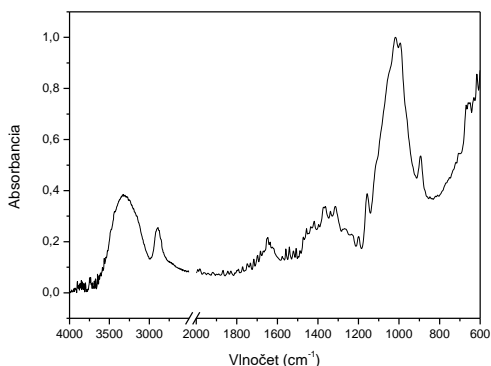
Obr. 15: Priechny rez meďnatého hodvábu, 400x zv. **Obr. 16:** Meďnatý hodváb, 200 x zv.

6. FTIR spektroskopia vyhotovená Mgr.art. Zuzanou Machatovou, PhD.

FTIR spektrometria bola vykonaná vďaka Oddeleniu Polygrafie a Aplikovanej Fotochémie FCHPT STU v Bratislave na zariadení EXCALIBUR Series Digilab, FTS 3000 MX s ATR nástavcom s nasledovnými nastaveniami: rozsah merania 4000 – 600 cm^{-1} , citlivosť 8, rozlíšenie 4 cm^{-1} . S ohľadom na pamiatkovú hodnotu objektu boli odobrané iba dve vzorky o dĺžke 3 mm, ktoré boli merané bez ďalšej úpravy. Na každej vzorke boli vykonané 3 merania.

FTIR spektrum charakterizujú pásy $\nu(\text{OH})$ intramolekulárnych vodíkových väzieb pri 3480 cm^{-1} , 3443 cm^{-1} a 3308 cm^{-1} . Tieto frekvencie sú charakteristické pre celulózu II. Pás centrováný pri 2902 cm^{-1} zodpovedá $\nu(\text{CH}_2)$, pri 1647 cm^{-1} a 1635 cm^{-1} zodpovedá $\nu(\text{C}=\text{O})$ a OH absorbovanej vody. Pri 1507 cm^{-1} nachádzame $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{C})$, pri 1455 a 1420 cm^{-1} $\delta(\text{OH})$ a $\nu(\text{CH}_2)$ – tzv. pás kryštalinity. Deformačné vibrácie $\delta(\text{C}-\text{H})$ evidujeme pri 1372 cm^{-1} , pri 1314 cm^{-1} nachádzame $\omega(\text{CH}_2)$ celulózy II, C6 $\rho(\text{CH}_2)$. Symetrické $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ a rovinné $\delta(\text{OH})$ sa nachádzajú pri 1205 cm^{-1} . Asymetrické $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ evidujeme pri 1162 cm^{-1} , opäť v pozícii charakteristickej pre celulózu II. Pri 1100 cm^{-1} sa nachádzajú $\nu(\text{C}-\text{O})$, pri 1014 cm^{-1} sú to (C-C), (C-OH), (C-H) vibrácie kruhu a bočných skupín. Pri 894 cm^{-1} sú vibrácie (COC) β -(1 \rightarrow 4) glykozidovej väzby, (CCO) a (CCH) skupiny C₁. Tento pás je literatúre označovaný aj ako „pás amorfneho podielu“ [1]. Napokon, pri 660 cm^{-1} nerovinné $\delta(\text{OH})$ [2, 3]. Nález zodpovedá spektru regenerovanej celulózy.

Z výšok pásov pri 1372 a 2902 cm^{-1} je možné vyjadriť index celkovej kryštalinity (Total Crystallinity Index, TCI), z pomerov pásov pri 3308 a 1337 cm^{-1} je možné vyjadriť index intenzity vodíkových väzieb (Hydrogen Bond Intensity, HBI). Tieto ukazovatele naši využili aj pri hodnotení stavu textilných vlákien pamiatkových objektov [4], referenčné hodnoty pre historické vlákna z regenerovanej celulózy však chýbajú. Hodnotu LOI (lateral order index, index laterálneho usporiadania), nevyjadrujeme [5]. Hodnota TCI, úmerná stupňu kryštalinity celulózy, je $1,20 \pm 0,02$, hodnota HBI je 1,83. Referenčná literatúra uvádza, že porovnanie hodnôt TCI sa ukazuje ako problematické, hodnota TCI študovaného vlákna sa javí ako veľmi vysoká a poukazuje na potrebu širšieho štúdia historických textilných materiálov z regenerovanej celulózy.



Obr. 17: FTIR spektrum vlákna z blúzky.

7. Priebeh reštaurovania

Po schválení návrhu na reštaurovanie som pristúpila k samotným prácam. Blúzku som očistila od prachového depozitu a iných ľahkých nečistôt (cudzorodé vlákna) vysávačom s regulovaným ťahom a štetinovým nástavcom. Následne som pristúpila k skúškam mokrého čistenia. Po definovaní správaní sa objektu vo vlhkom prostredí sa ukázalo ako najvhodnejšie čistenie ponorom do destilovanej vody s použitím detergentu Tinuventínu (obr.18). Po vypratí a uschnutí blúzky bol vybraný podkladový materiál: hodvábná krepelína vo svojom prirodzenom odtieni bez ďalšieho dofarbovania. Štyri na mieru vystrihnuté strihové diely z krepelíny boli prišité po obvode a preskeletované vo všetkých miestach perforácií hodvábnym vlasom (obr.19 a 20). Nakoľko hodvábná krepelína spĺňa najmä funkciu mechanického spevnenia žoržetu, z dôvodu na pohľad príliš výrazných úbytkov hlavného materiálu som po dohode s kurátorkou (Mgr. Marta Janovičková) vytvorila strihovú kópiu z identického materiálu (obr.21). Tá sa v prípade vystavovania objektu „oblečie“ pod originálnu blúzku, čím zjednotí povrch blúzky a esteticky zacelí trhliny. Na záver práce som vyrobila na

mieru tvarované výplne z polyetylénovej peny, potiahnuté obalom z Tyveku. Taktiež som pripravila krabicu z pH neutrálneho kartónu pre účely uloženia blúzky v depozitári múzea (obr.22 a 23). Presný postup prác ako aj kompletná fotografická dokumentácia je dostupná v reštaurátorskej dokumentácii.



Obr. 18: Pranie v roztoku Tlnuventínu.



Obr. 19: Detail prišívania krepelíny na okraji blúzky.



Obr. 20: Hotové skeletovanie hodvábnym vlasom.



Obr. 21: Hotová strihová kópia.



Obr. 22: Výplne z polyetylénovej peny potiahnuté potiahnuté obalom z Tyveku.



Obr. 23: Blúzka v krabici z pH neutrálneho kartónu s výplňami.

8. Záver

Reštaurovaním objektu bol zastavený proces rozpadu vlneného žoržetu. Docielilo sa tak aj zamedzenie ďalšej degradácie pôsobením vonkajšieho prostredia. Vďaka spevneniu pružného žoržetu podšitím pevnou krepelinou sa zabránilo naťahovaniu perforácií v dôsledku váhy samotnej blúzky. Zafixovaním hmotnej podstaty je teda pamiatku možné využiť na expozičné účely (obr. 24 – 27) Vytvorením strihovej kópie z identického materiálu sa aj opticky scelí plocha pamiatky (obr. 28 – 30). Nález chemického vlákna poukázal na fakt, že spolok sa nebál používať aj nové materiály na vyšívanie ľudových motívov. Ambícia spolku prinavrátiť život ľudovej estetike v mestskom prostredí je nadčasovou myšlienkou, ktorá získava opäť ohlas.



Obr. 24: Stav pred reštaurovaním predná strana.



Obr. 25: Stav po reštaurovaní predná strana.



Obr. 26: Stav pred reštaurovaním, zadná strana.



Obr. 27: Stav po reštaurovaní, zadná strana.



Obr. 28: Stav najväčšej trhliny pred reštaurovaním.



Obr. 29: Stav najväčšej trhliny po reštaurovaní.



Obr. 30: Stav najväčšej trhliny po reštaurovaní s vloženou strihovou kópiou.

9. Literatúra

1. K. Karimi et al. 2016. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. *Bioresource Technology* 200 (2016) 1008-1018

2. F. Carrillo et al. 2004. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal* 40 (2004) 2229 – 2234
3. Y. P. Yang et al. 2017. Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 213 012039
4. K. Kavkler et al. 2011. FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 574 – 580
5. V. Kučerová et. Al. 2014. Zmeny celulózy pri vodnej hydroláze dreva vrby bielej (*Salix alba* L.). *Chemické Listy* 108 (2014) 1084 – 1089
6. N. Szabóová, 2017. Spolok Izabella. Výtvarná produkcia spolku v rokoch 1895 – 1918. (Diplomová práca) – Univerzita Komenského v Bratislave. Filozofická fakulta; Katedra etnológie a muzeológie.- Školiteľ: Mgr. Ľuboš Kačírek, PhD. Bratislava: FiF UK
7. A. Donda, 1948. Textilní zbožíznalství a technologie – 1. textilní vlákna, Samcovo kníhkupectví
8. Ľ. Galajdová, 2017. Reštaurovanie blúzky Izabella (bakalárska práca) – Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Katedra reštaurovania; Ateliér reštaurovania textilu

Štúdium stability a rozkladu železogatových atramentov pomocou Ramanovej a SERS spektroskopie

Study of Stability and Deterioration of Iron-Gall Inks by Means of Raman and SERS Spectroscopy

Alba Espina García¹, Pavol Miškovský^{1, 2}, Zuzana Jurašková^{1, 2}

¹Katedra biofyziky, Ústav fyzikálnych vied, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Jesenná 5, 041 54 Košice;
albaespinagarcia@gmail.com; pavol.miskovsky@upjs.sk;
zuzana.jurasekova@upjs.sk

²Centrum interdisciplinárnych biovied, Technologický a inovačný park,
Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Jesenná 5, 041 54 Košice

Abstrakt: Železogatové atramenty (ŽgA) sú pravdepodobne najdôležitejšími a najčastejšie používanými historickými písacími a kresliacimi prostriedkami. Hoci je známe veľké množstvo rôznych historických receptov na prípravu ŽgA, všetky nakoniec majú rovnaký základ, t.j. obsahujú rovnaké farbotočné zložky: kyselinu gallovú z tanínov a ióny železa. Je zrejmé, že všetky artefakty a historické materiály na tradičných nosičoch informácií (papier, pergamen, atď.) vykazujúce prítomnosť ŽgA trpia nepretržitým procesom poškodenia až zničenia. Zaujímavosťou však je, že zatiaľ, čo niektoré z nich sa nachádzajú vo výborných podmienkach, pri iných je zmena farby až korózia písma a záznamov viditeľná, častokrát až taká, ktorá vedie k úplnej degradácii dokumentu. O povahe korozívneho účinku ŽgA a možnostiach stabilizácie dokumentov, ktoré ich obsahujú je v poslednom období stále viac odborného materiálu. Napriek tomu je však i naďalej potrebné ďalšie štúdium, najmä s ohľadom na nové poznatky o mechanizme degradácie dokumentov obsahujúcich ŽgA. Významným je aj vývoj vhodných analytických metód. Aj preto je cieľom našej práce aplikácia Ramanovej a SERS spektroskopie pri štúdiu stability a degradácie ŽgA, ako aj pri samotnej analýze artefaktov obsahujúcich ŽgA.

Kľúčové slová: železogatové atramenty (železodubienkové atramenty), rukopisy, Ramanova spektroskopia, SERS spektroskopia, degradácia, stabilita

Abstract: Iron-gall inks (IGIs) are probably the most important and commonly used writing and drawing media in the history. Although hundreds of recipes were used to make IGIs, all of them use the same principal components: gallic acid from tannins and iron ions. It is obvious that paper-based artefacts and related documents (parchments, etc.) containing IGIs usually suffer from some color changes to significant damages or even complete destructions. It is interesting that while

numerous documents, manuscripts and artworks containing IGIs now stand in danger of deterioration, other can still be in excellent conditions. Many of IGIs have a corrosive nature and, thus, tendency to undergo significant color to corrosion changes. However, the exact mechanisms of their degradation are still not known very well although a lot of effort and time were put into it. Thus, further study is still needed. In addition, the development of new, effective and appropriate analytical methods is also very important. Therefore, the aim of our work is the application of Raman and SERS spectroscopy to study stability and degradation processes and mechanisms of the IGIs and to find the optimal way of IGIs' in situ analysis.

Keywords: *Iron-gall inks, manuscripts, Raman spectroscopy, SERS spectroscopy, degradation, stability*

1. Úvod

Analýza pigmentov a farbív, a vôbec materiálov používaných v umeleckých objektoch, predstavuje cenný nástroj pre pochopenie toho, ako daný objekt pôvodne vyzeral, odkiaľ pochádza, aký je jeho vek. Je významnou pomocou pri potvrdení jeho pôvodu a hodnoty. Navyše, na základe znalosti mechanizmu degradácie, ako aj identifikácie medziproduktov majúci pôvod v týchto degradačných procesoch, je možné bližšie špecifikovať faktory prostredia, ktoré vedú k danej degradácii. Následne je možné určiť vhodné postupy ich optimálneho reštaurovania, ako aj súbor pravidiel pre ich ďalšiu preventívnu ochranu a konzerváciu.

Väčšina dodnes štandardne používaných analytických metód je založená na chromatografických technikách.^{1, 2} Tie sú síce veľmi citlivé a selektívne, avšak vyžadujú „vzorkovanie“ a teda sú deštruktívne. Ramanova spektroskopia sa v uplynulých rokoch ukázala ako veľmi vhodná a účinná nedeštruktívna technika na identifikáciu rôznych materiálov, od anorganických pigmentov až po biomateriály používané v rôznych artefaktoch.^{3, 4} Keďže táto technika je založená na fyzikálnom jave rozptylu dopadajúceho svetla od študovanej vzorky, pričom každá molekula rozptyľuje svetlo špecificky, Ramanova spektroskopia predstavuje vynikajúci analytický nástroj na špecifickú identifikáciu látok. Aj napriek týmto pozitívam bolo jej použitie dosť obmedzené, najmä čo sa týka detekcie a identifikácie prírodných organických pigmentov a farbív. Dôvodom boli 2 hlavné problémy: 1. intenzívna fluorescenčná emisia charakteristická pre tieto prírodné farbivá prekrývajúca slabý Ramanov signál; 2. nepatrné množstvo farbiaceho materiálu v študovanom objekte, ktoré je častokrát nižšie ako je detekčný limit inak slabo citlivej Ramanovej techniky. Ukázalo sa, že zavedenie kovových nanočastíc (NPs) do Ramanovho experimentu dokáže eliminovať alebo aspoň významne zmierniť tieto obmedzenia. Povrchovo-zosilnený Ramanov rozptyl (SERS) je technika Ramanovej spektroskopie charakterizovaná prítomnosťou kovových NPs a charakteristická zhášaním fluorescence študovanej látky a vysokou detekčnou citlivosťou. Jej výsledkom je významne zosilnený Ramanov signál.⁵ SERS, podobne ako Ramanova spektroskopia, poskytuje vibračné spektrum analyzovanej molekuly pre ňu špecifické a odzrkadľujúce jej štruktúru, ako aj prípadné chemické zmeny spôsobené počas rôznych degradačných procesov. Aj keď je táto technika

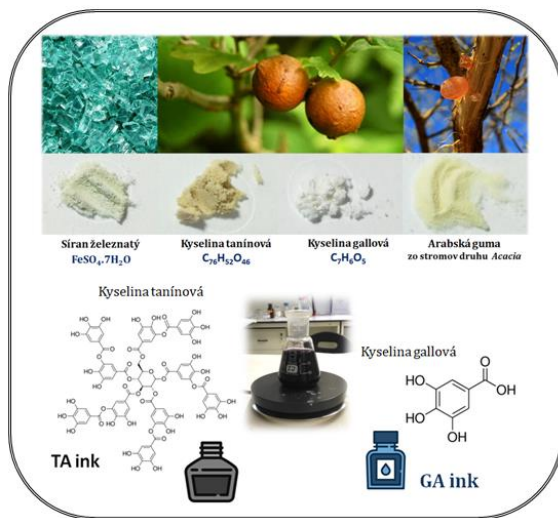
známa už vyše 40 rokov,⁶ jej použitie na systematické štúdium prírodných organických pigmentov a farbív sa objavuje až v poslednom desaťročí,⁷⁻⁹ spolu so snahou efektívneho prenosu techniky z laboratórnych podmienok do podmienok múzea a pod.¹⁰⁻¹² Bolo preukázané, že SERS ako *in situ* technika s vysokou citlivosťou dosahuje výsledky porovnateľné s výsledkami získanými prostredníctvom chromatografických metód.⁸ Navyše, ďalšie štúdie¹³⁻¹⁵ preukázali jej nedeštruktivnosť, resp. mikrodeštruktivnosť, vzhľadom na fakt, že vzorky nepodstúpili žiadnu chemickú predprípravu. Tieto a ďalšie výsledky¹⁶⁻²⁰ súhrnne ukazujú, že SERS spektroskopia sa zdá byť vhodnou technikou na analýzu rôznych umeleckých artefaktov. Aj napriek vyššie spomenutému je len relatívne málo štúdií *in-situ* analýzy artefaktov na báze papiera,²¹⁻²⁷ pričom práve listiny, knihy a ďalšie grafické a písomné materiály na tradičných nosičoch informácií (papier, pergamen, *atď.*) sú významnou súčasťou historického a kultúrneho dedičstva. Preto aj ich degradácia, poškodenie, či zničenie môže viesť k ďalekosiahlym a nenapraviteľným škodám.²⁸ Pravdepodobne je to spôsobené aj tým, že zatiaľ, čo Ramanova analýza je dnes predsa už len štandardnou súčasťou života mnohých laboratórií múzeí, či iných kultúrnych a zbierkotvorných inštitúcií, jej použitie pri analýze čiernych atramentov je z mnohých ohľadov ešte stále náročnou úlohou.²⁹ Navyše si vyžaduje rozsiahle databázy a knižnice analyzovaných materiálov, čo najmä v prípade starých tradičných receptov a taktó získaných atramentov môže byť problematické. Navyše, niekedy samotná Ramanova spektroskopia nie je schopná rozlíšiť zdroj špecifických funkčných skupín, najmä v tak komplexných systémoch, ako umelecké artefakty (na báze papiera) sú. Preto je často nevyhnutné aj použitie iných techník, *napr.* komplementárnej FTIR spektroskopie.^{30, 31}

Analyzovať manuskripty, listiny, či fotografie znamená analyzovať najmä pigmenty a farbivá, ktoré obsahujú. Navyše, takéto artefakty sú väčšinou zložené z viacerých materiálov a vrstiev a namerané spektrum je zvyčajne kombináciou spektra farebnej zložky, spojiva a prídavných látok obsiahnutých v kolorovacej farbe, ako aj spektra papiera, pričom každá z týchto zložiek má tendenciu degradovať. V rámci prírodných farbív a kolorantov sú práve čierne farbivá, konkrétne čierne atramenty, najčastejšími farebnými zložkami manuskriptov a listín. A nie je čierna ako čierna.^{32, 33} Známe sú rôzne čierne atramenty na báze uhlíka a čierne rôzneho pôvodu. Pravdepodobne najdôležitejšími a najčastejšie používanými písacími a kresliacimi prostriedkami už od antiky, cez stredovek až do novoveku boli železodugové atramenty (ŽgA).^{23, 34} K dôvodom ich obľúbenosti určite patrí pomerne jednoduchá príprava, dobrá kvalita vytvorených záznamov, ich nezmazateľnosť, ale aj nezanášanie písacích pier a štetcov.³³ Napriek tomu však boli v priebehu 20. storočia postupne nahradené modernými písacími prostriedkami na báze syntetických farbív, ktoré navyše nevykazovali korozívne vlastnosti.^{35, 36} Tak ako v celom svete, rovnako významne a často boli ŽgA používané aj v Európe.^{36, 37} Tieto atramenty v rôznych historických obdobiach s obľubou používali aj rôzni umelci, vedci, politici, *atď.*,³⁸ pričom významná časť nášho kultúrneho dedičstva bola zaznamenaná práve nimi. Aj preto sa dnes v knižniciach, archívoch, múzeách a galériách na celom svete nachádza veľké množstvo rukopisov a kresieb vyhotovených ŽgA.

ŽgA, známe tiež ako železodubienkové atramenty, sa zvyčajne vyrábali zmiešaním vo vode rozpustných iónov železa s extraktmi z rastlinných materiálov,

najčastejšie z dubienok (anomálne novotvary buniek alebo rastlinných pletív – chorobné výrastky – objavujúce sa na rôznych rastlinách po „vonkajšom“ zásahu hmyzom alebo inou rastlinou).^{33, 36, 39} Dubienky (*Quercus infectoria*) preto, lebo sú najbohatším známym zdrojom hydrolyzovateľných tanínov (až 60 – 70 % ich hmotnosti), kde 28 – 35 % z daného obsahu predstavuje kyselina gallová.⁴⁰ Hoci prvé záznamy o farebnej reakcii solí železa s trieslovinami extrahovanými z dubienok sa datujú už do 1. storočia po Kristovi, precízne a detailné spisovanie receptov je známe až od 17. storočia.³⁵ Aj napriek tomu sa zachovalo mnoho rôznych historických receptov. Presné zloženie ŽgA záviselo od historického obdobia, geografickej lokalizácie, danej kultúry a výrobcu, ako aj od pôvodu a čistoty použitých ingrediencií, či od iných faktorov. Treba si uvedomiť, že rôzne recepty vedú k výrobe atramentov s rôznymi vlastnosťami, ako je *napr.*, farba, kyslosť, či dokonca degradačné vlastnosti. Aj preto tu tiež bola neustála snaha o vylepšenie daných receptov, s cieľom získať stále lepšie a kvalitnejšie atramenty, práve vzhľadom na ich finálne vlastnosti (jas, intenzita, požadovaný odtieň, *atď.*).

ŽgA majú 3, *resp.* 4 hlavné zložky: taníny, síran železnatý, arabská guma a tekuté médium^{28, 41-43} (obr. 1).



Obr. 1: Základné zložky železogalového atramentu a chemická štruktúra kyseliny gallovej a taninovej.

Prídavky ďalších prírodných farbív (červených, modrých, *atď.*) na zvýraznenie sýtosti, či dosiahnutie istého odtieňa nie sú ničím výnimočným. *Hydrolyzovateľné taníny* sú deriváty kyseliny gallovej a ich funkcia v ŽgA závisí od ich chelačných vlastností viazať ióny kovov, najmä iónov železa. Kyselina gallová je schopná vytvárať farebné komplexné zlúčeniny aj s časticami medi, prípadne s inými prechodovými kovmi. Síran železnatý, v historických receptoch a pôvodných receptúrach označovaný aj

ako *vitriol* (skalica zelená), sa získaval rôznymi technikami ťažby v rôznych baniach. Aj preto obsahoval okrem vitriolu aj ďalšie sírany (meďnatý, manganatý, zinočnatý, hlinitý).⁴⁴ Nie je preto žiadnym prekvapením, že v niektorých receptoch sa síran meďnatý uvádza aj ako priama zložka pri výrobe ŽgA.³⁵ *Arabská guma*, zlatožltá miazga z kríkov *Accacia arabica*, je rozpustná vo vode a v suspenzii atramentu plní funkciu emulgátora pre nerozpustné pigmentové častice, upravuje viskozitné vlastnosti a zabraňuje sedimentácii. Navyše, po nanosení atramentu na nosič plní funkciu spojiva atramentu s povrchom papiera, zlepšuje jeho adhéziu a brilantnosť⁴⁵ a znižuje jeho rozpíjavnosť. Bolo ukázané, že arabská guma tiež zvyšuje rýchlosť vzniku a stabilitu komplexu dvojmocného železa s tanínom.⁴⁶ V prevažnej väčšine receptúr sa ako *rozpušťač* používala voda, (čerstvá, dažďová, destilovaná); niekedy namiesto vody víno, pivo alebo ocot. Prídavok alkoholu zabraňoval zamŕznaniu atramentu v zime a taktiež znižoval povrchové napätie roztoku, čo umožnilo jeho rýchlejšie vsiaknutie do papiera.

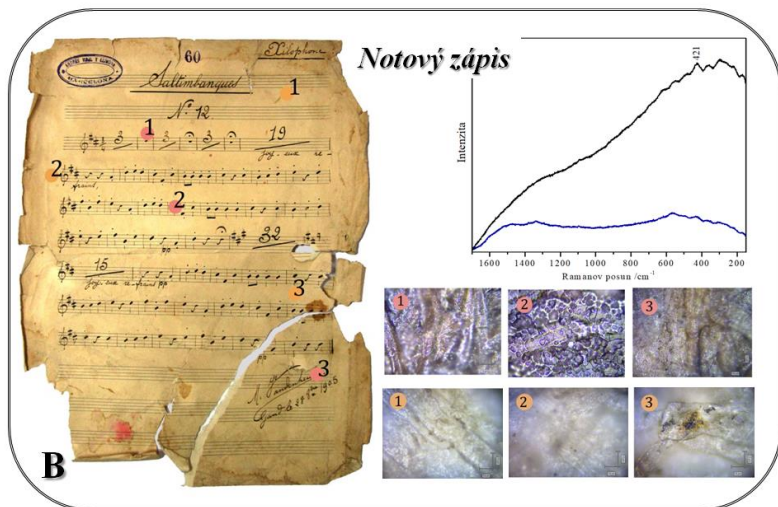
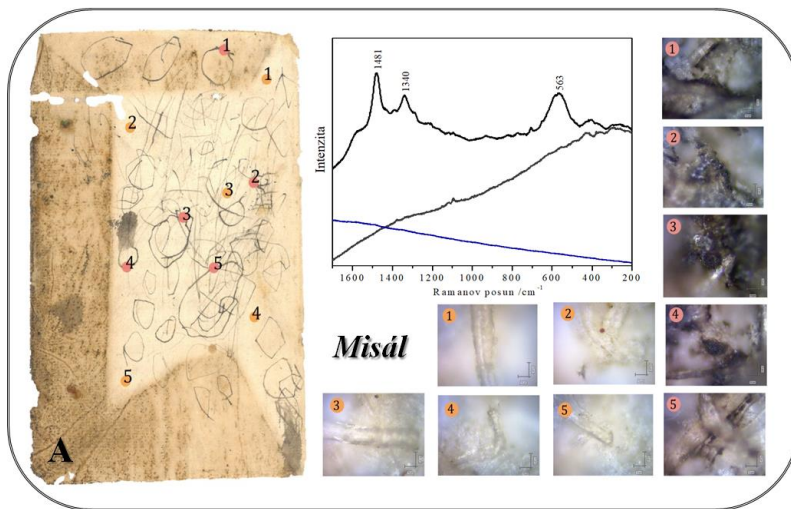
Pôvodné recepty pre prípravu ŽgA nevykazovali len rozdiely v zložení použitých ingrediencií, ale významné boli aj rozdiely v použitých množstvách jednotlivých zložiek. V historických receptoch sa používali najmä rôzne pomery dvoch základných zložiek, železnej soli a tanínovej zložky, pretože ten mal rozhodujúci vplyv na vlastnosti atramentu. Vo väčšine receptov je obsah železa významne väčší ako stechiometrický pomer.⁴⁶ Je to významné najmä preto, že nadbytok síranu železnatého spôsobuje vznik žltého sfarbenia atramentov a dvojmocné železo sa potom podieľa aj na ďalších degradačných reakciách. Vo všeobecnosti, chémia ŽgA je veľmi komplexná.⁴⁴ V čerstvo pripravenom roztoku atramentu vznikajú komplexné zlúčeniny skladajúce sa z kyseliny gallovej a iónov dvojmocného železa, ktoré sú pomerne labilné a málo sfarbené. Po nanosení atramentu na nosič dochádza k oxidačno-redukčným reakciám a chemickým zmenám, pri ktorých sa ióny železa oxidujú a vznikajú železité ióny Fe^{3+} . Oxidácia kovov má za následok aj zmenu celého komplexného systému. Vznikajú modro-čierne a veľmi stabilné komplexné zlúčeniny kyseliny gallovej s iónmi trojmocného železa, ktoré sú účinnou farebnou zložkou, a tá zostáva na nosiči po nanosení atramentu.^{35, 47, 48} Rovnako sa počas skladovania atramentu rozpustné komplexy dvojmocného železa oxidujú vzdušným kyslíkom na nerozpustné komplexy trojmocného železa.

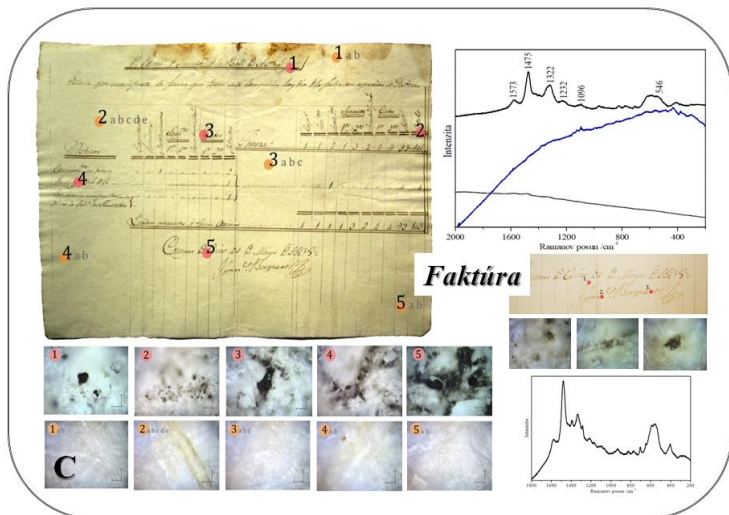
Hoci ŽgA zvykli pretrvávajúť aj stáročia vo vysokej kvalite, predsa sa postupom času začali objavovať aj určité zásadné problémy a negatívne dôsledky ich použitia – korózia písma a záznamov písaných ŽgA, ktorá spôsobuje postupnú degradáciu, rozpad až skutočné zničenie dokumentov.^{36, 44, 47} Prvou zmenou je farba atramentu: čerstvo použitý ŽgA má väčšinou čiernofialový odtieň, ktorý je spôsobený komplexmi trojmocného železa. Starutím sa farba mení na hnedú, pričom hnedá farba atramentov na starých dokumentoch je spôsobená viacerými degradačnými reakciami komplexov trojmocného železa. Tento proces korózie zvyčajne začína veľmi lokálne a má významnejšie dôsledky: vznik hnedosfarbených škvŕn a škvŕn fluoreskujúcich v UV oblasti v okolí oblastí atramentu na verze dokumentu. Po určitej dobe dochádza k vzniku trhlín a mechanickému poškodeniu, až k vypadávaniu papiera v mieste nanoseného atramentu.³⁵ Vzhľadom na obsah, ktorý sa nachádza na takýchto dokumentoch, je korózia spôsobená ŽgA vážnym problémom.

Pôvod deštruktívneho mechanizmu pôsobenia ŽgA – ich korózia a s ňou spojená degradácia papiera – je výsledkom komplexu súbežne prebiehajúcich procesov. Prísluša sa najmä pôsobeniu dvoch navzájom prepojených mechanizmov: *kyslej hydrolyzy celulózy*³⁶ a *oxidačnej degradácie celulózy*. Bolo ukázané, že rýchlosť degradácie modelových vzoriek obsahujúcich ŽgA je cca. 100x vyššia ako rýchlosť degradácie čistej celulózy a približne 4 až 5x vyššia ako rýchlosť degradácie celulózy, v ktorej bolo pH upravené na rovnakú nízku hodnotu, ako mala vzorka s atramentom.⁴⁹ Dôležitú úlohu v tomto kontexte však zohráva aj prirodzené starnutie papiera, zloženie papiera, zloženie atramentov a špecifickosť chemických reakcií prebiehajúcich v dôsledku nanosenia atramentu na papier, resp. iný nosič informácie. Tieto reakcie sú významne závislé od okolitého prostredia a od podmienok uskladnenia, najmä od teploty a vlhkosti. Vo všeobecnosti môžeme hovoriť o vnútorných (*napr.*, typ a kvalita vlákien, zloženie a kvalita papiera, proces výroby a ošetrovanie papiera,...) a vonkajších (*napr.*, podmienky uskladnenia a použitia, teplota, svetlo, relatívna vlhkosť, polutanty, ...) faktoroch a ich pôsobeníu, aj vzájomnému, ktoré spúšťa mnohé chemické zmeny, a tak vedie k celkovému poškodeniu daných artefaktov v rôznej intenzite.⁵⁰⁻⁵² Vo vhodnom prostredí sú rýchlosti degradačných reakcií veľmi nízke, zatiaľ čo neprimerané podmienky skladovania alebo manipulácie výrazne prispievajú k degradácii daných objektov.^{51, 53}

Samotné ŽgA sú vo svojej podstate veľmi kyslé: pH čerstvo pripravených atramentov je ~ 1 – 3. Dôvodom je prítomnosť pôvodne kyslých zložiek v receptúre (ocot a pod.), ale aj použitie síranu železnatého ako základnej zložky pri príprave ŽgA. Navyše, ako už bolo vyššie spomenuté, síran železnatý je obvyčajne v nadbytku k ostatným zložkám atramentu. Ten v prvom rade reaguje s kyselinou gallovou za vzniku komplexu s dvojmocným železom, ale môže tiež v prítomnosti vzdušného kyslíka oxidovať na hydroxid železitý za vzniku neprchavej kyseliny sírovej. Práve tá sa dlho a významne podieľa na kyslom a korozívnom charaktere atramentov – najprv atakuje štruktúru atramentu, ale následne prispieva aj k hydrolytickému štiepeniu reťazcov makromolekúl celulózy.³⁵ Prítomnosť železnatých iónov, resp. vo všeobecnosti prítomnosť prechodných kovov (najmä železa a medi;^{54, 55}), prispieva aj k oxidačnému rozkladu celulózy. Prechodné kovy katalyzujú mnohé chemické reakcie, okrem iného aj oxidačno-redukčné reakcie. Konkrétne, železnaté ióny urýchľujú oxidačnú degradáciu celulózy dvoma procesmi:⁴⁶ tvorbou organických radikálov a ich následnou oxidáciou; a tvorbou peroxidu vodíka, ktorý sa rozkladá dvojmocným železom.³⁸ Zaujímavé sú aj výsledky štúdií, ktoré poukazujú na fakt, že aj stopové množstvá medi indukujú významnú deštrukciu papiera. Bolo tiež ukázané, že meď má vyšší katalytický účinok pri degradácii ŽgA ako železo.⁵⁰ Nezanedbateľným faktorom je aj to, že účinok medi a železa je aditívny a zvyšuje sa s ich narastajúcim pomerom.^{35, 56} O povahe korozívneho účinku ŽgA^{28, 57-60} a možnostiach stabilizácie^{33, 35, 61, 62} dokumentov, ktoré ich obsahujú je v poslednom období stále viac odborného materiálu. Hoci problematika degradácie papiera vplyvom ŽgA je už dlho známa, dôvody pozorovanej degradácie a deštrukcie, ale aj na druhej strane vysokej kvality podobných typov atramentov, nie sú stále úplne objasnené a i naďalej je jej venovaná významná pozornosť, aj v rámci rôznych vedeckých projektov, nielen v celosvetom a európskom priestore, ale aj na Slovensku.^{35, 63}

Vzhľadom na neustály všeobecný záujem o danú problematiku, ešte stále nie veľmi bohaté použitie Ramanovej a SERS spektroskopie v oblasti analýzy dokumentov a artefaktov na báze papiera obsahujúcich ŽgA, priamo dostupnú infraštruktúru, pracovné spolupráce a skúsenosti, sme sa aj my rozhodli zapojiť k ozrejmeniu poznatkov o stabilite a mechanizme degradácie dokumentov obsahujúcich ŽgA. Prvotné a postupné oboznamovanie sa s problematikou nám jednoznačne načrtlo, že sa určite nejedná a nebude jednáť o rutinný projekt. Už aj preto, že sme si od začiatku kládli otázky o jeho nevyhnutnosti. Nakoniec sme sa preň rozhodli aj na základe „motivačných meraní“ analýz reálnych objektov (obr. 2).





Obr. 2: Niektoré z analyzovaných artefaktov obsahujúcich ŽgA, ktoré sme podrobili analýze (konkrétne miesta merania sú v obrázku vyznačené farebne) Ramanovou a SERS spektroskopiou a vybrané reprezentatívne Ramanove spektra. **(A)** *Malý misál*, z r. 1703. Objekt analýzy predstavoval stránku so záznamom „načmáraným“ až niekedy neskôr po vytlačení misálu. Originálny dokument bol vytlačný *plantinian*-skou typografiou. Bol použitý papier s veľmi vysokou kvalitou. Pôvod misálu: Antwerp Belgicko. **(B)** *Poškodený notový zápis*. Papier vyrobený z buničiny s vysokým obsahom lignínu vykazuje nízku kvalitu. O pôvode dokumentu nám viac vypovedá text nájdený na stránke: nájdeme tu zaznačený rok 1905 a “Andres Vidal y Llimona Barcelona”. **(C)** *Nemocničná faktúra z Ovieida*. Z dát na faktúre je zrejmé, že pochádza z roku 1835 – podpísaná bola 20. mája 1835 v Cangas de Onis, *Juanom Baquerosom*. O použitom papieri, *resp.* jeho výrobe nemáme žiadne bližšie indície.

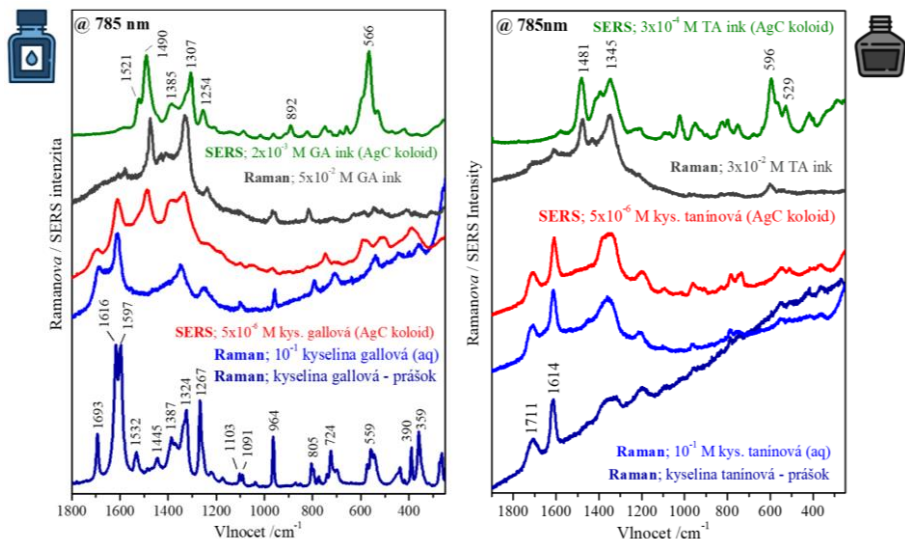
Analyzované artefakty boli získané účelovo, ale náhodne v rôznych antikvariátoch, výpredajoch, výmenách, *atd.*, hlavne na území Španielska a predstavujú objekty rôznej umeleckej a sociálnej hodnoty. Aktuálne zbierame a pracujeme aj s dokumentmi pochádzajúcimi, *resp.* získanými na Slovensku. Pribeh analýz a prvotné výsledky nás presvedčili o tom, že aj napriek obrovskému dlhodobému záujmu a veľkému množstvu štúdií týkajúcich sa ŽgA – ich stabilita a degradácii, ako aj analýz dokumentov obsahujúcich takéto atramenty – stále existuje rad nezodpovedaných otázok. Prečo sa mnohé dokumenty, manuskripty, umelecké diela a artefakty na papierovom nosiči vykazujúcom prítomnosť ŽgA nachádzajú vo výborných podmienkach, ale pri iných je viditeľná zmena farby až korózia písma a záznamov, ktorá môže viesť až k úplnej degradácii umeleckých diel? Prečo takéto zmeny nachádzame aj na podobných dokumentoch uskladnených za podobných podmienok? Hoci sa SERS spektroskopia zdá byť vhodnou a veľmi efektívnou analytickou technikou aj pre takýto typ

artefaktov, prečo je ešte stále relatívne málo takýchto prípadov jej použitia a príslušných štúdií? Pri analýzach sme často pozorovali, že zatiaľ, čo miesta s veľmi slabou intenzitou atramentu, či stopou záznamu dávali relatívne dobré Ramanove spektrá, miesta s výraznou farebnou stopou boli skôr problematické pre získanie spektier. Navyše, v mnohých prípadoch sme neboli schopní namerať žiadne Ramanove, *resp.* SERS spektrum, len silné fluorescenčné pozadie. Okrem toho, výsledky SERS meraní takmer vo všetkých prípadoch neboli vôbec zlepšením Ramanových meraní. Prečo je to tak? Aký je optimálny protokol pre *in situ* Ramanovu a SERS analýzu takýchto artefaktov? V neposlednom rade je potrebné ešte spomenúť, že použitie Ramanovej spektroskopie na systematické štúdium ŽgA sme v literatúre doteraz našli len výnimočne^{64, 65} a hlbšiu interpretáciu SERS spektier vôbec. V roku 2014 bola publikovaná ojedinelá práca ohľadom TERS *in situ* identifikácie ŽgA na papieri.⁶⁶ Aký je mechanizmus interakcie ŽgA so striebornými nanočasticami? Je tento mechanizmus iný v prípade ŽgA detekovaných na papieri, *príp.* inom nosiči informácie. Pre všetko vyššie spomenuté sme sa nakoniec rozhodli začať a aj pokračovať v tomto vo svojej podstate ambicióznom projekte – aplikácie Ramanovej a SERS spektroskopie pri štúdiu stability a degradácie ŽgA, ako aj pri samotnej analýze artefaktov obsahujúcich ŽgA – a tak prispieť k rozvoju súčasného stavu problematiky detekcie a identifikácie čiernych atramentov v reálnych umeleckých objektoch, k ich diagnostike a optimálnemu konzervovaniu. Je potrebné povedať, že predkladaný článok je len úvodom celého projektu a jeho názov doslovne nereflektuje obsah článku. V danom projekte sme ešte len na začiatku, aj preto v rámci prezentovanej štúdie ponúkame hlavne prvotné výsledky ohľadne detekcie a charakterizácie nami pripravených ŽgA prostredníctvom Ramanovej a SERS spektroskopie.

2. Ramanove a SERS spektrá železogatových atramentov

Pripravené ŽgA sme charakterizovali pomocou Ramanovho mikrospektrofotometra Renishaw inVia Reflex, ktorý je nainštalovaný v laboratóriu Ramanovej spektroskopie na Katedre biofyziky ÚFV PF UPJŠ v Košiciach. Skôr, ako sme pripravili a namerali vibračné spektrá príslušných atramentov, pokúsili sme sa získať a namerať aj Ramanove spektrá jednotlivých zložiek použitých pre ich prípravu. Je potrebné ešte objasniť, že sme pripravovali 2 typy ŽgA – atramenty pripravené použitím kyseliny gallovej a kyseliny tanínovej (obr. 1). Taníny a kyselina gallová predstavujú hlavné zložky tradične pripravovaných receptov. Je známe, že kyselina gallová v procese starnutia podlieha reakciám, ktoré vedú k vzniku zložitých sfarbených polymérnych štruktúr podobných kyselinám humínovým.³⁵ Kyselina tanínová je polymérom molekúl kyseliny gallovej a glukózy. Je to v porovnaní s kyselinou gallovou omnoho väčšia molekula, ktorá štruktúrne pripomína komplexné kyseliny humínové. Aj preto sme sa rozhodli pripraviť tieto 2 typy atramentov a navzájom porovnať získané spektrá. Vzhľadom na rozsiahlosť problematiky a nekompletnosť výskumu zatiaľ len predstavíme doteraz nami namerané Ramanove/SERS spektrá, bez poskytnutia detailnejšej a podrobnej analýzy a interpretácie. Veríme, že touto a aj ďalšími prácami budeme môcť postupne pomôcť aj pri tvorbe, *resp.* dopĺňaní databáz Ramanových spektier čiernych atramentov a iných materiálov súvisiacich s artefaktmi na báze papiera.

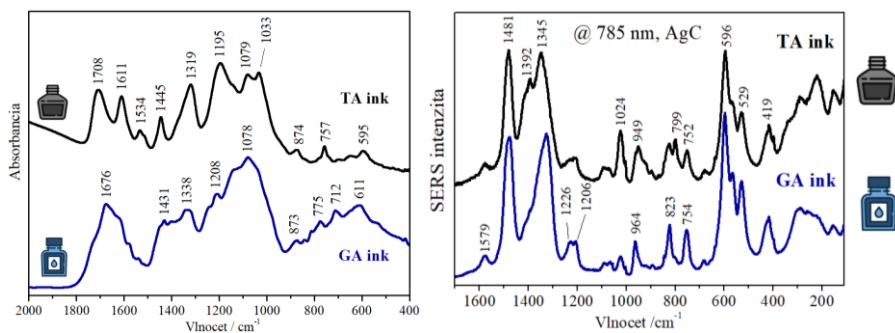
Nami namerané Ramanove a SERS spektrá pripravených ŽgA atramentov (obr. 3) sú porovnateľnej kvality (intenzita, spektrálne rozlíšenie) a dokonca aj lepšie, ako tie doteraz publikované.^{23, 24, 64, 67} Ramanove a SERS spektrá získané pre ŽgA pripravené podľa 3 rôznych receptov^{68, 69} (líšia sa len v pomere hlavných zložiek atramentu *a*/alebo v slabo modifikovanom spôsobe prípravy) sú takmer identické (*spektrá nie sú ukázané*), t.j. nepozorovali sme žiadne významné zmeny v závislosti od prípravy atramentu. Aj preto sme pre všetky ďalšie merania používali už len ŽgA pripravené podľa jedného z receptov (s molárnym pomerom hlavných zložiek – kys. gallová:železo, resp. kys. tanínová:železo = 1:1). Do budúca ešte plánujeme systematicky študovať ŽgA pripravené aj s prídavkom iných zložiek (farbiva, pigmenty, aditíva, *atď.*). Rovnako je pre nás dôležité študovať efekt použitého množstva iónov železa a medi na Ramanove a SERS spektrá atramentov, keďže tieto pôsobia ako katalyzátory v procese oxidačnej degradácie celulózy.⁷⁰ Zmena pomerov zložiek v atramente sa zdá byť užitočná pre pochopenie mechanizmu degradácie celulózy spôsobenej ŽgA.³³



Obr. 3: Ramanove a SERS spektrá kyseliny gallovej (*vlavo*), tanínovej (*vpravo*) a ŽgA pripravených použitím niektorej z týchto kyselín. Bol použitý laser s excitáciou 785 nm a AgC koloid.

Ramanove spektrum kyseliny gallovej je intenzívne a bohaté, s mnohými úzkymi a dobre definovanými Ramanovými pásmi. Ramanove spektrum kyseliny tanínovej naopak vykazuje silné fluorescenčné pozadie a len pár najintenzívnejších pásov, pri 1711 a 1614 cm⁻¹, súvisiacich so *stretching* vibráciami C=O a C=C skupín.⁷¹ Tieto pásy sú charakteristické aj pre Ramanove spektrá vodných roztokov daných kyselín. SERS spektrá kyseliny gallovej a tanínovej sú si navzájom omnoho viac podobné,

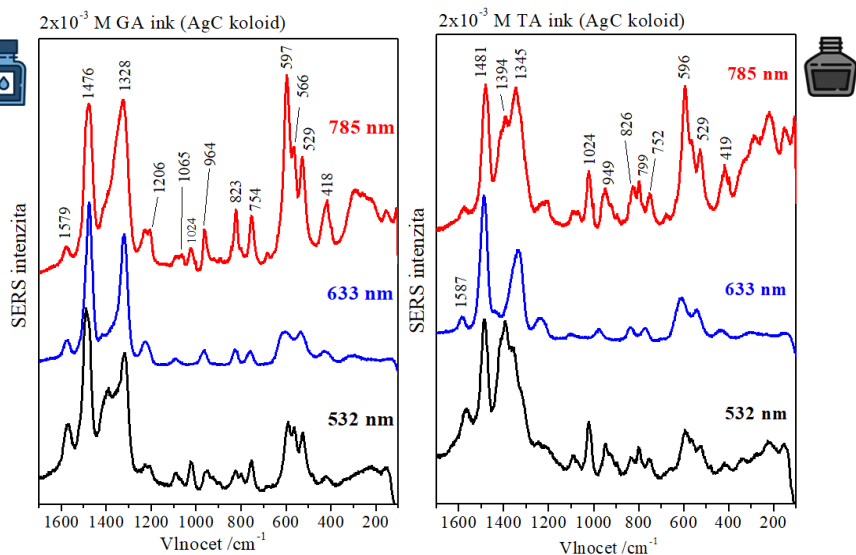
ako ich Ramanove spektrá. Rovnako to je aj s Ramanovými a SERS spektrami ŽgA pripravených na báze kyseliny gallovej a kyseliny tanínovej (obr. 3 a 4). SERS spektrá sú intenzívne, spektrálne bohaté; vykazujú značné spektrálne zmeny s ohľadom na Ramanove spektrá pripravených ŽgA. V prípade kyseliny gallovej sú tieto zmeny ešte výraznejšie. Významnou je najmä objavenie sa série intenzívnych pásov v spektrálnej oblasti tzv. „odtlačku prsta“, pri 500 – 600 cm^{-1} . Je známe, že fenolové zlúčeniny v prítomnosti strieborných nanočastíc podliehajú rôznym chemickým procesom, pričom striebro pôsobí ako katalyzátor týchto procesov. Zvyčajne ide o oxidáciu fenolových zlúčenín nasledovanú polymerizáciou uskutočnenou prostredníctvom kondenzácie benzénových kruhov, pričom v závislosti od pôvodných zlúčenín a experimentálnych podmienok sú výsledkom zlúčeniny rôznych chemických foriem.⁷²⁻⁷⁵ Zaujímavosťou je, že zatiaľ, čo kyselina gallová a tanínová majú rozdielne štruktúry, ich SERS spektrá sú si značne podobné, čo naznačuje, že v prítomnosti strieborných nanočasticových povrchov podliehajú podobným chemickým procesom, ktoré bude potrebné študovať detailnejšie a komplexnejšie. Užitočným v tomto štúdiu bude aj použitie iných spektroskopických techník, napr. komplementárnej FT-IR spektroskopie (obr. 4), ktorou disponujú naši spolupracujúci partneri, a ktorá sa štandardne používa v problematike detekcie a identifikácie ŽgA.^{26, 44, 76, 77} V ďalšom sa sústredíme na nájdenie optimálnych podmienok pre detekciu a charakterizáciu ŽgA.



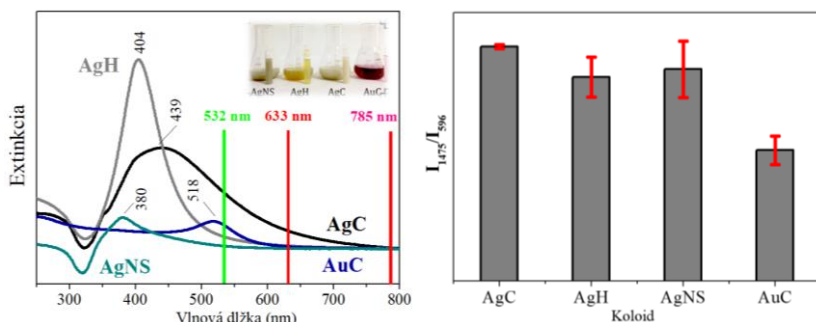
Obr. 4: (vľavo) FT-IR a (vpravo) SERS spektrá ŽgA pripravených použitím kyseliny gallovej (GA ink) a kyseliny tanínovej (TA ink). FT-IR spektrá boli namerané prostredníctvom KBr peletov. SERS spektrá boli namerané použitím lasera s excitáciou 785 nm a AgC koloidu; spektrá boli normalizované vzhľadom na intenzitu Ramanovho pásu pri 1481 cm^{-1} .

Rôzne chemické formy adsorbované na kovových povrchoch môžu byť vďaka rezonančnému Ramanovmu rozptylu selektívne detekované a študované použitím rôznych excitácií.^{72, 78} SERS spektrá ŽgA namerané pri troch rôznych excitáciách (obr. 5) sú si navzájom veľmi podobné, pričom kvalitatívne najlepšie a najintenzívnejšie spektrum sa zdá byť spektrum namerané laserom s excitáciou v blízkej infračervenej oblasti (785 nm). Z toho je možné predpokladať o existencii jedného dostatočne kompaktného systému vytvoreného na povrchu striebra, ktorý je pravdepodobne

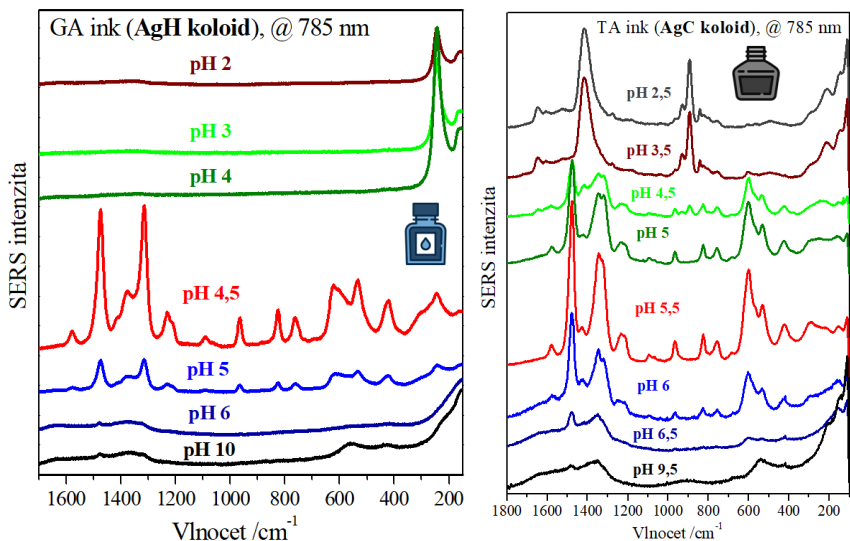
výsledkom viacerých procesov katalyzovaných tými istými striebornými nanočasticami. Na základe týchto meraní sme pre všetky ďalšie experimenty zvolili laser s excitáciou 785 nm.



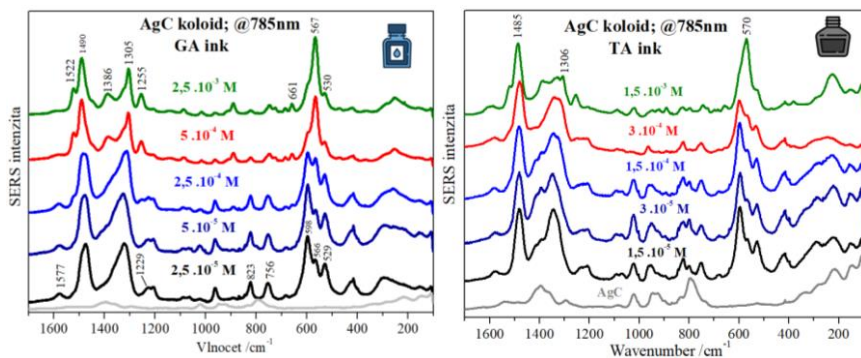
Obr. 5: SERS spektrá ŽGA pripravených použitím kyseliny gallovej (GA ink; *vľavo*) a kyseliny tanínovej (TA ink; *vpravo*). SERS spektrá boli namerané použitím AgC koloidu a troch rôznych laserov (excitácie: 532, 633 a 785 nm); spektrá boli normalizované vzhľadom na intenzitu Ramanovho pásu pri $\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$.



Obr. 6: (*Vľavo*) Extinkčné spektrá použitých koloidov s naznačenými excitačnými líniami; (*vpravo*) SERS intenzita spektrier ŽGA pre jednotlivé koloidy. SERS spektrá boli namerané použitím lasera s excitáciou 785 nm a príslušných koloidov (troch strieborných: AgC, AgH, AgNS a jedného zlatého: AuC).



Obr. 7: SERS spektrá ŽGa pripravených použitím kyseliny gallovej (GA ink; *vľavo*) a kyseliny tanínovej (TA ink; *vpravo*). SERS spektrá boli namerané použitím lasera s excitáciou 785 nm a AgH, resp. AgC koloidu.



Obr. 8: SERS spektrá ŽGa pripravených použitím kyseliny gallovej (GA ink; *vľavo*) a kyseliny tanínovej (TA ink; *vpravo*) namerané použitím lasera s excitáciou 785 nm a AgC koloidu a pri použití rôznych koncentrácií príslušného atramentu. Spektrá boli pre normalizované vzhľadom na intenzitu Ramanovho pásu pri ~ 1485 cm⁻¹.

Mechanizmus interakcie medzi molekulami atramentu a kovovým povrchom je komplexný medzifázový problém, ktorý závisí najmä od povahy koloidných nanočastíc

(ich morfológie, interfázy...). Aby sme získali viac poznatkov o špeciálnej úlohe, ktorú zohrávajú kovové (strieborné a zlaté) nanopovrchy pri adsorpcii ŽgA a chemických zmenách, ktorým podliehajú v dôsledku tejto adsorpcie, namerali sme SERS spektrá ŽgA použitím rôznych koloidov – troch strieborných (AgC, AgH, AgNS) a jedného zlatého (AuC). Strieborné a zlaté koloidné nanočastice majúce formu sfér a hviezdíčiek sme pripravili procesom chemickej redukcie sledujúc rôzne protokoly prípravy a používajúc rôzne redukčné činidlá (obr. 6).⁷⁹⁻⁸³ Rozdiely medzi SERS spektrami ŽgA nameranými na rôznych povrchoch neboli veľké (*spektrá nie sú ukázané*). Ako najmenej efektívne sa zdá byť použitie zlatého koloidu (AuC; obr. 6). Naopak, najlepším, vzhľadom na dosiahnutú intenzitu a reprodukovateľnosť spektier, ako aj jednoduchú prípravu a relatívne dobrú stabilitu samotného koloidu, sa javí byť strieborný AgC koloid.

Zo série SERS spektier nameraných pri rôznych hodnotách pH koloidu (obr. 7) je vidieť, že SERS spektrum, v závislosti od použitého koloidu, je možné získať len vo veľmi úzkom intervale slabo kyslých pH hodnôt (okolo 4.5). Vysoká koncentrácia OH⁻ iónov v blízkosti kovového povrchu pri alkalickom pH zvyčajne zamedzuje priblíženiu sa substrátu k povrchu, zamedzuje interakcii medzi molekulami atramentu a striebornými nanočasticami, a tak spôsobuje stratu celkovej intenzity spektra.⁸⁴ Zmena pH môže napomáhať interakcii ŽgA so strieborným povrchom (nastavenie špecifického pH sa zdá byť nevyhnutnou podmienkou pre záznam SERS spektra ŽgA), a tým aj favorizovať priebeh chemických reakcií katalyzovaných striebrom. O aké procesy ide a prečo je zmena pH takým dôležitým faktorom, je predmetom ďalšieho skúmania.

Pre zápis Ramanových spektier roztokov sú potrebné vysoké koncentrácie týchto roztokov (~ 10⁻¹ M; obr. 3), zatiaľ, čo SERS spektroskopía nám umožňuje detekovať zlúčeniny aj pri veľmi nízkych koncentráciách. V prípade ŽgA sa nám podarilo namať charakteristické SERS spektrá ŽgA²¹ s koncentráciou nižšou ako 10⁻⁶ M. Zostáva nám ešte určiť detekčný limit (LOD⁸⁵) pre jednotlivé atramenty. Štúdium variácie SERS spektier v závislosti od koncentrácie skúmaného systému nám navyše umožňuje získať prídavnú informáciu ohľadom interakcie ŽgA so striebornými nanopovrchmi, a tak lepšie popísať výsledný produkt reakcií prebiehajúcich v dôsledku tejto interakcie. Je známe, že SERS technika je najcitlivejšia práve pre molekuly nachádzajúce sa na povrchu alebo v jeho tesnej blízkosti, kde je zosilnenie najväčšie.

ŽgA sú zlúčeniny závislé na mnohých faktoroch a ich zložitost' sa odráža aj v nameraných Ramanových a SERS spektrách. Pochopenie základných vibračných spektier ŽgA, ich dobrá a dôsledná interpretácia, nám umožní lepšie pochopiť a popísať tieto systémy, a tak pokračovať v pochopení degradačných mechanizmov a rozvoji metód pre jednoduchú, rýchlu a dôkladnú *in situ* SERS detekciu a identifikáciu ŽgA v objektoch kultúrneho dedičstva.

3. Záver

ŽgA si nesporne zasluhujú pozornosť. Rovnako tak aj Ramanova spektroskopía. Spojenie ŽgA a Ramanovej spektroskopie má veľký potenciál a mnoho výhod. No ukazuje sa, že aj svoje prekážky a výzvy. Z hľadiska vývoja nových metód stabilizácie ŽgA je rozhodujúce sústavné spresňovanie poznatkov o mechanizme degradácie

dokumentov obsahujúcich ŽgA, ako aj vývoj analytických metód identifikácie takýchto dokumentov. Ramanova/SERS spektroskopia tak predstavuje v oblasti štúdia ŽgA významnú potenciálnu, neinvazívnu, *resp.* mikrodeštruktívnu analytickú techniku charakterizovanú vysokou citlivosťou a špecifickosťou. Získané poznatky tejto prvotnej štúdie ohľadom SERS detekcie a charakterizácie ŽgA a optimalizácia SERS meraní sa uplatnia pri ďalšom štúdiu danej problematiky. V ďalšom sa sústreďíme na detailnú interpretáciu spektier, podrobný popis reakcií prebiehajúcich v dôsledku interakcie ŽgA so striebornými nanočasticami, štúdium stability a mechanizmov degradácie ŽgA (spúšťače, prirodzené/umelé starnutie, vonkajšie faktory), ako aj na detekciu ŽgA na modelových systémov. Naším cieľom je aj použitie nameraných Ramanových/SERS spektier pri tvorbe, *resp.* dopĺňaní databáz Ramanových/SERS spektier čiernych atamentov a iných materiálov súvisiacich s artefaktmi kultúrneho dedičstva obsahujúcimi záznamy ŽgA. Veríme, že predkladaná práca (ako aj jej ďalšie pokračovanie) bude prínosom pri diagnostike, reštaurovaní, ochrane a konzervácii nášho kultúrneho dedičstva, ale aj z hľadiska vzájomnej spolupráce odborníkov z kultúrnych a zbierkotvorných inštitúcií a akademickými a vedeckými pracovníkmi.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená grantmi: VEGA 1/0929/16 a APVV-15-0485.

4. Literatúra

1. X. Zhang, R. Boytner, J. L. Cabrera and R. Laursen, *Analytical Chemistry*, 2007, 79, 1575 – 1582.
2. E. de Rijke, P. Out, W. M. A. Niessen, F. Ariese, C. Gooijer and U. A. T. Brinkman, *Journal of Chromatography A*, 2006, 1112, 31 – 63.
3. P. Vandenebeele, H. G. M. Edwards and L. Moens, *Chemical Reviews*, 2007, 107, 675 – 686.
4. L. Bellot-Gurlet, S. Pagès-Camagna and C. Coupry, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37, 962 – 965.
5. R. Aroca, *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*, Chichester, 2006.
6. Fleischm.M, P. J. Hendra and McQuilla.Aj, *Chemical Physics Letters*, 1974, 26, 163 – 166.
7. Q. T. Shadi, B. Z. Chowdhry, M. J. Snowden and R. Withnall, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, 35, 800 – 807.
8. M. V. Cañamares, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo and S. Sanchez-Cortes, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35, 921 – 927.
9. Z. Jurasekova, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo and S. Sanchez-Cortes, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37, 1239 – 1241.
10. C. Corredor, T. Teslova, M. V. Cañamares, Z. G. Chen, J. Zhang, J. R. Lombardi and M. Leona, *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 49, 190 – 195.
11. C. L. Brosseau, K. S. Rayner, F. Casadio, C. M. Grzywacz and R. P. Duyne, *Analytical Chemistry*, 2009, 81, 7443 – 7447.
12. K. L. Wustholz, C. L. Brosseau, F. Casadio and R. P. Van Duyne, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11, 7350 – 7359.
13. C. L. Brosseau, A. Gambardella, F. Casadio, C. M. Grzywacz, J. Wouters and R. P. Van Duyne, *Analytical Chemistry*, 2009, 81, 3056 – 3062.
14. Z. Jurasekova, C. Domingo, J. V. Garcia-Ramos and S. Sanchez-Cortes, *J. Raman Spectrosc.*, 2008, 39, 1309 – 1312.
15. Z. Jurasekova, E. del Puerto, G. Bruno, J. V. García-Ramos, S. Sanchez-Cortes and C. Domingo, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41, 1165 – 1171.

16. P. M. Martin-Sanchez, S. Sanchez-Cortes, E. Lopez-Tobar, V. Jurado, F. Bastian, C. Alabouvette and C. Saiz-Jimenez, *J. Raman Spectrosc.*, 43, 464 – 467.
17. C. L. Brosseau, F. Casadio and R. P. Van Duyne, *J. Raman Spectrosc.*, 42, 1305 – 1310.
18. E. Van Elslande, S. Lecomte and A.-S. Le Ho, *J. Raman Spectrosc.*, 2008, 39, 1001 – 1006.
19. K. Chen, M. Leona and T. Vo-Dinh, *Sensor Review*, 2007, 27, 109 – 120.
20. F. Casadio, M. Leona, J. R. Lombardi and R. Van Duyne, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 782 – 791.
21. A. El Bakkali, T. Lamhasni, M. Haddad, S. Ait Lyazidi, S. Sanchez-Cortes and E. del Puerto Nevado, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 44, 114 – 120.
22. S. A. Centeno, in *Vincent Van Gogh. The Drawings.*, eds. C. Ives, S. A. Stein, S. van Heugten and M. Vellekoop, The Metropolitan Museum of Art, New York, Van Gogh Museum, Amsterdam and Yale University
23. A. S. Lee, P. J. Mahon and D. C. Creagh, *Vibrational Spectroscopy*, 2006, 41, 170 – 175.
24. I. Nastova, O. Grupče, B. Minčeva-Šukarova, M. Ozcatal and L. Mojsoska, *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 68, 11 – 19.
25. A. S. Lee, V. Otieno-Alego and D. C. Creagh, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39, 1079 – 1084.
26. M. Bicchieri, M. Monti, G. Piantanida and A. Sodo, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405, 2713 – 2721.
27. I. Nastova, O. Grupče, B. Minčeva-Šukarova, S. Turan, M. Yaygingol, M. Ozcatal, V. Martinovska and Z. Jakovlevska-Spirovska, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43, 1729 – 1736.
28. T. Steemers, in *Iron gall inks: on manufacture, characterisation, degradation, and stabilisation*, eds. J. Kolar and M. Strlič, National and University Library, Ljubljana, Slovenia, 2006, p. 20.
29. S. Centeno, A., *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 47, 9 – 15.
30. M. T. Doménech-Carbó, *Analytica Chimica Acta*, 2008, 621, 109 – 139.
31. S. Centeno, A., *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47, 9 – 15.
32. M. Bicchieri, M. Monti, G. Piantanida and A. Sodo, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39, 1074 – 1078.
33. E. Mert, Middle East Technical University, 2008.
34. F. Sedlák and J. Hanus, *Slovenská archivistika*, 1978, 13, 111 – 142.
35. L. Gál, M. Ciglanská, M. Čeppan, B. Havlíková, V. Jančovičová and M. Reháková, *Chemická Listy*, 2014, 108, 191 – 197.
36. M. Durovič and a. kol., *Restaurování a konzervování archiválií a knih*, Paseka, Praha ; Litomyšl, 2002.
37. C. James, Newcastle upon Tyne : University of Northumbria, 2001.
38. J. Kolar, A. Štolfa, M. Strlič, M. Pompe, B. Pihlar, M. Budnar, J. Simcic and B. Reissland, *Historical iron gall ink containing documents – Properties affecting their condition*, 2006.
39. C. A. Mitchell and T. C. Hepworth, *Inks. Their Composition and Manufacture.*, London, 1916.
40. F. Kavak, M.S Thesis, GaziOsmanpaşa Üniversitesi, 2006.
41. A. Stijman, in *Iron gall inks: on manufacture, characterization, degradation and stabilization*, eds. J. Kolar and M. Strlič, National and University Library, Ljubljana, 2006, p. 25.
42. H. Neevel, in *Iron gall inks: on manufacture, characterization, degradation and stabilization*, eds. J. Kolar and M. Strlič, National and University Library, Ljubljana, 2006, p. 147.
43. B. Kanngießer, O. Hahn, M. Wilke, B. Nekat, W. Malzer and A. Erko, *Spectrochimica acta. Part B : Atomic spectroscopy*, 2004, 59, 1511 – 1516.
44. H. Wilson, *Analysis of the current research into the chemistry of Iron Gall Ink and its implications for Paper Conservation*, PhD Thesis, St Anne's College, Univ. Oxford, 2007.
45. C. Remazeilles, R. Veronique and J. Bernard, *Influence of Gum Arabic on Iron Gall Ink Corrosion. Part I: A Laboratory Samples Study*, 2004.
46. V. Jančovičová, M. Čeppan, B. Havlíková, M. Reháková and Z. Jakubíková, *Chemical Papers*, 2007, 61, 391 – 397.
47. C. H. Wunderlich, *Restaura*, 1994, 100, 414 – 442.
48. C. Kregel, *International Journal of Forensic Document Examiners*, 1999, 54 – 58.

49. M. Čeppan, *Degradation of Historical Documents and Drawings Containing Iron Gall Inks*, in Proc. Blaž Baromič 08 – 12th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications, ISBN 987-953-96020-9-1, Faculty of Graphic Arts, Zagreb, 2008.
50. M. Strlič, J. Kolar, D. Kočar and J. Rýchly *Ageing and stabilisation of paper*, National and University Library Ljubljana, 2005.
51. J. Havermans and T. Steemers, in *Ageing and Stabilisation of Paper*, eds. M. Strlic and J. Kolar, National and University Library, Ljubljana, 2006, p. 111.
52. M. Cedzová, I. Gallová and S. Katuščák, *Restaurator*, 2006, 27, 35 – 45.
53. J. M. Cardamone and e. al., in *Polymers in Conservation*, ed. N. S. e. a. Allen, Cambridge Royal Society of Chemistry, London, 1992, p. 108.
54. F. Heller, F. Mairinger, M. Schreiner and O. Wächter, *Restaurator*, 1993, 99, 115 – 121.
55. P. Calvini and A. Gorassini, in *Restaurator*, 2002, vol. 23, p. 205.
56. N. M. X. S. r. Paulusová H., L. a historikú, 24. – 27. Sept. 1997, Sborník and s. referátú.
57. V. Rouchon-Quillet, C. Remazeilles, J. Bernard, A. Wattiaux and L. Fournes, *Applied Physics A*, 2004, 79, 389 – 392.
58. J. Łojewska, P. Miłkowiec, T. Łojewski and L. M. Proniewicz, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, 512 – 520.
59. Y. Liu, I. Kralj Cigić and M. Strliča, *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 142, 255 – 262.
60. A. Potthast, U. Henniges and G. Banik, *Cellulose*, 2008, 15, 849 – 859.
61. J. Malešič, M. Šala, V. S. Šelih and D. Kočar, *Cellulose*, 2014, 21, 2925 – 2936.
62. U. Henniges, R. Reibke, G. Banik, E. Huhsmann, U. Hahner, T. Prohaska and A. Potthast, *Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: Aging, degradation and stabilization. Part 2: Application on historic sample material*, 2008.
63. E. Hanusová, A. Maková and J. Hanus, *Bulletin SAK*, 2012, 20, 15 – 20.
64. G. Piantanida, E. Menart, B. Marina and S. Matija, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44, 1299 – 1305.
65. A. Ponce, L. B. Brostoff, S. K. Gibbons, P. Zavalij, C. Viragh, J. Hooper, S. Alnemrat, K. J. Gaskell and B. Eichhorn, *Analytical Chemistry*, 2016, 88, 5152 – 5158.
66. D. Kuroski, S. Zaleski, F. Casadio, R. P. Van Duyne and N. C. Shah, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136, 8677-8684.
67. E. Carter, F. Rull, J. Medina Garcia and H. G. M. Edwards, *Raman spectroscopic analysis of an important Visigothic historiated manuscript*, 2016.
68. B. Reissland and F. Ligterink, The Iron Gall Ink Website: <https://irongallink.org/>.
69. G. M. Contreras Zamorano, PhD, Universidad de Valencia, 2015.
70. M. Ursescu, T. Măluțan and S. Ciovcica, *Iron gall inks influence on papers' thermal degradation FTIR spectroscopy applications*, 2009.
71. B. Marianthi, P. Christos, T. Petros, K. Yorgos and K. Stamatina, *International Journal of Food Science & Technology*, 2017, 52, 1307 – 1313.
72. Z. Jurasekova, C. Domingo, J. V. Garcia-Ramos and S. Sanchez-Cortes, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43, 1913 – 1919.
73. Z. Jurasekova, C. Domingo, J. V. Garcia-Ramos and S. Sanchez-Cortes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 12802 – 12811.
74. S. Sanchez-Cortes, O. Francioso, J. V. Garcia-Ramos, C. Ciavatta and C. Gessa, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 176, 177 – 184.
75. S. Sanchez-Cortes and J. V. Garcia-Ramos, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 231, 98 – 106.
76. J. Łojewska, P. Miłkowiec, T. Łojewski and L. M. Proniewicz, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, 512 – 520.
77. M. Reháková, M. Čeppan, K. Vizárová, A. Peller, D. Stojkovičová and M. Hricková, *Heritage Science*, 2015, 3.
78. D. L. Rousseau, J. M. Friedman and P. F. Williams, in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Topics in Current Physics*, ed. A. Weber, Springer, Berlin, Heidelberg, 1979, vol. 11, pp. 203 – 252.
79. P. C. Lee and D. Meisel, *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86, 3391 – 3395.
80. N. Leopold and B. Lendl, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 5723 – 5727.

81. J. A. Creighton, C. G. Blatchford and M. G. Albrecht, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 1979, 75, 790 – 798.
82. W. S. Sutherland and J. D. Winefordner, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 148, 129 – 141.
83. A. Garcia-Leis, J. V. Garcia-Ramos and S. Sanchez-Cortes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 7791 – 7795.
84. J. Gui and T. M. Devine, *Surface Science*, 1989, 224, 525-542.
85. I. Izquierdo-Lorenzo, I. Alda, S. Sanchez-Cortes and J. V. Garcia-Ramos, *Langmuir*, 2012, 28, 8891 – 8901.

Interdisciplinarita pri projektovaní obnovy pamiatok (prípadové štúdie)

Interdisciplinarity in the Planning of Restoration of Monuments (case studies)

Jana Gregorová, Lukáš Vargic Ema Kiabová

Katedra architektúry, Stavebná fakulta STU Bratislava,
Radlinského 11, 810 05 Bratislava

jana.gregorova@stuba.sk, lukas.vargic@stuba.sk, kiabova.ema@gmail.com

Abstrakt: *Pred začatím komplexnej obnovy pamiatkových objektov či súborov je potrebné vyhotoviť prípravnú dokumentáciu celku, a až následne realizovať obnovu jednotlivých vybraných častí. Proces je komplikovaný najmä pri torzálny zachovaných pamiatkach. Náhodne deštruovaný objekt či areál, zachovaný v staticky nestabilných fragmentoch, v zdeštruovanom a v spravidla málo dostupnom teréne si od začiatku vyžaduje komplexný prístup k obnove ako ku celku. Návrh musí okrem iného zohľadňovať aj skutočnosť, že počas obnovy sú tieto areály spravidla prístupné verejnosti a že okrem funkcie exponátu môžu plniť aj iné spoločenské poslanie. Príspevok sa bude podrobnejšie venovať metodike vypracovania prípravnej dokumentácie potrebnej pre stanovenie optimálnej stratégie obnovy pamiatky. Bude ilustrovať nutné interdisciplinárne zastúpenie profesií počas prípravnej projekčnej etapy procesu obnovy, s dôrazom na profesiu architekta, ako hlavného koordinátora procesu. Jednotlivé typy prípravnej dokumentácie budú aplikované v prípadových štúdiách, riešených ako výstupy vedeckých, či projekčných aktivít. Prezentované budú modelové riešenia prekrytia románskeho paláca Národnej kultúrnej pamiatky Spišského hradu a komplexná obnova Národnej kultúrnej pamiatky mestského opevnenia Pamiatkovej zóny historického jadra Modry.*

Kľúčové slová: *rámcová metóda obnovy, predprojektová príprava a dokumentácia, interdisciplinarita, stratégia a flexibilita obnovy*

Abstract: *Prior to starting a complex conservation and restoration or reconstruction of a monument or a complex of historical monuments, it is necessary to elaborate the overall preparatory documentation, and only after that carry out the restoration of the selected parts. The process is especially complicated for fragmently preserved monuments. A randomly destroyed object or area, preserved in structurally unstable fragments and in a dilapidated and poorly accessible terrain, requires a complex approach to restoration as a whole from the beginning. Among other things, the proposal has to take into account the fact that during the restoration process the sites are generally accessible to the public and thus besides being themselves an object of interest they can perform other social missions. The paper focuses on the*

methodology of elaboration of the preparatory documentation needed to determine the optimal strategy for the restoration of the monument. The contribution illustrates the need for an interdisciplinary approach involving various professions during the preparatory phase of the restoration process. Emphasis is placed on the profession of the architect as the main process coordinator. Individual types of preparatory documentation have been applied in the presented case studies which represent outputs of scientific or design activities. Model solutions to sheltering the Romanesque Palace of the National Cultural Monument Spiš Castle and the complete restoration of the National Cultural Monument – the City fortification of the Monumental Area of the Historical Core of Modra are presented.

Keywords: *framework restoration method, pre-project preparation and documentation, interdisciplinarity, strategy and flexibility of restoration*

1. Úvod

Obnova pamiatkovo chránených štruktúr je veľmi komplikovaný proces. Je limitovaný ich vysokou kultúrne-historickou hodnotou, ktorá sa pri neprofesionálne prevádzanom procese obnovy môže nenávratne zničiť. Zvlášť problematickou sa javí obnova torz architektúry, ktoré sa spravidla nachádzajú v ťažko dostupných lokalitách, s náhodne deštruovanými murivami, často nebezpečné pre návštevníka ako aj odborníkov, realizujúcich ich nápravu. Tieto štruktúry sú spravidla obnovované za štátne peniaze a preto je žiadúce, aby bol proces ich obnovy od začiatku efektívne koordinovaný. Mal by byť nastavený flexibilne, strategicky a transparentne, aby bolo možné reagovať na možné nové skutočnosti, ktoré môžu počas etapovitého procesu obnovy nastať. Vzhľadom na skutočnosť, že mnohé z týchto areálov sa nachádzajú v havarijnom stave, je nevyhnutné staticky konsolidovať najprv ich havarijný stav. V prípade, že areál má zabezpečené všetky konštrukcie do takej miery, že je bezpečný aj pre návštevníkov, je možné začať plánovať jeho komplexnú obnovu. Areál potom už nemusí plniť iba funkciu exponátu, ale aj iného kultúrno-spoločenského zariadenia. V tejto etape do procesu vo výraznejšej miere vstupuje architekt, ktorý môže kvôli efektívnosti procesu nastaviť obnovu etapovite. Využívajúc možnosti prieskumov relevantných profesií zabezpečí v prvej etape koordináciu všetkých profesií, ktoré spolu s prevádzkovateľom vypracujú koncept cieľového stavu areálu (predprojektová dokumentácia vypracovaná na základe prieskumov), ktorý sa následne v ďalších etapách môže po častiach realizovať (projektová dokumentácia vypracovaná na základe výskumov). Výber relevantných profesií v daných etapách obnovy závisí od typu pamiatky a typu požadovaného stupňa dokumentácie. Na danú skutočnosť zareagoval aj už existujúci Dotačný program MKSR Obnovme si svoj dom. Bol vytvorený podprogram 1.6., „Modernizácia a komplexná rekonštrukcia národných kultúrnych pamiatok s prioritou ochrany a obnovy“. Novým impulzom tohto podprogramu bolo dôsledné vymedzenie zoznamu tých Národných kultúrnych pamiatok, ktorých sa štátna dotácia bude týkať. Zoznam, vytvorený v spolupráci Pamiatkového úradu SR a Ministerstva

kultúry SR vytipoval najhodnotnejšie pamiatky na území Slovenska, pri ktorých sa bude vyžadovať maximálny stupeň profesionality, efektivity a transparentnosti jednotlivých krokov počas celého procesu obnovy. Požadovanú kvalitu by mala zabezpečiť práve spomínaná predprojektová dokumentácia, v ktorej sa navrhnu základné rámce a stratégie interdisciplinárneho procesu. Prax ukázala, že architektonické súťaže v niektorých prípadoch nepriniesli žiadané výsledky, lebo v súťažných podmienkach neboli vhodne definované limity navrhovania a samotní neškolení architekti nemali znalosti o možných špecifických postupoch, ktoré sú pri riešení týchto problémov potrebné.

2. Typy predprojektovej dokumentácie

Príspevok sa bude venovať efektívnemu vyhotoveniu prípravnej dokumentácie areálov torz, ako prvej etapy nastavenia strategického interdisciplinárneho procesu obnovy, s dôrazom na profesiu architekta.

Charakter dokumentácie tohto typu závisí od toho, aký problém je v nej spracovávaný. Tomuto problému sú potom podriadené aj determinanty a limity riešenia.

Ak sa jedná o torzo architektonického objektu, sú determinanty definované detailne tak voči statike murív originálu, potrebe prekrytia nových konštrukcií súvisiacich s novým využitím, typu mikroklímy vytvorených interiérov, zachovaniu siluety objektu, technológii postupov obnovy, ako aj voči konfigurácii spravidla narušeného terénu.

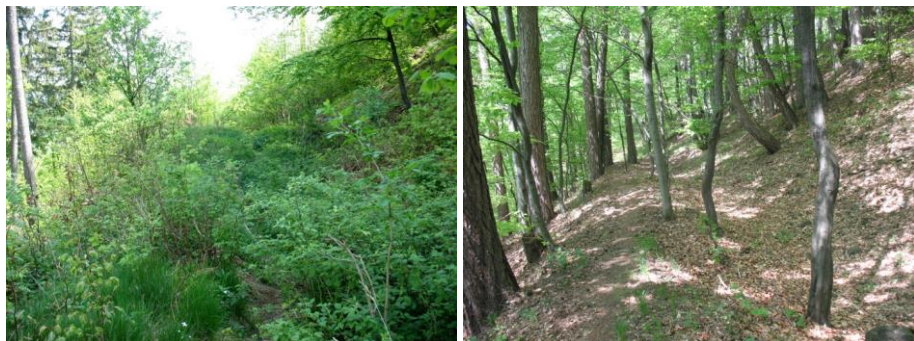
Ak sa jedná o torzo areálu v urbanistickej dimenzii, sú determinanty definované širšie, tak voči statike murív originálu, možnosti prekrytia jednotlivých objektov areálu, doplnenia nových murív a iných konštrukcií voči zachovaniu siluety a ochrane koruny murív, ako aj využitím spevnených plôch v rámci areálu, či okolitej zelene. Rozdielne postupy je možné sledovať vo vzťahu ku typu kontextu, kde sa areál nachádza. Ak je prírodného charakteru, kladie sa dôraz na minimálne narušenie autenticity areálu, spravidla s preferenciou vegetačných úprav korún murív a menším využitím spevnených plôch v rámci areálu. Požiadavky na intenzitu využitia s potrebou zariadení využívajúcich vodu sú minimalizované. Ak je sídelného charakteru, je možné očakávať požiadavky na intenzívnejšie využitie plôch v ich bezprostrednej blízkosti. Požiadavky na intenzitu využitia objektov bývajú tiež spravidla väčšie. Tieto súbory bývajú obostavané novodobou zástavbou, prípadne zmenené iným zásahom, súvisiacim s rozrastaním sídla. Súčasťou návrhu rehabilitácie býva potom aj eliminovanie rušivých účinkov tejto zástavby voči areálu torza. Postupné deštruovanie torz v meste bolo spravidla priebežne eliminované, preto sa v súvislosti s konfi-guráciou terénu nevyskytujú také výrazné anomálie ako v prípade torz vo voľnej prírode, kde bol proces rozpadu murív po stáročia nekontrolovaný.

Osobitnú pozornosť si zaslúži úprava vzrastlej zelene. Jej plošné odstránenie treba zvažovať najmä v krajinnej dimenzii, lebo po jej necitlivom odstránení môžu vzniknúť viaceré problémy s udržateľnosťou odlesneného svahu a tiež so zánikom typu pôvodného ekosystému. Po odlesnení svahu sa ďalšou neúdržbou spravidla opäť rozrastie náletová zeleň a zmenou ekosystému lokality spravidla odumrie vegetačný kryt, aplikovaný na murivách pred odstránením vzrastlých stromov. Objektívnu požiadavkou na odstránenie vzrastlej zelene môžu byť požiadavky na uplatnenie siluety

areálu torza v krajine. Pri takejto požiadavke je treba vytipovať v krajine hlavné pohľadové kužele na dominantné časti areálu a v týchto plochách stromy zriadiť. Pri lokálnych priehľadoch stačí odstrániť iba kríkovú zeleň, ktorá zabraňuje výhľadu na torzo vo výške horizontu návštevníka.



Obr. 1: Návrh pohľadových kuželov pre elimináciu vzrastlej zelene na archeologickom nálezisku Staré mesto v Banskej Štiavnici (zdroj A).



Obr. 2: Možnosť eliminovania kríkovej zelene na vale archeologickej lokality Staré mesto. Zdroj A pred odstránením kríkovej zelene, po odstránení kríkovej zelene.

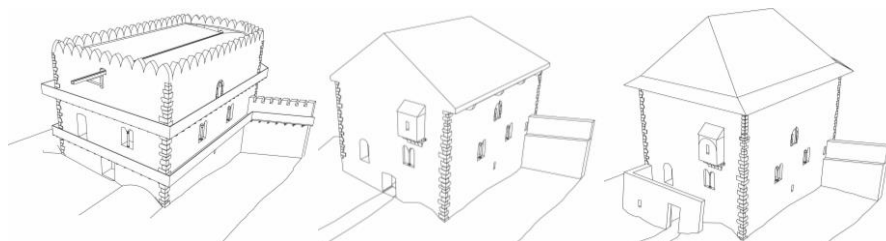
Aby sa dala predprojektová dokumentácia využiť ako efektívny a flexibilný strategický materiál pre začatie komplexnej pamiatkovej obnovy, je potrebné na záver vypracovať systém odporúčaní, definujúcich typy jednotlivých druhov aktivít v optimálnej etapizácii a vzájomnej nadväznosti.

Spomínané typy predprojektových dokumentácií budú prezentované v nasledovnej časti príspevku. Architektonická dimenzia predprojektovej dokumentácie bola aplikovaná pri návrhu krycej konštrukcie na románskom paláci Spišského hradu

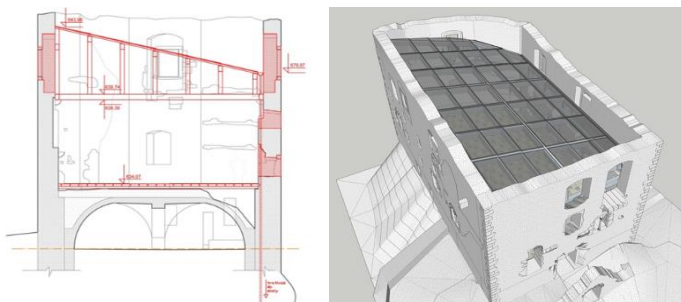
a urbanistická dimenzia v prírodnom kontexte archeologickej lokality Staré mesto v Banskej Štiavnici a v sídelnom kontexte pri mestskom opevnení v Pamiatkovej zóne Modry.

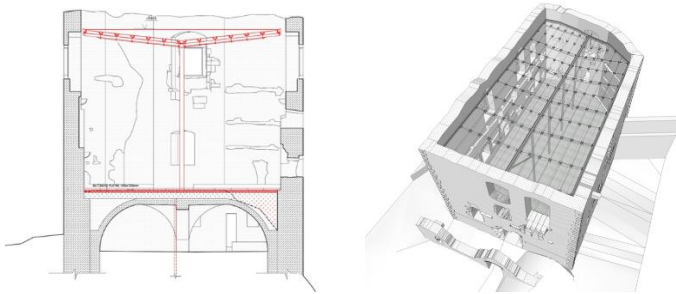
2.1. Architektonická dimenzia predprojektovej dokumentácie

Aplikácia architektonickej dimenzie predprojektovej prípravy je ilustrovaná na variantných návrhoch ľahkej krycej konštrukcie navrhovanej na románskom paláci Spišského hradu. Návrhy boli riešené v rámci Vedeckého projektu VEGA 1/0931/16 „Translucentné a transparentné konštrukcie uplatňované na architektonických objektoch v špecifických podmienkach“ za účelom prehodnotenia výsledkov architektonickej súťaže poriadanej v roku 2010, ktorej cieľom bol návrh krycej konštrukcie románskeho paláca ako pohľadovo najexponovanejšieho objektu Spišského hradu. Nami navrhované varianty zohľadňovali nasledovné determinanty: rámcovú metódu pamiatkovej obnovy, zaťažiteľnosť muriva staticky narušeného originálu, typ ľahkej konštrukcie a siluetu ruiny. Kombináciou spomínaných determinantov vznikli varianty, ktoré v rôznej miere zaťažovali originál a menili pôvodnú siluetu objektu. Modelové riešenia ako aj hypotetické rekonštrukcie jednotlivých vývojových etáp objektu boli navrhnuté na základe informácií z architektonicko-historického výskumu spracovaného v roku 2008 Magdalénou Janovskou a spracované v podrobnosti zodpovedajúcej mierke 1:200.

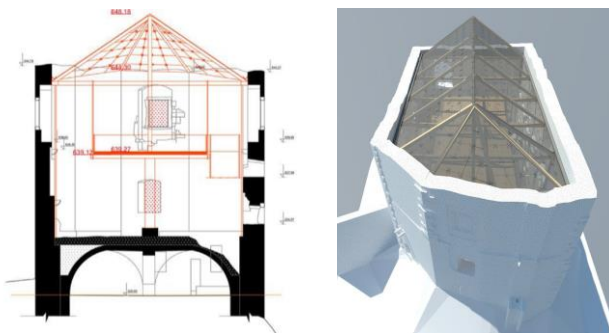


Obr. 3: Hypotetické rekonštrukcie vývojových etáp románskeho paláca na Spišskom hrade (zdroj B) románska etapa, gotická etapa, renesančná etapa.

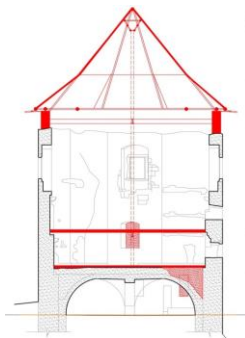




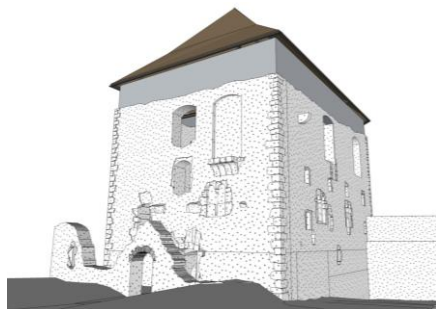
Obr. 4: Návrh pultovej krycej konštrukcie ako novotvaru, neuplatňujúceho sa v siluete torza (zdroj B) rez, pohľad v 3D zhotovení.



Obr. 5: Návrh motýlikovej krycej konštrukcie ako náznaku románskej strechy, neuplatňujúci sa v siluete torza (zdroj B) rez, pohľad v 3D zhotovení.



Obr. 6: Návrh sedlovej krycej konštrukcie ako náznaku gotickej strechy, čiastočne uplatnený v siluete torza (zdroj B) rez, pohľad v 3D zhotovení.



Obř. 7: Návrh valbovej krycej konštrukcie ako rekonštrukcie renesančnej strechy so zmenou siluety torza (zdroj B) rez, pohľad v 3D zhotovení.

Výsledky skúmania boli premietnuté aj do návrhu koncepcie projektu APVV s názvom: „Ľahké krycie konštrukcie aplikované pri pamiatkovo chránených objektoch a súboroch,“. Projekt vznikol ako reakcia na strategický materiál MK SR „Koncepcia zamerania a podpory výskumu v rezorte kultúry na roky 2016 až 2020“. Materiál okrem iného chápe vedecko – výskumnú činnosť v rezorte kultúry ako súbor poznatkov a údajov o kultúre ako celku, aj ako parciálnych oblastí vo vzájomných súvislostiach. Rieši úlohy reflektujúce aktuálne potreby nielen rezortu kultúry, ale aj spoločenskej praxe a úloh vyplývajúcich z prijatých koncepčných a strategických materiálov vlády Slovenskej republiky a MK SR. V odporúčaniach uvedeného strategického materiálu sa okrem iného počíta s vytvorením platformy pre spoluprácu inštitúcií a výskumných pracovníkov v rezorte kultúry na pozadí riešenia výskumných úloh vynútených spoločenskou objednávkou, prípadne iniciovaním vytvárania partnerstiev medzi rezortnými inštitúciami.

Predkladaná výskumná úloha reaguje na túto požiadavku. Z dôvodu komplexného prístupu bol riešiteľský kolektív zostavený z architektov a statikov, špecializovaných na obnovu pamiatok zo Stavebnej fakulty a Fakulty architektúry STU Bratislava, s podporou Pamiatkového úradu SR a Archeologického ústavu SAV Nitra. Na základe definovania spoločných východísk spomínaných inštitúcií sa počíta s vytvorením metodického materiálu, ktorého predmetom bude navrhovanie a statické posudzovanie ochranných – krycích konštrukcií na pamiatkovo chránených objektoch a areáloch. Navrhnuté krycie konštrukcie, zohľadňujúce pamiatkové, architektonické a konštrukčné riešenie budú vyhodnocované zo statického hľadiska tak, aby sa zohľadnila únosnosť existujúcich murív pamiatky (miera havarijného stavu) a iné zaťaženia súvisiace s vetrom.

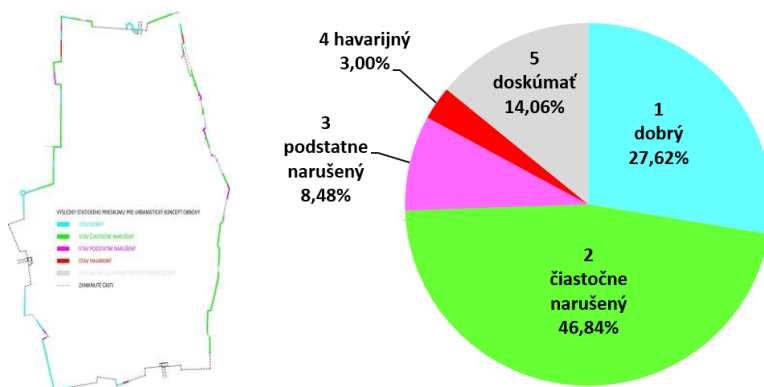
Krycie konštrukcie budú navrhované ako ľahké (transparentné, translucenčné, drevené). Budú riešené ako krycie stavby nad ruinou zanikajúcich objektov, ako stavby, ktoré sú integrovanou súčasťou nového návrhu stavby (archeologické lokality – trvalé prezentačné pavilóny, dočasné a mobilné objekty), alebo ako pridané ku existujúcim zachovaným objektom (zastrešenia nádvorí, dvorov, aditívne priestory) najmä v tradičných prostrediach. Navrhovať sa budú tzv. „metodickým projektovaním“ formou variantných modelových riešení.

2.2. Urbanistická dimenzia predprojektovej dokumentácie

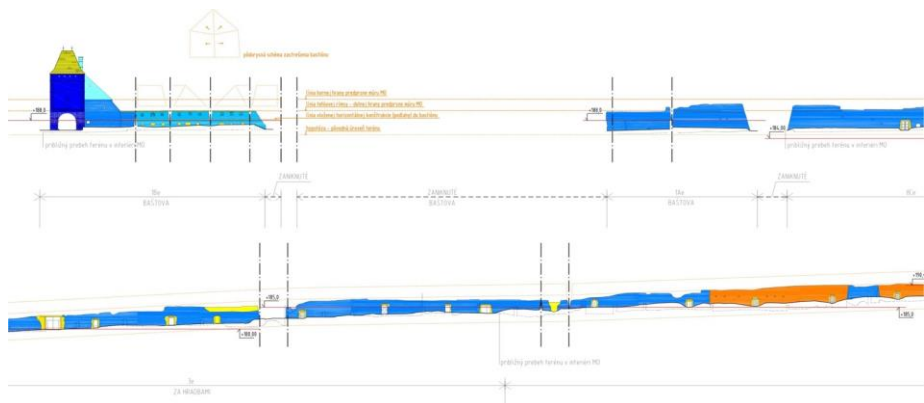
Aplikácia urbanistickej dimenzie v sídelnom kontexte je ilustrovaná na návrhu regulatívov obnovy NKP mestského opevnenia v PZ Modra. Dokumentácia bola spracovaná projekčnou kanceláriou G + G Projekt, Obnova pamiatok, s.r.o. na základe objednávky mesta Modra v rokoch 2012-2014. Spracovanie dokumentácie malo viacero etáp. Jednalo sa o aktualizáciu a digitalizáciu zamerania opevnenia a zber archívnych materiálov spracovaných študentmi Fakulty architektúry STU Bratislava, vypracovanie statického prieskumu, urbanisticko-historického prieskumu, variantných riešení prezentácie opevnenia a jeho zaniknutých častí a vypracovanie definitívneho variantu prezentácie formou regulatívov ako podkladu pre ÚPN-Z Modra.












Obr. 8: Aktualizácia zamerania opevnenia študentmi Fakulty architektúry (zdroj C).



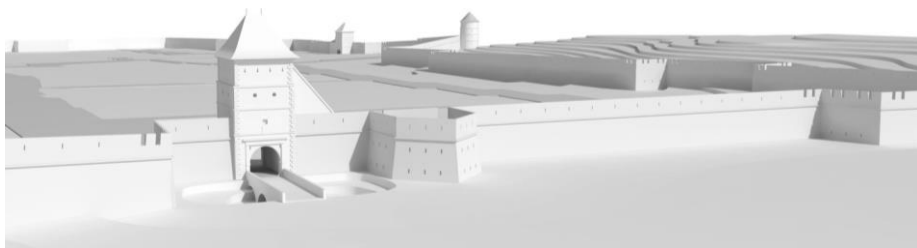
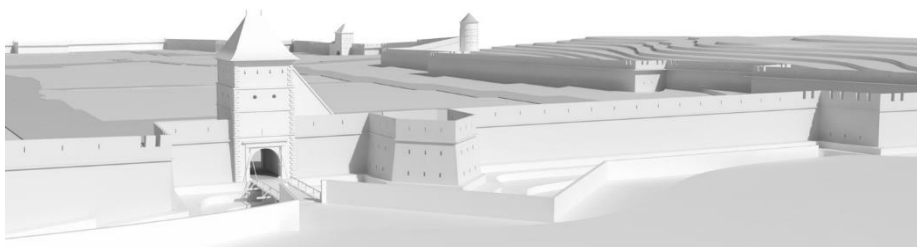
Obr. 9 Ukážka statického prieskumu mestského opevnenia (zdroj C).

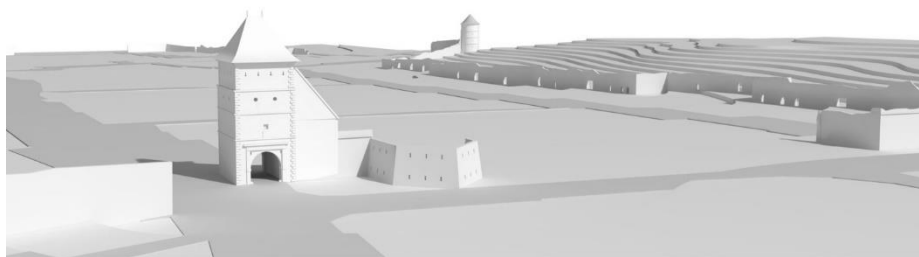


LEGENDA:

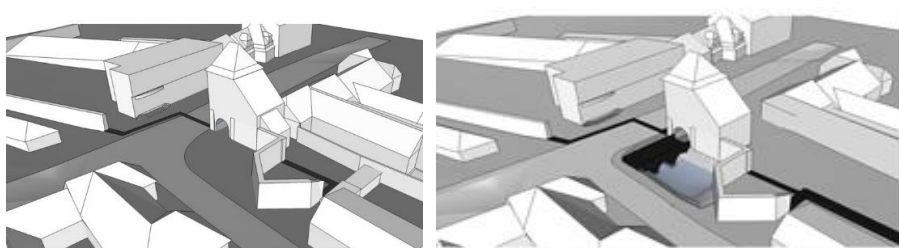
- | | | | |
|---|--|---|---|
|  | renesancia - 1. FÁZA |  | 1. pol. 18. storočia - 2. pol. 18. storočia |
|  | renesancia - 2. FÁZA |  | 2. pol. 18. storočia - 1851 |
|  | renesancia - 3. FÁZA |  | 1851 - súčasnosť |
|  | renesancia - 4. FÁZA - do 1. pol. 18. storočia |  | hranica zaniknutej časti opevnenia |
| | |  | hranica zaniknutej časti opevnenia/původný tē |

Obr. 10: Ukážka urbanisticko-historického prieskumu mestského opevnenia (zdroj C).





Obr. 11: Hypotetické rekonštrukcie vývojových etáp opevnenia v lokalite Hornej brány (zdroj C) renesančná podoba lokality Hornej brány, podoba lokality Hornej brány z 19.storočia, súčasná podoba lokality Hornej brány.



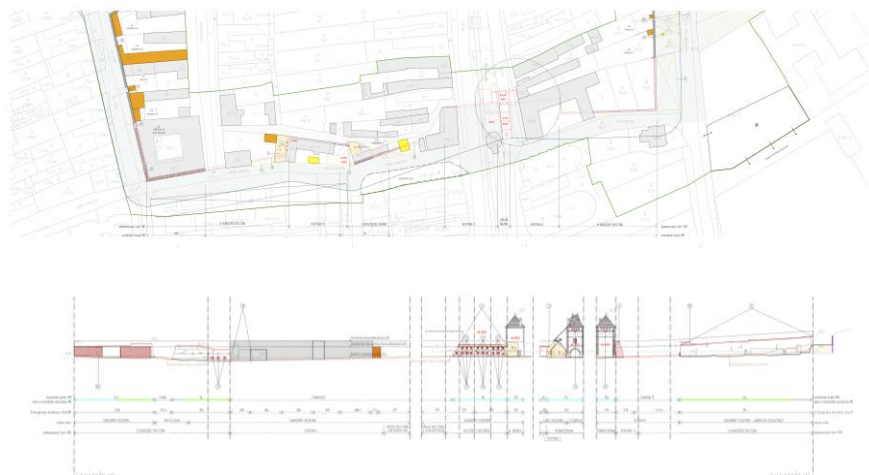
Obr. 12: Ukážky variantov prezentácie lokality Hornej brány (zdroj C) vyložením zaniknutých častí opevnenia v pôdoryse, s prezentáciou padacieho mosta s priekopou.

Pri návrhu boli zohľadňované nasledovné determinanty: miera zachovania a havarijného stavu mestského opevnenia, konfigurácia terénu, doprava, zeleň, nevhodná zástavba, okolitá kultúrna krajina viníc a perforácia murív.



Obr. 13: Perforácia opevnenia novodobými otvormi do okolitých viníc (zdroj C) s vyhovujúcou výplňou, s nevyhovujúcou výplňou.

Súčasťou výstupu bol aj systém odporúčaní, týkajúcich sa samotného opevnenia, zástavby s ním súvisiacej a plôch bývalej priekopy či hradbovej uličky. Výsledky boli priebežne prezentované pred zastupiteľstvom mesta ako aj pred verejnosťou. Tento príklad ilustruje možný postup vyhotovenia predprojektovej prípravy v urbanistickom merítku na celom areáli torza, v súvislosti s okolitou zástavbou rozrastajúceho sa sídla. Výsledný variant bol spracovaný formou regulatívov (textových aj grafických), s podrobnosťou vyhovujúcou zahájeniu realizačného procesu obnovy opevnenia po etapách. Grafické regulatívy boli spracované v pôdoryse (obr. 7) aj v rozvinutých pohľadoch (obr. 8) v mierke 1:500.



Obr. 14: Regulácia južného úseku mestského opevnenia aj s príslušným územím (zdroj C), pôdorys, pohľad.

Modelové riešenia ako aj hypotetické rekonštrukcie jednotlivých vývojových etáp areálu opevnenia boli navrhnuté na základe informácií z urbanisticko-historického prieskumu spracovaného v rokoch 2012-2014 Ivanom Staníkom a statického prieskumu spracovaného v roku 2012 Vladimírom Kohútom.

3. Výsledky a diskusia

Vybrané príklady ilustrujú rôzne formy spracovania predprojektovej dokumentácie nielen preto, že reprezentujú rôznu dimenziu a kontext výskytu areálov torz, ale aj rôznu intenzitu ich funkčného využitia. Vo všetkých prípadoch sa minimalizovalo dopĺňanie originálneho muríva. Prípadné doplnenie muríva bolo navrhnuté kvôli konsolidácii havarijného stavu murív, prípadne kvôli ochrane ich koruny. Jednotlivé návrhy sa od seba odlišujú najmä v miere a spôsobe aplikácie nových konštrukcií.

V prípade návrhu krycej konštrukcie románskeho paláca Spišského hradu boli modelové riešenia navrhnuté tak, aby sa overila oprávnenosť nezaťažovania

obvodového muriva paláca, ktorá bola daná ako jedna z podmienok už spomínanej architektonickej súťaže. V súvislosti s touto požiadavkou sa prehodnocovala aj možnosť obnovy zaniknutých interiérových konštrukcií, za účelom možného odľahčenia nestabilných obvodových konštrukcií paláca. Výsledné varianty spracované odborníkmi rôznych profesií, špecializovaných na atypické navrhovanie obnovy narušených konštrukcií ukázali, že relativizovaním spomínaných požiadaviek bolo možné navrhnúť oveľa väčšie spektrum architektonicky zaujímavých návrhov.

V prípade mestského opevnenia v Modre sa predprojektová dokumentácia spracovávala ako súčasť koncepčných materiálov, pripravených na rehabilitáciu historického jadra, s dôrazom na vymedzujúci prvok – mestské opevnenie. Materiál si dalo vypracovať predošlé vedenie mesta. Vtedajšia primátorka iniciovala spracovávanie koncepčných materiálov za účelom prípravy aktualizácie Územného plánu zóny a vyhlásenia ochranného pásma pamiatkovej zóny. Preto aj výstup uvedenej predprojektovej dokumentácie zodpovedal požiadavkám dokumentácie, do ktorej sa mal ako záväzný materiál premietnuť. Na vypracovanie komplexného materiálu, ktorý by sa zapracovaním do Územného plánu zóny stal záväzným pre akúkoľvek stavebnú činnosť v pamiatkovej zóne stačil kolektív troch základných profesií – pamiatkar ako výskumník a metodik, statik a architekt. Ich spoluprácou bolo možné vytípovať charakteristické problémy a navrhnúť ich urýchlenú nápravu, s víziou koncepcie celku. Súčasné vedenie mesta však, žiaľ, v nastolenej koncepcijnej línii nepokračuje, má iné priority. V súvislosti s daným problémom sa natiška otázka, či by nebolo vhodné zabezpečiť kontinuálne rešpektovanie schválených koncepčných materiálov, vypracovaných pre jednotlivé pamiatkovo chránené lokality bez ohľadu na politickú príslušnosť momentálne úradujúcich vedení. Ušetrilo by sa tým veľa financií, lebo aktuálnosť materiálov tohto typu je časovo obmedzená – najmä čo sa týka statických posudkov.

4. Záver

Cieľom predkladaného príspevku bolo poukázať na nutnosť spracovania určitej formy predprojektovej dokumentácie aspoň na najvýznamnejších pamiatkach Slovenska s kolektívom skúsených odborníkov relevantných profesií, ktorí na základe svojich skúseností dokážu urýchlene a efektívne nastaviť dlhodobú a finančne náročný proces efektívne koordinovanej obnovy. Spracovanie takejto dokumentácie si vyžaduje určitú mieru skúsenosti, lebo vzhľadom na prieskumný charakter prípravných podkladov môže byť prípravná dokumentácia vypracovaná iba s určitou mierou presnosti. Mnohé informácie bývajú získané iba odhadom, na základe analogických skúseností spracovateľov. Predprojektovú prípravu by preto mali zhotoviť odborníci, majúci skúsenosti s fragmentálne zachovanou architektúrou, pri obnove ktorej sa spravidla stretávame s atypickými situáciami. Vzhľadom na to, že takýto materiál slúži najmä ako strategický materiál pre koordináciu procesu obnovy, je akceptovaná určitá miera nepresnosti, vyplývajúca zo spomínaných skutočností. Komplexnú obnovu je možné plánovať aj po etapách, ale je pritom potrebné dbať na to, aby areál v každej etape realizácie pôsobil ucelene. Pri postupnej a koordinovanej realizácii obnovy sa tak zabezpečí logická etapovitosť a zároveň flexibilita procesu pri prípadnom zistení nových skutočností.

V prípade že je pamiatka využitá iba ako exponát, na koordináciu obnovy postačí statik, metodik, technolog. v krajnom prípade aj poučení laici. V prípade že sa počíta s jej širším využitím, je potrebné jeho obnovu plánovať aj so skúsenými odborníkmi architektmi – pamiatkarmi. Takto školení odborníci spravidla nemajú problém stanoviť mieru zachovania dominantnosti originálu ako exponátu voči požadovaným novým zásahom.

Štátna politika, tvoriaca v súčasnosti stratégiu vedy na Slovensku, by mala podporovať odborné a výskumné tímy, ktoré zabezpečia kvalitné spracovanie podkladov aspoň pre štátom dotované významné pamiatky. V tejto súvislosti je vhodné spomenúť, že sa na Katedre architektúry, Stavebnej fakulte STU v Bratislave pripravuje projekt APVV kompatibilný so strategickým materiálom MK SR „Konceptcia zamerania a podpory výskumu v rezorte kultúry na roky 2016 až 2020“. Plánovaná aktivita je podporená Pamiatkovým úradom SR, MK SR, Archeologickým ústavom SAV Nitra a Slovenskou komorou stavebných inžinierov. Je pokračovaním dvadsaťročného výskumu torz architektúry realizovaného na fakulte architektúry a súčasťou pripravovaného postgraduálu Slovenskej komory stavebných inžinierov „Interdisciplinárna v obnove pamiatok“.

Príspevok je spracovaný ako čiastkový výstup riešenej výskumnej úlohy SK-VEGA 1/0951/16 „Transparentné a translucetné konštrukcie uplatňované na architektonických objektoch v špecifických podmienkach“.

5. Literatúra

1. Gregorová, J., Chovancová, L., Ondrejková, Z., Škrinárová, A.: Obnova torz architektúry ako špecializovaná architektonická disciplína . In: Archaeologia historica, 40/2015/1, ISSN 0231-5823 (print), ISSN 2336 – 4386 (online)
2. Archeologická lokalita Staré mesto v Banskej Štiavnici. Práca bola spracovaná ako klauzúrny projekt na predmete „Prezentácia architektonického dedičstva I“ pod vedením Doc. Ing.arch. Jany Gregorovej, PhD (Grafickú časť vypracovali študenti FA STU Bratislava a Textovú prácu vypracovali študenti FF UK Bratislava), Bratislava, jún 2011
3. Gregorová, J., Kalesný, F., Králik, J., Polomová, B., Vojteková, E.: Overovanie nových zásahov do pamiatkových štruktúr prostredníctvom metodického navrhovania. In: Kultúrne dedičstvo 2017. Aplikácia ekologických princípov navrhovania pri obnove pamiatok. Zborník príspevkov z konferencie. Združenie historických miest a obcí Slovenskej republiky 2017, ICOMOS Slovensko 2017. Odborný garant doc. Ing. arch. Jana Gregorová, PhD. ISBN 978 – 80-972880-0-6. (print), ISBN 978-80-972880-1-3 (online)
4. Janovská, M.: Spišský hrad, architektonicko-historický výskum, Levoča, 2008- 1.etapa (príprava komplexnej obnovy NKP) SNM- Archeologické múzeum Bratislava, 2011
5. Gregorová, J., Staník ,I.,Kohút,V., Petrášová, S., Škrinárová, A., Ondrejková, Z., a kol.: Modra – hradby. Príprava projektovej dokumentácie pre komplexnú obnovu mestského opevnenia v Modre. G+G Projekt Obnova pamiatok s.r.o. Bratislava, 2012 – 2014.

6. Obrazová príloha – zdroje

Zdroj A

Klauzúrny projekt „Archeologická lokalita Staré mesto v Banskej Štiavnici“ spracovaný na predmete Prezentácia architektonického dedičstva I pod vedením Doc. Ing. arch. Jany Gregorovej, PhD. (Grafickú časť vypracovali študenti FA STU Bratislava a textovú časť študenti FF UK Bratislava), Bratislava, jún 2011

Zdroj B

Vedecký projekt VEGA 1/0931/16 „Translucentné a transparentné konštrukcie uplatňované na architektonických objektoch v špecifických podmienkach“, Králik, J., Gregorová, J., Kalesný, F., Polomová, B., Vojteková, E., čiastkový výstup, 2016-2018

Zdroj C

Modra – hradby. Príprava projektovej dokumentácie pre komplexnú obnovu mestského opevnenia v Modre. Gregorová, J., Staník, J., Kohút, V., Petrášová, S., Škrinárová, A., Ondrejková, Z., a kol., G+G Projekt Obnova pamiatok s. r. o. Bratislava, 2012-2014

Prieskum historických fotografií v depozitári papieru SNM na Bratislavskom hrade

Survey of Historical Photographs in Depository of Paper of SNM at Bratislava Castle

Katarína Haberová, Zuzana Machatová, Zuzana Luprichová,
Viera Jančovičová

FCHPT STU v Bratislave, Ústav prírodných a syntetických polymérov,
Oddelenie aplikovanej polygrafie a fotochémie, Radlinského 9, 812 37,
katarina.haberova@stuba.sk

Abstrakt: *Fotografia počas svojej ani nie dvestoročnej existencie prešla dynamickým vývojom, počas ktorého sa vyvíjali fotografické techniky a materiály použité pri jej zhotovení. Zatiaľ čo 19. storočie je charakteristické striedaním techník, v 20. storočí dominovala želatínová fotografia. V rámci projektu PlasmArt sme v depozitári papieru SNM – Historického múzea na Bratislavskom hrade uskutočnili prieskum fotografií. V rámci prieskumu sa určovala technika, ktorou boli fotografie zhotovené, defekty, poškodenia fotografií a ich celkový súčasný stav. Techniky zhotovenia fotografií (albumínová, kolódiová, želatínová fotografia) sa určovali vizuálne a v prípadoch, kde sme vizuálne nedokázali jednoznačne určiť o aký typ fotografie sa jedná, aj pomocou FTIR spektroskopie. Do dnešného dňa sa zhodnotilo viac ako 2000 fotografií, pričom prieskum ešte stále prebieha.*

Kľúčové slová: *identifikácia, fotografické techniky, FTIR spektroskopia*

Abstract: *The photography during its nearly 200 years of existence has undergone a dynamic development during which photographic techniques and materials used for its manufacture were developed. Whilst the 19th century is characterized by alternating techniques, the 20th century was dominated by gelatin photography. As part of the PlasmART project, we have conducted a photo survey in the SNM-Historic Museum depository at Bratislava Castle. The survey determined the technique by which photographs were taken, defects, photo damage and their overall present state. Photographic techniques (albumin, colloid, gelatin photography) were determined visually and in cases where we were unable visually to determine exactly type of photography, we used the FTIR spectroscopy. To date, more than 2000 photos have been reviewed and the survey is still ongoing.*

Keywords: *identification, photographic processes, FTIR spectroscopy*

1. Úvod

Fotografia je v podstate mladý druh umenia, najstaršia dochovaná fotografia na svete má 192 rokov. Fotografie v papierovej podobe vznikli až o dvadsať rokov neskôr. Na fotografiu sa dá pozerat' z rôznych uhlov, môže byť vnímaná ako vizuálny dokument (krajina, osobnosť, objekt, atď.) alebo aj ako fotografická technika. V 19. storočí počas priemyselnej revolúcie nastal rýchly rozvoj fotografických techník a samotné fotografovanie sa stalo dostupné aj pre širokú verejnosť. Tento fakt sa odzrkadľuje aj v rôznorodosti fotografických zbierok rôznych inštitúcií.

V druhej polovici 20. storočia sa fotografia stala dominantným prostriedkom pri šírení informácií. Fotografie tvoria súčasť alebo hlavnú časť viacerých muzeálnych zbierok, či už v podobe umeleckých diel, dokumentárnych záznamov alebo sprievodného materiálu k výskumu.

Podnet na identifikáciu fotografických techník prišiel v rámci riešenia projektu PlasmArt, kde sa riešil výber vhodných fotografických techník na štúdium vplyvu využitia nízkoteplotnej plazmy pri ochrane objektov kultúrneho dedičstva, medzi ktoré patrí aj fotografia. Na projekte spolupracuje Slovenská technická univerzita spolu so Slovenským národným múzeom.

V zbierkach depozitára papiera Slovenského národného múzea na Bratislavskom hrade sa nachádza viac než 7500 katalogizovaných fotografií. Cieľom nášho prieskumu bolo identifikovať fotografické techniky, ktorými boli vytvorené fotografie do roku 1950, pretože po roku 1950 je predpoklad, že väčšina fotografií bude želatínových. Identifikácia fotografií prebiehala pomocou vizuálneho hodnotenia, ale využili sa aj mikroskopické a spektroskopické techniky. Počas prieskumu v depozitároch papiera sa okrem fotografickej techniky hodnotilo aj mechanické poškodenie a znečistenie fotografií.

2. Fotografické techniky zastúpené vo fotografickej zbierke SNM na Bratislavskom hrade

Depozitár papiera SNM sa nachádza v uzavretých priestoroch Bratislavského hradu. Fotografie sú jednotlivo zabalené v netkanej textílii, roztriedené v archívnych krabicach a uložené v uzavretých pojazdných regáloch. Priestory sú klimatizované na 20 °C a udržiava sa v nich relatívna vlhkosť okolo 50 %. Fotografie sú roztriedené predovšetkým podľa toho, čo zachytávajú (osoby, udalosti, miesta). V dokumentácii fotografií je uvedené katalógové číslo, motív fotografie, ak je známy rok zhotovenia a prípadne fotografické štúdio. Z technologického hľadiska doteraz fotografie v zbierke na Bratislavskom hrade neboli identifikované. Fotografické techniky, ktoré sme v depozitári identifikovali, sú v skratke charakterizované v tabuľke 1.

Tab. 1: Fotografické techniky identifikované v depozitári papiera SNM na Bratislavskom hrade.

Fotografická technika /obdobie používania	Stručný popis	Identifikačné znaky
Slaný proces /slaný papier 1841 – 1865	Slaný papier sa pripravoval z kvalitných bavlnených listov papiera ponorených do roztoku chloridu sodného a scitlivoval sa dusičnanom strieborným. Exponoval sa na priamom dennom svetle v priamom kontakte s papierovým negatívom – kalotypom. Ušľachoval sa v roztoku tiosíranu sodného.	<ul style="list-style-type: none"> • jednovrstvový fopapier • teplý tón obrazu • viditeľné vlákna papiera • matný povrch • častice sú veľmi jemné a aj po zväčšení sú viditeľné hlavne vlákna papiera
Kolódiová fotografia (matná, lesklá) 1851 – 1920	Papierová podložka so silnou vrstvou barytovej medzivrstvy, na ktorej je nanesená svetlocitlivá kolódiová emulzia (jodidové a bromidové soli v roztoku nitrocelulózy (strelnej bavlny) rozpustenej v zmesi alkoholu a éteru (1:1)). Expozícia prebiehala na dennom svetle a fotografia sa ušľachovala v roztoku tiosíranu sodného alebo kyanidu draselného.	<ul style="list-style-type: none"> • perleťový lesk viditeľný pod správnym osvetlením • dobrý obrazový tón, slabé blednutie • lesklý alebo matný povrch • papierové vlákna sú zakryté silnou barytovou vrstvou • ľahko môže dôjsť k poškodeniu vrchnej vrstvy
Albumínová fotografia 1855 – 1920	Na kvalitný papier sa nanášala vrstva vaječného albumínu, ktorá sa scitlivovala dusičnanom strieborným. Papier bol exponovaný slnečným žiarením. Fotografia sa ustálila v roztoku tiosíranu sodného. Albumínové fotografie sa zhotovili na tenký papier a na záver sa nalepili na podložku.	<ul style="list-style-type: none"> • viditeľná štruktúra papiera pod albumínom • viditeľne krakely albumínovej vrstvy • teplý tón obrazu • blednutie a zožltnutie obrazu • polomatný alebo pololesklý povrch • zrkadlenie tmavých miest

<p>Tintypia</p> <p>1856 – 1880</p>	<p>Tintypia je modifikácia mokrého kolódiového procesu. Asfaltový lak sa nanášal na tenký železný plech. Na laku bola nanosená tenká vrstva kolódia a neskôr aj želatíny. Po osvite a jemnozrnnom vyvolaní vznikla v svetlých miestach tenká vrstva strieborného povlaku. Nakoniec bol pozitív prelakovaný.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • lakovaná železná podložka • podložka je magnetická • mliečno biele a čierne tóny • rohy podložky sú zvyčajne orezané, ale nie je to pravidlo • obraz môže niesť artefakty z výrobného procesu (otlačky prstov, prach na doštičke alebo znečistenie) • často sú farebne kolorované
<p>Kyanotypia</p> <p>1880 – 1920</p>	<p>Kyanotypia využíva železité soli vo forme svetlolicitlivej vrstvy. Zmes ferrikyanidu draselného s citranom železito-amónnym sa nanáša na papier tesne pred expozíciou slnečným žiarením. Vyvolávanie, pranie a ustaľovanie sa realizuje jedným úkonom: vypieraním vo vode.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • jednovrstvový fotopapier • viditeľné vlákna papiera • modré zafarbenie obrazu • matný povrch
<p>Želatinová fotografia</p> <p>1874– súčasnosť</p>	<p>Želatinové papiere majú väčšinou trojvrstvovú štruktúru. Medzi želatinovou a papierovou vrstvou je vrstva síranu barnatého. Želatinové strieborné papiere sa vyrábali ako chloridové, bromidové alebo chloridobromidové. Rozdiel je v citlivosti, farebnom tóne, ale aj v tom, či sa fotografia vyrobila ako priamo exponovaný odtlačok negatívu (P.O.P.) vyvolaný svetlom alebo sa fotografia vyvolala chemicky pomocou vývojky (D.O.P.). Oba typy fotopapierov boli dostupné v celej škále rôznych povrchových úprav.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 3-vrstvový papier • lesklý, pololesklý alebo aj matný povrch • tónovanie: rôzne odtiene hnedej, modro-čiernej, purpurovo-čiernej, červenej • staršie typy sú montované na podložkách, novšie bez podložky • často používaná technika na pohľadnice • poškodenie: zrkadlenie striebra, žltnutie obrazu

3. Metódy použité pri identifikácii fotografických techník

3.1. Vizuálne pozorovanie

Je základná metóda pri identifikácii fotografií. V podstate vyžaduje len primerané svetlo, dobrý zrak a prípadne ručnú lupu. Závety uskutočnené týmto spôsobom sú vždy subjektívne a výsledky nie sú isté. Napriek tomu sa dá vizuálnym pozorovaním určiť množstvo signifikantných znakov, na základe ktorých sa dajú fotografie identifikovať, prípadne zúžiť výber techník.

Pri pozorovaní fotografií môžeme sledovať:

- materiál, na ktorom je uložená obrazová vrstva (papier, kov, sklo)
- štruktúru povrchu fotografie (viditeľné vlákna, krakely..)
- prítomnosť podkladovej barytovej vrstvy
- vzhľad povrchu (matný, polomatný, lesklý)
- pozorovanie odleskov pod rôznym uhlom (zrkadlenie, opalescencia)
- farebný odtieň, rozsah tónov
- kolorovanie

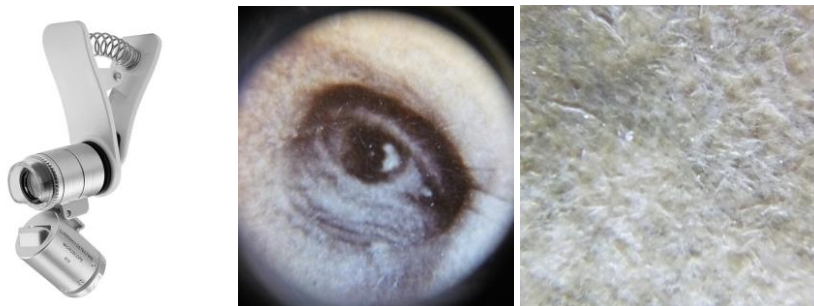
Pri vizuálnom pozorovaní sme taktiež hodnotili mechanické poškodenie a znečistenie fotografií, ktoré sme rozdelili do 5 stupňov.

Tab. 2: Stupnica mechanického poškodenia a znečistenia fotografií.

Mechanické poškodenie	
1	bez poškodenia
2	jemné poškodenie obrazovej vrstvy (pár škrabancov, jemne odretá obrazová vrstva na malej ploche)
3	na prvý pohľad poškodená obrazová vrstva (škrabance, predretá vrstva, prehnutia fotografie)
4	veľmi poškodená fotografia (zodretá obrazová vrstva na viacerých miestach, ešte stále čitateľný obraz)
5	silne poškodená fotografia (chýbajúce časti, nečitateľný obraz)
Znečistenie	
1	bez znečistenia
2	malé znečistenie v krakelkách, lokálne znečistenie na prvý pohľad neviditeľne
3	znečistenie viditeľné na prvý pohľad, avšak neovplyvňujúce čitateľnosť obrazu (zvyšky lepidla, mušie exkrementy)
4	znečistenie v rozsahu ovplyvňujúcom čitateľnosť obrazu
5	znečistenie v takom rozsahu, že obraz je nečitateľný

3.2. Mikroskopické pozorovanie

Mikroskopické pozorovanie pomocou lupy, stereomikroskopu prípadne iných zväčšovacích techník nám môže pomôcť pri identifikácii niektorých fotografických techník. V našom prípade sme využili ručnú lupu a zväčšovací prístroj na fotoaparáte mobilného telefónu (obr. 1).



Obr. 1: Zoom na mobilný telefón a ukážka možností zväčšenia fotografií.

Veľmi nápomocné je zistenie, z koľkých vrstiev sa skladá papierová podložka:

- jednovrstvová (slaný papier, kyanotypia, platinotypia,..)
- dvojvrstvová (albumínové fotografie)
- trojvrstvová (kolódiové, želatínové fotografie)

Skladba vrstiev sa dá pozorovať na okraji papiera, prípadne v poškodeniach fotografie.

Ďalšie možnosti, na ktoré sa dá mikroskopické pozorovanie využiť :

- praskliny, krakely na povrchu fotografie
- veľkosť strieborných zŕn.

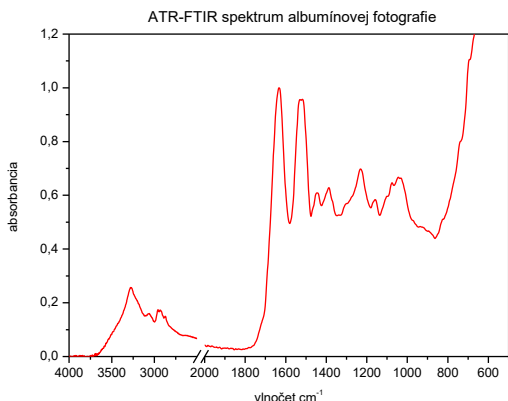
3.3. ATR-FTIR spektroskopia

Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (ATR - FTIR) je založená na absorpcii infračerveného žiarenia ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) pri prechode vzorkou, pričom dochádza k zmene rotačno-vibračných stavov molekuly v závislosti na zmenách dipólového momentu. Metóda je vhodná na identifikáciu funkčných skupín v organických látkach.

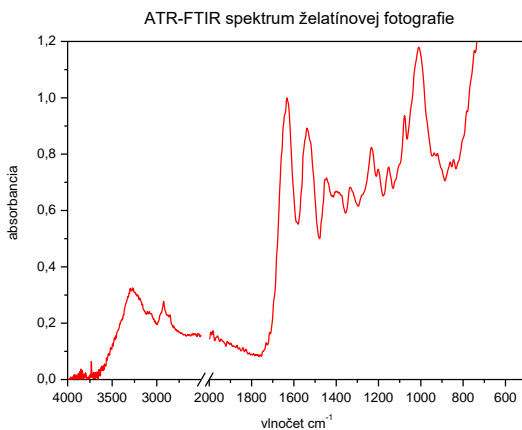
V rámci prieskumu sme mali najväčší problém odlíšiť matné želatínové fotografie od matných kolódiových fotografií. Fotografie, ktoré sme neboli schopní jednoznačne identifikovať, boli prenesené na Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémiu STU, kde boli odmerané FTIR spektrá.

Na meranie sme použili zariadenie EXCALIBUR Series DIGILAB, FTS 3000 MX, ATR technikou v rozsahu vlnočtov 4000 cm^{-1} až 600 cm^{-1} s použitím nástavca s diamantom. Pozadie bol vzduchu a počet skenov pre jedno meranie bol 30.

V spektrách želatíny a albumínu môžeme identifikovať peptidické väzby pomocou pásu Amidu I. (valenčné vibrácie C-O) v oblasti približne 1630 cm^{-1} a Amidu II. (deformačné vibrácie N-H) v oblasti okolo 1530 cm^{-1} . Tieto dva spektrálne pásy sú typické pre množstvo rôznych proteínov (albumín, želatína, kazeín, kolagén atď.). Pri rozlíšení albumínovej a želatínovej fotografie je potrebná podrobná analýza oblasti $1470 - 1250\text{ cm}^{-1}$. Albumín má dve približne rovnaké absorpčné maximá pri 1448 a 1385 cm^{-1} (obr. 2). Spektrum želatínovej fotografie má tri absorpčné maximá medzi $1440 - 1325\text{ cm}^{-1}$ (obr. 3). Intenzita prvých dvoch pásov nie je rovnaká ako pri albumíne, ale prvý pás je zvyčajne vyšší ako druhý.

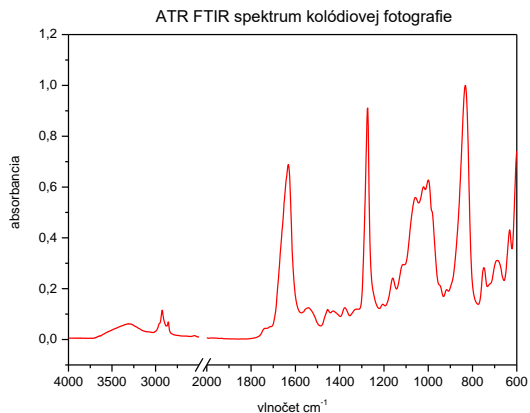


Obr. 2: ATR-FTIR spektrum albumínovej fotografie.



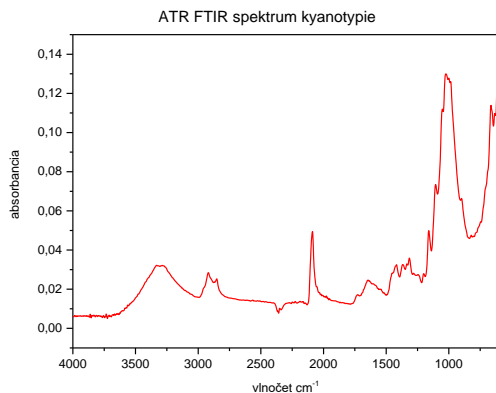
Obr. 3: ATR-FTIR spektrum želatínovej fotografie.

Typické spektrum kolódia vykazuje intenzívne pásy pri 1630, 1270 a 820 cm^{-1} . Pre všetky organické materiály je charakteristická väzba C-H pri 2920 cm^{-1} , nízka intenzita tohto pásu indikuje neprítomnosť laku alebo organického náteru.



Obr. 4: ATR-FTIR spektrum kolódiovej fotografie.

V ATR-FTIR spektre kyanotypie je na identifikáciu najdôležitejší pás v oblasti okolo 2100 cm^{-1} , ktorý definuje kyanoskupinu ($\text{C}\equiv\text{N}$). Ďalšie významné pásy sa nachádzajú pri 1400 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , tieto pásy sú typické pre papierové substráty a iné celulóзовые materiály.



Obr. 5: ATR-FTIR spektrum kyanotypie.

4. Výsledky doterajšieho prieskumu fotografií

Prieskum fotografií v depozitári papiera na Bratislavskom hrade začal v marci 2017 a ešte stále prebieha. Do decembra 2017 bolo spracovaných 2224 fotografií zo 7537 katalogizovaných fotografií. Medzi najstaršími fotografiami v depozitári prevažovali albumínové fotografie a vo fotografiách od roku 1900 prevažovali čiernobiely želatínové fotografie až do 50. rokov, kedy želatínové fotografie takmer úplne vytlačili ostatné techniky.

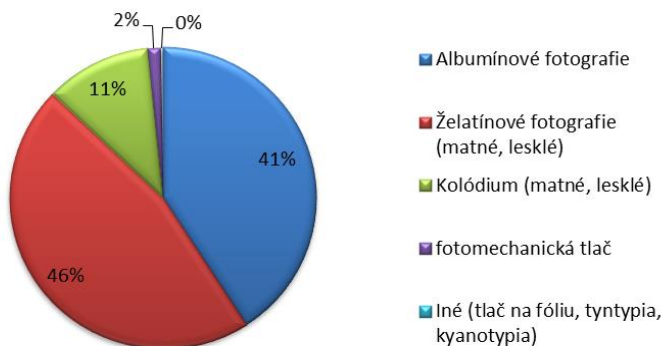
Z 2224 identifikovaných fotografií vyhodnotených do konca roka 2017 je 910 albumínových a 1030 čiernobielych želatínových fotografií. Treťou najpočetnejšou skupinou sú kolódiové fotografie, ktoré boli používané najmä v rokoch 1850 – 1890 a zatiaľ bolo identifikovaných 250 kusov.

Prieskum fotografií bude ešte pokračovať, kým sa neidentifikujú všetky fotografie do roku 1950, pretože od tohto roku je predpoklad, že budú zastúpené výhradne želatínové fotografie.

Tab. 3: Výsledky doterajšieho prieskumu fotografií.

Typ fotografie	Počet fotografií	% zo zaradených
Albumínové fotografie	910	41,0
Želatínové fotografie (matné, lesklé)	1030	46,4
Kolódium (matné, lesklé)	250	11,2
Fotomechanická tlač	30	1,3
Tlač na fóliu	1	0
Tyntypia	3	0,1
Kyanotypia	2	0
Súčet	2224	100

Percentuálne zastúpenie fotografických techník



Obr. 6: Percentuálne zastúpenie fotografických techník v doteraz spracovaných fotografiách.

Fotografie v depozitári SNM-HM na Bratislavskom hrade sú prevažne vo veľmi dobrom stave. Všetky doteraz prejdené fotografie sú jednotlivo zabalené, prevažuje netkaná textília, ale nájdu sa aj staršie archivované fotografie v papieri.

Výsledky prieskumu sa použijú pri výbere fotografických techník na plazmové ošetrovanie a takisto by mali byť prínosné pre kurátorov a reštaurátorov pri ďalšom zaobchádzaní s poškodenými fotografiami.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0460 a agentúrou VEGA v rámci projektu 1/0888/15.

3. Literatúra

1. Scheufler, P. 1993. Historické fotografické techniky. Praha : ARTAMA. 80-7068-075-X.
2. Stulik, D., Kaplan A. The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes. s.l.: Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute.
http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical.
3. Paulová E., Pech M., Štefcová P. 2016. Výberový monitoring stavu fotografického fondu českého múzea hudby národného múzea. Historická fotografia, Sborník pro prezentaci historické fotografie. ISBN 978-80-87896-33-4.

Porovnanie vlastností klucelových laminačných fólií používaných pri stabilizácii poškodeného pauzovacieho papiera

Comparison of the Properties of the Klucel Lamination Foils Used to Stabilize Damaged Tracing Paper

Zuzana Hafková, Alena Maková

Slovenský národný archív,
Drotárska cesta 42, 840 05 Bratislava 45, Slovenská republika,
zuzana.hafkova@minv.sk

Abstrakt: Súčasťou zbierky Slovenského národného archívu sú rôzne technické výkresy a plány nachádzajúce sa na pauzovacom papieri. Ide o veľmi krehký materiál, ktorý vplyvom vonkajšieho prostredia postupom času žltne, krehne a začne sa lámať. Jednou z možností spevnenia takto poškodeného pauzovacieho papiera je jeho podlepenie laminačnou fóliou. Doterajšie výsledky ukázali, že pevnostné vlastnosti takto modifikovaného materiálu nie sú negatívne ovplyvnené. Preto sme sa rozhodli odskúšať laminačné fólie pripravené z rôznych typov hydroxypropylcelulózy radu klucel a porovnať ich vplyv na pauzovací papier.

Kľúčové slová: hydroxypropylcelulóza, klucelová laminačná fólia, pauzovacie papiera, spevnenie papiera

Abstract: Set of various technical drawings and plans on tracing paper is part of Slovak National Archive's collection. This very brittle material could yellows, becomes fragile and begins to break as a result of its reaction with external environment over the time. Mounting of the damaged tracing paper by the lamination foil is one option for its stabilization. The previous results show that the strength properties of modified material are not negatively affected. We decided to test lamination foil prepared from various types of hydroxypropylcellulose series of klucel and compare their effects on the tracing paper.

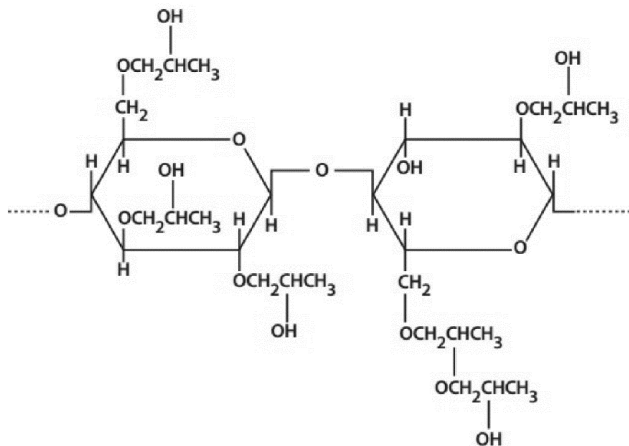
Keywords: hydroxypropylcellulose, lamination foil with Klucel, tracing papers, strengthening of paper

1. Úvod

Hydroxypropylcelulóza (klucel) je neiónový vo vode rozpustný derivát celulózy s pozoruhodnou kombináciou vlastností. Kombinuje rozpustnosť v organických

rozpúšťadlách, termoplasticitu a povrchovú aktivitu so zahusťovacími a stabilizačnými vlastnosťami pre iné vo vode rozpustné polyméry celulózy.

Klucel sa vyrába reakciou alkalického celulózy s propylénoxidom pri zvýšených teplotách a tlakoch. Propylénoxid môže byť substituovaný na celulóze prostredníctvom éterovej väzby na troch reaktívnych hydroxylových skupinách prítomných na každej anhydroglukózovej monomérskej jednotke celulóзовého reťazca (obr. 1) [1, 2].



Obr. 1: Štruktúra pre časť hydroxypropylcelulózskej molekuly s molárnou substitúciou 3.

Komerčne je hydroxypropylcelulóza dostupná v rôznych substitučných stupňoch charakterizovaných odlišnou viskozitou ich roztokov, vhodných pre priemyselné využitie, kozmetiku, potravinársky priemysel ako aj pre potreby farmaceutického priemyslu. Klucel má široké použitie. Používa sa na prípravu filmtvorných náterov, lepidiel (pre systémy na báze rozpúšťadla alebo horúcej taveniny), profilov a termoplastických líšt, ako zahusťovadlo (pre vodné a nevodné systémy), na enkapsuláciu, obaľovanie, spomaľuje stratu rozpúšťadla, zlepšuje priľnavosť, na stabilizáciu, na litografiu, atď.

Vyrába sa v rôznych viskozitách s k tomu prislúchajúcimi molekulovými hmotnosťami s označením H, M, G, J, L a E. Dodáva sa v práškovej forme, je chemicky neutrálna a reverzibilná. Veľmi dobre odoláva biologickému a bakteriologickému rozkladu [2].

Kompatibilita klucelu s nízkomolekulovými aj vysokomolekulovými organickými zlúčeninami, väčšinou prírodných gúm a so syntetickými, vodou rozpustnými polymermi je dobrá. Roztoky týchto materiálov sú čisté, homogénne a tvoria rovnomerný film. Klucel je rozpustný v mnohých polárnych organických rozpúšťadlách. Vo vode sa rozpúšťa len pod 38 °C a tvorí číre koloidné roztoky, pri teplote nad 45 °C je vo vode nerozpustný a vo veľkej miere sa zrazí do napučaných vločiek. Ďalej je rozpustný v dichlórmetáne, etanole, metanole, propán-2-ole, propylénglykole. Je prakticky

nerozpustný v alifatických a aromatických uhľovodíkoch, glyceríne a v olejoch. V mnohých polárnych organických rozpúšťadlách je rozpustný za vyšších aj nižších teplôt, pričom nedochádza k vločkovataniu [3].

Tab. 1: Špecifikácie viskozity klucelu pri 25°C v mPas, merané Brookfieldovým LVF viskozimetrom a priemerná molekulová hmotnosť stanovená chromatograficky [2].

Typ klucelu	Hmotnostná koncentrácia vo vode, %				Hmotnostná koncentrácia v etanole, %				Mw
	1	2	5	10	1	2	5	10	
H	1275-3500				1000-4000				1150000
M		3500-7500				3000-6500			850000
G		125-450				75-400			370000
J			125-450				75-400		140000
L			65-175				25-150		95000
E				250-800				150-700	80000

Klucel je vysoko povrchovo aktívny, s nízkym povrchovým a medzifázovým napätím roztokov. Rozpustnosť v organických a vodných systémoch ho predurčuje k použitiu ako spevňovací materiál u objektov citlivých na vodu ale rovnako ho možno použiť aj pre objekty, ktoré sú citlivé na organicky rozpustné systémy. Tento materiál sa dá bez problémov kombinovať s organickými rozpúšťadlami akrylátových živíc.

Klucel je stabilný materiál, aj keď po usušení hygroskopický. Vodné roztoky pri pH 6,0 – 8,0 sú stabilné, s takmer nemennou viskozitou [3]. Pri nízkom pH podliehajú kyslej hydrolyze, reťazec sa štiepi a viskozita sa znižuje. Kyslá hydrolyza môže byť podporovaná vyššou teplotou. Pri vysokom pH môže byť polymér degradovaný oxidáciou, ktorú urýchľuje prítomnosť voľného kyslíka alebo oxidačných činidiel; viskozita roztoku sa opäť znižuje. Zvyšovanie teploty spôsobuje postupné znižovanie viskozity až k náhlemu poklesu pri 45 °C – kvôli obmedzenej rozpustnosti hydroxypropylcelulózy [4]. Tento proces je vratný a pri ochladení roztok nadobudne opäť pôvodnú viskozitu. Vyšší stupeň substitúcie hydroxypropylcelulózy zvyšuje jej odolnosť voči degradácii, ktoré sú spôsobené baktériami a hubami. Štiepenie reťazca a zároveň pokles viskozity roztokov môžu byť spôsobené aj UV žiarením v prípade ak sú roztoky vystavené svetlu po dobu niekoľkých mesiacov.

Kompatibilita, flexibilita a hlavne rozpustnosť (v etanole, acetóne a toluéne) klucelu prispela aj k jeho využitiu v oblasti reštaurovania papiera. Medzi obzvlášť citlivé materiály, pri ktorých je možné použiť klucel ako spevňujúci materiál patria pauzovacie papiere, ktoré vyžadujú patričnú starostlivosť a vhodné ošetrovanie. Vystavovaním, ako aj častou manipuláciou a nevhodným skladovaním týchto dokumentov môže dôjsť k ich poškodeniu. Osvedčenou metódou ošetrovania pauzovacieho papiera v Slovenskom národnom archíve je podlepenie papiera s klucelovou laminačnou fóliou. Pri spevňovaní dochádza k minimálnemu navlhčeniu a mechanickému namáhaniu pauzovacieho papiera. Éter celulózy sa aktivuje s organickým rozpúšťadlom, ktoré by malo čo najmenej ovplyvniť štruktúru potiahnutého papiera a zároveň sa vytvorí slabá interakcia na rozhraní vnútorného povrchu fólie a pauzovacieho papiera.

Metóda prípravy a aplikácie laminačnej fólie je jednoduchý proces, čo umožnilo skúšať vyrobiť fólie s rôznym zložením a testovať ich vplyv na pauzovací papier.

Postup prípravy laminačnej fólie sme prispôbili našim podmienkam, použili sme ľahko prístupné materiály, pomocou ktorých je možné vytvoriť menšie aj väčšie formáty fólie podľa potreby reštaurátora.

V minulosti sme otestovali fóliu pripravenú z japonského papiera (11 g/m²) a 3 %-ného vodného roztoku klucelu G, neskôr z japonského papiera a 3 % vodno-etanolového roztoku klucelu G (96 % etanol) a napokon klucelu G s neutralizačným roztokom (0,1 M roztok hydrogénuhličitanu horečnatého). Cieľom a zároveň najdôležitejšou úlohou bolo sledovať degradačné zmeny pauzovacieho papiera a laminovaného pauzovacieho papiera v procese starnutia (0, 3, 12 a 24 dní, pri teplote 80 °C a 65 % RV v klimatizačnej komore) meraním pevnostných vlastností, počtu dvojohybov, optických vlastností a pH vodného extraktu. Výsledky merania poukázali na to, že fólia síce poskytuje dostatočnú oporu pre tieto krehké materiály ale k výraznej zmene hlavne pevnostných vlastností u takto ošetrovaných pauzovacích papieroch nedochádza. Ukázalo sa, že na pauzovacie papiere bude potrebná hrubšia vrstva nanoseného klucelu. Hrúbka týchto fólií sa pohybovala v rozmedzí od 30 µm do 70 µm [5].

Na základe doterajších výsledkov sme sa ďalej rozhodli otestovať podobným spôsobom ďalšie typy hydroxypropylcelulózy radu klucel a porovnať ich vplyv na pauzovací papier. Okrem spomínaného klucelu G v experimente sme vyskúšali klucel E, M a klucel H.

2. Experiment

Cieľom práce bolo:

- charakterizovať a porovnať vlastnosti laminačných fólií pripravených z rôznych roztokov klucelu a po aplikácii týchto fólií na modelové pauzovacie papiere sledovať ich degradačné zmeny v procese starnutia meraním optických a mechanických vlastností.
- zistiť, ktorý z derivátov klucelu je v praxi najvhodnejší pre prípravu laminačných fólií.

V laboratórnych experimentoch sa použili dva druhy pauzovacieho papiera s 65 g/m² (pauzovací papier S – starý pauzovací papier z Fakulty architektúry STU v Bratislave a pauzovací papier N – nový pauzovací papier, Papierfabrik Schoellershammer, Düren) a dva druhy japonského papiera (9 g/m²- Langfaser, 100 % Gampi s hrúbkou 40 µm a 11 g/m² Kashmir s hrúbkou 30 µm od firmy Ceiba s.r.o.). Laminačná fólia sa pripravila zo spomínaných japonských papierov s vodno-etanolovými roztokmi klucelu.

Na fóliu Melinex*401 (Ceiba s.r.o.) pomocou silikónového rámu s výškou 1 mm a pravítka sa nanieslo 5 cm³/100 cm² roztoku klucelu (tab. 2). Po 24 hodinách sa na uschnutú klucelovú vrstvu aplikoval etanolom postriekaný japonský papier, ktorý sa mierne pritlačil a nechal ďalších 20 minút voľne sušiť. Po uschnutí sa laminačná fólia opatrne odstránila z Melinex fólie a bola pripravená na ďalšie použitie.

Klucelová laminačná fólia sa opätovne aktivovala etanolovým nástrekom, položil sa na ňu pauzovací papier a krátko sa zalisovala.

Prípravené papiere s fóliou a samotné fólie sa podrobili umelému starnutiu podľa STN ISO 5630 - 3, pri teplote 80 °C a 65 % relatívnej vlhkosti v klimatizačnej komore (Heraeus Vötsch HC 0020) v časových intervaloch 0, 3, 6, 12 a 24 dní.

Tab. 2: Prípravené vzorky roztokov klucelu na laminačné fólie.

Typ klucelu	Koncentrácia, %	Roztok (1:1,5)	Navážka, g na 1 liter roztoku	Hustota pri 19 °C, kg/m ³
E	3,5	voda-etanol	32,20	920
G	3,3	voda-etanol	30,36	920
H	1,65	voda-etanol	15,20	921
M	0,825	voda-etanol	7,53	913

3. Výsledky

Voľba, príprava vzoriek a samotná technológia aplikácie laminačných fólií ako modifikačných látok bola uskutočnená na základe výsledkov predchádzajúcej experimentálnej práce v Slovenskom národnom archíve. [6]

Zmeny pevnostných vlastností pauzovacieho papiera, laminačnej fólie a pauzovacieho papiera s fóliou v čase urýchleného starnutia (pri 80 °C a relatívnej vlhkosti 65 %) sa pozorovali pomocou zariadení na meranie mechanických (ťahových) vlastností papiera Lorentzen & Wettre, podľa normy STN ISO 1924-2/3 (Papier a lepenka. Určenie ťahových vlastností) na oddelení Výskumu a vývoja (VaV) odboru Ochrany fondov Slovenskej národnej knižnice.

Účinnosť spevnenia vzoriek sme hodnotili pomocou faktora mechanickej stálosti pre nameranú vlastnosť papiera pri rovnakých časových periódach a podmienkach, kde $S_{T,X}$ označuje faktor mechanickej stálosti pre skúmanú vlastnosť papiera X (tržná dĺžka (l_t) a tržné zaťaženie (T_s)), τ je časová perióda, m je označenie pre modifikovanú a n pre nemodifikovanú vzorku papiera.

$$S_{T,X} = X_{T,m}/X_{T,n} \quad (1)$$

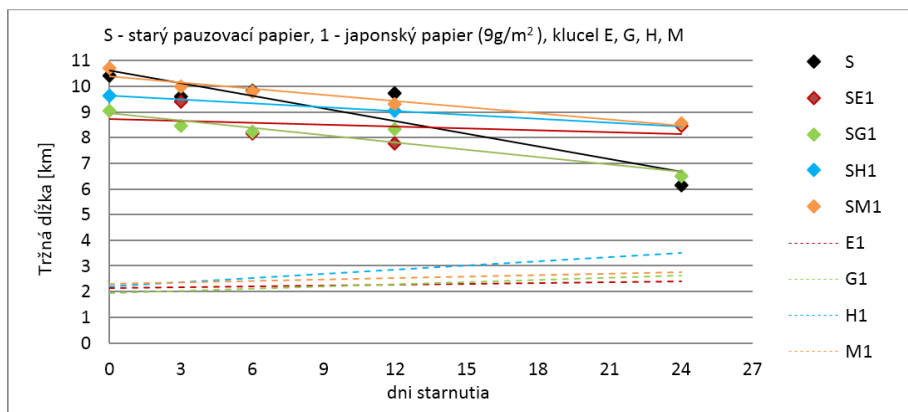
Ak hodnota $S_{T,X} > 1$ stálosť sa zvyšuje, pre $S_{T,X} = 1$ sa nemení, ak $S_{T,X} < 1$ stálosť sa zniží. [7]

V tomto príspevku sme sa sústredili, na modifikácie starého pauzovacieho papiera (S) po aplikácii laminačných fólií pripravených z oboch japonských papierov. Vlastnosti japonského papiera ovplyvňujú vlastnosti pripravenej klucelovej fólie. Faktor mechanickej stálosti pre tržnú dĺžku u fólií pripravených z oboch japonských papierov aplikovaných na starý pauzovací papier prekračuje hodnotu 1,5, čo ukazuje na vhodnosť použitia týchto fólií pre spevnenie papiera. Medzi japonskými papiermi sa hodnoty mierne odlišujú v prospech hrúbky japonského papiera. K rozdielu, skoro dvojnásobnému nárastu hodnoty mechanickej stálosti pre tržnú dĺžku dochádza v prípade

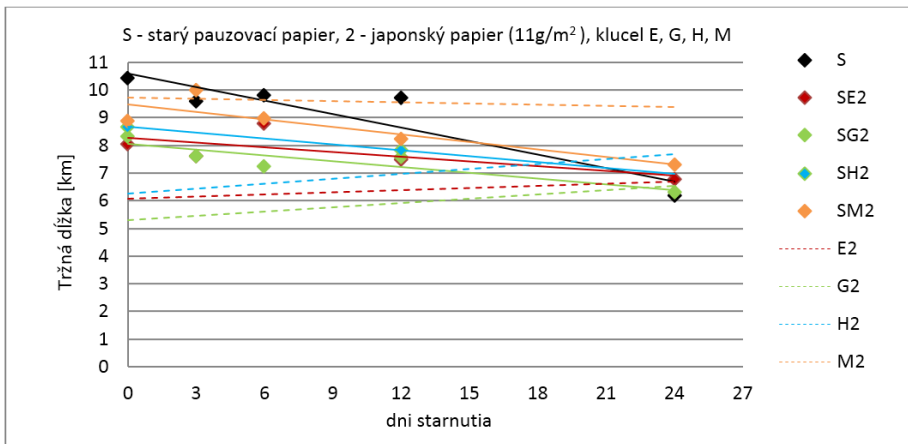
modifikácie pauzovacím papierom S a fólie japonského papiera 1 s klucelom E – SE1 ($S_{\tau,lt} = 5,5$) v porovnaní modifikovaným pauzovacím papierom S a fólie japonského papiera 2 s klucelom E – SE2 ($S_{\tau,lt} = 2,2$). (tab. 3)

Tab. 3: Parametre rovnice $l_t = y = A + B \cdot x_{\tau,lt}$ pre nemodifikované pauzovacie papiere S a modifikované pauzovacie papiere s klucelovou laminačnou fóliou (E, G, H, M), japonským papierom 1 a 2, a faktor mechanickej stálosti pre tržnú dĺžku ($S_{\tau,lt}$).

Vzorka	A	B (dni ⁻¹)	$x_{\tau,lt}$ (dni)	$S_{\tau,lt}$
S	10,608	-0,1638	64,8	1
SE1	8,7243	-0,0246	354,6	5,5
SG1	8,9535	-0,0955	93,8	1,5
SH1	9,6400	-0,0508	189,8	2,9
SM1	10,403	-0,0814	127,8	2,0
SE2	8,2728	-0,0574	144,1	2,2
SG2	8,0418	-0,0691	116,4	1,8
SH2	8,6600	-0,0708	122,3	1,9
SM2	9,4898	-0,0911	104,2	1,6



Obr. 2: Zmena hodnoty tržnej dĺžky počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 % RV pre starý pauzovací papier (S), klucelovú laminačnú fóliu s japonským papierom 1 (E1, G1, H1, M1) a papier podlepený s fóliou (SE1, SG1, SH1, SM1).

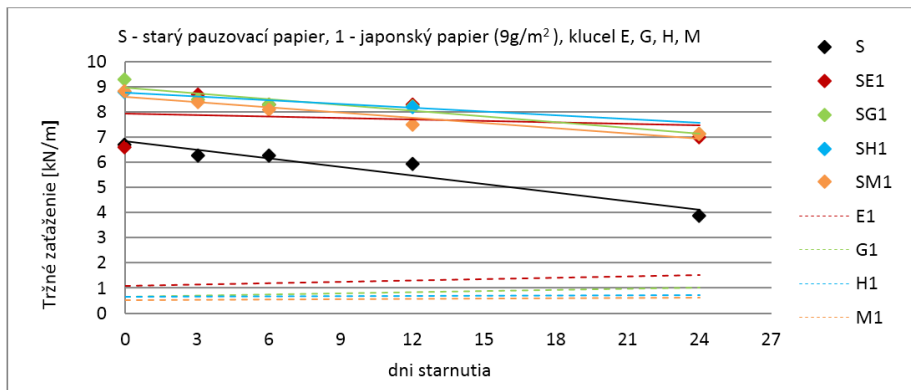


Obr. 3: Zmena hodnoty tržnej dĺžky počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 % RV pre starý pauzovací papier (S), klucelovú laminačnú fóliu s japonským papierom 2 (E2, G2, H2, M2) a papier podlepený s fóliou (SE2, SG2, SH2, SM2).

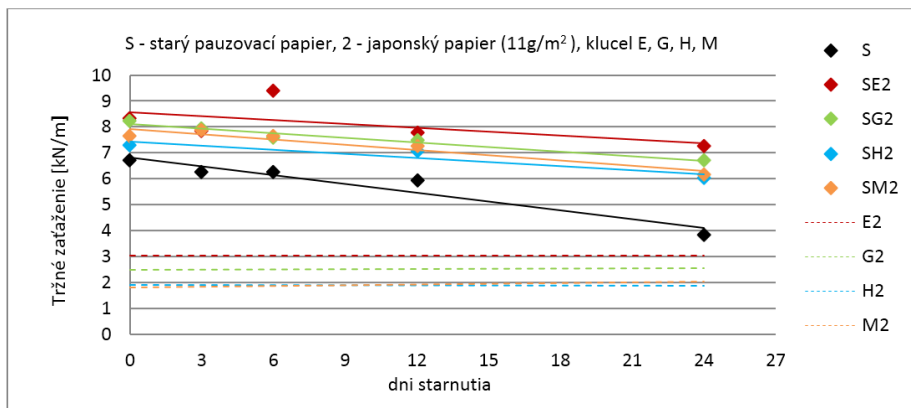
Pri hodnotách mechanickej stálosti pre tržné zaťaženie k väčšiemu rozdielu hodnoty mechanickej stálosti pre tržné zaťaženie dochádza u vzorky SE1 ($S_{T,lt} = 7,1$) v porovnaní so vzorkou SE2 ($S_{T,lt} = 2,9$). (tab. 4)

Tab. 4: Parametre rovnice $T_s = y = A + B_{x_{T,Ts}}$ pre nemodifikované pauzovacie papiere S a modifikované pauzovacie papiere s klucelovou laminačnou fóliou (E, G, H, M), japonským papierom 1 a 2, a faktor mechanickej stálosti pre tržné zaťaženie ($S_{T,Ts}$).

Vzorka	A	B (dni ⁻¹)	$x_{T,Ts}$ (dni)	$S_{T,Ts}$
S	6,8295	-0,1135	60,2	1
SE1	7,9293	-0,0186	426,3	7,1
SG1	8,9775	-0,0768	116,9	1,9
SH1	8,7800	-0,0500	175,6	2,9
SM1	8,6005	-0,0685	125,6	2,1
SE2	8,5488	-0,0494	173,1	2,9
SG2	8,1210	-0,0590	137,6	2,3
SH2	7,4417	-0,0529	140,7	2,3
SM2	7,9198	-0,0671	118,0	2,0

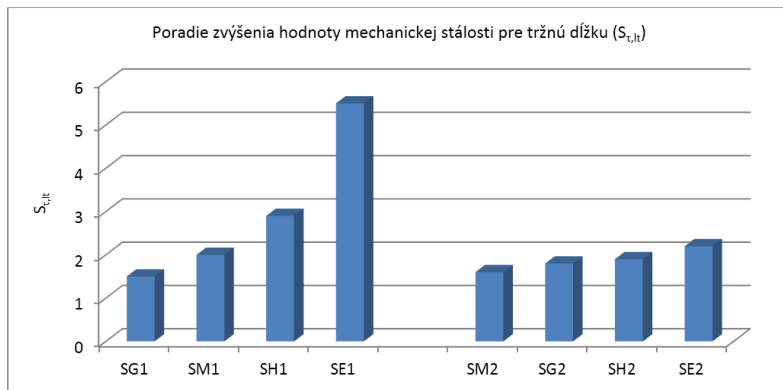


Obr. 4: Zmena hodnoty tržného zaťaženia na jednotku šírky meranej vzorky počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 % RV pre starý pauzovací papier (S), klucelovú laminačnú fóliu s japonským papierom 1 (E1, G1, H1, M1) a papier podlepený s fóliou (SE1, SG1, SH1, SM1).



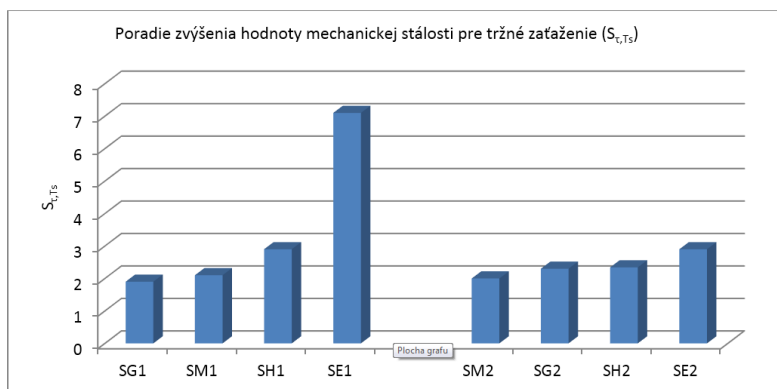
Obr. 5: Zmena hodnoty tržného zaťaženia na jednotku šírky meranej vzorky počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 % RV pre starý pauzovací papier (S), klucelovú laminačnú fóliu s japonským papierom 2 (E2, G2, H2, M2) a papier podlepený s fóliou (SE2, SG2, SH2, SM2).

Pri hodnotení účinnosti modifikácie pauzovacieho papiera S s pauzovacím papierom 1 a 2 a hydroxypropylcelulózmami radu klucel sme vytvorili poradie zvýšenia hodnôt mechanickej stálosti pre tržnú dĺžku a tržné zaťaženie (obr. 6, 7).



Obr. 6: Poradie zvýšenia hodnoty mechanickej stálosti pre tržnú dĺžku ($S_{t,lt}$) pri aplikácií klucelovej laminačnej fólie z japonského papiera 1 a 2 na pauzovací papier S.

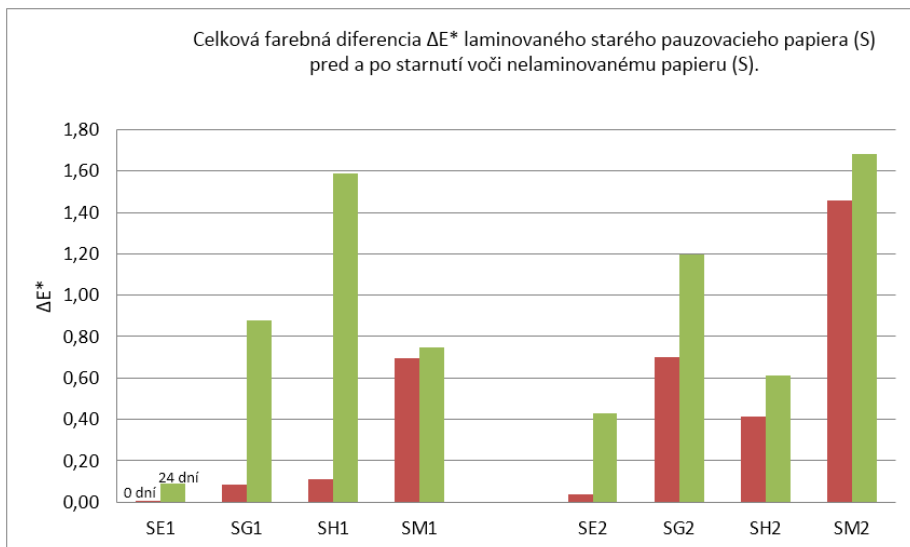
Pri porovnaní hodnôt mechanickej stálosti modifikovaných vzoriek pauzovacieho papiera S, fólia pripravená z klucelu E má najvyššie hodnoty mechanickej stálosti pre tržnú dĺžku (obr. 6). Z praktického hľadiska príprava a aplikácia tejto fólie je najzložitejšia. Roztok klucelu E, pri aplikácii fólie na pauzovací papier prechádza vrstvou japonského papiera a vytvára lepkavý povrch s nerovnomernými lesklými mapami, pripravovaná fólia najpomalšie schne. Reštaurátor potrebuje najväčšiu náväzku klucelu E, čo z ekonomického hľadiska predražuje prípravu fólie a výsledok procesu. Fólia sa lepí i na podporné materiály pri lisovaní a po starnutí prichádza ku vzniku vzduchových bublín.



Obr. 7: Poradie zvýšenia hodnoty mechanickej stálosti pre tržné zaťaženie ($S_{t,Ts}$) pri aplikácií klucelovej laminačnej fólie z japonského papiera 1 a 2 na pauzovací papier S.

Optické vlastnosti jednotlivých vzoriek sa merali v SNK, Konzervačnom a digitalizačnom centre vo Vrútkach s prístrojom: Spektrofotometer na meranie farieb, svetlosti, priehľadnosti a belosť papiera (Lorentzen&Wetpre, Model: SE070R, Elrepho, Švédsko) podľa normy STN ISO 2470.

Celková farebná diferencia počas starnutia bola počítaná vzhľadom na nemodifikovaný pôvodný papier a bola znázornená graficky ako celková farebná zmena ΔE^* po 24 dňovom starnutí, po aplikácii fólie klucelov E, G, H, M s japonským papierom 1 a 2 na starom pauzovacom papieri S ku nemodifikovanému pauzovaciemu papieru S (obr. 8).



Obr. 8: Celková farebná diferencia počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 % RV laminovaného starého pauzovacieho papiera (S) podlepeného s fóliou z japonského papiera 1 a 2 (SE1, SG1, SH1, SM1) pred a po starnutí voči nemodifikovanému pauzovaciemu papieru (S).

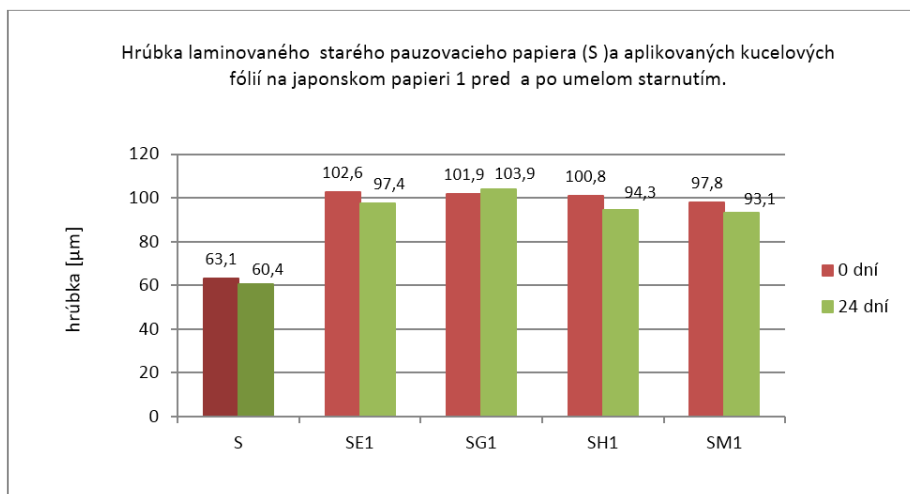
Všetky laminačné fólie nanosené na starý pauzovací papier spôsobujú miernu farebnú zmenu oproti nelaminovanému pauzovaciemu papieru. Tieto zmeny sú menšie u klucelových fólií pripravených z japonského papiera 1. Najväčšie farebné zmeny spôsobuje laminačná fólia pripravená z klucelu M na oboch japonských papieroch. Po starnutí sa celková farebná diferencia u všetkých laminačných fólií zvyšuje, ale napriek tomu neprekračuje maximálnu hodnotu $\Delta E^* = 1,7$ (SM2, po 24 dňoch). Ostatné farebné zmeny sú pod touto hodnotou a možno konštatovať, že klucelové fólie spôsobujú len miernu farebnú zmenu, súvisiacu so vznikom degradačných produktov v procese starnutia v samotnom kluceli. Tieto zmeny nie sú ľudským okom viditeľné.

ΔE^* po starnutí klesá v nasledujúcom poradí: SH1 > SG1 > SM1 > SE1, SM2 > > SG2 > SH2 > SE2.

Z výsledkov v tab. 5 vidno, že najhrubší film klucelcu a najhrubšie laminačné fólie sme pripravili z klucelcu E, najtenšie z klucelcu M. Ich aplikáciou na starý pauzovací papier a následným prilisovaním kvôli docieleniu dobrého lepidelového spoja, sa hrúbky sústavy pauzovací papier – klucelová vrstva – japonský papier, čiastočne vyrovnali, ale zachoval sa pokles v nasledujúcom poradí: SE1 > SG1 > SH1 > SM1 (viď obr. 9) a poradie SE2 > SG2 > SH2 > SM2.

Tab. 5: Hrúbky filmov čistých klucelcov a klucelových fólií na japonskom papieri 1 a 2.

Typ klucelcu	Hrúbka klucelcu [μm]	Hrúbka klucelových fólií [μm]	
		fólia na japonskom papieri 1	fólia na japonskom papieri 2
E	25,35	60,1	60,6
G	20,85	54,9	56,8
H	10,35	48,1	42,6
M	3,75	43,7	33,8



Obr. 9: Porovnanie hrúbky laminovaného pauzovacieho papiera (S) po aplikácii klucelových laminačných fólií na japonskom papieri 1 pred a po 24 dňoch starnutia pri 80 °C, 65 % RV.

Po 24 hodinovom starnutí nastáva spravidla mierny pokles hrúbky, tento bol zaznamenaný aj u samotného pauzovacieho papiera po starnutí a súvisí pravdepodobne s úbytkom hmoty vplyvom tvorby prchavých degradačných produktov v procese starnutia.

4. Záver

Hydroxypropylcelulóza sa úspešne používa pri reštaurovaní papiera, najmä tam, kde sú objekty citlivé na vodu. Aplikovaná fólia z hydroxypropylcelulózy radu klucel čiastočne zabráni ďalšej možnej fyzickej deštrukcii poškodeného materiálu.

V práci sme charakterizovali a porovnali ťahové vlastnosti (tržnú dĺžku a tržné zaťaženie) laminačných fólií pripravených z roztokov klucelu E, G, H, M a po aplikácii týchto fólií na modelové pauzovacie papiere sme sledovali ich degradačné zmeny v procese starnutia. Z výsledkov vyplýva, že hodnoty mechanickej stálosti pre tržnú dĺžku (S_T, I_t) pri aplikácii klucelovej laminačnej fólie z japonského papiera 1 a 2 na pauzovací papier S. a hodnoty mechanickej stálosti pre tržné zaťaženie (S_T, T_s) pri aplikácii klucelovej laminačnej fólie z japonského papiera 1 a 2 na pauzovací papier S pozitívne ovplyvňujú ťahové vlastnosti i po starnutí a znižujú sa v nasledujúcom poradí:

$SE1 > SH1 > SM1 > SG1$ a $SE2 > SH2 > SG2 > SM2$.

Aplikácia fólií pripravených z klucelu E na oboch japonských papieroch sa ukazuje najstabilnejšia. Z praktického hľadiska sú tieto fólie veľmi ťažko pripraviteľné tak, aby bol zabezpečený ich homogénny a trvácny lepidlový spoj a najmä po starnutí sú na vzorkách viditeľné neprípustné zmeny. Fólia sa na mnohých miestach odliepa od pauzovacieho papiera. Roztok klucelu E je najredším roztokom, pri najvyššej spotrebe a z ekonomického hľadiska predraňuje prípravu fólií, fólie sú najhrubšie a je potrebná ich výdatnejšia aktivácia etanolom.

Z optických vlastností sa vyhodnocovala celková farebná diferencia ΔE^* , ktorá po starnutí klesá v nasledujúcom poradí:

$SH1 > SG1 > SM1 > SE1$, $SM2 > SG2 > SH2 > SE2$

a po aplikácii fólií pripravených z oboch japonských papierov ukazuje na najlepšie optické vlastnosti klucelu E. Aplikácia laminačných fólií pripravených zo všetkých derivátov hydroxypropylcelulózy (klucel) však vykazuje len malé farebné zmeny i po starnutí a nepresahuje hodnotu $\Delta E^* = 1,7$ voči starnutému pauzovaciemu papieru S.

Naše subjektívne pozorovania pri príprave roztokov, príprave fólií, aplikácii a finálnych výsledkoch po umelom starnutí sú nasledovné:

- najhoršie sa pracuje s klucelom E a dosahujú sa najhoršie vlastnosti lepidlového spoja.
- najhustejší roztok, ktorý sa najhoršie nanáša je roztok klucelu M.
- najlepšie a najpravidelnejšie fólie sme dokázali pripraviť z roztoku klucelu H, fólie i po starnutí vyzerali veľmi homogénne, bez akýchkoľvek vzduchových bublín, na jeho prípravu je potrebné polovičné množstvo, než na prípravu fólií z klucelu G.
- klucel G sme používali doposiaľ, ale na základe získaných i subjektívnych poznatkov zvažujeme pre prípravu laminačných fólií jeho nahradenie za klucel H.

Príprava laminačných fólií si vyžaduje trochu praktických skúseností. Pre uľahčenie práce sme nakrútili krátky dokument, ktorý možno poskytnúť prípadným záujemcom.

5. Literatúra

1. Feller, R.L.. and Wilt, M.H. Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation. Getty Conservation Institute, 1990.

2. Hercules, B.V., Klucel Hydroxypropylcellulose: Chemical and Physical Properties, 1981.
3. Nussinovitch, A.: Hydrocolloid applications, Gum technology in the food and other industries. London, Blackie Academic & Professional, 1997, 105 – 123.
4. Marcelo, G., Saiz, E., Tarazona, P. M.J. Chromatog. A, 2007; 1165, 45–51.
5. Hafková, Z., Vrška, M., Tomanová, K., Vizárová, K., Machatová, Z., Maková, A., Kámen, M. Vplyv klucelovej laminačnej fólie na vlastnosti pauzovacích papierov, XVI. seminár restaurátorů a historiků, Opava, máj 2016
6. Hafková, Z., Maková, A., Kámen, M. Využitie hydroxypropylcelulózy pri spevnení pauzovacieho papiera. I. ročník konferencie „Remeslo a kniha“ v Slovenskej národnej knižnici v Martine (2017), ISBN 978-80-8149-082-8
7. M. Vrska, S. Katuscak, M. Polovka, K. Vizarova, M. Cedzova et al., Wood Res.-Slovakia, 49, 53 (2004).

Premosťovanie disciplín pri ochrane priemyselného dedičstva zážitkom virtuálnej reality

Bridging Disciplines to Protect the Industrial Heritage by Eexperience with Virtual Reality

Vladimír Hain, Eva Kráľová

Fakulta architektúry STU BA, Námestie slobody 19, 812 45 Bratislava 1
vladimirhain@gmail.com

Abstrakt: Celosvetovým problémom je klesajúci záujem mládeže o štúdium prírodných a technických vied, ktoré sú základnou podmienkou pre ďalší technický pokrok i socio-ekonomický rozvoj obyvateľov. Tento nezáujem sa zdôvodňuje vysokou abstrakciou a nezrozumiteľnosťou vedeckej a technickej práce, ktorá akoby bola odtrhnutá od každodenného života ľudí. Aktuálnym trendom je preto vyvíjanie interaktívnych modelov prezentácie prírody jej zákonov a techniky – takých, ktoré sú schopné zatriktívniť múzea techniky a umožniť inšpiratívne využívanie tohto bohatého zdroja poznania. V príspevku je prezentovaný projekt podporený grantom KEGA 038STU-4/2017, obsahujúci nové metódy a postupy prezentácie poznatkov prírodných vied aplikovaných vo svete techniky. Realizačné výstupy projektu sú určené na interaktívnu prezentáciu v prostredí pamiatkového objektu priemyselného dedičstva Elektrárňa Piešťany prostredníctvom interaktívnej virtuálnej výbavy s tematikou energie a elektrárenskva.

Kľúčové slová: priemyselné dedičstvo, edukačný polygón, virtuálna realita

Abstract: The global problem is the declining interest of young people in the study of natural and technical sciences, which are a basic condition for further technical progress and the socio-economic development of the population. This lack of motivation is justified by the high abstraction and incomprehension of scientific and technical work that has been torn apart from everyday life. The current trend is to develop interactive models of the presentation of the nature of its laws and techniques - those that are capable of making museums more attractive and enabling inspirational use of this rich source of knowledge. In the article is presented a project supported by Grant KEGA 038STU-4/2017, which brings new methods and procedures for presenting knowledge of natural sciences applied in the world of technology. The realization outputs of the project are intended for interactive presentation in the environment of the industrial heritage site Piešťany Power Plant through interactive virtual equipment with energy and power engineering.

Key words: Industrial heritage, Educational Polygon, Virtual reality

1. Úvod a definovanie problému

Priemyselné dedičstvo je komplexný multidisciplinárny spoločenský problém s viacerými účastníkmi a dynamickým procesom vývoja, pri ktorom je ťažko vopred odhadnúť presný a správny výsledok riešenia. Rôzni účastníci môžu mať na tú istú problematiku iný uhol pohľadu aj iný názor na riešenie. Každá strana alebo skupina má tiež možnosť podporiť, upraviť alebo zabrániť nejakému pôsobeniu alebo aj riešeniu. Architektonické dedičstvo má významný vplyv na spoločnosť, na makro, mezo a mikro úrovni, a tiež aj na kvalitu budúceho života človeka a prírody.

Z hľadiska definovania problému, otázka zdieľania informácií v rámci interdisciplinárnej spolupráce môže byť kvalifikovaná ako „soft problém“ [1] (Rosenhead, 1989). Riešenie podobného typu problémov je charakteristické pre tzv. „Operačný výskum“ (OR), ktorý patrí medzi optimalizačné postupy.

2. Interdisciplinárny prístup – premost'ovanie disciplín

Zahraničné skúsenosti ukazujú, že proces starostlivosti o architektonické pamiatky je úspešný vtedy, ak bol precízne naprogramovaný a organizačne komplexne zvládnutý. V tejto oblasti slovenská starostlivosť o priemyselné dedičstvo výrazne zaostáva. Prípady záujmu a snahy o prehĺbenú multidisciplinárnu spoluprácu a výmenu objektívnych informácií, sú prevažne iniciatívou jednotlivcov.

Doposiaľ neexistuje jednotné riešenie, metóda umožňujúca dlhodobý interdisciplinárny transfer výsledkov výskumov ani v oblasti priemyselného dedičstva. Parciálne výsledky ako aj výskumy sú známe len dlhodobým účastníkom konkrétnych procesov, resp. výskumov. Vstup akéhokoľvek nového účastníka je podmienený nastudovaním si problematiky a dostupných (často izolovaných a roztrieštených) informácií. Prítom často dochádza k opakovaniu zložitých postupov získavania informácií na celonárodnej úrovni, čo by vytvorenie jednotnej integrovanej platformy pre obnovu priemyselného dedičstva mohlo zjednodušiť.

Parciálny (fragmentový) pohľad jednotlivých záujmových skupín na túto problematiku by bolo možné kvôli obraznosti zjednodušiť napríklad k známym maľbám Marilyn Monroe od Andyho Warhola. Popartový maliar sa dodatočnú poctu umeleckému prínosu svetoznámej herečky rozhodol vyjadriť fragmentáciou svojho pôvodného diela z roku 1962. Desať fragmentov symbolizuje, vlastnosti herečky, ale tiež spôsoby vnímania jej osoby ľuďmi. Ani jeden z nich však sám, individuálne nikdy neprekoná, ani plnohodnotne nenahradí originál, ktorý bol syntézou všetkých. [2]

K viacerým historickým stavbám, ktoré už neexistujú, sa zachovali historické fotografie alebo technické dokumenty. Niektoré stavby zostávajú v živej pamäti skorších generácií, alebo sa zachovali ich fragmenty. Niektoré boli nenávratne zničené, alebo boli nahradené novou výstavbou. Historické dokumenty a zachované časti stavby môžu ponúknuť údaje pre virtuálnu prezentáciu zaniknutej stavby alebo pamiatky. Prezentácia hypotetickej rekonštrukcie virtuálnou realitou môže poslúžiť na sumarizáciu podkladových dokumentov a pochopenie súvislostí verejnosťou [3]. Virtuálna prezentácia digitálneho modelu môže poskytnúť názornejšiu prezentáciu zaniknutého kultúrneho dedičstva. Virtuálne oživené zaniknuté objekty slúžia taktiež

na vyvolanie odbornej i laickej diskusie ako aj podnietenie získavania ďalších informácií a dokumentov z viacerých zdrojov.



Obr. 1: Symbolika fragmentácie informácií a parciálneho pohľadu umeleckým vyjadrením. (Autor: Andy Warhol - Marilyn Monroe 1962, Ten Marilyns 1967).

Príspevok poukazuje na význam využitia virtualizovaných modelov zaniknutých historických objektov pre objektivizáciu poznania kultúrnych hodnôt a faktov. Príspevok predstavuje na vybranom príklade Elektrárne Piešťany prezentáciu zaniknutých historických častí technológie, ktoré boli virtuálne rekonštruované na základe historických a súčasných dostupných dokumentov prostredníctvom virtuálnej reality, doplnenej reality a nových zobrazovacích nástrojov. [3]

3. Metódy

Významným zdrojom informácií je archívny výskum. Boli využité tiež metódy industriálnej archeológie [4]. Obmedzené množstvo a hľadanie archívnych dokumentov bolo veľkou výzvou. Dokumentácia a inventarizácia súčasného stavu následne zabezpečila nevyhnutné informácie, ktoré doplnili spomenuté archívne dokumenty konfrontovateľné s dochovanými pozostatkami strojov. Využitá bola metóda komparácie a hľadanie analógie s podobnou dobovou architektúrou na území Slovenska. Dokumenty zo skutkového stavu z miesta, čo sú relevantné dokumenty s primárnym [5] odrazom reality. Tie boli interpretované a spracované do digitálneho modelu. Neznáme a nejasné skutočnosti boli dotvorené analogicky s podobných typologických druhov a/alebo indiferentne, tak aby nerušili vo výslednej prezentácii. Výsledná prezentácia zaniknutých objektov je vytvorená na základe zachovaných archívnych dokumentov, fotografií a súčasného stavu. Prezentácie verejnosti sú sprostredkované novými imerznými technológiami [6-8], ktoré umožňujú lepšiu „vžímavosť“ pozorovateľa (ten sa posúva do polohy návštevníka) virtuálna realita [9], doplnená realita, holografický model, 3D tlačené hmotové alebo taktilné modely.

4. Virtuálna realita 1906 Elektrárňa Piešťany

Budova elektrárne na mazut v Piešťanoch bola postavená v roku 1906 ako jedna z prvých svojho druhu na území vtedajšieho Rakúsko-Uhorska[9]. Výrobu elektrickej

energie zabezpečovala táto elektrárň do konca druhej svetovej vojny. Od roku 1945 v Elektrárni skončila výroba elektriny, agregáty boli odvezené a zabezpečovala len distribúciu resp. transformáciu energie až do 90-tych rokov. Pôvodné zariadenie strojovne sa fyzicky nezachovalo. Dnes budova slúži po konverzii ako technické múzeum typu hand-on science, ktoré interaktívnym spôsobom prezentuje verejnosti oblasť energií a elektrárenskva. Hala strojovne, kde pôvodne boli dízlové motory a generátory, dnes slúži ako multifunkčná miestnosť pre expozíciu a spoločenské udalosti. Hala strojovne sa vďaka dochovaným dokumentom a jej pôvodnému stavu stala predmetom a podkladom dokumentácie a vizualizácie cez VR.

Autori nového využitia bývalej elektrárne – architekti M. Ganobjak, V. Hain vytvorili vďaka podrobným archívnym záznamom, pôvodným plánom, zameraniu a inventarizácii digitálnu scénu strojovne - animovanú strojovňu elektrárne, so zvukom historických dízlových motorov a generátorov. Prezentácia virtuálnej reality Elektrárne Piešťany priamo v budove elektrárne, vznikla ako výskumný projekt spoluautorov rekonštrukcie Elektrárne Piešťany na Fakulte architektúry STU. Prezentácia bola spojená s prehliadkou budovy v rámci študijného programu Univerzita III. veku, čo je program záujmového štúdiu štúdia STU BA. Virtuálna realita našla zmysluplné využitie pre neformálne vzdelávanie o zaniknutom industriálnom dedičstve [10].



Obr. 2: Fotorealistický interiér strojovne Elektrárne Piešťany v r. 1906, ktorý je možné zažiť prostredníctvom virtuálnej reality, (Autori: O. Virág, M. Ganobjak, V. Hain, 2016).



Obz. 3: Špeciálna prehliadka Elektrárne pre študentov Univerzity tretieho veku Fakulty architektúry z Bratislavy. (Foto: Zuzana Tretinárová, 2017).

5. Výsledky a diskusia

Odborníci pamiatkovej obnovy sa zhodujú, že hypotetická (fiktívna) rekonštrukcia je vhodným nástrojom pre spoločenskú diskusiu. [11] Hypotetická rekonštrukcia však je len pomôckou pre konkrétnu realizáciu rekonštrukcie objektu. Nie je vhodné zavádzať verejnosť opakovaným vystavaním akejkoľvek alternatívnej minulosti, ktorú nie je možné vrátiť späť. Tej má verejnosť po čase tendenciu veriť. Fyzicky realizovaná stavba v mierke 1:1, ktorá je na očiach sa stáva súčasťou dennej prežívanej reality. Po čase sa stáva akceptovanou a môže v budúcnosti zavádzať verejnosť, ako aj samotných metodikov histórie umenia a pamiatkovej starostlivosti. Na vyvolanie verejnej diskusie a pripomenutie minulosti hypotetickou rekonštrukciou sú vhodné prezentácie prostredníctvom nových technológií, či rôzne prezentované uchopiteľné modely zaniknutej reality. Vhodné je pridať referencie na dôveryhodné primárne zdroje (archívne fotografie, zameranie) s priamym odkazom na realitu, za základe ktorých bol daný objekt prezentovaný model vytvorený a kontakt pre prípadné doplnenie informácií či spätnú odozvu pozorovateľom.

Význam prezentácie virtualizovaných modelov zaniknutých historických objektov:

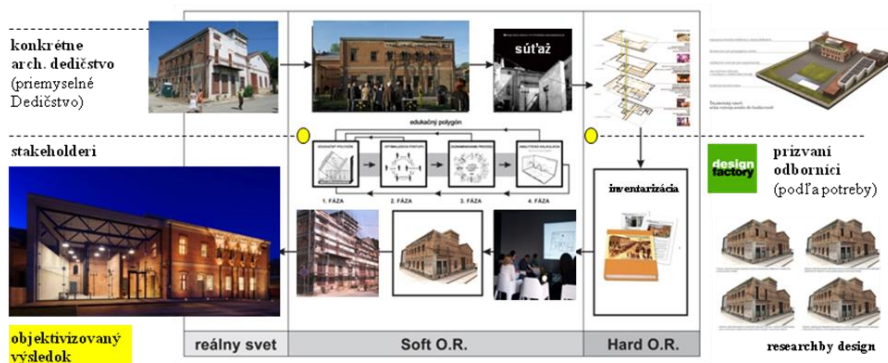
- pripomenutie lokálnej histórie a prezentácia lokality verejnosti
- vyvolanie verejnej/odbornej diskusie
- reinterpretácia významu pre súčasnosť a budúcnosť
- zaradenie do širšieho kontextu kultúrneho dedičstva
- efektívnejšie (rýchlejšie a jasnejšie) pochopenie až zažitie zaniknutého historického objektu (VR, AR, 3D tlač, holografický model)
- sumarizácia podkladových dokumentov, na základe ktorých je model vytvorený podnietenie zberu ďalších približujúcich dokumentov, ktoré by sa inak zostali zabudnuté.

Krátkodobé používanie pre prezentáciu kultúrnych pamiatok sa javí byť vhodným a efektívnym využitím VR, ktoré osobne dokáže priblížiť zaniknutú stavbu alebo miesto. Nevýhodou bývajú vysoké ekonomické nároky na technologickú a softvérovú

výbavu prezentácie pre technika (obsluhujúceho a vysvetľujúceho projekt). Nevýhodou je aj to, že návštevník používa v danom čase jeden prístroj len sám. [3]



Obr. 4: Predstavenie interiérov strojovne elektrárne v Piešťanoch v roku 1906 prostredníctvom virtuálnej reality na Industrial Day 4 v Design factory.



Obr. 5: Premosťovanie disciplín formou Edukačného polygónu – overovacia štúdia Elektrárňa Piešťany (zdroj: V. Hain, 2015). [2]

Realizáciu charakterizuje transdisciplinárna tímová spolupráca na vysokej úrovni, kde investor a viacerí jednotlivci boli ochotní a často prekračovali hranice nad rámec svojej špecializácie v záujme riešenia čiastkových problémov, aby tak prispeli k úspešnému naplneniu spoločného cieľa. Výsledkom je rekonštrukcia, ktorá bola odbornou verejnosťou ocenená cenou Fénix - Pamiatka roka 2013. [2]

6. Zhrnutie

Premosťovanie disciplín v procese obnovy priemyselného dedičstva poskytuje:

- efektívny prenos informácií medzi architektom a ostatnými účastníkmi
- procesu obnovy priemyselného dedičstva – lepšie pochopenie špecifik konkrétneho areálu a jeho lokality
- jasnejšiu identifikáciu problému a cieľov
- priame a nepriame vzdelávanie všetkých zainteresovaných strán/účastníkov
- hlbšie pochopenie limitov a možností systému (rôzne pohľady a nápady zúčastnených strán vychádzajú na povrch až počas rozhodovacieho procesu)
- vyššiu pravdepodobnosť objektívnych a pozitívnych výsledkov v jednotlivých overovacích štádiách
- úsporu času, energie a finančných nákladov.

7. Záver

Premosťovanie disciplín umožňuje prezentovať už zaniknuté historické aspekty spôsobom, kde sa spravidla zapájajú okrem zraku aj ďalšie zmysly. Zapojenie len individuálnych vnemov, by znamenalo oslabenie/zanedbanie ďalších zmyslov. Takáto prezentácia zameraná aj na iné zmysly ako napríklad zrak, a predstavivosť pozorovateľa umožňuje jeho lepšiu „vžítanosť“, z ktorého sa stáva virtuálny návštevník (virtuálna a doplnená realita). Prezentácia je zaujímavejšou pre širší okruh publika, rôzne vekové kategórie a aj pre ľudí s niektorými formami telesného postihnutia, osloví širšie publikum a tak zabezpečujú odovzdanie odkazu kultúrnych hodnôt nezachovaných stavieb minulosti. Virtuálna realita na pripomenutie si zaniknutého dedičstva, a reinterpretáciu jeho významu sa osvedčila ako vhodný nástroj.

PodĎakovanie

Článok bol podporený z projektu KEGA č. 038STU-4/2017.

8. Literatúra

1. Rosenhead, Jonathan – Mingers, John. Rational Analysis for a Problematic World Revisited. 2nd. Ed. Chichester, England : John Wiley & Sons, 2001. 366 s. ISBN 978-0471-49523-9.
2. Hain, Vladimír. Industrial Heritage and Educational Polygon – dissertation thesis. Faculty of Architecture STU. Bratislava, 2014. p. 61., 250 p. FA-10812-27763
3. Ganobjak, Michal. Virtuálne prezentácie ako nástroj sprítomnenia hodnôt zaniknutých historických objektov. In Bardkontakt 2017. Zborník prednášok 2017: Pamiatky a pamiatkové územia v rozvojových programoch obcí a regiónov. 21.-22.8.2017, Bardejov. 1. vyd. Bardejov : Mesto Bardejov, 2017, S. 181-188. ISBN 978-80-972776-7-3.

4. TICCIH, The Nizhny Tagil Charter for the Industrial Heritage (Jun 2003): Preamble. [online], http://www.ticcih.org/industrial_heritage.htm
5. Ganobjak, Michal – KRÁLOVÁ, Eva: Princípy pre vybudovanie základne interdisciplinárneho transferu informácií o výsledkoch výskumov architektonického dedičstva.. In: Vybudovanie základne preinterdisciplinárny transfer výsledkov výskumu architektonického dedičstva. Publikácia je výsledkom projektu KEGA č. 064STU-4/2011., Vydavateľstvo STU, 2014, ISBN 978-80-227-4133-0
6. Hain, Löffler, Zajíček *Procedia Engineering* Volume 161, 2016, Pages 2030 – 2035; World Multidisciplinary Civil Engineering-Architecture-Urban Planning Symposium 2016, WMCAUS 2016 Interdisciplinary Cooperation in the Virtual Presentation of Industrial Heritage Development, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816330338>
7. Novotný, Matej. Lacko, Ján., Samuelčík, Martin. Applications of Multi-touch Augmented Reality System in Education and Presentation of Virtual Heritage, *Procedia Computer Science*, Volume 25, 2013, Pages 231 – 235, ISSN 1877-0509, <http://dx.doi.org/10.1016/j.procs.2013.11.028>.
8. Rua, H., Alvito, P., Living the past: 3D models, virtual reality and game engines as tools for supporting archaeology and the reconstruction of cultural heritage – the case-study of the Roman villa of Casal de Freiria, *Journal of Archaeological Science*, Volume 38, Issue 12, December 2011, Pages 3296-3308, ISSN 0305-4403, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2011.07.015>.
9. Šimončíčová, Katarína: Architektonické dedičstvo objektov elektrární na slovensku : dizertačná práca. Bratislava : Fakulta architektúry STU, 2014. 150. s
10. Bartošová, Nina. Priemyselné dedičstvo v Rakúsku. Pamiatková ochrana, výskum a vzdelávanie. In ALFA. Roč. 20, č. 2 (2015), s. 40 – 49.
11. Joint ICOMOS – TICCIH Principles for the Conservation of Industrial Heritage Sites, Structures, Areas and Landscapes, The Dublin Principles:[online]. Paris, 2011

Retencia organických rozpúšťadiel v reštaurátorskej praxi The Retention of Organic Solvents in the Restoration Practice

Nora Halušková, Zuzana Machatová

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave,
Hviezdoslavovo námestie 18, 814 37 Bratislava
Katedra reštaurovania, Ateliér reštaurovania závesných obrazov a tabuľových malieb,
haluskovanora@gmail.com

Abstrakt: *Organické rozpúšťadlá majú v reštaurátorskej praxi nezastupiteľnú úlohu. Ich vlastnosti je možné charakterizovať parametrami, ktoré je možné presne merať. Spojenie vlastností a použitia rozpúšťadiel využívaných v reštaurátorskej praxi s konkrétnymi fyzikálnymi a chemickými charakteristikami je zložitejšie. Pojem retencia v chémii je spájaný s vysvetlivkou ako zadržiavanie, uchovávanie. V reštaurátorskej praxi sa tento pojem využíva pre klasifikáciu organických rozpúšťadiel a ich rozdelenie do 4 tried¹. Cieľom práce je teória pojmu retencia, charakteristika, pojmov spojené s retenciou, preštudovať fyzikálno-chemické súvislosti retencie, penetrácie rozpúšťadiel v maliarskej vrstve a pokúsiť sa popísať dôsledky používania rozpúšťadiel s vysokou retenciou, v praktickej časti sledovaním meraním vzoriek, niektorých charakteristík modelovej farebnej vrstvy ošetrenej súborom študovaných rozpúšťadiel. Pri výbere študovaných organických rozpúšťadiel bola pozornosť zameraná rozpúšťadlám bežne používaným v reštaurátorskej praxi, používané v praxi na študovanom obore avšak rovnako bežne používané pri reštaurovaní umeleckých diel.*

Kľúčové slová: *retencia, rozpúšťadlá, organické rozpúšťadlá, chémia, reštaurovanie*

Abstract: *Organic solvents have an unsubstitutable role in restoration practice. The term of retention (in chemistry means retention, retain), is in the restoration practice very difficult to use in the way, that the connection with particular physical and chemical characteristics were more complexly. Their properties can be characterised by parameters, that can be accurately measured. In restoration way we generally classified the organic solvents and their distribution into 4 classes¹. The aim of my diploma thesis is the notion of retention, characteristic, retention concepts, study the physico-chemical context of retention, solvent penetration into paint layer and also try to describe the consequences of using the high-retention solvents in my practical part. Similarly I tried measure the retention of prepared examples by me with a set of solvents studies. I choose selection of the organic solvents, that is the most commonly used solvents in restoration practice. My attention was also focused on the solvents used in our university.*

Keywords: *retention, solvents, organic solvents, chemistry, restoration*

1. Úvod

Hlavnou motiváciou pre túto štúdiu bol nedostatok súhrnných informácií a nedosta- točná implementácia modelov retencie organických rozpúšťadiel v reštaurátorskej praxi. Nazývam to problémom z dôvodu veľkorysého používania a rovnako zaužívaných po- stupov chemického čistenia na umeleckých dielach. Pri chemickom čistení sa používajú organické rozpúšťadlá, ich zmesi polárnych a nepolárnych rozpúšťadiel na odstránenie, prípadne stenčenie lakovej vrstvy a k odstráneniu nevhodných sekundárnych zásahov na dielach. Z tohto dôvodu je potrebné, aby sme získali čo najviac informácií, posúdili riziká, pochopili ako pracujú, aby bolo možné ich používať správne a bezpečne s rovna- kým ohľadom a úctou k umeleckému dielu ako odkazu pre ďalšie generácie, ako k sebe samým. Pre sledovanie som použila 6 druhov rozpúšťadiel v podobe modelových vzor- iek boli predpripravené vzorky plátenného nosiča s podkladom a farebnej vrstvy vo veľkosti 2 x 2 cm podrobené urýchlenu svetelnému starnutiu (po dobu expozície 1 dňa, 3 dní a 7 dní). Následne som na modelové vzorky aplikovala rozpúšťadlá a sledovala správanie rozpúšťadiel. Po odparení (48 hodín) boli merané (výsledky za- znamenané) a následne podrobené svetelnému starnutiu a merané v spektrách. Infra- červené spektrá boli merané pomocou infračerveného spektrometra s Fourierovou transformáciou EXCALIBUR Series DIGILAB, FTS 3000 MX (Oddelenie Polygrafie a Aplikovanej Fotochémie FCHPT STU v Bratislave) a ATR nástavcom v rozsahu od 4000 – 600 cm^{-1} a spracované v programe Origin 6.1. Prezentované spektrá vznikli sprimerovaním piatich meraní a normalizáciou [0,1]. UV-Vis spektrá a kolorimetria boli merané na prístroji CECIL CE 3000 v rozsahu od 200 – 800 nm. Celková farebná od- chýlka bola vypočítaná podľa rovnice CIE 2000.

Pri reštaurátorskom zásahu je veľmi podstatný správny výber rozpúšťadla. V oblasti reštaurovania, konzervovania sa stali neoddeliteľnou a v dnešnej dobe veľmi pokročilou súčasťou daného odboru. Môžeme ich rozdeliť na viacero skupín ako na polárne a nepolárne, organické a anorganické, tuhé a kvapalné, atď. Rozpúšťadlá v oblasti reštaurovania závesných obrazov sú používané predovšetkým pri niekoľkých dôležitých krokoch v reštaurátorskom zásahu:

- k odstráneniu povrchových nečistôt na umeleckom diele
- k odstráneniu, prípadnému stenčeniu lakovej vrstvy
- k odstráneniu sekundárnych zásahov v podobe premalieb, retuší, tmelov
- k odstráneniu starších reštaurátorských, konzervačných prípravkov
- k príprave konsolidačného roztoku na pórovitý povrch diela
- k príprave náterových látok
- k príprave lakových vrstiev a lazúr, atď.

Po vymenovaní týchto príkladov je zrejmé, že sa reštaurátor nezaobíde bez použi- vania chemických prostriedkov, ktoré sa stali bežnou súčasťou odbornej činnosti v oblasti reštaurovania umeleckých diel. Rovnako je potrebné vziať do pozornosti pojmy spojených s používaním rozpúšťadiel ako:

- napučovanie/pôsobenie rozpúšťadiel na maliarsky film ako dôležitý aspekt rizika pri čistení umeleckých diel, kde maliarska vrstva sa stáva mäkkou a zraniteľnejšou
- penetrácia/prienik (rýchlosť prieniku) rozpúšťadiel do pórov reštaurovaného diela ako neodmysliteľná súčasť rozpúšťadla
- schopnosť odparenia (rýchlosť, akou sa rozpúšťadlá odparia).

2. Retencia

Retencia – zadržiavanie, uchovávanie reziduí rozpúšťadla po jeho aplikácii na umelecké dielo. Na povrchu diela majú rozpúšťadlá rozdielnu schopnosť odparivosti avšak v hĺbkach, póroch farebnej vrstvy nemá aplikované rozpúšťadlo priamu cestu odpariť. Najnebezpečnejšie rozpúšťadlá pre originálnu maliarsku vrstvu sú tie, ktoré dobre penetrujú/penikajú a majú dlhú, silnú retenciu. K vyvarovaniu sa nepredvídateľným následkom je odporúčané, možnosť nepoužívať rozpúšťadlo, ktoré má silnú a dlhodobú retenciu.

Tab. 1: Rozpúšťadlá podľa retencie a penetrácie delíme do skupín [1]:

KATEGÓRIA 1	zadržiavacie rozpúšťadlá veľmi hlboké penikanie, dlhá a silná retencia	terpentín, tetrahydrofurán, glykole, diacetonalkohol formamid, dimetylsulfoxid, dimetylformamid, kyselina mravčia, kyselina octová
KATEGÓRIA 2	stredné rozpúšťadlá stredné penikanie, stredná retencia	ketóny (acetón, methylaetylketón), alkoholy (metylalkohol, etylalkohol, isopropylalkohol), estery (propylacetát, butylacetát), voda
KATEGÓRIA 3	mobilné rozpúšťadlá veľmi hlboké penikanie, krátka a slabá retencia	halogénové deriváty uhľovodíkov, arómáty (toluene, xylén)
KATEGÓRIA 4	prchavé rozpúšťadlá malé penikanie, krátka a slabá retencia	nasýtené deriváty uhľovodíkov, nízkomolekulové étery (cellosolve)

Z praktického hľadiska sa využíva pri popise retencie rozpúšťadiel členenie na dve fázy [2]:

I. fáza – z praktického hľadiska sa využíva pri popise retencie rozpúšťadiel členenie na dve fázy

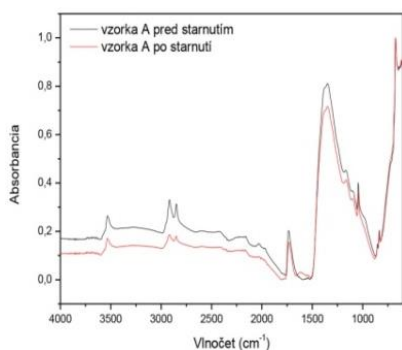
II. fáza – spomalenie prchavosti, zadržiavanie (retenčné množstvo) rozpúšťadla, odparovanie z vnútra materiálu (táto fáza je určujúca pre celkovú dĺžku odparenia, ktoré môže trvať aj týždne, roky).

Rozpúšťadlá s nízkou retenciou, nízkou hodnotou zadržiavania, ktorých I. fáza sa ukončí 30 min. po aplikácii na objekt. Do začiatku II. fázy zostávajú v ošetrovanej vrstve iba zlomky percenta rozpúšťadla. Z tohto dôvodu II. fáza prakticky neexistuje (nasýtené uhľovodíky, väčšina chlórovaných uhľovodíkov, benzén, toluén, dietyléter). Rozpúšťadlá so strednou retenciou, stredným zadržiavaním, ktorých I. fáza trvá po dobu 30 min. až do 4 hodín. Na začiatku II. fázy sa nachádza v materiáli 2 – 3 % aplikovaného množstva rozpúšťadla (alkoholy, methanol, butanol, amoniak, xylén,

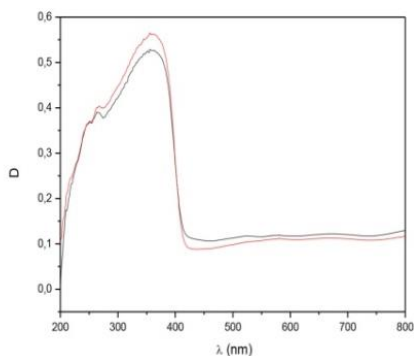
p-xylén, chlórbenzén a voda). Rozpúšťadiel s veľmi silnou retenciou, silným zadržaním ktorých I. fáza je veľmi pomalá. II. fáza ako odparovanie rozpúšťadla prebieha veľmi pomaly, tak nie je možné odlíšiť I. fázu a II. fázu. O 24 hodín po ošetrovaní objektu je zvyškový obsah rozpúšťadla viac ako 10 % aplikovaného množstva (etylénglykol, kyselina octová, kyselina mravčia, terpentín, cyklohexanol, dimetylsulfoxid). U rozpúšťadiel so silnou retenciou trvá odparovanie takmer 12 hodín, zvyškový obsah rozpúšťadla v objekte sa pohybuje od 3 – 10 % (diacetónalkohol, dimetylformamid, tetrahydrofurán).

2.1. Experiment

A - Terpentínový olej (obchodný názov – Terpentín, Terpentínový olej. výrobca: ŠK Spektrum s.r.o.). V infračervených spektrách pozorujeme po 168 hodinách urýchleného starnutia formovanie pásov pri 1645, 1634, 1617 a 1574 cm^{-1} . V tejto oblasti nachádzame pásy $\nu(\text{C}=\text{O})$ β -diketónov, a $\nu(\text{COO}-)$ ale i $\nu(\text{C}=\text{C})$, čo vypovedá o tvorbe oxidačných produktov. Odpovedajúca symetrická vibrácia karboxylátov je pravdepodobne prekrytá intenzívnym pásov karbonátov. Plochy pod pásmi asymetrických vibrácií olovnatých karboxylátov 1515 a 1550 cm^{-1} (Calatano et. al. 2014) [3] sa v študovanom časovom horizonte starnutia štatisticky významne nezmenili, zmenil sa však vzájomný pomer pásov (nárast pásu pri 1550 proti pásu pri 1515 cm^{-1}). Medzi ďalšie zmeny patrí pokles pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ pri 1734, 1746 a 1716 cm^{-1} (obr.1). V UV-Vis spektrách pozorujeme nárast pásu pri 357 nm a pokles optickej hustoty v oblasti 407 až 800 nm. Hodnota celkovej farbovej odchýlky $\Delta E^*_{ab} = 1,84$ – počas 168 hodín urýchleného starnutia teda nedochádza k viditeľnej farebnej zmene (obr. 2).



Obr. 1: FTIR spektrum vzorky A – terpentínový olej.

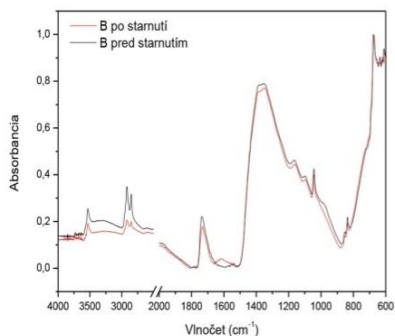


Obr. 2: UV-Vis spektrum vzorky A – terpentínový olej.

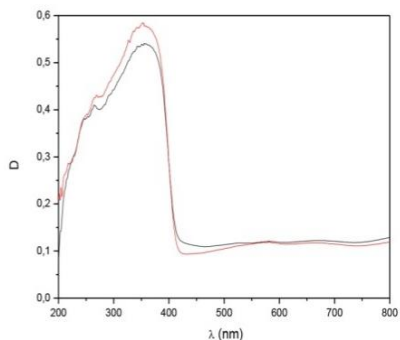
B – toluén, C – acetón (obchodný názov: Toluén. Výrobca: AppliChem GmbH), (obchodný názov: Acetón p. a. čistý. výrobca: Centralchem s.r.o.)

Modelový systém B s toluénom vykazuje zmeny veľmi podobné modelovému systému A s terpentínovým olejom, plochy pod pásmi však dosahujú nižšie hodnoty

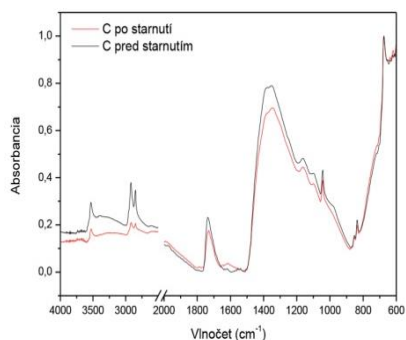
(zmeny sú menej výrazné). Po 168 hodinách urýchleného starnutia formovanie pásov pri 1644, 1633, 1612 a 1574 cm^{-1} . Plochy pod pásmi asymetrických vibrácií olovnatých karboxylátov 1515 a 1550 cm^{-1} sa v študovanom časovom horizonte starnutia štatisticky významne nezmenili, zmenil sa však vzájomný pomer pásov (nárast pásu pri 1550 proti pásu pri 1515 cm^{-1}). Medzi ďalšie zmeny rovnako patrí pokles pásu v(C=O) pri 1734, 1746 a 1716 cm^{-1} (obr. 3). V UV-Vis spektrách pozorujeme rovnaké zmeny, ako u vzorky A, t. j. nárast pásu pri 354 nm a pokles hustoty v oblasti 407 až 800 nm. U vzorky B je však táto zmena v oblasti 407 – 800 nm len malá. Hodnota celkovej farbovej odchýlky vzorky $\Delta E^*_{ab} = 1,54$ – počas 168 hodín urýchleného starnutia nedochádza k viditeľnej farebnej zmene (obr. 4).



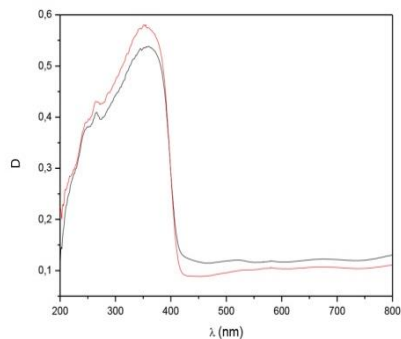
Obr. 3: FTIR spektrum vzorky B – toluén.



Obr. 4: UV-Vis spektrum vzorky B – toluén.



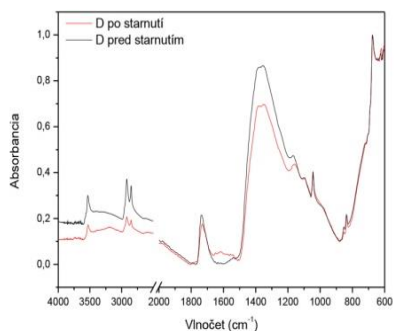
Obr. 5: FTIR spektrum vzorky C – acetón.



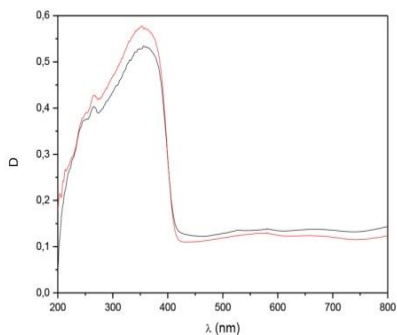
Obr. 6: UV-VIS spektrum vzorky C – acetón.

D – lakový benzín (obchodný názov: MANGERS White Spirit. výrobca: Johnstones Mangers).

V FT-IR spektrách pozorujeme po 168 hodinách urýchleného starnutia formovanie pásov pri 1771, 1649, 1632, 1616, 1572 cm^{-1} . V tejto oblasti nachádzame pásy $\nu(\text{C}=\text{O})$ β -diketónov, a $\nu(\text{COO}^-)$ ale i $\nu(\text{C}=\text{C})$, čo vypovedá o tvorbe oxidačných produktov. U plochy pod pásmi asymetrických vibrácií olovnatých karboxylátov 1515 a 1550 cm^{-1} sa v študovanom časovom horizonte starnutia došlo k miernemu nárastu, pre konkrétnejšie závery by však bolo potrebné proces sledovať pri dlhších časoch expozície. Medzi ďalšie zmeny patrí pokles pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ pri 1734, 1746 a 1716 cm^{-1} . V UV-Vis spektrách pozorujeme opäť rovnaké zmeny, ako u vzoriek A, tj. nárast pásu pri 354 nm a pokles optickej hustoty v oblasti 407 až 800 nm. Hodnota celkovej farbovej odchýlky $\Delta E^*_{ab} = 2,05$ – počas 168 hodín urýchleného starnutia teda nedochádza k viditeľnej farebnej zmene (obr. 7.). V UV-Vis spektrách pozorujeme opäť rovnaké zmeny, ako u vzoriek A, tj. nárast pásu pri 354 nm a pokles optickej hustoty v oblasti 407 až 800 nm. Hodnota celkovej farbovej odchýlky $\Delta E^*_{ab} = 2,05$ – počas 168 hodín urýchleného starnutia teda nedochádza k viditeľnej farebnej zmene (obr. 8).



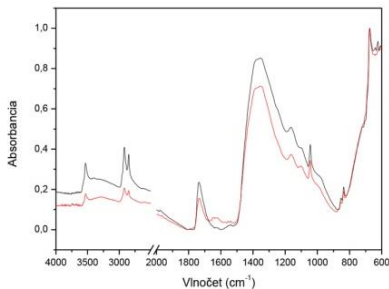
Obr. 7: FTIR spektrum vzorky D – lakový benzín.



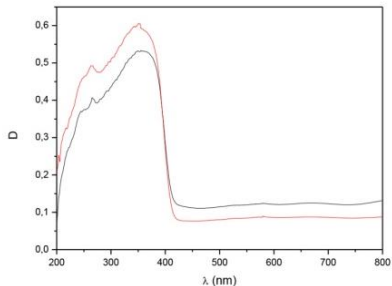
Obr. 8: UV-VIS spektrum vzorky D – lakový benzín.

E – dimetylformamid (obchodný názov: N, N-dimetylformamid. výrobca: Appli-Chem GmbH).

V FT-IR spektrách vzoriek s N,N-dimetylformamidom pozorujeme po 168 hodinách urýchleného starnutia najvýraznejšie zmeny zo všetkých študovaných vzoriek. Rovnako, ako v predošlých systémoch pozorujeme formovanie pásov pri 1770, 1647, 1634, 1620, 1570, 1556 cm^{-1} . Zvlášť výrazný je nárast pásu pri 1634 cm^{-1} ktoré môže napovedať o hromadení kyslých oxidačných produktov (Bonaduce 2012). Rameno pásu pri 2720 cm^{-1} zodpovedajúce $\nu(\text{CH})$ aldehydov zostáva zachované. Nárast plôch pod pásmi asymetrických vibrácií olovnatých karboxylátov pri 1515 a 1550 cm^{-1} je na hranici štatistickej významnosti (obr. 9). V UV-Vis spektrách pozorujeme opäť rovnaké zmeny, ako u vzoriek A, tj. nárast pásu pri 354 nm a pokles optickej hustoty v oblasti 407 až 800 nm. Tieto zmeny sú u vzoriek s DMF najvýraznejšie zo všetkých študovaných vzoriek. Hodnota celkovej farbovej odchýlky $\Delta E^*_{ab} = 1,74$ – počas 168 hodín urýchleného starnutia teda nedochádza k viditeľnej farebnej zmene (obr. 10).



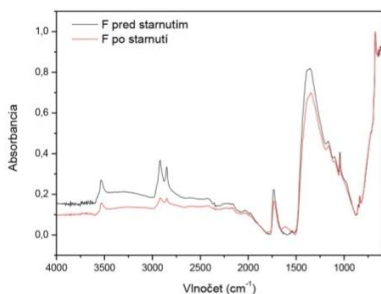
Obr. 9: FTIR spektrum vzorky E – dimetylformamid.



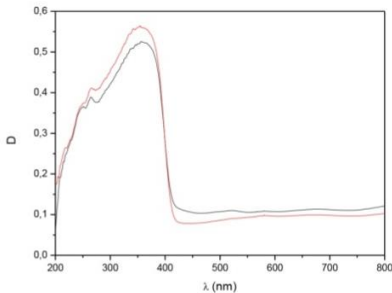
Obr. 10: UV-VIS spektrum vzorky E – dimetylformamid.

F – všeobecne denaturovaný lieh (obchodný názov: Lieh, Lieh denaturovaný. výrobca: ŠK Spektrum s.r.o.).

V FT-IR spektrách vzoriek s liehom pozorujeme po 168 hodinách urýchleného starnutia zmeny vo všetkých študovaných vzorkách. Rovnako, ako v predošlých systémoch pozorujeme formovanie pásov pri 1780, 1645, 1633 (lokálne maximum), 1615, 1573, 1556 cm^{-1} . Rameno pásu pri 2720 cm^{-1} zodpovedajúce $\nu(\text{CH})$ aldehydov zostáva zachované. Nárast plôch pod pásmi asymetrických vibrácií olovnatých karboxylátov pri 1515 a 1550 cm^{-1} je na hranici štatistickej významnosti. Rovnako pozorujeme nárast pásov $\nu(\text{C}=\text{O})$ laktónov, anhydridov, esterov pri 1770, 1781, 1789 cm^{-1} (obr. 11). V UV-Vis spektrách pozorujeme opäť rovnaké zmeny, ako u vzoriek A – E, t. j. nárast pásu pri 354 nm a pokles optickej hustoty v oblasti 407 až 800 nm. Hodnota celkovej farbovej odchýlky $\Delta E^*_{ab} = 2,49$ – počas 168 hodín urýchleného starnutia teda nedochádza k viditeľnej farebnej zmene (obr. 12).



Obr. 11: FTIR spektrum vzorky F – všeobecne denaturovaný lieh.



Obr. 12: UV-VIS spektrum vzorky F – všeobecne denaturovaný lieh.

3. Záver

Po 168 hodinách urýchleného svetelného starnutia pozorujeme u všetkých študovaných vzoriek tvorbu oxidačných produktov. Vzorky s rozpúšťadlami toluén (B),

lakový benzín (D) a acetón (C) sú tieto zmeny na úrovni zmien slepej skúšky – predpokladáme teda, že aplikácia rozpúšťadiel výrazne neovplyvňuje za daných podmienok štruktúru farebnej vrstvy. U rozpúšťadiel všeobecne denaturovaný lieh (F), terpentínový olej (A) pozorujeme vyššie nárasty plôch pod pásmi oxidačných produktov, ako je to u slepej skúšky, pre definitívne závery by sme však museli vykonať ďalšie merania a pracovať s vyšším počtom vzoriek. U dimetylformamidu (E) pozorujeme najvýraznejší nárast plôch pod pásmi oxidačných produktov – aplikácia rozpúšťadla ovplyvnila charakteristiky farebnej vrstvy.

V každom sledovanom spektre sledujeme farebnú vrstvu s olovenou bielobou (výstavba modelových vzoriek). Po odparení všetkých reziduí rozpúšťadlá vo farebnej vrstve môžeme sledovať stav, miesto a stopy, ktoré zo sledovaných rozpúšťadiel ponechali. Zo sledovaných rozpúšťadiel sa každé správalo inak – od prvej aplikácie vo forme napučievania, penetrácie do pórov modelovej vzorky cez schopnosť odparenia, ktoré bolo možno sledovať bez použitia merateľných prístrojov. Z hľadiska nárastu plôch pod pásmi oxidačných produktov v oblasti $1610 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ najvýraznejšie zmeny zo všetkých študovaných vzoriek evidujeme u vzoriek, na ktoré bol aplikovaný dimetylformamid, nasledovaný vzorkami, na ktoré bol aplikovaný lieh. Vzorky s toluénom, acetónom a terpentínovým olejom vykazujú len mierne zmeny v porovnaní so slepou skúškou. Predpokladáme, že dimetylformamid môže potenco-vať oxidatívnu degradáciu olejového spojiva farebnej vrstvy (komentár Mgr. art. Zuzany Machatovej, PhD.). Počas odparovania DMF hlbkovo narušil farebnú vrstvu (po dobu 24 – 48hodín odparovania všetkých modelových vzoriek pred opätovným urýchleným starnutím). Aplikácia rozpúšťadla DMF ovplyvnila charakteristiky farebnej vrstvy. Modelové vzorky prchavých rozpúšťadiel – ako acetón, toluén – sme na nich nezaznamenali žiadne zmeny, ich retencia je slabá, ich schopnosť odparenie z farebnej vrstvy je rýchla a z týchto dôvodov nespôsobili výrazné zmeny. Počas vypracovania experimentu sa rovnako niektoré otázky a predpoklady potvrdili, ale naďalej mnohé otázky ostali nevyhovievané. Ako pristupovať k použitiu materiálov a k samotnej reštauátorskej realizácii sa stáva predmetom rôznych diskusií. Stretávame sa s množstvom problémov a nástrah s väčším množstvom otázok počas samotnej realizácie a nie vždy s dobre vybavenými pracoviskami a vhodnými podmienkami pre tie najlepšie riešenia. Pri akomkoľvek druhu intervencie je veľmi podstatný správny výber rozpúšťadiel a ich bezpečného použitia z dlhodobého hľadiska. S ohľadom na to, že sledované zmeny na modelových vzorkách pozorujeme aj napriek šetrnému spôsobu aplikácie rozpúšťadiel a krátkemu času urýchleného starnutia, môžeme konštatovať, že v experimente má význam ďalej pokračovať, doplniť metodiku o ďalšie inštrumentálne metódy, viac opísať danú problematiku a venovať sa jej naďalej.

Podakovanie

Dovoľujem si poďakovať v prvom rade mojej spoluautorke príspevku Mgr. art. Zuzane Machatovej, PhD. za pomoc, ochotu, strávený čas a vedomosti, ktorými ma obohatila. Poďakovať chcem rovnako Dipl.-Ing.Dr.rer.nat. Tatjane Bayerovej za oboznámenie a inšpiráciu k lepšiemu porozumeniu danej problematiky. Taktiež chcem poďakovať za podporu Ateliéru reštaurovania závesných obrazov a tabuľových

malieb pod vedením doc. Danici Stojkovičovej, akad. mal. a napokon Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémie ÚPSP PCHPT STU v Bratislave za možnosť a priestor uskutočniť merania.

4. Literatúra

1. Banik G. – Krist G. 1989. Lösungsmittel in der Restaurierung. 3 vyd. str. 125 ISBN 3-85450-001-7
2. L. MASSCHELEIN-KLEINER: Les solvants. Cours de conservation 2. Brussel KIK-IRPA, 1994. Dostupné na internete: <http://balat.kikirpa.be/doc/pdf/BIB048891.pdf>
3. Catalano J. et al. 2014. Coordination geometry of lead carboxylates – spectroscopic and crystallographic evidence. Dalton Transactions. DOI: 10.1039/c4dt03075c
4. Bonaduce I. et al. 2012. New Insights into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Qualitative and Quantitative Analytical Study. PLoS One 2012 7 (11): e49333. doi: 10.1371/journal.pone.0049333

Odchýlky merania systémom SurveNIR pri analýze kníh

Measurement Deviations of the SurveNIR System in Books Analysis

Ondrej Híreš¹, Zuzana Koreňová¹, Desana Joštová¹, Viera Mazíková¹,
Katarína Vizárová²

¹Slovenská národná knižnica: Výskum a vývoj, Konzervačné a digitalizačné centrum,
Ul. Francúzskych partizánov 2499, 038 61 Vrútky,
ondrej.hires@snk.sk

²Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave:
Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 1, 812 37 Bratislava

Abstrakt: Pre dostatočnú a cieleňú ochranu knižničných dokumentov je nevyhnutné poznať a monitorovať ich stav a podľa toho plánovať a prispôbovať pasívnu aj aktívnu ochranu daných dokumentov. Z dôvodu potreby hodnotenia veľkého množstva dokumentov je potrebné využívať nedeštruktívne a neinvazívne metódy, ktoré umožnia rýchly prieskum stavu dokumentov. V súčasnosti je dostupná jediná metóda pre rýchle a nedeštruktívne masové hodnotenie dokumentov, a tú predstavuje zariadenie a systém SurveNIR. Cieľom tejto práce bolo overiť vhodnosť použitia zariadenia SurveNIR pre rutinný prieskum a hodnotenie dokumentov a kvantitatívne vyhodnotiť odchýlky merania systémom SurveNIR pri analýze kníh. V práci sa sledovali odchýlky merania zariadenia SurveNIR pri hodnotení typu papiera, pH a tržného zaťaženia. Na základe získaných výsledkov sa zistilo, že zariadenie SurveNIR je vhodné pre masové hodnotenie dokumentov, pri ktorom sa sleduje približná hodnota pH.

Kľúčové slová: SurveNIR, prieskum, knižničné dokumenty, papier

Abstract: For sufficient and targeted protection of the library documents it is necessary to know and monitor the condition of these documents and then plan and adapt their passive and active preservation. Due to requirement to evaluate large collections, it is necessary to use non-destructive, non-invasive methods which are able to perform fast survey to large amount of documents. Currently there is available only one method for fast and non-destructive mass evaluating of library documents – device and system SurveNIR. The aim of this work was to verify the suitability of the SurveNIR device for routine survey and document evaluation and to quantify the measurement deviations of the SurveNIR system in books analysis. In this work type of paper, pH and tensile strength deviations were evaluated and the results show that SurveNIR is suitable for mass evaluating of documents when the main required parameter is approximate value of pH.

Keywords: SurveNIR, survey, library documents, paper

1. Úvod

Pre dostatočnú a cieleňú ochranu knižničných dokumentov je nevyhnutné poznať a monitorovať ich stav a podľa toho plánovať a prispôsobovať pasívnu aj aktívnu ochranu týchto dokumentov. Konzervátor potrebuje informácie o stave dokumentu, aby vedel rozhodnúť o spôsobe jeho ochrany, prípadne o možnosti jeho prezentácie. Správca zbierok potrebuje mať informácie o zložení zbierkového fondu a prítomnosti rizikových materiálov vo fonde. A nakoniec, riaditelia inštitúcií a politici potrebujú rovnaké informácie pre plánovanie rozpočtu a finančných prostriedkov na ochranu dokumentov. Pri hodnotení dokumentov je možné použiť len nedeštruktívne a neinvazívne metódy. Zároveň je potrebné zhodnotiť veľké množstvo dokumentov a z toho plynie potreba rýchlych masových metód hodnotenia stavu dokumentov.

Oddelenie Výskum a vývoj Slovenskej národnej knižnice vykonáva kontrolu kvality dokumentov v rámci ich technologického toku v Konzervačnom a digitalizačnom centre (KDC) vo Vrútkach. Počas procesu kontroly kvality sa hodnotia pre každý dokument jednotlivo jeho základné fyzikálne, chemické, mechanické a optické vlastnosti. Technologický tok prebieha vo várkach a denne je potrebné zhodnotiť približne 30 knižničných dokumentov. Z toho plynie potreba využitia rýchlej nedeštruktívnej metódy hodnotenia dokumentov. V súčasnosti je dostupná jediná metóda pre rýchle a nedeštruktívne masové hodnotenie dokumentov a tú predstavuje zariadenie a systém SurveNIR.

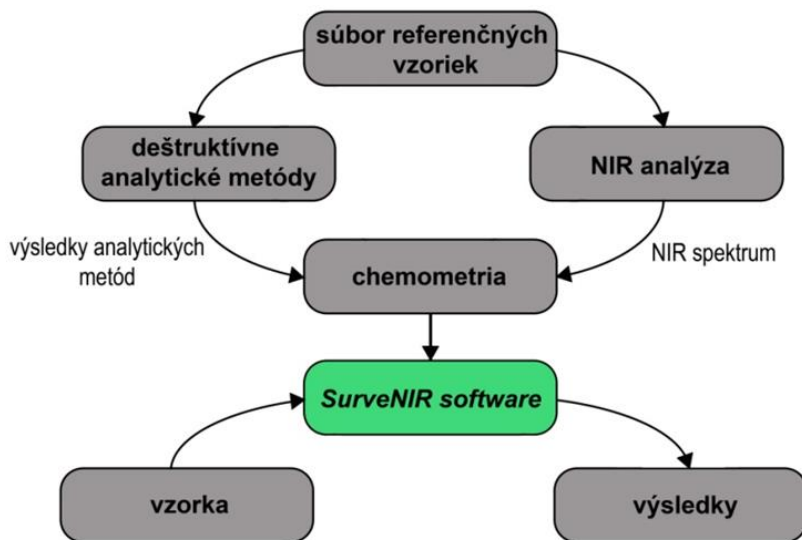
Cieľom tejto práce bolo overiť vhodnosť použitia zariadenia SurveNIR pre rutinný prieskum a hodnotenie dokumentov a určiť odchýlky merania systémom SurveNIR pri analýze kníh pri hodnotení modelového súboru vzoriek.

2. SurveNIR

Zariadenie a systém SurveNIR predstavuje nedeštruktívny spôsob na analýzu niektorých materiálov, špeciálne navrhnutý na analýzu papiera a syntetických polymérov. Vývoj zariadenia inicializovala spoločnosť ZFB (Zentrum für Bucherhaltung GmbH Leipzig) v roku 2002. V rokoch 2005-2008 prebiehal projekt SurveNIR za čiastočnej podpory Európskej komisie (6th Framework Programme 2005 – 2008), v ktorom bolo vyvinuté zariadenie a systém SurveNIR konzorciom výskumných inštitúcií a koncových užívateľov [1, 3]. Zariadenie SurveNIR je zložené zo spektrofotometra, dátovej stanice, aplikačného softvéru a príslušenstva.

Na vývoj metódy a zariadenia SurveNIR sa použila nedeštruktívna NIR analýza (spektrofotometria v blízkej infračervenej oblasti) a bežné deštruktívne analytické metódy. K získaniu požadovaných informácií bola následne použitá metóda chemometrie, t. j. štatistická metóda analýzy dát, ktorá je založená na porovnaní dát a nameraných spektier zo sady referenčných vzoriek. V projekte SurveNIR predstavovalo sadu referenčných vzoriek približne 1400 dokumentov, ktoré tvorili najčastejšie sa vyskytujúce papiere v knižniciach a archívoch z celej Európy, ale prednostne zo západnej Európy a Balkánu. V súbore neboli zastúpené papiere poškodené teplotom, mikroorganizmami a neboli zastúpené ani transparentné papiere. Celý súbor referenčných vzoriek bol podrobený deštruktívnym analytickým metódam a súčasne aj nedeštruktívnej NIR analýze. Ku každej vzorke boli priradené dáta a NIR spektrum

a pre každý parameter bol vyvinutý model na základe chemometrickej analýzy s využitím štatistickej analýzy. Po validácii a kalibrácii modelu bolo možné zo spektra neznámej vzorky prečítať dáta o deštruktívnych parametroch [1, 3]. Týmto princípom je možné zariadením SurveNIR stanoviť nedeštruktívnym zmeraním spektra neznámej vzorky v NIR oblasti (1100 až 2200 nm) aj jej deštruktívne parametre, pokiaľ sa však neznáma vzorka nachádzala v sade referenčných vzoriek. Meraním na zariadení SurveNIR je možné pri analýze papiera vyhodnotiť typ papiera, pH, stupeň polymerizácie, mechanické vlastnosti, obsah lignínu, obsah proteínov, obsah živíc a prítomnosť optických zjasňovačov. Princíp metódy SurveNIR je zobrazený na nasledovnom obrázku (obr. 1).



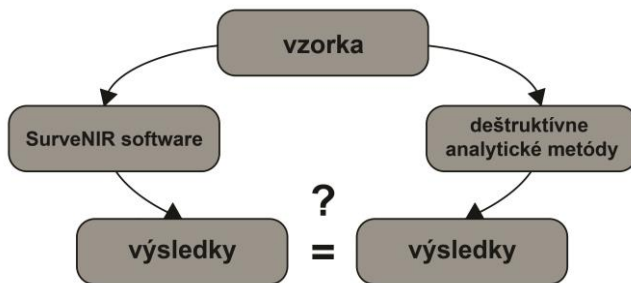
Obr. 1: Princíp metódy SurveNIR.

zdroj: www.science4heritage.org/survenir/approach (online 15.03.2017),
upravené Ondrej Híreš, 2018

3. Metódy a postupy

3.1. Princíp práce

Pri sledovaní odchýlky merania systémom SurveNIR pri analýze kníh sa rovnaká vzorka podrobila meraniu na zariadení SurveNIR a zároveň aj vybraným analytickým metódam. Získané výsledky určitého vybraného parametra sa následne porovnali a vyhodnotili sa prípadné odchýlky. Princíp práce je znázornený na nasledovnom obrázku (obr. 2).



Obr. 2: Princíp práce pri stanovení odchýlky merania systémom SurveNIR pri analýze kníh. zdroj: Ondrej Híreš, 2018

3.2. Súbor vzoriek

Pri práci sa použil súbor vzoriek, ktorý predstavovalo 305 knižných dokumentov z Modelovej knižnice 19. a 20. storočia (MK). Ide o dokumenty, ktoré boli vyradené z fondu Slovenskej národnej knižnice (SNK) a v súčasnosti slúžia na výskumné účely. V súbore boli zastúpené iba dokumenty na strojom drevitom a strojom bezdrevnom papieri (papier z bielenej buničiny). Dokumenty boli bez viditeľných známkov mikrobiologickej kontaminácie a bez predchádzajúcich konzervátorských zásahov.

3.3. Analytické metódy

Pre súbor MK sa sledovali nasledovné parametre – typ papiera, pH a tržné zaťaženie. V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté analytické metódy k vybraným parametrom, ktoré boli použité v tejto práci (prieskum) a pri vývoji systému SurveNIR k získaniu príslušných parametrov (tab. 1).

Meranie na zariadení SurveNIR (Lichtblau e.K., Nemecko) sa uskutočnilo v každom dokumente na jednom alebo dvoch miestach nepokrytých záznamovými prostriedkami.

Typ papiera sa určoval subjektívnym hodnotením a farbením roztokom fluoroglucínolu na určenie prítomnosti dreveniny. Zariadenie SurveNIR je schopné vyhodnotiť štyri typy papiera – ručný handrový papier (rag paper), strojový drevitý papier (groundwood paper), strojový bezdrevný papier (bleached pulp paper) a strojový natieraný papier (coated paper) [2].

Určenie pH sa v prieskume uskutočnilo podľa normy ISO STN 6588-1 ako priemerné pH studeného výluhu z dvoch paralelných meraní z listov celého dokumentu (minimum tlačných miest) na zariadení pHenomenal® L1100 (VWR Int., Belgicko) so sklenenou elektródou pHenomenal® 221 (VWR Int., Belgicko) [4].

Tržné zaťaženie (TS) sa stanovilo podľa ISO STN 1924-3 na zariadení L&W Tensile Tester SE 062 (Lorentzen & Wettre, Švédsko). Pred stanovením mechanic-

kých vlastností boli vzorky klimatizované 24 hod podľa ISO STN 187. Pri rovnakých podmienkach prebiehala príprava skúšobných vzoriek aj samotné meranie. Tržné zaťaženie sa určilo ako priemerná hodnota z 10 paralelných meraní v pozdĺžnom (MD) smere papiera [5, 6].

Tab.1: Použité analytické metódy.

parameter	SurveNIR	prieskum
typ papiera	štandardné určovanie vlákninového zloženia	štandardné určovanie vlákninového zloženia
pH	studená extrakcia v mikro objeme	ISO STN 6588-1 (pH studeného výluhu)
tržné zaťaženie	ISO 1924-2	ISO STN 1924-3

3.4. Spracovanie výsledkov

Vyhodnotenie správnosti určenia typu papiera sa uskutočnilo spočítaním správnych a nesprávnych vyhodnotení. Následne sa vypočítala úspešnosť vyhodnotenia správneho typu papiera v %.

Odchýlka pri meraní pH sa vyhodnotila ako relatívna odchýlka hodnôt pH udávaného zariadením SurveNIR, t. j. $pH(\text{SurveNIR})$, v % vzhľadom na experimentálne určené pH, t.j. $pH(\text{prieskum})$, podľa vzťahu (1).

$$\sigma_{pH} = \frac{pH(\text{SurveNIR}) - pH(\text{prieskum})}{pH(\text{prieskum})} * 100 \quad (1)$$

Odchýlka pri meraní tržného zaťaženia sa vyhodnotila ako relatívna odchýlka hodnôt TS udávaného zariadením SurveNIR, t. j. $TS(\text{SurveNIR})$, v % vzhľadom na experimentálne určenú hodnotu TS, t.j. $TS(\text{prieskum})$, podľa vzťahu (2).

$$\sigma_{TS} = \frac{TS(\text{SurveNIR}) - TS(\text{prieskum})}{TS(\text{prieskum})} * 100 \quad (2)$$

4. Výsledky a diskusia

Z celkového počtu 593 hodnotení typu papiera, bol SurveNIR úspešný v 484 meraniach, čo predstavuje úspešnosť 81,65 %. Hodnotil sa súbor MK, t. j. iba dokumenty na strojovom drevitom a strojovom bezdrevnom papieri, a teda typy papiera, ktoré boli zastúpené v referenčnom súbore vzoriek pri vývoji zariadenia SurveNIR a zariadenie by ich malo byť schopné spoľahlivo vyhodnotiť.

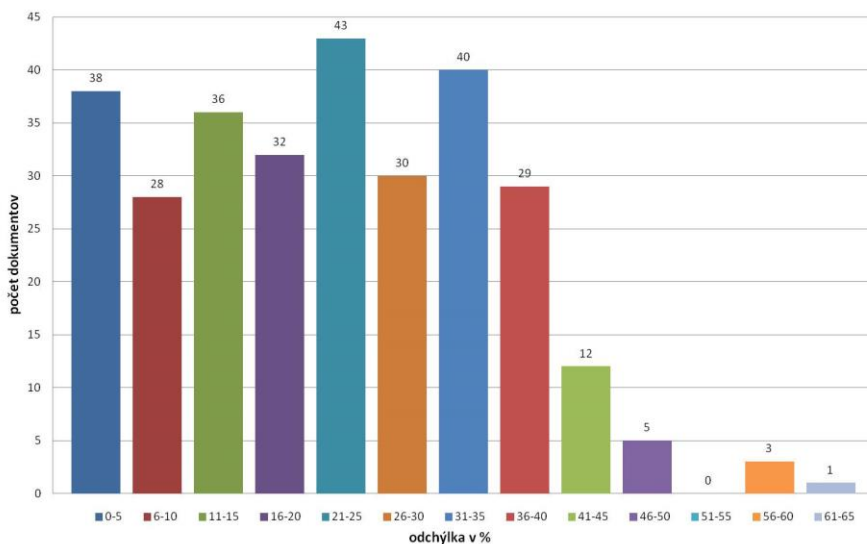
Pri určení odchýlky vyhodnotenia pH medzi hodnotou určenou zariadením SurveNIR a reálnou hodnotou pH studeného extraktu určenej experimentálne sa stanovili odchýlky v intervale -62,35 % až 40,24 %. Priemerná hodnota odchýlky hodnôt pH bola -19,49 %. Zo zápornej hodnoty odchýlky vyplýva, že skutočná hodnota pH

studeného extraktu určená experimentálne bola o 19,49 % vyššia ako hodnota pH určená zariadením SurveNIR. Z nasledujúcej tabuľky (tab. 2) vyplýva, že hodnota experimentálne určeného pH bola vyššia ako hodnota pH určená zariadením SurveNIR až v 88,22 % prípadov.

Tab. 2: Porovnanie hodnoty pH určenej experimentálne s hodnotou určenou systémom SurveNIR.

	počet	%
hodnota vyššia ako SurveNIR	262	88,22
hodnota rovnaká ako SurveNIR	1	0,34
hodnota menšia ako SurveNIR	34	11,45
<i>spolu</i>	<i>297</i>	<i>100</i>

Po zostrojení grafickej závislosti absolútnej hodnoty odchýlky rozdelenej do skupín odstupňovaných po 5 % (os x) a počtu dokumentov (os y) sa získal nasledovný graf (obr. 3). Z grafu vyplýva, že pri viac ako 92 % dokumentov sa stanovila odchýlka hodnoty pH do 40 %.



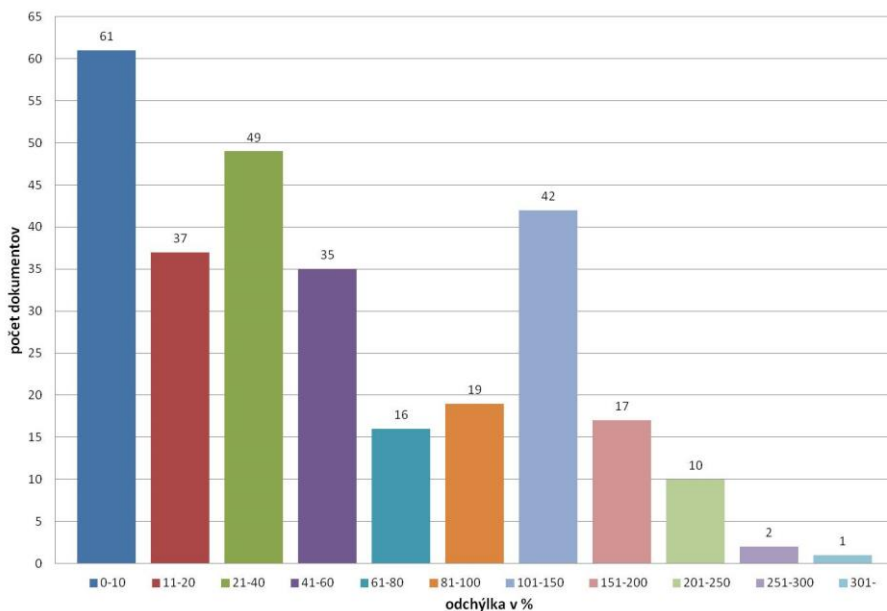
Obr. 3: Distribúcia odchýlok hodnôt pH (vodný výluh).

Pri vyhodnotení odchýlky merania tržného zaťaženia (TS) medzi hodnotou určenou zariadením SurveNIR a hodnotou TS určenej experimentálne pri súbore MK sa stanovili odchýlky v intervale -43,98 % až 350,56 %. Priemerná hodnota odchýlky

hodnôt TS bola 53,9 %. Z kladnej hodnoty odchýlky vyplýva, že skutočná hodnota TS určená experimentálne bola o 53,9 % nižšia ako hodnota TS určená zariadením SurveNIR. Z nasledujúcej tabuľky (tab. 3) vyplýva, že hodnota experimentálne určeného TS bola nižšia ako hodnota TS určená zariadením SurveNIR v 74,05 % prípadov.

Tab. 3: Porovnanie hodnoty TS určenej experimentálne s hodnotou určenou systémom SurveNIR.

	počet	%
hodnota vyššia ako SurveNIR	72	24,91
hodnota rovnaká ako SurveNIR	3	1,04
hodnota menšia ako SurveNIR	214	74,05
<i>spolu</i>	<i>289</i>	<i>100</i>



Obr. 4: Distribúcia odchýlok hodnôt tržného zaťaženia.

Je nutné pripomenúť, že pre určenie tržného zaťaženia sa použil postup podľa normy ISO STN 1924-3 (rýchlosť predlžovania 100 mm/min, skúšobná upínacia dĺžka 100 mm) namiesto normy ISO STN 1924-2 (rýchlosť predlžovania 20 mm/min,

skúšobná upínacia dĺžka 180 mm), ktorá bola použitá pri vývoji zariadenia SurveNIR. Z dôvodu menších rozmerov dokumentov súboru MK sa použila norma ISO 1924-3, ktorá používa menšiu skúšobnú upínaciu dĺžku, a teda vyžaduje menšiu skúšobnú vzorku ako je tomu v prípade normy ISO 1924-2. V Poznámke 1 v STN EN ISO 1924-2 je uvedené, že: „ťahové vlastnosti môžu vrásť o 5 % až o 15 %, keď rýchlosť predlžovania vzrastie z 20 mm/min (skúšobná upínacia dĺžka 180 mm) na 100 mm/min (skúšobná upínacia dĺžka 100 mm“ [6]. S prihliadnutím na dané tvrdenie možno povedať, že skutočná hodnota TS určená experimentálne bola o 38,9 % až 48,9 % nižšia ako hodnota TS určená zariadením SurveNIR.

Po zostrojení grafickej závislosti absolútnej hodnoty odchýlky rozdelenej do skupín (os x) a počtu dokumentov (os y) sa získal nasledovný graf (obr. 4). Z grafu vyplýva, že bola ešte výrazne zastúpená skupina s odchýlkou v intervale 101 – 150 %, čo predstavuje dvojnásobný rozdiel medzi hodnotami TS určenými systémom SurveNIR a určenými experimentálne.

5. Záver

Na základe získaných výsledkov vyplýva, že úspešnosť správneho vyhodnotenia typu papiera zariadením SurveNIR bola 81,65 %, skutočná hodnota pH (pH studeného výluhu) bola o 19,49 % vyššia ako pH udávané SurveNIR a skutočná hodnota tržného zaťaženia bola o 38,9 % až 48,9 % (priem. 43,9 %) nižšia ako tržné zaťaženie udávané SurveNIR.

Záver a následné zhodnotenie vhodnosti použitia systému SurveNIR závisia od požadovaného účelu použitia a požadovanej presnosti vlastností. Správnosť určenia typu papiera na úrovni 81,65 % je pri zväžení podmienok, ktoré sprevádzali dosiahnutie tohto výsledku, najmä faktu, že boli hodnotené len dva druhy papiera, vcelku nízka. Na druhej strane však určenie typu papiera s vysokou pravdepodobnosťou nie je parameter, pre ktorý využívajú používatelia zariadenie SurveNIR. Odchýlky vyhodnotenia pH zariadením SurveNIR na úrovni 19,49 % sú prijateľné v prípadoch, ak používateľovi nejde o presné určenie pH sledovaného objektu, ale iba o určité približné určenie a prípadné zaradenie objektu do rizikových tried podľa pH (napr. pH v intervale 3 – 5; 5 – 7 a pod.). Odchýlka vyhodnotenia TS zariadením SurveNIR na úrovni 43,9 % je značne vysoká. Už samotné priame určenie mechanických vlastností papiera je poznačené relatívne vysokou chybou a je jasné, že určenie mechanických vlastností nepriamo pomocou štatistickej analýzy nemôže byť presnou metódou.

Pri práci so zariadením SurveNIR je pre minimalizovanie odchýlky merania potrebné priblížiť charakter meraných vzoriek referenčnému súboru vzoriek (vzoriek z databázy systému). Z toho vyplýva, že bez rozšírenia referenčného súboru vzoriek je použitie systému SurveNIR obmedzené.

Zariadenie SurveNIR bolo vyvinuté pre masový prieskum dokumentov a nie ako zariadenie, ktoré nahradí použitie deštruktívnych analytických metód pre presné výskumné účely. Pre masové hodnotenie dokumentov, v ktorom nie je potrebné sledovať presnú hodnotu pH, ale je kľúčové sledovanie hodnoty pH v určitých intervaloch, je zariadenie vhodné. V súčasnosti predstavuje jedinou rýchlu jednoduchú nedeštruktívnu a neinvazívnu metódu masového hodnotenia papiera. V práci sa

plánuje pokračovať a určiť odchýlky zariadenia SurveNIR pre ďalšie sledované parametre.

6. Použitá literatúra

1. Paulusová, H., Bartlová, L. 2010. Průzkum souboru vzorků z archivních fondů Národního archivu Praha pomocí SURVENIR. Praha.
2. SurveNIR-Manual Version 3.0.3.2. Lichtblau SurveNIR. 2011.
3. http://lichtblau-germany.com/SurveNIR_System.html [online 15.03.2017]
4. ISO STN 6588-1 Papier, lepenka a buničiny. Stanovenie pH vodného výluhu. Časť 1: Vylúhovanie za studena.
5. ISO STN 187 Papier, lepenka a vlákny. Štandardná atmosféra pre klimatizáciu a skúšanie. Metóda riadenia atmosféry a klimatizácie vzoriek.
6. ISO STN 1924-2: 2008, Papier a lepenka. Určenie ťahových vlastností. Časť 2: Metóda s konštantnou rýchlosťou predlžovania (20 mm/min).

Stabilita temperových farieb

Stability of Tempera Paints

Klaudia Hložeková, Katarína Haberová, Zuzana Machatová,
Viera Jančovičová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie polygrafie a aplikovanej
fotochémie ÚPSP, Radlinského 9, 81 237 Bratislava,
klaudia.hlozekova21@gmail.com

Abstrakt: *Temperová farba je tradičná maliarska farba, ktorá sa pripravuje zmiešaním práškového pigmentu s emulziou. Na jej laboratórnu prípravu sa využilo vaječné žĺtko ako spojivo. Práca sa zaoberala charakterizáciou a skúmaním laboratórne pripravených žltkových tempier s využitím červených antrachinónových kolorantov a tempier od firmy Umton, ich meraním a interpretáciou FTIR spektier, absorpčných spektier v UV-Vis oblasti a zmenami optických vlastností formou L^* , a^* , b^* súradníc farebného priestoru počas svetelného a tepelného starnutia. Zistilo sa, že pripravené žltkové tempery boli menej stabilné ako komerčné tempery od firmy Umton, pričom významná zmena farby sa pozorovala najmä pri svetelnom starnutí. Pri oboch typoch tvorení žltkom a oleji, v prípade svetelného starnutia v komore Q-sun bola významná aj degradácia lipidov.*

Kľúčové slová: *temperová farba, pigment, UV-Vis spektroskopia, FTIR spektroskopia, kolorimetria*

Abstract: *Tempera is a traditional paint that is prepared by mixing the powder pigment with the emulsion. Laboratory preparation used an egg yolk as a binder. Work deals with the characterization and examination of laboratorically prepared yolk temperas using red anthraquinone colorants and temperas from the firm Umton, their measurement and interpretation of FTIR spectra, absorption spectra in UV-Vis and changes in optical properties in the form of L^* , a^* , b^* coordinates of the color space during light and heat aging. It has been found that the prepared yolk temperas were less stable than Umton's commercial temperas, where as significant color change has been observed especially in light aging. For both types of aging, in addition to staining of samples, degradation of proteins in the egg yolk-oil joint was observed, and in the case of light aging in the Q-sun chamber lipid degradation was also significant.*

Keywords: *tempera colour, pigment, UV-Vis spectroscopy, FTIR spectroscopy, colorimetry*

1. Úvod

Temperová farba je krycia, po zaschnutí trvanlivá farba. Táto maliarska technika bola pravdepodobne používaná už v starovekom Egypte a za prvotné spojivo sa

považuje vajíčko. Temperová farba sa všeobecne vyrába z emulzie a pigmentu, nakoniec sa zjemňuje pridaním čistej vody. Na dosiahnutie vyššej kvality sa pridávajú aj oleje. Temperové farby sú riediteľné vodou a majú vysoké krycie schopnosti podobné akrylovým farbám. Zasychajú rýchlo a po zaschnutí sú matné. Temperové farby je možné kúpiť v tubách alebo v kalíškoch a miešajú sa na drevených alebo plastových paletách. Maľuje sa so štetcom, ale môže sa použiť i špachtľa. Ako podklad najčastejšie slúži papier alebo drevo. Temperové farby nie sú tak často používané ako olejové alebo akrylové farby. Nevýhodou temperových farieb je žltnutie a blednutie. Na Slovensku sú najviac rozšírené temperové farby od českej firmy KOH-NOOR Hardtmuth.

Predmetom tejto práce bolo skúmanie dôležitej vlastnosti žltkových tempier – svetlostálosti.

2. Laboratórna príprava tempier a nanášanie vzoriek

Laboratórna príprava pozostávala zo zmiešania 1 g žltka zo slepačieho vajca s 0,1 g suchého pigmentu, kým nevznikla homogénna hustá suspenzia. Potom bola pridaná kvapka levanduľového oleja kvapka polymerizovaného oleja, zmes sa poriadne vymiešala a pridalo sa pár kvapiek destilovanej vody.

Vystrihli sa papiere rôznej veľkosti. Na ne sa naniesli vzorky tempier štetcom s nylonovým vláknami. Šírka nanesených pásov bola 1 cm a 2 cm. Plošná hmotnosť sa pohybovala v rozmedzí 0,03 až 0,04 g.cm⁻². [1]

2.1. Koloranty použité na prípravu žltkových tempier

- Alizarín (Lachema, Brno)
- Purpurín (Sigma-Aldrich)
- Alizarín – kraplak tmavý (Alizarin Crimson dark 23610, Kremer Pigmente Gm BH&Co)
- Alizarín – kraplak svetlý (Alizarin Crimson light 23600, Kremer Pigmente GmBH&Co)
- Carmin Naccarate Cochenillerot (42100, Kremer Pigmente GmBH&Co. KG)
- Marenový kraplak – oranžový (pripravený na OPAF komplexáciou z extraktu z koreňa mareny farbiarskej s SnCl₂)

3. Použité metódy merania

3.1. FTIR spektroskopia

Infračervené spektrá boli merané na zariadení EXCALIBUR Series DIGILAB, FTS 3000 MX, technikou ATR v rozsahu vlnočtov 4000 cm⁻¹ až 600 cm⁻¹ s použitím nástavca s diamantom. Spektrá boli merané voči vzduchu, citlivosť 8, počet skenov pre jedno meranie 30. [1]

3.2. UV-Vis spektroskopia

Absorpčné spektrá v UV-Vis oblasti boli merané na prístroji CECIL CE 3055 s nastavcom fotometrickou sférou v rozsahu vlnových dĺžok 200 až 800 nm, teda UV-Vis. Pozadím pri týchto meraniach bol biely štandard. [1]

3.3. Meranie optických vlastností – L^* , a^* , b^* súradnice

Kolorimetrické merania sa vykonali pomocou prístroja TECHKON SpectroDens. Merania na vzorkách starnutých tepelne a svetelne sa robili pre každú farbu vždy pätnásťkrát L^* , a^* , b^* . [1]

Nastavenie prístroja pre meranie farebných súradníc L^* , a^* , b^* :

- Osvetlenie D50
- Štandardný pozorovateľ 2°
- Polarizačný filter vypnutý
- Prístroj kalibrovaný na biely štandard

4. Charakterizácia farebných vrstiev

Farebné vrstvy temperových farieb boli dostatočne hrubé, takže pri jednotlivých meraniach sme v spektrách podložku nepozorovali. V tabuľkách 1 a 2 sú uvedené hodnoty súradníc L^* , a^* , b^* získané kolorimetricky a vlnové dĺžky, pri ktorých použité vzorky vykazovali v UV-Vis spektrách najvyššiu hodnotu optickej denzity (λ_{\max}). [1]

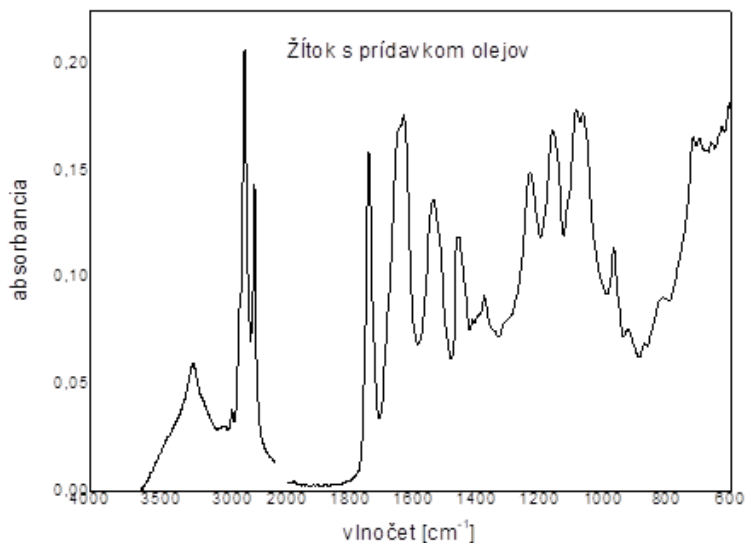
Tab. 1: L^* , a^* , b^* súradnice a λ_{\max} nestarnutých vzoriek tempier od firmy Umton.

Kolorant	L^*	a^*	b^*	λ_{\max}
Permanentná červená svetlá	42,4 ± 0,8	52 ± 2	33 ± 2	460
Permanentná červená tmavá	42 ± 2	51 ± 4	34 ± 3	473
Kraplak tmavý	33,5 ± 0,7	45 ± 2	15,7 ± 0,5	517

Tab. 2: L^* , a^* , b^* súradnice a λ_{\max} nestarnutých žltkových tempier.

Kolorant	L^*	a^*	b^*	λ_{\max}
Alizarín - Kraplak tmavý	40 ± 2	54 ± 2	15,4 ± 0,7	525
Alizarín - Kraplak svetlý	41,4 ± 0,8	64 ± 2	37 ± 2	537
Carmine Naccarate	26 ± 2	47 ± 4	17 ± 3	565
Marenový lak	73 ± 4	21 ± 4	32 ± 4	433
Alizarín	62 ± 3	39 ± 3	60 ± 3	491
Purpurín	20 ± 4	17 ± 7	5 ± 4	536
Bez kolorantu	90 ± 2	3 ± 2	6 ± 4	245

Hlavnou zložkou všetkých farebných vrstiev bolo vaječné žĺtko, ktoré je tvorené najmä vodou, lipidmi a bielkovinami. Jeho FTIR spektrum je uvedené na obr. 1. Keďže vrstvy nanosené na podložke určitú dobu stáli, voda sa odparila a namerané spektrum je predovšetkým spektrom bielkovín a lipidov. V spektre vidíme všetky pásy, ktoré sú typické pre polypeptidy: pás pri 1633 cm^{-1} , ktorý je typický pre amid I (AI) a prislúcha hlavne $\nu(\text{C}=\text{O})$ v peptidovej väzbe, ďalej pás pri 1537 cm^{-1} označený ako amid II tvorený kombináciou rovinných $\delta(\text{NH})$ a $\nu(\text{CN})$ vibrácií a pás pri 1252 cm^{-1} typický pre amid III, ktorý utvára kombinácia $\delta(\text{NH})$ a $\nu(\text{CN})$ s menším príspevkom rovinných $\delta(\text{CO})$ a $\nu(\text{CC})$ vibrácií. Pás amidu, ktorý sa nachádza pri 3290 cm^{-1} ($3310 - 3270\text{ cm}^{-1}$) zodpovedá $\nu(\text{NH})$ vibráciám [15]. V spektre sa ďalej nachádza pás pri 1740 cm^{-1} typický pre karbonylovú skupinu (estery), ako aj pásy typické pre vibrácie alkánov pri $2800\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$. [2]



Obr. 1: FTIR spektrum vaječného žĺtka s prídavkom olejov.

5. Starnutie vzoriek

Na porovnanie zmien farby na vzorkách zostarnutých 12 dní v komore Q-sun s teplotou čierneho telesa $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vzorkách zostarnutých 12 dní v tme tiež pri teplote $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ sme použili porovnanie hodnôt celkovej farebnej odchýlky (ΔE_{ab}), ktorá je mierou rozdielnosti farieb vo farbom priestore CIELAB. Všetky farebné vrstvy vykazovali v prípade tepelného starnutia v tme menšie farebné zmeny ako pri starnutí v komore Q-sun (Tab. 3). Pri starnutí v tme sa pri všetkých nami pripravených žĺtkových temperách s výnimkou vzorky s *purpurinom* hodnota ΔE_{ab} pohybovala

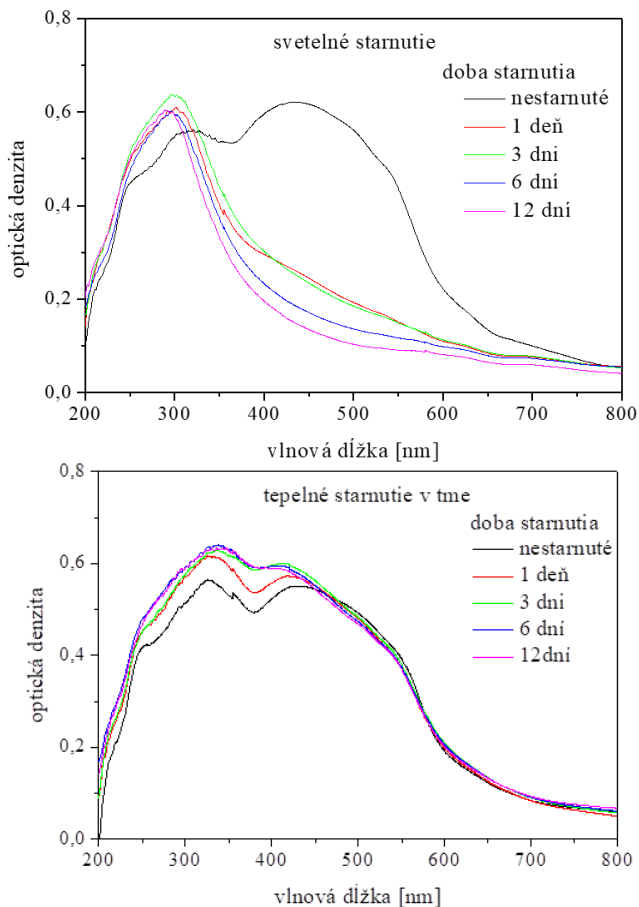
medzi 6 – 8, čo zodpovedá akceptovateľnému farebnému rozdielu v prípade, ak nie je možné priame porovnanie. Naopak ΔE_{ab}^* pri svetelnom starnutí u všetkých okrem žltkovej tempery s *Alizarinom* – *Kraplakom svetlým* presiahla hodnotu 8, čo znamená, že farebné zmeny boli veľmi veľké.

Tab 3: Porovnanie farebnej zmeny temperových farieb v dôsledku svetelného a tepelného starnutia.

Typ starnutia Kolorant		ΔE_{ab}^*	
		Svetelné starnutie (Q-sun) 12 dní	Tepelné starnutie (65°C) 12 dní
Žltkové tempery			
Alizarín – Kraplak tmavý		10,0	5,3
Alizarín – Kraplak svetlý		5,4	3,8
Carmine Naccarate		16,0	5,8
Marenový lak		42,0	6,8
Alizarín		25,0	5,0
Purpurín		39,0	1,8
Bez kolorantu		14,0	13,0
Tempery Umton			
Permanentná červená svetlá		9,7	2,0
Permanentná červená tmavá		11,0	1,4
Kraplak tmavý		3,7	2,7

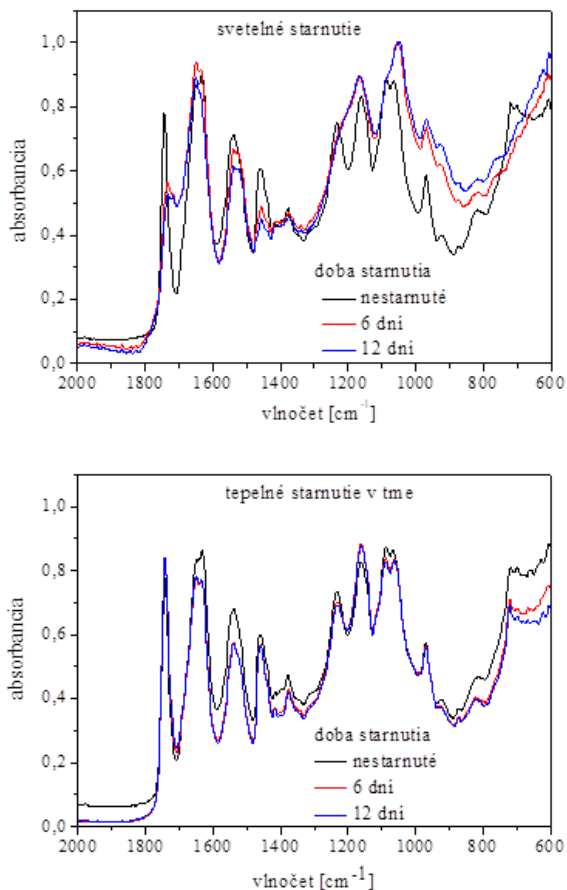
Zmeny v UV-Vis spektrách (obr. 2) boli u všetkých vzoriek pri starnutí v tme výrazne menšie ako v prípade svetelného starnutia, čo korešponduje s výsledkami kolorimetrických meraní. [3] [4]

Vplyvom urýchleného svetelného starnutia dochádza k zmenám v FTIR spektre vaječného žltka (obr. 3), pričom dochádza k postupnému zániku pásu pri 1740 cm^{-1} , ktorý prislúcha esterovej skupine v tukoch, či už tých, ktoré sú súčasťou žltka alebo pridaných olejov. Taktiež dochádza k menším zmenám v oblasti pásov amid I (1635 cm^{-1}) a amid II (1540 cm^{-1}), ktoré prislúchajú polypeptidom, avšak tieto zmeny sú menšie ako v prípade karbonylov, čo naznačuje, že svetlo poškodzuje viac lipidy ako bielkoviny obsiahnuté v žltkovej vrstve. Podobné zmeny v FTIR spektrách boli zaznamenané aj pri svetelnom starnutí vrstiev pripravených zo žltkových temper. Na svetelnom starnutí tempery pripravenej z Marenového laku vidieť, že vplyv kolorantu sa neprejavil (obr. 4). [1] [2]



Obr. 2: Porovnanie UV-Vis spektier žltkovej tempéry **Marenóho laku** v priebehu svetelného (hore) a tepelného (dole) starnutia pri 65 °C.

Vplyvom **tepelného starnutia v tme** došlo v FTIR spektre spojiva (žltok a oleje) bez kolorantu (obr. 3) k zmenám v oblasti 1800 – 1500 cm^{-1} , tieto zmeny boli iné ako pri svetelnom starnutí. V prípade tepelného starnutia nedochádza k zániku pásu pri 1740 cm^{-1} , ktorý prislúcha esterom. Pozorujeme len pokles pásu pri 1633 cm^{-1} , ktorý je typický pre amid I, zároveň dochádza k menšej zmene pomeru tohto pásu voči pásu pri 1540 cm^{-1} typický pre amid II, čo naznačuje zmeny v peptidickej väzbe bielkovín. Môžeme predpokladať, tento typ starnutia je šetrnejší voči lipidom. Podobné zmeny sme pozorovali aj v FTIR spektrách žltkových tempier (obr. 4). [1] [2]



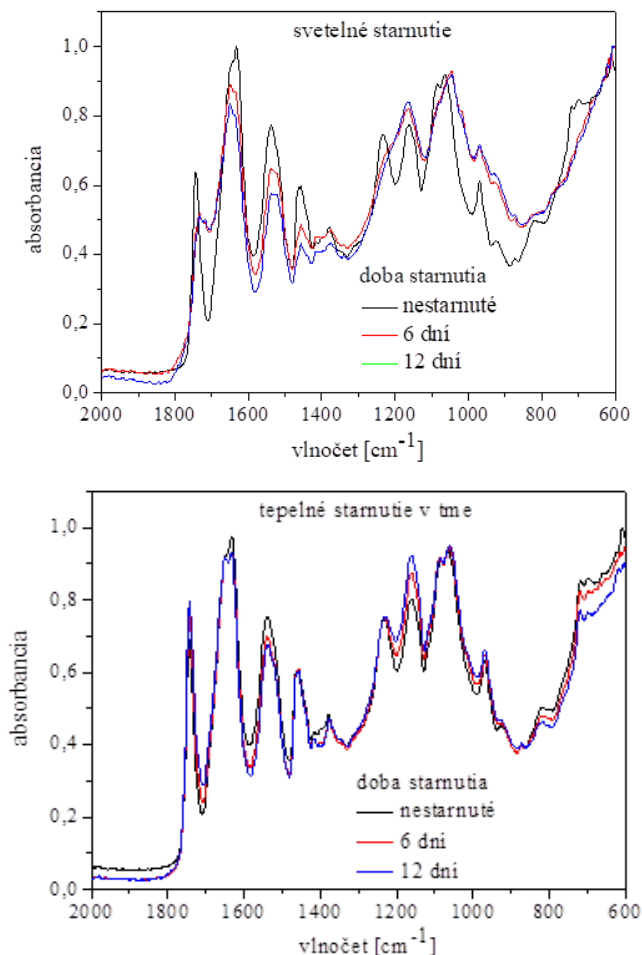
Obr. 3: FTIR spektrum **vaječného žltka** v priebehu svetelného (hore) a tepelného (dole) starnutia.

6. Záver

Pri urýchlenom svetelnom starnutí dochádza k významnému blednutiu všetkých farebných vrstiev, čo je sprevádzané poklesom hodnôt súradníc a^* a b^* , ako aj nárastom súradnice L^* . Tieto zmeny sa prejavili aj v UV-Vis spektrách. Pri tepelnom starnutí boli u všetkých vrstiev pozorované menšie farebné zmeny aj menšie zmeny v štruktúre spojiva (žltok a oleje).

V FTIR spektrách samotného spojiva bez kolorantu a aj vo farebných vrstvách dochádza pri svetelnom starnutí k významnému poklesu až zániku pásu esterov a k zmenám v oblasti pásov peptidov, čo naznačuje masívnu degradáciu spojiva, najmä lipidov obsiahnutých v žltku aj olejoch, ktorá je pri tepelnom starnutí minimálna. V oboch prípadoch dochádza k degradácii peptidov.

Spomedzi nami pripravených žltkových tempier boli svetelne najstabilnejšie tempery, ktoré obsahovali *Alizarín–Kraplak svetlý* a *Alizarín–Kraplak tmavý*.



Obr. 4: Porovnanie FTIR spektier žltkovej tempier **Marenového laku** v priebehu svetelného (hore) a tepelného (dole) starnutia.

Syntetické temperové farby od firmy Umton vykazovali lepšiu tepelnú a vo väčšine prípadov aj lepšiu svetelnú stabilitu ako žltkové tempery.

Podakovanie

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA Stabilita a degradácia farebných vrstiev objektov kultúrneho dedičstva (1/0888/15).

6. Literatúra

1. Hložeková, K. Príprava temperových emulzií a štúdiom ich svetelnej stability – bakalárska práca, 2017, 60 s.
2. Machatová, Z. Štúdium vlastností farebných štruktúr v kolorovanej fotografii – dizertačná práca, 2016, cit. str.: 39, 56. 194 s.
3. Janegová, Z. Spektrálne vlastnosti farbív použitých v kolorovanej fotografii. bakalárska práca, Bratislava: 2012. 50 s.
4. Panák, J. – Čeppan, M. – Dvonka V. – Karpinský, Ľ. – Kondroš, P. – Mikula, M. – Jakucivicz, S. Polygrafické minimum. Bratislava: Typoset, 2000. 264 s.

Využitie vybraných geofyzikálnych metód pri vyhľadávaní podzemných priestorov v historických budovách

Use of the Chosen Geophysical Methods for the Searching in Historical Sites

Jakub Chromčák, Michal Grinč, Tomáš Cesnek, Viktória Siberová

Žilinská univerzita v Žiline, Stavebná fakulta, Katedra geodézie,
Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina;
jakub.chromcak@fstav.uniza.sk

Abstrakt: *Z historického hľadiska sa môže zdať zaujímavé využívať neinvazívne metódy na hľadanie ukrytých podzemných priestorov ako sú krypty alebo chodby v podzemiach historických budov. Aplikácia je nenáročná, jednoducho realizovateľná v bežných podmienkach a správna kombinácia geofyzikálnych metód a interpretácia výsledkov vie zabezpečiť presný odhad existencie podzemných priestorov. V článku sú tiež uvedené ukážky aplikácií v praxi. Vo vybraných lokalitách dvoch kostolov bol prevedený výskum pomocou geofyzikálnej metódy mikrogravimetrie a GPR radaru. Výsledky boli v konečnom dôsledku overené pomocou endoskopických kamier a odhalili existenciu podzemných priestorov. Kombinácia týchto geofyzikálnych metód sa dá v pomere čas/presnosť zdať ako vhodná.*

Kľúčové slová: geofyzikálne metódy, podzemné priestory, historické pamiatky, mikrogravimetria, GPR

Abstract: *It seems to be interesting to focus on the non-destructive methods from the perspective of a searching of the hidden underground free spaces such as the cavities or the underground corridors in the historical sites. The application is unassuming and easy to be realized in basic conditions and the correct combination of the geophysical methods and the correct interpretation of the results can ensure a precise estimation of possible existence of the free underground place. In the paper are also shown examples of practical application. In the chosen localities of two churches there was applied a research by using of the geophysical methods such as a microgravity measurement and a GPR radar research. The results were finally checked by endoscopic cameras and showed us the existence of the underground cavities. The combination of these geophysical methods seems in the proportion time/precision as a great option.*

Keywords: geophysical methods, underground cavities, historical sites, microgravity, GPR

1. Úvod

Z pohľadu historikov by sa mohla zdať zaujímavá aplikácia geofyzikálnych metód na vyhľadávanie podzemných priestorov. Na území Slovenskej republiky sa nachádza veľké množstvo objektov, ktoré by mohli byť zaujímavé z hľadiska neinvazívneho prieskumu. Základným cieľom neinvazívneho prieskumu je skúmanie podložja bez zásahu do objektu a určiť pomocou fyzikálnych vlastností látok prítomnosť anomálií v podloží. Možnosť zachytiť tieto anomálie závisí najmä od rozmerov hľadaného objektu, pretože meranie je limitované presnosťou použitých prístrojov. Malé anomálie preto môžu byť interpretované len ako chyby vyplývajúce z merania.

2. Vybrané geofyzikálne metódy na vyhľadávanie podzemných priestorov

V súčasnosti existuje množstvo geofyzikálnych metód, ktoré sú použiteľné na účely geologického a geofyzikálneho prieskumu. Medzi najčastejšie používané metódy patrí gravimetria, georadar, magnetometria, geoelektrika a seizmika. Pri našom výskume sme použili mikrogravimetrický prieskum a georadar. Výber metód bol jednoduchý vzhľadom na dostupnosť meračských prístrojov.

2.1. Gravimetria

Gravimetria je medziodborom geofyziky a geodézie, ktorý študuje tiažové pole Zeme prípadne iných vesmírnych telies. [1] Štúdium sa zaoberá meraním tiaže. Tá je merateľná pomocou prístrojov nazývaných gravimetre. Z Newtonovho gravitačného zákona je zrejmé, že všetky objekty, ktoré majú svoju hmotnosť ovplyvňujú, či už výrazne alebo menej výrazne, objekty vo svojom okolí. Na veľkosť tiaže majú najväčší vplyv parametre ako pozícia bodu na Zemi, výška bodu, na ktorom sa meranie uskutočňuje, pozícia vesmírnych telies, slapové javy, topografický priebeh v oblasti merania, hustota podložja, pozícia objektov v okolí a i.. Po správnom výpočte je možné odhaliť anomálie, ktoré môžu byť interpretované ako poruchy podložja. Tieto anomálie sa nazývajú tiež Bouguerove anomálie, ich cieľom je odstrániť z meranej tiaže negeologické prejavy, a práve vtedy sa môžu prejaviť efekty hustotných nehomogenných (geologické či antropogénne). [2] Výpočet úplnej bouguerovej anomálie označovanej tiež Δg_B , alebo g_{UBA} je možný zo všeobecného vzorca:

$$\Delta g_B = g - g_n + 0,3086h - 0,0419h\rho - B + T \quad (1)$$

kde g je namerané tiažové zrýchlenie opravené o slapy, chod gravimetra a prepočítané na absolútne hodnoty, g_n je tiaž normálneho poľa, teda tiažový účinok elipsoidu, $0,3086h$ je tzv. Fayeova korekcia (redukcia), tiež nazývaná korekciou vo voľnom vzduchu, B je Bullardov člen, interpretovaný aj ako oprava účinku rovinnej dosky na účinok sférickej rezanej dosky do vzdialenosti 166,735 km od bodu výpočtu, T sú terénne korekcie v záujmovom území, ρ je korekčná hustota, často sa nahrádza premennou $2,67g.cm^{-3}$ a h je nadmorská elipsoidická výška výpočtového bodu.

2.2. Georadar

Georadar tiež nazývaný **Ground Penetrating Radar** je inou geofyzikálnou metódou, ktorá využíva radarové impulzy na zmapovanie priebehu podložia. Radar vysiela do podložia vysokofrekvenčné rádiové vlny. Fyzikálne vlastnosti podložia s inými vodivostnými vlastnosťami pôsobia ako prekážky. Tieto prekážky spôsobujú odraz vln, ktoré sú spätne zaznamenané prijímacou anténou. Georadar môže detegovať objekty, zmeny podložia (zlomy, nekoherentnosť) či štruktúrne zmeny materiálu (trhliny, diery, otvory). Na meranie v historických objektoch sa používa meranie v nízkej rýchlosti (5-25km/h), pohyb prístroja je zabezpečený manuálnou obsluhou užívateľa. Čas prechodu elektromagnetického signálu prostredím sa prepočítava na hĺbku pomocou vzťahu:

$$h = 0,5vt \quad (2)$$

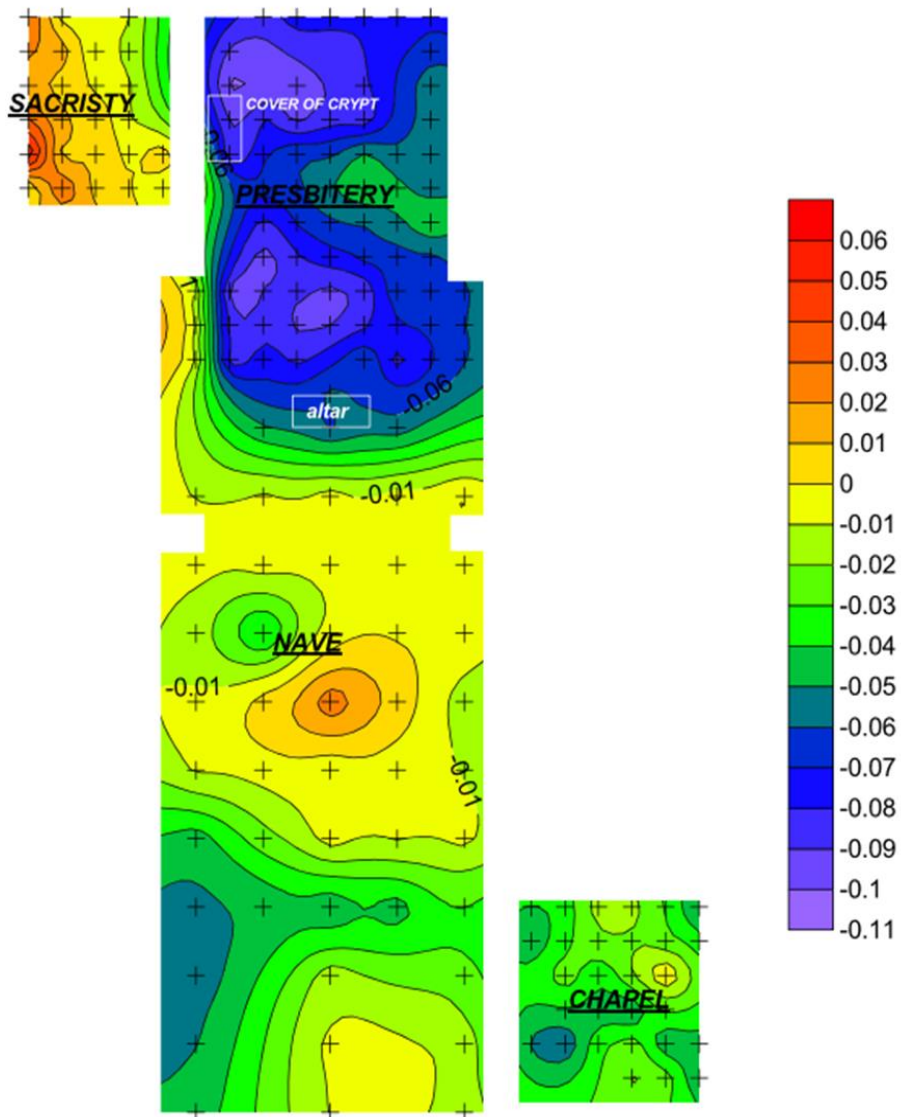
$$v = c \cdot \epsilon_r^{-0,5} \quad (3)$$

kde **h** je hĺbka štruktúry, **v** je rýchlosť šírenia elektromagnetického signálu prostredím, **t** je čas prechodu signálu podloží, **c** je rýchlosť svetla vo vákuu, **ϵ_r** je relatívna permisivita prostredia.

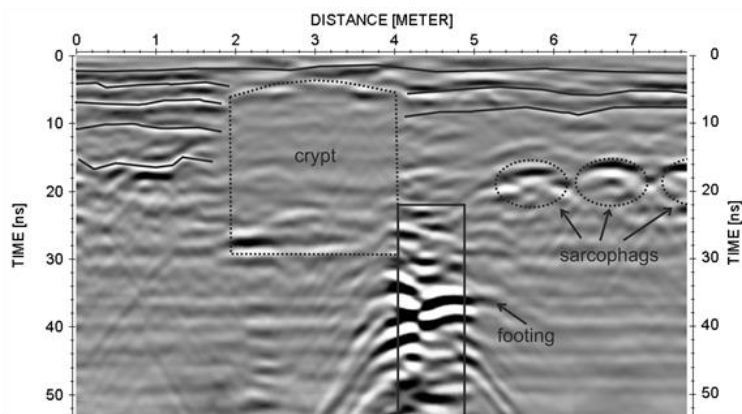
3. Aplikácia geofyzikálnych metód v praxi

Praktické overenie metódy sa vykonalo v roku 2015 na testovacej lokalite. Overenie spočívalo v zameraní tiaže a GPR prieskumu v zastavanom území. Na meranie sa použili dostupné prístroje, vhodné na tieto metódy. Na účely mikrogravimetrie bol použitý relatívny gravimeter CG-5 s presnosťou merania tiaže 5 μ Gal. Na mikrogravimetrický prieskum bol použitý georadar SIR System-3000. Na súkromnom pozemku v meste Senec v časti Pincešor, ktorá je známa prítomnosťou pivničných priestorov, sa uskutočnilo meranie gravimetrie v pravidelnom gride a taktiež prieskum georadaru. Súčasťou bolo i geodetické zameranie známej pivnice. Výsledkom bolo porovnanie očakávaných výsledkov vplyvom pivnice na tiaž a skutočných hodnôt tiaže na meraných bodoch. Viac informácií o testovacej metóde je možné nájsť v článku „Validation of sensitivity and reliability of GPR and microgravity detection of underground cavities in complex urban settings: Test case of a cellar.“ [3] Záverom bolo, že metóda je vhodná na použitie v zastavanom území, ďalším krokom teda bola aplikácia merania v historických budovách. Prvou vybranou budovou bol vďaka tipu historikov kostol Nanebovzatej Panny Márie, ktorý je súčasťou premonštránskeho kláštora v obci Kláštor pod Znievom, na území Turca neďaleko Martina. V tomto kostole opäť prebehlo komplexné meranie metódou mikrogravimetrie a GPR radaru. Ako je vidieť na Obr. 1, na miestach s krížikmi bolo vykonané meranie tiaže, v presbitériu kostola je vidieť absenciu tiaže, ktorá môže byť interpretovaná ako možnosť existencie prázdneho priestoru v mieste merania. Tento predpoklad potvrdila aj druhá geofyzikálna metóda, GPR radar. Výsledok bol overený prevedením endoskopického vrtu v prednej časti kostola. Ten bol vykonaný po spracovaní výsledkov, pričom sme vrty vykonali na vopred vybraných bodoch, ktoré boli vybrané s ohľadom na očakávanú prítomnosť krýpt. Vrt potvrdil nález krypty, ktorá mala v postranných častiach

umiestnené hrobové miesta a pravdepodobne slúžila ako úložisko zosnulých. Viac informácií je možné si pozrieť v článku [4].



Obr. 1: Mapa úplných Bouguerových anomálií v kostole Nanebovzatej Panny Márie, ktorý je súčasťou premonštránskeho kláštora v obci Kláštor pod Znievom (výsledky uvedené v mGal).



Obr. 2: Ukážka spracovania a interpretácie 2D radargramu, zobrazujúca možnosť existencie krypty a pozície hrobových miest v kostole Nanebovzatej Panny Márie, ktorý je súčasťou premonštranského kláštora v obci Kláštor pod Znievom.

Podobné meranie bolo vykonané aj v kostoloch sv. Jána apoštola a evanjelistu a kostole Panny Márie Karmelskej, ktoré sa nachádzajú vo vzájomnej tesnej blízkosti. Bola použitá rovnaká kombinácia geofyzikálnych metód. Výsledkom bolo objavenie voľných priestorov, ktorých účel je zatiaľ neznámy. Po otvorení a sprístupnení krypt by mohlo dôjsť k ďalšiemu prieskumu.

4. Záver

Použitie metód sa ukázalo ako vhodná možnosť na meranie už na testovacej lokalite. Metódy boli ďalej aplikované v praxi a osvedčili sa, preukázateľné výsledky boli overené pomocou endoskopických vrtov. Metóda teda môže byť použitá aj v iných lokalitách, i v kombinácii s inými geofyzikálnymi metódami. Metóda by mohla poslúžiť nie len na vyhľadanie stratených, ukrytých podzemných priestorov, ale taktiež na ich zatraktívnenie.

PodĎakovanie

Príspevok vznikol v rámci projektu VEGA 1/0275/17 „Aplikácia numerických metód pri definovaní zmeny geometrickej polohy koľaje“, ktorý je podporovaný Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskou akadémiou vied. Príspevok vznikol vďaka podpore projektu ITMS 26220220156 „Brokerské centrum leteckej dopravy pre transfer technológií a znalostí dopravy a dopravnej infraštruktúry“, ktorý je podporovaný operačným programom výskumu a vývoja a spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

3. Literatúra

1. Lowrie, W. Fundamentals of Geophysics. Cambridge University Press. Cambridge, 2007, 381s.
2. Pánisová, J., Pašteka, R., Papčo, J., Fraštia, M., 2012: The calculation of building corrections in microgravity surveys using close range photogrammetry. Near Surface Geophysics, Vol. 10, No. 5, 391 – 399.
3. Chromčák J., Grinč M., Pánisová J., Vajda P., Kubová A., Validation of sensitivity and reliability of GPR and microgravity detection of underground cavities in complex urban settings: Test case for a cellar, 11th Slovak geophysical conference, Bratislava, 2015, 18 – 19.
4. Chromčák J., Pisca P., Grinč M.: Microgravity and GPR detection of underground cavities in historical sites. 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, 435 – 440.

Identifikace a analýza pigmentů v díle Cosmographia

The Identification and Analysis of Pigments in Document Cosmographia

Eliška Jindrová¹, Radka Šefců², Václava Antušková², Martina Kmoníčková²

¹Slovenská národná knižnica; Námestie J.C. Hronského 1, 03601, Martin,
Slovenská republika; eliska.jindrova@snk.sk

²Národní galerie v Praze; Staroměstské náměstí 12, 110 15, Praha, Česká republika;
radka.sefcu@ngprague.cz

Abstrakt: V roce 2017 jsme v SNK restaurovali dokument *Cosmographia*, ze sbírek Lyceálnej knižnice v Kežmarku – bohatě kolorovaný exemplář nejstaršího německého popisu Světa od Sebastiana Münstera. Při průzkumu jsme zjistili, že barevné plochy jsou vodorozpustné a proto jsme přistoupili k restaurování in-situ. Pro komplexní porozumění materiálům použitých v *Cosmographii* jsme nedestruktivně identifikovali pigmenty pomocí XRF analýzy a metody falešných barev. Dále jsme odebrali z vybraných míst 4 mikrovzorky – modrý, červený, zelený a bordový pigment a podrobili je optické mikroskopii, Ramanově mikrospektroskopii a skenovací elektronové mikroskopii s energiově disperzní spektroskopii. Interpretace výsledků u odebraných mikrovzorků vychází z komplementárně se doplňujících analýz a získaných dat – modrý pigment azurit ve směsi s olovnatou bělobou; červený pigment – minium; zelený pigment – měďnatý pigment zřejmě malachit; bordový pigment – červený organický lak, živočišného původu pravděpodobně kermes nebo košenilová červeň.

Klíčové slová: pigmenty, IRFC, XRF, SEM-EDS, Ramanova spektroskopie

Abstract: In 2017, in Slovak National Library we restored the document *Cosmographia*, from the collections of the Lyceum Library in Kežmarok - a richly colored document of the oldest German description of the World by Sebastian Münster. In the survey, we found that the colored surfaces are water soluble. We have non-destructively identified pigments using XRF analysis and Infrared False Colors method. In the next step, we took 4 microsamples from selected locations – blue, red, green and burgundy pigment. On the microsamples we performed optical microscopy, Raman microspectroscopy, SEM-EDS. By combining methods, we have achieved results: blue pigment – azurite with lead white; red pigment – red lead; green pigment – malachite; burgundy pigment – red lake, probably kermes or cochennille.

Keywords: pigment, IRFC, XRF, SEM-EDS, Raman spectroscopy

1. Úvod

Cosmographia je první moderní kosmografií, jejíž vznik podpořily zámořské objevy a rozvoj geografie a kartografie v 16. století. Je to významné geografické dílo obohacené o stati z astrologie; astronomie; cestopisné poznatky (20 let zaměřování, kreslení a mapování); historické popisy měst, zemí i panovníků známých v polovině 16. století. **Cosmographia** vyniká svojí nadčasovostí, univerzálností a spojením kartografie s historií, což dokazuje i velký zájem o dané dílo. Byla vydána 35 krát během 84 let a to v pěti jazycích. Je považována za nejstarší německý popis Země [1].



Obr. 1: Mapa střední Evropy.

Autorem **Cosmographie** je významný německý badatel, univerzitní profesor, astronom, aktivní matematik, geograf, filozof, lingvista a spisovatel **Sebastian Münster**. V rámci svých zájmů a studií cestoval po celém světě, získané poznatky a artefakty pak popisoval ve svých geografických knihách, přičemž **Cosmographia** je jeho nejpopulárnějším a nejucelenějším dílem. Pracoval na ní soustavně 25 let svého života [1].

Konkrétní dokument, který jsme měli možnost restaurovat ve SNK, pochází ze sbírek Lyceální knihovny v Kežmarku. Obsahuje mapy tehdejších poznanych světů

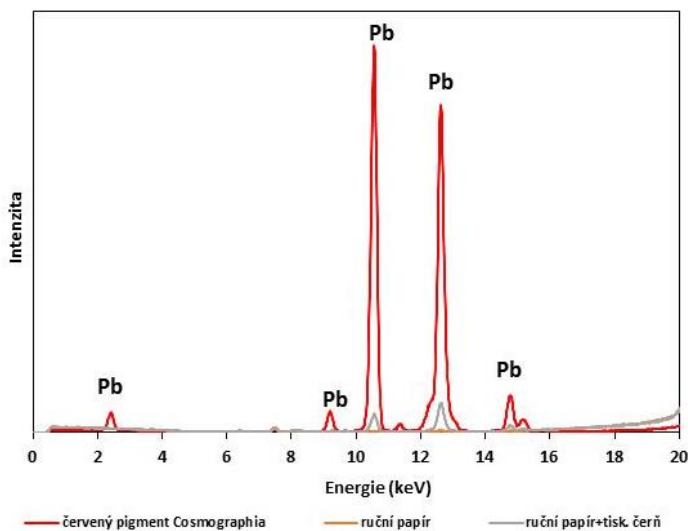
a dřevořezy vedut a městských plánů od Hanse Holbeina ml. a jiných. Na přebalu knihy je uveden rok 1550 a uvnitř knihy za titulním listem je štítek s odkazem na rok 1823, kdy kniha přešla do vlastnictví knižnice v Kežmarku. Všechny mapy a dobové výjevy jsou bohatě kolorované vodorozpustnými barvami – modrou, zelenou, červenou, žlutou, bordovou a černou. Ke kolorování zjevně došlo právě mezi 16. a 19. stoletím.

Pro lepší porozumění dílu a k prohloubení materiálových znalostí byly analyzovány použité pigmenty a barviva ke kolorování map a dobových výjevů ve spolupráci s Národní galerií v Praze. V rámci materiálového průzkumu byla pro orientační identifikaci pigmentů provedena neinvazivní rentgenová fluorescenční analýza (XRF) a snímkování metodou falešných barev (IRFC). Následně byly odebrány mikrovzorky pro identifikaci pigmentů a barviv.

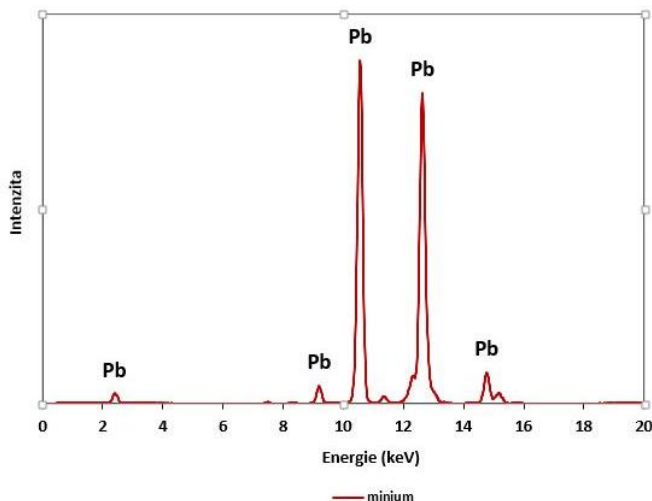
2. Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Neinvazivní rentgenová fluorescenční analýza (XRF) byla realizována přenosným přístrojem NITON XL3t GOLDD+ od firmy Thermo Scientific. Zdrojem záření byla minirentgenka se stříbrnou anodou, maximální napětí 50 kV, velkoplošný SDD+ detektor, čtyři filtry (rozsahy – main, low, high, light range), integrovaná CCD kamera pro zobrazení měřené plochy, měřená plocha cca Ø 3 – 5 mm.

Doba jednoho měření v Cosmographii byla 120 s, u standardů pigmentů pro vyhodnocení spekter byla doba měření 210 s. Měření byla provedena kontaktně na místech, kde byly poté odebrány i vzorky pro následné analýzy, zároveň bylo naměřeno i pozadí (tj. papírová podložka a papírová podložka s tiskařskou černí).



Obř. 2: XRF spektrum červeného pigmentu v Cosmografii.



Obr. 3: XRF spektrum standardu – minium.

3. Metoda falešných barev (IRFC)

Principem IRFC metody je kombinace fotografií daného dokumentu pořízených digitálním fotoaparátem ve viditelné a infračervené (780 – 1100 nm) oblasti (Obr. 4) a porovnání se stejně kombinovaným obrazem standardů pigmentů (Obr. 5). Ve výsledném falešném barevném obrazu je možné rozlišovat jednotlivé pigmenty právě díky jejich charakteristické barevnosti v porovnání se standardy [2,3].



Obr. 4: Snímky VIS, IR, IRFC – identifikace barvy červeného pláště sv. Petra.



Obr. 5: Snímky VIS, IRFC červených standardů – minium.

K metodě falešných barev byl použit digitální fotoaparát SONY DSC-F828, filtr Neewer IR950 58 mm, halogenová lampka jako zdroj záření (VIS+IR), barevné fotografické měřítka a pro zpracování program Adobe Photoshop CS6.

4. Odběr mikrovzorků a jejich příprava

Na základě výsledků neinvazivní metody XRF byly z Cosmographie odebrány 4 mikrovzorky ve formě prášku. Vzorek 1 – modrý pigment byl odebrán z modrého pozadí štítu s lilii na mapě Francie na straně 50, vzorek 2 – červený pigment z červeného pozadí štítu se lvem na straně 180 (Obr. 6), vzorek 3 – zelený pigment z vyobrazení stromů v zahradě na straně 217 a vzorek 4 – bordový pigment z pláště na straně 412.

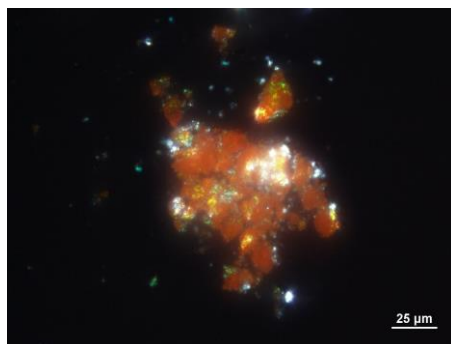
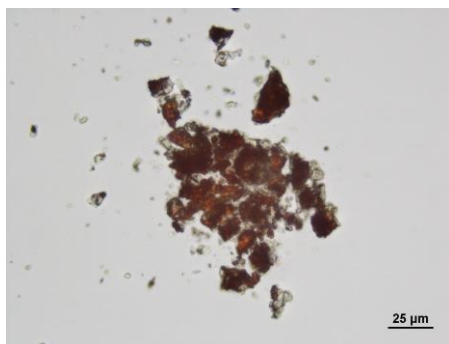


Obr. 6: Odběrové místo modrého a červeného pigmentu.

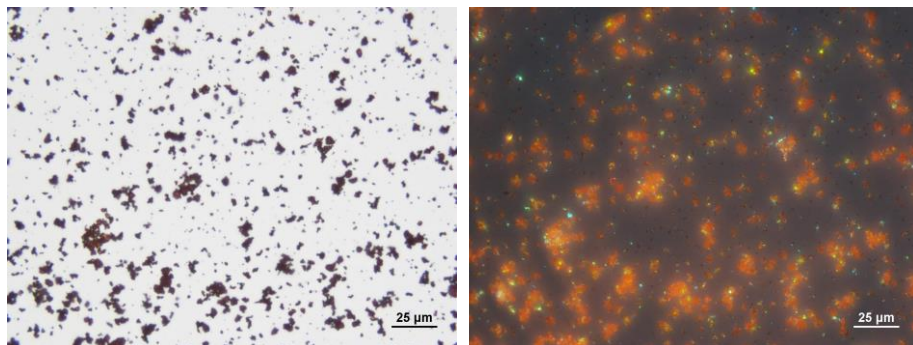
Z odebraných vzorků byly připraveny trvalé preparáty pro optickou mikroskopii na podložních sklech, zalité do polyakrylátové pryskyřice EUKITT. Pro Ramanovu mikrospektroskopii a elektronovou mikroskopii byly částičky vzorků upevněny pomocí uhlíkové pásky na hliníkové nosiče.

4.1. Optická mikroskopie (OM)

Preparáty na podložních sklech byly pozorovány na mikroskopu Eclipse 600 Nikon v paralelních (PPL Obr. 7a) a zkřížených (XPL – Obr. 7b) nikolech při zvětšení 500 – 1000×. Preparáty vzorků z Cosmographie byly porovnávány se vzorky standardů (Obr. 8a, b) [4, 5, 6, 7]. Fotodokumentace byla provedena kamerou DS-Fi2 Nikon a počítačově zpracována v programu NIS Elements D a Zoner Photo Studio 18.



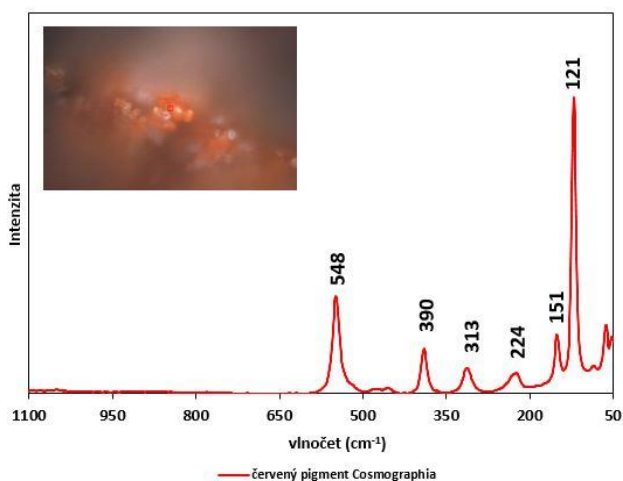
Obr. 7: a, b: Vzorek červeného pigment z Cosmographie.



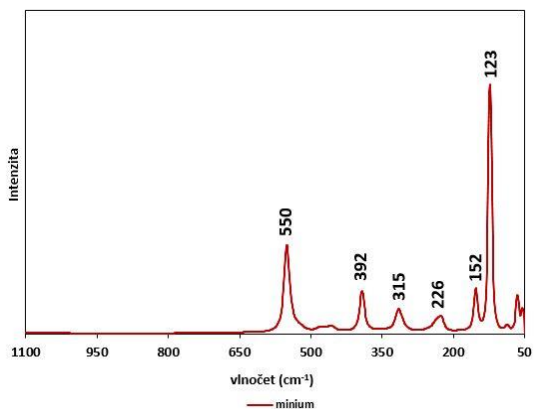
Obr. 8: a, b: Standard – minium.

4.2. Ramanova mikrospektroskopie (MRS)

Analýza metodou Ramanovy mikrospektroskopie byla provedena s využitím přístroje DXR Raman Microscopy od firmy Thermo Scientific s excitační lasery o vlnových délkách 532 nm (max. výkon laseru 10 mW) a 780 nm (max. výkon laseru 24 mW). Doba měření se pohybovala od 180 do 300 s, při výkonu laseru 0,7 mW, resp. 7 mW. Spektra byla zpracována v programu Omnic 9 a interpretována na základě porovnání s knihovnou spekter (Obr. 9, 10).



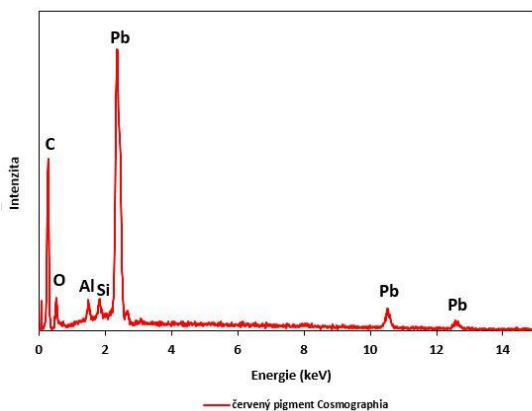
Obr. 9: MRS Spektrum červeného pigmentu z Cosmographie – červené zrno.



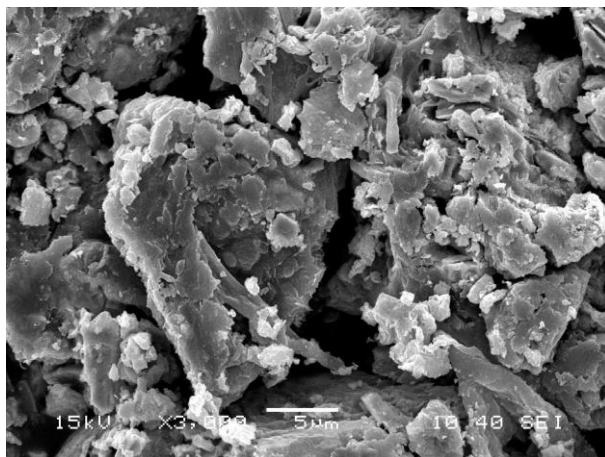
Obr. 10: MRS Spektrum standardu – minium.

4.3. Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní spektroskopii (SEM-EDS)

Prvkové složení vzorků (Obr. 11) a jejich morfologie (Obr. 12) byla stanovena skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-6460 LA s energiově-disperzním rentgenovým lithiem dotovaným křemíkovým detektorem. Zdrojem elektronů v přístroji bylo wolframové vlákno a prvková analýza probíhala v nízkém vakuu (35 Pa) za urychlujícího napětí (20 keV) v režimu zpětně odražených elektronů. Morfologie vzorků byla pozorována po pozlacení vzorků v režimu sekundárních elektronů ve vysokém vakuu při napětí (15 keV) a zvětšení 650 – 10 000 \times .



Obr. 11: Prvkové složení červeného pigmentu z Cosmographie.



Ob. 12: Morfologie červeného pigmentu z Cosmographie.

5. Závěr

Pomocí XRF analýzy a srovnání se spektry standardů jsme prvotně a nedestruktivně identifikovali možné použité pigmenty. Metodou IRFC jsme částečně potvrdili své domněnky o použitých pigmentech, ale zároveň jsme odhalili, že se v díle nachází např. více modrých pigmentů – ve srovnání se standardy v IRFC je jedním pigmentem azurit a druhým pravděpodobně indigo. Přítomnost dvou modrých pigmentů nám ukazuje na další možnost využití IRFC metody, jako prostředku pro rychlé mapování a počáteční identifikaci použitých pigmentů a barviv v průřezu celého díla, zároveň jí můžeme využít i pro přesnější lokalizaci měřicích či odběrových míst pro další analýzy, které nám poskytnou exaktnější výsledky.

Následnou kombinací optických, spektroskopických a zobrazovacích metod jsme potvrdili přítomné pigmenty a barviva v odebraných mikrovzorcích. V **modré** malbě byl potvrzen pigment azurit ve směsi s olovnatou bělobou. **Červený** pigment je minimum s ojedinělými částicemi olovnaté běloby. Olovnatá běloba v červené malbě je spíše sekundární zbytek z výroby minia. **Zelený** měďnatý pigment na základě morfologie jednotlivých částic spíše odpovídá malachitu a v **bordově** zbarvené malbě je užit organický lak. Vzhledem k přítomnosti fosforu by se mohlo jednat o barvivo živočišného původu. Pravděpodobně se jedná o kermes nebo košenilovou červeně vysrážené na kamenci. Ojediněle byl ve vzorku identifikován i síran vápenatý, který mohl plnit funkci plniva.

Všechny zmíněné poznatky o použitých pigmentech napomohly lepšímu porozumění dílu a jeho restaurování. Dokument byl velmi pečlivě restaurován in-situ. K opravě jednotlivých stran, vzhledem na rozpustnost barev, byla zvolena metoda doplňování ručním papírem a ne doléváním na klínu. Zároveň výsledky průzkumu posloužily pro nastavení podmínek uložení a pro lepší interpretaci díla. Zásadním byla

přesná identifikace pigmentů. Jejich druhová rozmanitost, morfologie částic a technologické užití v malbě koresponduje s technikami knižní malby 16. století [8]. Na základě těchto skutečností lze usuzovat, že by mohlo jít o jednu z nejstarších barevných úprav tohoto historicky významného kartografického díla a dává tak podnět k dalšímu historicky uměleckému zhodnocení.

Kurátorka sbírky Lyceální knihovny v Kežmarku tak díky průzkumu získala další informace o zámožnosti a dobovém vkusu předchozích majitelů dokumentu (stejný exemplář *Cosmographie* má ve svých sbírkách i SNK, ale není kolorovaný), což ztraktivnilo dílo pro badatele i návštěvníky samotné knihovny. Kompletní protokol o průzkumu je přiložen k dokumentaci o restaurování a je uložen společně s *Cosmographie*. Bude tak sloužit i pro budoucí restaurátorské či konzervátorské zásahy a preventivní péči.

6. Literatura

1. Oravec, P. Reštaurovanie *Cosmographie* od Sebastiana Münstera z roku 1548. In *Remeslo a kniha 2017, z konferencie: Remeslo a kniha*. 2018, ISBN 978-80-8149-082-8.
2. Infrared (IR) light. Pigments through the Ages. <http://www.webexhibits.org/pigments/intro/ir.html> (accessed Feb 28, 2018).
3. Paounov, A. *L'ultraviolet fausses couleurs : une méthode d'identification des pigments picturaux*, Saint-Denis: Ecole Nationale Supérieure Louis Lumière, 2009. školní práce.
4. Šefců, R.; Hricková, K.; Kmoníčková, M.; Antušková, V. In *Specializovaná databáze pigmentů a barviv* [online]; Národní galerie v Praze, 2017. http://www.ngprague.cz/userfiles/filemanager/files/specializovan%C3%A11_datab%C3%A1ze_pigment%C5%AF_a_barviv_90dpi.pdf (accessed Feb 28, 2018).
5. Eastaugh, N a i. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Oxon: Routledge, 2013. ISBN 978-0-7506-8980-9 Butterworth-Heinemann.
6. Feller, R. L. (ed) *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Volume 1. Washington : Oxford University Press, 1986. ISBN:0-89468-086-2.
7. Roy, A. (ed) *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Volume 2. Washington: Oxford University Press, 1993. ISBN 0-89468-189-9.
8. Mounier, A.; Daniel, F. Pigments & dyes in a collection of medieval illuminations (14th-16th century). In *Color research and application*, Volume 42, 2017, s. 807–822.

Interdisciplinarita v podmienkach Vojenského historického múzea v Piešťanoch

Interdisciplinarity in terms of Military historical museum in Piešťany

Mgr. Viera Jurková

Vojenský historický ústav Bratislava – Vojenské historické múzeum Piešťany,
Orviská cesta LDS – F-6, 921 01 Piešťany,
viera.jurkova@vhu.sk

Abstrakt: *Vojenské historické múzeum Piešťany ako súčasť Vojenského historického ústavu Bratislava je jediným celoštátnym špecializovaným múzeom zameraným na vojenské dejiny Slovenska. Cieľom príspevku je poukázať na obsahovú, materiálnu i rozmerovú rôznorodosť zbierkového fondu, ktorej sa musí prispôsobovať nielen personálna politika, ale aj riadenie všetkých múzejných odborných činností. Jedinečný charakter múzea, ktoré balansuje medzi vojenským a civilným sektorom, sa prejavuje najmä pri ošetrovaní, konzervovaní a renovácii vojenskej techniky. Príspevok mapuje a na konkrétnych príkladoch dokumentuje hlavné problémy a ich možné riešenia spojené s odbornou ochranou a ošetrovaním zbierkových predmetov v podmienkach múzea.*

Kľúčové slová: *múzeum, zbierkový predmet, zbierkový fond, konzervovanie, ošetrovanie,*

Abstract: *Military historical museum Piešťany, as a part of Institute of Military History Bratislava, is the only national specialized museum focused on military history of Slovakia. Aim of the report is to show contentual, material and dimensional heterogeneousness of the collection fund, to which must be adapted not only personal politics, but also administration of all the specialized museum activities. Unique character of the museum, which balances between military and civil sector, shows up in conservation and renovation of military technics. Report maps and in concrete examples documents main problems and their solutions connected with protection and curing of the collected items in the conditions of museum.*

Keywords: *museum, collection item, museum collection, conservation, treatment*

1. Úvod

Vojenské historické múzeum Piešťany (ďalej len „VHM Piešťany“) ako celoštátne špecializované múzeum je súčasťou Vojenského historického ústavu Bratislava (ďalej len „VHÚ Bratislava“), ktorý je právnickou osobou v zriaďovateľskej pôsobnosti Ministerstva obrany Slovenskej republiky (ďalej len “MO SR”). VHM Piešťany vykonáva

v oblasti vojenských dejín komplexnú múzejnú dokumentáciu, je vrcholnou zbierkotvornou, vedecko-výskumnou a kultúrno-vzdelávacou inštitúciou, tiež plní úlohu ústredného informačného, metodického, koordinačného a vzdelávacieho centra pre múzejnú činnosť v oblasti svojej špecializácie.(1) Vďaka tomuto postaveniu v systéme slovenských múzeí a svojmu miestu v organizačnom členení VHÚ Bratislava a následne v štruktúrach MO SR je VHM Piešťany jedinečné a špecifické. Častokrát sa natiska otázka: Je VHM vojenský útvar alebo múzeum?

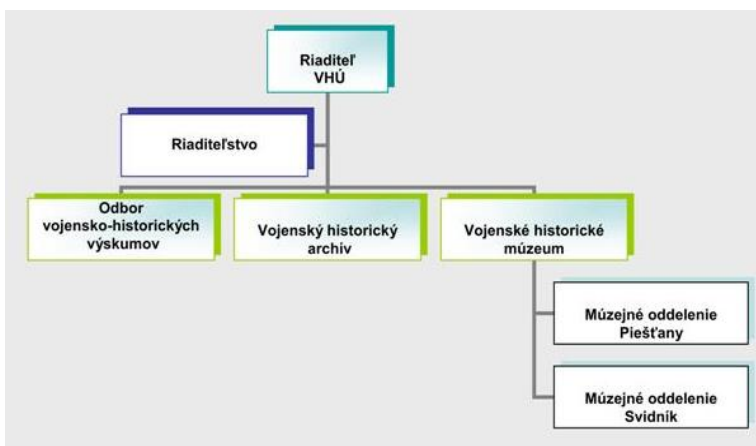
V tomto príspevku bude dôraz kladený práve na aspekt prelínania vojenského a civilného života, pričom na ilustráciu bude predstavená problematika jednej zo základných múzejných odborných činností – problematika ochrany zbierkového fondu a ošetrovania zbierkových predmetov – kde je táto interdisciplinarita najmarkantnejšia.

Predpoklady pre vznik vojenského múzea boli vytvorené rozdelením Československej federatívnej republiky pri delení federálnej armády, z ktorej neskôr vychádzalo aj delenie Vojenského historického ústavu Československej armády. Ku dňu 1. mája 1994 po rôznych reorganizáciách bol Rozkazom ministra obrany č. 27 zo dňa 26. apríla 1994 zriadený Vojenský historický ústav ako pracovisko vojensko-historického výskumu, archívneho a múzejného zriadenia rezortu MO SR so sídlom v posádkach Bratislava, Trnava, Trenčín, Svidník a Nové Mesto nad Váhom. (2) Zároveň do podriadenosti VHÚ bolo s účinnosťou od 31. augusta začlenené aj Vojenské múzeum Svidník, ktoré sa stalo jedným z oddelení Vojenského múzea Trenčín. (3) Vojenské múzeum v Trenčíne (súčasť VHÚ Bratislava) bolo zriadené ako štátne múzeum s odbornou špecializáciou na vojenské dejiny Slovenska a na Ministerstve kultúry SR bolo registrované v roku 1998 (4). Malo tri pracoviská, ktoré boli dislokované v Trenčíne, Novom Meste nad Váhom a vo Svidníku. V roku 2002 sa múzeum presťahovalo a zmenilo názov na Vojenské historické múzeum Piešťany. V súčasnosti je VHM Piešťany stále súčasťou VHÚ Bratislava a skladá sa z dvoch múzejných oddelení: Múzejné oddelenie Piešťany a Múzejné oddelenie Trenčín.

Múzejné oddelenie Piešťany (ďalej len „Mo Piešťany“) nadviazalo na činnosť pôvodného Múzejného oddelenia Trenčín. Prvá zbierkotvorná činnosť múzea siaha do roku 1993, kedy bola ťažká bojová technika dovezená do novovytvoreného depozitára v priestoroch Leteckých opravovní Trenčín. V týchto priestoroch pôsobila Skupina letectva, PVO a ťažkej bojovej techniky. Druhým pracoviskom bola tzv. Skupina chladných a palných ručných zbraní, ktorá bola dislokovaná v priestoroch posádky Nové mesto nad Váhom. Pôvodný plán výstavby priestorov Vojenského múzea v priestoroch LO v Trenčíne bol v roku 2000 definitívne zrušený, preto sa hľadala nová alternatíva umiestnenia múzea. Od roku 2002 prevzalo múzeum do správy kasárne SNP a časť letiska v posádke Piešťany po zrušenej 32. leteckej základni. V priebehu rokov 2002 – 2004 došlo k sťahovaniu oboch pracovísk do Piešťan, kde boli postupne budovy upravené na administratívne a depozitárne priestory. 25. septembra 2004 bola slávnostne otvorená stála expozícia „Výzbroj československej armády 1945 – 1992“. Expozícia sa rozkladá na letisku na ploche 41 290 m², depozitárne a administratívne miestnosti sa nachádzajú v 12 budovách a dvoch autoparkoch v kasárňach.

Múzejné oddelenie Svidník (ďalej len „Mo Svidník“) nadviazalo na činnosť Dukelského múzea, ktoré vzniklo v roku 1965 a slávnostne bolo otvorené 4. októbra

1969 pri príležitosti 25. výročia bojov o Dukliansky priesmyk. Odborní pracovníci oddelenia sa venujú dokumentovaniu vojenských dejín Slovenska pred a počas 1. svetovej vojny, medzivojnového obdobia a obdobia 2. svetovej vojny vo Východných Karpatoch s dôrazom na priebeh Karpatsko-duklianskej operácie a oslobodzovanie územia Slovenska v rokoch 1944 – 1945. V budove múzea vo Svidníku sú v súčasnosti umiestnené administratívne priestory, depozitáre a Centrálna expozícia „Vojenské dejiny Slovenska 1914 – 1945“, ktorá sa rozkladá na ploche 683 m². Pri budove múzea je umiestnená aj vonkajšia expozícia „Park bojovej družby“, k múzeu tiež prislúcha expozícia v prírode „Duklianske bojisko“ - národná kultúrna pamiatka, ktorá v sebe zahŕňa 16 pamiatkových objektov, medzi nimi Pamätník sovietskej armády s vojnovým cintorínom, Pamätník československých vojakov s vojnovým cintorínom a veľkorozmerné predmety na podstavcoch umiestnené od rázcestia Kapišová až po hraničný prechod. VHÚ tiež spravuje Vyhliadkovú vežu na Dukle. (3,5)



Obr. 1: Organizačné členenie VHÚ Bratislava.

V súčasnosti je činnosť oboch múzejných oddelení koordinovaná a pravidlá pre vykonávanie základných odborných múzejných činností sú zjednotené. Napriek tomu treba podotknúť, že obe „múzeá“ vznikali a vyvíjali sa samostatne, čo chtiac – nechtiac vytvára rozdielne podmienky a každé z oddelení sa musí so svojím „dedičstvom minulosti“ vysporiadať po svojom.

V súlade so Zriaďovacou listinou č. MK: 2156/98-400 zo dňa 28. septembra 1998 a so Zákonom č. 206/2009 o múzeách a galériách v platnom znení (1) plní VHM Piešťany (ako organizačná zložka VHÚ Bratislava) aj koordinačné a metodické funkcie v oblasti svojej špecializácie. Hlavnými úlohami VHM Piešťany sú:

- Akvizičná činnosť v oblasti vojenských dejín Slovenska
- Odborná evidencia zbierkových predmetov
- Všetstranná ochrana a bezpečnosť budov a priestorov, kde sú zbierkové predmety uložené

- Odborná ochrana a uloženie zbierkových predmetov
- Kategorizácia zbierkových predmetov
- Revízia zbierkového fondu
- Poskytovanie údajov do Centrálnej evidencie zbierkových predmetov
- Využívanie a sprístupňovanie zbierkových predmetov formou stálych expozícií, dlhodobých, krátkodobých a putovných výstav, publikačnej činnosti, kultúrno-vzdelávacích aktivít a vedecko-výskumnej činnosti.

2. Zbierkový fond VHM Piešťany

VHM Piešťany vykonáva vrcholnú zbierkotvornú činnosť v oblasti dejín vojenstva a vojenských dejín Slovenska. Špecifický charakter zbierkového fondu nie je daný len samotným poslaním múzea či jeho postavením v spoločnosti, ale aj jeho históriou a jeho akvizičnou politikou.

Zbierkový fond je začlenený pod odbor História, spoločenské vedy a obsahuje 19 462 zbierkových predmetov (stav k 31.12.2017), z toho Mo Piešťany spravuje 8 899 zbierkových predmetov, Mo Svidník 10 563 zbierkových predmetov.(6) Od roku 2006 je zbierkový fond rozdelený do 22 zbierok, ktorý zohľadňuje najmä druh a typ predmetu.(5) Princíp delenia zbierkového fondu vychádzal zo snahy prepojenia vojenského a civilného, resp. múzejného členenia. Kvôli možnostiam jednoduchšej manipulácie, katalogizácie a aj uloženia zbierkových predmetov sa nemohlo aplikovať členenie podľa druhu vojsk. Pri zatriedovaní zbierkového predmetu do zbierok sa v prvom rade určuje, či ide o zbraň (typ, kaliber), v opačnom prípade je rozhodujúci u techniky podvozok. Samostatnú zbierku tvorí Letecká technika a Technika PVO, ostatné predmety sú začlenené podľa logickej príslušnosti do ostatných zbierok.

Obsahová štruktúra zbierkového fondu sa v jednotlivých múzejných oddeleniach líši. Tieto rozdiely spôsobili viaceré faktory, predovšetkým tematické zameranie jednotlivých múzejných oddelení. Kým Mo Svidník sa zameriava na mapovanie vojenských udalostí prvej polovice 20. storočia spojených s regiónom, predovšetkým s Karpatsko-duklianskou operáciou, Mo Piešťany sa pri svojej činnosti zameriava na skúmanie vojenských dejín druhej polovice 20. storočia, s dôrazom na činnosť Československej ľudovej armády.

Akvizičná činnosť Mo Svidník je spätá a nadväzuje na činnosť bývalého Dukelského múzea, ktorá siaha do šesťdesiatych rokov minulého storočia. Prvé nadobúdacie doklady pochádzajú z rokov 1965 – 1966, prvá kniha prírastkov sa začala písať v roku 1967. Prevažná väčšina zbierkových predmetov bola získaná kúpou, pričom veľké percento zbierkových predmetov pochádza priamo z regiónu, v ktorom boje prebiehali. Zbierkotvorná činnosť Mo Piešťany siaha do deväťdesiatych rokov minulého storočia. Prvé knihy prírastkov sa síce začali písať v roku 1996, prvé nadobúdacie doklady však pochádzajú z rokov 1993 – 1994, kedy dochádzalo k deleniu majetku VHÚ Praha. Väčšina zbierkových predmetov sa do múzea dostala prevodom správy hnutelného majetku, a to najmä získaním vojenskej techniky, zbraní a výstrojných súčiastok. Súčasná akvizičná politika sa tak zameriava aj na doplňovanie kolekcii a typových radov.(5)

Tab. 1: Delenie zbierkového fondu VHM Piešťany.

Zbierka I – Chladné zbrane (bodáky, tesáky dýky, kordíky, meče, šable, kordy, paloše, jatagany, kindžaly, kuše, cepy, halapartne, šípy, ...)
Zbierka II – Pištole a revolvery (pištole, signálne pištole, revolvery...)
Zbierka III – Pušky a karabíny (pušky, karabíny, protitankové pušky, vzduchovky, malorážky, pancierovky, vetromerné pušky...)
Zbierka IV – Automatické zbrane (samopaly, guľomety, granátomety, letecké guľomety...)
Zbierka V – Delostrelecký materiál (kanóny, húfnice, tarasnice, BzK, letecké kanóny, mínomety, raketomety...)
Zbierka VI – Tanky a obrnená technika (všetky tanky, obrnené transportéry pasové aj kolesové, BRDM, BVP.....)
Zbierka VII – Letecká technika (letúne, vrtuľníky, vetrone, balóny, vzducholode...)
Zbierka VIII – Technika PVO (systémy PVO, odpaľovacie zariadenia, lokátory ako celky...)
Zbierka IX – Strelivo a náloživo (náboje, nábojnice, míny, strely, bomby, rakety, granátomety, nálože, šrapnely, ručné granáty...)
Zbierka X – Spojovací materiál (rádiostanice, rádiod prijímače, vysielачky, ďalekopisy telefónne aparáty, telegrafné zariadenia, všetko čo súvisí so spojovacou technikou...),
Zbierka XI – Chemický materiál (ochranné masky a filtre, dozimetre, chemické pláštienky, odmorovacie prístroje a zariadenia, vzorkovnice bojových chemických látok...)
Zbierka XII – Ženijný materiál (mínohľadačky, odmínovacie, trhacie súpravy, potápačské súpravy, člny, poľné lopatky, vyrážacie trne, bodce...)
Zbierka XIII - Automobilová technika (automobily, motocykle)
Zbierka XIV – Výstrojný materiál (rovnošaty, doplnky k rovnošatám, obuv, čiapky, prilby ...)
Zbierka XV – Rady, vyznamenania a medaily (rady, vyznamenania, medaily, odznaky, plakety, rozlišovacie znaky, udeľovacie dekréty...)
Zbierka XVI – Bojové zástavy, štandardy, vlajky (kmeňové knihy, stuhy, radové knižky, dekréty)
Zbierka XVII – Obrazy a plastiky (obrazy a plastiky ako umelecké diela, busty, súsošia...)
Zbierka XVIII – Proviantný materiál (poľné kuchyne, riady, príbory, obedáre...)
Zbierka XIX – Rôzny múzejný materiál (bankovky, mince, platidlá, mapy, filmy, pravítka, sumky, čistiace potreby na zbrane, zásobníky - všetko čo je samostatne...)
Zbierka XX – Optický materiál (rôzne zameriavače, ďalekohľady, fotoaparáty...)
Zbierka XXI – Zdravotnícky materiál (nosítka, obväzový materiál, lekárske náčinie, atď)
Zbierka XXII – Písomnosti (dokumenty, knihy, predpisy, časopisy, listy,...)

Diverzitu v zbierkovom fonde medzi oboma múzejnými oddeleniami možno vnímať aj v inom kontexte, ktorý má obzvlášť veľký vplyv na vykonávanie ďalších múzejných odborných činností. Rozmernosť zbierkových predmetov je významným faktorom

predovšetkým pri možnostiach a spôsobe ochrany zbierkových predmetov. Keďže veľká časť predmetov v Mo Svidník pochádza zo zberov a nálezov, prevažujú tu ma-lorozmerné predmety. Mo Piešťany má vo svojich zbierkach veľké množstvo veľko-rozmernej techniky, ktorá so sebou prináša množstvo špecifik a problémov.

Tab. 2: Počty zbierkových predmetov v zbierkach VHM Piešťany k 31.12.2017. (6)

ZBIERKA	Mo Svidník	Mo Piešťany	Spolu
Chladné zbrane	164	226	390
Pištoly a revolvery	176	315	491
Pušky a karabíny	266	391	657
Automatické zbrane	677	749	1426
Delostrelecký materiál	43	165	208
Tanky a obrnená technika	33	152	185
Letecká technika	22	146	168
Technika PVO	0	21	21
Strelivo a náloživo	2219	632	2851
Spojovací materiál	41	201	242
Chemický materiál	125	181	306
Ženijný materiál	62	74	136
Automobilová technika	6	264	270
Výstrojný materiál	1529	2346	3875
Rady, vyznamenania a medaily	670	1632	2302
Bojové zástavy, štandardy, vlajky	22	114	136
Obrazy a plastiky	48	27	75
Proviantský materiál	247	54	301
Rôzny múzejný materiál	831	388	1219
Optický materiál	40	379	419
Zdravotnícky materiál	42	171	213
Písomnosti	3300	271	3571
Celkový počet zbierkových predmetov	10563	8899	19462

Okrem zbierkového fondu buduje od roku 2018 VHM Piešťany aj Pomocný fond a Fond materiálu na ďalšie využitie. Potrebu vzniku týchto „pracovných“ fondov

vyvolalo množstvo materiálu, ktorý bol získaný rôznymi spôsobmi počas existencie múzea. Ide predovšetkým o materiál po zrušených vojenských útvaroch a zariadeniach Armády SR. Pomocný fond VHM Piešťany tvoria predmety, ktoré dokumentujú dejiny vojenstva a vojenské dejiny Slovenska od najstarších čias po súčasnosť, ale nie sú zbierkovými predmetmi. Ide o predmety a predmety kultúrnej hodnoty ako multiplikáty, fotografie a negatívy, diapozitívy, učebné pomôcky, makety, modely, výstavy, hudobné a filmové nosiče, dekoračné a propagačné predmety a pod. viažuce sa k ozbrojeným silám a dejinám vojenstva. Fond materiálu na ďalšie využitie tvoria predmety, ktoré slúžia na doplnenie zbierkových predmetov alebo predmety na prezentačné a propagačné účely, príp. aj predmety kultúrnej hodnoty, z ktorých sú min. 3 ks zaevidované v Knihe prírastkov a min. 20 ks zaevidovaných v Pomocnom fonde. (7)

3. Odborná ochrana a ošetrovanie zbierkových predmetov

V zmysle súčasnej platnej múzejnej legislatívy vykonáva VHM Piešťany aj odbornú ochranu zbierkových predmetov – systematickú činnosť, ktorej cieľom je zachovať vedeckú, historickú, kultúrnu a umeleckú hodnotu zbierkových predmetov zastavením alebo spomalením prirodzených procesov ich degradácie.(1) K činnostiam spojených s ochranou zbierkových predmetov zaraďujeme najmä:

- odborné uloženie zbierkových predmetov v depozitároch
- odborné ošetrovanie zbierkových predmetov formou základného ošetrovania, očistenia, konzervovania, reštaurovania a preparovania (v príp. prírodovedných zbierok)
- ochrana zbierkových predmetov pred krádežami, odcudzením, nelegálnym obchodovaním, poškodením, vrátane protipožiarnej ochrany.(8)

3.1. Odborné uloženie zbierkových predmetov

Hlavným cieľom odborného uloženia zbierkových predmetov v depozitároch je minimalizovať negatívne vplyvy vonkajšieho prostredia na stav zbierkových predmetov, a tak spomaliť priebeh „starnutia“ a deštrukcie predmetov, ktorá je spôsobená prirodzenými fyzikálno-chemickými a biologickými procesmi. Dodržiavanie podmienok, zásad a princípov pri ukladaní zbierkových predmetov následne znižuje náklady na odborné ošetrovanie.(8)

Nosným dokumentom, ktorý upravuje spôsob uloženia zbierkových predmetov vo VHM Piešťany – VHÚ Bratislava je Depozitárny režim VHM Piešťany. Tento interný predpis určuje spôsob uloženia zbierkových predmetov, vedenia dokumentácie, pravidiel pre ukladanie zbierkových predmetov s dôrazom na ich ochranu, tiež upravujú princíp správy depozitárov, premiestňovanie a pohyb zbierkových predmetov, možnosti vstupu do depozitárov a kľúčový režim.

VHM Piešťany má k dispozícii desať depozitárov, ktoré pozostávajú z jednotlivých stavieb, stavieb s odstavňými plochami a samostatných odstavňých plôch ohradených aj neohradených, rozmiestnených v časti areálu VHM na letisku v Piešťanoch a v bývalých kasárňach SNP na Orviskej ceste v Piešťanoch. Ďalšie štyri depozitáre sú umiestnené v hlavnej budove VHM Piešťany – Mo Svidník.

EXPOZÍCIA LETISKO

Depozitár „Ženíjný dvor“

KASÁRNE SNP PIEŠŤANY

Depozitár -1 Budova č. 48

- Sektor „A“ Prízemie
- Sektor „B“ 1. Poschodie
- Sektor „C“ 3. Poschodie

Depozitár - 2 Autopark č. I

- Sektor „A“ Budova č. 14
- Sektor „B“ Prístrešky
- Sektor „C“ Budova č. 18
- Sektor „D“ Parkovacia plocha vedľa budovy č. 18
- Sektor „E“ Parkovacia plocha pred budovou č. 18
- Sektor „F“ Parkovacia plocha pred budovou č. 14

Depozitár - 3 Autopark č. II

- Sektor „A“ Budova č. 56. 1. brána
- Sektor „B“ Budova č. 56. 2. a 3. brána
- Sektor „C“ Parkovacia plocha okolo budovy č. 56

Depozitár - 4 Budova č. 12

Depozitár - 5 Budova č. 13

Depozitár - 6 Budova č. 28

- Sektor „A“ Prízemie prvá časť
- Sektor „B“ Prízemie druhá časť
- Sektor „C“ Prvé poschodie

Depozitár - 7 Budova č. 37

- Sektor „A“
- Sektor „B“
- Sektor „C“
- Sektor „D“
- Sektor „E“
- Sektor „F“

Depozitár - 8 - neohradená odstavná plocha pred budovou č. 12 a 13

- Sektor „A“ neohradená parkovacia plocha „pravá strana“
- Sektor „B“ neohradená parkovacia plocha „ľavá strana“

Depozitár - 9 - neohradená parkovacia plocha pred budovou č. 48

SVIDNÍK

Depozitár 1|

Depozitár 2

Depozitár 3

Depozitár 4

Obr. 2: Rozdelenie depozitárov vo VHM Piešťany.

Priestory depozitárov spĺňajú základné podmienky, miestnosti sú nepriechodné, podľa možnosti zatemnené, suché a vetrateľné. Horšie podmienky poskytujú vonkajšie depozitáre, kde sú umiestňované veľkorozmerné predmety, ktoré tak nie sú chránené pred poveternostnými a klimatickými vplyvmi. Depozitáre sú však chránené kamerovým systémom, objekt kasární a letiska je navyše fyzicky strážený. Súčasťou Depozitárneho režimu je aj dômyselne vypracovaný kľúčový režim. (9)

Ukladanie zbierkových predmetov do depozitárov by sa malo riadiť základným muzeologickým princípom, t.j. ukladanie podľa materiálových skupín.(8) Vzhľadom na zloženie zbierkového fondu VHM Piešťany a na jeho rozdelenie, múzeum tento princíp z veľkej časti spĺňa. Zbierkové predmety sú v depozitároch umiestnené podľa príslušnosti k zbierke. Horšie je to s depozitármi vo Svidníku, kde rovnaké členenie aplikovať z dôvodu nedostatku depozitárov nie je možné. Zbierky sú tak uložené podľa príbuznosti materiálových skupín.

3.2. Odborné ošetrovanie zbierkových predmetov

Múzeá sú povinné v rámci odbornej ochrany zbierkových predmetov zabezpečiť aj priebežné a systematické ošetrovanie zbierkového fondu, bez ohľadu na ich využitie. Pod odborným ošetrovaním je v zmysle legislatívy chápané (v podmienkach VHM Piešťany) jeho konzervovanie a reštaurovanie. (1) Cieľom odborného ošetrovania je zachovať jestvujúci stav a zabrániť ďalšej deštrukcii zbierkového predmetu. Pri reštaurovaní zbierkového predmetu je miera zásahov konzervátora a reštaurátora väčšia a je spojená s úsilím odborníkov doviest' stav zbierkového predmetu do podoby jeho vzniku a aktívneho využívania. Zásahy konzervátorov a reštaurátorov tak zhodnocujú zbierkový predmet, zvyšujú jeho hodnotu a to najmä tým, že mu predlžujú život a životnosť. (8)

V súčasnosti sa VHM Piešťany riadi pri ošetrovaní zbierkových predmetov súčasnou legislatívou, ktorú v dohľadnej dobe rozšíri aj interná smernica o odbornej ochrane a odbornom ošetrovaní zbierkových predmetov. Na výkon odborného ošetrovania majú konzervátori VHM Piešťany k dispozícii 4 dielne, ktoré sú však nevyhovujúce. Tri dielne sa nachádzajú v Piešťanoch, jedna vo Svidníku. Dve dielne sú určené na ošetrovanie veľkorozmernej techniky, dve dielne sú určené na ošetrovanie malorozmerných predmetov – predovšetkým tých z kovu.

Základným predpokladom pre profesionálne ošetrovanie zbierkových predmetov je aj dostatok kvalifikovaných konzervátorov. VHM Piešťany dlhodobo upozorňuje svojho zriaďovateľa, že v otázkach personálnej politiky je dlhodobo poddimenzovaný. Pre obe múzejné oddelenia má múzeum k dispozícii len štyroch konzervátorov, ktorí sú tak nútení pracovať s viacerými materiálovými skupinami. I keď v porovnaní s inými i múzeami a vzhľadom na veľkosť zbierkového fondu by sa toto číslo nemuselo zdať alarmujúce, v tomto hodnotení treba brať do úvahy najmä obsahovú štruktúru fondu. V zbierkovom fonde sa nachádza viac ako 800 ks veľkorozmernej techniky, ktorá je uložená prevažne v nekrýtych depozitároch, príp. je vypožičaná a umiestnená na podstavcoch v exteriéri. Je preto dôležité dodať, že nie je konzervácia ako konzervácia, hlavne ak sa prihliada na veľkosť, obsah a možnosti manipulácie so zbierkovým predmetom.

V rokoch 2015 – 2017 prebehla vo VHM Piešťany dôkladná a rozsiahla odborná revízia zbierkového fondu. Jednotlivé revízne komisie vo svojich zápisoch zhodnotili, že u malorozmerných predmetov uložených v depozitároch, nedošlo k výraznému znehodnoteniu zbierkových predmetov. Ich fyzický stav sa vďaka relatívne vhodným podmienkam v depozitároch podarilo zachovať, u niektorých predmetov bola skonštatovaná korózia kovových a poškodenie gumových častí, príp. povrchových náterov. (10)

Veľkým problémom je ale stav veľkorozmernej techniky. Vzhľadom na nedostatok krytých priestorov sú tieto zbierkové predmety vystavované vplyvu počasia a prírodných podmienkam. Aj keď kovové materiály, z ktorých je technika vyrobená, sú veľmi odolné a v podstate boli prispôsobené používaniu vo vonkajších podmienkach, horšie tieto podmienky zvládajú pneumatiky, ktoré tvoria samostatnú kategóriu v problematike konzervovania. Únava materiálu v spojení s nadmerným tlakom spôsobujú, že 95 % z celkového počtu lietadiel a automobilov má popraskané a zvetrané pneumatiky, niektoré nie je možné ani nahustiť z dôvodu defektu alebo utrhnutého ventilu. V snahe zvýšiť kvalitu uloženia týchto zbierkových predmetov (predovšetkým

automobilov) sa využívajú podporné statívy, často aspoň v rámci rôznych provizórnych možností. (11)

K rapídneho zhoršeniu stavu dochádza aj u pásovej, delostreleckej techniky a techniky protivzdušnej obrany. Výhodou je kvalita a hrúbka materiálu, poškodenie sa týka prevažne poškodených náterov, v korózii vonkajších a vnútorných častí, vodnom kondenzáte v interiéri, úniku prevádzkových kvapalín a pod. (10)

Špecifickým problémom v súvislosti s ochranou zbierkových predmetov je zbierka Leteckej techniky. Nadmerná vlhkosť a zmeny vonkajšej teploty majú najväčší degeneračný vplyv na letecké konštrukcie. Jednou z výhod je, že v zbierkach VHM Piešťany sa nachádzajú prevažne lietadlá z druhej polovice 20. storočia, ktorých letecké konštrukcie sú vyrobené z hliníka a jeho zliatin a niektoré oceľové súčasti sú z vysoko legovanej ocele. Tieto materiály majú voči korozívnemu prostrediu podstatne väčšiu odolnosť než klasické oceľové konštrukcie. Dôležité a účelné je však zamedziť priamemu slnečnému žiareniu, ktoré má silný degeneračný vplyv na drevené, gumené a iné organické materiály. Obzvlášť citlivé, najmä na ultrafialové žiarenie, sú pilotné priestory lietadiel. Priame slnečné svetlo má vysoký degradačný účinok najmä na prekryty pilotných priestorov a ochranné sklá kabín, ktoré sú vyrobené z polymetylmetakrylátu (plexiskla), ktoré prepúšťa infračervené a pohlcuje UV žiarenie. Staršie typy plexiskla tak menia svoju farbu na žltasto, vplyvom žiarenia dochádza aj k prnutiu materiálu a vzniku mikrotrhlín. Priame slnko tiež veľmi nepriaznivo vplyva na prístrojové vybavenie, kožené materiály a opticko-elektronické vybavenie lietadiel. (12) Tejto deštrukcii sa snaží VHM predísť „zaplachtením“, teda použitím ochranného povlaku prekrytov kabín (aj za cenu zníženej estetickosti lietadiel vystavených v expozícii).

Od horeuvedených skutočností sa preto odvíja aj personálna politika VHÚ Bratislava – potreba technicky zdatných konzervátorov (najmä výsluhových vojakov – technikov, špecialistov) prevyšuje dopyt po reštaurátoroch – múzejníkoch. Snahou VHM, aj vzhľadom na poddimenzovanosť, je teda obsadzovať konzervátorské pozície odborníkmi s dlhoročnou praxou či už pri technickej obsluhu leteckej alebo pozemnej techniky. Významným faktorom je aj osobná zainteresovanosť a záujem konzervátorov, ich osobné, často aj mimopracovné vzdelávanie, ktorým vo vysokej miere prispievajú k odbornosti vykonávaných konzervácií. VHM Piešťany sa teda vzhľadom na svoje personálne možnosti, zameriava predovšetkým na základné ošetrovanie zbierkových predmetov, ku konzerváciám (svojpomocne) dochádza len sporadicky. Vzhľadom na rozloženie zbierok, sa konzervátori v Mo Svidník orientujú prevažne na ošetrovanie malorozmerných predmetov (najmä kovových), konzervátori v Mo Piešťany prevažne na ošetrovanie veľkorozmernej techniky. Nedostatok konzervátorov sa snaží VHM Piešťany suplovať rôznymi inými cestami, ktoré budú podrobnejšie rozpracované v nasledujúcej kapitole. Dôležitým sa pri ošetrovaní zbierkových predmetov javí aj ochota a odbornosť správcov jednotlivých zbierok, predovšetkým zbierok zbraní, ktorí sú spôsobilí (aj z pohľadu súčasnej legislatívy) a aj vykonávajú základné ošetrovanie zbierkových predmetov pri prezentačných a výstavných aktivitách múzea. Z uvedených dôvodov VHM Piešťany využíva pri konzervovaní textilu, papiera a dreva externé subjekty, v poslednom období predovšetkým Digitalizačné centrum Múzea SNP v Banskej Bystrici.

Konzervátori sa podieľajú na všetkých činnostiach múzea, ktoré sa týkajú ochrany zbierkových predmetov. Pri svojej činnosti sa riadia predovšetkým postupmi, ktorými sú výskum prameňov, ich analýza a interpretácia. Pri vojenskej technike je táto vedecká činnosť v mnohých oblastiach zjednodušená. Obzvlášť pri vojenskej technike z druhej polovice 20. storočia sovietskej alebo československej proveniencie, ktorá bola zavedená do výzbroje ČSLA a je predmetom záujmu Mo Piešťany, je pramenná báza prístupná vo forme nielen dobových fotografií, snímokov, inštruktážnych videí, ale aj vo forme tzv. vojenských predpisov. Tieto špeciálne predpisy sa okrem iného, venujú aj uskladneniu, ošetrovaniu a konzervácii techniky, takisto aj špeciálnemu náteru – kamufláži. Kamufláž ako špecifický prvok ochranného zafarbenia vojenskej techniky sa líši v závislosti od rôznych faktorov (miesto výroby, miesto používania, doba používania a pod.), ktoré musia konzervátori pri konzervácii brať do úvahy.

Za istú výhodu možno považovať aj vek zbierkových predmetov: keďže väčšina techniky bola vyradená z výzbroje OS SR len nedávno (alebo je ešte stále vo výzbroji), zachovalo sa ešte dostatok náhradných dielov, tiež rôzneho špeciálneho náradia a v neposlednom rade, pamätníkov – vyškolených technikov.

3.3. Odborná ochrana zbierkových predmetov pri ich sprístupňovaní

VHM Piešťany sprístupňuje zbierkové predmety formou stálych expozícií „Výzbroj československej armády v rokoch 1945 – 1992 v Piešťanoch“ a „Vojenské dejiny Slovenska 1914 – 1945“ vo Svidníku“, tiež v expozícií na Vyhladkovej veži na Dukle.



Obr. 3: Prezentačná činnosť VHM Piešťany.

Zbierkové predmety, ktoré sú vystavené v stálych expozíciách, sú chránené kamerovým systémom a bezpečnosť je zabezpečená aj formou fyzickej ochrany objektov. V rámci prezentačných aktivít sprístupňuje VHM Piešťany zbierkové predmety aj formou krátkodobých výstav či v rámci rôznych prezentačných aktivít. Tieto predmety sú v priamej starostlivosti odborného zamestnanca, ktorý predmety prevzal z depozitára a po celý čas ich vystavenia dbá o to, aby nedošlo k ich poškodeniu, znehodnoteniu alebo krádeži.

Istým špecifickým druhom prezentácie zbierkových predmetov je ich vypožičanie či prenájom na účely prezentačných aktivít vo vojenských útvaroch, v inštitúciách v zriaďovateľskej pôsobnosti štátu alebo aj v rámci súkromných múzeí budovaných občianskymi združeniami. Tento druh prezentácie so sebou prináša mnohé úskalia, o to viac, že ide o viac ako 450 zbierkových predmetov (prevažne veľkorozmernej techniky). Čo treba v tomto kontexte podotknúť je, že najrozsiahlejšia spolupráca vo veciach výpožičiek nie je paradoxne s múzeami, vynímajúc Slovenské technické múzeum v Košiciach – Letecké múzeum, ale najmä s OS SR. Vypožičané zbierkové predmety dotvárajú výstavy v Sieňach cti a tradícií jednotlivých vojenských útvarov. VHM Piešťany je dokonca často prizývané k ich tvorbe alebo reinštaláciám. Vo väčšine areálov súčasných vojenských útvarov sa na podstavcoch vyníma vojenská technika, ktorá rovnako patrí do zbierok VHM Piešťany, čím odkazuje na históriu daného útvaru a jeho výzbroj.



Obr. 4: Zbierkové predmety vypožičané v Sieňach cti a tradícií vojenských útvarov.

Za podobným účelom je zo zbierok VHM Piešťany vypožičaná aj technika, ktorá je vystavená v areáli napr. Leteckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach alebo

Akadémie Ozbrojených síl gen. M. R. Štefánika v Liptovskom Mikuláši. Tieto predmety dotvárajú „genia locci“ týchto miest s odkazom na históriu zbierkových predmetov, ktoré sú priamo späté s týmito miestami. Okrem toho mnohé z vypožičaných zbierkových predmetov slúžia aj ako výukové pomôcky.



Obr. 5: Lietadlo L-39 v areáli Leteckej fakulty TU Košice.

Najpálčivejším problémom, spojeným s ochranou vypožičaných zbierkových predmetov, predstavuje technika, ktorá je súčasťou pamätníkov v obciach a mestách na Slovensku. Aj napriek sprísneným podmienkam, častejším kontrolám, drastickým zákrokom (zavarenie pokloпов a pod.) stále dochádza k ich poškodzovaniu najmä vandalizmom, ale aj vplyvom počasia. Najmä v minulosti dochádzalo k ošetrovaniu techniky len sporadicky a často veľmi neodborne. V súčasnosti sa situácia výrazne zmenila k lepšiemu, VHM sprísnilo podmienky výpožičiek a trvá aj na odbornom dohľade zamestnanca VHM pri konzervácii predmetov. Obzvlášť kritický stav je badateľný pri predmetoch, ktoré boli vypožičané obciam ako pamiatka na vojnové udalosti ešte počas minulého režimu, napr. tanky v Údolí smrti a pod. Obce nemali a ani nemajú personálne, materiálne ani finančné možnosti na dôslednú ochranu a ošetrovanie predmetov, napriek tomu si spoločenská situácia vyžaduje, aby tam pamätníky zostali. Našťastie treba dodať, že starostovia dotknutých obcí v poslednom období vynakladajú čoraz viac úsilia na získanie finančných prostriedkov a pri zveľaďovaní pamätníkov využívajú aj aktívnych pracovníkov.



Obr. 6: Zbierkové predmety ako súčasť pamätníkov.

4. Ošetrovanie zbierkových predmetov

Aj napriek malému počtu odborných zamestnancov na pozícii konzervátor sa za rok 2017 podarilo VHM Piešťany ošetriť 1648 zbierkových predmetov, pričom vo Svidníku to bolo 864 a v Piešťanoch 784 zbierkových predmetov. Okrem toho došlo k rozsiahlej konzervácii na 9 kusoch techniky a k reštaurovaniu 1 zbierkového predmetu. V rámci základného ošetrovania bolo vykonané dofúkanie kolies, očistenie od nečistôt (prevažne u predmetov vystavených v expozícii) a ošetrovanie povrchových náterov karosérií na pásovej a kolesovej technike, k odmasteniu znečistených plôch a nakonzervovanie konzervačným olejom.(10)

Vzhľadom na vyťaženosť konzervátorov možno za malý zázrak považovať každé svojpomocné reštaurovanie či rozsiahlejšiu konzerváciu zbierkového predmetu. Za minulý rok treba vyzdvihnúť najmä reštaurovanie ľahkého obrneného transportéra BRDM-1, ktorý bol vyrobený v roku 1958 v meste Gorsk v ZSSR a začiatkom šesťdesiatych rokov bol zavedený do výzbroje ČSLA. Tento zbierkový predmet VHÚ Bratislava predloží aj ako návrh na nomináciu na Výročnú cenu časopisu Pamiatky a múzea za rok 2017 v kategórii reštaurovanie.



Obr. 7: Konzervovanie BRDM-1.

Reštaurovanie predmetu prebiehalo v období od 4. októbra 2017 do 24. novembra 2017 v priestoroch VHM v Piešťanoch. Cieľom bolo dosiahnuť maximálnu originalitu vonkajšieho výzoru vozidla, najmä preto, že ide o posledný zachovaný kus tohto druhu výzbroje na Slovensku. Samotnému reštaurovaniu predchádzal výskum, v rámci ktorého bolo cieľom získať obrazovú a technickú dokumentáciu, čo malo tvoriť základ pre celkové reštaurovanie vozidla. Osobným zanietením konzervátorov sa podarilo VHM Piešťany nadviazať spoluprácu s Ministerstvom obrany Ruskej federácie, čím získali konzervátori cenné podklady k ďalšej práci.

Vozidlo bolo silne poškodené vplyvom predošlého používania a mechanického opotrebenia. Karoséria bola v oblasti oboch podblatníkov prednej nápravy silne zdeformovaná, rovnako aj vlnolam v prednej časti vozidla. Povrch vozidla bol z 90 % skorodovaný, pneumatiky popraskané a podhustené, interiér vozidla bol silne znečistený. (13) V súlade s pravidlami a postupmi pre ošetrovanie vojenskej techniky (14) bolo vozidlo najprv umyté a očistené od hrubých nečistôt, následne boli obrúsené skorodované časti a starý náter pomocou uhlovej brúsky kotúčmi rôznej zrnitosti a odstránené boli aj privarené kovové časti nepatriace na techniku. Nerovnosti boli následne prekryté karosárskym tmelom. Silne skorodované súčasti podblatníkov prednej nápravy boli nahradené novými súčastami. Následne bol vykonaný konzervačný nástrek gumoasfaltom. Karoséria vozidla bola odmastená a zbavená nečistôt, potom nasledoval nástrek základnej šedej farby. Po jemnom prebrúsení pomocou brúsneho papiera bola karoséria odmastená technickým benzínom a nastriekaná zelenou vojenskou farbou ruského typu. Karoséria vozidla bola opatrená pôvodným bielym vežovým číslom 166, bolo sfunkčnené riadenie prednej nápravy a vlnolam. Poškodené priehľady vodiča a veliteľa posádky boli odstránené a nahradené plexisklom, pneumatiky boli ošetrené silikónovými prípravkami. (13)

Konzervátori vo Svidníku sa zameriavali na konzervovanie a ošetrovanie malorozmerných zbierkových predmetov, pričom išlo prevažne o základné ošetrovanie zbraní a konzervovanie nábojníc. Príkladom je konzervovanie vojenského nemeckého lampáša vzor 1936 a delostreleckej nemeckej nábojnice kal. 105 mm. Predmety sú mosadzné a boli do zbierok múzea darované v nálezovom stave. Mosadzné povrchy boli silne zoxidované, na lampáši chýbalo predné sklo. Keďže išlo o dva rozdielne predmety, hoci z rovnakého materiálu, konzervátori zvolili aj rozdielne prístupy. Z nábojnice bola korózia odstránená manuálne a to za pomoci uhlovej brúsky s drôteným kotúčom a následne brúsnym papierom. (15) Lampáš bol ošetrený chemicky za pomoci kyseliny fosforečnej a roztokom kryštalickej sódy, drevené súčasti boli ošetrené prípravkom na drevo. (16)



Obr. 8: Malorozmerné zbierkové predmetov pred a po konzervácii.

Vzhľadom na nedostatok odborných zamestnancov na pozícii konzervátor je VHM Piešťany nútené hľadať aj iné spôsoby ošetrovania zbierkových predmetov. Okrem konzervovania zbierkových predmetov službami - externými subjektami, využíva pri ošetrovaní zbierok mnohé ďalšie možnosti, vďaka ktorým je technika ošetrovaná odborne a čo je tiež dôležité, bezodplatne. Konzervátori pritom plnia úlohu odborného dohľadu a spracovávateľov príslušnej dokumentácie.

4.1. Spolupráca s Ozbrojenými silami Slovenskej republiky

Začlenenie VHÚ Bratislava do štruktúr MO SR so sebou prináša niekoľko výhod. Jednou z nich je pretrvávajúca náklonnosť a podpora zo strany nielen samotného ministra obrany, ale aj zo strany náčelníka Generálneho štábu Ozbrojených síl Slovenskej republiky. Prepojenosť múzea s armádou treba zdôrazniť vo viacerých kontextoch. Spolupráca sa začína už pri akvizičnej činnosti, kedy VHM Piešťany získava veľký počet zbierkových predmetov práve prevodom od Ozbrojených síl Slovenskej republiky (ďalej len OS SR). Keďže ide v mnohých prípadoch o veľko-rozmerné predmety, akými sú napríklad lietadlá alebo ťažká pozemná bojová technika, a VHÚ často nedisponuje ani dostatočným technickým vybavením, OS SR pomáhajú pri prevoze, rozstykovaní a stykovaní lietadiel a mnohých iných činnostiach spojených s premiestnením a prevozom zbierkových predmetov.



Obr. 9: Konzervovanie veľkorozmernej vojenskej techniky v Piešťanoch.

V tejto súvislosti treba pripomenúť, že údržba zbierkových predmetov, z ktorých veľkú časť tvorí vojenská technika, si vyžaduje úzko špecializovaných odborníkov, špeciálnu techniku a špeciálne prostriedky. Príslušníci OS SR, ktorí sú v podstate technicky tí najpovolanejší, v rámci tzv. technickej pomoci istým spôsobom suplujú nedostatok konzervátorov. Každý rok je vykonaná súčinnosť a na koordinačných poradách je stanovený plán prác na daný rok. V priebehu minulého roka sa uskutočnilo na pôde oboch múzejných oddelení niekoľko organizovaných brigád. V Piešťanoch boli takto nakonzervované zbierkové predmety umiestnené priamo v expozícii. Išlo o veľkorozmernú techniku z PVO systémov, ktorá bola odborné ošetrovaná a nakonzervovaná. Za pomoci vojakov technického oddielu Viničné boli do expozície reinstalované munícia a rakety na odpaľovacie rampy, za pomoci Brigády bojového zabezpečenia OS SR bolo na zbierkových predmetoch vykonané základné ošetrovanie techniky v expozíciách. Vo Svidníku sa navyše za pomoci 23. mechanizovaného práporu z Trebišova vykonala konzervácia 120 mm plukovného mínometu vz. 38, ktorý je umiestnený na podstavci pri Vyhladkovej veži na Dukle.

Za zmienku stojí aj staršia spolupráca s dobrovoľníkmi z Vrtuľníkového krídla genplk. Jána Ambruša Prešov pod vedením nadpráporčíka Alojza Šiveckého, ktorí v rokoch 2012 – 2015 zrekonštruovali vzácné lietadlo Avia B-33 (československá licenčná výroba Il-10) zo zbierok VHM Piešťany Mo Svidník. Hoci samotné konzervátorské práce vykonávali vojaci, predchádzal im výskum.



Obr. 10: Reštaurovanie lietadla Avia B-33.

Hlavným cieľom bolo získanie technickej dokumentácie, čo sa z časti podarilo návštevami v Leteckom múzeu Kbely, ale aj v poľských vojenských a leteckých

múzeách, kde sú lietadlá tohto typu vystavené, tiež vďaka spolupráci so Slovenským technickým múzeom - Leteckým múzeom Košice a mnohými dobrovoľníkmi, ktorí poskytli rôznu dokumentáciu, fotografie či priamo materiály. Do prác sa zapojili aj poslucháči Leteckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach. Na lietadle bol kompletne odstránený starý náter, opravené pristávacie a vzletové zariadenia, vykonaná kompletná výroba a inštalácia vzduchového zariadenia a prevádzkových fliaš vzduchového systému bez montáže vzduchového potrubia nabíjania kanónov v krídlach. Rovnako bola realizovaná výmena elektrickej kabeláže lietadla, kompletne vybavená kabína pilota a strelca, inštalovaný bol aj pristávací svetlomet, polohové svetlá a koncové svetlo. Práce zahŕňali aj kompletnú rekonštrukciu licenčného motora Mikulin M-42. Lietadlo bolo doplnené fotogulometom S-13 pilota, strelca a replikou signálnej pištole strelca. Tiež bola vykonaná kompletná výmena presklenia kabíny pilota a strelca, tiež inštalácia leteckých kanónov. Pre finálnu povrchovú úpravu v reálnych dobových odteňoch boli využité náterové hmoty COLORLAK (základové farby a povrchové farby) a špeciálny lak na letecké plátna. Reštaurovanie tohto lietadla bolo nominované aj na Výročné ceny časopisu Pamiatky a múzea za rok 2016. (17)

Ako už bolo v úvode tejto podkapitoly spomínané, nadštandardné vzťahy a spolupráca s OS SR prinášajú obom stranám nespočetné množstvo výhod. VHM Piešťany sa recipročne zúčastňuje v rámci svojich prezentačných aktivít všetkých akcií MO SR a pomáha tak pri budovaní historického povedomia aj u príslušníkov ozbrojených síl.

4.2. Spolupráca s občianskymi združeniami

Ďalšou formou pomoci pri ochrane zbierkového fondu je využitie potenciálu dobrovoľníkov združených pod hlavičkou občianskych združení, ktoré sa venujú vojenskej histórii a ich spolupráca s VHÚ Bratislava je podložená aj dohodou o vzájomnej spolupráci a pomoci. Tieto kluby, resp. občianske združenia, spájajú nadšencov a v tomto prípade aj odborníkov z radov vojakov alebo výsluhových vojakov. V prípade VHM Piešťany možno hovoriť o konkrétnych kluboch vojenskej histórie pôsobiacich priamo pri VHM Piešťany, aj o spolupráci so súkromnými vojenskými múzeami, ktoré sú zriadené občianskymi združeniami.

V Piešťanoch priamo pri VHM pôsobili v minulosti dva kluby vojenskej histórie – Klub priateľov VHM Piešťany a Klub vojenskej histórie – Československej ľudovej armády (v súčasnosti už len druhý spomínaný). Predmetom činnosti Klubu ČSLA je okrem iného aj reštaurovanie a ošetrovanie vojenskej techniky v spolupráci s VHM. Klub tak združuje nielen dobrovoľníkov – laikov, ale aj dobrovoľníkov – vyslúžilých vojakov a technikov. Títo dobrovoľníci pomáhajú pri prácach na základnom ošetrovaní techniky, pod dozorom konzervátorov aj na menších konzervačných zásahoch, ale spolupráca s nimi má oveľa širší záber. Prínos činnosti klubu v kontexte ochrany zbierkového fondu spočíva v prispievaní dobrovoľnou odbornou pracovnou silou pri údržbe, opravách a renovácii zbierkových predmetov. Obzvlášť veľkým prínosom sú kvalifikovaní dobrovoľníci, ktorí dlhé roky slúžili v armáde a ktorých špecializácia vyžadovala aj znalosti o údržbe a opravách vojenskej techniky. Od roku 2006, kedy sa spolupráca začala, VHM Piešťany zreštaurovalo v spolupráci s Klubom ČSLA napr.

obrný transportér OT-62, OT-62 TOPAZ, dve OT-810, tank T-72, VT-55, BVP-2, 30 mm protiletadlový kanón Pldvk 52/59 na podvozku V3S, Mu-90 na podvozku BVP - 1, T-54M a i. Členovia klubu sa rovnako veľmi aktívne zapájajú do rôznych akcií a prezentačných aktivít múzea a to nie len prípravou expozície (základným ošetrovaním zbierkových predmetov v expozícii), ale aj vytváraním akejsi „živej kulisy“. Používaním autentickej ústroje pri dynamických ukázkach, pri ukázkach výcviku bojovej činnosti s použitím autentických zbraní a cvičného streľiva a aj pri lektorskej činnosti vhodne a významne napomáhajú činnosti múzea.(18)

Múzejné oddelenie Svidník rovnako veľmi úzko spolupracuje s viacerými klubmi, predovšetkým s Klubom vojenskej histórie Beskydy, ktorý sa vo výraznej miere zaslúžil o zveľaďovanie vojenských cintorínov. Za zmienku stojí aj spolupráca s OZ Spolok histórie colníctva a finančnej správy Bratislava, vďaka ktorému došlo k reštaurovaniu významného zbierkového predmetu. Ide o československý hraničný orientačný stĺp z hraničného prechodu vo Vyšnom Komárniku, ktorý bol vyrobený v roku 1925 a osadený koncom roka 1927. V roku 2013 bol kvôli bezpečnosti (vzhľadom na jeho jedinečnosť) demontovaný, následne reštaurovaný a začiatkom roka 2016 bol uložený do depozitárov VHM – Mo Svidník. Jeho verná replika bola v máji 2016 osadená na pôvodnom mieste hraničného prechodu Vyšný Komárnik – Barwinek. Obnova tohto stĺpu bola v roku 2017 nominovaná ja Výročnú cenu časopisu Pamiatky a múzeá za rok 2016. (19)



Obr. 11: Československý hraničný orientačný stĺp z hraničného prechodu Vyšný Komárnik – Barwinek pred a po reštaurovaní, vpravo hore novo osadená replika.

Pri problematike ošetrovania a konzervovania zbierkových predmetov zo zbierok VHM Piešťany treba upriamiť pozornosť ešte na jednu formu spolupráce s občianskymi združeniami. Tieto občianske združenia fungujú rovnako ako kluby vojenskej histórie, pričom viaceré z nich budujú vlastné súkromné „múzeá“ a vo svojich radoch združujú nielen nadšencov, ale aj odborníkov. Spolupráca s takýmito klubmi funguje na základe reciprocity a tiež je v oboch smeroch prospešná. Z činnosti týchto klubov im plynie zisk, ktorý môžu (a aj chcú) využiť na rôzne účely – aj ako investíciu do vojenskej techniky. Princíp je teda jednoduchý, formou nájomnej zmluvy sú zbierkové predmety občianskym združeniam prenajaté, následne sú na náklady klubu odborne zakonzervované, resp. zreštaurované (samozrejme pod odborným dohľadom konzervátorov) a istú dobu vystavované v súkromnom múzeu daného klubu. Týmto spôsobom je občianskym združeniam vypožičaných vyše 30 zbierkových predmetov. Najväčšiu a najrozsiahlejšiu spoluprácu má VHM Piešťany s Military Historical Museum Pohronský Ruskov (zameraný na pozemnú techniku) a Aeroklub Nitra – Janíkovce (zameraný na leteckú techniku).



Obr. 12: Príprava tanku T-34 na konzervovanie v Pohronskom Ruskove.

4.3. Spolupráca so Súkromnou strednou odbornou školou Bratislava

Na základe uzatvorenej dohody o vzájomnej spolupráci a pomoci medzi Vojenským historickým ústavom Bratislava a Súkromnou strednou odbornou školou na Exnárovej ulici v Bratislave, študenti tejto školy v rámci odborného výcviku pracujú pod dohľadom skúsených zamestnancov VHÚ – odborných pracovníkov VHM Piešťany na údržbe a repasovaní historickej leteckej techniky, čím VHÚ podporilo projekt duálneho vzdelávania. V rámci tohto výcviku vykonávajú montážne a demonštrácie činnosti, jednoduché opravárenské a údržbárske činnosti, prípadne pomocné práce pri konzervovaní múzejnej vojenskej techniky. Žiaci sa podieľali na oprave trupov lietadiel L-410MA a L-410FG, údržbe a príprave interiéru na renováciu vrtuľníka Mi-4A, čistení draku a krídel lietadla MiG-15, na údržbe a čistení podvozkov, drakov a krídel lietadiel MiG-21, MiG-23, Su-22 a Su-25. Svojou prácou pomáhajú udržiavať a obnovovať zbierkové predmety zo zbierkového fondu VHM Piešťany. Na leteckej

technike boli obnovené výsostné znaky ČSLA (Mi-4, MiG-15bis, Su-7, MiG-19PM) a bolo vykonané vyčistenie a ošetrovanie interiéru na lietadle Jak-40. V súčasnosti prebieha konzervačná činnosť na lietadle L-29 Delfín.

Odborná ochrana a ošetrovanie zbierkových predmetov je jedným zo základných poslání múzea. Kvôli personálnej poddimenzovanosti a nedostatočnému finančnému zabezpečeniu je Vojenské historické múzeum Piešťany nútené využívať pri svojej činnosti aj rôzne alternatívy. Vzhľadom na špecifickosť a charakter múzea a na postavenie múzea v štruktúrach Ministerstva obrany SR, využíva pri odbornom ošetrovaní zbierkových predmetov, predovšetkým veľkorozmernej techniky, príslušníkov Ozbrojených síl SR. Významnou mierou k ochrane zbierkového fondu prispieva aj spolupráca s občianskymi združeniami – klubmi vojenskej histórie. Postavenie VHM Piešťany je tak jednoznačné, svojím zriadením je to „klasické“ múzeum, ktoré lavíruje medzi vojenským a civilným životom a využíva všetky výhody, ktoré mu toto postavenie ponúka.



Obr. 13: Žiaci Súkromnej strednej odbornej školy pri konzervácii lietadiel.

5. Literatúra

1. Zákon č. 206/2009 Z. z. o múzeách a o galériách a o ochrane predmetov kultúrnej hodnoty a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov v znení zákona č. 38/2014 Z. z. v platnom znení
2. Rozkaz ministra obrany Slovenskej republiky č. 27 zo dňa 26. apríla 1994

3. PURDEK, Imrich et al. 2009. 15 rokov Vojenského historického ústavu 1994-2009. Bratislava: VHÚ Bratislava, 2009. ISBN 978-80-969375-8-5
4. Registračná listina č. MK: 2156/98 – 400 zo dňa 28. septembra 1998
5. JURKOVÁ, Viera. 2017. Význam a špecifiká zbierkového fondu VHM Piešťany. In História a súčasnosť zbierok a zberateľstva. Banská Bystrica : Poštové múzeum, 2017. ISBN 978-80-972322-2-1
6. Vyhodnotenie vedenia evidencie zbierkového fondu VHM Piešťany zo dňa 6.1. 2018
7. Smernica Vojenského historického ústavu o odbornej správe a vedení fondov VHM Piešťany, č. VHÚ-246/2018 zo dňa 20. apríla 2018
8. PODUŠELOVÁ, Gabriela. 2006. Stav konzervovania a reštaurovania vo fondových inštitúciách v Slovenskej republike. I. Súčasný stav ochrany a odbornej ochrany zbierkových fondov múzeí. In Ochrana kultúrneho dedičstva VIII. Fórum konzervátora. Bratislava - Martin: Slovenské národné múzeum - Slovenská národná knižnica, 2006. ISBN 80-8060-179-8.
9. Depozitárny režim Vojenského historického múzea Piešťany č. VHÚ-432/2017 zo dňa 28. septembra 2017
10. Vyhodnotenie Plánu Hlavných úloh a základných opatrení Vojenského historického múzea Piešťany ku dňu 31. decembru 2017 č. VHÚ-VHM-17/2018 zo dňa 17. januára 2018
11. Zápis z rokovania Komisie na tvorbu zbierok VHÚ-VHM Piešťany č. 1/2018 zo dňa 7. februára 2018
12. HÁJEK, Miroslav. 2010. Ochrana rozmerných zbierkových predmetov v STM – Múzeum letectva. In Odborná ochrana zbierkových predmetov. Bratislava: Slovenské technické múzeum pre Zväz múzeí Slovenska, 2010. ISBN 978-80-970250-2-1
13. Záznam o konzervovaní zbierkového predmetu zo zbierok VHM Piešťany Mo Piešťany č. 6/2017 zo dňa 24. novembra 2017
14. Tank -30-6. Konzervace a ukládání tankové a automobilní techniky a materiálu. FMNO, 1987.
15. Konzervačný list VHM – Múzejné oddelenie Svidník č. 6/2017 zo dňa 6. apríla 2017
16. Konzervačný list VHM – Múzejné oddelenie Svidník č. 8/2017 zo dňa 6. apríla 2017
17. Nominácia na výročné ceny časopisu Pamiatky a múzeá za rok 2015 – predloženie, č. VHÚ-199/2016 zo dňa 31. marca 2016
18. HANICH, Tomáš. 2011. Prínos občianskeho združenia k činnosti múzea. [Bakalárska práca]. Banská Bystrica: Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, 2011.
19. Nominácia na výročné ceny časopisu Pamiatky a múzeá za rok 2016 – predloženie, č. VHÚ-181/2017 zo dňa 13. marca 2017

Využitie esenciálnych olejov na dezinfekciu historických predmetov a muzeálneho prostredia

Essential Oils Application for the Disinfection of Historical Objects and Museum Environment

Zuzana Kisová, Andrea Puškárová, Mária Bučková, Lucia Kraková,
Božena Marušicová, Domenico Pangallo

Ústav molekulárnej biológie, Slovenská Akadémia Vied,
Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava,
kis.zuzi@gmail.com

Abstrakt: Antimikrobiálny účinok 6 esenciálnych olejov (oregano, tymián, klinček, levanduľa, šalvia muškátová a tuja) bol testovaný na niekoľkých mikroorganizmoch izolovaných z historických predmetov a z prostredia múzea. Pomocou *in vitro* analýzy sa zistilo, že najúčinnějšími boli oleje z oregana, tymiánu a tuje. Tieto oleje dokazujú svoju cídnu aktivitu hlavne pri vláknitých hubách (*Chaetomium globosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium cladosporoides*, *Alternaria alternata* a *Aspergillus fumigatus*), ktoré sú často izolované z muzeálnych materiálov a z prostredia. Využitím olejov v médiu alebo vo forme výparov sa dokázali ich odlišné fungistatické a fungicídne aktivity. Esenciálne oleje z oregana, tymiánu, tuje a klinčeka sa použili na dezinfekciu umelo kontaminovaných vzoriek – whatman papiera a fotografií. Pri aplikácii olejov z oregana, tuje a klinčeka sa zistili mierne zmeny farieb na fotografiách a povrchoch whatman papiera. Na základe týchto výsledkov sme sa rozhodli dezinfikovať fotografiu použitím výparov esenciálneho oleja – tymiánu.

Kľúčové slová: Antimikrobiálny účinok, esenciálny olej, výpary, dezinfekcia

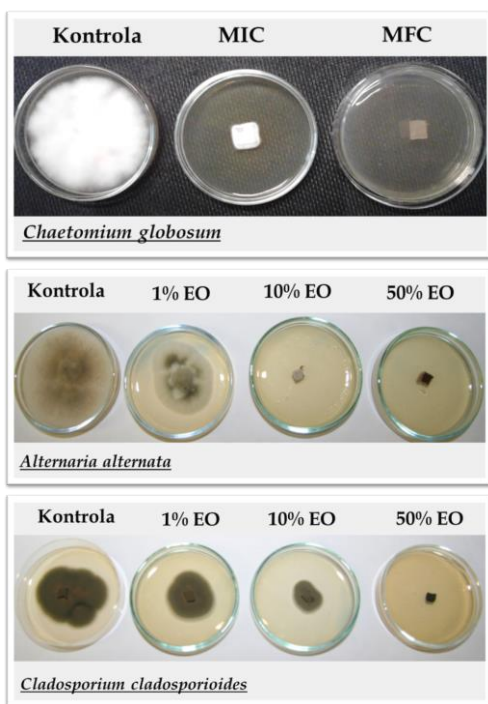
Abstract: The antimicrobial effect of six essential oils (EOs from oregano, thyme, clove, lavender, clary sage, and arborvitae) were investigated with several microorganisms isolated from historical objects and museum environment. The *in vitro* analysis showed that the most effective oils were: oregano, thyme and arborvitae. These oils demonstrate their cidial power mainly on microfilamentous fungi (*Chaetomium globosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium cladosporoides*, *Alternaria alternata*, and *Aspergillus fumigatus*) which are frequently isolated from museum materials and environments. These EOs showed different fungistatic and fungicidal activities when tested by direct application and in the vapor phase. We have applied the EOs of oregano, thyme, arborvitae and clove in order to disinfect artificial contaminated whatman paper samples and a photograph print. Slightly color changes, on photograph and whatman surfaces, were detected when oregano, arborvitae and clove were applied. According these results, we decide to disinfect the photography by vapor method using thyme EOs.

Keywords: Antimicrobial effect, essential oil, vapors, disinfection

1. Úvod

Esenciálne (EOs), tiež nazývané éterické oleje alebo silice sú produkty sekundárneho metabolizmu rastlín. Majú heterogénnu štruktúru, lipofilný charakter a patria k prchavým a aromatickým látkam. EOs disponujú silným antimikrobiálnym potenciálom proti mnohým druhom mikroorganizmov, ktoré sa využívajú v rôznych priemyselných odvetviach ako aj v medicíne. Pre zachovanie kultúrneho dedičstva je dôležité redukovať kontamináciu a zabrániť jej rozšíreniu, ako aj chrániť pracovníkov pred nebezpečenstvom nákazy a inhalácie karcinogénnych látok. Práve dezinfekcia priestorov a historických artefaktov použitím EOs je vhodnou alternatívou ako odstrániť mikroorganizmy, najmä mikroskopické vláknité huby, ktoré sú ich častým kontaminantom a zachrániť kultúrne dedičstvo. Výber EO, spôsob jeho aplikácie a vhodná koncentrácia sú nezanedbateľné pri ich použití na historické objekty a dokumenty, aby sa predišlo zníženiu pevnosti a farebným zmenám materiálov.

2. Detekcia prítomnosti mikroorganizmov na fotografiách a ich následná dezinfekcia vďaka EOs v in vitro podmienkach

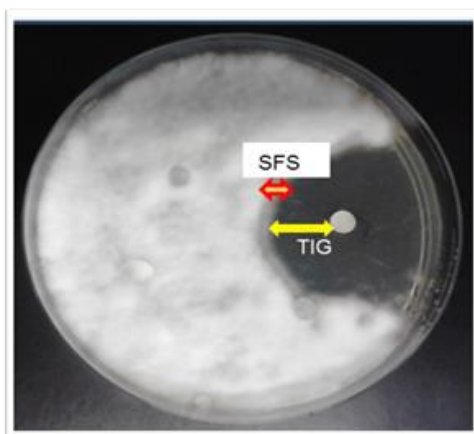


Obr. 1: Inhibičný účinok tymiánového oleja na mikroskopické vláknité huby v priamom kontakte s EO.

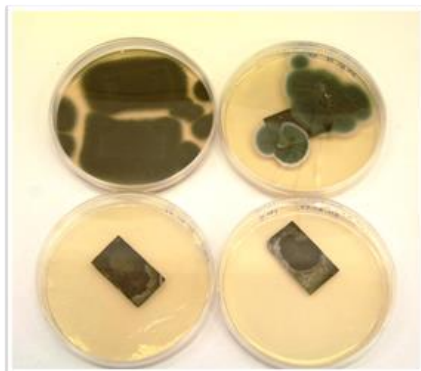
MIC – minimálna inhibičná koncentrácia tymiánového oleja (najnižšia koncentrácia EOs, ktorá úplne zabraňuje viditeľnému rastu húb); MFC – minimálna fungicídna koncentrácia EOs (najnižšia koncentrácia, pri ktorej nebol pozorovaný rast kolónií po subkultivácii do čerstvého média).

Tab. 1: Mikroatmosferická metóda testovania vplyvu výparov EOs na optické vlastnosti albumínových fotografií a papiera. Najvhodnejšou alternatívou s testovaných EOs pri dezinfekcii archívnych dokumentov sa ukázal tymian.

Whatman papier vzorky	ΔE_{ab}^*	Spektrodenzitometer SpectroDens (Diatech) $\Delta E_{ab}^* = 0.5-2$ kritická práve vnímateľná farebná zhoda $\Delta E_{ab}^* = 2-4$ farebný rozdiel akceptovateľný aj pri priamom porovnaní $\Delta E_{ab}^* = 4-8$ farebný rozdiel akceptovateľný len ak nie je možné priame porovnanie $\Delta E_{ab}^* > 8$ výrazný farebný rozdiel ΔE_{ab} celkový farebný rozdiel $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$	Albumínové fotky vzorky	ΔE_{ab}^*
Papier_Oregáno_5	0			Fotografia_Oregáno_5
P_O_25	1		F_O_25	3
P_O_75	0		F_O_75	1
P_Tymián_5	1		F_Tymián_5	3
P_T_25	0		F_T_25	2
P_T_75	1		F_T_75	1
P_Tuja_5	1		F_Tuja_5	7
P_T_25	2		F_T_25	10
P_T_75	4		F_T_75	13
P_Klinček_5	1		F_Klinček_5	10
P_K_25	1		F_K_25	7
P_K_75	1		F_K_75	17



Obr. 2: Antifugálna aktivita tymiánového oleja (5 %) rozpusteného v DMSO proti *Chaetomium globosum* v priamom kontakte. TIG vyjadruje úplný inhibičný rast a SFS vyjadruje zastavenie sporulácie húb.



Obr. 3: Testovanie antifungálnej aktivity EO tymiánu (jeho výparov) u mikroskopickej vláknitej huby *A. fumigatus* umelo kontaminovanej na papieriky Whatman.



Obr. 4: Kontaminovaná albumínová fotografia mikroskopickými vláknitými hubami pred a po vyčistení tymiánovým olejom.

3. Záver

Výsledky mikroatmosférickej metódy, stanovenie celkovej farebnej diferencie preukázali, že najvhodnejšou voľbou pri dezinfekcii Whatman papiera a albumínovej fotografie sú výpary tymiánového esenciálneho oleja. Oproti ostatným testovaným esenciálnym olejom nespôsobili farebnú zmenu.

V budúcnosti chceme pokračovať v ďalšom štúdiu výparov tymiánového esenciálneho oleja na dezinfekciu albumínových fotografií porovnaním výsledkov získaných so spektrodensitometrie a FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy), ako aj XRF (X-Ray Fluorescence) metód.

Podakovanie

Ďakujeme projektu VEGA za financovanie tejto štúdie: „Inovatívne stratégie dezinfekcie: vplyv esenciálnych olejov na mikrobiótu a materiály objektov kultúrneho dedičstva“ (Projekt č.2/0061/17).

4. Literatúra

1. Puškárová, A., Bučková, M., Kraková, L., Pangallo, D., and Kozics, K., 2017. The antibacterial and antifungal activity of six essential oils and their cyto/genotoxicity to human HEL 12469 cells. *Scientific Reports*, 7: 8211.
2. Pietrzak, K., Otlewska, A., Danielewicz, D., Dybka, K., Pangallo, D., Kraková, L., Puškárová, A., Bučková, M., Scholtz, V., Ďurovič, M. and Surma-Ślusarska, B., 2017. Disinfection of archival documents using thyme essential oil, silver nanoparticles and low temperature plasma. *Journal of Cultural Heritage*, 24, pp.69 – 77.

Porovnání metod hromadného odkyselování Bookkeeper a Papersave na archivních vzorcích The Comparison of Methods of Mass Deacidification Bookkeeper and Papersave Applied to Archive Paper

Martina Kmoníčková, Michal Ďurovič

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,
kmonickm@vscht.cz

Abstrakt: *Papírové dokumenty vyráběné od 2. poloviny 19. století vlivem kyselosti degradují, příčinou může být hlinito-pryskyřičné klížení nebo používání dřevoviny při výrobě papíru. Životnost papíru se prodlužuje odkyselováním (neutralizace kyselin a vnesení alkalické rezervy). Vzhledem k velkému objemu dokumentů byly v posledních desetiletích vyvíjeny metody tzv. hromadného odkyselování.*

Jako vzorky byly použity archivní dokumenty, které byly před 17 lety odkyseleny metodou Papersave a před 21 lety metodou Bookkeeper. Následovalo přirozené stárnutí v podmínkách archivního depozitáře. Tento postup je sice časově náročný, ale výsledky více korelují s realitou než při testech umělého stárnutí.

Cílem této práce bylo porovnat jak optické, tak mechanické a chemické vlastnosti různých typů odkyselených papírů. Skenovací elektronovou mikroskopií byly pozorovány částice odkyselovacích činidel na povrchu vzorků.

Klíčové slová: *Bookkeeper, Papersave, přirozené stárnutí, odkyselování*

Abstract: *Paper documents manufactured from the second half of 19th century degrade due to high level of acidity. This degradation is caused by sizing with rosin or by production from wooden pulp. The longevity of the paper is prolonged by deacidification, this is a processes where present acids are neutralised and alkaline reserve is introduced. Because of huge volume of documents methods of mass deacidification were introduced. Archive materials deacidified before 17 years by Papersave and before 21 years by Bookkeeper were used. Next the samples were naturally aged in archive depository conditions. This process is more time consuming, but the correlation with reality is better than if using artificial aging. The aim of this work was to compare optical, mechanical and chemical proprieties of different types of deacidified papers. The particles of deacididifying agents were observed by scanning electron microscopy.*

Keywords: *Bookkeeper, Papersave, natural aging, deacidification*

1. Úvod

Papírové dokumenty vyrobené od 2. poloviny 19. století často vlivem kyselosti žloutnou a křehnou, důvodem této degradace může být hlinito-pryskyřičné klížení nebo používání dřevoviny při výrobě papíru. Pro prodloužení životnosti papíru se provádí konzervační zásah – odkyselování papíru, kdy jsou neutralizovány již přítomné organické i anorganické kyseliny a zároveň je do papíru vnášena tzv. alkalická rezerva, chránící před dalšími v budoucnosti vzniklými kyselinami [1]. Vzhledem k objemu dokumentů v archivech a knihovnách byly vyvinuty metody tzv. hromadného odkyselování. Přestože jsou tyto metody vyvíjeny od 80. let 20. století, zůstává vhodnost použití konkrétních metod aktuálním problémem, proto existuje celá řada kritérií, podle kterých lze hodnotit účinnost odkyselení i šetrnost metody k archivnímu dokumentu či knize. Nejčastěji bývá posuzována hodnota pH odkyselených dokumentů, alkalická rezerva a rovnoměrnost jejího rozložení, mechanické vlastnosti, změna vzhledu, vliv na další materiály nebo bezpečnost metody [2, 3, 4, 5.]. Tyto vlastnosti bývají většinou hodnoceny v krátké době po odkyselení nebo po umělém stárnutí papíru. Pro alkalické papíry je ale náročné zvolit vhodnou metodu umělého stárnutí a reprezentativně předurčit skutečný stav papíru [1], přímá korelace mezi přirozeným a umělým stárnutím totiž kromě normy ISO 5630/1 prakticky neexistuje [6]. Tato práce se proto i přes časovou náročnost zaměřuje na porovnání vlastností papíru, který byl po odkyselení metodami hromadného odkyselování Bookkeeper a Papersave ponechán dlouhodobému přirozenému stárnutí v prostředí archivního depozitáře.

Bookkeeper je kapalný proces, kdy hlavní složka – neutralizační činidlo – oxid hořečnatý je dispergován na nosiči, kterým je fluorovaný uhlovodík. Pro zajištění stability vzniklé disperze, se používají povrchově aktivní sloučeniny, které snižují povrchové napětí částic oxidu hořečnatého. Disperze je foukána na vějířovitě otevřené knihy a dokumenty. Protože částice vnášeného oxidu hořečnatého jsou menší než 1 mikrometr, snadno penetrují do papírových vláken. Jejich velká plocha (170 – 180 m²/g) způsobuje zvýšenou povrchovou aktivitu a tím i snadnější vázání částic na povrch papíru pomocí elektrostatických sil [7].

Papersave proces navazuje na Wei T'ó proces, kvůli zdravotním rizikům je však rozpouštědlo na bázi freonu nahrazeno hexamethyldisiloxanem. Protože methoxymagnezium methyl karbonát používaný při Wei T'ó procesu není v hexamethyldisiloxanu rozpustný používá se ethanolát hořečnato-titaničitý. Ve Švýcarské národní knihovně se využívá stejný princip, ale jiné technologické uspořádání od roku 2000 pod názvem Papersave Swiss [8]. Jako reakční činidlo se tedy používá podvojný ethanolát hořečnato-titaničitý a izopropylát titaničitý. K odkyselování slouží pouze sloučenina hořčíku, ale ethanolát hořčíku i titanu je samostatně v rozpouštědle – hexamethyldisiloxanu – nerozpustný, zatímco podvojná sůl hořčíku s titanem rozpustná je. Tato sloučenina má nejnižší molekulovou hmotnost ze všech silikonových olejů, z papíru se odpařuje během několika minut, nepoškozuje knižní materiály, inkousty ani další archivní materiály. Nevýhodou zůstává vysoká hořlavost, bod vzplanutí je již -1 °C [7]. Metody hromadného odkyselování Bookkeeper a Papersave jsou porovnány v tab. 1 [5, 7, 8, 9, 10].

Tab. 1: Porovnání odkyselovacích metod Bookkeeper a Papersave [5, 7, 8, 9, 10].

Metoda	Bookkeeper	Papersave/Papersave Swiss
Společnost	Preservation Technology L.P., Cranberry, (USA)	ZFB Zentrum für Bucherhaltung, Leipzig (D), Nitrochemie Wimmis AG, Wimmis (CH)
Místa aplikace	Cranberry, Washington (USA), Heerhugowaard (NL), Gatineau (CA), Krakov (PL), Varšava (PL), Saitama (J), Bilbao (SP)	Leipzig, Frankfurt (D), Wimmis (CH)
Rok uvedení do provozu (další generace)	1994	1994/1996/2000
Odkyselovací činidlo	Oxid hořečnatý	Etanolát hořečnatý a titaničitý
Rozpouštědlo	Perfluoroalkan	Hexamethyldisiloxan
Aditiva	Povrchově aktivní látky	-
Způsob provedení	Rozevření knih do vějíře, infiltrace dispergovaného odkyselovacího činidla, bez předsušení	Ponoření zavřených knih nebo krabic, ve vakuu, po předsušení
Celková doba procesu	Několik hodin	Několik týdnů
Materiál vhodný k odkyselení	Knihy, brožury, archivní dokumenty v krabicích	Knihy, brožury, archivní dokumenty v krabicích, jednotlivé listy
Obsah jedné várky	8-12 knih nebo obsah 2 archivních krabic	500-2000 knih
Vedlejší účinky	Prášková depozita	„Krvácení“ některých barviv, zežloutnutí papíru a usazování bílých depozit oxidu titaničitého a uhličitanu hořečnatého
Omezení	Intenzivní pohyb v nádobě – riziko mechanického poškození, poškození vazeb a zkrěhnutí papíru	Problém kombinace materiálů, nutnost předtřídit archivní materiály
pH po odkyselení dle typu papíru	7,6-10,0	8-9
Alkalická rezerva	1,5-2 hm. % uhličitanu vápenatého, homogenně rozložena	1,5 % hm. uhličitanu vápenatého

2. Materiál a metody

Vzorky (skartované archivní dokumenty) byly odkyseleny metodami hromadného odkyselování Bookkeeper nebo Papersave a následně byly dlouhodobě uloženy v depozitáři Národního archivu. Odkyselena byla pouze polovina každého vzorku. Nedochozí tedy ke zkreslení jako u studií věnující se přirozenému stárnutí odkyselených papírových materiálů, jejichž referenční vzorky byly dohledávány až později (např. v antikvariátech) [11].

Hodnoceny byly optické, chemické a mechanické vlastnosti. Z optických vlastností byla hodnocena celková barevná diference. Skenovacím elektronovým mikroskopem s EDS spektrometrem bylo sledováno, zda na povrchu vzorků i po dlouhé době přirozeného stárnutí ulpívají částice odkyselovacího činidla, případně jejich složení. Pro zjištění dlouhodobé účinnosti odkyselení bylo sledováno jak povrchové pH a pH vodného výluhu, tak alkalická rezerva. Vliv odkyselení na degradaci papíru byl u vzorků bez obsahu ligninu zjišťován změnou limitního viskozitního čísla. Z mechanických vlastností byla měřena pevnost v tahu při nulové délce proužku.

Přehled vzorků

Jako vzorky byly použity archivní materiály staré 30 až 150 let různých typů papíru, dopisních papírů, knih, novin a časopisů. Kompletní přehled vzorků s jejich popisem je uveden v tab. 2 a tab. 3. Polovina každého vzorku byla odkyselena, druhá byla ponechána jako kontrolní. Vzorky byly odkyseleny buď metodou Bookkeeper v roce 2000 v Heerhugowaardu v Holandsku firmou Archivmascon BV nebo metodou Papersave Process v roce 1996 v Německé knihovně v Lipsku (Zentrum für Bücherhaltung, Lipsko). Vzorky byly následně vystaveny přirozenému stárnutí v archivním depozitáři při teplotě 15 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 %.

Tab. 2: Přehled vzorků odkyselených metodou Bookkeeper.

Označení	Typ dokumentu	Název / Autor	Datace	Detail
BOOK 1	Papír z časopisu	Myslivost	Červenec 1984	Barevné ilustrace
BOOK 2	Dopisní papír	Bratři Prášilové a spol.	18.11.1916	Dvojlist, černý tisk, fialový a červený inkoust, strojopis, tužka
BOOK 3	Formulář	Zemské finanční ředitelství v Praze	1947	Trojlist, černý modrý, červený, černý, fialový inkoust
BOOK 4	Dopisní papír	Zemský výbor království českého	1907	Černý, hnědý inkoust
BOOK 6	Listy papíru	Inž. Novotný	3.3.1966	Strojopis, černý inkoust
BOOK 7	Knih	Louis XVII retrouvée	1947	

Tab. 3: Přehled vzorků odkyselených metodou Papersave.

Označení	Typ dokumentu	Název/Autor	Datce	Detail
PAP 1	Kniha	VAR, pokrokový list pro veřejné zakázky	1925-1926	
PAP 2	Papír z časopisu	Květy	Říjen 1970?	
PAP 3	Dopisní papír	N°12534	1871	Dvojlíst, hnědý inkoust, na zadní straně poznámky
PAP 4	Dopisní papír	5881	1872	Dvojlíst, hnědý a fialový inkoust
PAP 5	Dopisní papír	Zúčtování	Oprava zeleným inkoustem 1909	Dvojlíst, černý inkoust
PAP 6	Dopisní papír	Zemský výbor království českého	1909	Dvojlíst, strojopis, modrý inkoust, zelené poznámky
PAP 7	Kniha	Národní hospodářství (příručka)	1924	
PAP 9	Listy papíru	Slovenský komitét pro vědecké řízení	1967?	Strojopis

Změna barevnosti vzorků

Změna barevnosti vzorků papíru byla měřena spektrofotometrem Datacolor Mercury 2000 v barvovém systému CIELab. Systém CIELab je charakterizován souřadnicemi L^* , a^* a b^* . Souřadnice L^* určuje polohu od černé k bílé, a^* definuje polohu od zelené k červené a b^* od modré k žluté [12]. Pro vyhodnocení barevné změny byly porovnány dvojice vzorků neokyseleného a odkyseleného papíru. Pro identifikaci charakteru bylo použito rozdělení do pravouhlých souřadnic (rovnice 1, 2, 3):

$$\Delta L^* = L_0^* - L_{odk}^* \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a_0^* - a_{odk}^* \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b_0^* - b_{odk}^* \quad (3)$$

L_0^* , a_0^* , b_0^* ...parametry barevnosti kontrolních (neokyselených) vzorků

L_{odk}^* , a_{odk}^* , b_{odk}^* ...parametry barevnosti odkyselených vzorků

Celková barevná diference ΔE byla vypočítána podle vztahu 4:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_0^* - L_{odk}^*)^2 + (a_0^* - a_{odk}^*)^2 + (b_0^* - b_{odk}^*)^2} \quad (4)$$

Na každém vzorku bylo provedeno 6 měření.

Elektronová skenovací mikroskopie

Vzorky byly analyzovány skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM LA6460. Povrch vzorků a částice na něm byly pozorovány v sekundárních elektronech při urychlovacím napětí 15 keV v režimu vysokého vakua. Elementární složení vzorků papíru bylo určeno energiově disperzním spektrometrem v režimu zpětně odražených elektronů za urychlovacího napětí 20 keV v režimu nízkého vakua (35 Pa).

Povrchové pH a pH vodného výluhu

Povrchové pH bylo měřeno potenciometricky pH metrem inoLab 721 s pH kombinovanou elektrodou SenTix 41 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Německo). Měřeny byly odkyselené i neodkyselené vzorky, a to vždy na třech místech: v horním levém rohu, ve středu a dolním pravém rohu vzorku. Výsledky byly následně zprůměrovány.

Stanovení pH studeného výluhu bylo provedeno podle upravené normy ČSN ISO 6588 [13] (pro každé stanovení byl použit 1 g vzorku), pH bylo měřeno pH metrem inoLab 7310 se skleněnou elektrodou Sentix 41 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Německo).

Alkalická rezerva

Alkalická rezerva byla stanovena podle normy ČSN ISO 10716 [14]. Pro každý vzorek byla provedena 2 stanovení, výsledky byly zprůměrovány.

Limitní viskozitní číslo

Pro stanovení limitního viskozitního čísla byly vybrány vzorky bez obsahu ligninu (testováno fluoroglucinem). Limitní viskozitní číslo bylo stanovováno podle upravené normy ISO/FDIS 5351:2009. Jako rozpouštědlo byl použit CED (hydroxid bis(ethylendiamin) měďnatý). Pro každý vzorek byla provedena 4 měření.

Pevnost v tahu při nulové délce proužku

Stanovení pevnosti v tahu při nulové délce proužku umožňuje eliminaci příspěvku mezivláčkových vazeb k celkové pevnosti (upínací čelisti přiléhají těsně k sobě), tudíž ukazuje pouze samotnou pevnost různě orientovaných vláken. Od každého papíru bylo zhotoveno 20 vzorků příčného a podélného směru výroby papíru. Vzorky byly měřeny na přístroji LabTest 5.030 (Labortech, Česká republika).

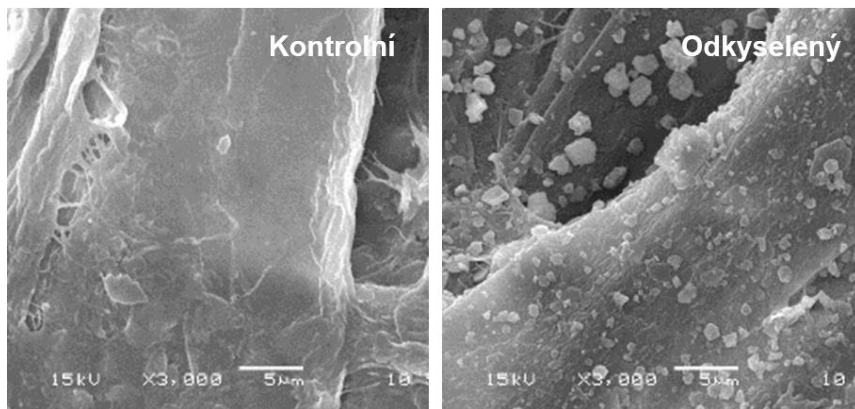
3. Výsledky a diskuze

Elektronová skenovací mikroskopie

a) Pozorování v sekundárních elektronech

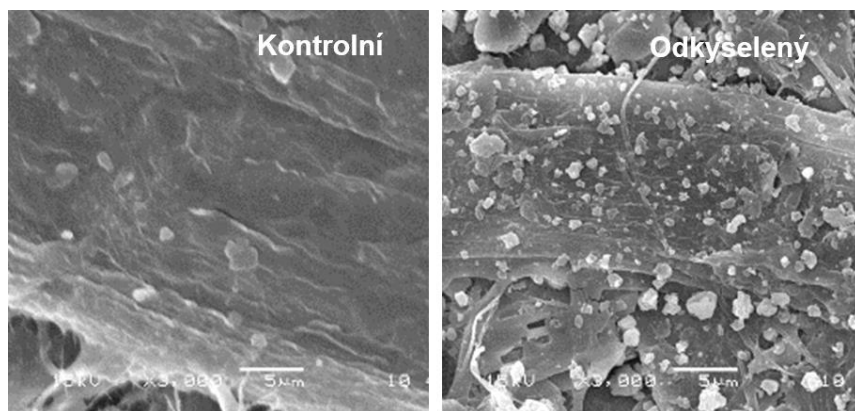
Pro pozorování vzorků elektronovým skenovacím mikroskopem byl vybrán vzorek číslo 6 odkyselený metodou Bookkeeper a vzorek číslo 9 odkyselený metodou

Papersave. Rozdíl mezi povrchy odkyselených a neodkyselených vzorků je uveden na obr. 1 a 2.



Obr. 1: Dokumentace povrchu vzorků Bookkeeper 6 (zvětšeno 3000x) pomocí SEM.

Na povrchu vláken vzorku odkyseleného metodou Bookeeper jsou zřetelné početné ploché destičkovité mnohostěny nebo jejich části, jejich maximální velikost je až 3 mikrometry. Na povrchu vzorku odkyseleného metodou Papersave jsou také viditelné méně pravidelné čtelné částice o velikosti cca do 2 mikrometrů.

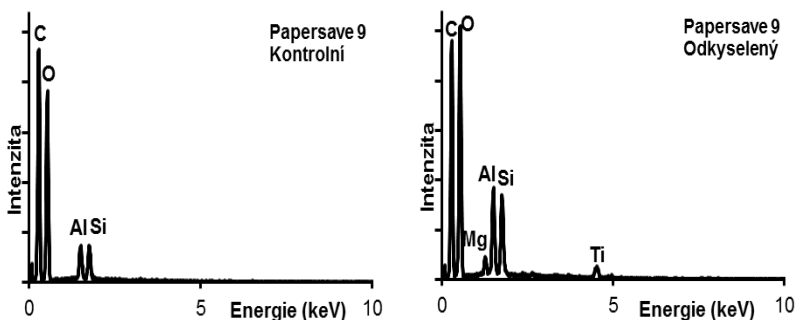


Obr. 2: Dokumentace povrchu kontrolního a odkyseleného vzorku Papersave 9 (zvětšeno 3000x) pomocí SEM.

b) Pozorování ve zpětně odražených elektronech

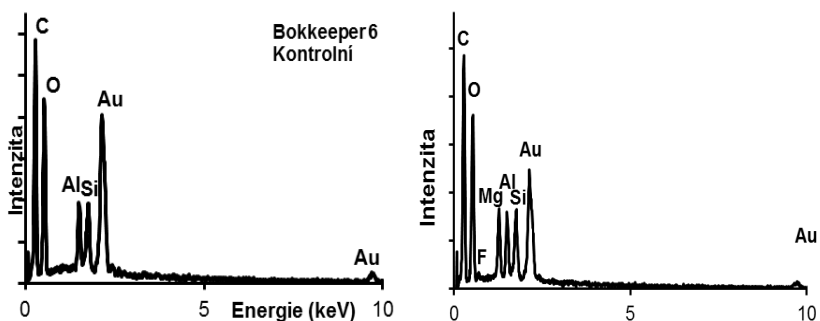
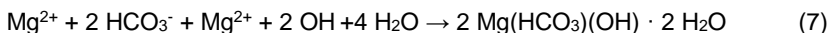
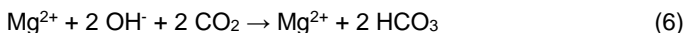
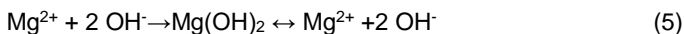
Na EDS spektru kontrolního vzorku Papersave 9 pozorujeme pásy papíroviny tzn. pásy uhlíku, kyslíku, křemíku a hliníku (obr. 3). Na spektru odkyseleného vzorku se

kromě již zmíněných objevuje ještě pás hořčíku a titanu. Hořčík pochází z odkyselovacího reakčního činidla (ethanolátu hořečnatotitaničitého) a v papíru se nachází jako alkalická rezerva ve formě uhličitanu hořečnatého. Titan pochází z reakčního činidla ethanolátu hořečnatotitaničitého a z izopropylátu titaničitého. Na papíře se vyskytuje buď ve formě hydroxidu titaničitého nebo již přeměněný na oxid titaničitý [7, 10].



Obr. 3: EDS spektra kontrolního a odkyseleného papíru Papersave 9.

Před měřením papírů odkyselených metodou Bookkeeperem byly vzorky pozlaceny. U kontrolních i odkyselených vzorků prokázala analýza obsah prvků papíroviny: C, O, Al a Si. Spektrum vzorku odkyseleného metodou Bookkeeper obsahuje také pás hořčíku, který může pocházet z odkyselovacího činidla oxidu hořečnatého, hydroxidu hořečnatého nebo jeho přeměny na hydratovanou kyselou formu uhličitanu hořečnatého – nesquhonitu, viz rovnice 5, 6 a 7 [15].



Obr. 4: EDS spektra kontrolního a odkyseleného papíru Bookkeeper 6.

Malé množství fluoru zřejmě pochází z polyoxyperfluoroalkanové kyseliny, která snižuje povrchové napětí částic oxidu hořečnatého a zabraňuje tak jejich koagulaci.

Změna barevnosti vzorků

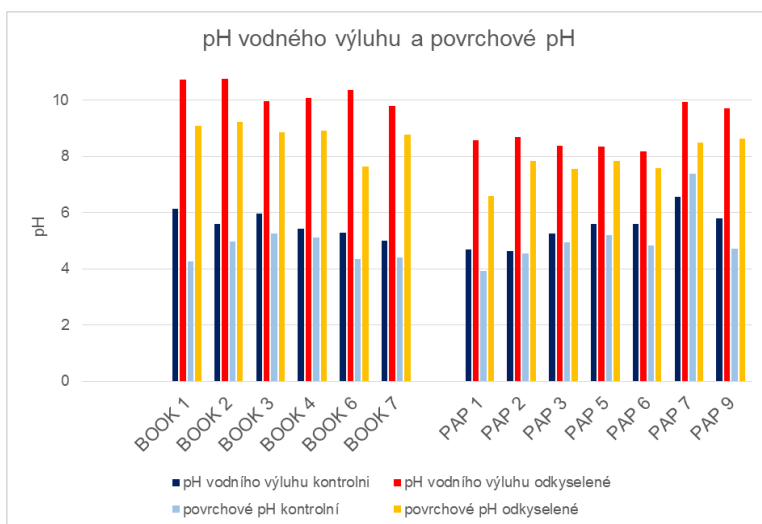
Mezi odkyselenými a kontrolními vzorky došlo ke změně barevnosti. Celkovou barevnou diferencí mezi vzorky odkyselenými metodou Bookkeeper lze charakterizovat od slabé po jasně postřehnutelnou [12]. Průměrná celková barevná diference vzorků odkyselených metodou Papersave byla vyšší, pohybovala se od slabé po střední [12].

Vzorky odkyselené metodou Bookkeeper v porovnání s neodkyselenými vzorky tmavly (klesající hodnota L^*). Naopak většina vzorků odkyselených metodou Papersave byla světlejší než neodkyselené vzorky (vyšší hodnota L^*). Na povrchu vzorků odkyselených oběma způsoby ulpívá bílý prášek odkyselovacího činidla.

Vzorky papíru odkyselené metodou Bookkeeper žloutnou (dochází ke zvýšení parametru b^*). Žloutnutí je pravděpodobně způsobeno vznikem organokovových komplexů hořečnatých iontů s hydroxylovými skupinami (fenoláty jednoduchých fenolů, fenoláty ortho-difenylových), nebo karbonylovými skupinami (fenolát-karbonylové komplexy) přítomných v ligninu nebo flavanoidech dřevitého papíru [16]. U vzorků odkyselených metodou Papersave dochází k poklesu parametru b^* . Tento posun může být vysvětlen zpomalením procesu žloutnutí během přirozeného stárnutí původního vzorku.

Povrchové pH a pH vodného výluhu a alkalická rezerva

Z obr. 5 je zřejmé, že i po určité době přirozeného stárnutí v archivních podmínkách si vzorky papíru uchovaly určitou alkalickou rezervu.



Obr. 5: Porovnání pH kontrolních a odkyselených vzorků.

Při odkyselování metodou Bookkeeper došlo k výraznějšímu nárůstu pH (v průměru o 4,7 jednotky pH u měření vodného výluhu a o 4 jednotky u povrchového pH), v některých případech pH vodného výluhu přesáhlo hodnotu 10. Naproti tomu při odkyselování metodou Papersave došlo ke zvýšení průměrně o 3,4 jednotky u vodného výluhu a o 2,7 u povrchového pH a u žádného vzorku nepřekročilo hodnotu pH 10.

Výsledkům měření pH odpovídají i hodnoty alkalické rezervy. V případě odkyselování Bookkeeperem se pohybovala od 1,6 – 3,2 hm.% uhlíčitanu vápenatého. Tyto výsledky jsou tedy i po dlouhodobém přirozeném stárnutí vyšší než doporučených 1,5 – 2 hm.%. V případě odkyselování metodou Papersave se hodnota alkalické rezervy po dlouhodobém stárnutí pohybovala v rozmezí 0,5 – 1,2 hm.% uhlíčitanu vápenatého. Je možné, že ihned po odkyselení touto metodou nebylo dosaženo u odkyselených vzorků požadovaných hodnot alkalické rezervy nebo v průběhu přirozeného stárnutí se obsah alkálií snížil.



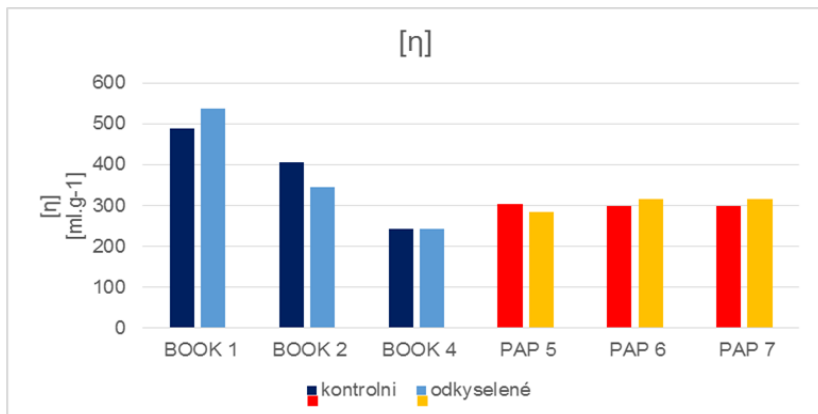
Obr. 6: Porovnání alkalické rezervy odkyselených vzorků.

Limitní viskozitní číslo

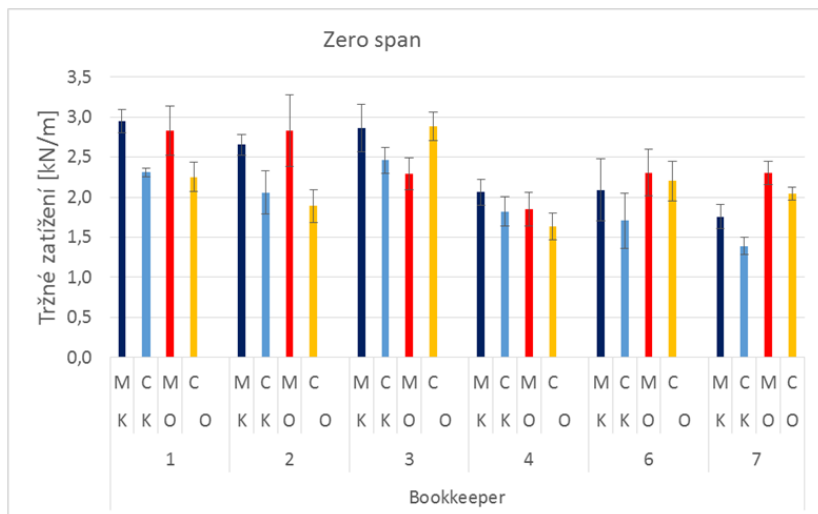
Měření limitního viskozitního čísla neukázala prakticky žádné rozdíly mezi kontrolními a odkyselenými vzorky ani u metody Bookkeeper ani Papersave. Je nutné však zdůraznit, že viskozimetrická stanovení reálných archivních vzorků mohou být v důsledku omezené rozpustnosti plniv, klíždidel či různých povrchových úprav zatížena chybou.

Pevnost v tahu při nulové délce proužku

U vzorků odkyselených metodou Bookkeeper byly v některých případech zaznamenány vyšší hodnoty pevnosti v tahu při nulové délce proužku v příčném i podélném směru.

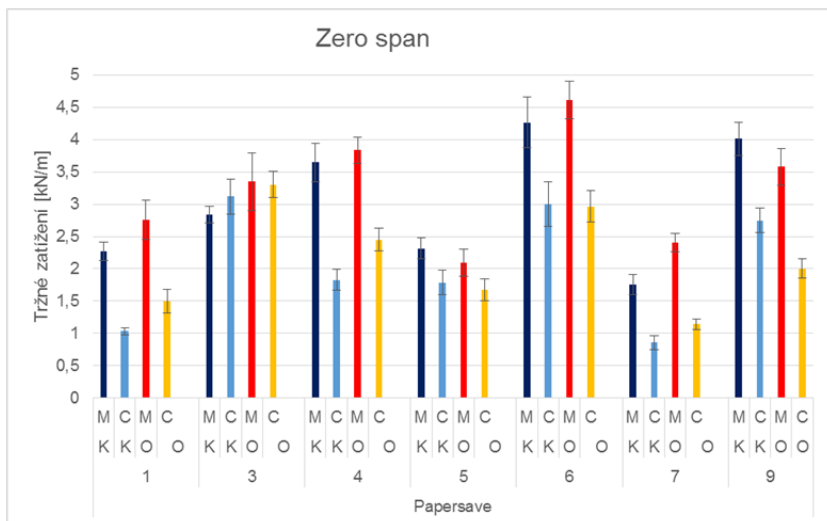


Obr. 7: Limitní viskozitní číslo vybraných vzorků.



Obr. 8: Porovnání pevnosti v tahu při nulové délce proužku (zero span) vzorků odkyselených metodou Bookkeeper (M...MD-podélný směr výroby papíru, C...CD-příčný směr výroby papíru).

Vzorky odkyselené metodou Papersave ve většině případů vykazují vyšší pevnost při nulové délce než kontrolní vzorky, přičemž v podélném směru je větší přibližně o 2 až 17 %. Je tedy možné, že odkyselením metodou Papersave dochází ke zpomalení ztráty pevnosti v důsledku přirozeného stárnutí.



Obr. 9: Porovnání pevnosti v tahu při nulové délce proužku (zero span) vzorků odkyselených metodou Papersave (M...MD-podélný směr výroby papíru, C...CD-příčný směr výroby papíru).

4. Závěr

Bylo zjištěno, že i po dlouhodobém přirozeném stárnutí mají papírové dokumenty odkyselené metodami hromadného odkyselování Bookkeeper a Papersave zachovány jak zvýšené pH, tak alkalickou rezervu. Po odkyselení metodou Bookkeeper mají některé vzorky zvýšené pH až nad hodnotu pH 10. Jak upozorňují někteří autoři [8, 11], silně alkalické prostředí by mohlo vest k poškození odkyselovaných reálných papírů tzv. β -eliminací. Při této reakci dochází ke štěpní glykosidické vazby v blízkosti karbonylové skupiny. Tyto funkční skupiny vznikají při přirozeném stárnutí na uhlíkových atomech C2, C3 nebo C6 glukopyranózové jednotky. Alkalická rezerva byla ve většině případů vyšší než běžně doporučených 1,5 % uhličitanu vápenatého. Při odkyselení metodou Papersave se pH pohybuje v mírně alkalické oblasti, alkalická rezerva dosahuje hodnot mezi 0,5 – 1 % uhličitanu vápenatého.

Na povrchu vzorků odkyselených oběma metodami, byly patrné rovnoměrně rozprostřené částice. V případě odkyselení Bookkeeperem byly pozorovány ploché mnohostěny o rozměrech do 3 mikrometrů. Velikost částic po odkyselení metodou Papersave byla relativně menší (cca do 2 mikrometrů). Při elementární analýze SEM-EDS byla, kromě pásů odpovídající papíru, zjištěna v obou případech také přítomnost jednotlivých odkyselovacích činidel.

Celková barevná diference vzorků se v případě odkyselení Bookkeeperem pohybovala od slabé po jasně postřehnutelnou, zatímco po odkyselení metodou Papersave od slabé po střední. Vzorky odkyselené metodou Bookkeeper tmavly. Naopak při

odkyselení metodou Papersave byly odkyselené vzorky světlejší než kontrolní vzorky, to může být způsobeno bílým oxidem titaničitým, vznikajícím na povrchu papíru z odkyselovacího činidla a rozpouštědla. Vzorky papíru odkyselené metodou Bookkeeper žloutnou, naopak vzorky odkyselené metodou Papersave jsou méně žluté než kontrolní vzorky, tento posun může být vysvětlen zpomalením žloutnutí během přirozeného stárnutí původního vzorku.

U většiny studovaných vzorků odkyselených metodou Papersave byla pevnost papírových vláken vyjádřená jako pevnost v tahu při nulové délce měřeného proužku vyšší než u vzorků neodkyselených. Tato metoda tedy může zpomalovat proces degradace papírových vláken vzorků v průběhu přirozeného stárnutí. U vzorků odkyselených metodou Bookkeeper se pozitivní vliv odkyselení projevil přibližně u poloviny studovaných vzorků.

Vliv odkyselení na limitní viskozitní čísla vzorků po přirozeném stárnutí se prakticky neprojevil. Tato měření však mohou být zatížena chybou způsobenou nerozpustnými nebo omezeně rozpustnými složkami strojně vyrobených papírů.

Závěrem je nutné zdůraznit, že v této studii byly dvě metody hromadného odkyselování porovnávány na základě pouze několika základních fyzikálních, optických, chemických a mechanických vlastností odkyselených a přirozeně stárnutých archivních dokumentů. Komplexní hodnocení metod hromadného odkyselování však zahrnuje sledování dalších důležitých vlastností (například homogenita dosažené alkalické rezervy a pH, vliv technologie na záznamové prostředky). Dalšími významnými aspekty takového hodnocení jsou cena technologie, její kapacita, provozní náklady nebo vliv na životní prostředí.

5. Literatura

1. Ďurovič, M., Paulusová, H., Dytrychová, E. 2014. Hromadné odkyselování dokumentů – stav v roce 2014. In Wood, Pulp and Paper. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2014, 399 – 408. ISBN 978-80-89597-16-1.
2. Sparks, P. 1990 Technical considerations in choosing mass deacidification processes. 1. vyd. Washington: The Commission on Preservation and Access.
3. ISO/TS 18344: 2016, Effectiveness of paper deacidification processes.
4. Jablonský, M a i. 2008. Porovnávacie hodnotenie účinnosti a kvality deacidifikácie lignocelulóзовých nosičov informácií. in Knižnica, 2008, 9(6-7), 47 – 51.
5. Buchanan, S., M.L.S., Bennett, W., Domach, M. M. 1994 An evaluation of the bookkeeper mass deacidification process. Technical evaluation team report for the preservation directorate. Library of Congress, Pittsburgh, 1994, 1 – 73.
6. ČSN 5630-3: 1997 Papír a lepenka – Urychlení stárnutí – Díl 3: Ošetření vlhkým teplem při 80 °C a 65 % relativní vlhkosti vzduchu.
7. Ďurovič, M. a i. 2000 Hromadné odkyselování papírových archiválií: Závěrečná zpráva grantového úkolu. Praha: Státní ústřední archiv v Praze.
8. Blüher, A., Grossenbacher, G., ed. 2006. Save Paper! Mass Deacidification, Today's Experiences, Tomorrow's Perspectives, Bern: Swiss National Library.
9. Wittekind, K. 1994 The Battelle Mass deacidification proces: A New Method for Deacidifying Books and Archival Materials. In Restauror, 1994, 15(4), 189 – 204.
10. Ahn, K. 2013 Sustainability of mass deacidification of library objects: Disertační práce. Wien: University of Natural Resources and Life Sciences.
11. Ahn, K., Henniges, U., Banik, G. 2012 Is the cellulose degradation due to b-elimination processes a threat in a mass deacidification of library books?. In Cellulose, 2012, 19(4), 1149 – 1159.

12. Zmeřkal, O.; Āeppan, N.; Dzik, P. 2002 Barevné prostory a správa barev. [online]. http://www.fch.vut.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf.
13. ĀSN ISO 6588: 1993 Papier, lepenka a buniĀiny. UrĀenie pH vodnĀho vĀluhu.
14. ĀSN ISO 10716: 1997 Papier a lepenka - StanovenĀ alkalickĀ rezervy.
15. Zumbŭh S. Wuelfert S. 2001 Chemical aspects of the bookkeeper deacidification of cellulosic materials: The influence of surfactants, in *Studies in Conservation*, 2001, 46(3), 169 – 180.
16. ĀuroviĀ, M. 1991 ChemickĀ pochody pŕi bĀlenĀ papĀru knihovnich a archivnich sbĀrek. In *ChemickĀ listy* 85, 1991, 481 – 499.

Historical-Technology Survey and Possibilities of Sealing Cracks in Fibreglass Plastics

Vítězslav Knotek, Zuzana Křenková, Kristina Balíková

Department of Chemical Technology of Monument Conservation, University of Chemistry and Technology in Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, knotekv@vscht.cz

Abstract: *Modern polymeric materials started to penetrate the visual arts to a large extent in the early 1960s. This worldwide trend was very quickly captured also in former Czechoslovakia. The so-called arts and chemistry collaboration gave rise to outstanding works of arts created above all from unsaturated polyester resins. Basic types of resins with lower strength and chemical resistance were used due to the polyester resin development policy and the lack of suitable raw materials. Only some of the artworks made of polyester resins have survived to this day, most of them showing cracks in the pre-gel layer. Water penetrates into the work through the cracks, damaging inner layers of the laminate and reducing its strength. For long-term preservation of the work, it is absolutely necessary to seal the cracks. This work therefore examines the properties of polyester sealants made of modern polyester resins recommended by the supplier Havel composites. These resins were suitable for processing by both casting and lamination. The most suitable of the tested resins has been chosen based on an assessment of selected properties including workability, adhesion to the substrate or resistance to ageing.*

Keywords: *polymers in art, fibreglass laminates, unsaturated polyester resins, cracks, sealing*

1. Introduction

1.1. Historical context

The boom of polymeric materials after the Second World War was accompanied by growing application of plastics in all branches of production. New polymeric substances were developed, easily workable and showing properties unseen before, and artists were among those who started to experiment with these materials on a greater scale. Globally, polymeric materials began to particularly assert themselves in the arts in the second half of the 1960s. This is evidenced by a contemporary art exhibition in Kassel in 1968, where artworks of modern polymeric materials comprised almost one-half of the presented creations. Somewhat earlier, in 1967, polymeric

materials dominated also the American art scene. Synthetic polymeric materials were already used for most of the works presented at an exhibition of contemporary sculpting of the 1960s that took place in Los Angeles County Museum in that year [1]. In order to ensure correct techniques of work with the new material, the museum founded the Art and Technology Institute where chemists in cooperation with industrial companies producing polymers suitable for these purposes helped artists create works of art.

The development in socialist Czechoslovakia was not behind the world trends in the sphere of application of modern materials. The Art and Craft Central (Ústředí uměleckých řemesel, ACC) was one of those that dealt with experimental tasks in the studied area. A workplace specialising on the introduction of plastics into sculptural practice functioned at the ACC workshops in Prague in Kafka's former atelier in Střešovice. The first attempts concentrated above all on the use and application of new materials and technologies to artwork reproduction and conservation [2]. The studied topics included particularly the use of polyester or epoxy resin, which could serve as a substitute for bronze or stone in the case of a momentary lack of finances.

The use of polymeric materials only as a substitute was abandoned over the course of time, and new materials started to be popularised and their positive characteristics for the visual arts pointed out [3]. Great prospects were ascribed above all to fibreglass, whose wide possibilities of use were repeatedly emphasised. Fibreglass materials asserted themselves particularly in free creation, being used for smaller interior works as well as for monumental realisations both in the exterior and in the interior.

Laminate asserted itself even in the creation of classically oriented sculptors such as František Mrázek (*Labutě – Swans*, 1965; *Malše*, 1965), Jiří Hanzálek (*Uzdravená – Healed*, 1963) or Zdeněk Hošek (*Hanačka – Woman from Haná*, 1975). More progressively inclined artists managed to use the possibilities of new resins better in their production. Soft organically shaped forms used by Slavoj Nejd (Racci – Gulls, unknown year) and Zdeněk Němeček's figural composition style were in good harmony with the material. The latter, however, used laminate only as a tool to check the modelled shapes on 1:1 scale. The resulting work was a sculpture, most often rendered in bronze (*Basketbalista – Basketball Player*, 1977; *Gymnasta – Gymnast*, 1979). Jiří Novák was perhaps the sculptor who put the specifics and advantages of the use of fibreglass to the best use. It followed already from the substance of Novák's production, which was always strongly focused on the procedure and particularly on the technical aspects of the origin of the work. Novák devoted himself systematically to work with laminate especially in the 1960s, when he created several works intended for the public space in a short time. Regrettably, many of them have not survived. A dynamically built bird for the fountain in Tyl Square in Prague (1958) no longer exists, nor does the mobile sculpture *Světlo a stín* (Light and Shadow) that was situated at the Exhibition Grounds (Výstaviště) Prague (1961). Important preserved fibreglass works include *Rychlost* (Speed) from Prague – Strašnice (1959) and *Motýlí křídla* (Butterfly Wings) in Liberec (1969) (Fig. 1). Both works have been recently restored.

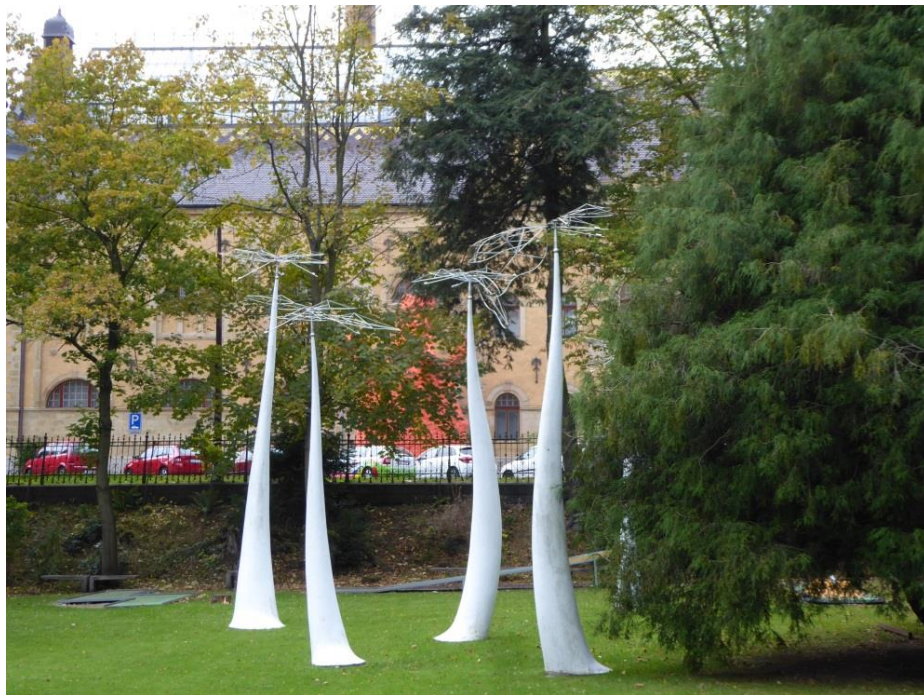


Fig. 1: Jiří Novák – Butterfly Wings (Motýlí křídla), Liberec (1969).

1.2. Technology survey of polyester fibreglass materials

The history of the use of polyester resins dates back to the period before the Second World War. They are esters of dicarboxylic acids with polybasic alcohols supplied as a solution in a suitable reactive monomer. Thanks to the presence of double bonds in the basic chain of the macromolecule, the addition of a suitable catalyst or accelerator leads to the formation of a three-dimensional network of chemical bonds that transforms the original solution into a solid material. Polyester resins that penetrated the visual arts were the latest ones introduced into production [1, 4]. Only basic, so-called phthalic types of polyester resins were produced in former Czechoslovakia in the early 1960s, and even they only on a limited scale [5, 6]. Chemically more resistant types were imported from abroad. It was a consequence of the limited raw material base and of a central planning decision to restrict the development of chemically resistant types [5]. The main producer of polyester resins in Czechoslovakia was Spolek pro chemickou a hutní výrobu (Group for Chemical and Metallurgical Production, Spolchemie). Polyester resins produced in Czechoslovakia are listed in Tab. 1.

Tab. 1: Polyester resins produced in Czechoslovakia (1965) [7].

name and characteristics	type denomination	note
universal resin	Ch-S 104	viscosity of c. 1000 mPa.s ⁻¹
resin with higher thermal endurance	Ch-S 108	more viscous, difficult to work
light-stable resin	Ch-S 111	for roofing, very low viscosity
resin for hot-working	no designation yet	
powdered resin	no designation yet	for interconnection of matting and staple
self-extinguishing resin	Ch-S 150	viscous
flexible, softening resin	Ch-S 200	additive, cannot be used separately

It follows from Tab. 1 that the only polyester resin suitable for the creation of laminate statues was universal resin Ch-S 104. It was a resin based on phthalic anhydride, maleic anhydride and ethylene glycol, terminated by methylcyclohexanol, which was neither thixotropic nor pre-accelerated [8]. The addition of a catalyst and a suitable accelerator was necessary for application under normal temperatures; the best accessible ones were organic compounds based on cobalt [9].

Negative forms were used almost exclusively for the creation of laminate works of art, as they made it easy to achieve a quality, smooth external surface [10]. The first layer of the laminate is mostly formed by so-called pre-gel, a polyester resin thickened by Aerosil into a thixotropic paste that did not flow down when applied into a form. Pre-gel can be also filled with pigments in order to achieve a required appearance without the necessity to apply a paint. Other fillings were not used much during lamination (apart from pre-gel), because they impair the fluidity and the mechanical properties of the resin [1]. The inner layers already contain reinforcement, mostly in the form of glass fibres, saturated with the resin. Mattings or fabrics with various weaves are used above all when laminating [10]. Fabrics with plain, satin and twill weave were denoted YPLAST, YTLAS and YPRA, respectively [11]. Low-alkali borosilicate glass, so-called E-glass with high hydrolytic resistance, was exclusively used for the production of glass mattings and fabrics [4].

In terms of endurance, polyester resins are considered very resistant to the effects of the weather conditions. UV radiation, however, leads to rather fast yellowing of the surface in the case of the absence of a UV stabilizer [12]. The quality of the upper (gel-coat) layer is critical for the endurance of fibreglass works of art; it is based on the abundance by the prescribed technology of processing and the thoroughness of the finishing of the surface above all on the joints of the individual segments of the work. Where the surface is damaged and cracks occur, water leaks inside the laminate and gets in contact with the glass reinforcement. Although the glass reinforcement is

made of hydrolytically resistant glass, metal ions migrate to the surface of the glass over the course of time, get into contact with water and create a hydroxide film that disrupts glass [13]. When water gets into contact with the glass reinforcement, it quickly spreads through the material due to capillary forces and considerably reduces the strength of the work. The critical moment comes when water leaks as far as the steel reinforcement inside the laminate work. The steel reinforcement starts to corrode due to the presence of water, which may endanger the stability of the work over the course of time. It follows from the above-mentioned that repair of cracks by sealing is crucial for increasing the lifetime of laminate exterior works. This work therefore deals with the possibilities of preparation and application of sealants from three modern polyester resins into simulated fissures in naturally aged fibreglass.

2. Experiment

Samples of naturally aged polyester fibreglass cut from a white pigmented lid that had been situated in the exterior for about 25 years were used to prepare the testing elements. The size of the elements was c. 3 x 3 x 0.5 cm; their edges were ground off using a disc grinder under water with abrasive paper with the granularity P400. The type of pigment used was ascertained by phase analysis using PHILIPS X'PERT PRO diffractometer (Cu anode).

The sealants were prepared from three different polyester resins supplied by Havelpol, s. r. o. The characterisation of the resins is given in Tab. 2. Resins 1 and 2 were recommended for the given use by the supplier. Resin 3 was added to the testing due to its declared resistance to UV radiation. The sealants were prepared by the application of 5 wt.% of a white pigment paste for polyester resins (supplier: Havelpol) and 10 wt.% of thixotropic filling Aerosil in accordance with the literature [10]. They were applied between the testing elements, which formed a 0.5 cm wide fissure; in order to maintain a constant distance, the elements were re-laminated by a glass fabric from below. The samples with the applied sealant are labelled S1–S3. The samples with the sealant were subjected to moisture-heat ageing, freezing cycles and laboratory ageing – see the conditions of the individual types of ageing below.

Tab. 2: Characterisation of the polyester resins used to prepare the sealants.

name of resin	label	pre-accelerated	time of curing (min)
HAVELpol 1 – basic (ortho)	1	yes	25
HAVELpol 2 – standard (ortho)	2	yes	26
HAVELpol 4 – UV+clear (MMAortho)	3	no	5

Cylinder-shaped samples of pigmented resins with the diameter of 4 cm and a height of approx. 1 cm were created for the evaluation of the changes after artificial ageing. They are labelled R1–R3 in the text.

The samples were artificially aged in four different environments:

- Moisture-heat ageing (MH): climatic chamber, 70 °C, RH: 75 %, 35 days
- UV ageing (UV): UV chamber, UV intensity: 2.22 mW/cm², λ=302 nm, 85 h
- Water-freezing cycles (WF12): the cycles consisted of immersing the samples in water (min. 2 h) followed by placement in an area with the temperature of -20 °C (min. 1 h); 12 cycles were carried out altogether
- Laboratory conditions (LAB): temperature: 20 ±2 °C, RH: 40 ±5 %, 35 days

The spectrophotometer Konica Minolta CM-700d was used to measure the colouring of the prepared samples. The colouring was measured in the colour space CIE L*a*b*. The overall colour difference ΔE* was evaluated.

For the overall evaluation of changes of the surface of the prepared samples R1–R3 after artificial ageing, hardness was measured using digital durometer Shore, type A.

Changes in the chemical structure of the tested sealants after artificial ageing were examined using the infrared spectroscopy method, ATR FTIR technique, spectrometer NICOLET iZ10 with a diamond crystal and MCT-A detector cooled by liquid nitrogen with the resolution of 4 cm⁻¹ and 64 scans.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of fibreglass lid

The average thickness of pre-gel of the lid was 200 μm. Glass matting roves were used as reinforcement. X-ray diffraction analysis discovered that the resin is pigmented by TiO₂ of rutile type. The analysis discovered no other filling in the lid. The hardness of the surface layer exceeded the value 100 Shore A.

3.2. Work with sealants

Properties important for the application were subjectively assessed when sealing using the prepared sealants. The properties are summed up in Tab. 3. We worked with a small mason's putty knife and a glass stick.

The table implies that the preparation and work with resin No. 3 was the most difficult due to poor spreadability and a very short time until the beginning of gelation.

Tab. 3: Sealant application properties.

property	sample		
	S1	S2	S3
resin colour	yellowish	white	pink
spreadability	good	good	poor
bubble formation	no	no	yes
time for working	sufficient	sufficient	short

3.3. Colour change results

The results of total colour difference for the prepared samples R1–R3 are depicted in Fig. 2.

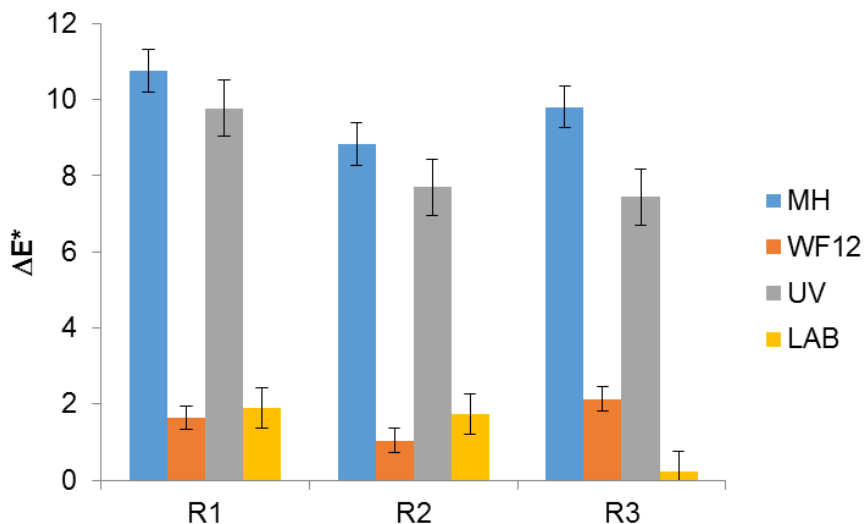


Fig. 2: Overall colour change for samples R1–R3 after artificial ageing.

It follows from the overall colour difference results that a considerable colour change occurred for all resins after MH and UV artificial ageing. When comparing the changes of component b^* with the overall colour difference, it has been found out that component b^* comprises virtually the whole value of the overall colour difference. This means that the resins have a considerable tendency towards yellowing. Unsurprisingly, the UV colour change was the lowest for sample R3, as the resin was supposed to be resistant to UV radiation. Nevertheless, the difference compared to resin R2 was minimal. Resin 1 showed the greatest changes of colour in all artificial ageing environments except for the freezing cycles, where the greatest change of colour was observed for sample R3. In this case, however, the resin darkened rather than yellowed.

A rather strange phenomenon is the greatest change of colour after moisture-heat ageing for all tested samples. The explanation may lie in the application of a relatively high temperature, as the hardened resin softens and water vapour more easily penetrates the material. Accelerated hydrolysis and oxidation may occur under these conditions, manifesting themselves by the emergence of chromophores and a change of colour. In this case, the changes once again concerned above all component b^* .

The overall comparison of colour changes for the individual resins shows that samples R2 were the least prone to changes of colour after artificial ageing showing elements of exterior conditions.

3.4. Cohesion of sealed elements

Three sealed elements for each sealant were subjected to artificial ageing. After the end of artificial ageing, the observation was done, whether some damage in the cohesion of the joint had occurred. The samples were not mechanically burdened after the ageing.

The samples showed no defects after laboratory ageing. After moisture-heat ageing, two S1 samples showed a separation of the sealant from the substrate, which means a reduced adhesion to the substrate. The other samples were all right.

Freezing cycles showed once again adhesion damage to two S1 samples, whereas two samples sealed by S3 suffered from a failure of sealant cohesion and the occurrence of a crack in the sealant. The samples sealed by S2 remained undamaged after all artificial ageing tests. Both the adhesion and the cohesion of the sealant is sufficient for mechanically non-burdened samples.

3.5. Hardness of artificially aged samples

The measured hardness of the tested samples R1–R3 after artificial ageing in different environments is summed up in Tab. 4.

After moisture-heat ageing, the hardness of all samples slightly decreased compared to samples aged in a laboratory. The increased temperature therefore did not lead to an additional hardening of the resins, which means that full and sufficient hardening had taken place already after the preparation of the samples, or possibly a slight hydrolysis of the polymeric network occurred on the surface, resulting in a reduction of the hardness.

Sample R1 showed the greatest hardness decline in the UV radiation environment, which may correspond to the highest tendency towards photo-oxidation and subsequent bond dissociation. A slight decrease in hardness was registered also for sample R3. On the contrary, sample R2 showed a slight increase in hardness as a result of UV radiation, possibly caused by prevailing networking reactions as a consequence of UV radiation.

Tab. 4: Hardness values for artificially aged samples R1, R2 and R3.

sample	hardness (Shore A)			
	LAB	MH	UV	WF12
R1	96.0	94.8	93.8	95.7
R2	96.8	95.0	97.8	96.4
R3	94.3	93.2	93.0	94.1

The exposition of the samples to the freezing cycles had no considerable influence on their hardness.

3.6. FTIR analysis results

Fig. 3 shows the infrared spectra of polished sections of the lid and sealants prepared from the tested polyester resins. When comparing these spectra, we can notice a close similarity of the spectra of the polished sections and sealants S2 and S3, whereas the spectrum of sealant S1 differs from the previous ones in the 1293, 1235 and 1097 cm^{-1} regions. As these are predominantly the so-called “fingerprint regions”, we can presume that resin R1 was made of other initial compounds. A very distinct absorbance in the carbonyl group valence vibration region (1722 cm^{-1}) is also visible for sealant S1. This may mean a higher ratio of ester bonds compared to the other resins.

The infrared spectra of the sealants aged in a laboratory were taken as the default ones when examining chemical changes in the structure of the sealants after ageing under different conditions. Fig. 4 compares the spectra of sealant S1 aged in a laboratory, in the moist-heat environment and exposed to UV radiation. No new peaks are evident in the spectrum after ageing by moist heat. There is only a hint of increased absorbance in the 3500 cm^{-1} region (-OH) and a considerable reduction of the intensity of the peak for the wave number 774 cm^{-1} . More considerable changes in the spectrum of sealant S1 are visible after exposure to UV radiation. The individual peaks are no longer as distinct and the individual parts of the spectrum seemingly “melt together”. The exposition to UV radiation led to an increase in absorbance for the OH vibration region and to the extension of the peak corresponding to the carbonyl stretching bands ($\text{C}=\text{O}$, 1720 cm^{-1}). This may correspond to the dissociation of ester bonds and the formation of new carbonyl and hydroxyl groups.

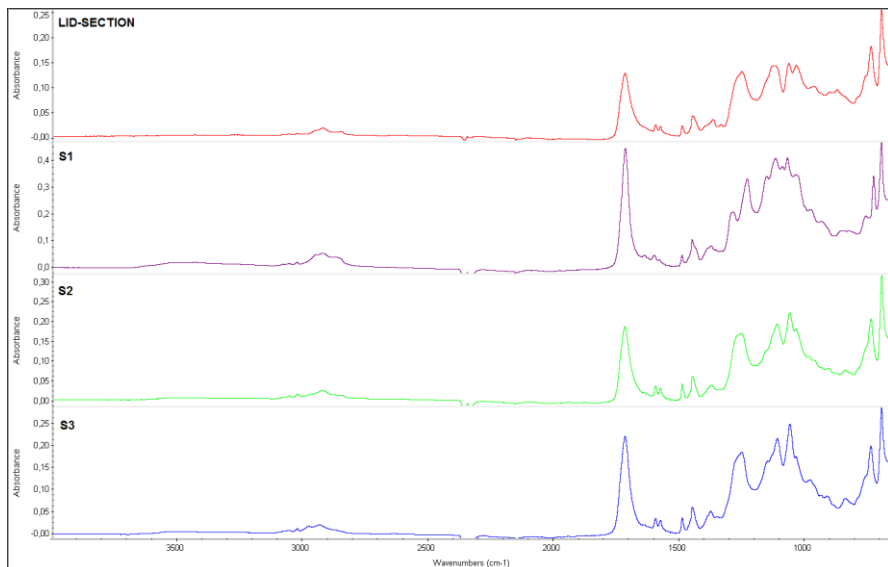


Fig. 3: FTIR spectra of polished sections of the lid and the tested sealants.

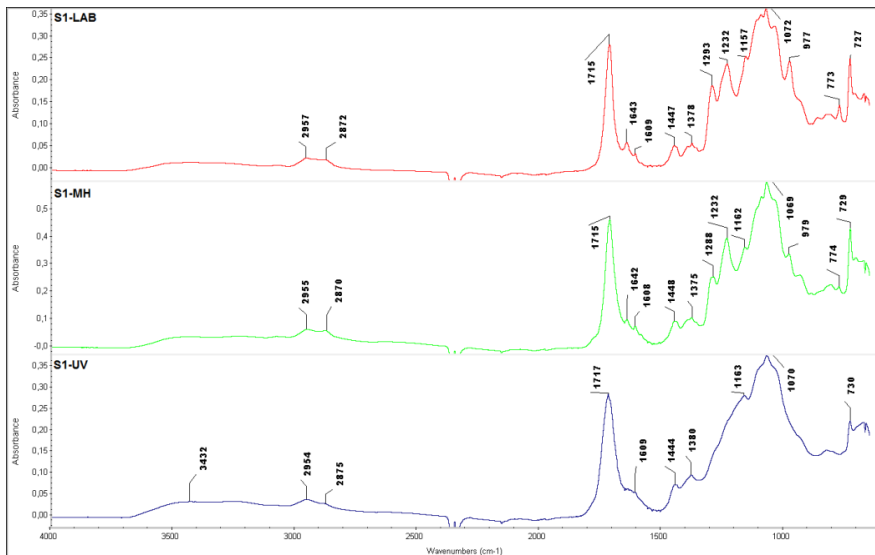


Fig. 4: FTIR spectra of sealant S1 after artificial ageing.

Moist-heat ageing led to no considerable changes in the infrared spectrum for sealant S2 compared to laboratory ageing (Fig. 5).

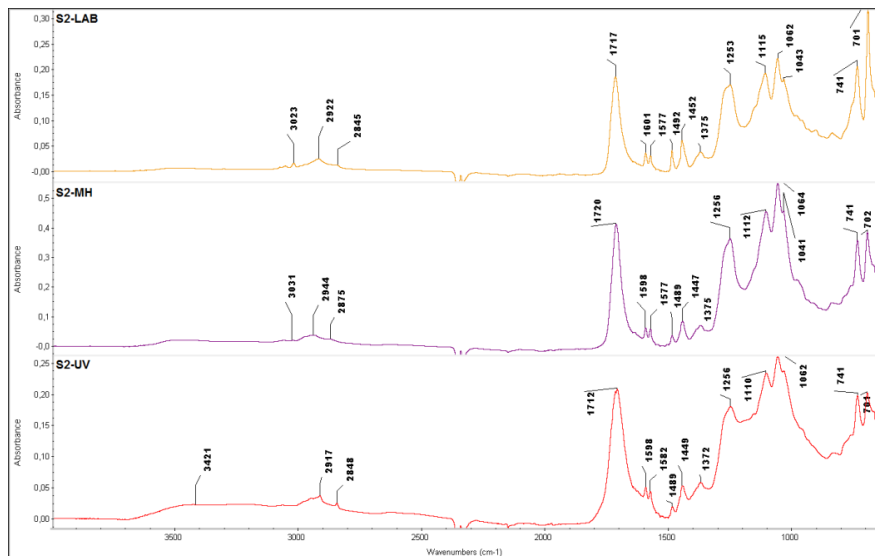


Fig. 5: FTIR spectra of sealant S2 after artificial ageing.

On the contrary, the spectrum after the exposition to UV radiation showed increased absorbance in the hydroxyl group vibration region (3420 cm^{-1}) as well as a shift of the maximum and an extension of the peak corresponding to the carbonyl group (1712 cm^{-1}). These changes were most probably caused by the dissociation of a part of ester groups with the formation of free hydroxyl and carbonyl groups.

The infrared spectra of sealant S3 after artificial ageing are shown in Fig. 6. Sealant S3 showed no considerable changes in the spectrum of the sample after moist heat ageing compared to the sample aged in a laboratory. We can mention a minute increase in absorbance in the hydroxyl group vibration region and in the zone around 1640 cm^{-1} , which might suggest the hydrolytic dissociation of the ester bond. Considerable changes can be observed in the spectrum after the exposition to UV radiation. Although the supplier describes resin R3 as UV-stable, the spectrum after the exposition to UV radiation shows two peaks of the ranges corresponding to the –OH group vibration ($3469, 3235\text{ cm}^{-1}$), an extended and split range corresponding to the carbonyl stretching bands ($1723, 1715\text{ cm}^{-1}$) and new peaks for the wave numbers 1189 and 1160 cm^{-1} . These observations indicate rather substantial changes in the structure of the resin caused most probably by the dissociation of ester bonds. The presence of two peaks in the hydroxyl group vibration region and of the split carbonyl peak means the presence of two kinds of hydroxyl and carbonyl groups.

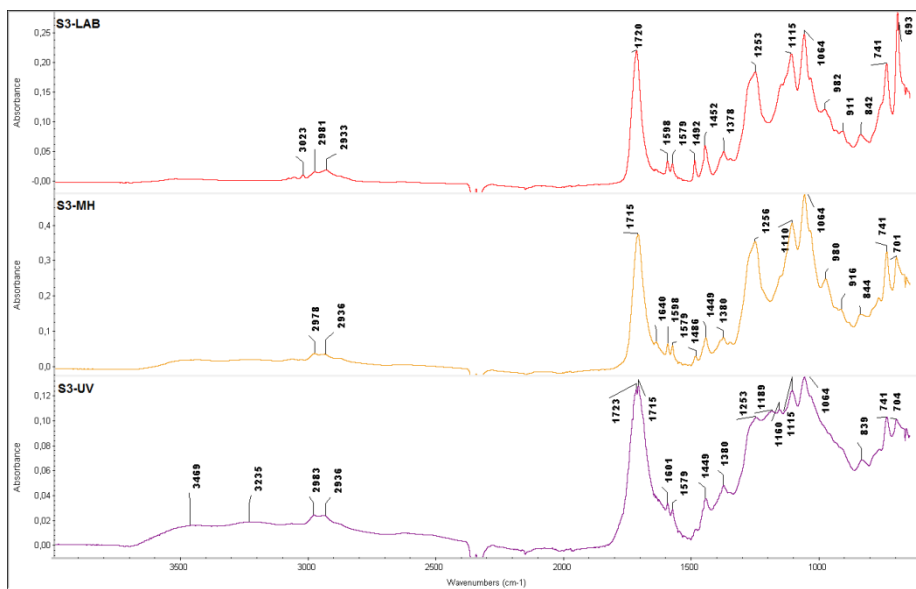


Fig. 6: FTIR spectra of sealant S3 after artificial ageing.

4. Conclusion

A historical survey of the art production in former Czechoslovakia in the early 1960s has shown a great interest in new polymeric materials that were being introduced into the production. A typical example is represented by polyester resins, which after reinforcement with glass fibres enabled the creation of works that could not be rendered from classical materials. The most eminent artist working with polyester resins was Jiří Novák.

From the technology viewpoint, resins available in this country showed worse utility properties such as strength and corrosion resistance compared to foreign materials. An intact continuous pre-gel layer is crucial for the long lifetime of a fibreglass work. In many cases, however, it contains cracks through which water penetrates and disrupts the inner layers.

Out of the tested modern polyester resins, Havelpol 2 resin appears to be the most suitable for the preparation of a sealant usable for the sealing of the cracks. In view of its easy workability, good adhesion to aged laminate and sufficient resistance to ageing, it has excelled among the other tested resins.

Acknowledgement

This contribution has been written within the framework of the project Czech Art of the 1950s – 1980s in the Public Area: Documentation, Surveys, Restoration, Project ID Code DG16P02B030. The project has been supported by the Ministry of Culture within the framework of the Programme of Applied Research and Development: National and Cultural Identity (NAKI).

5. References

1. Schätz, M. 1982. Moderní materiály ve výtvarné praxi. 1. vyd. ed. Polytechnická knižnice. Praha: SNTL, 1982. ISBN 04-618-82.
2. Richter, S. 1963. Sochařství v novém materiálu. In Umění a řemesla, 2, 58 – 63.
3. Svoboda, B. 1970. Plastické hmoty a umění. In Technický magazín, 10, 40 – 41.
4. Šternschuss, A. 1959. Polyesterové skelné lamináty. 1. vyd. ed. Makromolekulární látky. Praha: SNTL, 1959.
5. Doleček, K. 1966. Výzkum vlastností polyesterových skelných laminátů z nových typů pryskyřic. 1. vyd. Praha: SNTL, 1966.
6. Zilvar, V. 1958. Polyesterové skelné lamináty. 1. vyd. Praha: RVTS, 1958.
7. Slezák, O. 1965. Zpracování a použití polyesterových skelných laminátů. 1. vyd. ed. Knižnice strojírenské výroby. Praha: SNTL, 1965.
8. Pelc, B. 2017. Personal communication.
9. Rejman, M. 1972. Co a jak s polyesterovými skelnými lamináty. 1. vyd. ed. Polytechnická knižnice. Ř. 3, Udělejte si sami. Praha: SNTL, 1972.
10. Schätz, M. 1976. Polymery ve výtvarné praxi. 1 vyd. ed. Učebnice odborných a středních odborných škol. Praha: SPN, 1976.
11. Doležal, V. 1965. Plastické hmoty. 2. přepr. a dopl. vyd. Praha: SNTL, 1965.

12. Doležel, B. 1981. Odolnost plastů a pryží. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981.
13. Beranová, M. 1985. Korozie skelných laminátů. Dizertační práce. Praha, 1985.

Želatinovo strieborné fotografické papiere používané v USA umeleckými fotografmi 20. storočia Gelatin Silver Photographic Papers of 20th Century, Used by American Photographers

Jana Križanová

Vysoká škola výtvarných umení, Hviezdoslavovo nám. 18, 814 37 Bratislava
krizanova@vsvu.sk

Abstrakt: Výskumná stáž na oddelení reštaurovania fotografií v Metropolitnom múzeu v New Yorku sa zaoberala výskumom fotografických papierov používaných na ikonickú tvorbu Diane Arbus (1923–1971). Metropolitné múzeum sa od roku 2007 stalo trvalým depozitárom jej archívu, ktorý obsahuje autorské a pracovné fotografie, negatívy a kontaktné odtlačky, osobnú knižnicu, fotografické vybavenie a ďalšie artefakty. Príspevok predkladá informácie o výskumných metódach použitých na meranie rozmerov, hrúbky, farebnosti, lesku a textúry povrchu želatinovo strieborných papierov používaných pre autorskú tvorbu Diane Arbus.

Kľúčové slová: želatinovo strieborné fotografické papiere, identifikácia, rozmery, hrúbka, štruktúra, lesk, farba

Abstract: Research Fellowship at the Metropolitan Museum of Art in New York (The MET) was focused on photographic papers used for the iconic work of Diane Arbus (1923-1971). In December 2007 The MET acquired by gift and promised gift the Diane Arbus Archive which includes the artist's photographs, work prints, all of her negatives, contact sheets, personal library, photographic equipment, and ephemera. The research provides information of the methods used to measure paper dimension, thickness, surface texture, sheen and color to better understand the nature of different types of papers Arbus used for her final gelatin silver photographs.

Keywords: gelatin silver photographic papers, characterization, dimension, thickness, texture, gloss, color

1. Úvod

Želatinovo strieborné čiernobiele fotografické papiere boli najpoužívanejšími papiermi vo fotografii 20. storočia. Dostupné boli vo viacerých variáciách a produkovali ich veľké množstvá manufaktúr po celom svete. Toto médium bolo

používané vo viacerých úrovniach na technickú, dokumentárnu a každodennú portrétnu a rodinnú fotografiu. Avšak hlavne, a to je aj cieľom predkladaného výskumu, na umeleckú fotografiu. Vlastnosti fotografických papierov sú pre fotografa veľmi dôležité, lebo ich prostredníctvom sa dá dosiahnuť vytúžený výraz fotografie. Rozmer, hrúbka papiera, textúra povrchu, lesk a farba svetlých miest sú hlavnými charakteristikami želatínovo strieborného fotografického papiera. Tieto údaje zvykli manufaktúry umiestniť priamo na škatuľu s papierom. Charakteristické prvky pre jednotlivé fotografické papiere boli tiež rutinne opísané v marketingových materiáloch, brožúrkach a vzorkovníkoch.

V 90. rokoch 20. storočia, kedy postupne narastal záujem o umelecké fotografie 20. storočia, sa na trhu s fotografickým umením prirodzene začali objavovať viaceré falzifikáty [1]. Podvody s fotografickým umením vyvolali veľkú neistotu medzi zberateľmi fotografií, či už to boli múzeá, súkromní zberatelia, obchodníci s umením alebo, v neposlednom rade, aukčné domy. Vtedy si všetci uvedomili, že fotografia nie je „len“ obraz, ale je to objekt vytvorený v určitom období a obraz je súčasťou tohto objektu. Skutočné datovanie fotografie je možné preukázať len identifikáciou použitej papierovej podložky – v našom prípade fotografického želatínovo strieborného papiera [2]. Tento poznatok priniesol aj zistenie, že doposiaľ neexistuje alebo nie je dostupná, komplexná referenčná zbierka rôznych druhov papiera čiernobielej fotografie 20. storočia. Preto začali inštitúcie, súkromní zberatelia a reštaurátori fotografie zbierať, katalogizovať a skúmať rôzne typy fotografického papiera čiernobielej éry. Veľká zbierka bola vybudovaná fotografickým projektom Getty Conservation Institute v Los Angeles (USA) pod vedením prof. Dušana Štulíka a Arta Kaplana. Ďalším významným zberateľom je Paul Messier, súkromný reštaurátor fotografie, ktorého zbierka je v dnešnej dobe najväčšou známou zbierkou želatínovo strieborných fotografických papierov na svete. Aj on je priekopníkom výskumu v tejto oblasti a vydal množstvo publikácií, ktoré sú dostupné na jeho internetovej stránke [3]. Veľmi málo fotografov 20. storočia zanechalo podrobnejšie informácie o type fotografického papiera, ktorý používali. Preto to ostalo na nás, výskumníkov v oblasti fotografie, aby sme skúmaním umeleckých fotografií budovali zbierky dát a informácií o jednotlivých autoroch „čiernobielej fotografickej doby“ a tie vedeli priradiť k známym referenciám skúmaných tou istou metódou. Object:Photo Múzea moderného umenia v New Yorku (MoMA) je jedným z veľkých pilotných projektov tohto typu a jeho výsledky sú zverejnené na internetovej stránke múzea [4]. Jedným z ďalších projektov je nedávna publikácia Inštitútu umenia (Art Institute) v Chicagu o výskume fotogramov autora Lászlóa Moholyho Nagya [5]. Výskum počas mojej stáže v Metropolitnom múzeu patrí do rovnakej skupiny výskumov, ale zaoberá sa výlučne tvorbou jednej fotografky – Diane Arbus [6].

2. Prieskum archívu

Metropolitné múzeum v New Yorku (The MET) sa od roku 2007 stalo trvalým depozitárom archívu fotografky Diane Arbus. Obsahuje autorské a pracovné

fotografie, negatívy a kontaktné odtlačky, osobnú knižnicu, fotografické vybavenie a ďalšie artefakty. V archíve sa nachádza napríklad aj päťdesiatšesť obalových škatúl fotografických papierov, manufaktúr ako napr. Agfa-Gevaert, Du Pont Defender či Kodak, ktoré boli preskúmané a katalogizované. Tieto škatule sa dostali do The MET tak, že Arbus ich použila na uskladnenie svojich kontaktných fotografií či negatívov. Tieto škatule možno nereprezentujú všetky fotografické papiere, ktoré Arbus používala na svoju tvorbu, preto bolo aj jedným z cieľov výskumu zistiť, či a ktoré z týchto papierov vo svojej tvorbe skutočne použila. Dôležité manufaktúry pre tento projekt sú Agfa, Du Pont a Kodak. Aby sme lepšie porozumeli značkám manufaktúr, kódom a ich terminológií, zakúpili alebo zapožičali sme mnoho katalógov fotografických papierov. Vyhľadali a zakúpili sme aj expirované dobové fotografické papiere, pričom sme sa orientovali podľa informácií ktoré sme získali zo zachovaných pôvodných škatúl. Popísali sme ich technickú charakteristiku a použili sme ich porovnanie s Arbusovej fotografiami. Na základe informácie z kódového označenia o dni expirácie a špecifického typu papiera sme z veľkého množstva fotografických papierov identifikovali päť najviac príbuzných s Arbusovej papiermi. Vzorky fotografických papierov sme v čiernej komore spracovali tak, aby sme získali čisto biele a čisto čierne vzorky papierov.

3. Použité metódy merania

Na lokalizáciu loga pri fotografickej dokumentácii bol vytvorený štvorec z dvoch pravouhlých plastových pravítok značky Arrowhead Forensics vo veľkosti 5 x 5 cm, ktorý zaručoval precíznu a opakovateľnú dokumentáciu loga. Na meranie rozmerov fotografií sme využili plastové pravítko s imperiálnym aj metrickým systémom. Hrúbka papiera bola meraná mikrometrom značky Mitutoyo 369-411 PDM-30 QM. Štruktúra povrchu fotografie bola meraná mikroskopom s bočným osvetlením tzv. TextureScope, ktorý sa skladá z kamery Infinity 2 – 3 od Lumenera Corporation, mikroskop VZM 200i od Edmund Optics a LED svetla od Advance illumination. Lesk povrchu papierov bol meraný leskomerom BYK micro-TRI-gloss. Farebná hodnota bielej na fotografických papieroch bola meraná spektrofotometrom X-Rite eXact Advanced a hodnoty farby sú prezentované vo farebnom systéme CIE 1976 ($L^*a^*b^*$).

4. Nedeštruktívne metódy výskumu

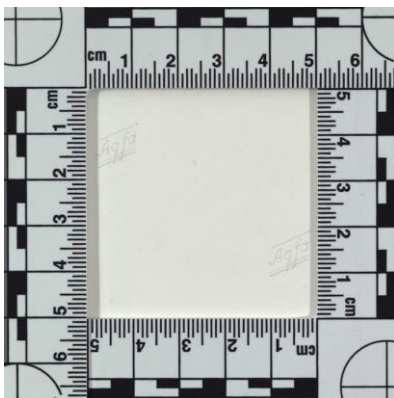
Technická identifikácia využíva metódy, ktoré premieňajú subjektívne pozorovania fotografií na objektívne údaje. Charakteristika fotografických papierov sa zameriava na prítomnosť loga zo zadnej strany, meria rozmery diela, hrúbku fotografie, jej textúru, lesk a farbu. Technická identifikácia bola prevedená na výbere fotografií z archívu, ktoré reprezentovali variácie autorskej tvorby Diane Arbus. Do štúdie boli zahrnuté taktiež pripravené vzorky šiestich typov známeho fotografického papiera a fotografické brožúrky s papiermi (obr.1).



Obr.1: Ilustračný obrázok dobových brožúr a želatínovo strieborných fotografických papierov manufaktúr Agfa a DuPont Defender.

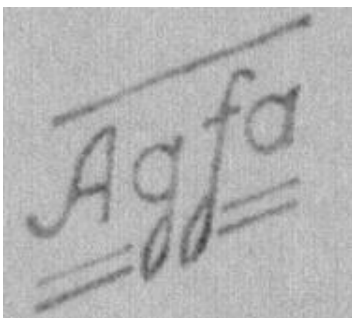
4.1. Logo papiera

V procese výroby sa fotografický papier označuje na zadnej strane značkou manufaktúry (logo, „back printing“). Tlač logo je veľmi jemná, na prvý pohľad skoro nespozorovateľná, aby za žiadnych okolností nepresvitla na pohľadovú stranu papiera. Logo sa často vyskytuje v diagonálnom, opakujúcom sa vzore po celej ploche papiera a to v rovnakých rozstupoch [7] (obr.2).



Obr. 2: Štvorec vytvorený na lokalizáciu logo zaručoval jeho precíznu a opakovateľnú dokumentáciu.

História značenia papierov logom manufaktúry nebola ešte doposiaľ podrobne spísaná, ale na základe prieskumu samotných fotografií, kde sa zaznamenáva prítomnosť alebo neprítomnosť loga, umožňuje určiť minimálne manufaktúru. Samotné manufaktúry vo svojich dobových sprievodcoch fotografickými papiermi a dostupnou literatúrou žiaľ neposkytujú veľa informácií o vývoji a význame loga papiera. Na autor-ských fotografiách Diane Arbus bolo identifikované Agfa logo s dvomi čiarami pod logom a jednou nad ním, aj to len v malom percente zbierky (obr.3).



Obr. 3: Detailný záber na logo Agfa s dvomi čiarami pod nápisom a jednou nad ním.

4.2. Rozmery fotografie

Na meranie rozmerov fotografií sme využili plastové pravítko s imperiálnym aj metrickým systémom. Počas merania bola každá fotografia umiestená na čistý zaťažený papier tak, aby vznikol dostatočný priestor medzi fotografiou a ťažidlami. Pravítko nebolo umiestnené priamo na povrch fotografie, ale tesne pod ňu v línii s každou meranou hranou. Na zaznamenanie veľkosti fotografie sme využili imperiálny systém a zaznačili sme finálny rozmer fotografie. Veľkosť fotografického papiera môže variovať +/-0,5 – 2 mm podľa typu sušenia papiera a jeho uskladnenia [8]. Rozmery fotografií ukázali, že Arbus na svoju autorskú tvorbu používala hlavne fotografické papie-re rozmerov 27,9 x 35,6 cm a 40,6 x 50,8 cm, čo sú štandardné veľkosti papiera. Výskum zbierky potvrdil, že Arbus prevažnú väčšinu svojich fotografií rozmerovo neupravovala.

4.3. Hrúbka fotografie

Na meranie hrúbky papiera sme použili digitálny mikrometer značky Mitutoyo 369-411 PDM-30 QM. Protokol merania bol z veľkej časti vypracovaný podľa dostupného výskumu už spomínaného projektu Object:Photo. Mikrometer bol kvôli ochrane fotografie pri meraní opatrený stacionárnymi ochrannými návlakmi vyrobenými z tenkej polyesterovej fólie. Sú fixované na mieste, čím umožňujú konzistentné merania hrúbky papiera na všetkých piatich miestach pozdĺž celej fotografie (obr.4). Merania sa na záver sčítajú a sprjemerujú, pričom hrúbka fólie je konštantne odrátaná od finálneho

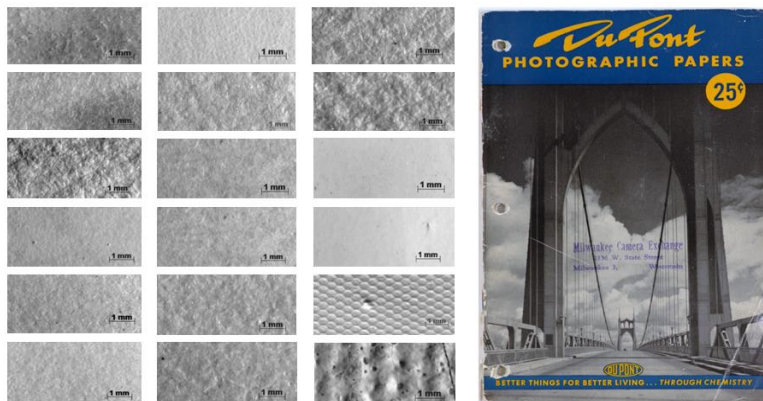
výsledku. Výsledky meraní na výbere autorských fotografií rozmerov 27,9 x 35,6 cm a 40,6 x 50,8 cm varujú v rozmedzí medzi 0,27 mm až do 0,30 mm. Podľa dostupných informácií z fotografických dobových katalógov a publikovaných článkov, všetky fotografie hrubšie ako 0,25 mm, napriek jemnej odchýlke v ich hrúbke, spadajú do kategórie dvojvrstvových papierov [8].



Obr. 4: Mikrometer Mitutoyo 369-411 PDM-30 QM opatrený stacionárnymi ochrannými návkami vyrobenými z tenkej polyesterovej fólie.

4.4. Štruktúra povrchu fotografie

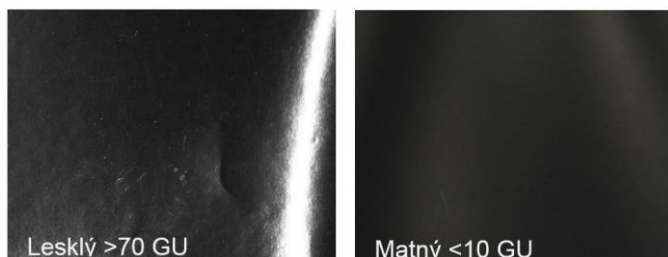
Dokumentácia štruktúry fotografie nám dáva predstavu o „krajine“ tohto povrchu a veľa krát môže slúžiť niečo ako otláčok prsta. Povrchová úprava fotografie je výsledkom a kombináciou želatínovej vrstvy, barytovej vrstvy a papiera. Štruktúra povrchu fotografických papierov sa pozoruje v ostrom bočnom osvetlení pod mikroskopickým zväčšením [9]. Pozorovanie diela v bočnom svetle je metóda, ktorá sa v reštaurátorskej praxi využíva už dlhú dobu naprieč všetkými špecializáciami. Na to, aby bola zvyraznená textúra povrchu, potrebujeme nízky uhol dopadajúceho svetla na povrch papiera. Mikroskopický obraz povrchu papiera v ostrom bočnom osvetlení odhalí detaily štruktúry papiera, ktorá býva veľmi rozmanitá v závislosti od výrobného procesu a finálnych úprav povrchu. Na meranie textúry sa vždy snažíme nájsť biele miesto, aby obraz „nerušil“ pozorovanie textúry povrchu. V prípade Arbusovej fotografií to nebolo komplikované, keďže na svojich autorských fotografiách vo veľkej väčšine ponechávala výrazné biele okraje. Fotografické manufaktúry v ére čiernobielej fotografie poskytovali množstvo variácií štruktúr fotografického papiera, (obr.5) avšak podľa informácií, ktoré sme získali zo starých škatúl od fotopapierov v Arbusovej archíve, uprednostňovala hlavne hladké, lesklé papiere, ktoré sú náročnejšie na identifikáciu. Vyhotovenie takýchto snímok zo známych fotografických papierov, v našom prípade sú to fotografie z dostupných reklamných brožúr manufaktúr a šiestich známych fotografických papierov, nám umožňuje vizuálnu komparáciu s mikroskopickým obrazom autorskej fotografie. Na základe vizuálnej komparácie štruktúr sa nám podarilo identifikovať fotografie z Arbusovej tvorby po roku 1962. Avšak papiere z jej ranej tvorby majú oveľa rozmanitejšie štruktúry a neboli ešte presne identifikované. Vizuálne porovnanie mikroskopických štruktúr je náročné, zdĺhavé a často subjektívne. [10]



Obr. 5: Želatínovo strieborné fotografické papiere od manufaktúry DuPont, nafotené pod mikroskopom, čím dokumentujú prehľad rôznych variácií štruktúr.

4.5. Lesk povrchu fotografie

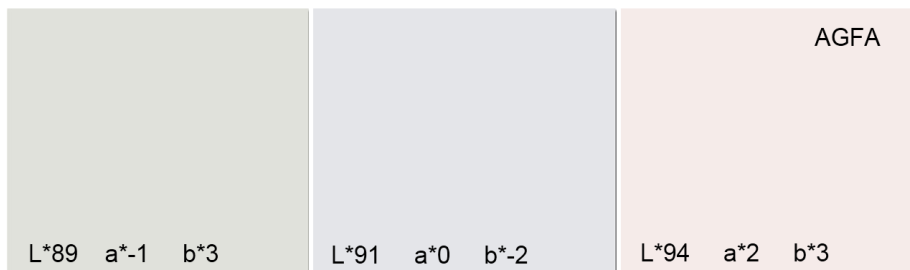
Jedným z kritérií pri výbere fotografií na identifikáciu bolo vybrať fotky z odlišným leskom povrchu. Väčšina fotografií má pololesklý povrch, len pár z nich ho má extrémne lesklý alebo matný. Použitím leskomeru môžeme pocit z vnímania lesku fotografie previesť do číselnej hodnoty. Nad 70 GU je povrch považovaný za lesklý a všetko pod 10 GU je matné (obr. 6). Rozmedzie medzi 10 – 70 GU sa ďalej môže rozdeliť na 10 až 40 GU čo je polo-matné a 40 až 70 GU čo je polo-lesklé. Všetky tieto štyri kategórie sú v archíve zastúpené, avšak väčšina fotografií je v rozmedzí 40 – 70 Gu – čo má polo-lesklý vzhľad. Lesk fotografie je taktiež ovplyvnený postupmi akými bola sušená (keďže ide o barytové želatínové papiere, ktoré bolo nutné sušiť po chemickom procese). Vieme, že Arbus používala tzv. „prijakovú rolu“ značky Kodak a sušičku z vyhrievaného vypuklého plechu. Preto sa časť výskumu zaoberala aj meraním lesku dosiahnutého rôznymi metódami sušenia.



Obr. 6: Ilustrácia zobrazenia lesklého povrchu nad 70 GU a matného povrchu pod 10 GU.

4.6. Farba bielej neobrazovej časti fotografie

Vnímanie farby je založené na ľudskej schopnosti verbálne ju popísať. Je to veľmi subjektívne a často sa obmedzujeme len na prirovnania k tomu, na čo sa farba podobá, alebo čo nám ju pripomína. Vizualne je skoro nemožné presne identifikovať farbu kvôli efektom, ktoré majú rôzne typy svetelných zdrojov na naše optické vnímanie. Interpretácia farby sa môže výrazne odlišovať od jedného človeka k druhému. Kvôli týmto javom experti vynašli spôsob ako identifikovať farbu číselne [11]. Jednou z uvádzaných kritérií manufaktúr na obaloch želatínovo strieborných fotografických papierov bola farba belosti papiera. Hodnoty bielej boli na fotografiách merané spektrofotometrom na bielych okrajoch Arbusovej fotografií. Merania na bielych častiach fotografie ukázali malé, ale významné rozdiely odtieňu bielej na spracovaných želatínovo strieborných papieroch. Papiere tejto doby taktiež obsahujú zjasňovače bielej známe ako optické zjasňovače, ktoré konvertujú neviditeľné ultrafialové lúče denného svetla na viditeľné modro-biele svetelné lúče, na základe ktorých sa papier javí ešte belší. Po roku 1950 sa pridávanie optických zjasňovačov do fotografických papierov stalo bežnou rutinou [12]. Hodnoty bielej vo fotografiách Diane Arbus majú červenkastý, modrastý či zelenkastý nádych. Podobnosť vo farebnosti bielych miest v červenkastej tonalite ($L^*94 \ a^*2 \ b^*3$) môžeme sledovať na papieroch označených Agfa logom. Naopak na papieroch, ktoré neobsahujú ani logo na reverse fotografie a taktiež sú navzájom odlišné v štruktúre povrchu, môžeme sledovať aj väčšiu variabilitu a rozdielnosť farebnosti bielej a to skôr v chladných zelených ($L^* = 89, \ a^* = -1, \ b^* = 3$) a modrastých odtieňoch ($L^* = 91, \ a^* = 0, \ b^* = -2$) (obr.7).



Obr. 7: Ilustrácia zobrazenia zelenej, modrej a červenej farebnosti podľa nameraných hodnôt CIE L^* , a^* , b^* .

5. Záver

Práca sa zaoberá prieskumom a identifikáciou želatínovo strieborných fotografických papierov používaných na ikonickú tvorbu Diane Arbus deponovaných v Metropolitnom múzeu, ktoré sa od roku 2007 stalo trvalým deponitárom jej archívu. Príspevok sa zaoberá nedeštruktívnymi výskumnými metódami a ich postupmi na identifikáciu a dokumentovanie prítomnosti loga manufaktúry zo zadnej strany fotografie, meria rozmery diela, hrúbku fotografie, jej textúru, lesk a farbu a predkladá

informácie o výskumných metódach použitých na túto charakterizáciu, ktoré premieňajú subjektívne pozorovania o fotografiách na objektívne dáta.

Pod'akovanie

Táto práca bola vytvorená počas výskumného pobytu na oddelení reštaurovania fotografií v Metropolitnom múzeu v New Yorku pod vedením Nory Kennedy.

6. Literatúra

1. Messier, P. Bass, V. Tafilowski D. Varga, I. 2005. Optical brightening agents in photographic paper. *Journal of the American Institute for Conservation* 44, s. 1 – 12.
2. Messier, P., 2011. Photographic papers in the 20th Century: Methodologies for Research, Authentication and Dating. [online]. [cit. 2018-02-24]. Dostupné na internete: < http://docs.wixstatic.com/ugd/750e25_d15c2c281198407093eb512139ca226b.pdf>.
3. Abbaspour, M., Daffner, L. A., Morris Hambourg M. 2014. *Object:Photo. Modern Photographs: The Thomas Walther Collection 1909 – 1949. An Online Project of The Museum of Modern Art*. New York: The Museum of Modern Art, 2014. Dostupné na internete: <https://www.moma.org/interactives/objectphoto/#home>
4. Messier, P. 2005. Notes on Dating Photographic Paper. *Topics in Photographic Preservation*. 11, s. 123 – 130.
5. Pénicion, S., Lough, K., Messier, P. 2017. An Objective Reevaluation of Photograms by László Moholy – Nagy. *Leonardo* Vol. 50. No 3., s. 292 – 295.
6. Krizanova, J., Kennedy, N. 2015. Characterization of Photographic Papers in the Work of Diane Arbus. *Topics in Photographic Preservation* 16. s. 298 – 299.
7. Abbaspour, M., Daffner, L. A., Morris Hambourg, M. 2014. *Object: Photo. Modern Photographs: The Thomas Walther Collection 1909-1949*. New York, NY: Museum of Modern Art. ISBN: 978-0-87070-941-8.
8. Sexton, J. M., Messier, P. 2014. Photographic paper xyz: *de facto* standard sizes for silver gelatin paper. *Journal of the American Institute for Conservation*. 53 (4), s. 219 – 235. ISSN 0197-1360, 1945 – 2330.
9. Pollmeier, K. 2001. Documentation and Characterization of Photographic Surfaces by Edge Reflection Analysis. *Advanced Residency Program in Photograph Conservation, 1.cycle 1999 – 2001*. Eastman Museum. International Museum of Photography and Film – George Eastman House Library.
10. Messier, P., Parker, C. 2009. Automating Art Print Authentication Using Metric Learning, *Twenty-First Innovative Applications of Artificial Intelligence Conference*, Pasadena, CA, s. 122 – 127.
11. Ohta, N., Robertson, A. R. 2005. *Colorimetry: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, USA: J. Wiley (Wiley-IS&T series in imaging science and technology).
12. Messier, P. 2005. Optical brightening agents in photographic paper, *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 44 (No.1, Spring 2005), s. 1 – 12.

Česká skleněná mozaika druhé poloviny 20. století: materiály a technologie Czech Glass Mosaic of the Second Half of the 20th Century: Materials and Technology

Irena Kučerová¹, Zuzana Křenková¹, Vladislava Říhová²

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek, Technická 5, 166 28, Praha 6, Česká republika, irena.kucerova@vscht.cz

²Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Jiráskova 3, 570 01, Litomyšl, Česká republika

Abstrakt: Příspěvek se zabývá typy mozaikového skla vyráběného v průběhu 20. století na území České republiky, které se používalo pro mozaikářskou tvorbu v bývalém Československu. Stručně popisuje historii a postup výroby tradičního štípaného mozaikového skla. Věnuje se výrobě mozaikových prefabrikátů ze sekaných tyčinek, které se zhotovovaly v 50. letech 20. století v Železném Brodě. Popisuje výrobu vertikálně a rotačně mačkaných, litých (válcovaných) a sintrovaných mozaikových kostek. Současně uvádí i příklady děl, které byly z jednotlivých typů mozaikových kostek vytvořeny. Uvádí i příklady děl, které výtvarnici zhotovili z tyčoviny. V závěru popisuje historii mozaikové tvorby z plochého skla.

Klíčová slova: skleněná mozaika, česká mozaika, mozaikové sklo, typy mozaikového skla

Abstract: The paper deals with the types of mosaic glass produced during the 20th century in the territory of the Czech Republic and used for mosaic works in the former Czechoslovakia. Paper also briefly describes the history and manufacture of Czech mosaic smalti. It deals with the production of prefabricated mosaics made from chopped lampworking rods during the 1950s. in Železný Brod and describes the production of vertically and rotationally pressed, cast (rolled) and sintered mosaic tesserae. Paper presents examples of works that have been created from the individual types of glass tesserae and also gives examples of the mosaics made by the rods (lampworking and pressing). In the end, the history of mosaic creation from flat glass is described.

Keywords: glass mosaic, Czech mosaic, mosaic glass, types of mosaic glass

1. Úvod

Ve veřejném prostoru socialistického Československa se uplatnila řada monumen-
tálních uměleckých děl a mezi nimi i nespočet mozaikových kompozic. Při plošném

výzkumu exteriérových skleněných mozaik druhé poloviny 20. století v České republice se ukázalo [1], že určení materiálu díla často není možné provést bez znalosti historických souvislostí jeho vzniku. V širším záběru jsme tedy věnovali nejen pozornost dílům in situ, ale sledovali jsme i dějiny výroby a používání různých typů skleněných materiálů postupně vyráběných v českých sklárnách. Ty se, vzhledem k těsnému propojení uměleckého prostředí obou částí socialistického státu, uplatnily ve stejné době i na Slovensku.

Česká a moravská mozaikářská tradice zasahovala na Slovensko už od počátku 20. století, především díly brněnských firem Vačkář a Škarda. [2] Snad nejznámějším dílem tohoto období byla mozaiková pole dodaná Škardovým vitrážistickým závodem, která se v roce 1905 uplatnila na průčelí Spolkového domu ve Skalici. [3] Do architektonického konceptu Dušana Jurkoviče ji navrhnul Mikoláš Aleš. Skalická realizace svým zajímavým osudem ukazuje i na další poválečné vazby Slovenska na české mozaikářské podniky. V roce 1957 totiž průčelí svěbytným způsobem restaurovala (spíše rekonstruovala) dílna Ústředí uměleckých řemesel. Původní kompozici vyskládanou z řezaného plochého skla s domalovávanými akcenty nahradila obrazy vysázenými ze štípaného skleněného materiálu. [4]

Tato, snad první významná „restaurátorská“ realizace dílny zahájila širší spolupráci se slovenskými výtvarníky. Ze štípaného skla byly posléze zhotoveny monumentální návrhy Ludovíta Fully, Ladislava Gandla, Milana Laluhy nebo Miry Haberernové. Poslední jmenovaná přispěla svou kompozicí Odchod z roku 1966 k výzdobě ústředního hřbitova v Ostravě [5] a později navrhla i mnohem lapidárnější mozaikovou kompozici pro nákupní středisko v Šardicích. [6] Stejně jako se slovenští autoři uplatnili při výzdobě moravských staveb, měli čeští tvůrci své realizace na Slovensku, především v případech, kdy doplňovali exteriéry nebo interiéry staveb českých architektů. Známe hned několik kompozic významné české mozaikářky Elišky Rožátové, která působila v dílně n.p. Železnobrodské sklo. Její materiálové inovace (pracovala z mačkaných, nikoliv štípaných skleněných kostek) navázaly na starší železnobrodské pokusy o prefabrikaci mozaikového materiálu, populární zvláště v 50. letech. I ty se na Slovensku v omezené míře uplatnily v sorelové architektuře Dubnice nad Váhom, navrhované ateliérem Jiřího Krohy.

Materiály využívané pro interiérové a exteriérové mozaiky druhé poloviny 20. století byly poměrně variabilní. V kompozicích se uplatňovaly keramické kostky, štípané přírodní kameny i říční oblázky, případně různé materiálové kombinace. Řadu změn v této době zaznamenala i technika výstavby mozaikového obrazu ze skleněných kostek. Právě těmto inovacím budeme věnovat následující příspěvek.

2. Mozaiky ze štípaného skla

Štípané mozaikové sklo, využívané jako tradiční mozaikářský materiál, se na území Československé republiky začalo systematicky vyvíjet a tavit až v meziválečné době v pražské mozaikářské dílně architekta Jana Tumpacha. [7-8] V roce 1931 Tumpach přijal chemika Michala Ajvaze, který po řadě pokusů vyvinul skleněný materiál o vhodné barevnosti a lomu. Starší skleněné mozaiky byly vytvářeny z importovaného, především italského, skla.

Michal Ajvaz pokračoval ve výrobě skla po roce 1937 v další mozaikářské dílně, kde spolupracoval s Antonínem Kloudou. Jeho i původní Tumpachův podnik v době 2. sv. války zanikly. [8] Pokračovaly však jejich pováleční nástupci. Michal Ajvaz založil další mozaikářskou dílnu, stejně jako původní Tumpachův zaměstnanec malíř Stanislav Ulman. Obě dílny používaly již výhradně české mozaikové sklo ze sklárny Union, později Borské sklo, resp. z Hostomické sklárny. V roce 1949 byly znárodněny a spojily se pod Ajvazovým vedením do podniku Česká mozaika. [9-12] Vlivem dalších událostí byla spojená mozaikářská dílna v roce 1954 včleněna do státního podniku Umělecká řemesla, později přejmenovaného na Ústředí uměleckých řemesel (ÚÚŘ), kde fungovala následující čtyři desetiletí.

V roce 1956 vedení dílny přebрал Alois Kudláček a výrobu skla zajišťoval Jiří Kučera. Mozaikové sklo pro dílnu vyráběla také sklárna v Jablonci nad Nisou, později vlastní sklárna ÚÚŘ ve Škrdlovicích. V roce 1963 mozaikářská dílna prošla krizí kvůli nedostatku práce a Kudláček i Kučera ji opustili. Vedoucí pozici převzal a působil na ní až do roku 1993 František Tesař. Výrobou mozaikového skla se zde v 70. letech [13] zabývala Kateřina Posoldová, která tavila menší objemy materiálu přímo v pecích dílny v Praze 7 Letohradské ulici, subdodavatelem byla sklárna Lučany. Mozaikářská dílna ÚÚŘ zanikla po privatizaci provedené koncem roku 1993 Ministerstvem kultury České republiky a s ní na území České republiky zanikla i výroba štípaného mozaikového skla. [9, 11, 14-15]

„České“ mozaikové sklo se od italského liší svou barevností i chemickým složením. [16-17] Mozaikové kostky českého původu měly od 50. let často výrazně nepravidelný tvar a tloušťku. Výsledná skladba štípané mozaiky z tohoto materiálu byla ovlivněna jak nepravidelností, tak různou velikostí kostek, jejich nepravidelným náklonem a výrazným uplatnění spár. [1]

Štípané mozaikové sklo je barevné, většinou opakní (patřící mezi zakalená skla), je dobře štípatelné a odolné povětrnosti. [7,17-18] Vyrábělo se tavením sklářských surovin s přísadami vhodných barviv a kaliv. Roztavené sklo se lisovalo [7,19] do tvaru kruhových nebo oválných placek o síle cca 5 až 10 mm, nebo se lilo [20] do ocelových či litinových rámečků o výšce 10 – 25 mm, stanovené dle požadavků na velikost výsledných kostek. Po ochlazení skla byly placky řezány nebo štípany na různé široké pásy, které byly dále děleny na kostky rozličných velikostí. Ty potom mozaikáři dotvářeli do požadovaného rozměru a tvaru. [20-22]

Typickou velikost štípané mozaikové kostky uvádí pro meziválečné období Čtyroký [7] jako formát 20 x 10 x 5 mm, ve druhé polovině 20. století se však užívaly mozaikové kostky větších rozměrů, a při výzkumech in situ jsme identifikovali [1] některé s délkou hrany 30 až 50 mm.

Mozaikový obraz za štípaných mozaikových kostek se na zeď budovy nebo do panelových konstrukcí s rámem vysazoval: [21]

- Metodou alla prima (resp. přímou metodou), tj. vtláčováním jednotlivých mozaikových kostek do maltového lože. Takto vytvořený obraz měl nerovný, často bohatě strukturovaný povrch s různě nakloněnými kostkami a plastickým reliéfem.
- Nepřímou metodou, která spočívala v negativním nalepení kostek na podkladový papír či plátno, ze kterého byl obraz následně osazen do malty. Poté byl papírový

či textilní podklad odstraněn. Při negativním způsobu vysazování byly výškové rozdíly mezi jednotlivými kostkami minimální a obraz měl plošší charakter.



Obr. 1: České štípané mozaikové kostky druhé poloviny 20. století jsou charakterizovány různou velikostí i tvarem. Foto M. Nováková a M. Kněžů Knížová

Pro montáž velkoplošných kompozic do interiérů i exteriérů budov byla ve druhé polovině 20. století v dílně ÚÚŘ vyvinuta tzv. panelizace, která spočívala ve vysazování mozaikového obrazu na panely bez obvodových rámců. Panely tvořila podkladová armatura z plochých ocelových pásů s pletivem, na niž byla nanesena cementová malta. Okraje panelů byly odděleny ocelovými pásky, které byly po ztuhnutí malty odstraněny, což znamenalo, že připravené panely měly obnažené cementové boky a bylo je možné dobře sesazovat k sobě. Podobně jako panely s rámem se na zeď uchycovaly pomocí kotev, táhel, přivařením k podkladovým ocelovým dílům apod. [21]

Pojivem mozaik 2. poloviny 20. století byla především cementová malta, někdy modifikována akrylovými disperzemi. [21] V rámci průzkumu exteriérových mozaik [1] jsme zaznamenaly mozaiku ze štípaného skla osazenou v epoxidovém loži (Jaroslav Bejček, Žena květ, realizace ÚÚŘ 1969) [23], na panelu z tenké epoxidové desky pokryté textilíí z juty (Arnošt Padrílík, mozaika pro výstavu k 15. výročí osvobození Československa v Parku kultury a oddechu Julia Fučíka, realizace ÚÚŘ 1960, v současné době se nalézá v areálu letiště v Hradci Králové).

Štípaný skleněný materiál české výroby byl už ve třicátých letech 20. století použit při provedení Alegorie sklářství od Oldřicha Žáka v interiéru České spořitelny v Železném Brodě, síně legionářů v Památníku v Praze na Žižkově, zdobené dle návrhů Maxe Švabinského nebo pro mozaikovou výzdobu vestibulu Staroměstské radnice v Praze, kterou dle starších návrhů Mikoláše Alše prováděla firma Tumpach a později Stanislav Ulman. [8,24] Ve druhé polovině 20. století se v dílně ÚÚŘ ze štípaného skla realizovaly stovky kompozic, určených do interiérů i exteriérů. Za všechny je možné jmenovat např. soubor mozaik Radomíra Koláře pro sídliště Vlasta v Praze–Vršovcích, mozaiky a mozaiky a mozaikou obložené plastiky Miroslava Houry v Teplicích, Mostě či Žatci nebo díla Bohumíra Matala a Mikuláše Medka ve

Žďáru nad Sázavou. Štípaná mozaika prováděná v dílnách ÚUŘ se uplatnila i na řadě realizací slovenských výtvarníků. Vznikala nejen pro dekoraci budov, ale i v rámci výstavních projektů. Pro Bratislavský hrad byly zhotoveny mozaiky dle návrhů Ludovíta Fully, se kterým dílna ÚUŘ spolupracovala i na abstraktní mozaice určené do prostor EXPO 67 v Montrealu. Ve výstavní síni Tradice ji tam doprovázela další mozaiková kompozice ze štípaného skla Tri chlapi, vysázená podle malby Milana Lалуhy. [25] I na následující světové výstavě EXPO 70 v Ósace se uplatnila mozaika vzniklá ve spolupráci pražské mozaikářské dílny a slovenských výtvarníků. Byla jí fontána Ladislava a Květy Gandlových. Dva panely, po nichž stékala voda, byly osázeny různě velkými štípanými mramorovými kostkami, které barevným akcentem doplňovala duha ze štípaného skla. [26]

3. Mozaiky ze sklářských tyčí

3.1. Železnobrodská mozaika ze sekaných lampových tyčinek

Důležitý prostor pro inovace mozaikářského materiálu vznikl v Železném Brodě, kde na počátku 50. let 20. století spolupracovala výtvarná vývojová střediska Vyšší průmyslové školy sklářské pod vedením prof. Jaroslava Brychty a národního podniku Železnobrodské sklo (ŽBS) nad úkolem využití skla v architektuře. [27-29] Jedním z výsledků této spolupráce byla „nová“ mozaika [27-28] a mozaikové kameny vyráběné sekáním tyčinek určených původně pro zhotovování vinutých perel a skleněných figurek [30]. Mozaikové kameny měly tvar krátkých válečků o průměru 5 či 10 mm.

Z připravených mozaikových kamenů se dělaly vzory, které se lepily na papír, poté byly přenášeny na cementové panely nebo přímo na stěny. Používaly se rovněž pro přípravu mozaikových prefabrikátů: mozaikové kameny se vyskládaly do forem stavebních dílců, které se zalily cementem, čímž vznikl odlitek s reliéfním mozaikovým povrchem. [27-28]

Příkladem mozaik z opakních kamenů kruhového průřezu o jsou domovní znamení v Železném Brodě (ulice Vlastimila Rady, a Těpešská [31]), viz obr 2, ve Zlíně (Benešovo nábřeží [32]), v Praze (ulice Čimická [33]) i v Mnichově Hradišti (např. ulice S. K. Neumanna). Podobně se tento materiál uplatnil také na Slovensku, zejména při výstavbě sorelového města Dubnica nad Váhom.



Obr. 2: Prefabrikované mozaiky – domovní znamení v Železném Brodě ze sekaných tyčinek. Foto M. Kněžů Knížová

3.2. Ostatní mozaiky z tyčoviny

Vedle sériové výroby kamenů jednotné délky, jaké byly využívány pro mozaiku v Železném Brodě, se setkáváme i s dalšími různorodými způsoby užití tyčoviny v mozaice. Do této skupiny patří mozaiky Pavla Wernera v Liberci (ulice Broumovská [34], viz obr. 3) vytvořené z mačkárenských tyčí zalitých do plastového, pravděpodobně epoxidového, lože a mozaiky se zrcadlově otočeným motivem vzletajících ptáků, které jsou zhotoveny z lampových tyčinek přilepených nastojato i naležato na podkladové sklo. Ty měly sloužit jako osvětlovací tělesa v interiéru budovy bývalého výzkumného ústavu sklářského v Hradci Králové (Škroupova ulice).



Obr. 3: Mozaika P. Wernera Motýl zhotovená z mačkárenských tyčí osazených do plastového lože. Foto M. Kněžů Knížová

4. Mozaika z mačkaného skla

4.1. Vertikálně mačkaná mozaika

V průběhu 50. let 20. století se začaly v n. p. Železnobrodské sklo vyrábět mozaikové kameny mačkáním. [9, 35] Zhotovovaly se z mačkárenských tyčí (průměr tyče 20 – 30 mm a délky 1200 mm), [36] které původně sloužily jako surovina pro výrobu bižuterie. Do počátku 60. let 20. století se pro jejich výrobu využívalo především opakní sklo, [37] od druhé poloviny 60. let 20. století častěji sklo čiré. [1] Prvním

dokladem použití mačkané mozaiky z opakního skla je kompozice Václava Pokorného Mír, publikovaná v roce 1955 v katalogu výstavy skla ze Železného Brodu. [38] S nejstarším užitím transparentních mačkaných kostek jsme se setkali ve výzdobě pavilonu pro světovou výstavu EXPO 58 v Bruselu, kde bylo ve vstupní hale umístěno několik volně řazených panelů vytvořených z ocelového rámu s výplní z transparentní mozaiky ve žlutých odstínech. Transparentní kostky v modré, zelené a růžové barvě byly využity též jako obklad restaurace v pavilonu, v tomto případě však byla mozaika osazena do lože z bílého cementu a spáry byly retušovány tmavě modrým pigmentem. [39-40]

Principem výroby mačkaných mozaikových kostek je tvarování skla za tepla pomocí dvoudílné formy, která se vertikálně pohybuje. Kameny se vyráběly [36,41-42] ručně, poloautomaticky nebo automaticky, postupy, které se běžně používaly při bižuterní produkci. [36]

Při ručním mačkání mačkář natavil konec tyče a pak vymáčkl mozaikovou kostku pomocí kleští nebo ručního mačkadla. [36] Poloautomatická výroba probíhala pomocí Kopalova mačkadla (technologie KM). [41-42] V tomto případě mačkář nahřál konec tyče a pak ji natavenou částí vložil mezi horní pohyblivou část formy poháněnou elektromotorem a dolní část formy mačkadla, kde se odmačkl požadovaný tvar. Po vymáčknutí výlisku se pohyblivá část formy vrátila do původní polohy, mačkář posunul tyč a celý proces opakoval až do spotřebování nataveného konce tyče. [43] Vznikl tak souvislý proužek materiálu, který sestával z výlisků a tzv. broku. [36,42,44]

Pro automatické mačkání se užívalo Maturovo mačkadlo (technologie MT), které se skládalo z přetavovací pícky a vlastního mačkadla. V pícce se roztavily střepy či mačkárenské tyče. Proužek vytékající skloviny byl přiveden do mačkadla, kde byl smáčknut mezi díly formy. Po vymáčknutí polotovaru do proužku skloviny se pohyblivý díl formy vrátil do výchozí polohy a proužek skloviny se posunul směrem dolů. Opakováním procesu vznikal pásek s vymáčkanými tvary. [36,42,45]

Po vychlazení výlisků následovalo odstranění přetoku, tzv. broku, omíláním (šitlováním), které se provádělo v dřevěných několikahraných sudech. Výlisky s broky se roztřídily, a pokud to bylo třeba, následovalo další omílání (rumplování), při kterém se odstraňovaly zbytky „broků“ v rumplovacím sudu za přídavku vody a leštidla. [41,43,46] Po rumplování byl však výlisek matný, proto se dále leštil v leštícím sudu s jemnější frakcí leštidla nebo v pásových pecích (tzv. leštění ohněm). [42,45-47]

Obdélníkový tvar mozaikového kamene, na obou plochách promáčknutý, aby lépe odrážel světlo, navrhla Jaroslava Brychtová. [30,48] Podle Langhamera měl tento kámen velikost 11 x 14 x 5 mm. Topografický výzkum skleněných exteriérových mozaik [1] ukázal, že běžné rozměry mačkaných kamenů jsou 11 x 15 mm až 12 x 16 mm. Tloušťka mačkaných kamenů se pohybuje nejčastěji v rozmezí cca 4,4 – 4,8 mm. Vyráběly se však i kameny jiných velikostí a tvarů, jako čtverečky či obdélníčky, viz obr. 4. [1,49] Mačkané kostky větších rozměrů se mohly i štípat [1,37,49] nebo kombinovat s polotovary z výroby jiných produktů z tyčoviny a s broušenými bižuterními kameny. [49] Příkladem takových variant mozaik mohou být kompozice Elišky Rožátové vystavené v Muzeu skla a bižuterie v Jablonci nad Nisou nebo mozaiky Antonína Drobníka (určené pro mateřské školy v Železném Brodě a v Zásadě a obřadní síň v Železném Brodě).



Obr. 4: Detail železnobrodské mozaiky zhotovené z prefabrikovaných vertikálně mačkaných kostek, které byly osazené na hliníkový plech přitavením pomocí polyvinylbutyralové folie. Kromě mozaikových kostek základní velikosti (12 x 16 mm) jsou na detailu zachyceny také kostky, jejich velikost byla upravena štípáním a kostky odlišných rozměrů. Foto I. Kučerová

Mačkané mozaikové kostky se stejně jako štípaná mozaika mohly pomocí nepřímé metody osazovat do omítkového podkladu [49] (např. abstraktní mozaika Elišky Rožátové v Jablonci nad Nisou na telekomunikační budově, mozaika Oslava práce Miroslava Houry v Chomutově), častěji se však lepily na sklo, zrcadla a cca od roku 1974 též na leštěné hliníkové plechy [9], kam se připevňovaly pomocí folie z polyvinylbutyralu. [9,49] Lepení kostek k podkladu pomocí polyvinylbutyralové folie vymyslela Eliška Rožátová spolu s technologem n. p. Železnobrodské sklo, Jelínkem v 2. polovině 60. let 20. století [49].

Mačkanou železnobrodskou mozaikou nalepenou na hliníkový plech reprezentují např. kompozice ve vstupech panelových domů v Praze–Kobylisích, Dívka s holubicí Jiřiny Adamcové v České Lípě [50], Strom poznání Antonína Procházky v Ústí nad Labem [51], muzikanti Miroslava Houry v kině v Chlumci aj.

Na Slovensku jsou díla z mačkaných kostek zastoupena realizacemi Elišky Rožátové, např. mozaikou na fasádě obchodního domu v Michalovcích (1975) a v Levoči (realizace 1976 kino a mozaikové kompozice do vstupní haly školy pro děti s chybami zraku). [49]

4.2. Mozaika z rotačně mačkaných (lisovaných) kostek (RM technologie)

Rotačně mačkané kostky se začaly vyrábět v roce 1967 v Jabloneckých sklárnách, [52-54] ale pravděpodobně již dříve vznikaly v Preciose v Turnově. [54-55] Zhotovovaly se až do konce 80. let 20. století. [52-53] Rozměr a tvar rotačně mačkaných kostek byl shodný se strojově mačkanými kostkami ze Železného Brodu (cca 12 x 16 cm). [1]

Rotační mačkadlo je vysoce produktivní automaticky pracující mačkácí stroj, který se využívá pro výrobu bižuterie. Zpracovává proužek roztavené skloviny vytékající ze žlabu tavicí pece. Surovinou pro výrobu kostek byly opět mačkárenské tyče, které se vkládaly do kelímku umístěného v přestavovací píce. [53-54] Zde se tavily zpravidla dva druhy tyčí – alabastrové, mezi něž se vkládaly barevné, proto byly výsledné mozaikové kostky žíhané. [53] Další surovinou pro výrobu rotačně mačkané mozaiky byly střepy, skleněná frit a kombinace skleněné frity a tyčí. Také z těchto surovin se připravovaly typické žíhané kostky, viz obr. 5. [54]



Obr. 5: Vzorník výtvarníka P. Menše zhotovený z rotačně mačkaných kostek.

Principem rotačního mačkání kostek bylo, že proužek roztavené skloviny natékal mezi dva proti sobě se otáčející kotouče, které měly na svém obvodu formy. Otáčením obou kotoučů se formy v lisovací poloze k sobě přiblížily a tím vylisovaly z procházejícího proužku skloviny žádaný tvar. Vymačkané kameny spolu s brokem tvořily nekonečný pásek, který se na konci transportního pásu lámal, temperoval, odbrokoval a případně ještě zušlechťoval leštěním v ohni. [42,53,56] Mozaika se vyráběla na speciálním rotačním mačkadle upraveném přímo pro vznik kostek, pomocí dávkování skloviny z přímého nátoku. [36]

Rotačně mačkané mozaikové kostky byly poměrně dostupným materiálem, který se používal jak na výtvarná díla, tak na obklady budov. Umělecké kompozice z nich vytvářeli např. Josef Kolář (mozaika Hry na mateřské škole v Orlové), Jan Hána (mozaika s motivy motýlů a ptáků na průčelí mateřské školy v Klášterci nad Ohří [57]), Karel Štětkář (mozaika Žena s džbánem v Návsi a Holubice ve Velké Polomi [58]), Jaromír Čičatka (mozaika Krajina v Krupce) a dále Josef Menš (mozaiky v Děčíně, v Krupce a v Ústí nad Labem) a Petr Menš (mozaika Severočeský kraj v Ústí nad Labem [59]).

5. Litá (valcovaná) mozaika

Pro umělecká díla se využívala i litá mozaika s plochými kostkami čtvercového tvaru, která své hlavní uplatnění měla jako stavební obklad. Už v roce 1963 psal Rudolf Bárta o mozaikových kamenech vyráběných „na zvláštních strojích přímo litím do kostiček“. [60] Ve velkém objemu se však litá mozaika začala vyrábět až o čtyři léta později v Jabloneckých sklárnách v Desné „tvarováním zakalené skloviny tažené na způsob tvarování tyčí“ [52,61]. Z vanové pece vytékala sklovina mezi dva otáčející se válce, z nichž jeden byl tvarovaný a tvořil nekonečný pás se třemi řadami mozaikových destiček. Jejich rozměr byl 20 x 20 x 4 mm. [52,56].

Litou mozaiku pro svou tvorbu použil v domácím prostředí nedaleko výrobní sklárny v Desné např. Jaroslav Melich (mozaika *Sklo a skleněná bižuterie* na tamní prodejně potravin, 1968 [62]). Materiál této mozaiky Štorkánová, Rohanová [63] nesprávně označují jako sintrované sklo. Pro další kompozice specifický materiál, který dával dílům jasný geometrický rastr, využili Ludmila Jandová (např. *Řeka květů* v Litomyšli [64], Vavřejková a kol [65] materiál této mozaiky také nesprávně označují jako sintrované sklo), Drahomír Tůma (*Pramen* v Dolní Lutyni, kde je litá mozaika kombinovaná se sintrovou), Vladimír Stibůrek (*Jitřenka* v Chomutově, kde je litá mozaika kombinovaná s řezaným plochým sklem a pravděpodobně i se sintrovou mozaikou) a Bohumil Matal (abstraktní motiv v Brně Štafáčkově ulici, kde je opět kombinována litá a sintrovaná mozaika), viz obr. 6.



Obr. 6: Detail kombinace mozaikových kostek vyrobených technologií lití (tmavě modře) a sintrových kostek. Foto V. Říhová

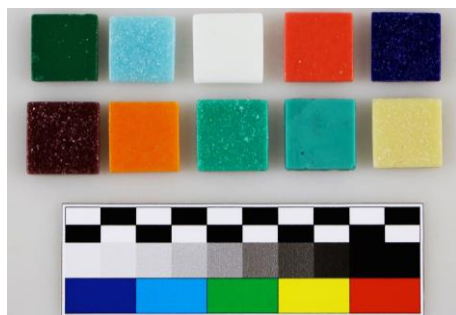
6. Sintrovaná mozaika

Z předchozích příkladů je patrné, že lité mozaikové destičky byly dobře kombinovatelné se sintrovanou mozaikou, která měla shodný rozměr plochy kostek 20 x 20 mm. Sintrovaná (slinovaná) mozaika se produkovala v Jablonci nad Nisou už od poloviny 50. let 20. století [66-67] a v menších objemech mohla vznikat i dříve. [53,68] Výrobní postup navázal na sintrované sklo (perle a knoflíky) [69], produkované od 80.

let 19. století v jabloneckých sklárnách (resp. ve firmě *Gebrüder Redlhammer*, která byla po roce 1945 znárodněna a začleněna do n. p. Skleněná bižuterie).

Oficiálně byla sintrovaná mozaika veřejnosti představena na už zmiňované světové výstavě EXPO 58 v Bruselu. [40,70] Od roku 1957 a v průběhu 60. let 20. století byla systematicky propagována také v dobovém odborném tisku, [40,71-73] který ji doporučoval jako ideální obkladový materiál. V bývalém Československu se poprvé ve velkých plochách zelených mozaikových kostek uplatnila na fasádách farmaceutické fakulty v Bratislavě. [66]

Sintrování (slinování) je bižuterní technologie, při níž výrobek vzniká z prášku či drti skla. Prášek živcového skla s barvivem a přísadkou pojiva (cukr, škrob, později deriváty celulózy) se ovlhčil asi 2 % vody. Takto vzniklá sypká směs se vložila do forem, ve kterých se vylišoval požadovaný tvar a výličky se posléze umístily do slinovací pece. Při teplotě 800-1000 °C došlo ke slinutí výličky do podoby výsledného produktu, viz obr. 7. [46,53]



Obr. 7: Sintrované mozaikové kostky. Foto M. Nováková

Sintrované sklo bylo velmi kvalitním materiálem určeným pro exteriérové obklady budov, především proto, že má vysokou odolnost proti povětrnosti a dobrou odolnost vůči kyselinám i zásadám. [40,67,71,72] Typický rozměr průmyslově vyráběných sintrovaných kostek je 20 x 20 mm. Jejich tloušťka kolísá od 3 do 4 mm. Výroba sintrované mozaiky byla skončena po roce 1993. [53]

V uměleckých realizacích najdeme sintrované kostky na jednom z nejznámějších mozaikových děl bývalého Československa – kompozici Zdeňka Sýkory na větracích komínech Letenského tunelu v Praze z roku 1969 [75]. Materiál používali také Miroslav Houra (*Postava* v Chomutově), manželé Jaroslava a Jan Solovjevi (*Město a chemické závody*, Lovosice [76]) nebo Karel Malich, který navrhl pro výrobní závod v Jablonci nad Nisou geometrickou plastiku obloženou sintrovanou mozaikou [77].

7. Mozaiky z plochého skla

Posledním materiálem, který se uplatnil v uměleckých kompozicích mozaik, je čiré i opakní, bezbarvé či barevné ploché sklo. Čiré bezbarvé sklo bylo možné ještě povrchově zušlechtit malbou, pokovením nebo dalšími postupy.

Skleněné střeby různých tvarů a velikostí už na počátku 20. století využívala brněnská firma Benedikta Škardy (*Umělecký ústav pro malbu, leptání, a broušení skla*). [78-79] Příkladem její práce je mozaika sv. Filip a sv. Jakub v průčelí kostela v Rousínově nebo kompozice XIII. zastavení křížové cesty – Pieta podle návrhu Joži Úprky na Svatém Hostýně. Na Slovensku se objevila jedna z jejich vůbec nejstarších mozaik z plochého skla – výzdoba průčelí Spolkového domu ve Skalici (tehdy Uherské Skalici) z roku 1904. [3,80] Ta byla výsledkem spolupráce brněnského závodu s architektem Dušanem Jurkovičem, který měl technicky obdobnou mozaikovou kompozici osazenu i ve štítu vlastní vily v Brně – Žabovřeskách. [81]

Ve druhé polovině 20. století se ploché sklo užívalo v porovnání s ostatními typy skleněných materiálů jen málo. [1] Jako příklad tohoto typu mozaik můžeme uvést díla Jiřího Jaromíra Drozda využitá jako domovní znamení v Ostravě. Ploché sklo se v této době uplatnilo spíše v kombinovaných kompozicích s prefabrikovanými kostkami, které najdeme v díle Josefa Menše nebo Vladimíra Stibůrka.

8. Závěr

Monumentální mozaiková tvorba byla po roce 1948 ovlivněna komunistickou ideologií a stala se podstatným výrazovým prostředkem socialistického období. [82] Snad proto byly mozaiky po roce 1989 dlouho opomíjeny jak laickou, tak odbornou veřejností. V tomto „zapomnění“ zaniklo nebo bylo poškozeno nejen množství proklamativních režimních kompozic, ale za své vzala též řada kvalitních děl, vysázených výbornými řemeslníky podle návrhů respektovaných výtvarníků a určených jako výzdoba dobových veřejných prostor. Zvláště u exteriérových mozaik byla během dvou desítek let nezájmu zanedbána pravidelná údržba, což mohlo vést k totální destrukci děl. Jinde naopak péče o veřejné budovy, spojená s jejich zateplováním, zlikvidovala z fasád poslední zbytky dobové umělecké výzdoby. Přesto se i dnes na území bývalého Československa nachází mnoho kvalitních výtvarných děl a je jen otázkou času, kdy veřejnost plně rehabilituje význam mozaikářského umění. Věříme, že hlubší poznání řemeslných základů oboru a také užívaných technologií a materiálů k tomu může do budoucna přispět významnou měrou.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci projektu NAKI číslo DG16P02M056 s názvem: Restaurování mozaiky tzv. České mozaikářské školy ze skla a kamene, jehož poskytovatelem je Ministerstvo kultury České republiky.

9. Literatura

1. Kněžů Knížová, M., Křenková, Z., Říhová, V., Zlámalová Cílová, Z., Kučerová, I., Novák, M., Zlámal, M. 2015. Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození. Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 08. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz>>.

2. Křenková, Z., Říhová, V. 2017. Skleněné mozaiky od konce 19. do poloviny 20. století – příspěvek k umělecké topografii Moravy. In Zprávy památkové péče 77 (3), 207 – 218.
3. Míčko, M., Svoboda, E. 1955. Mikoláš Aleš. Nástěnné malby. 1. vyd. Praha: SNKLHU.
4. Jansen, M. 1957. Krása vzniká z maličkostí. In Smena, S. XI. 1957.
5. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Moravskoslezský kraj – okres Ostrava (mozaika Míry Haberernové Smuteční průvod). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/mskov001.html>>.
6. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Jihomoravský kraj – okres Hodonín (mozaika Míry Haberernové Květinový motiv). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/jhmho003.html>>
7. Čtyroky, V. 1941. Česká mozaika. In: Sklářské rozhledy 18, (8), 145 – 153.
8. Křenková, Z. 2017. Jan Tumpach a cesta k českému mozaikovému materiálu. In Zprávy památkové péče, 77 (3), 254 – 259.
9. Langhamer, A. 2003: Minulost a přítomnost skleněné mozaiky v Čechách. In Sklář a keramik, 53 (4–5), 72 – 78.
10. Hlaváček, J. 1943. Tisíce kaménků. In Pestrý týden, 2. 1. 1943, 8 – 9.
11. Ajvaz, M. Tradice a budoucnost mozaiky, In Umění a řemesla, 1958, 88 – 97.
12. Románek V. 1954. V kostce a o kostkách. In Výtvarná práce, 2 (16-17), 11.
13. Posoldová, K. 2017. Ústní sdělení.
14. Tesař, F. 2013-2017. Ústní sdělení a korespondence.
15. Fábel, K. 1993: Osamělý kapitán. In Umění a řemesla, 1993 (4), 16 – 17.
16. Čtyroky, V. 1942: Mosaikové smalty. In Sklářské rozhledy, 19, (8-9), 143 – 152.
17. Ajvaz, M. 1955: Mosaika. In Štulík, A. (ed.): Sklo ve stavebnictví. 1 vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1955, s. 116.
18. Ajvaz, M., 1974. Mozaiková skla. In Sklář a keramik, 24 (11), 329 – 331.
19. Wolf, M., B. 1947. Sklo, podstata, krása a užití. Pražské nakladatelství V. Poláčka, Praha, 1947, str. 301.
20. Losos, L., Šrámek, J., Posoldová, K.: Štukatérské a mozaikářské materiály I. 1. vyd., Praha: Institut vzdělávání pracovníků v kultuře a umění, 1984, s. 74.
21. Tesař, F., Klouda, A.: Mozaikářství: učební text pro 1. až 3. ročník učebního oboru mozaikář. 1. vyd., Praha: SNTL, 1988. <http://mozaika.vscht.cz/data/ulkcv004.html>
22. Ajvaz, M. 1955: Mosaika. In Štulík, A. (ed.): Sklo ve stavebnictví. 1 vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1955, s. 120.
23. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Ústecký kraj – okres Chomutov (mozaika Jaroslava Bejčka Žena – květ). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/zlkzl005.html>>.
24. Z. W.: Mosaiková výzdoba vestibulu Staroměstské radnice v Praze. In Umění, 1939-1940, (12), 303 – 305.
25. Büngeřová, V. 2017. Koliba na ostrově. Slovenská účast na Expo 67 v Montrealu, In Nekvindová, T., Kramerová, D. a kol. Automat na výstavu. Československý pavilon na EXPO 67 v Montrealu. 1. vyd. Cheb: Chebská galerie výtvarného umění, 2017, ISBN 9788087395318, 97-223.
26. Procházková, V. 1969. Malá exkurze za uměleckým řemeslem mozaikářským. In Vlasta, 12. 11. 1969, str. 10.
27. Brychta, J. 1953. Na okraj výstavy „Nové použití skla v architektuře“. In Československý sklář a keramik, 3 (6), 102 – 103.
28. Brychta, J.: 1955: Nové použití skla v architektuře. Štulík, A. (ed.): Sklo ve stavebnictví. 1 vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1955, str. 124.
29. Vinář, P. 1956. Po skleněných reliéfech ještě o mosaice. In Květy, 6 (5), s. 9.

30. Lhotský, Z. 2017. Osobní korespondence – rozhovor s Jaroslavou Brychtovu.
31. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Liberecký kraj – okres Jablonec nad Nisou (mozaika n. p. Železnobrodské sklo – domovní znamení Koloušek). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/lbkjn003.html>>.
32. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Zlínský kraj – okres Zlín (mozaika n. p. Železnobrodské sklo – domovní znamení). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/zlkl005.html>>.
33. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Hlavní město Praha – Praha 8 (mozaika n. p. Železnobrodské sklo – domovní znamení Holubice). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/pha08001.html>>.
34. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Liberecký kraj – okres Liberec (mozaiky Pavla Wernera Motýl a Včela). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/lbkl002.html>>.
35. Adlerová, A., Hlaveš, M., Tesař, M: Skleněná mozaika. In Kirsch, R. (ed.): Historie sklářské výroby v českých zemích II. díl/2. Praha: Academia, 2003, ISBN 80-200-1104-8, s. 406.
36. Draxler, J. 1973. Výroba skleněných polotovarů. In KOLEKTIV. Hutní sklářská příručka. Malování, pokovování a příbuzné techniky. 1. vyd. Praha: Nakladatelství státní technické literatury, 1973, str. 71.
37. Langhamer, A. 2015: Železnobrodské sklo, národní podnik, In Hejralová, P., Langhamer, A. Katalog sbírky skla a bižuterie Městského muzea v Železném Brodě. 1. vyd. Železný Brod, Městské muzeum v Železném Brodě, 2015, 17-20.
38. Brychta, J., Libenský, S. a kol. 1955. Výstava skla Železný Brod (kat.). 1. vyd. Liberec: 1955, str. 30.,
39. Santar, J. 1961. Světová výstava v Bruselu Expo 58. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství krásné literatury a umění, 1961.
40. Pelant, K.: Nové skleněné prvky v architektuře. In Sklo ve stavebnictví, celostátní konference ČSVTS, Teplice, 1960, nestr.
41. Lhotský, Z. 2017. Osobní sdělení.
42. Belda, J. 1994. Sklářské a keramické stroje I. 2. vyd., Liberec: Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1994.
43. Detail – Glass Beads. Glass beads – skleněné korálky – výrobce – Glass Beads [online]. Copyright © 2009. [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné z internetu: <<http://www.glass-beads.cz/vyrobky/o-koralkach/>>.
44. Mačkání / Pressing – YouTube. YouTube [online]. [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné z internetu: <https://www.youtube.com/watch?v=Z_00z_gHFFA>.
45. ZAKO Glass – Výroba. ZAKO Glass [online]. [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné z internetu: <<http://zako-glass.cz/vyroba/>>.
46. Bachtík, S., Pospíchal, V. 1964. Zušlechťování skla. 1. vyd., Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964, 131 – 132.
47. Radoslav, F. 1973: Povrchové zušlechťování skleněných polotovarů v bižutérním průmyslu. In KOLEKTIV. Hutní sklářská příručka. Malování, pokovování a příbuzné techniky. 1. vyd. Praha: Nakladatelství státní technické literatury, 1973, str. 77.
48. Langhamer, A. 2015: Železnobrodské sklo, národní podnik, In Hejralová, P., Langhamer, A. Katalog sbírky skla a bižuterie Městského muzea v Železném Brodě. 1. vyd. Železný Brod, Městské muzeum v Železném Brodě, 2015, s. 20.
49. Rožátová, E. 2017. Ústní sdělení.

50. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Liberecký kraj – okres Česká Lípa (mozaika Jiřiny Adamcové Dívka s holubicí). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/lbkcl002.html>>.
51. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Ústecký kraj – okres Ústí nad Labem (mozaika Antonína Procházky Strom poznání). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/ulku005.html>>.
52. Melich, J.: Výrobní programy Jabloneckých skláren v Desné v letech 1945 – 1980. Text přednášky pro pobočku Vědecko-technické společnosti Československa – silikáty, v Jablonci nad Nisou, 1981. Knihovna Muzea skla a bižuterie Jablonec nad Nisou, 27-28.
53. Koucký, J. 2017. Ústní sdělení.
54. Kořenský, J. 2017. Ústní sdělení.
55. Anonym. 1967. Nový výrobek ŽBS mozaika z keramiky. In Sklo a bižuterie, 2. říjen 1967 (37), nest.
56. Petrášková, H. a kol.: Technologie skla pro 3. ročník středních průmyslových škol sklářských. 1. vyd., Praha: SNTL, 1984, s. 124.
57. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Ústecký kraj – okres Chomutov (mozaika Jana Hány s motivem motýlů a ptáků). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/ulkc005.html>>.
58. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Moravskoslezský kraj – okres Ostrava (mozaika Karla Štětkaře Holubice). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/mskov009.html>>.
59. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Ústecký kraj – okres Ústí nad Labem (mozaika Petra Menše Severočeský kraj). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/ulku014.html>>.
60. Bárta, R., Hlaváč, J.: Sklářství. 1. vyd., Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963, s. 141.
61. Kamiš, M. 1967. Mozaika z nepetržitého pásu. In Sklo a bižuterie. 20. 3. 1967, nestránkováno.
62. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Liberecký kraj – okres Jablonec nad Nisou (mozaika Jaroslava Melicha Sklo a skleněná bižuterie). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/lbkjn014.html>>.
63. Kracík Štorkánová, M., Rohanová, D. 2017: Materiálové: rozdělení skleněných mozaik, jejich degradace a metody průzkumu. In Zprávy památkové péče, 77, (3), 235 – 243.
64. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Pardubický kraj. Okres Svitavy (mozaika Ludmily Jandové Řeka květů). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/paksy002.html>>.
65. Vařejková, B., Vojtěchovský, J., Svoboda, D., Škrabalová, A., Říhová, V. 2017. Mezioborový průzkum kombinované mozaiky Ptačí rodina od Ludmily Jandové. In Zprávy památkové péče 77, (3), 328 – 332.
66. Sasínek, J.: Diskusní příspěvek. In Sklo ve stavebnictví, celostátní konference ČSVTS, Teplice, 1960, nestr.

67. Štefl, V. 1968. Využití skelné slinované mozaiky ve stavebnictví. In *Sklář a keramik*, 18 (9-10), s. 238.
68. Šindelář 2017. Osobní sdělení.
69. Nový, P.: *Jablonecká bižuterie*. 1. vyd. Praha: Grada, 2008, ISBN 978-80-247-2250-4, 98-99.
70. Santar, J. 1961. Světová výstava v Bruselu Expo 58. 1. vyd., Praha: Státní nakladatelství krásné literatury a umění, 1961.
71. Veselý, J. 1957. A New complement of modern architecture. In *Czechoslovak Glass Review*, 12 (5), 21 – 22.
72. Sasínek, J. 1961. Glass building mosaic. In *Czechoslovak Glass Review*. 16 (10), 316 – 320.
73. Pelant, K. 1962. More colourful homes, more hygienic homes. In *Czechoslovak Glass Review*, 17 (4), 125-128.
74. Šmejkal, J. 1959. Glass mosaic – the building materials of the future. In *Czechoslovak Glass Review*, 14 (5), 3-5.
75. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Hlavní město Praha – Praha 7 (mozaika Zdeňka Sýkory – obklad větracích komínů Letenského tunelu). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/pha07001.html>>.
76. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Ústecký kraj – okres Litoměřice (Jaroslava Solovjevová a Jan Solovjev: mozaika Město a chemický závod Lovosice). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/ulklt003.html>>.
77. Přehled skleněných exteriérových mozaik na území ČR – Liberecký kraj – okres Jablonec nad Nisou (mozaika Karla Malicha – geometrická plastika). Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR – odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. Copyright © 2015 VŠCHT Praha. Verze 2.3 [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz/data/lbkjn016.html>>.
78. Křenková, Z., Říhová, V. 2017. Skleněné mozaiky od konce 19. do poloviny 20. století – příspěvek k umělecké topografii Moravy. *Zprávy památkové péče* 77 (3), 207 – 218.
79. Nowak J. 2016. Zapomenutá dílna B. Škarda z Brna. In *e-Monumentica*, 2, 32-50. *Časopis e-Monumentica | Fakulta restaurování Univerzity Pardubice* [online]. Copyright © [cit. 05. 03. 2018]. Dostupné na internetu: <http://e-monumentica.org/sites/default/files/u9/2016-2_Nowak.pdf>.
80. Svoboda, E. Mikoláš Aleš na Moravě a Slovensku. 1. vyd., Brno, Klub výtvarných umělců Aleš, 1929, str. 104 – 106.
81. Fogaš, I., Nowak, J., Rohanová, D. 2011. Ambice nad možnostmi aneb podivný příběh mozaiky ze Žabovřesk. In *Fórum pro konzervátory – restaurátory*. Sborník z Konference konzervátorů-restaurátorů v Opavě 6 – 8. září 2011. 1 vyd. Brno: Technické muzeum v Brně, ISBN 80-86413-62-4, 55 – 60.
82. Kotouč, J. Střídme i velkoryse. Časová úvaha k výhledům zachování klasických oborů řemeslné práce. In *Umění a řemesla*. 1953 (5), 163 – 164.

Štúdium svetelnej stability fotografického obrazu pripraveného technikou kyanotypie

Study of Light Stability of Cyanotype Prints

Zuzana Machatová, Dušana Grešová, Katarína Haberová, Viera Jančovičová

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave,
zuzana.machatova@protonmail.com
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
viera.jancovicova@stuba.sk

Abstrakt: Kyanotypia vynájdená sirom Johnom Herschelom v r. 1842 patrí medzi najstaršie fotografické techniky. Pre nenáročnosť spracovania a atraktívnu modrú farbu obrazovej vrstvy sa ako alternatívna fotografická technika využíva do súčasnosti. Príspevok sa zaoberá štúdiom vlastností modelových vzoriek pripravených touto technikou podľa postupu J. Herschela a modifikovaným receptom podľa M. Wareho. Vzorky boli svetelne a tepelne zostarnuté a charakterizované pomocou kolorimetrických a spektrálnych metód. Zistili sme, že fotografický obraz pripravený postupom podľa Wareho dosahuje pri rovnakých expozičných podmienkach vyššie hodnoty denzity ako v prípade vzoriek pripravených podľa Herschela.

Pri svetelnom starnutí oboch vzoriek dochádza k ich blednutiu, ktoré je charakterizované nárastom súradnice L^* a súradnice b^* , najmä v oblasti vyšších denzít fotografického obrazu. Pri tepelnom starnutí nedochádza k blednutiu vzoriek, naopak na najtmavších políčkach dochádza k nárastu denzity, teda k tmavnutiu vzoriek. Políčka so strednou a nízkou optickou hustotou sa menili len minimálne. Tieto zmeny korešpondujú s nárastom pásov valenčných vibrácií $\nu(\text{CN})$ počas tepelného starnutia. Je možné, že uloženie svetelne zostarnutých vzoriek pri vyššej teplote v tme by napomohlo lepšej regenerácii farby.

Kľúčové slová: kyanotypia, svetelné starnutie, fotografická denzita, FTIR

Abstract: Cyanotype, invented by Sir John Herschel, 1842, is one of the oldest photographic techniques. Simplicity of processing and the attractive blue color of the image layer, it has been used as an alternative photography technique. The paper deals with the study of the properties of model samples prepared by this technique according to the J. Herschel procedure and the modified by M. Ware. The samples were light and heat aged and characterized by colorimetric and spectral methods. We have found that the photographic image prepared by the Ware process achieves higher density values under the same exposure conditions as for samples based on Herschel's recipe.

Against the light aging of the two samples there is a fading, which is characterized by the increase of the coordinates L^* and the coordinates b^* , especially in the area of the higher densities of the photographic image. In the case of thermal aging, there is

no fading of the samples, on the contrary in the darkest boxes there is an increase in the density, ie darkening of the samples. Medium and low optical density fields have changed only slightly. These changes correspond to the increase in valence vibration bands $\nu(\text{CN})$ during thermal aging. It is possible that storing light-aged samples at a higher temperature in the dark would help improve color regeneration..

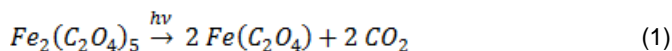
Keywords: cyanotype, light ageing, photographic density, FTIR

1. Úvod

Kyanotypia, vynájdená v roku 1842 anglickým vedcom sirom Johnom Herschelom, je najstarším stálym fotografickým procesom. Charakteristickým znakom kyanotypie je modré zafarbenie. Obrazovú vrstvu tvorí zmes hexakvanoželezitanu železato-draselného (tzv. Turnbullova modrá) a hexakvanoželezitanu železito-draselného (Berlínska, resp. Pruská modrá). Modré zafarbenie obrazovej vrstvy limitovalo využitie kyanotypie pre portrétnu fotografiu, našla však uplatnenie pri fotografovaní krajiny. Minimálne nároky na technické vybavenie a znalosti v oblasti chémie fotografie učinili z kyanotypie obľúbenú techniku amatérskych fotografov.

2. Princíp techniky kyanotypie

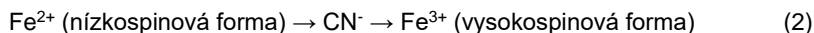
Svetloutlivosť solí železa sa vo fotografických technikách využíva už od r. 1842. Spoločným princípom je rozklad niektorých železitých organických solí účinkom svetla podľa reakcie [1, str. 297]:



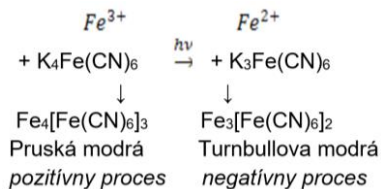
Najväčší význam majú komplexné podvojnú soli prechodných kovov všeobecného vzorca $\text{Mx}(\text{RCOO})_y\text{Az}$, kde M predstavuje kation prechodného kovu, A kation alkalického kovu alebo kation amónny a R organický radikál – napr. citran železitoamónny využívaný v Herschelovom postupe (najstabilnejší) a oxalát železitoamónny využívaný v postupe M. Wareho (najcitlivejší).

2.1. Štruktúra Pruskej modrej

Pruská modrá je dobre známym zástupcom hexakvanometalických zlúčenín. Sfarbenie pruskej modrej je spôsobené prechodom elektrónu podľa schémy (2): [1]



Pri absorpcii fotónu molekulou Pruskej modrej môže dochádzať k prenosu elektrónu z atómu schopného oxidovať sa na atóm schopný redukovať sa. Takýto prechod sa označuje IVCT (InterValence Charge Transfer). IVCT prechody sa prejavujú širokými pásmi v UV a Vis oblasti, ich $\epsilon_{\text{max}} \approx 101 - 103 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [1]. Maximum absorpcie IVCT pásu Pruskej modrej je pri 1300 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 3180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). V literatúre sa popisujú dve najdôležitejšie formy modrých produktov – Pruská (Berlínska) a Turnbullova modrá: [2]



V literatúre však existuje v názvosloví určitá nejednotnosť. Niektorí autori (napr. Adhikamsetty – Jonnalagadda, 2009) definujú dve formy Pruskej modrej v roztoku – tzv. vo vode rozpustnú formu ($\text{KFe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{H}_2\text{O}$) a tzv. nerozpustnú Pruskú modrú ($\text{KFe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Látku $\text{K}_2\text{Fe}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ označujú ako Everittovu soľ. [3] Maoscone a kol. 2001 popisuje Pruskú žltú ako oxidovanú formu Pruskej modrej. [4] Reguera et al (1999) popisuje niekoľko hexakyanometalických komplexov. Ako Pruskú hnedú označuje hexakynoželezitan železitý, nestabilný produkt, ktorý sa má v prítomnosti kyselíka premieňať na tzv. Pruskú zelenú – zmes Pruskej modrej a Pruskej hnedej. Hexakynoželezitan železnatý označuje ako Williamsonova biela, ktorá má na vzduchu rýchlo oxidovať na hexakynoželezitan železitý – Pruskú modrú. [4] Na rozdiel od Adhikamsetty – Jonnalagadda [3] stotožňujú výraz nerozpustná Pruská modrá s Pruskou modrou, kedy sú všetky katióny draslíka nahradené železitými.

Hexakynoželezitanaty sú charakterizované pásmi $\nu(\text{CN})$ v oblasti 2000 – 2100 cm^{-1} , zatiaľ čo hexakynoželezitanaty pri 2080 – 2180 cm^{-1} . Oxidačný stupeň vonkajšieho katiónu má menší efekt na posun pásu (10 – 15 cm^{-1}). Pruská hnedá má vykazovať maximum pri 2172 cm^{-1} , Pruská modrá pri 2080 cm^{-1} , Williamsonova biela pri 2068 cm^{-1} . [5]

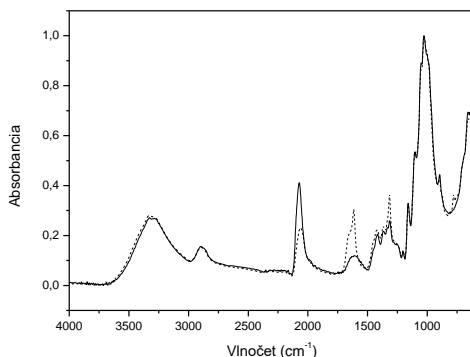
2.2. Charakteristika vzoriek v infračervených spektrách

V infračervených spektrách pozorujeme vo vzorkách pripravených podľa Herschela pásy súvisiace s prítomnosťou papierového nosiča – celulózy. Sú to najmä pásy kyvadlových vibrácií (CH) pri 780 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ a $\nu(\text{CH})$ pri 1002, 1026, 1049, 1105, 1160, 1368 a 1424 cm^{-1} . Pásy pri 2900 a 2850 zodpovedajú vibráciám $\nu(\text{CH}_2)$ a $\nu(\text{CH}_3)$. Pásy pri 3329 a 3277 cm^{-1} napokon zodpovedajú $\nu(\text{OH})$. Pásy pri 1645 cm^{-1} $\delta(\text{H-O-H})$ a široký pás pri 3345 cm^{-1} sú charakteristické pre viazanú vodu (Obr. 1). Pás $\nu(\text{CN})$ skupín nachádzame pri 2072 cm^{-1} , s ramenami pri 2015 a 2108 cm^{-1} . Výška tohto pásu klesá s klesajúcou hodnotou denzity obrazovej vrstvy. Pásy pri 1747, 1640, 1603 a pri 1400 cm^{-1} pravdepodobne súvisia s prítomnosťou zvyškového citranu.

V stave pred starnutím pozorujeme u oboch študovaných systémov rozdiel v polohe maxima a tvaru pásu $\nu(\text{CN})$. Pri vzorkách pripravených podľa Herschela je tento pás centrovanej pri 2072 cm^{-1} , s ramenami pri 2015 a 2108 cm^{-1} , resp. aj 2054 a 2034 cm^{-1} v derivačných spektrách. Tvar pásu sa s klesajúcou hodnotou fotografickej denzity nemení. V prípade vzoriek pripravených podľa Wareho je maximum pásu políčka p1 (D_{max}) zreteľne rozdelené na dve ramená pri 2074 a 2050 cm^{-1} s ramenami pri 2015, 2027, 2077, 2100 cm^{-1} a samostatným pásom pri 1980 cm^{-1} (Obr. 1).

Pás pri 2158 cm^{-1} , zodpovedajúci hexakynoželezitanu železitému je tiež prítomný u oboch typov vzoriek, jeho výška sa s hodnotami fotografickej denzity nemení.

Môžeme konštatovať, že obrazovú vrstvu kyanotypie pripravenej podľa Herschela ako aj M. Wareho netvorí jedna látka, ale zmes rôznych podvojných solí hexakyanozlúčenín [3 – 5].



Obr. 1: FTIR spektrum najtmavšieho políčka (políčko 1) vzorky pripravenej podľa Herschela (plná čiara) a vzorky pripravenej podľa M. Wareho (prerušovaná čiara).

2.3. Svetelné starnutie

Prípravené vzorky boli podrobené umelému starnutiu v komore Q-sun. V priebehu starnutia dochádzalo k vyblednutiu vzoriek. Keď však boli tieto vzorky uložené v tme, dochádzalo k „obnove“ farby. Preto sme sa rozhodli vzorky merať vždy čo najskôr po ich vybratí z komory Q-sun a aj po určitom čase ich uloženia v tme. Doba, počas ktorej boli vzorky v čase prerušenia expozície uložené v tme, súvisela s časovými možnosťami experimentu, preto sa časy, počas ktorých boli vzorky uložené v tme, líšia.

Farebné zmeny sa hodnotili pomocou kolorimetrie s využitím farebného priestoru CIE $L^* a^* b^*$, kde súradnica L^* reprezentuje svetlosť a súradnice a^* a b^* sú chromatické osi (a^* leží v smere červená – zelená a b^* v smere žltá – modrá). Rozdiel dvoch farieb je udávaný hodnotou ΔE^*_{ab} , ktorá zohľadňuje rozdiel svetlosti aj rozdiely v chromatickej rovine [6].

Vzorky pripravené postupom podľa Herschela

Na všetkých 13 políčkach vzoriek boli merané denzity (Tab. 1) aj súradnice L^* , a^* , b^* (pre políčko 1 s maximálnou denzitou fotografického obrazu sú uvedené v Tab. 2). V priebehu urýchleného starnutia v komore Q-sun dochádza k poklesu denzít v celom rozsahu klínu, pričom najväčší pokles denzity bol pozorovaný na políčkach s najvyššou počiatočnou denzitou fotografického obrazu. Keď boli vzorky v čase prerušenia expozície alebo po jej skončení uložené v tme, denzita opäť narástla na hodnotu, ktorá sa približovala k pôvodnej, ale celkom ju nedosiahla. Tento jav sa opakoval s rovnakým trendom aj pri opakovaných expozíciách vzorky (Tab. 2). Môžeme teda

povedať, že v tme dochádza k regenerácii modrého kolorantu, ktorým je tvorený fotografický obraz pri kyanotypii v zmysle rovnice (2).

Tab. 1: Hodnoty denzít v priebehu urýchleného svetelného starnutia pre vzorku pripravenú podľa Herschela pre nestarnuté vzorky (D_0), vzorky starnuté v komore Q-sun 1 deň (D_{Q1d}) a prerušovane 10 dní (D_{Q10d}) merané hneď po vybratí z komory ($t_{ma}=0$) a po 3, (2) dňoch po vybratí z komory ($t_{ma}=3, (2)$).

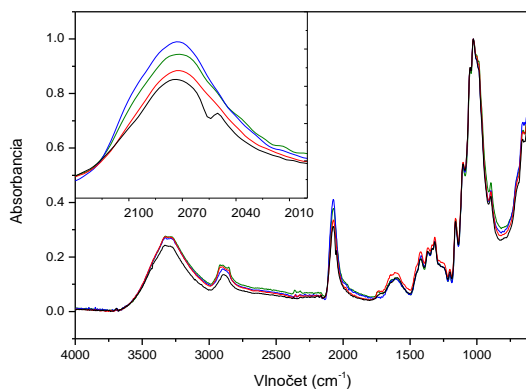
t _{ma} [dni] Číslo políčka	D ₀	D _{Q1d}		D _{Q10d}		ΔD= D ₀ -D _{Q10d}	
		0	3	0	2	0	2
1	1,38	1,10	1,27	0,86	1,06	0,52	0,32
2	1,35	1,08	1,16	0,81		0,54	
3	1,06	0,80	0,83	0,53	0,67	0,53	0,39
4	0,87	0,74	0,76	0,46		0,41	
5	0,55	0,48	0,52	0,27		0,28	
6	0,37	0,30	0,32	0,18	0,25	0,19	0,12
7	0,14	0,13	0,14	0,10		0,04	
8	0,09	0,08	0,10	0,08		0,01	
9	0,08	0,08	0,09	0,08		0	
10	0,10	0,07	0,09	0,09		0,01	
11	0,08	0,08	0,09	0,07		0,01	
12	0,11	0,06	0,11	0,08		0,03	
13	0,09	0,08	0,10	0,08	0,09	0,01	0

Tab. 2: Zmeny súradníc L^* , a^* , b^* po starnutí v komore Q-sun (t_Q) a následnom uložení v tme (t_{ma}) pre vzorku Herschel, políčko 1.

t _Q [dni]	t _{ma} [dni]	L*	a*	b*	ΔE* _{ab}
0		30,3±0,6	-0,2±0,4	-32,9±0,4	
1		45±1	-15,2±0,9	-27,5±0,5	21,7
	3	39,3±0,9	-9,2±0,6	-29,2±0,2	13,3
1		51,5±0,9	-14,1±0,4	-20,9±0,4	28,0
	1	44±1	-11,1±0,5	-24,7±0,2	19,3
1		50,6±1,4	-13,5±0,3	-19,7±0,3	27,6
	3	39,7±0,5	-8,3±0,1	-24,8±0,1	14,8
2		50,6±1,1	-12,3±0,5	-16,9±0,3	28,5
	9	38,1±0,8	-8,3±0,3	-24,5±0,1	14,0
5		50,5±0,6	-9,9±0,1	-14,1±0,2	29,3
	2	42,7±0,2	-8,97±0,02	-17,6±0,1	21,6

Keď boli vzorky v čase prerušenia uložené v tme, došlo k „regenerácii“ vzoriek, čo je vidieť na zmene všetkých troch súradníc, ako aj na poklese celkovej farebnej odchýlky ΔE^*_{ab} . Po opakovanej expozícii dochádzalo zase k nárastu hodnoty ΔE^*_{ab} , táto v čase uloženia v tme klesala. Túto tendenciu vykazovala aj súradnica b^* (charakterizuje modrú farbu), ktorá vplyvom opakovanej expozície vždy narástla (posunula sa bližšie k nule), teda strácala sýtosť a v tme sa jej sýtosť opäť zvyšovala (súradnica b^* klesala), ale pôvodnú hodnotu nedosiahla. Podobný trend bol zaznamenaný aj na políčku 3 (políčko so strednou optickou hustotou a aj na políčkach 6 a 13 (políčka s nízkou optickou hustotou), pričom na políčkach 6 a 13 došlo k posunu súradnice b^* do žltej oblasti, teda k úplnej strate modrej farby, ktorá sa už ani po uložení v tme nevrátila do modrej oblasti.

V infračervených spektrách vzoriek pozorujeme počas urýchleného svetelného starnutia najvýraznejšie zmeny na komplexe pásov $\nu(\text{CN})$ vibrácií (Obr. 2). Dochádza najmä k úbytku ľavej polšírky pásu, spojenej s poklesom plôch pod pásmi pri 2082 cm^{-1} a $\sim 2107\text{ cm}^{-1}$. Zmena pomeru pásu hexacyanoželeznatánu železitého (pruská modrá) voči železnatému ($\sim 2070\text{ cm}^{-1}$, biela) je spojená s dekoloráciou. Počas ďalších dní urýchleného starnutia dochádza k ďalšiemu poklesu plochy pod pásmo $\nu(\text{CN})$ vibrácií a formuje sa nové rameno pásu pri 2050 cm^{-1} . Tento jav môže byť spojený s oxidáciou hexacyanoželeznatánu železnatého (Williamsonova biela) na iné formy (pokles pásu pri 2068 cm^{-1}), ako aj nárastom pásu $\nu(\text{CO})$ zvyškových citranov. Tieto zmeny sú v dobrej korelácii s kolorimetrickými meraniami.



Obr. 2: FTIR spektrum obrazovej vrstvy políčka 1 (postup podľa Herschela) pred svetelným starnutím (modrá), po 1 dni (zelená), po 3 dňoch (červená) a po 10 dňoch urýchleného svetelného starnutia (čierna čiara).

Vzorky pripravené postupom podľa M. Wareho

U vzoriek pripravených postupom podľa Wareho boli sledované rovnaké parametre ako pri vzorkách pripravených podľa Herschela. Správanie sa vzoriek počas starnutia vykazovalo v oboch prípadoch podobné trendy. Pozorovali sme však o niečo väčší pokles denzity (Tab. 3) v oblasti políčok so strednou optickou hustotou fotografického obrazu v porovnaní so vzorkou pripravenou postupom podľa Herschela (Tab. 1).

Naopak políčka s najvyššou denzitou boli u vzoriek pripravených podľa Wareho stabilnejšie.

Tab. 3: Hodnoty denzít v priebehu urýchleného svetelného starnutia pre vzorku pripravenú podľa M. Wareho pre nestarnuté vzorky (D_0), vzorky starnuté v komore Q-sun 1 deň (D_{Q1d}) a prerušovane 10 dní (D_{Q10d}) merané hneď po vybratí z komory ($t_{ma}=0$) a po 3, (2) dňoch po vybratí z komory ($t_{ma}=3, (2)$).

Číslo políčka \ t_{ma} [dni]	D_0	D_{Q1d}		D_{Q10d}		$\square D = D_0 - D_{Q10d}$	
		0	3	0	2	0	2
1	1,50	1,28	1,47	1,07	1,27	0,43	0,23
2	1,50	1,22	1,41	1,01		0,49	
3	1,46	1,03	1,27	0,82	1,09	0,64	0,37
4	1,35	0,85	1,14	0,61		0,74	
5	1,02	0,56	0,82	0,38		0,64	
6	0,53	0,38	0,51	0,27	0,35	0,26	0,18
7	0,36	0,28	0,34	0,20		0,16	
8	0,31	0,25	0,29	0,16		0,15	
9	0,24	0,21	0,22	0,12		0,12	
10	0,22	0,18	0,20	0,12		0,1	
11	0,19	0,15	0,18	0,11		0,08	
12	0,17	0,14	0,17	0,10		0,07	
13	0,18	0,15	0,16	0,10	0,08	0,08	0,1

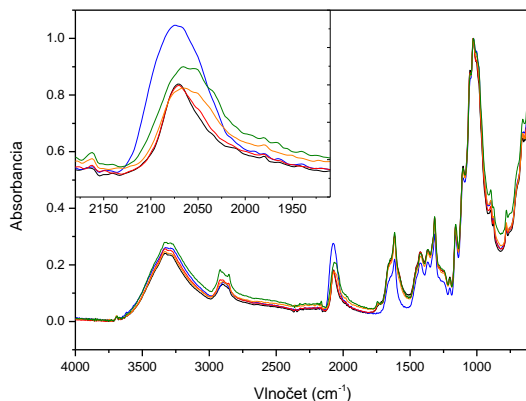
Tab. 4: Zmeny súradníc L^* , a^* , b^* po starnutí v komore Q-sun (t_Q) a následnom uložení v tme (t_{ma}) pre vzorku pripravenú podľa M. Wareho, políčko 1.

t_Q [dni]	t_{ma} [dni]	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}
0		23,2±0,4	-0,39±0,03	-14,6±0,3	
1		34,9±0,5	-12,3±0,1	-15,7±0,3	16,7
	3	27,9±0,4	-5,3±0,2	-16,9±0,2	7,2
1		36,9±0,6	-13,5±0,3	-15,0±0,2	19,0
	1	28,6±1,3	-6,0±0,8	-16,9±0,4	8,1
1		38,1±0,9	-12,5±0,1	-13,9±0,1	19,2
	3	26,2±0,6	-3,4±0,1	-15,5±0,2	4,3
2		39,3±0,5	-11,4±0,1	-11,8±0,2	19,7
	9	27,7±0,6	-3,9±0,1	-15,8±0,2	5,8
5		41,4±0,5	-10,5±0,1	-10,0±0,1	21,3
	2	32,3±0,8	-5,3±0,1	-13,4±0,1	10,4

Aj pri meraniach L^* , a^* , b^* súradníc bol trend podobný ako v prípade predchádzajúcej vzorky. Pri políčkach s vyššou optickou hustotou boli pozorované menšie hodnoty ΔE^*_{ab} v porovnaní so vzorkami pripravenými podľa Herschela, naopak pri políčkach s nižšou optickou hustotou boli hodnoty ΔE^*_{ab} väčšie.

Z uvedených výsledkov možno povedať, že vzorky pripravené postupom podľa Herschela sú svetelne stabilnejšie v oblasti nižších optických hustôt pôvodného fotografického obrazu, zatiaľ čo vzorky pripravené postupom podľa Wareho sú stabilnejšie v oblasti najvyšších optických hustôt (políčko 1).

V infračervených spektrách počas urýchleného svetelného starnutia pozorujeme zmeny už po 24 hodinovej expozícii (Obr. 3). Dochádza k zmene tvaru pásu pri 2063 cm^{-1} a nárastu ramena pri 2030 cm^{-1} . Tieto zmeny však v priebehu ďalších 24 h zanikajú. Po 10 dňoch urýchleného svetelného starnutia vidíme len jedno maximum pri 2063 cm^{-1} (hexakyanoželeznatany). Plochy pod pásmi $\nu(\text{COO}^-)$ oxalátov však naopak mierne narastajú.



Obr. 3: FTIR spektrum obrazovej vrstvy políčka 1 (postup podľa M. Wareho) pred svetelným starnutím (modrá), po 1 dni (zelená), po 3 dňoch (červená) a po 10 dňoch urýchleného svetelného starnutia (čierna čiara).

3. Záver

Predkladaná štúdia skúma historické pozadie nestrieborných fotografických techník so zameraním na techniku kyanotypie. Touto technikou boli pripravené fotografické klíny dvoma postupmi, historickým receptom podľa Herschela a novodobým modifikovaným receptom podľa Wareho, následne boli svetelne (Q-sun) a tepelne ($65\text{ }^\circ\text{C}$) zostarnuté a charakterizované pomocou kolorimetrických a spektrálnych metód.

Fotografický obraz pripravený postupom podľa Wareho (obr. 4) dosahuje pri rovnakých expozičných podmienkach vyššie hodnoty denzity ako v prípade vzoriek pripravených podľa Herschela. Naopak vzorky pripravené postupom podľa Herschela vykazovali vyššiu sýtosť modrej farby (súradnica b^*).

Pri svetelnom starnutí oboch vzoriek dochádza k ich blednutiu, ktoré je charakterizované nárastom súradnice L^* a súradnice b^* (približuje sa k nule) najmä v oblasti tmavých miest fotografického obrazu. Toto blednutie bolo výraznejšie u vzoriek pripravených podľa Herschela. V oblasti svetlých miest dochádza k dekolorácii farby, pri dlhšej expozícii dochádza u vzoriek pripravených podľa Wareho k výraznému žltnutiu fotografického obrazu. V čase prerušenia expozície v komore Q-sun dochádza k obnoveniu farby, ktorá sa však ani po dlhšom čase uloženia vzorky v tme, nevráti do pôvodného stavu. Pre regeneráciu vzoriek boli dôležité prvé štyri dni. Po ich uplynutí mali vzorky farebnú odchýlku 2,5 – 4, pri ktorej je farebný rozdiel len minimálny. ΔE^*_{ab} sa s časom uloženia v tme viac nemenila.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená z grantov VEGA 1/0888/15 a APVV 15-0460 SK.



Obr. 4: Fotografie zhotovené postupom podľa M. Wareho.

4. Literatúra

1. Šima, J., Čeppan, M., Jančovičová, V., Prousek, J., Velič, D. 2011. Fotochémiá. Princípy a aplikácie. Bratislava: STU Bratislava. ISBN 978-80-227-3440-0
2. Lapčík, L., Pelikán, P., Čeppan, M. 1989. Fotochemické Procesy. Bratislava: Alfa, Bratislava, 1989. 424 strán. ISBN 80-05-00049-9
3. Adhikamsetty, R. K., Jonnalagada, S. B. 2009. Kinetics and mechanism of prussian blue formation. Bull. Chem. Soc. Ethiop. 23 (1), 47 – 54
4. Maoscone, D., D'Ottavi, D., Compagnone, D., Palleschi, G. 2001. Construction and Analytical Characterization of Prussian Blue-Based Carbon Electrodes and Their Assembly as Oxidase Enzyme Sensors. Anal. Chem. 73, 2529 – 2535
5. Reguera E., Fernández-Bertrán, J., Balmaseda, J. 1999. The existence of ferrous ferricyanide. Transition Metal Chemistry 24: 648 – 654
6. Panák, J., Čeppan, M., Dvonka, V., Karpinský, L., Kordoš, P., Mikula, M., Jakucewicz, S. 2008. Polygrafické minimum. Bratislava. ISBN 80-967811-2-X

Konsolidácia drevených artefaktov akrylátom – analýzy skenovacou elektrónovou mikroskopiou Wooden Artifacts Consolidated with Acrylic Resin – Analyses with the Scanning Electron Microscopy

Miroslava Mamoňová¹, Ladislav Reinprecht¹, Ondrej Lipták²

¹Drevárska fakulta, Technická univerzita Zvolen, Masarykova 24, SK-960 53 Zvolen
mamonova@tuzvo.sk; reinprecht@tuzvo.sk

²Múzeum SNP, Kapitulská 23, SK-975 59 Banská
Bystricaondrej.liptak@muzeumsnp.sk

Abstrakt: Pri reštaurátorských prácach sa nezriedka aplikujú aj akrylátové živice pre konzervovanie drevených artefaktov, ako sú sochy, rámy obrazov, hudobné nástroje, i iné predmety, ktoré dlhodobo plnili úžitkové a duchovné potreby človeka. Reverzibilné akryláty dokážu dreveným pamiatkam viac alebo menej úspešne prinavrátiť pôvodnú funkčnosť pri nezhoršení ich estetické stránky. V drevených artefaktoch sa akryláty lokalizujú hlavne do lúmenov vodivých typov buniek (cievy, tracheidy, stržňové lúče) nachádzajúcich sa v rôznom stupni hnilobného alebo iného poškodenia, respektíve v požerkoch od hmyzu stmelujú drevnú drvinu. Príspevok pojednáva o využití skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) pri analýze vzoriek odobratých z historického dreveného vinohradníckeho lisu, s cieľom identifikovať použité druhy dreva (dub, brest), študovať rôzne typy pletív – vodivé (cievy, vazicentrické cievice), mechanické (librifórné vlákna, vláknité cievice) a zásobné (lúčový a axiálny parenchým) – a po vykonaní petrifikácie analyzovať prienik a lokalizáciu polyakrylátovej živice Solakryl BMX v štruktúre konzervovaného dreva.

Kľúčové slová: drevený lis, konzervovanie, akrylát, SEM

Abstract: At restoration works are not-rarely applied acrylic resins for conservation of wooden artifacts such as sculptures, picture frames, musical instruments, but also many other types of objects that have long-time fulfilled the utilitarian and spiritual needs of man. Reversible acrylates can more or less successfully restore the original functionality to the wood artifact, without deterioration of its aesthetic. Acrylates are in the wood artifacts located mainly in the lumina of conductive cell types (vessels, tracheids, trunk rays) existing in different stages of rotting and other damage, respectively in insect galleries are able to connect the wood pulp, thereby stabilizing it against falling. The paper deals with the use of scanning electron microscopy (SEM) in the analysis of samples taken from a historically valuable wooden viticultural press to identify used species of wood (oak, elm), study their conductive (vessels, vasicentric tracheids), mechanical (libriform fibres, fibre-tracheids) and storage (ray

and axial parenchyma) tissues, and after its petrification, analyze the penetration and localization of the Solakryl BMX acrylic resin in the structure of conserved wood.

Keywords: *wooden press, conservation, acrylate, SEM*

1. Úvod

Výsledné funkčné a estetické vlastnosti drevených pamiatok konzervovaných akrylátmi, ale podobne aj inými typmi konzervačných látok, sú predurčené: (A) druhom dreva a jeho skutkovým stavom, t.j. typom, stupňom a rozsahom jeho poškodenia; (B) chemickou štruktúrou a vlastnosťami akrylátovej živice – (B1) jednak v konzervačnom procese, ako je koncentrácia, viskozita, polymerizačný stupeň, inertnosť alebo aj prípadná reaktivnosť s polysacharidmi, lignínom a extraktívnymi látkami dreva, – a (B2) jednak v konzervovanom dreve, ako je pevnosť, tuhosť, tvrdosť, farba, lesk, stabilita voči poveternostným vplyvom, horeniu, plesniam a iným biologickým škodcom.

Na pracovisku Drevárskej fakulty Technickej univerzity vo Zvolene boli v minulosti s akrylátovými i inými živicami vykonané viaceré: (1) modelové štúdie zamerané na modifikáciu zdravého a tiež hnilého i inak poškodeného dreva, s následným vyhodnotením príjmov a prienikov akrylátov do dreva, a taktiež zmien fyzikálnych, mechanických a biologických vlastností konzervovaného dreva [napr. 1, 2, 3]; (2) praktické konzervovania drevených artefaktov [3, 4] vrátane ich mikroskopických analýz [1, 4, 5].

Cieľom tejto štúdie bolo vykonať mikroskopické analýzy historicky vzácneho celodreveného dvojvretenového vinohradníckeho lisu z obce Dubová (datovanie 1889) pre potreby reštaurovania zbierkových predmetov, a to pred a po konzervovaní akrylátovou živickou Solakryl BMX.

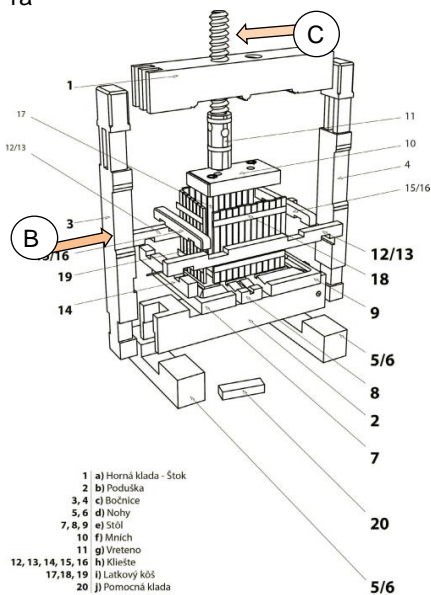
2. Opis a história vinohradníckeho dreveného lisu

Celodrevený vinohradnícky lis z malokarpatskej obce Dubová (Obr. 1) sa nachádzal v priestoroch areálu bývalého poľnohospodárskeho družstva. Lis sa našiel v pomerne zlom stave. Jeho spodné časti boli zhnité, na väčšine dreva bolo vidieť pôsobenie vlhkosti, črvotoča i plesní, a jedno z vretien chýbalo úplne. Najlepšie sa zachovala horná klada lisu, stôl a jedno z vretien. Z konštrukčného hľadiska ide o dvojvretenový lis so spodným uľahovaním vretien. Vyrobili ho z dubového dreva. Jeho výška je 236 cm a šírka 170 cm. Lis má jeden latkový kôš na hrozno obdĺžnikového tvaru (70 cm x 44 cm, výška 67 cm). Do koša smerujú dve drevené vretená dlhé 125 cm. Horná klada je pri spojoch s bočnicami spevnená dvomi železnými klinmi. Stôl má obdĺžnikový tvar s rozmermi 103 cm x 90 cm a nachádza sa na ňom odtokový kanálik na mušt [6].

Základné svedectvo o histórii lisu prinášajú nápisy, ktoré boli vyryté do jeho drevených častí, najmä do dreva hornej klady. Na základe nich vieme, že lis zhotovil majster tesár Ján Kosec, rodák z Dubovej. Letopočet na hornej klade datuje jeho výrobu do roku 1889. V súčasnosti má lis 129 rokov, no drevo použité na jeho stavbu bolo zrejme o desiatky rokov staršie. Podľa niektorých svedectiev lis obci Dubová daroval známy slovenský karikaturista Ernest Svrček, rovnako rodák z Dubovej [6].



1a



1b



1c

Obr. 1: Obrazová dokumentácia vinohradníckeho lisu pred reštaurovaním (1a) a po kompletom reštaurovaní v Digitalizačnom centre Múzea SNP v Banskej Bystrici (1c); Schéma lisu s miestami odberu vzoriek pre mikroskopické analýzy (B = bočnica, t.j. vzorky pred petrifikáciou a po petrifikácii; C = vreteno, t.j. vzorka pred petrifikáciou).

3. Metodika experimentu

3.1. Technológia ošetrovania drevených prvkov lisu akrylátovou živicom

Celodrevený dvojvretenový vinohradnícky lis z obce Dubová pri Pezinku (Obr. 1) bol v Múzeu Slovenského národného múzea v Banskej Bystrici konzervovaný akrylátovou živicom Solakryl BMX (rozpúšťadlo: xylén). Drevené časti lisu boli rozdelené do dvoch skupín podľa ich skutkového stavu. Značne degradované časti bolo potrebné spevniť hĺbkovo, t.j. technológiou 2-násobnej vákuovej impregnácie za zníženého tlaku, zatiaľ čo drevené časti v relatívne dobrom stave sa spevňovali iba povrchovo ponorom pri atmosférickom tlaku [6, 7].

Proces 2-násobnej vákuovej impregnácie drevených častí lisu sa vykonával za týchto technologických podmienok: 20 % hmotnostná koncentrácia Solakrylu BMX; teplota 20 °C; vákuum 30 a 40 kPa po dobu 15 minút; ponor v akrylátovej živici pri atmosférickom tlaku 100 kPa po dobu 30 a 45 minút; priebežné otáčanie drevených častí artefaktu počas fázy ponoru. Po vykonaní prvej vákuovej impregnácie dreveného artefaktu akrylátovou živicom sa volila technologická prestávka pre vyprchanie rozpúšťadla (xylénu) z konzervovaného dreva, a to v závislosti na jeho objeme – od 200 do 1200 hodín pri teplote 15 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 55 %.

Pre dobre zachované časti historického lisu, ktoré nevykazovali zjavnejšie poškodenia drevenej hmoty, bol aplikovaný postup ošetrovania celoplošným náterom za týchto technologických podmienok: 12 % hmotnostná koncentrácia Solakrylu BMX. V tomto prípade bolo cieľom petrifikácie zjednotiť povrchovú štruktúru ošetrovaných častí dreveného lisu, aby vizuálne korešpondovali s celkom.

Pred vlastným konzervačným zásahom a tiež po jeho vykonaní sa z vytypovaných častí vinohradníckeho lisu odobrali mikrovzorky, ktoré sa podrobili mikroskopickej analýze s cieľom určiť druhy dreva a prieniky i lokalizáciu akrylátovej živice v štruktúre konzervovaného dreveného artefaktu.

3.1. SEM analýza vzoriek z dreveného vinohradníckeho lisu

Zložitosť prípravy preparátov z historických drevených artefaktov pre skenovaciu elektrónovú mikroskopiu (SEM) spočíva v limitnom množstve odobratej vzorky, možnej fragilitě pôvodnej degradovanej vzorky, a naopak vysokej tvrdosti vzorky po konsolidácii. Nesmierne dôležitý je rozhodovací proces ako vhodne pripraviť vzorku, a teda ktorý anatomický rez bude mať pre mikroskopické štúdie najvyššiu výpovednú hodnotu.

Pre sledovanie penetrácie akrylátovej živice do drevenej hmoty sme vyhotovili pozdĺžne radiálne rezy. Pre sledovanie zmien v jednotlivých xylémových štruktúrach konsolidovaného spevneného xylému boli špeciálnou metódou vymanipulované tiež rezy priečne [8, 9]. Ideálny rez sme dosiahli odobratím tenkej vrstvičky žiletkou. Preparáty vzoriek pôvodného a konzervovaného dreva sa fixovali na alumíniové terčičky s vyznačením povrchovej vrstvy historického artefaktu.

Pokovenie preparátov sa uskutočnilo zlatom vo vysokom vákuu v naparovacom zariadení. Mikroskopické pozorovania preparátov vzoriek dreva prebiehali na

skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM) Tescan VEGA. Urýchľovacie napätie bolo medzi 16,6 a 30,0 kV, pričom zdrojom elektrónov bola wolfrámová katóda. Prevádzkové podmienky (vrátane zväčšenia a mierky) sú zaznamenané na dátovej lište v spodnej časti SEM obrazu.



Obr. 2: Preparáty pre skenovaciu elektrónovú mikroskopiu pred pokovením (a) a po pokovení 24K zlatom (b).

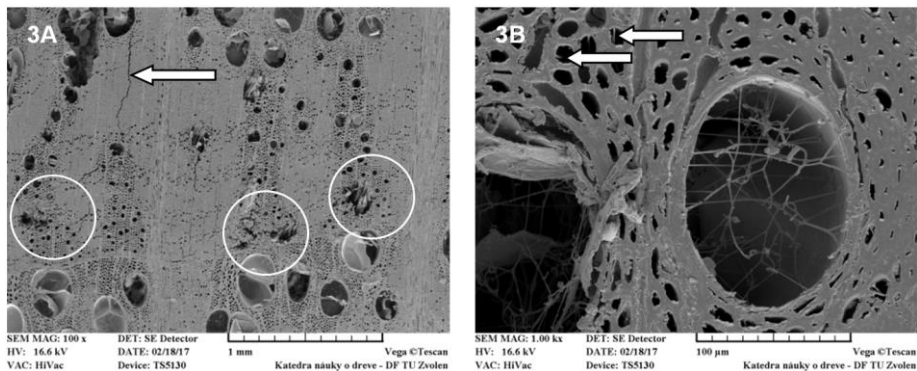
4. Výsledky mikroskopických analýz vzoriek z dreveného lisu

V kap. 4.1 uvádzame výsledky mikroskopických pozorovaní (druh dreva, poškodenie dreva) vodivých (cievy, vazicentrické cievice), mechanických (librifórné vlákna, vláknité cievice) a zásobných (parenchým stržňových lúčov a axiálny) bunkových pletív dreva pred konzervovaním – petrifikáciou.

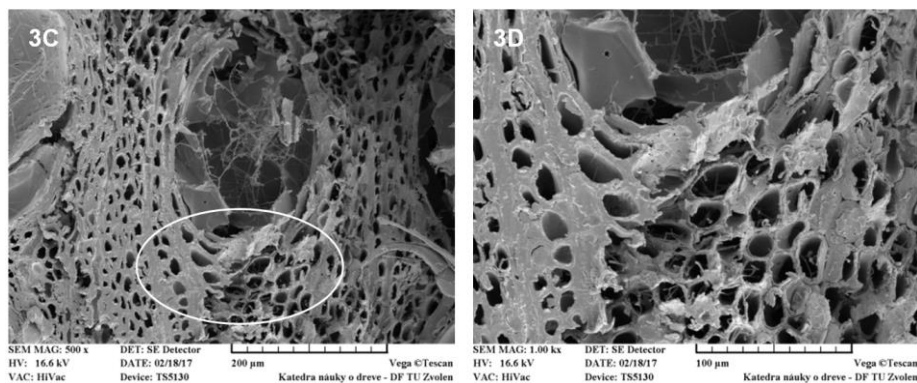
V kap. 4.2 sú uvedené mikroskopické analýzy v zameraní na penetráciu a lokalizáciu polyakrylátovej živice Solakryl BMX v štruktúre dreva.

V kap. 4.3 dokumentujeme mikroskopické analýzy vzorky odobratej z vretena pre determináciu druhu dreva.

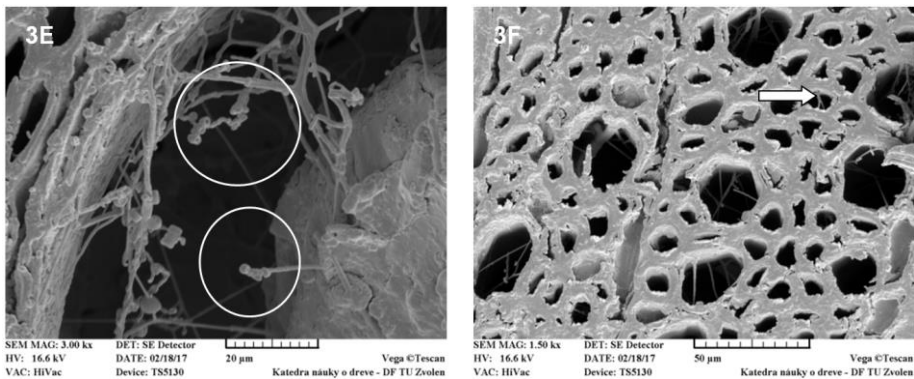
4.1. Mikroskopické analýzy vzoriek dreva pred konzervovaním lisu



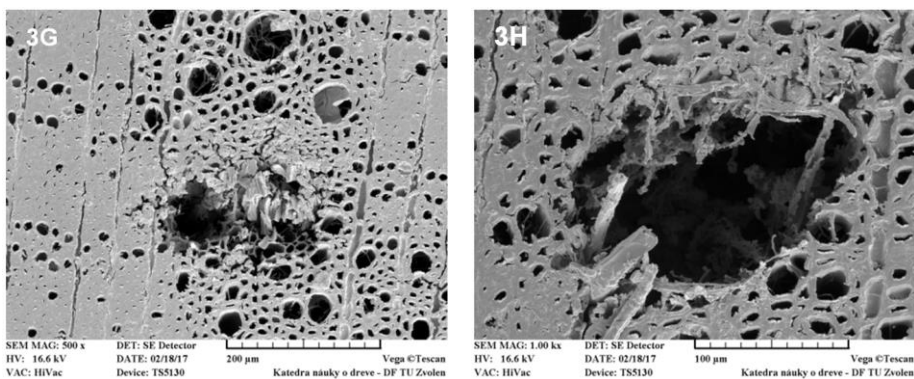
Obr. 3 (3A – 3B): Štruktúra vzorky č. 1 pred konzerváciou na pričných rezoch
3A) Dokument štruktúry na pričnom reze vzorkou č.1 pred konzerváciou. Štruktúra xylému je fragilná, objavujú sa trhliny (šípka) a uvoľňovanie pletív v oblasti letného dreva. Jarné cievy sú zatylované, letné nie sú usporiadané do radiálnych skupín, čo determinuje pôvod vzorky z jadrevej časti dubovej časti dubového dreva (*Quercus* spp.)
3B) Detail mycélia huby v lúmene jarnej cievy. Hýfy huby prerastajú tiež okolité mechanické pletivá – libriformné vlákna (šípky).



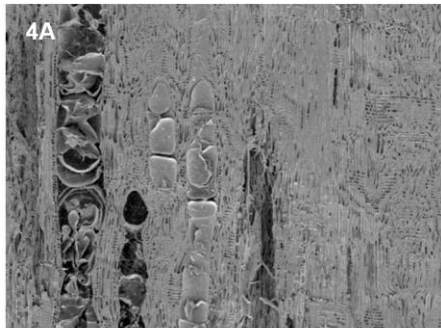
Obr. 3 (3C – 3D): Štruktúra vzorky č. 1 (dub) pred konzerváciou na pričných rezoch
3C) Mycélium v lúmene zatylovej jarnej cievy a prerast hýf do vazicentrických tracheíd. 3D) Detail vazicentrických tracheíd v okolí jarnej cievy napadnutých hýfami, – tracheidy sú krehké.



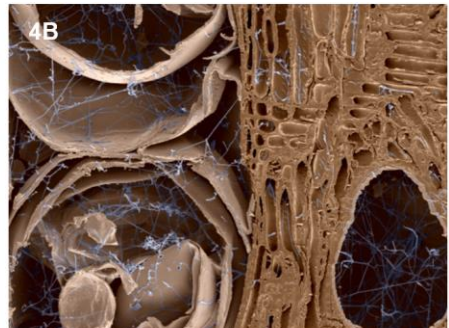
Obr. 3 (3E – 3F): Štruktúra vzorky č. 1 (dub) pred konzerváciou na priečných rezoch
3E) Detail tvorby spór v lúmene jarnej cievy. **3F)** Tenké hýfy v letných
 cievach – prerast aj libriformných vlákien.



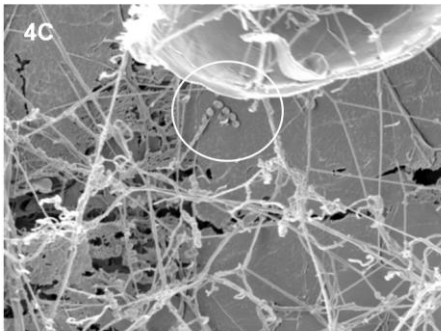
Obr. 3 (3G – 3H): Štruktúra vzorky č. 1 (dub) pred konzerváciou na priečných rezoch
3G) Dierovité útvary v oblasti letného dreva.
3H) Detail porušení pletív v oblasti letného dreva.



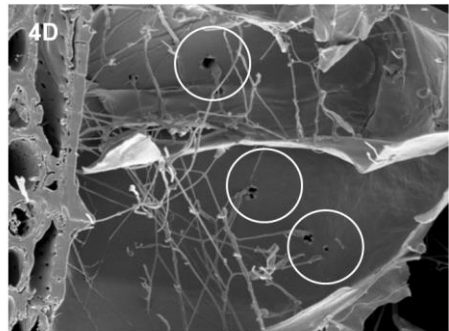
SEM MAG: 100 x DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 1 mm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 500 x DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 200 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



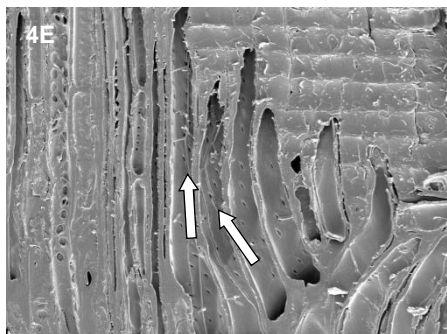
SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 50 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



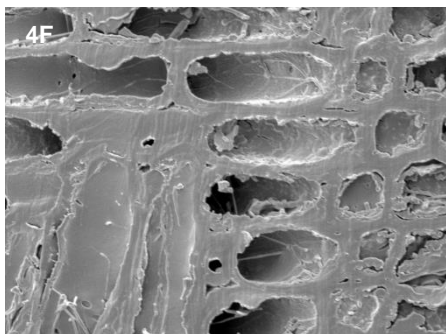
SEM MAG: 1.50 kx DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 50 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 4 (4A–4D): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 1 (dub) pred konzerváciou na radiálnych rezoch

4A) Dokument vzorky pred konzerváciou na radiálnom reze. Jarné cievy sú zatylované, čo potvrdzuje pôvod vzorky z jadrovej časti dubového dreva (*Quercus* spp.). **4B)** Detail rozvinutého mycélia v jarných cievach jadra duba (*Quercus* spp.) pred konzerváciou. **4C)** Detail enzymatického rozkladu steny tyly v jarnej cievi jadra duba pred konzerváciou. Zachytené štádium sporulácie. **4D)** Detail ruptúr enzymatického pôvodu v stene tyly jarnej cievi duba pred konzerváciou.



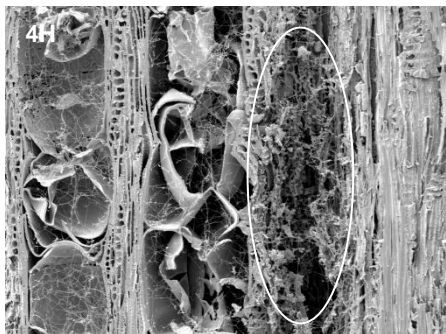
SEM MAG: 1.00 kx HV: 16.6 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 02/18/17 Device: TS5130 Vega ©Tescan Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 2.00 kx HV: 16.6 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 02/18/17 Device: TS5130 Vega ©Tescan Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 100 x HV: 16.6 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 02/18/17 Device: TS5130 Vega ©Tescan Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

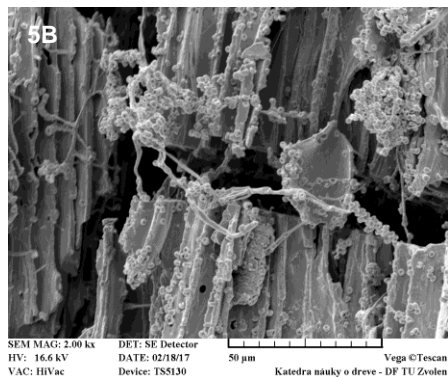
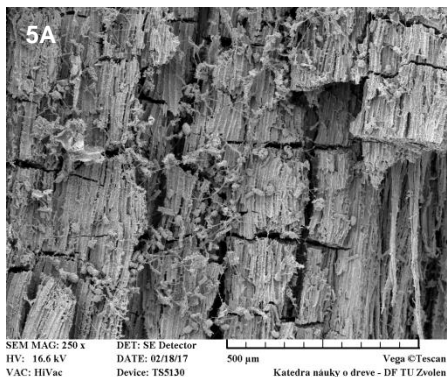


SEM MAG: 250 x HV: 16.6 kV VAC: HiVac DET: SE Detector DATE: 02/18/17 Device: TS5130 Vega ©Tescan Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 4 (4E–4H): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 1 (dub)

pred konzerváciou na radiálnych rezoch

4E) Vo vzorke prevláda axiálne šírenie hýf cez vodivé i mechanické pletivá. Hýfy axiálne prerastajú aj vláknité cievice vzorky duba. **4F)** Hýfy sa rozrastajú tiež v parenchýme stržňového lúča. **4G)** Pri povrchu je štruktúra buniek fragilná. Vznikajú pozdĺžne i priečne trhliny. **4H)** Jarné cievy jadrovej časti vzorky pred konzerváciou úplne prerastené myceliom. Vazicentrické tracheidy v blízkosti jarnej cievy vpravo (vyznačené elipsou) sú totálne odbúrané.

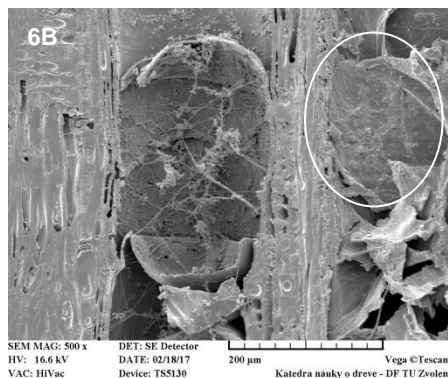
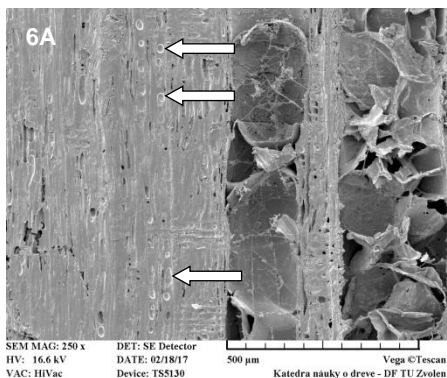


Obr. 5 (5A–5B): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 1 (dub) pred konzerváciou na štiepnej ploche

5A) Dokument xylémových štruktúr na štiepnej ploche dubového dreva. Krehké pričné lomy dokumentujú zoslabenie štruktúry xylému vplyvom degradačných činiteľov. Na povrchu štiepnej plochy zaznamenávame vysoký výskyt spór huby.

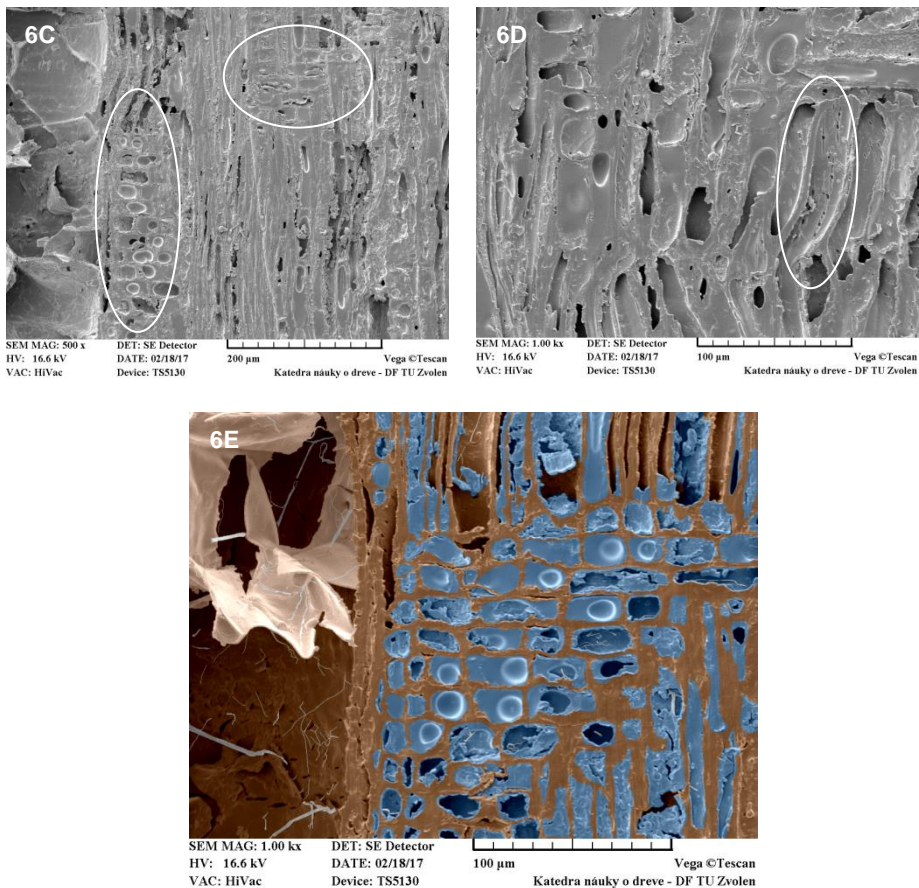
5B) Detail spór na štiepnom povrchu vzorky z jadrovej časti dubového dreva (*Quercus* spp.) a krehké lomy libriformných vlákien.

4.2. Mikroskopické analýzy vzoriek dreva po konzervovaní lisu



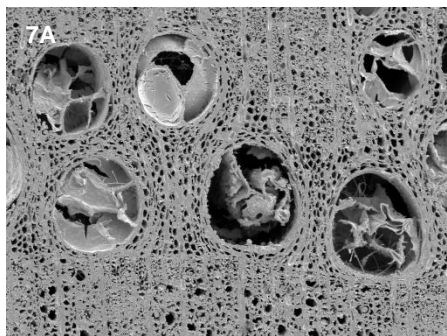
Obr. 6 (6A–6B): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 2a (dub) po konsolidácii akrylátovou živickou na radiálnom reze

6A) Penetrácia akrylátovej živice do pletív v blízkosti povrchu vzorky č. 2a (povrch zľava). V cievičkách sa vytvára povlak, miestami prerušovaný bublinkami. **6B)** Detail jarnej cievy v blízkosti povrchu vzorky (povrch zľava). Na vnútornej stene tyly v cieve vpravo sa vyznačuje jemný povlak akrylátovej živice, ktorá prekrýva vytrúsené spóry.

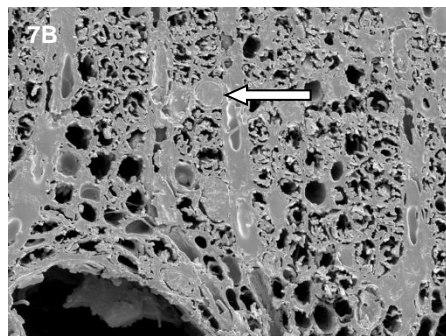


Obr. 6 (6C–6E): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 2a (dub) po konsolidácii akrylátovou živcou na radiálnom reze

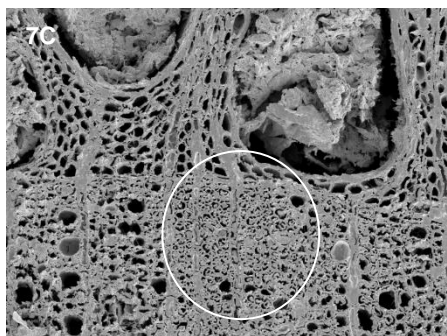
6C) Povlak akrylátovej živice v parenchýme stržňového lúča. V jarnej cieve povlak prekryva jemné hýfy, ktoré prerastali štruktúry tyl. **6D)** Povlak akrylátovej živice možno pozorovať v radiálnom i axiálnom parenchýme. Niektoré cievice zostávajú bez kontaktu s akrylátovou živcou. **6E)** Detail povlaku akrylátovej živice v parenchýme stržňového lúča. Bubliny zo živice v parenchymatických bunkách.



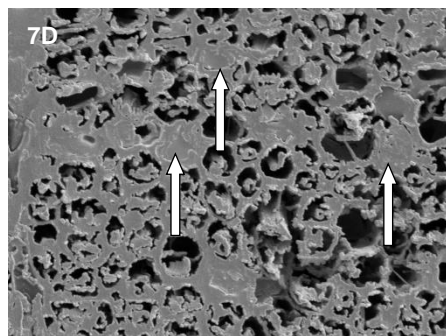
SEM MAG: 250 x DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 500 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 1.00 kx DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 100 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



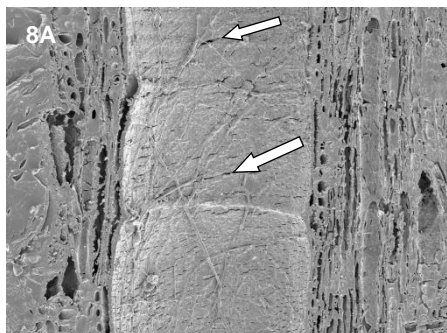
SEM MAG: 500 x DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 200 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



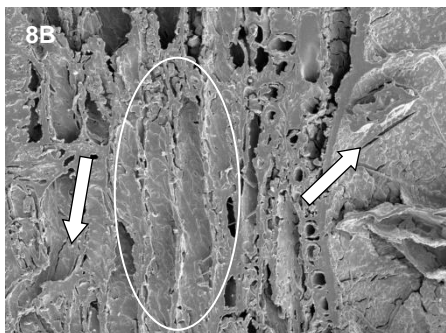
SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 50 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 7 (7A–7D): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 2b (dub) po konsolidácii akrylátovou živicom na priečnom reze

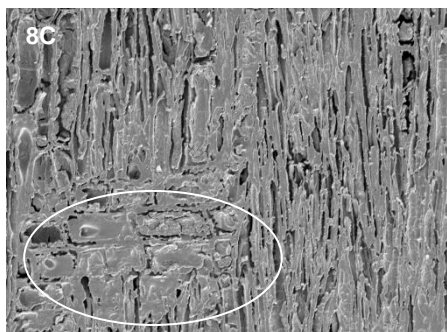
7A) Oblasť jarného dreva na hranici ročného kruhu. Jarnej cievy sú zatylované, čo determinuje pôvod vzorky z jadrovej časti dreva duba (*Quercus* spp.). **7B)** Detail pletív v blízkosti jarnej cievy. Akrylátová živica penetrovala do radiálneho parenchýmu a vyplňa pomiestne lúmeny axiálneho parenchýmu. Bunková stena vlákna extrémne zosychá a kolapsuje do vnútorného priestoru lúmenu vlákna. **7C)** Hranica ročného kruhu skúmanej vzorky. Lúmeny jarnej cievy sú vyplnené inkrustáciami. V letnom dreve sa vyznačuje pásmo ťahových vlákien. **7D)** Detail libriformných vlákien v oblasti letného dreva na priečnom reze skúmanej vzorky. Bunková stena vlákna v oblasti letného dreva extrémne zosychá a kolapsuje do vnútorného priestoru lúmenu vlákna. Akrylátová živica lokálne penetruje do axiálneho parenchýmu (vyznačené šípkami).



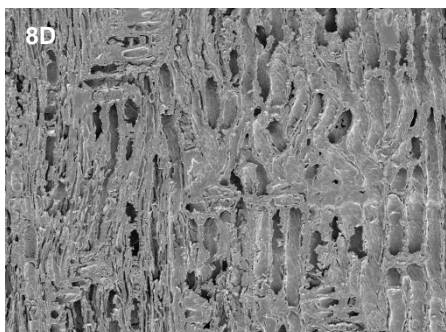
SEM MAG: 500 x DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 1.00 kx DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 1.00 kx DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

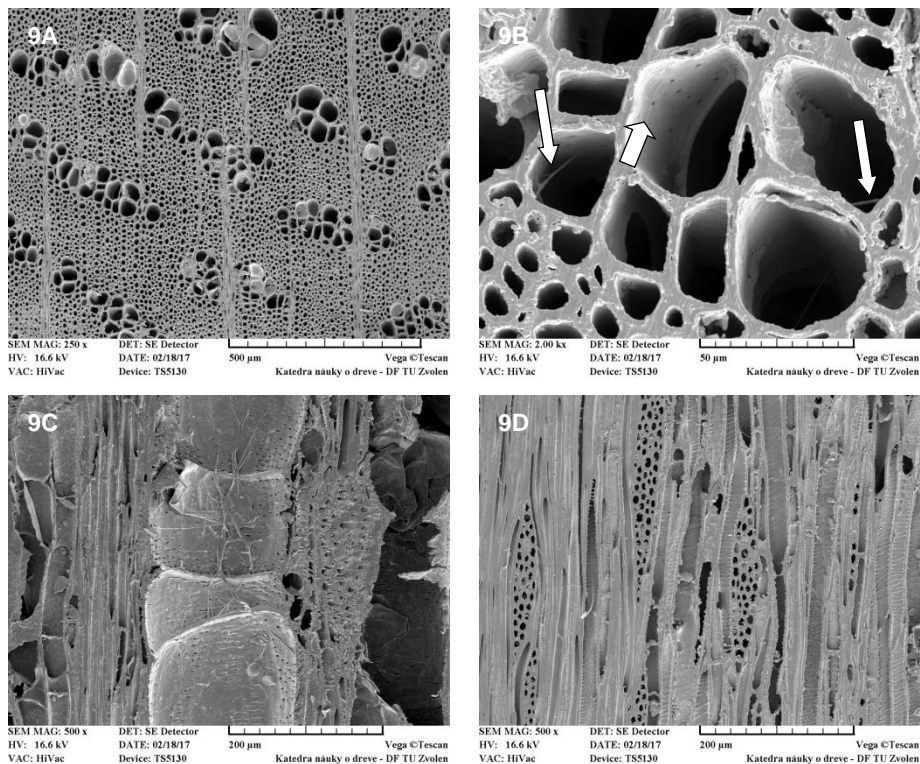


SEM MAG: 500 x DET: SE Detector
 HV: 16.6 kV DATE: 02/18/17
 VAC: HiVac Device: TS5130
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 8 (8A–8D): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 2b (dub) po konsolidácii akrylátovou živicom na radiálnom reze

8A) Detail jarnej cievy v jadrovej časti vzorky po petrifikácii akrylátovou živicom Solakryl BMX. Na porastených hýfach ako aj na sekundárnej stene cievy sa vyznačuje povlak akrylátovej živice. V miestach dvojbodiek sa povlak škárovite trhá, pričom vľavo možno pozorovať odlupovanie povlaku. **8B)** Trhanie (vyznačené šípkami) a odlupovanie povlaku akrylátovej živice v jarnej cievy duba. Povlak je vidieť tiež vo vazicentrických cieviaciach (elipsa). **8C)** Štruktúry reakčných ťahových vlákien s extrémnym zoschnutím na radiálnom reze vzorky. Akrylátová živica vyplní parenchým stržňového lúča a vytvára povlak na axiálnom parenchýme. **8D)** Oblasť vazicentrických tracheíd v jarnom dreve duba (*Quercus* spp.) – s tenkým povlakom na sekundárnej stene. Vľavo štruktúry degradovaných reakčných ťahových vlákien s extrémnym zoschnutím.

4.3. Mikroskopické analýzy vzorky z vretena pre určenie druhu dreva



Obr. 9 (9A–9D): Mikroskopická štruktúra vzorky č. 3 (brest) odobratá z vretena pre determináciu druhu dreva

9A) Pričný rez vzorkou – vreteno. Oblasť letného dreva. Charakteristické tangenciálne usporiadanie letných ciev determinuje drevo bresta (*Ulmus* spp.). Výskyt týl v cievach poukazuje na pôvod vzorky z jadrovej časti brestového dreva.

9B) Detail skupiny letných ciev na pričnom reze. V lúmenoch letných ciev diagnostikujeme výskyt hýf (šípky). V lúmene cievy sa vyznačuje pre drevo bresta charakteristická špiralovitá výstuž. **9C)** Radiálny rez – široká jarná cieva je prerastená hýfami. **9D)** Výskyt viacradových stržňových lúčov (3 - až päťradových) determinuje drevo *Ulmus* spp. Výskyt tenkých hýf diagnostikujeme aj v mechanických pletivách.

5. Záver

- Stav dreveného vinohradníckeho lisu pred konzerváciou: Štruktúra xylému je fragilná, objavujú sa trhliny a uvoľňovanie pletív v oblasti letného dreva. Ciev (jarné aj letné) sú kolonizované rozvinutým mycélium neidentifikovaného druhu

huby (Obr. 3B, 4B-4D, 4H), pričom hýfy prerastali tiež okolité mechanické pletivá – libriformné vlákna (Obr. 3B, 3F). Dokumentuje sa tvorba spór ako v cievach (Obr. 3E, 4C), tak na povrchu štiepných plôch (Obr. 5B). Vo vzorke prevládalo axiálne šírenie hýf, a to vodivým aj mechanickým pletivom. Hýfy axiálne prerastali aj vláknité cievce vzorky duba (Obr. 4E) a radiálne parenchým stržňového lúča (Obr. 4F).

- Stav dreva lisu po konzervovaní akrylátovou živcou Solakryl BMX: Vo vodivých pletivách (cievach, cieviciach) sa vytvoril povlak akrylátovej živice (Obr. 6A, 8A), ktorý miestami prekryval vytrúsené spóry (Obr. 6B). Niektoré cievce zostávajú bez kontaktu s akrylátovou živcou (Obr. 6D). Detail povlaku akrylátovej živice v parenchýme stržňového lúča, ako aj jej nerovnomernú penetráciu do axiálnych pletív dokumentuje obrázok 6E. V rámci mikroskopických analýz poukazujeme na konsolidáciu degradovaných mechanických pletív dubovej vzorky vplyvom akrylátovej živice, ďalej na štruktúry reakčných ťahových vlákien s extrémnym zoschnutím (Obr. 8C, 8D), ako aj na trhanie a odlupovanie povlaku akrylátovej živice v cievach (Obr. 8A, 8B).
- Druh dreva z bočnice a z vretena lisu: (1) Vzorka z bočnice bola determinovaná ako jadrová časť dubového dreva (*Quercus* spp.); (2) Vzorka odobratá z vretena lisu bola podľa diagnostických znakov determinovaná ako jadrová časť brestového dreva (*Ulmus* spp.).

Drevený vinohradnícky lis prešiel kompletným reštaurovaním v Digitalizačnom centre Múzea Slovenského národného povstania v Banskej Bystrici, pričom jeho zachované časti boli riadne ošetrované a tie, ktoré nebolo možné zachrániť (resp. chýbali), sa nahradili novými. Drevo pôvodných častí bolo spevnené a doplnené materiálom tak, aby boli obnovené funkcie historického predmetu a aby bola zabezpečená jeho statická stálosť pri demonštrovaní jeho funkčnosti.

Podakovanie

Táto vedecká práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0200-12 a Zmluvy č. APVV-16-0326, a taktiež Múzeom SNP v Banskej Bystrici.

6. Literatúra

1. Reinprecht, L., Makovíny, I. 1987. Hardening of aminoplasts in modified wood with catalytic and thermic dielectric heating. In Modyfikacja drewna, 6. Sympozium, Poznań, Poland, 1987, s. 288 – 298.
2. Tiralová, Z., Reinprecht, L. 2002. Bending strength and durability of wood modified with polyacrylates. In Wood structure and properties '02, The 4th International symposium, Bystrá, Arbora Publishers, 2002, s. 189-193. ISBN 80-967088-9-9.
3. Reinprecht, L. 2009. Conservation of wood with acrylics – selected experiments. In Consolidation, reinforcement and stabilization of decorated wooden artefacts, COST Action IE0601 – Focused meeting, Prague, Czech Republic, 2009, s. 7.
4. Reinprecht, L. 1991. Reštaurovanie poškodeného dreva polyakrylátmi, epoxidmi, fenoplastmi a aminoplastmi. In Pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle, 10. Sympozium, VŠLD Zvolen, 1991, s. 312 – 325.

5. Mamoňová, M., Reinprecht, L. 2015. Mikroskopická analýza vzoriek odobratých zo sochy sv. Františka s bradou, ev. č. Vu-04391, vlastní: Stredoslovenské múzeum v Banskej Bystrici. 2. časť: Analýza po konzervácii sochy polyakrylátovou živcou. UVTS Projekt TU Zvolen, 30.10.2015, 9 s.
6. Lipták, O., Bezúch, M. 2017. Celodrevený dvojrutenový vinohradnícky lis zo spodným ťahovaním. [Dokumentácia z odborného ošetrovania historického predmetu]. Digitalizačné centrum – Múzeum Slovenského národného povstania, Banská Bystrica, 2017, 236 s.
7. Ševců, O., Vinař, J., Pacáková, M. 2000. Metodika ochrany dřeva. Praha: Státní ústav památkové péče v Praze. Odborné a metodické publikace, Svazek 21, 2000, 68 s. ISSN 1210-5538., ISBN 80-86234-14-2.
8. Mamoňová, M. 2018. 3D wood analysis using electron microscope. In: Abstracts and presentations of the 2nd International Conference 3D measurement and imaging, Bratislava, SEA – Agentúra pre vzdelanie a vedu, 21.-22. september 2017, p. 239 – 321. ISBN 978-80-967907-1-5.
9. Mamoňová, M. 2016. Anatómia dreva – mediálne skriptá. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2016. 126 s. ISBN 978-80-228-2951-9.

Elektrónová mikroskopia a štúdium historických drevných štruktúr

Electron Microscopy and Study of Historical Woody Structures

Miroslava Mamoňová

Technická univerzita Zvolen, Drevárska fakulta, Katedra náuky o dreve,
T. G. Masaryka 24, SK-960 53 Zvolen
mamonova@tuzvo.sk

Abstrakt: *Obnova architektonického kultúrneho dedičstva, akým sú národné kultúrne pamiatky, úzko súvisí s požiadavkou na zachovanie pôvodného materiálu stavby vo svojej autenticite. Neoddeliteľnou súčasťou sanácie pôvodných drevených konštrukcií je ich prieskum, zvlášť identifikácia biologického poškodenia. V príspevku sa zaoberáme špecifickou prípravou preparátov pre skenovacíu elektrónovú mikroskopiou a hlavnými úskaliami tohto procesu, pričom pozornosť zameriavame na unikátne vyvinuté postupy preparácie historického dreva, ktoré sa vyznačuje fragilitou, limitným množstvom odobratého materiálu a rôznym stupňom degradácie hubami, alebo hmyzom. V príspevku dokumentujeme farebné obrazy SEM drevných štruktúr, ktoré boli spracované pomocou Image Processing. Následne zmienujeme predmet skúmania na Pracovisku elektrónovej mikroskopie Technickej univerzity vo Zvolene so stručným prehľadom prác pomocou SEM Tescan Vega, ktoré mali zásadný význam a výsledky boli publikované v prestížnych vedeckých časopisoch. Meritum príspevku tvoria výsledky materiálových prieskumov drevených prvkov konštrukcií NKP Krásna Hôrka po devastačnom požiari, NKP Ľupčiansky hrad.*

Kľúčové slová: *mikroskopická analýza, historické drevo, hniloba, degradácia, poškodenie hmyzom, skenovacíu elektrónová mikroskopia (SEM)*

Abstract: *The Restoration of architectural cultural heritage, such as National Cultural Monuments, closely related to the requirement to preserve the original building material in its authenticity. An integral part of the remediation of the original wooden constructions is the reconnaissance, particularly the identification of biological damage. The paper deals with the specific preparation of specimens for scanning electron microscopy and with the major difficulties of this process, while the attention is paid to the uniquely developed preparation procedures of historical wood characterized by its fragility, limited amount of sampled material and various degree of degradation caused by fungi or insect. The lecture illustrates the color gallery of SEM images of woody structures processed via ImageProcessing (the most recent of which are presented in this paper). Subsequently, the lecture discusses the research topics studied at the Workplace of electron microscopy of the Technical University in Zvolen,*

including a brief overview of studies using SEM Tescan Vega with a significant impact, whose results were published in prestigious scientific journals. The core of the paper is devoted to the results of material research into wood elements of structures in the National Cultural Monument Krásna Hôrka after devastating fire, the National Cultural Monument Ľupčiansky hrad.

Keywords: *microscopic analysis, historical wood, decay, degradation, insect damage, scanning electron microscopy (SEM)*

1. Úvod

Drevo v historických konštrukciách je z pamiatkového a technického hľadiska vnímané ako materiál, ktorého životnosť nedosahuje životnosť stavby ako celku, a práve preto je nutná jeho priebežná alebo celková obnova. Dôležitým a primárnym krokom v procese obnovy drevených historických konštrukcií, alebo ich častí je prieskum. Niektoré dostupné metodiky prieskumu historických drevených konštrukcií formulujú požiadavky na materiálový prieskum [1, 2, 3]. Komplexný prieskum historických drevených prvkov (krovov, schodísk, drevených podláh, podhládov) zahŕňa determináciu priestorovú a geometrickú, materiálovú, identifikáciu funkcie jednotlivých prvkov v rámci konštrukcie ako celku, identifikáciu súvisejúcich konštrukcií, prvkov a detailov a v neposlednom rade identifikáciu chýb a porúch.

Hodnotenie konštrukcií pamiatkových objektov, ktorých nosným materiálom je drevo (napr. konštrukcie krovov) je zvyčajne primárne vzťahované k ich statickej funkcii. Neoddeliteľnou súčasťou by však malo byť hodnotenie pamiatkovej hodnoty konštrukčného diela, a to nielen v rámci výtvarnej jednoty celej stavby, ale tiež v kontexte materiálovo-technologickom. Komplexnosť prístupu k tejto multidisciplinárnej problematike je úplne zásadná. Materiálový prieskum historických drevených konštrukcií je dôležitým dielčím krokom, jeho výsledky sú určujúce nielen pre technický návrh stavebnej obnovy, ale môže mať aj istú vypovedaciu schopnosť z hľadiska stavebno-historického. Cieľom materiálového prieskumu drevených konštrukcií je, okrem iného, determinácia druhu dreveniny, prípadne hodnotenie typu a rozsahu biologického poškodenia. Z druhového zloženia dreveného materiálu možno do istej miery usudzovať jeho mechanické charakteristiky, ktoré sú vstupnými dátami pre štatistickú analýzu konštrukcie. Podľa druhu dreva a typu biologického poškodenia, pokiaľ je diagnostikované, je ďalej navrhovaný spôsob chemickej sanácie, konkrétne typ biocídnej látky a spôsob jej aplikácie. Čím je prieskum podrobnejší, tým cieľnejšia a účinnejšia môže byť samotná realizácia sanačných opatrení [4].

Biologické štruktúry, komplikované biopolyméry, akým je aj drevo, možno skúmať na rôznych materiálových úrovniach. Elektrónová mikroskopia predstavuje jednu z ciest výskumu historických drevených štruktúr. Jej nesporné prednosti spočívajú v objasnení súvislostí medzi pletivami (vodivými, mechanickými i zásobnými), umožňuje vnímať priestorový kontext pri rôznom stupni biologického poškodenia (šírenie hniloby, prerastanie hýf do štruktúr dreva), odhaľuje interakcie na fázovom rozhraní drevo – iný materiál (napríklad historický náter), a jednoznačne umožňuje na základe diagnostických anatomických znakov definovať druh dreva, a to aj v prípade, že

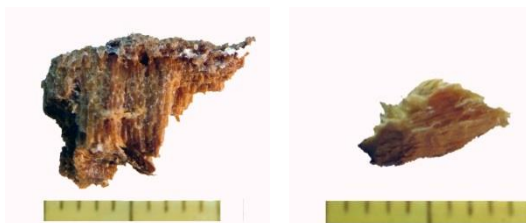
štruktúry sú vo vysokom štádiu rozkladu. Pozorovaniu historických drevných štruktúr pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie predchádza špecifická príprava preparátov. Cieľom príspevku je preto poukázať na unikátne vyvinuté postupy preparácie historického dreva, ktoré sa vyznačuje fragilitou, limitným množstvom odobratého materiálu a rôznym stupňom degradácie. V ďalšom úzko zmieňujeme výsledky materiálových prieskumov drevených prvkov konštrukcií NKP Krásna Hôrka po devastačnom požiari a výskum podhľadových prvkov sakristie Ľupčianskeho hradu.

2. Príprava preparátov z historického dreva pre elektrónovú mikroskopiu

Postup prípravy preparátov historického dreva, zvlášť pokiaľ sa jedná od štruktúry xylému degradované larválnymi chodbičkami, prípadne o vysoké štádium hniloby je unikátny.

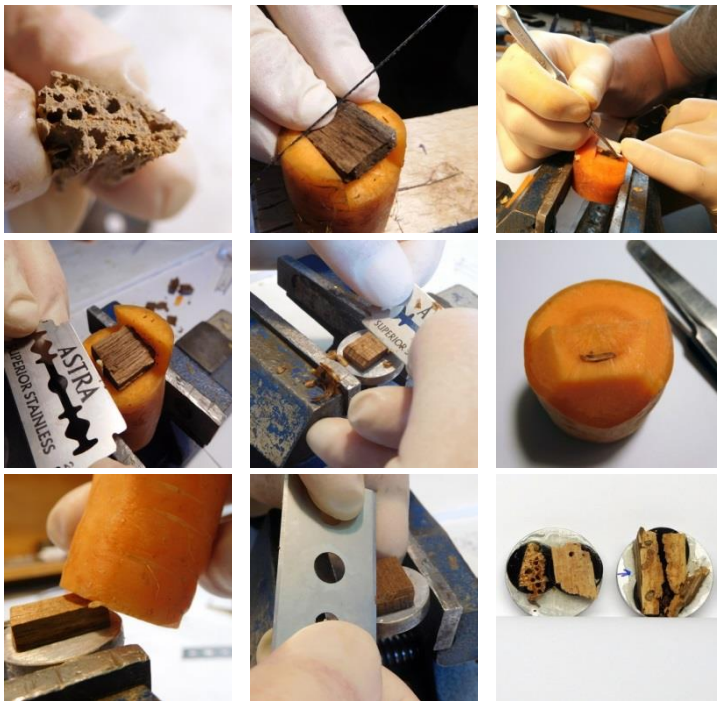
Príprava preparátu pre vysoké vákuum v SEM mikroskope všeobecne zahŕňa nasledujúce kroky:

- **Odber prieskumných sond** (z krovu, trámov, dreveného artefaktu).
- **Vymanipulovanie preparátov** z odobratých sond – príprava radiálnych a tangenciálnych **štiepných plôch** (čepielkou), ktoré budú **následne zrezané** žiletkou a priečných rezov; výška preparátu by nemala presiahnuť 5 – 6 mm. Najvýhodnejšiu hodnotu pre ihličnaté drevo má rez radiálny (pre listnaté drevo – tangenciálny rez).



Obr. 1: Detaily limitne malých vzoriek pre SEM analýzy z hlavy (1) a z misy (2) plastiky Hlava Jána Krstiteľa. [5]

- Na ukotvenie degradovaného, extrémne fragilného preparátu dreva používame ako substrát *Daucus carota*, ktorú následne ukotvíme do zveráčika a odoberieme žiletkou tenkú vrstvičku z radiálnej (tangenciálnej) štiepnej plochy pre dosiahnutie ideálneho rezu. Vzhľadom na krehkosť historického dreva pracujeme opatrne, aby nedochádzalo k jeho porušeniu. Jednotlivé rezy sa realizujú vždy novou žiletkou a každá rezná hrana žiletky býva použitá len na jeden rez (obr. 2).
- Každý preparát radiálneho rezu je zrezaný žiletkou taktiež **šikmým priečnym rezom** pod uhlom 45 °, z dôvodu hodnotenia rozsahu výskytu hýf, ale predovšetkým kvôli orientácii v oblasti jarného a letného dreva preparátu.



Obr. 2: Príprava preparátov z historického dreva pre elektrónovú mikroskopiú. [6]

Označenie a fixácia preparátov pomocou PVAC lepidla k alumíniovým terčikom.

Osobitné požiadavky sú kladené na adhezívum:

- musí vytvoriť vodivý spojovací prvok medzi vzorkou a terčikom,
- nesmie vzniknúť absorpcia do lúmenov kapilár dreva (zamedziť kontaminácii a prekrytiu vnútornej štruktúry),
- nesmie reagovať pri vysokom vákuu pri pozlacovaní.

Ideálne riešenie – fixácia priečných rezov pomocou **uhlíkových samolepivých terčikov** (Carbon Conductive Tabs, Double Coated) – zamedzenie penetrácie adhezíva do kapilárnych štruktúr historického dreva, resp. degradovaného dreva.

Pre orientáciu v hĺbke skúmanej sondy je vyznačený povrch radiálnych preparátov šípkou odspodu terčika. Každý preparát sa pred pozlátением dokumentuje vo fotokomore za konštantných svetelných podmienok (iluminant D65 CIE).

Požiadavky na vzorky xylému pre skenovací elektrónovú mikroskopiú:

- vzorka nesmie obsahovať vodu kvôli vysokému vákuu SEM,
- musí byť stabilná pod dopadajúcim elektrónovým lúčom,
- elektricky vodivá,
- na povrchu sa nesmú nachádzať žiadne cudzie častice alebo nečistoty.

Dehydratácia fixovaného preparátu – mierne sušenie pod IČ zdrojom.

Drevo je charakteristické tým, že pri náhlej zmene vlhkosti dochádza k tvorbe trhlín v strednej lamele, ktorá je následne uvoľnená.

- Aby sme preparovali xylémové štruktúry bez artefaktov a mikrotrhlín, sušíme ich pozvoľne v prostredí absorbenta (SiO_2), resp. pod IČ zdrojom, pričom máme na zreteli, že sa jedná o špecifickú prípravu degradovaných vzoriek.

Čistota povrchu ideálnych rezov je sledovaná pomocou binokulárneho svetelného mikroskopu s následným odstránením prípadných povrchových nečistôt.



Obr. 3: Preparáty pre skenovaciu elektrónovú mikroskopiu pred a po pozlátení 24K zlatom.

Pre zlepšenie povrchovej vodivosti sa vzorka **pozlacuje 24K zlatom**. Cieľom pozlacovania je kontinuálne pokrytie vzorky veľmi tenkou vrstvou ktorá je hrubá len niekoľko nanometrov (väčšinou 10 – 20 nm) materiálom ktorý je dobre tepelne a elektrický vodivý.

Pokovenie preparátov sa uskutočňuje zlatom vo vysokom vákuu v naparovacom zariadení firmy VEB Hochvakuum, Nemecko. Mikroskopické pozorovania preparátov vzoriek dreva uskutočňujeme pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) Tescan VEGA, s urýchľovacím napätím 16,6 a 30,0 kV, pričom zdrojom elektrónov je wolfrámová katóda. Prevádzkové podmienky (vrátane zväčšenia a mierky) sú zaznamenávané na dátovej lište v spodnej časti SEM obrazu.

2.1. Predmet skúmania na Pracovisku elektrónovej mikroskopie Technickej univerzity vo Zvolene

so stručným prehľadom prác pomocou SEM Tescan Vega, ktoré mali zásadný význam a výsledky boli publikované v prestížnych vedeckých časopisoch

- **Anatomická diagnostika a determinácia druhu dreva**
 - stenčiny stien – dvojbodky tracheíd ihličnatého dreva, dvojbodky ciev listnatého dreva, typy križových polí, kvalita pletív, anomálie rastu
- **Prieskum poškodenia dreva v historických krovoch :**
 - analýza poškodenia neskorogotického krovu Kostola sv. Kataríny v Banskej Štiavnici,
 - krovu neogotickej kostolnej veže v Spišskej Novej Vsi,
 - historického krovu Rímskokatolíckeho kostola Všetkých Svätých v Brezovici nad Torysou
 - drevených konštrukcií južnej veže románsko-gotickej Katedrály sv. Martina v Spišskej Kapitule
 - drevených prvkov v historickom krove v kláštore premonstrátů v Želivě (Česká republika)
 - **materiálové prieskumy historických objektov NKP Krásna Hôrka, NKP Slovenská Ľupča**
- **Štruktúra tropických drevín** vystavených expozičným testom v prirodzených podmienkach a po umelom starnutí v Xenoteste
- bangkirai (*Shorea obtusa* Wall.; Sh. spp.), cumaru (*Dipteryx odorata* (Aubl.) Wild.), cumaru rosa (*Dipteryx magnifica* (Ducke) Ducke), ipé (*Tabebuia serratifolia* Nichols.; T. spp.), jatobá (*Hymenaea courbaril* L.), kusia (*Nauclea diderichii* Merrill) and massaranduba (*Manilkara bidentata* A. Chev.; M. spp.)
- **Databáza anatomických** a spektrofotometrických dát vybraných druhov tropického dreva - ***Diospyros spp.* a *Dalbergia spp.***
- Analýza štruktúry xylému neivazívneho klonu ***Paulownia Cotevisa 2***
 - ▶ V spolupráci s LF TUZVO – Katedrou fytoológie na riešení problematiky:
 - Štruktúra dreva a listov vyšľachtených kultivarov *Ulmus x hollandica*, analýza anatomických parametrov dreva mikropropagovaných jedincov v podmienkach umelo vyvolanej infekcie hubovým patogénom *Ophiostoma novo-ulmi*
 - ▶ V spolupráci s LF TUZVO – Katedrou integrovanej ochrany lesa a krajiny na riešení problematiky:
 - Mikroskopická analýza odobratých vzoriek *Fraxinus excelsior* L. infikovaných patogénom *Chalara fraxinea*
 - ▶ Spolupráca so Stredoslovenským múzeom SNP v Banskej Bystrici:
 - SEM analýza vzoriek odobratých zo sochy sv. Františka s bradou, ev. č. Vu-04391
 - Analýza pred konzerváciou sochy.
 - Mikroskopická analýza vzoriek drevnej hmoty z plastiky „Hlava Jána Krstiteľa“ s identifikáciou druhu dreva, ev.č.: Vu-03023
 - ▶ V spolupráci s Fakultou stavební VŠB – TU Ostrava - Katedra Stavebných hmot a diagnostiky staveb:
 - Hodnotenie modelovej mineralizácie dreva pomocou SEM – roztoky organosilánov a kremičitanov, a ošetrenie pentahydrátom síranu meďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pre simuláciu mineralizácie v kyslom prostredí.
 - ▶ V spolupráci s Department of Wood-Based Composites, National University of Forestry and Wood Technology of Ukraine, Lviv na riešení problematiky:

- Analýza **zhustenej štruktúry** dýhy jelše (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.) - vplyv krátkodobého termo-mechanického zhustenia na šikmých priechných a radiálnych rezoch.
 - ▶ V spolupráci s Faculty of Wood Technology, Institute of Chemical Wood Technology, Poznań University of Life Science, Poznań, Poland:
- SEM analýza celulózovej buničiny po dvoch a piatich rokoch prirodzeného starnutia v dvoch rôznych prostrediach – v jazernej vode a rašelinovej pôde – s cieľom preskúmať chemické a štrukturálne zmeny. Výskum bol súčasťou monitorovacieho programu vyvinutého v **archeologickej lokalite Biskupin**, ktorého konečným cieľom bolo odhadnúť najlepšie podmienky pre obnovu zachovania archeologického dreva in situ.
- Termicky modifikované drevo jaseňa, buka
- Mikroskopická analýza exponovaných povrchovo upravených šindľov aplikovaných v strešných konštrukciách drevostavieb
 - na vybraných historických objektoch (Rímskokatolícky kostol sv. Kataríny – Handlová, Augustovský dom – Banská Štiavnica, Vodný mlyn – Kolárovo, Hámor – Medzev)
- **Degradovaný xylém:** drevo pagaštana konského - hubou *Fomes fomentarius*, vnútorná beľ duba zimného degradovaná hubou *Daedalea quercina* (L.) Fr., drevo buka – cieľenou degradáciou eróznou hubou *Phanerochaete chrysosporium* a lignin-selectívnou hubou *Ceriporiopsis subvermispora*, drevo smreka pôsobením mikroskopickej huby *Trichoderma viride* a baktérie *Bacillus subtilis*.

3. Materiálový prieskum drevených konštrukcií NKP Krásna Hôrka

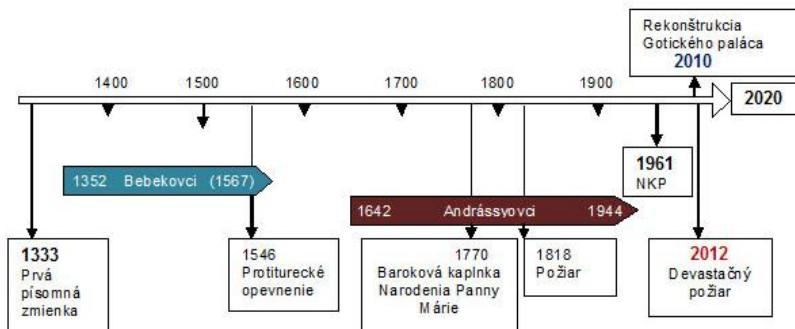
Prezentujeme úzku časť rozsiahleho materiálového prieskumu drevených konštrukcií NKP Krásna Hôrka [7], ktorý bol zničený pred šiestimi rokmi (10. marca 2012) devastačným požiarom.

V priebehu štyroch rokov boli uskutočnené dve etapy obnovy hradu. V prvej fáze sa zachraňovali muzeálne zbierky a mapovali sa škody. V druhej etape sa vybudovali trvalé krovy a strechy. Posledná etapa obnovy NKP Krásna Hôrka vyústila do Projektu komplexnej revitalizácie, ktorý zahŕňal projekčné práce, inžiniersku činnosť a prieskumné práce. V súčasnosti (február 2018) by mal nový pracovný tím projektantov SNM predstaviť novú architektonickú štúdiu Krajskému pamiatkovému úradu Košice na posúdenie.

Technická univerzita vo Zvolene bola zapojená do prieskumných prác zameraných na prieskum zdravotného stavu drevených konštrukcií NKP Krásna Hôrka z hľadiska ich makroskopickej a mikroskopickej štruktúry.

3.1. Stručný prehľad stavebných dejín NKP Krásna Hôrka

Krásna Hôrka je hrad zo 14. storočia, ktorý sa nachádza nad obcou Krásnohorské Podhradie, dominuje Rožňavskej kotline. Prvá písomná zmienka o hrade pochádza z roku 1333. Hrad je od roku 1961 národnou kultúrnou pamiatkou. Vlastnili ho tri významné rody: Máriássyovci, Bebekovci a Andrássyovci. Hrad vznikol na ochranu stredovekej cesty, ktorá viedla cez banícke oblasti Slovenského Rudohoria.



Obr.4: Časová os dejinných udalostí NKP Krásna Hôrka.

Pôvodne bol hrad Krásna Hôrka postavený ako gotický hrad, tvorený hranolovou vežou a obytným palácom so spoločným opevnením. Z gotického obdobia sa zachovalo nádvorie tzv. Horného hradu. V 17. storočí bol hrad obohatený o neskororenesančné paláce (Dolný hrad a Stredný hrad). V roku 1735 bolo vybudované predbránie hradu a pred vstupom do brány vznikla baroková Kaplnka sv. Jána Nepomuckého. Baroková kaplnka Narodenia Panny Márie vznikla prestavbou mohutnej juhovýchodnej delovej bašty zvanej Dobogó v roku 1770 [8, 9]. Od roku 1996 je v správe Slovenského národného múzea ako súčasť Múzea Betliar (Slovenské národné múzeum, História múzea).

3.2. Metodika odberu historických vzoriek pre SEM analýzy

Predbežný stavebno-technický prieskum bol realizovaný dňa 1. 6. 2016 vizuálnou prehliadkou objektu Hradu Krásna Hôrka, so zameraním na drevené konštrukčné prvky objektu. Súbežne s prieskumom a in-situ výskumom bol uskutočnený odber 10 vzoriek pre mikroskopické analýzy, ako aj fotodokumentácia 11 odberných miest pre makroskopické posúdenie zdravotného stavu a poškodenia, a to: (1) Dolný Hrad – Schody do podkrovia, (2) Dolný Hrad – Schody z prízemnia na poschodie, (3) Trámy – Podjazd (obr. 5), (4) Podlaha – Podjazd, (5) Trám ohniska, (6) Schodisko von z Kaplnky na 2. nádvorie, (7) Schody na kazateľňu (obr. 6), (8) Schodisko vedľa vstupu do krypty, (9) Schody, (10) Parkety, (11) Arkádová chodba (schody).

V našej práci pojednávame časť výsledkov mikroskopických analýz z dvoch odberných miest – Dolný Hrad – Schody do podkrovia a z odberného miesta – Trámy – Podjazd.

Vyhotovenie preparátov pre elektrónovú mikroskopiu

Každý postup prípravy vzoriek pre SEM mikroskopovanie je unikátny a vyvinutý v závislosti od vlastnostiach predmetu, v tomto prípade bol využitý špeciálny postup pre spracovanie historických vzoriek, vzoriek degradovaného dreva požerkami hmyzom, ktoré sa vyznačovali mimoriadnou fragilitou. Úlomky a drť požerkov predikovali elektricky nestabilný preparát.

Príprava vzorky pre vysoké vákuum v SEM mikroskope zahŕňala nasledujúce kroky:

- a) Vymanipulovanie preparátov z odobratých vzoriek – príprava štiepných plôch (radiálne, tangenciálne) a priečných rezov; Označenie a fixácia preparátov pomocou PVAC lepidla k duralumíniovým terčikom;
- b) V prípadoch preparátov, ktoré sa vyznačovali extrémnym výskytom požerkov Anobiidae Spp., pre zamedzenie penetrácie lepidla boli použité samonosné uhlíkové vodivé terčíky Pella.



Obr. 5: Fotodokumentácia odberného miesta – *Trámy – Podjazd*.

- a) Pohľad na trámy podjazdu – mapovitý povrch trámov dokumentuje biologickú aktivitu;
- b) Detail odberného miesta vzorky z vodorovnej hrady.



Detail A: Povrch vzorky

Detail B: Požerky *Anobiidae* Spp.

Detail C: Priečný rez

Obr. 6: Details odobratej vzorky drevených prvkov hrady Krásna Hôrka z odberného miesta – *Schody na kazateľňu* (odobratá vzorka – stupnica 1. schodu v schodišti v Kaplnke).

3.3. Mikroskopické pozorovanie preparátov

Pozlátané preparáty boli podrobené mikroskopickej analýze pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu TESCAN-VEGA a TESCAN MIRA3. Rezy preparátov boli sledované vždy tak, aby bolo možné posúdiť hĺbku a rozsah biotických a abiotických poškodení. Podľa diagnostických znakov xylému bol pre každú odobratú vzorku určený druh dreva.

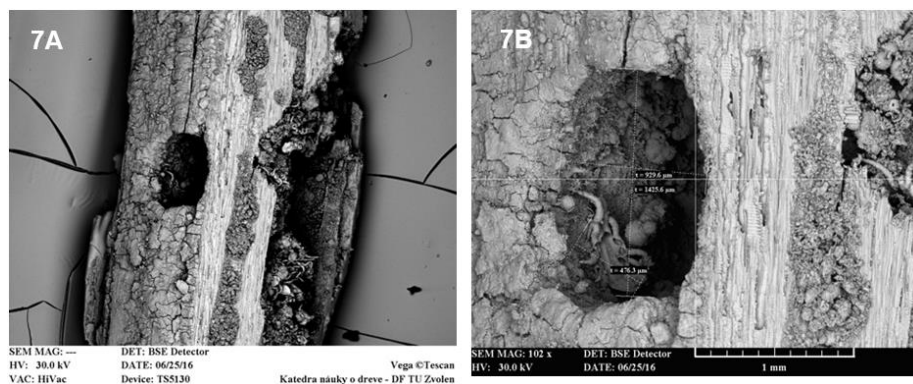
Pri mikroskopovaní sme využívali nasledovné zobrazovacie módy [4]:

Resolution – režim (mód) pre zobrazovanie s dobrým rozlíšením, na vyhľadávanie miest na vzorke – mód Field (režim s rozšíreným pracovným poľom) a mód FishEye (extrémne veľký zobrazovací režim, ktorý má široké zorné pole).

Pre pozorovanie štruktúr požerkov a degradácie torusov dvojbodiek, resp. zobrazenie štruktúr, ktoré neumožnil zobraziť SE-režim zobrazenia sme unikátne využili BSE detektor (detektor spätne odrazených elektrónov, back-scattered electrons) na detekciu požerkov, exkrementov, vnútorného povrchu larválnych chodbičiek, torusov dvojbodiek ihličnatého dreva a zobrazenie roztočov (Acari) v požerkoch, špeciálne *Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.

3.4. Výsledky mikroskopických analýz sond NKP Krásna Hôrka

Na obr. 7 dokumentujeme unikátne zobrazenie pomocou BSE detektora (back-scattered electrons) na detekciu požerkov, exkrementov, vnútorného povrchu larválnych chodbičiek a zobrazenie roztočov (Acari) v požerkoch, špeciálne *Dermatophagoides pteronyssinus* Tr., ktoré boli indikované pri vzorke odobratej zo stupnice schodov (odberné miesto č.1 – Dolný Hrad – Schody do podkrovia).



Obr. 7 (A-B): Povrch a rez odobratej vzorky stupnice schodov z odberného miesta – Dolný Hrad – Schody do podkrovia, s výskytom roztočov (Acari) v požerkoch, špeciálne *Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.

- 7A)** Zobrazenie preparátu pomocou FishEye módu a BSE detektora;
7B) Larválna chodbička *Anobium punctatum* o veľkosti 929 x 1426 µm, roztoč prachový (dĺžka 476 µm).



SEM MAG: 250 x DET: BSE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HVVac Device: TS5130
 500 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



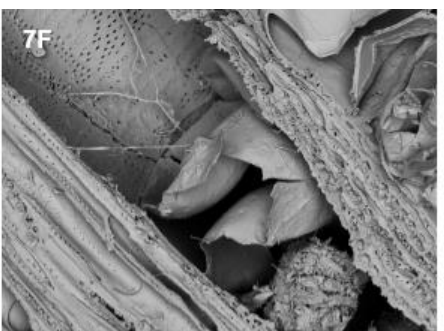
SEM MAG: 500 x DET: BSE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HVVac Device: TS5130
 200 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 7 (C-D): Povrch a rez odobratej vzorky stupnice schodov z odberného miesta – Dolný Hrad – Schody do podkrovia, s výskytom roztočov (Acari) v požerkoch, špeciálne *Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.

7C) Roztoč prachový (*Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.) v larválnej chodbičke črvotoča; **7D)** Predné silné nožičky roztoča prachového *Dermatophagoides pteronyssinus* Tr. bez chápadiel.



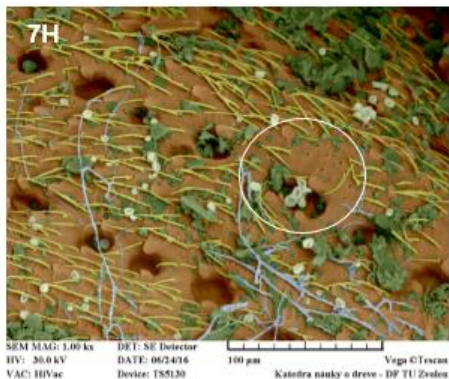
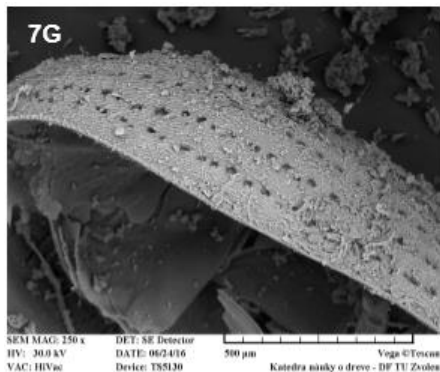
SEM MAG: 100 x DET: BSE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HVVac Device: TS5130
 1 mm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 500 x DET: BSE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HVVac Device: TS5130
 200 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 7 (E-F): Povrch a rez odobratej vzorky stupnice schodov z odberného miesta – Dolný Hrad – Schody do podkrovia, s výskytom roztočov (Acari) v požerkoch, špeciálne *Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.

7E) Frekvencia výskytu roztočov (Acari) v larválnej chodbičke *Anobiidae*;
7F) Pozdĺžny rez vzorky s požerkami. Odbúrané membrány stenčienín v jarnej cieve duba vplyvom enzymatickej činnosti.



Obr. 7 (G-H): Povrch a rez odobratej vzorky stupnice schodov z odberného miesta – Dolný Hrad – Schody do podkrovia, s výskytom roztočov (Acari) v požerkoch, špeciálne *Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.

7G) Krovky charakteristicky pokryté líniami okrúhlastých priehlbín (bodové zdobenie);

7H) Detail štruktúry kroviek (*Anobium punctatum* De Geer) pokrytých jemným ochlpením. Výskyt spór v priehlbínach (vyznačené).

3.5. Biotické a abiotické poškodenie vzorky stupnice schodov odberného miesta – Dolný Hrad – Schody do podkrovia

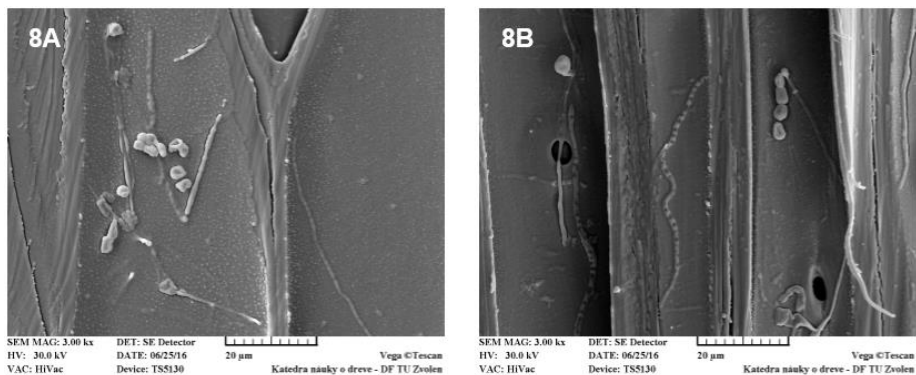
Drevo stupnice schodov sa vyznačovalo rozsiahlym poškodením črvotočom bodkovaným (*Anobium punctatum* De Geer), [10, 11 <http://insectes-nuisibles.cicrp.fr>].

V odobratej vzorke bol diagnostikovaný extrémny výskyt roztočových alergénov, ktoré sú obsiahnuté vo výlučkoch roztočov, predovšetkým v ich exkrementoch, a ktoré sa šíria najmä vzduchom, pričom hrozí vysoká pravdepodobnosť alergických reakcií ľudí senzitívnych na roztoče, alergikom najviac vadí ich prístup do organizmu vdychovaním.

Podľa veľkosti (obr. 7B), morfológie klepietok (obr. 7D) a absencie brví a chápadiel sa jedná o sklerotizovaného roztoča prachového (*Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.), veľkého 0,2 – 0,7 mm (obr. 7B-E). Oplodnená samička môže znášať na substrát priemerne 32 (za deň 1 – 3) oválnych belavých vajíčok, o veľkosti 0,1 – 0,16 mm. [12] uvádza, že samička môže znášať 80 – 120 vajíčok počas 45 dňovej periódy. Vývoj jednej generácie trvá priemerne 33 dní. Dĺžka života osemnohých dospelcov (larvička je šesťnohá) je cca 6 týždňov [13]. Optimálne podmienky rozvoja roztoča prachového (*Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.) sú vysoká relatívna vlhkosť vzduchu 80 – 100 % a teplota 25 °C, pričom 48 hodín dokáže znášať extrémne teploty (od -12 °C po 43 °C).

Na odbernom mieste – Trámy – Podjazd, bol zaznamenaný mapovitý povrch vo-dorovných trávov (obr. 5), ktorý dokumentoval biologickú aktivitu (vysoké diferencie vo vlhkosti trávov); výskyt povlakov belavej farby (tvorba mycélia, plodníc – in situ bol

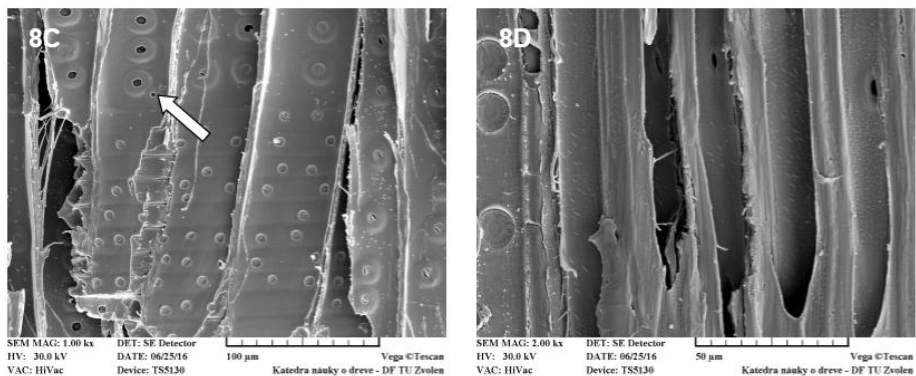
predikovaný výskyt trávovky trávovej [*Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill.], alebo trávovky jedľovej [*Gloeophyllum abietinum* (Bull.) P. Karst.].



Obr. 8 (A-B): Radiálne rezy vzoriek vodorovných trávov z odberného miesta – Trávny – Podjazyk

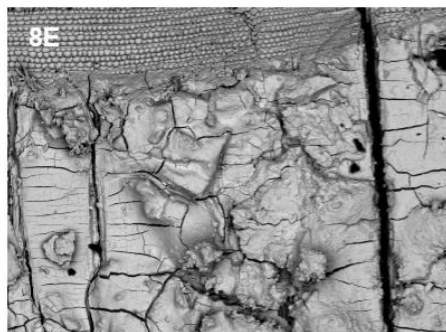
8A) Výskyt spór v jarnej tracheide. Hýfy prechádzajú pod sekundárnou stenou S3. Na povrchu steny sa vyznačuje bradavičnatá vrstva W (tzv. warty layer) charakteristická pre drevo jedle (*Abies alba* Mill.);

8B) Spóry v letných tracheidách. Enzymaticky odbúraná bradavičnatá vrstva dokumentuje aktivitu celulózovornej huby (hnedá hniloba).



Obr. 8 (C-D): Radiálne rezy vzoriek vodorovných trávov z odberného miesta – Trávny – Podjazyk

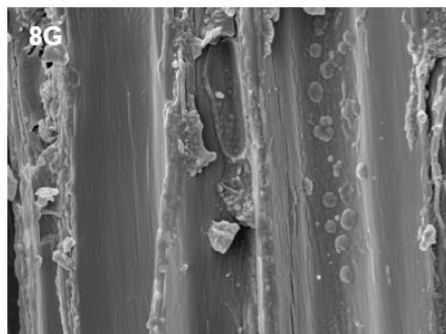
8C) Taxodioidné krížové pole determinuje *Abies alba* Mill. Jarnej tracheidy prerastené hýfami, ruptúra dokumentuje aktivitu celulózovornej huby. Bradavičnatá W-vrstva je odbúraná; **8D)** Degradovaná bradavičnatá vrstva sekundárnej steny. Charakteristické šikmé fragmentovanie na lúmenoch dokumentuje aktivitu celulózovornej huby v oblasti letného dreva.



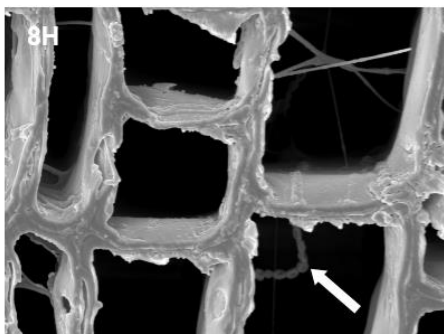
SEM MAG: 100 x DET: BSE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HiVac Device: TS5130
 1 mm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



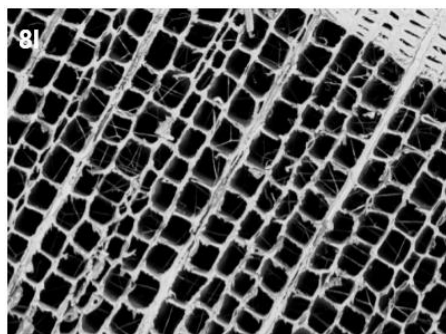
SEM MAG: 100 x DET: SE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HiVac Device: TS5130
 1 mm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



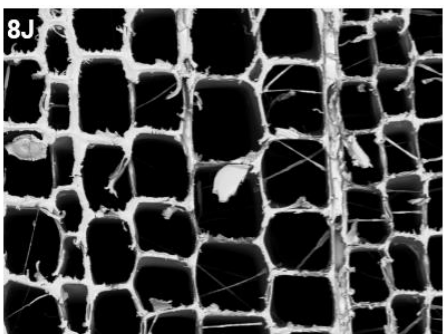
SEM MAG: 3.00 kx DET: SE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HiVac Device: TS5130
 20 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 3.00 kx DET: SE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HiVac Device: TS5130
 20 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 500 x DET: BSE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HiVac Device: TS5130
 100 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen



SEM MAG: 1.01 kx DET: BSE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 06/25/16
 VAC: HiVac Device: TS5130
 100 µm Vega ©Tescan
 Katedra náuky o dreve - DF TU Zvolen

Obr. 8 (E-J): Povrch, priečne a radiálne rezy vzoriek vodorovných trámov z odberného miesta – *Trámy – Podjazd*

8E) Detail fragmentácie a lámania zuhoľnatej vrstvy pomocou BSE detektora. Tangenciálne trhliny siahajúce až do trámu; **8F)** Povrch a šikmý priečny rez termicky degradovanou vrstvou. Jemnejšia fragmentácia v oblasti jarných tracheíd; **8G)** Termicky rozpadnutá S3 vrstva sekundárnej steny tracheíd. Vyznačuje sa pozdĺžna fibrilácia S2 vrstvy; **8H)** Štádium sporulácie v lúmenoch jarnej tracheidy (vyznačené šípkou); **8I)** Detail kolonizácie xylému hýfami celulózovornej huby. Výskyt prierazníkových hýf, ktoré prerastajú štruktúru niekoľkých tracheíd; **8J)** Extrémne stenčenie bunkovej steny tracheíd a krehké lomy vplyvom degradácie hýfami celulózovornej huby (hnedá hniloba).

3.6. Vyhodnotenie vzoriek z vodorovných tráv odberného miesta – Trávy – Podjazd

Determinácia druhu dreva:

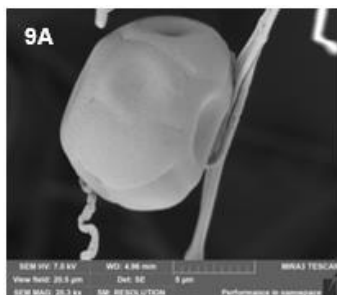
Mikroskopická štúdia diagnostických znakov vzoriek vodorovných tráv ukázala, že sú zhotovené z dreva jedle bielej (*Abies alba* Mill.). Drevo jedle determinuje výskyt bradavičnatej vrstvy W, tzv. „warty layer“ na sekundárnej stene S3 tracheíd (obr. 8A), typ krížového poľa, ktoré je taxodioidné (obr. 8C) a absencia živicových kanálikov na priečných rezoch preparátov vzoriek vodorovných tráv.

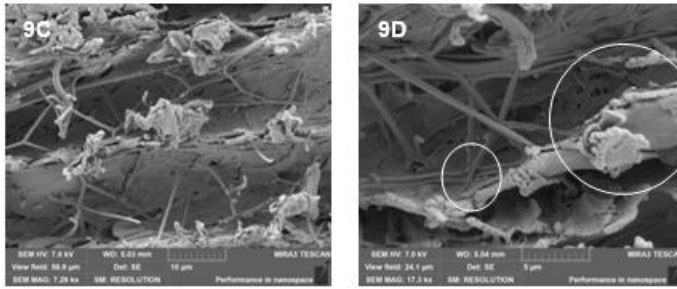
Biotické a abiotické poškodenie:

Mikroskopickou analýzou vzoriek odobratých z vodorovných tráv sme zistili na preparátoch výskyt povrchovej krusty, ktorá sa charakteristicky termicky fragmentovala (obr. 8E, F). Na povrchu zuhoľnatej vrstvy sme zaznamenali výskyt spór a hýf.

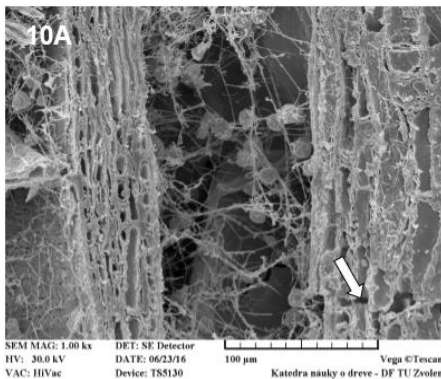
Na všetkých rezoch bolo diagnostikované napadnutie celulózovornou hubou, ktoré bolo možné identifikovať na základe výskytu prierazníkových hýf (obr. 8I, J), extrémnej degradácie hrúbky bunkovej steny (obr. 8J), degradáciou bradavičnatej W vrstvy sekundárnej steny S3 (obr. 8B–D, G). Výskyt hýf sme zaznamenali aj v letnom dreve (obr. 8B, 8D), ktoré má nosnú mechanickú funkciu. Bunkové steny letných tracheíd vzorky vodorovných tráv sa vyznačovali defibriláciou (obr. 8G) a celkovým zoslabením štruktúry krehkými lomami vplyvom celulózovornej huby. Jedná sa o hnedú hnilobu, aktívne štádium, čo dokazuje tvorba spór (obr. 8A, B, H).

Okrem degradácie vzorky hnedou hnilobou sme na priečných rezoch identifikovali niekoľko larválnych požerkov o veľkosti 553 – 1368 µm vyplnených drťou a exkrementami črvotoča bodkovaného (*Anobium punctatum* De Geer).





Obr. 9: Detail spór a degradácie na tangenciálnom reze vzorky odberného miesta Schodisko von z Kaplnky na 2. nádvorie (Snímané pomocou SEM TESCAN MIRA3, Tescan-Orsay Holding, a.s. Brno) **9A)** Konidiospóra v lúмене jarnej cievy duba (zv. 20 300x); **9B)** Konidiospóry v lúмене jarnej cievy duba (zv. 10 700x); **9C)** Detail degradovanej štruktúry v oblasti libriformných vlákien. Erózia sekundárnej steny, veľké ruptúry v mechanickom pletive svedčia o celkovom zoslabení vzorky (zv. 7 290x); **9D)** Spleť hýb v lúмене libriformného vlákna duba (*Quercus* Spp.). Enzymaticky leptaná sekundárna stena vlákna, zreteľná tvorba ruptúr a degradácia hrúbky steny len na 0,4 μm . Štruktúra má vplyvom odbúrania polysacharidov krehký škrupinovitý charakter.



Obr. 10: Tangenciálny rez a povrch vzorky odberného miesta č.6 – **Schodisko von z Kaplnky na 2. nádvorie** - podstupnica 16. schodu v schodišti v Kaplnke **10A)** Detail degradovanej štruktúry – **mycélium a konidiospóry** v jarnej cievy duba. Fragilitu pletív dokazujú krehké kolmé lomy (trhliny) v štruktúre (vyznačené šípkou). **10B)** Rez povrchovej odbúranej vrstvy vzorky o hrúbke 203-220 μm . Vrstvu bolo možné identifikovať iba pomocou **detektora BSE**, späťne odrazených elektrónov. Rozdiel v jasovej úrovni dokazuje jednoznačný pokles v hustote povrchovej vrstvy a dokazuje jej degradáciu.

4. Materiálový prieskum drevených konštrukcií NKP Slovenská Ľupča

Od roku 2002 NKP Slovenská Ľupča, preberá nový vlastník Železiarne Podbrezová a.s., ktorý začína s rekonštrukciou celého hradného areálu. Cieľom obnovy je sprístupniť širokej verejnosti hrad ako významnú kultúrno-historickú pamiatku, ktorá je úzko spätá s regiónom horného Pohronia.

In-situ prieskum NKP Slovenská Ľupča bol realizovaný dňa 6. 3. 2017 so zameraním na odber 10 vzoriek stropnej konštrukcie hradnej sakristie a niektorých prvkov krovu pre mikroskopické analýzy s cieľom overiť prítomnosť historického konzervačného náteru volskou krvou. Výskum bol zameraný na morfológické porovnávanie štruktúr možných penetrácií náteru s vytvorenými referenčnými vzorkami.

4.1. Rekonštrukčné práce vykonané na hradnej sakristii pred uskutočnením in-situ prieskumu

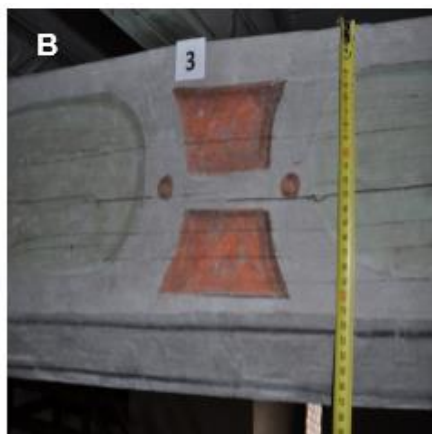
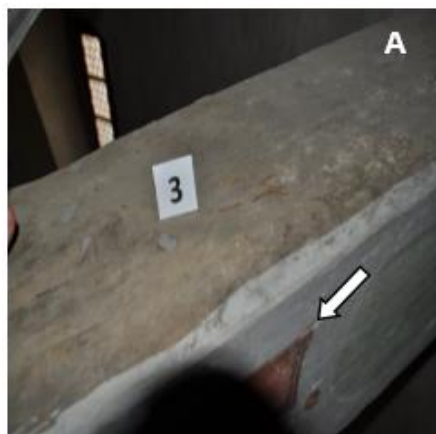
2002-2004: spracovanie návrhov na reštaurovanie – Akad. mal. Jozef Dorica a kol. [14], vypracovanie historicko-architektonického výskumu - Ing. arch. Ivan Gojdič a kol.

2008-2009: reštaurátorské práce:

- odstránenie izolačného zásypu z konštrukcie stropu;
- reštaurovanie trámového stropu v celom rozsahu;
- rekonštrukcia originálnej farebnej úpravy na povrchu trámov a záklopových dosiek – materiál: minerálne pigmenty, PVA pojivo;
- konzervovanie zo strany povaly viacnásobnými insekticídnymi nátermi: Bochemit

4.2. Výsledky mikroskopických analýz sond NKP Slovenská Ľupča

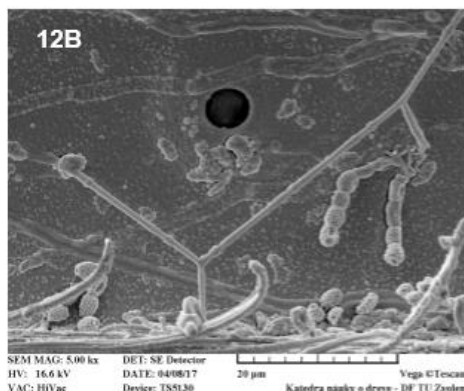
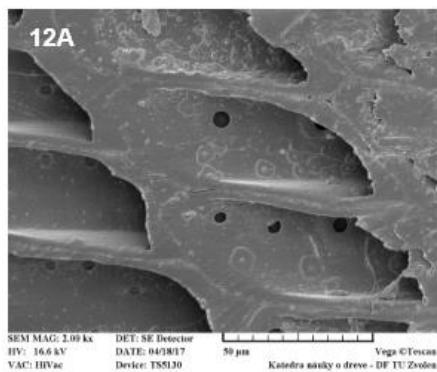
Na obr. 11 dokumentujeme odberné miesta vzoriek pre mikroskopické analýzy, ktoré boli citlivo vybrané z miest trhlín a hornej časti stredového priečného trámu tak, aby bola zachová architektonická celistvosť renovovaného náteru.





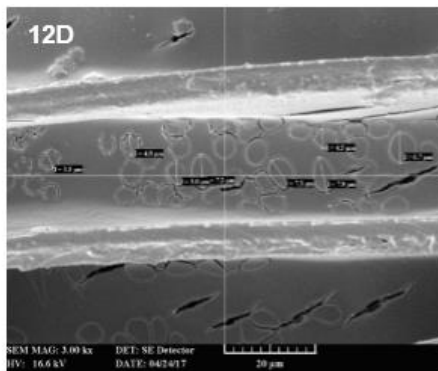
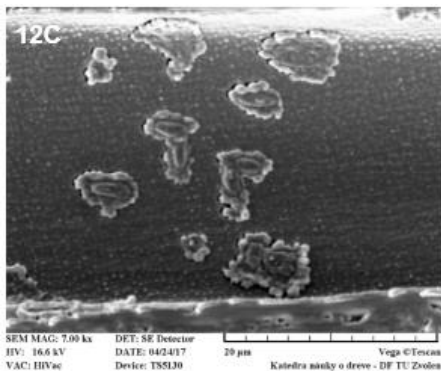
Obr. 11: Fotodokumentácia odberného miesta č.3 a č.4-stredový priečný trám tzv. „Mešternica“:

- A)** detail odberného miesta vzorky č.3;
- B)** detail priečného trámu po reštaurátorských prácach;
- C)** detail odberného miesta vzorky č. 4;
- D)** celkový pohľad na stredový priečný trám.



Obr. 12: Mikroskopická štúdia vzoriek odobraných z trámov podhľadu sakristie NKP Slovenská Ľupča a referenčnej vzorky.

- 12A)** Enzymatický rozpad bradavičnatej vrstvy W sekundárnej steny jarných tracheíd vplyvom hniloby. Charakteristické formovanie metabolických ostrovčekovitých štruktúr;
- 12B)** Tvorba spór. Stredový priečný trám z odberného miesta č.4.



Obr. 12: Mikroskopická štúdiá vzoriek odobraných z trávov podhľadu sakristie NKP Slovenská Ľupča a referenčnej vzorky.

12C) Detail štruktúr penetrácie, neznámeho pôvodu v hĺbke 187 µm. XIII.trám.

12D) Zobrazenie referenčnej vzorky s penetráciou býčej krvi. Mapovanie rozmerov veľkostí penetrovaných štruktúr býčej krvi. Veľkosť štruktúr krvi od 3,5 do 7,9 µm.

4.3. Vyhodnotenie vzoriek z trávov stropného podhľadu sakristie NKP Slovenská Ľupča

Determinácia druhu dreva:

Mikroskopická štúdiá diagnostických znakov všetkých odobratých vzoriek z trávov podhľadu sakristie ukázala, že je zhotovený výlučne z dreva jedle bielej (*Abies alba* Mill.). Drevo jedle determinoval výskyt bradavičnatej vrstvy W (tzv. „warty layer“) [15, 16, 17] na sekundárnej stene S3 (obr. 12B) a absencia živicových kanálikov.

Biotické a abiotické poškodenie:

Mikroskopickou analýzou vzorky odobratej z prvého trámu stropu z odberných miest č. 3 a č. 4 sme zistili rozsah biotického poškodenia hýfami celulózovej huby, ktorá svojim enzymatickým rozkladom spôsobuje silnú degradáciu celej vzorky. Jedná sa o hnedú hnilobu, v štádiu sporulácie (obr.12B).

Na vzorke sme nezaznamenali jednoznačný výskyt historického konzervačného náteru volskou krvou, pretože nebol porovnaním s referenčnými vzorkami analogicky pozorovaný, jeho prítomnosť však vylúčiť nemožno. Nakoľko sa jedná o neznáme štruktúry, bolo by potrebné daný výskyt penetrácií v tracheidách určiť pomocou EDX analýzy. Naše pozorovania potvrdzujú metabolické štruktúry vplyvom enzymatických výlučkov drevokaznej huby, ktoré prekrývajú možné výsledky morfológicky podobne štrukturovaných útvarov historického konzervačného náteru.

5. Záver

Materiálový výskum xylémových štruktúr pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie je významnou diagnostickou metódou zdravotného stavu jednotlivých prvkov

drevených historických konštrukcií, mnohokrát je jedinou metódou pre determináciu druhu degradovaného dreva. Ako modelové štúdie sme v príspevku uviedli časť výsledkov mikroskopických analýz významných Národných kultúrnych pamiatok. V prípade NKP Slovenská Ľupča bol výskum zameraný na overenie historického ochranného náteru stropnej konštrukcie v hradnej sakristii.

V príspevku sme pojednali úzku časť rozsiahleho materiálového prieskumu drevených konštrukcií NKP Krásna Hôrka, týkajúcu sa dvoch odberných miest situovaných v Dolnom Hrade a Schodiska pri Kaplnke. Mikroskopické analýzy poukazujú na dômyselnú unisono druhovú skladbu materiálu. Schody v celom historickom monumente sú skonštruované z jadrovej časti duba zimného [*Quercus petraea* (Matusch.) Liebl.], trámy podjazdu z dreva jedle (*Abies alba* Mill.) a podlahové vlasy výlučne z dreva smrekovca (*Larix decidua* Mill.).

Napriek tomu, že termicky poškodené prvky boli sanované, stopy po žiari boli zjavné najmä na trámoch Podjazdu Dolného Hradu. Vo všetkých analyzovaných vzorkách sa potvrdila aktivita biodegradačných činiteľov, a to nasledovne:

a) odberné miesto – Dolný Hrad – Schody do podkrovia

Makroskopickou obhliadkou Schodov do podkrovia Dolného Hradu sme zistil zistený výskyt tangenciálnych požerkov fúzača (čelaď Cerabycidae). Mikroskopická analýza potvrdila rozsiahle poškodenie stupníc schodov črvotočom bodkovaným (*Anobium punctatum* De Geer), výskyt hýf (hnedú hnilobu) v celom rozsahu preparátov a extrémny výskyt roztoča prachového (*Dermatophagoides pteronyssinus* Tr.) v larválnych požerkoch črvotoča (*Anobium punctatum* De Geer). Kolonizácia larválnych požerkov roztočom prachovým nebola v spojitosti s historickým drevom doposiaľ v literatúre popísaná.

b) odberné miesto – Dolný Hrad – Trámy podjazdu

Makroskopickou obhliadkou odberného miesta sme zistili mapovitý povrch trámov, ktorý dokumentoval biologickú aktivitu. Na trámoch sa nachádzali belavé povlaky, ktoré súviseli s tvorbou mycélia, belavé plodnice determinovali výskyt trámovky trámovej [*Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill.].

Odobrané vzorky boli v celom rozsahu napadnuté hnedou hnilobou. Vykazovali prítomnosť prierazníkových hýf, ako aj defibriláciu (rozklad) sekundárnej steny vo vrstve letného dreva trámu, extrémne zníženie hrúbky bunkových stien, čo v konečnom dôsledku viedlo k tvorbe krehkej lámavej štruktúry. Hýfy sme zachytili v aktívnom štádiu sporulácie.

Trámovky sa svojim mycéliom rozrastajú vo vnútri dreva, hniloba sa rozširuje rýchlo hlavne do vnútorných vrstiev trámu, kde sa drevo celkom rozpadá a vznikajú v ňom dutiny [10].

Stanovenie rozsahu a spôsobu adekvátnej chemickej sanácie je možné až na základe podrobného stavebno-technického prieskumu. Vzhľadom k rozsahu prípadného sanačného zásahu a zložitosti problematiky je možné doporučiť overenie životaschopnosti prítomných drevoznehodnocujúcich organizmov. Sanačné práce sú komplikované tým, že huba pôsobí vo vnútri a v týchto prípadoch nepostačí len povrchový zákrok. Pre zistenie dutín v tráme by bolo vhodné previesť dopĺňujúce merania (napr. prístrojom Fakopp ultrasonic timer). Prevencia a likvidácia larválneho štádia Anobiidae Spp. – ako sekundárneho poškodenia trámov – by nevedla k spevneniu

častí, ktoré vykazujú značnú fragilitu v dôsledku primárnej biologickej degradácie hnedou hnilobou.

PodĎakovanie

Táto vedecká práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-16-0177 a Zmluvy č. APVV-16-0326.

PodĎakovanie patrí Mgr. Vladimírovi Homolovi, kastelánovi Hradu Ľupča, za všestrannú pomoc pri prieskumných prácach.

6. Literatúra

1. Vinař, J. a kol. 2010. Historické krovy: typologie, průzkum, opravy. Praha, Grada Publishing. 448 s. ISBN 978-80-247-3038-7.
2. Reinprecht, L. 2013. Wood protection. Zvolen, Technical University in Zvolen. 134 s. ISBN 978-80-228-2501-6.
3. Reinprecht, L. 2016. Diagnosis, sterilization and restoration of damaged timber structures. 1. vyd. Zvolen, Technical University in Zvolen, 2016. 69s. ISBN 978-80-228-2921-2.
4. Mamoňová, M., Daňková, J., Reinprecht, L., Krejčí, Š. 2013. Hniloby drevených prvkov v historickom krove v kláštore premonstrátů v Želivě – mikroskopická analýza. In: Drevoznehodnocujúce huby 2013: zborník recenzovaných vedeckých prác, referátov a abstraktov. s. 6 – 17.
5. Mamoňová, M., Reinprecht, L. 2015. Mikroskopická analýza vzoriek odobratých zo sochy sv. Františka s bradou, ev. č. Vu-04391, vlastníck: Stredoslovenské múzeum v Banskej Bystrici. 2. časť: Analýza po konzervácii sochy polyakrylátovou živicom. UVTS Projekt TU Zvolen, 30.10.2015, 9 s.
6. Mamoňová, M. 2018. 3D wood analysis using electron microscope. In: Abstracts and presentations of the 2nd International Conference 3D measurement and imaging, Bratislava, SEA – Agentúra pre vzdelanie a vedu, 21.-22. september 2017, p. 239 – 321. ISBN 978-80-967907-1-5.
7. Mamoňová, M. 2016: Prieskum zdravotného stavu drevených konštrukcií NKP Krásna Hôrka z hľadiska ich makroskopickej a mikroskopickej štruktúry. UVTS Projekt TU Zvolen, 30.06.2016, 80 s.
8. György, T. 1997. Múzeum Betliar. Hrad Krásna Hôrka a Františkino múzeum. In: Pamiatky a múzea č. 4, s. 28 – 35.
9. György, T., Kusák D. 1985. Krásna Hôrka a Betliar, vyd. Osveta, Martin, ed. Slovenské hrady, 1. vyd., 131 s.
10. Reinprecht, L. 2008. Ochrana dreva. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 453 s. ISBN 978-80-228-1863-6.
11. CICRP-Belle de Mai (Centre Interdisciplinaire de Conservation et Restauration), Marseille, Insectes du Patrimoine Culturel [cit. 30.6.2016]. Dostupné na internete: <<http://insectes-nuisibles.cicrp.fr>>
12. Steinman, H. 2012. Thermo Fisher Scientific Inc., Uppsala, Sweden [cit. 30.6.2016]. Dostupné na internete: <<http://www.phadia.com/en-GB/5/Products/ImmunoCAP-Allergens/Mites/Allergens/Dermatophagoides-pteronyssinus/>>
13. Podder, S., Biswas, H., Gupta, S.K., Saha, G. K. 2009. Life-cycle of house dust mite *Dermatophagoides pteronyssinus* (Acari: Pyroglyphidae) under laborator y conditions in Kolkata Metropolis. In: Acarina 17 (2): 239 – 242.
14. Dorica, J., a kol. 2007: Návrh na reštaurovanie stredovekej kaplnky a s ňou súvisiacich priestorov v hrade Ľupča. Banská Bystrica, 2007. 188. s.
15. Kocoň, J. 1986. Appearance and structure of wart layer in silver fir (*Abies alba* M.) tracheids showed by means of scanning electron microscope. In: Folia Forestalia Polonica, Series B: Wood Science, Vol. 17, s. 5 – 8. ISSN 0071-6685.

16. Mamoňová, M. 2016. *Anatómia dreva – mediálne skriptá*. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2016. 126 s. ISBN 978-80-228-2951-9.
17. IAWA Committee 2004. IAWA List of microscopic features for softwood identification. Richter H. G., Grosser, D., Heinz, I. & Gasson P.E. (eds.). Leiden, the Netherlands. IAWA journal, Vol. 25 (1): 1 – 70. ISSN: 0928-1541.

Vplyv etylénoxidovej sterilizácie na rôzne druhy materiálov

The Influence of Ethylene Oxide Sterilization on Different Types of Materials

Viera Mazíková, Ondrej Híreš, Nora Rapavá, Eliška Jindrová

Slovenská národná knižnica: Výskum a vývoj, Konzervačné a digitalizačné centrum,
Ul. Francúzskych partizánov 2499, 038 61 Vrútky,
viera.mazikova@snk.sk

Abstrakt: *Za najnebezpečnejší biologický vonkajší faktor spôsobujúci alebo potenciálne spôsobujúci poškodenie papiera je považovaný vplyv mikroorganizmov. Mikroorganizmy sa tak podieľajú na zmenách materiálu, jeho štruktúry a vlastností, čo môže v optimálnych podmienkach viesť k úplnej degradácii kontaminovaného materiálu. Zároveň môžu prítomné mikroorganizmy predstavovať zdravotné riziko pre ľudí, ktorí prichádzajú do kontaktu s mikrobiologicky kontaminovanými dokumentmi. Jednou z metód, ktorá sa používa na likvidáciu mikrobiologickej kontaminácie je sterilizácia účinkom etylénoxidu (ETO). Napriek rizikám, ktoré používanie etylénoxidu sprevádzajú si tento typ chemickej sterilizácie našiel relatívne široké uplatnenie. Na Slovensku sa v súčasnosti tento typ sterilizácie využíva na sterilizáciu zbierkových objektov v Slovenskej národnej knižnici (SNK) a Slovenskej národnej galérii (SNL). Cieľom tejto úlohy je zhodnotiť vplyv sterilizácie etylénoxidom pri konkrétnych podmienkach sterilizačného cyklu na materiály nosičov informácií, ktoré sa nachádzajú v depozítoch SNK, SLA, SLM a múzeách v pôsobnosti SNK.*

Kľúčové slová: *sterilizácia, etylénoxid, papier, drevo, useň, pergamen, konzervácia*

Abstract: *The influence of microorganisms is considered to be the most dangerous biological external factor causing or potentially causing damage to the paper. Microorganisms are thus involved in material changes, its structure and properties, which can lead to complete degradation of the contaminated material under optimal conditions. At the same time, micro-organisms present may pose a health hazard to people who come into contact with microbiologically contaminated documents. One method that is used to eliminate microbiological contamination is sterilization by the action of ethylene oxide. Despite the risks associated with the use of ethylene oxide, this type of chemical sterilization has found a relatively broad application. In Slovakia, this type of sterilization is currently used for the sterilization of collection objects in the Slovak National Library(SNL) and the Slovak National Gallery (SNG). The aim of this task is to evaluate the effect of ethylene oxide sterilization under specific sterilization cycle conditions on information carrier materials that are found in SNK, SLA, SLM and SNK deployments.*

Keywords: *sterilization, ethylene oxide, paper, wood, leger, parchment, conservation*

1. Úvod

Všetky knižničné materiály sú trvalo ohrozované vplyvom viacerých vonkajších a vnútorných faktorov degradácie. Prirodzenej degradácii sa v plnom rozsahu zabrániť nedá, ale vhodnými zásahmi a opatreniami je možné ju obmedziť. Zanedbaná preventívna starostlivosť, nevhodné skladovacie podmienky a rôzne krízové situácie vytvárajú priaznivé predpoklady pre zvýšené riziko pôsobenia biologických vonkajších faktorov.

Za najnebezpečnejší biologický faktor potenciálne spôsobujúci poškodenie knižničných materiálov je považovaný vplyv mikroorganizmov. Negatívny vplyv mikroorganizmov sa prejavuje v troch smeroch – vo vytváraní mechanického napätia, produkcii vedľajších produktov a v pôsobení enzýmov na materiál. Ten potom podlieha zmenám chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností, ktoré bez včasného a vhodného zásahu môžu viesť až k jeho zničeniu.

Zároveň môžu prítomné mikroorganizmy predstavovať aj zdravotné riziko pre ľudí prichádzajúcich do kontaktu s kontaminovanými dokumentmi.

Aby sa zabránilo takýmto škodlivým účinkom na ľudí i materiál, na likvidáciu mikrobiologickej kontaminácie sa používajú rôzne metódy [1]. Tieto metódy nesmú ohrozovať ani dezinfikované objekty ani obslužný personál zariadení, v ktorých sa takáto činnosť vykonáva. Mali by mať prakticky 100 % účinnosť, aby sa zabezpečilo, že nevzniknú nové rezistentné kmene z tých, ktoré by mohli prežiť proces dezinfekcie a tak spôsobiť ešte ďalšie problémy.

Najefektívnejšie metódy eliminácie mikrobiologickej kontaminácie sú vákuové fumigačné systémy. Spomedzi plyných sterilizačných prostriedkov v súčasnosti používaných v Slovenskej národnej knižnici (SNK) a Slovenskej národnej galérii (SNG) je taký svojou účinnosťou etylénoxid (ETO). Na jednej strane je tento plyn považovaný za jediné efektívne činidlo s insekticídnyimi, fungicídnyimi a bakteriocídnyimi účinkami s určitým, ale minimálnym vplyvom na sterilizovaný materiál [2,3], na druhej strane ETO predstavuje potenciálne karcinogénne, mutagénne, génotoxické, neurologické, atď. riziká pre ľudský organizmus [4]. Chronické vystavenie jeho účinkom môže zvyšovať riziko leukémie, mozgových nádorových i ďalších rakovinových ochorení; môže spôsobiť chromozómové poškodenia a negatívne ovplyvniť reprodukčný systém [5]. Tieto riziká sú podrobne publikované aj s históriou použitia ETO pre ochranu kultúrneho dedičstva v roku 1986 Ballardom a Baerom [6].

ETO bol objavený Charlesom Wurtzom v roku 1858. Jeho používanie ako fumigačného činidla bolo iniciované prácami Cottona and Roarka pre americké Ministerstvo poľnohospodárstva v roku 1928 [7].

Prvé referencie na bakteriocídne účinky ETO urobili Schröder a Bassert v 1929. Komerčne sa začal ETO využívať začiatkom 30. rokov na zníženie mikrobiologického obsahu v koreninách pridávaných pri výrobe párkov a konzervovaných mäsových výrobkov. Griffit and Hall patentovali použitie ETO na sterilizáciu potravín 29. mája 1936.

Hoci jeho primárne využitie bolo v poľnohospodárstve, začiatkom roku 1933 bol pre svoje toxické účinky na insektov doporučený aj na likvidáciu insektov napádajúcich muzeálne textilie [8].

V oblasti sledovania dlhodobého vplyvu sterilizácie ETO na mechanické, fyzikálne a chemické vlastnosti rôznych druhov sterilizovaných materiálov je známy len pomerne limitovaný výskum.

Green a Daniels [3] študovali vplyv ETO na pevnosť bavlny, hodvábu, vlny a papiera v ľahu. Zistili, že pevnosť papiera sa znížila o 3,27 %, bavlny a hodvábu o 10 % a vlny o 0,96 %. Podľa týchto autorov bol pokles pevnostných vlastností bavlny a hodvábu spôsobený rozpadom systému vodíkových mostíkov v celulóze a proteínoch.

Chahine, Vilmont and Rottier [9] sledovali zmeny mechanických a chemických vlastností rôznych typov kože po sterilizácii etylénoxidom a urýchlenom starnutí (65 °C, 90 % RH). Nezistili žiadne významné zmeny v sledovaných vlastnostiach.

Výskumom dlhodobého vplyvu etylénoxidu a ožarovania gama lúčami na starnutie papiera sa zaoberali J. H. Hofenk de Graaff a W. G. Th. Roelofs [10]. Po sledovaní piatich rôznych druhov papierov sterilizovaných etylénoxidom a urýchlenom starnutí, na základe výsledkov zmien ich mechanických a chemických vlastností zistili, že etylénoxid neovplyvnil starnutie papiera. Z niektorých výsledkov bolo možné dokonca predpokladať, že došlo k mierne pozitívnemu vplyvu ETO na starnutie papierov.

K podobným výsledkom dospeli aj Hanus et al [11]. Experimentom sa sledovali zmeny niektorých vlastností vybraných druhov papierov – Whatman 1, ručný, zošitový a xeroxový papier – po sterilizácii ETO a urýchlenom starnutí (103 °C). Zmeny pevnosti v ľahu (tržné zaťaženie), pevnosti vlákien (nulová tržná dĺžka), odolnosť voči ohýbaniu (dvojohyby), pH, belosť a FTIR nepotvrdili žiaden deštruktívny vplyv sterilizácie etylénoxidom na testované vzorky papiera. Naopak, niektoré výsledky indikovali mierne zlepšenie mechanických vlastností sledovaných papierov. Experimentálne výsledky tiež potvrdili 100 % účinnosť sterilizácie a elimináciu všetkých mikroorganizmov prítomných v kontaminovaných dokumentoch. Hanus et al [12, 13] sledovali a potvrdili účinnosť sterilizácie aj novou metódou sledovania veľkosti energetického náboja získaného na základe stanovenia koncentrácie adenzíntrifosfátu v mikrobiologickej kontaminácii papierových vzoriek, ktorá bola vyvinutá v Centre de Recherches sur la Conservation des Documentes Graphiques v Paríži [14].

2. Experimentálna časť

2.1. Papier

Pre experimentálne účely bolo použitých šesť druhov nepotlačených testovacích papierov vo formáte A4. Výber testovacích papierov bol uskutočnený s cieľom zahrnúť do experimentu najrozšírenejšie typy papierov používaných v knižničných dokumentoch v minulosti aj súčasnosti.

Charakteristika vybraných papierov:

NOVO 1 papier (N1)

Typ: kyslý drevíty testovací papier od spoločnosti KLUG CONSERVATION

Zloženie: 50 – 60 % drevítej buničiny, 25 – 35 % bielenej sulfátovej buničiny, 12 – 15 % kaolínu, 17 % lignínu

Povrchové pH: 4 – 5

Plošná hmotnosť: 90 g/m²

Ostatné informácie: strojová výroba, živicové glejenie s prídavkom Al₂(SO₄)₃, bez optických zjasňovačov, povrch kalandrovane hladný

NOVO 2 papier (N2)

Typ: kyslý bezdrevitý testovací papier od spoločnosti KLUG CONSERVATION

Zloženie: 100 % bielenej sulfátovej buničiny, 12 – 15 % kaolínu

Povrchové pH: 4,5

Plošná hmotnosť: 70 g/m²

Ostatné informácie: strojová výroba, živicové glejenie s prídavkom Al₂(SO₄)₃, bez optických zjasňovačov, povrch kalandrovane leštený

Whatman papier (W)

Typ: chromatografický papier Whatman 1 dodaný z firmy Whatman International Ltd.

Zloženie: 100 % bavlnená celulóza vysokej čistoty

Povrchové pH: 7

Plošná hmotnosť: 88 g/m²

Ostatné informácie: strojová výroba, bez optických zjasňovačov, lignínu a prídavných látok

Novinový papier (N)

Typ: drevitý novinový papier vyrobený v Jihočeských papírnách Větrní, a.s.

Zloženie: 55 % mechanickej bielenej drevoviny, 20 % bielenej sulfátovej buničiny, 15 % zachytených odpadových vlákien, 10 % kaolínu

Povrchové pH: 5,6

Plošná hmotnosť: 45 g/m²

Ostatné informácie: strojová výroba, strojne hladný, neglejený

Ručný papier Losiny (L)

Typ: ručne čerpaný grafický papier v odtieni prírodná biela vyrobený v spoločnosti Ruční papírna Velké Losiny, a.s.

Zloženie: neuvedené

Povrchové pH: neuvedené

Plošná hmotnosť: 120 g/m²

Ostatné informácie: ručne čerpaný

Kancelársky papier (K)

Typ: biely bezdrevný xerografický papier Xerox Premier od spoločnosti Xerox

Zloženie: neuvedené

Povrchové pH: neuvedené

Plošná hmotnosť: 80 g/m²

Ostatné informácie: strojová výroba, s prídavkom optických zjasňovačov

Označovanie vzoriek

Všetky vzorky boli označované kódom v tvare X – S – U, prípadne S-U, kde:

X = typ materiálu (papier N1 = NOVO 1, N2 = NOVO 2, W = Whatman, N = novinový, L = Losiny, K = kancelársky, referenčné vzorky, ktoré nie sú sterilizované ani starnuté sú označené skratkou typu papiera)

S = sterilizácia (program P5 = jeden sterilizačný cyklus, 2P5 = dva sterilizačné cykly)

U = urýchlené starnutie (S7 vzorky starnuté 7 dní, vzorky starnuté 14 dní).

Metóda sterilizácie

Na sterilizáciu vzoriek sa použila sterilizačná komora (DE LAMA, Taliansko) s využiteľným objemom 1,76 m³. Ako sterilizačné médium zariadenie využíva plynnú zmes etylénoxidu a oxidu uhličitého v percentuálnom pomere 10:90. Použil sa sterilizačný program P5 (sterilizačná teplota 25 °C; tlak plynu 3,2 barr; vlhčenie 50 % RV; trvanie programu 720 min). Po programe P5 dodatočne nasledoval aeračný odvetrávací program P98 pre odstránenie reziduálneho etylénoxidu (88-násobné vákuové preplachovanie s vákuovou pauzou pri preplachovaní 7 min).

Vzorky boli rezaním upravené na formát A4. Podrobili sa sterilizácii a následne urýchlenému starnutiu podľa ISO STN 5630-3 [15] pri teplote 80 °C a 65 % relatívnej vlhkosti v klimatekovej komore CTC 256 (Memmert GmbH, Nemecko) s časom starnutia 7 a 14 dní. Na vzorkách sa sledovali vybrané chemické, spektrálne, mechanické a optické vlastnosti pred a po sterilizácii a starnutí.

Zo všeobecných vlastností sa na jednotlivých vzorkách sledovala ich hrúbka. Meranie sa uskutočnilo podľa normy ISO 534 na 10 miestach hárku každého typu testovacieho papiera na zariadení L&W Micrometer SE 250 (Lorentzen & Wettre, Švédsko) [18].

2.2. Drevo

Pre experimentálne účely boli použité tri druhy dreva:

Brestové drevo (Br)

Bukové drevo (B)

Dubové drevo (D)

Samotnej príprave vzoriek predchádzalo správne vysušenie dreva a narezanie masívu dreva na požadované rozmery. Následne sa obojstranne nahrubo obrúsili plochy vzoriek a obojstranne sa začistili všetky plochy. Napokon sa zrazili hrany u všetkých vzoriek dreva a jemne sa prebrúsil povrch vzoriek.

Sady vzoriek

Všetky vzorky boli označované kódom v tvare X – S - U, kde:

X = typ materiálu (drevo Br = brest, B = buk, D = dub, referenčné vzorky, ktoré nie sú sterilizované ani starnuté sú označené skratkou typu dreva X-0)

S = sterilizácia (sterilizované vzorky X-0(ETO))

U = urýchlené starnutie (S vzorky starnuté).

Sterilizácia etylénoxidom

Na sterilizáciu vzoriek sa použila sterilizačná komora (DE LAMA, Taliansko) za rovnakých podmienok ako u papiera.

Urýchlené starnutie

Urýchlenému starnutiu bola podrobená polovica pripravených vzoriek a to ošetrených aj neošetrených etylénoxidovou (ETO) sterilizáciou. Vzorky boli vystavené striedavému pôsobeniu zmien teplôt a vlhkosti prostredia v počte 25 cyklov. Každý cyklus sa skladal z dvoch krokov pričom v 1. kroku sa vzorky umiestnili do klimatizačnej komory (MEMMERT HPP 108) pri teplote vzduchu vnútorného prostredia komory 50 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 75 % po dobu 12 hodín. Následne boli vzorky v 2. kroku bezprostredne premiestnené do mraziaceho boxu (ELCOLD) s teplotou vzduchu vnútorného prostredia boxu - 30°C, s 0 % relatívnou vlhkosťou vzduchu po dobu 12 hodín. Po 2 kroku sa vzorky ihneď opätovne premiestnili do klimatizačnej komory a obidva kroky sa opakovali ďalších 24 krát. Na vzorkách boli sledované vybrané fyzikálno-chemické, chemické, mechanické a optické vlastnosti pred ETO sterilizáciou a po sterilizácii. Časť ošetrených a neošetrených vzoriek sa podrobila urýchlenému starnutiu a výsledky všetkých meraní sa navzájom porovnajú.

Zisťovanie medze pevnosti v statickom ohybe

Stanovenie medze pevnosti v statickom ohybe bolo vykonané na zariadení INSTRON 3365 Machine Serial Number Locator podľa normy STN 490 115 [16].

Podstatou skúšky je stanovenie maximálneho zaťaženia potrebného na porušenie skúšobného telesa. Skúšobné teleso sa uloží do stroja v smere radiálneho rezu nahor a následne sa rovnomerne zaťažuje konštantným zvyšovaním lomového zaťaženia. Výpočtom medze pevnosti sa stanoví napätia pri tomto zaťažení.

Pevnosť v statickom ohybe sa vypočíta podľa vzorca:

$$\sigma_w = \frac{3F_{max} \cdot l}{2b \cdot h^2} \quad (1)$$

F_{max} – lomové zaťaženie [N], l – vzdialenosť medzi stredmi podpier [mm], h – výška skúšobného telesa [mm], b – šírka skúšobného telesa [mm]

Priemerná medza pevnosti skúšobných telies v statickom ohybe, vyhotovených z jedného materiálu, sa vypočíta ako aritmetický priemer výsledkov skúšok jednotlivých skúšobných telies a zaokrúhlením výsledku na 1 MPa.

Metodika štatistického porovnávania

Všetky dosiahnuté výsledky boli podrobené štatistickému porovnaniu podľa vzťahu:

$$E_n = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (2)$$

U_{lab} - nepresnosť merania nestarnutej, ETOX neošetrenej vzorky (X-0)

X_{lab} - nameraný priemer nestarnutej, ETOX neošetrenej vzorky (X-0)

U_{ref} - nepresnosť merania nestarnej, ETOX ošetrenej vzorky (X-0 (ETO)) / starnej, ETOX neošetrenej vzorky (X-S) / stárnej a ETOX ošetrenej vzorky (X-S (ETO))

X_{ref} - nameraný priemer nestarnej, ETOX ošetrenej vzorky (X-0 (ETO)) / starnej, ETOX neošetrenej vzorky (X-S) / stárnej a ETOX ošetrenej vzorky (X-S (ETO))

Na základe vypočítanej hodnoty E_n sa dosiahnuté výsledky štatistického porovnania vyhodnotia:

$|E_n| \leq 1$ nie je rozdiel medzi výsledkami, nepreukázaný vplyv ETOX sterilizácie a starnutia na vzorky

$|E_n| \geq 1$ je preukázaný vplyv sterilizačného procesu na masívy alebo dyhy v porovnaní s referenčnými vzorkami, ktoré neprešli procesom ETOX sterilizácie a neboli urýchlene starnuté.

2.3. Useň, pergamen

Pre experiment boli použité nové vzorky:

srnčieho pergamenu od firmy Josef Strnad s.r.o.

teľacie väzobné usne činené kamencom od firmy Franz Hoffmann – Feinleder

Všetky vzorky boli označované kódom v tvare S-U, kde:

S = sterilizácia (program P2 a P5)

U = urýchlene starnuté (S3 vzorky starnuté 3 dni, S10 vzorky starnuté 10 dní).

Umelé starnutie usní a pergamenov

Na základe literárnej rešerše a zabezpečenia rovnakých podmienok pre pergameny a usne bola vybraná metóda umelého starnutia suchým teplom pri teplote 100 °C po dobu 3 a 10 dní.

Zvolené sterilizačné programy

V experimente boli porovnávané dva sterilizačné programy, ktoré máme k dispozícii.

Program P2 (40 °C; 2,2 barr; 50 % RV; 420 min) je bežným sterilizačným programom, ktorý sa v SNK využíva pre ošetrenie kontaminovaného novodobého fondu; pri teplote 40 °C v plášti komory je teplota materiálu cca 35 °C.

Program P5 (25 °C; 3,2 barr; 50 % RV; 720 min) bol dodaný firmou MAC spol. s.r.o. ako šetrný program určený pre historické materiály. Jeho teplota je v plášti 25 °C teda v knihách zhruba 20 °C, avšak z dôvodu zvýšenia účinnosti sterilizácie sa sterilizuje za zvýšeného tlaku.

Termická mikroskopia

Meranie teploty zmrštenia bolo vykonané mimo laboratória SNK v Národnej knižnici Českej republiky, ktorá disponuje meracou celou FP82 a termosystémom FP900 (Mettler) s mikroskopom Olympus BX 60. Analýza je variáciou normy STN 79 3841, uspôsobenej pre pozorovanie pod mikroskopom. Postup merania bol nasledovný:

1. Odstrihol sa malý kúsok usne alebo pergamenu z pravého dolného rohu štvorca vzorky na stanovenie plošných zmien,
2. na podložnom skle sa pomocou preparačných ihiel vzorka rozvláknila,
3. vzorka sa pokvapkala destilovanou vodou a nechala sa 10 minút rovnomerne navlhčiť (počas tejto doby sme vlákna pozorovali a opisovali pod mikroskopom),
4. preparát sa vložil do vyhrievanej cely a jeho správanie sa pozorovalo pri 40 – násobnom zväčšení a konštantnej rýchlosti zahrievania cely 2 °C/minútu.
5. Vlastné zmrštenie kolagénových vlákien v prítomnosti vody prebiehalo v niekoľkých etapách:

neaktívne vlákna → A1 → B1 → C → B2 → A2 → kompletne zmrštenie

V prvých dvoch fázach najprv prebieha zmrštenie kolagénových vlákien postupne. V intervale A1 sa dá pozorovať zmrštenie individuálnych vlákien a v intervale B1 po ukončení zmrštenia jedného vlákna začína zmrštenie vlákna ďalšieho. V hlavnom intervale zmrštenia C sa už spoločne a nepretržite zmršťuje väčšina kolagénových vlákien, preto počiatok fázy C definujeme ako teplotu zmrštenia T_s . Vlastné zmrštenie potom končí intervalmi A2 a B2, ktoré sú povahou rovnako charakterizované ako A1 a B1. V rámci mikroskopického pozorovania TS sa sledoval úsek A1 až C.

Mikroskopická analýza vlákien

Jedná sa o analýzu pod mikroskopom, ktorej výsledkom je popis vzhľadu vlákien kolagénnych materiálov. Metóda bola vypracovaná pre pergameny v rámci medzinárodného výskumného projektu IDAP, a bola použitá v modifikovanej forme i pre vzorky usní. U vzoriek bola popisovaná:

1. Jednoduchosť rozvláknenia,
2. celkový vzhľad vzorky pri zväčšení 40x (zastúpenie dlhých a krátkych vlákien a prachových častíc),
3. vzhľad vlákien a častíc pri zväčšení 200x (poškodenie ako napr. pozdĺžne štiepenie, štiepenie, praskliny, strata vláknitej štruktúry atď.).

Zmena pH

Stanovením hodnoty pH pred a po aplikácii sterilizačného média a umelého starnutia sme chceli potvrdiť možný výskyt voľných kyselín v štruktúre usní a pergamenov. V prípade usní bolo pH merané metódou studeného výluhu podľa normy STN EN ISO 4045 [17]. Princípom metódy je celkové zmáčanie nadrobno nastrihanej kože v prevarenej destilovanej vode s lúhovaním kyselín do roztoku na trepačke (6 h). Po uplynutí časového limitu sa pH odmeralo kombinovanou ponornou elektródou.

3. Výsledky a diskusia

Prezentované čiastkové závery sú výsledkom niekoľkomesačného výskumu, ktorý pre overenie a stanovenie záverov ešte pokračuje na slovacikálnych dokumentoch SNK v Konzervačnom a digitalizačnom centre vo Vrútkach.

Výsledky sú čiastkové a v práci prinášame výsledky tých meraní, kde usudzujeme, že došlo k zmenám stanovovaných vlastností vplyvom sterilizácie, teda k vplyvu sterilizácie na vlastnosti materiálu.

3.1. Papier

Uskutočnili sa merania vybraných vlastností referenčných vzoriek všetkých typov papierov X a sterilizovaných papierov XP5, t.j. meranie nesterilizovaných a jedenkrát sterilizovaných vzoriek pri programe P5. Výsledky merania hrúbok a rozdielu v hrúbkach v μm jednotlivých meraných vzoriek. podľa normy ISO 534 [18] a smerodajných odchýlok meraní sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách:

Tabuľka 1: Výsledky merania hrúbky vzoriek (uvádzané v μm).

	Referenčné v.	P5	S7	P5-S7	S14	P5-S14
N1	160,5	153,4	159,8	138,2	151,4	138,7
N2	99,7	94,6	97,0	81,1	94,6	82,2
N	67,6	63,2	65,8	51,3	62,1	51,2
W	183,3	177,8	175,0	158,9	174,9	156,9
K	109,5	107,5	110,3	92,8	105,0	91,5
L	165,9	142,2	162,6	142,2	173,4	146,6

pozn.: označovanie vzoriek pozri 2.1. Papier, P5-sterilizačný program, S7,14 – jedno a dvojtýždňové umelé starnutie vzoriek

Z hodnôt v tabuľke vidíme, že samotná sterilizácia vzoriek etylénoxidom (ktorá podľa podmienok zahŕňa i vplyv teploty 25 °C, tlaku 3,2 barr a vlhkosti 50 %) má vplyv na znižovanie hrúbky papierov. Pri porovnaní hrúbky vzoriek papierov nesterilizovaných a nestarnutých oproti papierom sterilizovaným a následne 14 dní starnutým vidíme, že došlo k zmenšeniu hrúbky v intervale od 8,39 % pri vzorke papiera N1(kyslý drevíty testovací KLUG) do 17,58 % pri vzorke N (novinový).

Z nasledujúcej tabuľky môžeme porovnávať z rozdielov hrúbky papierov oproti referenčnej vzorke aj viacnásobné vplyvy, ktoré prebiehajú súčasne na hrúbku papierov.

Tabuľka 2: Vyhodnotenie rozdielov v hrúbke vzoriek (uvádzané v μm).

	XS14 – XP5S14			X – XS14		XP5 – XP5S14	
	Δ	std	%	Δ	std	Δ	std
N1	12,7	2,3	8,39	9,1	2,7	14,7	2,6
N2	12,4	2,4	13,07	5,1	2,1	12,4	2,2
N	10,9	1,6	17,58	5,5	0,5	12,1	1,6
W	18,1	5,0	10,32	8,4	5,0	20,9	6,3
K	13,5	2,4	12,87	4,5	1,9	16,0	2,5
L	26,8	12,6	15,45	-7,5	11,4	-4,5	10,7

pozn.: označovanie vzoriek papiera X pozri 2.1 Papier, std = smerodajná odchýlka, XS14- XP5S14 = rozdiel medzi hodnotami hrúbky v μm nesterilizovanej a sterilizovanej

vzorky starnutej 14 dní, $X - XS14$ = rozdiel medzi hodnotami hrúbky nesterilizovanej vzorky a nesterilizovanej vzorky starnutej 14 dní, $XP5 - XP5S14$ = rozdiel medzi hodnotami hrúbky sterilizovanej vzorky a sterilizovanej vzorky starnutej 14 dní, % = percentuálny pomer rozdielu hrúbky vzhľadom na vzorku XS14

Z porovnania rozdielov hrúbky vzoriek len starnutých, len sterilizovaných a starnutých a súčasne sterilizovaných je zrejmé, že na zmenšení hrúbky papiera sa podieľajú všetky vplyvy a z množstva vykonaných experimentov môžeme usudzovať, že viacnásobné pôsobenie vplyvov na testované papiere viac ako lineárne zvyšuje znižovanie hrúbky. U testovacieho papiera L, ktorý reprezentuje ručný typ papiera a z dôvodu manufaktúrnej výroby je to papier s najväčšou mierou heterogenity hrúbky, je potrebné pred vyslovením záverov s týmto typom papiera zopakovať experiment.

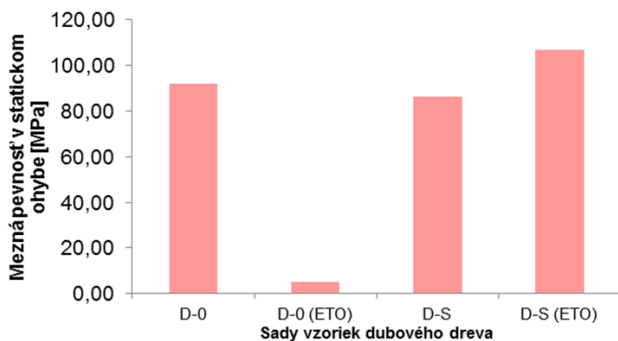
3.2. Drevo

Ako materiál pre výrobu knižných dosiek sa až do 16. stor. prakticky výhradne používalo drevo, a to najmä z dôvodu jeho vhodných mechanických vlastností (pevnosť). Drevené dosky slúžili aj ako vhodná podložka pre uchytenie ochranných spôn a kovaní a boli zároveň vhodným podkladom pre aplikáciu bohato zdobených usňových obalov.

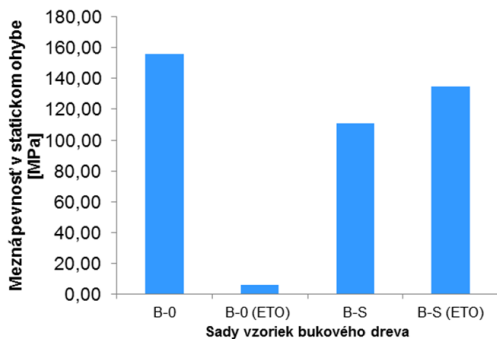
K najčastejším druhom dreva v Európe, ktoré sa používali na výrobu drevených dosiek pri viazaní kníh patrí dub a buk, nakoľko patrili k najčastejšie sa vyskytujúcim listnatým stromom na kontinente. Na našom území sa pri výrobe knižných dosiek ešte často používalo aj drevo z brestu.

Na vzorkách sa sledovali vybrané vlastnosti pred ETO sterilizáciou a po sterilizácii. Časť ošetrovaných a neošetrovaných vzoriek sa podrobila urýchlenému starnutiu a výsledky všetkých meraní sa navzájom porovnali. Experimenty boli vykonané v spolupráci s Mendelovou univerzitou v Brne.

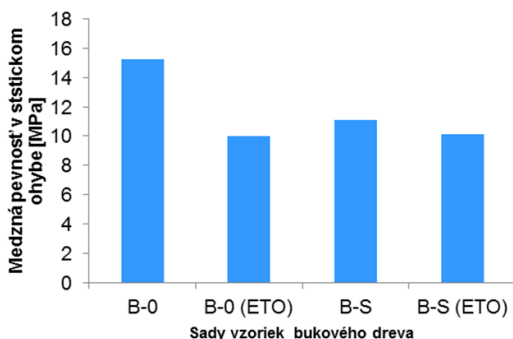
Zisťovanie medze pevnosti v statickom ohybe



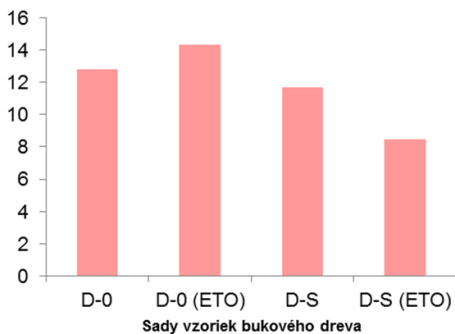
Graf 1: Vplyv ETO sterilizácie a urýchleného starnutia na medznú pevnosť v statickom ohybe pozdĺž vlákien masívneho dubového dreva.



Graf 2: Vplyv ETO sterilizácie a urýchleného starnutia na medznú pevnosť v statickom ohybe pozdĺž vlákien masívneho bukoveho dreva



Graf 3: Vplyv ETO sterilizácie a urýchleného starnutia na medznú pevnosť v statickom ohybe naprieč vlákien masívneho bukoveho dreva.



Graf 4: Vplyv ETO sterilizácie a urýchleného starnutia na medznú pevnosť v statickom ohybe naprieč vlákien masívneho duboveho dreva.

Výraznejší vplyv sterilizácie na bukové a dubové masívy sa prejavil a zároveň bol štatisticky preukázaný len pri stanovení medznej pevnosti v statickom ohybe, a to okamžite po sterilizácii, kedy dochádzalo k výraznému poklesu pevnosti vzoriek. Počas starnutia však došlo k obnoveniu sekundárnych medzimolekulových síl a teda k výraznému nárastu medznej pevnosti v statickom ohybe pozdĺž vlákien bukových aj dubových masívov.

Štatistické porovnanie

Podľa metodiky štatistického porovnávania dosiahnutých výsledkov uvedenej v kapitole 2.2. boli vyhodnotené namerané veličiny z hľadiska preukázateľného vplyvu sterilizačného procesu na bukové a dubové masívy pozdĺž a naprieč vlákien.

Výsledky uvádzame v tabuľke 3.

Tabuľka 3: Výsledky štatistického vyhodnotenia, u ktorých je hodnota $|E_n| \geq 1$.

Porovnávacía vzorka	Typ ošetrenej vzorky – sada vzorky	Priemer porovnávacjej vzorky	Priemer ošetrenej vzorky	Smerodajná odchýlka porovnávacjej vzorky	Smerodajná odchýlka upravená vzorka	E_n
Metóda zisťovania pevnosti v ťahu naprieč vlákien						
D-0	D-S (ETO)	10,9683	7,3109	0,6395	1,3960	1,19
Zisťovanie medze pevnosti v statickom ohybe pozdĺž vlákien						
B-0	B-0 (ETO)	155,67	6,33	6,89	0,57	-10,80
B-0	B-S	155,67	110,64	6,89	14,52	-1,40
B-0	B-S (ETO)	155,67	134,47	6,89	6,47	-1,12
D-0	D-0 (ETO)	92,02	5,06	8,52	0,63	-5,09
Zisťovanie medze pevnosti v statickom ohybe naprieč vlákien						
D-0	D-S (ETO)	12,79	8,48	1,27	1,10	1,29

D-0, B-0=buk, dub referenčné vzorky, B-0(ETO), D-0(ETO)=buk, dub sterilizované vzorky, B-S,D-S=buk,dub vzorky starnuté, B-S(ETO), D-S(ETO)=buk, dub vzorky starnuté a sterilizované

K štatisticky najvýznamnejšej zmene dochádza pri skúškach limitnej pevnosti v statickom ohybe naprieč vlákien a pri pevnosti v ťahu naprieč vlákien u dubových

i bukových masívov. U oboch meraní však, ako je už vyššie spomenuté, po starnutí dochádza opäť k obnoveniu medzimolekulových síl a nárastu pevnosti.

3.3. Useň, pergamen

U usne a pergamenu boli preukázateľné zmeny chemických vlastností vplyvom sterilizácie etylénoxidom pozorované termickou mikroskopiou – stanovením teploty zmrštenia a mikroskopickou analýzou vlákien, ktoré uvádzame v tabuľke 4. Podobne v tabuľke 5 uvádzame zmeny pH vodného výľuhu u usní.

Hydrotermálna stabilita usní a pergamenov

Tabuľka 4: Porovnanie teplôt zmrštenia (°C) neošetrených a starnutých a sterilizovaných vzoriek usní a pergamenov

vzorka		počiatočná teplota pohybu vlákien (°C)	teplota zmrštenia (°C)	popis vlákien pod mikroskopom
useň - činená kamencorn – firma Hoffmann	N	88,75	91,40	dlhé vlákna, malý podiel prachových častíc, nestrapkajú sa na koncoch veľmi, veľké zhľuky, pozdĺžne štiepenie
	P2S3	73,40	74,50	
	P2S10	68,40	69,80	
	P5S3	77,10	78,85	
	P5S10	72,65	72,50	
pergamen - plnený kriedou - firma Strnad	N	65,10	71,30	ľahko sa rozvlákňuje, väčší podiel menších častíc, dlhé vlákna
	P2S3	40,40	45,65	
	P2S10	34,50	37,50	jemné krátke jednotlivé vlákna
	P5S3	42,65	47,75	ľahko sa rozvlákňujú, väčší podiel menších častíc, dlhé vlákna
	P5S10	34,60	38,10	

N = neošetrená vzorka, P2S3 = sterilizovaná programom P2a starnutá 3 dni, P5S10 = sterilizovaná programom P5 a starnutá 10 dní

Tabuľka 4 uvádza hodnoty teplôt zmrštenia neošetrených vzoriek usní a pergamenov a vzoriek vystavených urýchlenému starnutiu a sterilizácii. V štvrtom stĺpci tabuľky je popis vlákien videných pod mikroskopom pred určením teploty zmrštenia.

Z výsledkov je zrejmé, že po ošetrení teplota zmrštenia vlákien výrazne klesá, u usní v priemere o 20 °C a u pergamenov v priemere o 30 °C, čo potvrdzuje vplyv ošetrenia na oxidačné štiepenie vlákien. Teplota zmrštenia porovnávacích vzoriek poukazuje na

iný druh úpravy kože, než je činenie kamencom, kde z porovnania v literatúre je Tz okolo 60 °C.

Z literatúry je známe, že vplyvom v pergamenoch prítomných minerálnych pojív sa neprejavuje zmena vlastností pergamenov po expozícii podmienkam urýchleného strnutia, takže podiel sterilizácie na oxidačnom štiepení kolagénových vlákien je vysoký.

Dĺžka vlákien uvedená v tabuľke potvrdzuje znižovanie teploty zmrštenia v závislosti od kvality a dĺžky kolagénového vlákna.

Hodnoty pH vodného výluhu

Tabuľka 5: Prehľad hodnôt pH vodného výluhu vzoriek usní pred a po ošetrení a hodnôt pH pergamenov dotykovou elektródou pred a po ošetrení; relatívna odchýlka merania je $\pm 0,1$.

vzorka	pred starnutím	po 3 dňoch starnutia	po 10 dňoch starnutia
Useň N	3,8	3,9	3,9
Useň P2	3,9	4,1	4,2
Useň P5	3,9	4,2	4,2

P2 = sterilizácia programom P2, P5 = sterilizácia programom P5

Tabuľka 5 prezentuje výsledky porovnania nemeraných hodnôt pH vodného výluhu vzoriek usne ošetrených sterilizáciou po 0, 3 a 10 dňoch urýchleného starnutia meraných elektródou za rovnakých podmienok.

U vzoriek usní dochádza k miernemu zvýšeniu pH, čo ale treba opakovane preveriť, pretože tento pokles sa pohybuje v rámci odchýlky hodnoty pH spôsobenej lokalizáciou vzorky. Vystavením usní podmienkam umelého starnutia buď nedošlo k oxidačným a deaminačným procesom alebo sa svojím pôsobením vykompenzovali.

4. Záver

Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať tieto čiastkové závery a odporúčania:

Proces etylénoxidovej sterilizácie pri programe P5 (sterilizačná teplota 25 °C; tlak plynu 3,2 barr; vlhčenie 50 % RV; trvanie programu 720 min) má len minimálny vplyv na sledované všeobecné, chemické, mechanické a optické vlastnosti skúmaných vzoriek papiera; vplyvom procesu dochádza k zmenšeniu hrúbky všetkých testovaných typov papierov.

Proces etylénoxidovej sterilizácie programom P5 nemá vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti bukových, dubových masívov ako aj brestových, bukových a dubových dých; štatisticky bol preukázaný len pri stanovení medznej pevnosti v statickom ohybe najviac u dubového a bukového masívu a to okamžite po

sterilizácii, kedy dochádza k výraznému poklesu pevnosti vzoriek. Táto zmena je však reverzibilná a počas starnutia dochádza k obnoveniu sekundárnych medzimolekulových síl a teda k výraznému nárastu medznej pevnosti v statickom ohybe pozdĺž bukových aj dubových masívov. Počas starnutia však dochádza k obnoveniu sekundárnych medzimolekulových síl a teda k výraznému nárastu medznej pevnosti v statickom ohybe pozdĺž bukových aj dubových masívov.

Proces etylénoxidovej sterilizácie má vplyv na rozmerovú stabilitu usní a pergamenov, mierne zvyšuje pH a mierne znižuje kvalitu kolagénových vlákien.

Na základe výsledkov odporúčame s dokumentmi ošetrovanými sterilizáciou obsahujúcimi drevo minimálne tri týždne po ukončení procesu nemanipulovať a zaobchádzať s nimi s opatrnosťou.

5. Použitá literatúra

1. Kowalik, R.: Microbiodeterioration of library materials. *Restaurator* 4, 1980 and 6, 1984.
2. Postlethwaite, A. W.: Achieving integrated pest eradication with heightened sensitivities to collections safety and human toxicity. International seminar on research in preservation and conservation. School of LS Columbia University, IFLA, ICA, Arden House N.Y. 1991.
3. Green, L., Daniels, V.: Investigation of the residues formed in the fumigation of museum objects using ethylene oxide. Recent advantages in the conservation and analysis of artefacts. University of London, p. 309, 1987
4. Osha: Occupational exposure to ethylene oxide – Advanced notice of proposed rulemaking. *Federal Register*, vol. 47, no. 17, p. 3566-3571, Jan. 26, 1982.
5. Ethylene Oxide Health and Safety Guide No. 16. World Health Organization Geneva 1988.
6. Ballard, M. W., Baer, N. S.: Ethylene oxide fumigation: Results and risk assessment. *Restaurator* 7, p. 143 – 168, 1986
7. Cotton, R. T., Roark, R. C.: Ethylene oxide as a fumigant. *Industrial and Engineering Chemistry*, 20: 809, 1928.
8. Fedorosky, A.: Conservation des Tapisseries et Tissus Anciens. *Mouseion* 23-24, Nos. 3 – 4, p. 208, 1933.
9. Chahine, C., Vilmont, L. B., Rottier C.: Proceedings Les documents graphiques et photographiques. Analyse et conservation Archives Nationales, Paris p. 13, 1988.
10. Hofenk de Graaff, J. H., Roelofs, W. G. Th.: Investigation of the long-term effects of ethylene oxide and gamma rays on the ageing of paper. Contributions of the Central Research Laboratory to the field of conservation and restoration. Central Research Laboratory for Objects of Art and Science Amsterdam, p. 53 – 64, 1994.
11. Hanus, J., Mináriková, J., Ďurovič, M., Bacilková, B. 1997. Influence of ethylene oxide sterilisation on some properties of different types of paper. Actes des troisiemes journées internationales d'études de l'ARSAG. La conservation: Une science en évolution, Paris 21-25 avril, p. 193 – 203, 2000.
12. Hanus, J.: Determination de la viabilité des contaminants fongiques sur les matériaux d'archives et de bibliothèques. Dosage des nucléotides et mesure de la charge énergétique. Centre de Recherches sur la Conservation des Documents Graphiques, Paris 21 p., annex 63 p, 2000.
13. Hanus, J., Rakotonirainy, M., Moulin, M.: Identification of living fungi on archives and library materials. International Conference: Fungi – A threat for people and cultural heritage through microorganisms. Abstract for the International Conference in Munich June 20 – 23, 2001. Dostupné na http://home.t-online.de/home/pegod/abst_en.htm.
14. Rakotonirainy, M., Hanus, J., Lavédrine, B.: Detection of fungi and control of disinfection by ATP-bioluminescence assay. Presentation at the 5th International Conference on Biodeterioration of Cultural Property (ICBCP-5), 12 - 14 November 2001, Sydney.

15. ISO STN 5630-3 Papier a lepenka. Urýchlené starnutie. Pôsobenie tepla za vlhka pri teplote 80 °C a 65 % relatívnej vlhkosti.
16. STN 490115 Drevo. Zisťovanie medze pevnosti v statickom ohybe.
17. STN ISO 4045 Usne. Stanovenie pH.
18. ISO STN 534 Papier a lepenka. Stanovenie hrúbky, hustoty a merného objemu.

Vliv doby odležení vápenného hydrátu ve vodě na vlastnosti malt

The Influence of Lime Hydrate Ageing in Water on the Properties of Mortars

Michal Novák, Tereza Horáková

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika,
novakm@vscht.cz

Abstrakt: V současnosti se pro restaurování či opravy vápenných malt používá zejména práškový vápenný hydrát. Důvodem je především jeho významně nižší cena v porovnání s cenou tradičně připravené vyzrálé vápenné kaše. Mechanické vlastnosti malt připravených z práškového vápenného hydrátu jsou zpravidla horší v porovnání s maltami připravenými z vápenné kaše. V praxi se lze proto setkat s řadou postupů, jejichž cílem je zlepšení vlastností malt připravených z práškového hydrátu. Jednou z možností je odležení vápenného hydrátu ve vodě v předstihu před přípravou malty. Práce porovnává vlastnosti maltových směsí připravených ze suchého vápenného hydrátu a vápenného hydrátu namočeného ve vodě 24 hodin nebo 5 měsíců před přípravou malty. Byly zkoumány jak vlastnosti čerstvých malt, tak vlastnosti vzorků uskladněných ke zrání po dobu 1, 3 a 6 měsíců. Cílem práce bylo určit, zda je možné zlepšit vlastnosti vápenných malt krátkodobým nebo dlouhodobým odležením práškového vápenného hydrátu ve vodě.

Klíčová slova: vápenný hydrát, odležení ve vodě, vápenná malta, mechanické vlastnosti

Abstract: Currently, powdered lime hydrate is the predominantly used material for the restoration and repair of monuments. The main reason is its significantly lower price compared with traditionally prepared aged lime putty. The mechanical properties of mortars prepared from powdered lime hydrate are generally worse than that of the mortars prepared using lime putty. In practice, there are many procedures that are used in order to improve the properties of mortars prepared from the powdered lime hydrate. For example, it is possible to soak the powdered lime hydrate in water long enough before the mortar preparation. This work compares the properties of lime mortars prepared from dry powdered lime hydrate and from powdered lime hydrate soaked in water for 24 hours or 5 months before preparation of the mortar. The properties of fresh mortars were studied as well as the properties of mortars aged for 1, 3 and 6 months. The aim of the work was to determine whether the short-term or long-term storage of powdered lime hydrate in water improves the properties of lime mortar.

Keywords: lime hydrate, soaking in water, lime mortar, mechanical properties

1. Úvod

Vápno patří mezi nejvýznamnější anorganické stavební materiály. V historii se používalo především jako pojivo malt, omítek, štuků nebo nástěnných maleb. Při tradičním způsobu výroby vápna byl kusový vápenec (chemicky převážně uhličitán vápenatý CaCO_3) vypálen v peci za vzniku páleného vápna (oxidu vápenatého CaO). Pálené vápno bylo poté takzvané vyhašeno: reakcí s přebytkem vody (tzv. mokrým hašením) bylo připraveno vápenné mléko, tedy suspenze hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vodě, resp. v nasyceném roztoku hydroxidu vápenatého. Reakce vápna s vodou je silně exotermická - uvolňuje se při ní značné množství tepla. Směs je proto nezbytné pečlivě promíchávat, aby nedocházelo k nadměrnému lokálnímu vzrůstu teploty. Teplota reakční směsi dosahuje až $70\text{ }^\circ\text{C}$. Připravené vápenné mléko bylo následně přepuštěno přes síto do vápenice k odležení. Minimální doba odležení tradičním způsobem připravené vápenné kaše je zpravidla udávána jako 3-4 týdny. V případě materiálu určeného pro zvláště významnou stavbu se však mohlo jednat i o několik let. Během odležení dochází k postupné sedimentaci částic hydroxidu vápenatého a tím ke vzniku vápenné kaše. Současně se původně převážně kolumnární (sloupcovité) krystaly hydroxidu vápenatého postupně rozpadají za vzniku menších destičkovitých krystalů. Ty jsou příčinou specifických reologických vlastností vápenné kaše. Dobře vyzrálá vápenná kaše má konzistenci másla a je velmi obtížně tvárná. S rostoucí dobou mechanického namáhání (míchání) však viskozita vápenné kaše klesá a kaše se stává tekutější a tedy lépe zpracovatelnou. Z tohoto důvodu není při přípravě malty z vápenné kaše vhodné přidávat záměsovou vodu již na počátku zpracování, ale teprve až po dostatečně dlouhém míchání a to pouze v případě, že ani po rozmíchání není tekutost malty vyhovující [1-3].

V současnosti je pro přípravu malt ze vzdušného vápna nejčastěji používán průmyslově vyráběný práškový vápenný hydrát. Ten se vyrábí tzv. suchou cestou (suchým hašením), při které je hašení prováděno s menším přebytkem vody. Reakční směs během hašení dosahuje téměř bodu varu a dochází k odpaření přebytečné vody. Vzniklý práškový vápenný hydrát obsahuje pouze přibližně 1 % vody. Ve srovnání s hydrátem připraveným mokrou cestou jsou reologické vlastnosti hydrátu připraveného suchou cestou horší, což se projevuje i na mechanických vlastnostech malt [1, 2]. Pro zlepšení kvality vápenných malt připravených ze suchého práškového hydrátu jsou používány různé postupy. Jedním z nich je i namočení práškového vápenného hydrátu ve vodě a jeho odležení před přípravou malty.

2. Experiment

Pro účely práce byly připraveny tři typy maltových směsí: směs připravená ze suchého vápenného hydrátu (VH), směs připravená z vápenného hydrátu namočeného 24 hodin před použitím ve vodě (VH24h, vodní součinitel kaše $w = 0,80$) a směs připravená z vápenného hydrátu namočeného 5 měsíců před použitím ve vodě (VH5m, vodní součinitel kaše $w = 0,75$). Byl použit vápenný hydrát Carmeuse SuperCalco CL 90-S (Carmeuse Czech Republic s.r.o.). Aby byl minimalizován možný vliv nečistot v plnivě na vlastnosti malt, byl pro přípravu malt použit čistý křemenný písek (Sklopísek Střeleč, a.s.). Zvolená granulometrie písku odpovídá přibližně

Fullerově křivce pro maximální velikost částic 2 mm. Obsah plniva a pojiva odpovídá objemově přibližně poměru 3:1. Složení směsí udává tabulka 1.

Tab. 1: Složení směsí.

Složka	Množství
Vápenný hydrát ¹⁾	100 g
Voda ¹⁾	110 ml
Písek STJ 25	343 g
Písek ST 03/08	103 g
Písek ST 06/12	206 g
Písek ST 10/40	34 g

¹⁾ Konečný obsah ve směsi

Vzorky byly připraveny z odpovídajícího množství vápenného hydrátu (ve formě kaše, nebo suchého prášku), vody a písku. Nejprve byl rozmíchán vápenný hydrát s vodou, poté byly přidávány jednotlivé frakce písku od nejhrubší po nejjemnější. Homogenizace směsi byla prováděna ručním mícháním plastovou stěrkou po dobu cca 8 minut. Poté byla malta naplněna do forem. Byly připraveny tři typy vzorků: trámky o rozměrech 2 x 2 x 10 cm, kostky o rozměrech 4 x 4 x 4 cm a kolečka o průměru 7 cm a výšce 1 cm. Formy byly překryty plastovou fólií a vlhkou textilií. Po 24 hodinách byla odstraněna plastová folie a vzorky byly přikryté již pouze postupně vysychající textilií. Odformování vzorků bylo prováděno nejdříve po 48 hodinách. Vzorky byly přemístěny na tácy a byly ponechány zrát v laboratoři po dobu 1 měsíce (28 dní, označení 1m), 3 měsíců (84 dní, označení 3m) a 6 měsíců (168 dní, označení 6m). Vzorky byly pravidelně třikrát týdně kropeny vodou a otáčeny, aby byla zajištěna rovnoměrná karbonatace malt.

Po ukončení zrání byla stanovena pevnost vzorků v tahu za ohybu a v tlaku postupem vycházejícím z normy ČSN EN 1015-11 [4]. Pro pevnost v tahu za ohybu bylo použito vždy 10 trámků, pro pevnost v tlaku pak poloviny zlomených trámků, tj. celkem 20 vzorků.

Na stárnutých vzorcích (kolečka) byla dále zkoumána propustnost pro vodní páry postupem vycházejícím z normy ČSN EN 1015-19 [5]. Na vzorky byly z obou stran pomocí speciálního vosku přitmeleny kovové prstence vymezující testovací plochu. Následně byly vzorky umístěny do samostatných kovových misek, prostor mezi vzorkem a ústím misky byl utěsněn plastelínou. Uvnitř misek byla pomocí nasyceného roztoku dusičnanu draselného (KNO₃) udržována relativní vlhkost 93 %. Misky byly umístěny do těsnících plastových boxů, ve kterých byla pomocí nasyceného roztoku chloridu lithného (LiCl) udržována relativní vlhkost 11 %. Boxy byly umístěny v termostatu při teplotě 20 °C a jednotlivé misky byly pravidelně váženy. Propustnost pro vodní páru byla vypočtena dle rovnice:

$$\Lambda = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (1)$$

kde Λ je propustnost pro vodní páry [$\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$], Δm je hmotnostní rozdíl dvou po sobě jdoucích měření [mg], Δt je rozdíl časů mezi dvěma po sobě jdoucími měřeními [h]. Výsledek je průměrem tří paralelních měření.

Dále byla u vzorků stárnutých malt (kostky) zkoumána otevřená pórovitost. Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN 13755 [6]. Vzorky byly vysušeny při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Zvážené vzorky byly umístěny do nádoby a zality vodou do poloviny výšky. Po jedné hodině byla přilita voda tak, aby byly vzorky ponořeny do tří čtvrtin výšky. Po další hodině byly vzorky zality tak, aby hladina vody byla minimálně 2 cm nad horním okrajem vzorků. Vzorky byly po 24 hodinách váženy na vzduchu a hydrostaticky až do dosažení konstantní hmotnosti. Otevřená pórovitost byla vypočtena podle rovnice:

$$e = \frac{m_v - m_0}{m_v - m_h} \times 100 \quad (2)$$

kde e je otevřená pórovitost [%], m_0 je hmotnost vysušeného vzorku [g], m_v je hmotnost vodou nasyceného vzorku váženého na vzduchu [g], m_h je hmotnost vodou nasyceného vzorku váženého hydrostaticky [g]. Výsledek je průměrem tří paralelních měření.

U jednoměsíčních a tříměsíčních vzorků malt byla postupem vycházejícím z normy ČSN EN 12370 [7] provedena zkouška odolnosti proti krystalizaci vodorozpuštěných solí (kostky). Vzorky byly vysušeny do konstantní hmotnosti při 105 °C, zváženy a poté ponořeny na 2 hodiny do 14% roztoku dodekahydrátu síranu sodného. Poté byly vzorky vyjmuty a umístěny do sušárny při teplotě 60 °C. V sušárně byla udržována zvýšená vlhkost pomocí vložené nádoby s vodou. Po 24 hodinách byla teplota zvýšena na 105 °C a vzorky byly sušeny do konstantní hmotnosti. Následně byly vzorky zváženy. Tento cyklus byl 15x opakován. Podíl hmotnosti vzorku v daném cyklu a počáteční hmotnosti vzorku byl vypočten podle rovnice:

$$m_{\%} = \frac{m_x}{m_0} \quad (3)$$

kde $m_{\%}$ je hmotnostní podíl [%], m_x je hmotnost vysušeného vzorku po x cyklech, m_0 je počáteční hmotnost vysušeného vzorku. Výsledek je průměrem tří paralelních měření.

Kromě zkoušek prováděných na vyzrálých vzorcích byly samostatně zkoumány i vlastnosti čerstvě připravených malt.

Zkouška konzistence pomocí rozlivu byla prováděna podle normy ČSN EN 1015-3 [8]. Čerstvě připravená malta byla naplněna do kuželu umístěného na setřásacím stolku. Po sejmutí kuželu byla malta rozlita působením 15 rázů setřásacího stolku. Následně byly rozlité malty fotograficky zdokumentovány a rozliv byl vypočten podle rovnice:

$$R = \frac{d_r - d_0}{d_0} \times 100 \quad (4)$$

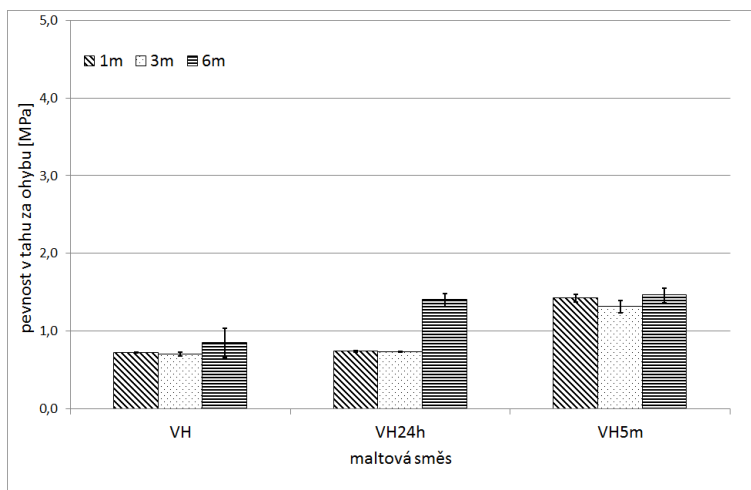
kde R je hodnota rozlivu [%], d_r je průměr rozlivového koláče [mm], d_0 je průměr kužele malty před zahájením zkoušky [mm]. Výsledek je průměrem tří měření.

V průběhu přípravy vzorků byla také měřena objemová hmotnost malt. Čerstvě připravené maltové směsi byly naplněny do formy na přípravu kostek 4 x 4 x 4 cm a zváženy. Objemová hmotnost byla stanovena pro dvě kostky od každého typu malty, výsledek je průměrem těchto měření.

U vzorků vápenných kaší byla dále měřena dynamická viskozita. Vodní součinitel vápenných kaší byl upraven přidáním odpovídajícího množství vody na hodnotu $w = 1,1$. Značení vzorků je shodné jako v případě malt, pro přehlednost je v názvu přidáno písmeno k (t. j. kVH, kVH24h, kVH5m). Pečlivě homogenizovaná kaše byla naplněna do měřicí nádoby viskozimetru, nádoba byla překryta fólií a umístěna na 1 hodinu do komory temperované na 20 °C. Poté byla nádoba vyjmuta a bylo zahájeno měření. Měření bylo prováděno na vibračním viskozimetru A&D SV-10. Principem měřicího zařízení jsou dvě snímací destičky, které vibrují s frekvencí 30 Hz a amplitudou menší než 1 mm. Směr pohybu destiček je kolmý na jejich plochu. Hodnota dynamické viskozity v závislosti na čase byla zaznamenávána pomocí software RsVisco. Graf závislosti dynamické viskozity na čase zobrazuje průměrné hodnoty ze dvou měření.

3. Výsledky a diskuse

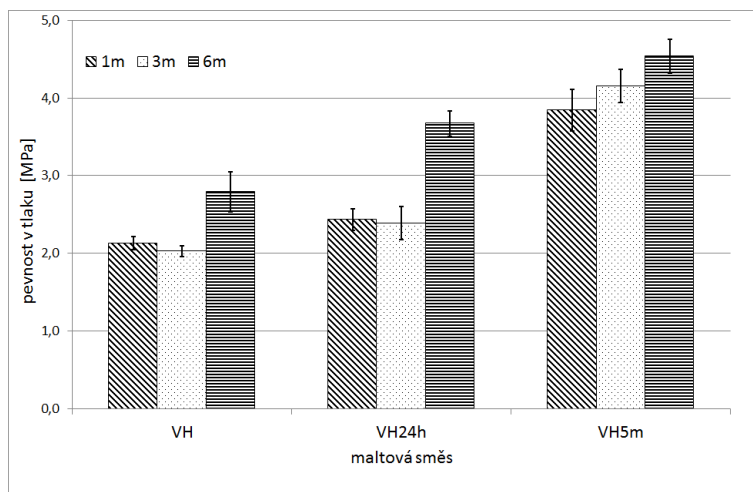
Obr. 1 ukazuje výsledky zkoušky pevnosti vzorků malt (malé trámký) v tahu za ohybu.



Obr. 1: Pevnost vzorků malt v tahu za ohybu.

Pevnost v tahu je u maltových směsí VH a VH24h u jednoměsíčních a tříměsíčních vzorků srovnatelná. Během šestiměsíčního zrání dochází u vzorků malty VH24h k nárůstu pevnosti, u malty VH je nárůst pevnosti nezatelný. Vzorky malty VH5m dosahovaly již po 3 měsících zrání pevnosti přibližně 1,8 násobné oproti šestiměsíčním vzorkům malty VH a srovnatelné se šestiměsíčními vzorky malty VH24h. V průběhu šestiměsíčního zrání u těchto vzorků však již k žádnému významnému nárůstu pevnosti v tahu za ohybu nedošlo.

Obr. 2 ukazuje výsledky zkoušky pevnosti vzorků malt v tlaku (půlky malých trámů). Na základě výsledků zkoušky lze konstatovat, že s delší dobou namočení vápenného hydrátu před přípravou pevnost malt v tlaku roste. U šestiměsíčních vzorků dosahují vzorky malty VH24h pevností o 30 % vyšších a vzorky malty VH5m dokonce o 60 % vyšších než vzorky malty VH.

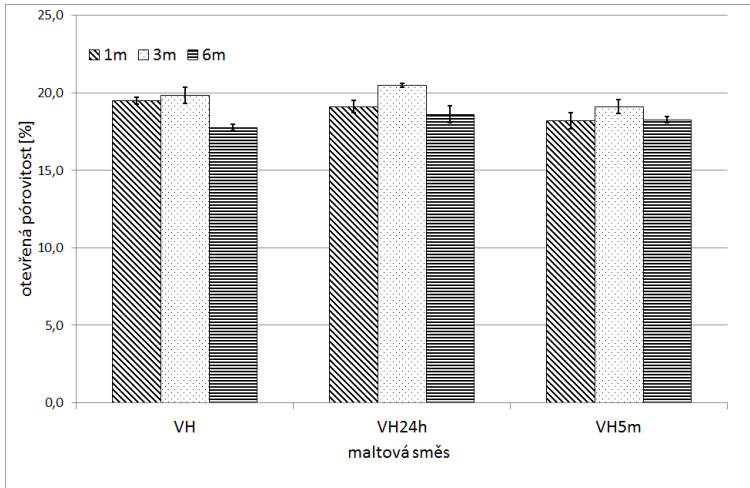


Obr. 2: Pevnost vzorků malt v tlaku.

Rozdíly v propustnosti pro vodní páry byly v rámci směrodatných odchylek minimální (tabulka 2). Stejně tomu je i v případě otevřené pórovitosti malt (obr. 3). Nelze tedy říci, že by doba odležení vápenného hydrátu ve vodě měla zásadní vliv na propustnost malt pro vodní páry nebo na otevřenou pórovitost malt.

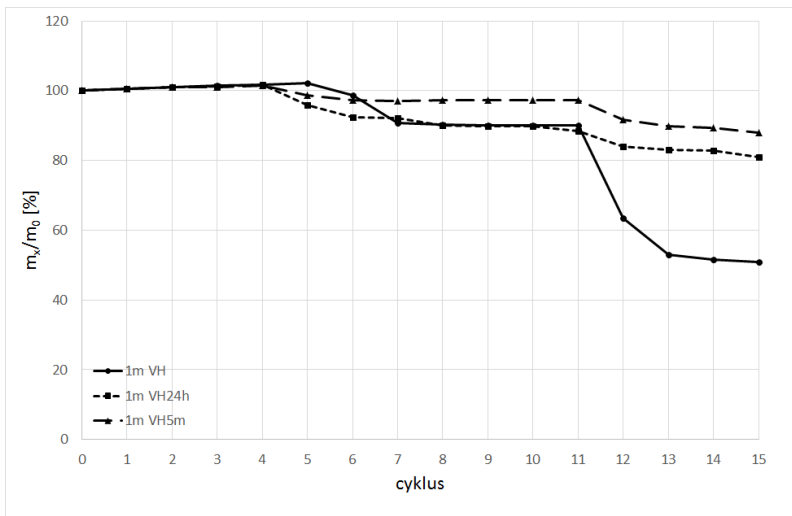
Tab. 2: Propustnost vzorků malt pro vodní páry.

Typ malty	Propustnost pro vodní páry [mg.h ⁻¹]		
	1m	3m	6m
VH	16 ± 2	18 ± 2	18 ± 2
VH24h	18 ± 2	19 ± 2	19 ± 2
VH5m	15 ± 3	16 ± 1	16 ± 2



Obr. 3: Otevřená pórovitost vzorků malt.

Obr. 4 a obr. 5 ukazují průběh testů odolnosti proti krystalizaci vodorozpuštěných solí.



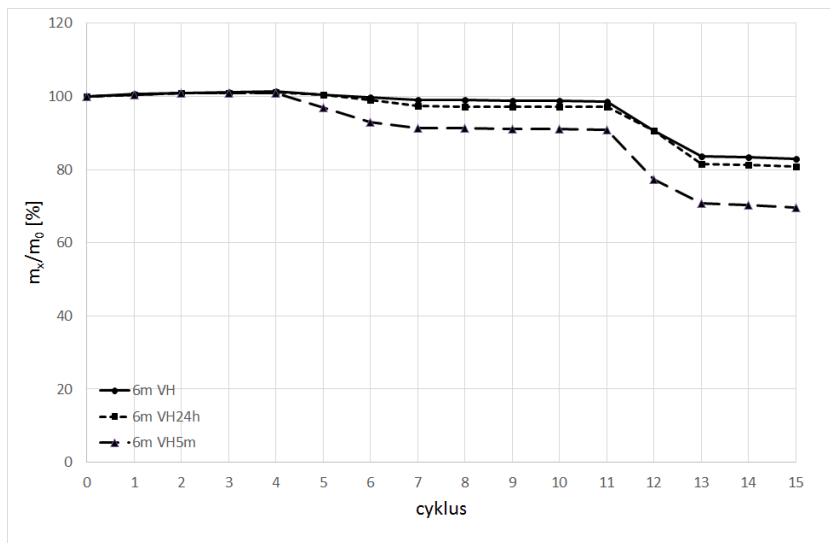
Obr. 4: Odolnost vzorků malt proti krystalizaci vodorozpuštěných solí – jednoměsíční vzorky.

Mírný nárůst hmotnosti vzorků v průběhu několika prvních cyklů je způsoben ukládáním síranu sodného v pórovém systému.

U jednoměsíčních vzorků malt lze jako nejméně odolnou označit maltu VH, u které došlo mezi 11. a 12. cyklem k významnějšímu poškození vzorků. Odolnost malty VH24h a malty VH5m je srovnatelná.

V případě šestiměsíčních vzorků lze odolnost všech malt také popsat jako srovnatelnou, čemuž odpovídá i shodný průběh křivek.

U žádného vzorku nedošlo k jeho úplnému rozpadu, či vzniku prasklin ve hmotě. Degradace probíhala postupně a hmotnostní úbytky odpovídají postupnému odpadávání povrchové vrstvy malty.

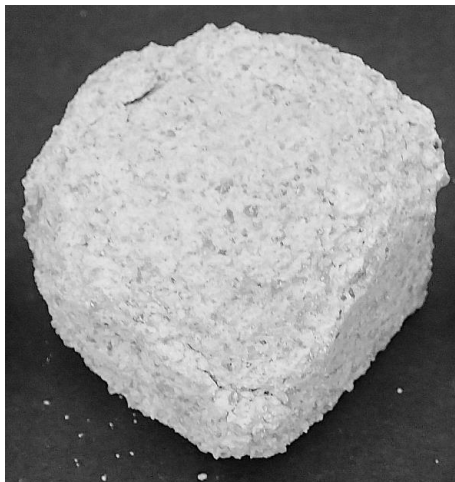


Obr. 5: Odolnost vzorků malt proti krystalizaci vodorozpuštěných solí – šestiměsíční vzorky.

Obr. 6 ukazuje typické poškození šestiměsíčních vzorků po dokončení testů. Je patrné, že nejdříve dochází k poškození rohů kostky, neboť se jedná o část materiálu, která je působení solí nejvíce vystavená.

V pravé části snímku je vidět pouze mírně poškozený střed stěny kostky. Tento postup degradace lze z praktického hlediska označit jako méně nebezpečný, neboť degradace je postupná.

Při pravidelné kontrole je tak možné patřičně reagovat (vhodným sanačním opatřením) dříve, než dojde k úplné destrukci materiálu. Mnohem nebezpečnější je z praktického hlediska průběh degradace, při kterém po určitou dobu malta nejeví žádné známky poškození, následně však dojde ke vzniku prasklin a k náhlému rozpadu vzorku na více částí.



Obr. 6: Poškození vzorku malty 6mVH24h působením vodorozpustných solí – konec experimentu.

Hodnoty objemové hmotnosti byly u všech čerstvých malt srovnatelné (tabulka 3). Doba odležení namočeného hydrátu tedy nemá měřitelný vliv na hutnost připravené malty.

Tab. 3: Propustnost vzorků malt pro vodní páry.

Typ malty	Objemová hmotnost [g.cm ⁻³]
VH	2,14
VH24h	2,12
VH5m	2,14

Rozliv malt dosahoval obecně velmi nízkých hodnot (tabulka 4). Obr. 7 ukazuje vzhled kuželů malty po dokončení rozlivové zkoušky. Z hlediska rozlivu nejsou v chování jednotlivých malt patrné žádné rozdíly, vlivem setřásání dochází pouze k sesednutí hmoty, nikoliv přímo k jejímu rozlívání. Je patrné, že v případě malty VH dochází během setřásání k vyloučení části záměsové vody a malta je na povrchu viditelně vlhká. U malt VH24h a VH5m tento jev nebyl pozorován. To lze vysvětlit tím, že při namočení hydrátu v předstihu před přípravou malty dochází k lepšímu smáčení pojiva a množství nadbytečné vody je zde menší. Tomu by odpovídala i menší hodnota rozlivu. U malty VH5m, kde lze očekávat, že smáčení pojiva bude prakticky dokonalé, se pravděpodobně začínají částečně projevovat lepší reologické vlastnosti déle namočeného vápenného hydrátu. Z tohoto důvodu je rozliv malty větší, než u malty VH24h. Tuto hypotézu bude třeba ověřit dalšími experimenty.

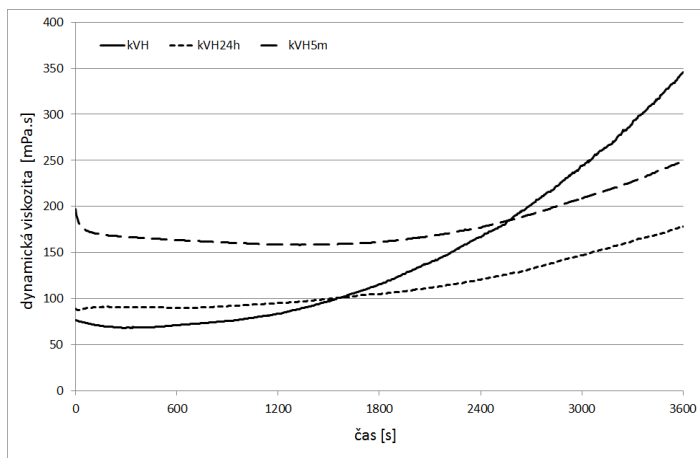
Tab. 4: Rozliv čerstvých malt.

Typ malty	Rozliv [%]
VH	9 ±1
VH24h	2 ±1
VH5m	7 ±1



Obr. 7: Vzhled kuželů malt po dokončení rozlivové zkoušky
– zleva VH, VH24h, VH5m.

Obr. 8 zobrazuje průběh měření dynamické viskozity vápenných kaší s vodním součinitelem upraveným na hodnotu $w = 1,1$.



Obr. 8: Dynamická viskozita vápenných kaší s vodním součinitelem $w = 1,1$.

Nejvyšší počáteční viskozita byla naměřena u kaše kVH5m, což by odpovídalo teorii o postupném rozpadu částic hydroxidu vápenatého. Hodnota dynamické viskozity v průběhu měření u kaší kVH24h a kVH5m mírně vzrostla. Tento nárůst je částečně způsoben i vznikem tenké zkarbonatované vrstvy na povrchu kaše v průběhu měření.

Poměrně významný nárůst viskozity u čerstvě připravené kaše KVH je pravděpodobně způsoben především sedimentací částic hydroxidu vápenatého. V důsledku sedimentace dochází ke zvýšení hustoty kaše ve spodní části nádoby, tj. v místě, kde se nachází měřicí destičky. Příčinou zvýšené sedimentace částic hydroxidu vápenatého může být nedokonalé smáčení práškového vápenného hydrátu v čerstvě připravené kaši. Částice mohou vytvářet shluky, které – vzhledem ke své velikosti – sedimentují rychleji než dobře smáčené částice u déle namočeného vápenného hydrátu. Měření dynamické viskozity bude v budoucnu zopakováno za použití rotačního viskozimetru, který by měl snížit jak vliv povrchové karbonátace, tak vliv sedimentace částic.

4. Závěr

Výsledky provedených experimentů naznačují, že namočení vápenného hydrátu před použitím má určitý vliv na vlastnosti připravených malt. Tento vliv se projevuje významněji s rostoucí dobou zrání malt. Výhoda namočení práškového vápenného hydrátu 24 hodin před použitím pravděpodobně spočívá především v zajištění lepšího kontaktu vody a částic vápenného hydrátu. Tím je omezena tvorba shluků a zajištěna vyšší homogenita malty. V případě přípravy velkého objemu malty na staveništi je dostatečně kvalitní promíchání bez tzv. „utopení“ (přidání nadměrného množství vody) obtížné, často právě v důsledku tvorby špatně smáčených (uvnitř suchých) hrudek práškového vápenného hydrátu. V případě dlouhodobého namočení vápenného hydrátu ve vodě (v této práci po dobu 5 měsíců) dochází kromě dobrého smáčení práškového hydrátu pravděpodobně také k rozpadu částic hydroxidu vápenatého, podobně jako při odležení vápenné kaše připravené mokřým hašením. Vlastnosti malt připravených z takto odleženého vápenného hydrátu jsou významně lepší.

Obecně lze tedy namočení práškového vápenného hydrátu v předstihu před použitím doporučit – a to i v případě, že nelze zajistit namočení na dobu delší, než řádově desítky hodin. Stejně jako v případě tradiční vápenné kaše je zřejmé, že s rostoucí dobou odležení namočeného vápenného hydrátu dochází ke zlepšení vlastností připravených malt. Nevýhodou delšího odležení je však nutnost plánování přípravy vápenné kaše v dostatečném předstihu před zahájením stavby. Dalším negativním faktorem je samozřejmě i náročnost skladování namočeného hydrátu a to jak z hlediska potřeby dostatečně velkého skladovacího prostoru, tak z hlediska zajištění vhodných podmínek uložení (ochrana před vyschnutím, před mrazem aj.).

5. Literatura

1. Kotlík, P. Stavební materiály historických objektů. 1. vydání, Praha: VŠCHT Praha, 1999.
2. Kotlík, P. et al. Vápno, 1. vydání, Praha: STOP, 2001.
3. Michoinová, D. Příprava vápenných malt v péči o stavební památky. 1. vydání, Praha: ČKAIT, 2006.
4. ČSN EN 1015-11. Zkušební metody malt pro zdivo – Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku. Praha: Český normalizační institut, 2000.
5. ČSN EN 1015-19. Zkušební metody malt pro zdivo – Část 19: Stanovení propustnosti vodních par zatvrdlými maltami pro vnitřní a vnější omítky. Praha: Český normalizační institut, 1999.

6. ČSN EN 13755. Zkušební metody přírodního kamene – Stanovení nasákavosti vodou za atmosférického tlaku. Praha: Český normalizační institut, 2008
7. ČSN EN 12370. Zkušební metody přírodního kamene – Stanovení odolnosti proti krystalizaci solí. Praha: Český normalizační institut, 2000.
8. ČSN EN 1015-3. Zkušební metody malt pro zdivo – Část 3: Stanovení konzistence čerstvé malty (s použitím střešacího stolku). Praha: Český normalizační institut, 2000.

Skleněná harmonika – historie unikátního hudebního nástroje, sanační konzervace, restaurování a rekonstrukce jeho skleněných částí

Glass Harmonica – History of a Unique Musical Instrument, Remediation Conservation, Restoration and Reconstruction of its Glass Parts

Mgr. Dana Modráčková – restaurátorka podmaleb a papíru,
Mgr. Hana Macháčková – etnografka

Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Jiráskova 3, Litomyšl,
Dana.Modrackova@upce.cz; danamodrackova@seznam.cz

Regionální muzeum a galerie v Jičíně, Valdštejnovo náměstí, Jičín,
machackova@muzeumhry.cz

Abstrakt: Zajímavým objevem ve sbírkách Regionálního muzea a galerie v Jičíně se v roce 2007 stal netradiční hudební nástroj – skleněná harmonika. Vynalezl ji Benjamin Franklin v roce 1762 a na popularitě získala na konci 18. a v 1. polovině 19. století. Skleněná harmonika je sada misek sesazených do sebe a upevněných za středy na hřídeli. Pohyb zajišťuje šlapadlo a převodové kolo. Okraje zvlhčuje voda ve žlábků pod hřídelí a hráč přikládá navlhčené prsty k okrajům misek. Ladění a sestavení misek umožňuje hru jako na klaviatuře piana. Jičínské muzeum přistoupilo k restaurování harmoniky v roce 2008, kdy byl zrestaurován dřevěný korpus. Poté byla nahrazena polovina chybějících skleněných misek novými, které vyfoukli a naladili ve Střední umělecko-průmyslové škole sklářské v Železném Brodě. Následovalo restaurování původní výzdoby skleněných misek v podobě tří zlatých linek s drobnými lístky překrytými zelenomodrým páskem. Tento restaurátorský zásah byl uskutečněn díky finanční dotaci Ministerstva kultury České Republiky v roce 2015.

Klíčová slova: hudební nástroj, skleněná harmonika, misky, retuše.

Abstract: An interesting item acquired for the collections of the Regional Museum and Gallery in Jičín in 2007 was an uncommon musical instrument – a glass harmonica. It was invented by Benjamin Franklin in 1762 and gained popularity mostly at the end of the 18th and in the first half of the 19th century. A glass harmonica is a set of bowls assembler with their centres on a horizontal spindle. The movement is actuated by a foot pedal and a transmission wheel. The bowl rims are moistened with water from a trough under the spindle and the sound is produced by touching the rims with moistened fingers. The bowl pitch and layout allows it to be played similarly as the piano keyboard. The Museum in Jičín decided to lunch conservation works in

2008 when the wooden case underwent a conservation process. Following that, half of the missing glass bowls were replaced with by new ones which were blown and their pitch adjusted at the High School of Applied Arts for Glassmaking in Železný Brod, Czech Republic. Conservation works followed by restoring the original decorations, consisting of three golden lines with little leaves painted over by a blue strip. This was accomplished thanks to a subsidy from the Czech Ministry of Culture in 2015.

Keywords: musical instrument, glass harmonica, bowls, retouching.

1. Úvod

Muzejní sbírky často skrývají překvapení, která se stávají senzačními objevy, ale nesou s sebou také složitá a náročná řešení. Jedno takové překvapení odhalili roku 2007 pracovníci Regionálního muzea a galerie v Jičíně (dále jen RMaG v Jičíně). Jednalo se o nezvykle tvarovaný intarzovaný „psací stůl“ s lamelovými roletami, uložený v depozitáři muzea. Domnělý stůl měl po stranách ve sloupcích po třech zásuvkách, horní na obou stranách byly falešné. Střední roleta byla zamčená a vzpříčená, klíč se nedochoval a i krajní roletky byly vzpříčené. Předmět putoval do konzervátorské dílny, kde byl šetrně otevřen. Odhalena tak byla místo psací desky potažená zašlým sametem řada skleněných misek či cylindrů navlečených středem na kovové hřídeli a pod ní mosazná vana. Pod bočními roletkami bylo umístěné uchycení táhla se šlapadlem, které bylo v podobě lakovaného prkna protažené pod korpusem nástroje, setrvačnickové kolo bylo na druhé straně. Předmět byl identifikován jako dnes téměř zapomenutý hudební nástroj zvaný „skleněná harmonika“.



Obr. 1: Skleněná harmonika – původní stav po přenesení do konzervátorské dílny.

2. Exkurze do historie netradičního hudebního nástroje

Skleněná hudba

Zvuk skla fascinoval lidstvo již od jeho objevení. Asi každý z nás zkoušel někdy hrát na okraj skleničky mokrým prstem. Ozve se zvláštní, křehký, průzračný tón, který je zcela osobitý a nenapodobitelný.

První zmínka o hudebním nástroji ze skla pochází z traktátu Franchina Gaforia¹, další záznamy „hry na sklenice“, respektive popis jejího principu, uvádí Francis Bacon v díle nazvaném Sylva Sylvarum (1627)². Roku 1638 popisuje zvuk vydávaný při tření okraje vinné sklenice navlhčeným prstem také Galileo Galilei³, obdobné poznatky včetně vyobrazení uvedl také Athanasius Kircher⁴. Georg P. Harsdörfer podal zřejmě jako první v roce 1677⁵ návod na sestavení hudebních sklenic, jejich rozeznívání pomocí tření a různý způsob jejich ladění.

Hra na vinné sklenice, původně provozovaná jako salónní zábava a kuriozita, získala na popularitě během 18. století. Nejprve byly tóny na skleničkách vyluzovány pomocí dřevěných paliček. Prvním známým hráčem na vinné sklenky, který používal ke hře tření vlhkých prstů po jejich okraji, je Richard Pockrich⁶. Poprvé předvedl svůj netradiční nástroj v roce 1741 v Dublinu, tedy skupinu sklenek naladěných na potřebné tóny pomocí různých objemů kapaliny ve sklenicích, a nazval je „andělské varhany“ (dalšími užívanými názvy byly seraphim, hudební sklenice či skleněná harfa). Kromě Pockricha patřili k významným hráčům na „hudební sklenice“ také operní skladatel Christoph W. Gluck (1714 – 1787), Anna Fordová⁷, nebo Edward Delaval (1729 – 1814), jehož představení v Londýně navštívil roku 1761 americký politik Benjamin Franklin (1706-1790)⁸. Franklina tento zážitek inspiroval k vynálezu skleněné harmoniky.

Franklinův nový hudební nástroj

Benjamin Franklin pobýval z politických důvodů v letech 1757 – 1762 v Londýně. K jeho zájmům patřila mimo jiné i hudba. Miloval zpěv, ovládal hru na několik hudebních nástrojů, např. na harfu či violu da gamba, a účastnil se řady koncertů. Delavalův hudební výkon na skleničky v roce 1761 zanechal ve Franklinovi hluboký dojem, díky němuž se zaměřil na vhodnější sestavení skleniček, vylepšení vzhledu nástroje, ale také na zlepšení jeho funkčnosti. Sestrojil tak nový nástroj, který nazval „armonica“⁹ a díky propagaci významnými osobnostmi hudebního světa získala armonica od konce 18. a především v 19. století na oblibě jak u skladatelů, tak u hudebníků.

Armonicu (italsky armonica a cristalli, anglicky Glassharmonica, německy die Glasharmonika, francouzsky verillon) tvoří soustava skleněných misek různých rozměrů zvonového tvaru, též označovaných jako cylindry, upevněných za sebou na hřídéli, aniž by se navzájem dotýkaly. Jejich počet se pohybuje podle velikosti nástroje od 25 do 44, ojediněle až do 57 misek. Na rozdíl od sklenic zde vznikají tóny třením prstů o okraje těchto misek, které jsou seřazené od větších (hlubší tóny) po menší (vyšší tóny) ve směru zleva doprava, podobně jako na klaviatuře všech klávesových nástrojů. Zvuk je tvořen na skleněné části nástroje, proto je skleněná harmonika řazena mezi krystalofony (spolu se skleněnými varhanami a skleněnou harfou),

způsobem vzniku tónu patří vedle kanadské pily do skupiny frikčních, tedy třecích nástrojů.

Franklin vymyslel elegantní vzhled, který zároveň eliminuje ladění pomocí vody¹⁰ tím, že každou miskou nechal vyrobit ve správné velikosti a tloušťce stěny. Usnadnil hratelnost a zredukoval velikost nástroje sestavením misek do sebe, aby se nedotýkaly. Hřidel je roztáčena pomocí šlapacího pohonu, který je přenášen pomocí převodového kola. Rotační pohyb hřidele s miskami umožňuje průběžné vlhčení okrajů misek vodou ve žlábků umístěném pod hřideli. Hráč pouze přikládá navlhčené prsty obou rukou k okrajům misek. Díky jejich uspořádání může hrát naráz i více tónů, jejichž rozsah je omezen pouze rozpětím prstů hráčovy ruky. Harmonika tedy umožňuje větší melodickou pohyblivost než skleničky, přesto lze hrát hlavně pomalejší melodie. Pro rychlejší dosažení čistého zvuku bylo doporučováno, aby si hráč nanesl na prsty malé množství křídly, nebo dřevě z nezralých hroznů. Pro snadnější přehlednost zavedl Franklin barevné rozlišení tónů na harmonice. Později, od 19. století, byly misky rozlišeny ozdobnými pásky, které vyznačují púltóny jako na klaviatuře (není to však vždy pravidlem).

Důležitým krokem je také ladění harmoniky. Zatímco se sklenky ladí zvyšováním, nebo snižováním objemu kapaliny, misky harmoniky jsou laděny před nasunutím na hřidel, dabrušováním v horní části jejich výdutě, tedy kolem otvoru s límcem, za nějž jsou navlečeny na hřidel.

První prototyp harmoniky vyrobila firma Huges&Company a sklárna Cocpit¹¹. Jednotlivé kusy vznikaly nadále ruční výrobou, proto má každý nástroj rozdílný rozsah určený počtem misek a specifickou barvu tónu. Odlišný je také tvar misek a tloušťka jejich stěny, případně i rozměry.

Skleněná harmonika a světová hudební scéna

Po nesmělých začátcích v Americe dosáhla harmonika v Evropě během několika let velké obliby, především díky pianistce Marianne Daviesové (1743 – 1816), která ji poprvé v roce 1768 předvedla také vídeňskému publiku. Populární se harmonika stala především v Německu a Rakousko-Uhersku. Pražské obecní úřady mělo možnost seznámení s tímto pozoruhodným nástrojem v roce 1782. Mnozí se také pokoušeli o vylepšení konstrukce i sestrojení nových nástrojů, např. s přidáním klaviatury a vytvořením klavírové harmoniky¹².

O oblíbě specifického zvuku skleněné harmoniky svědčí také to, že mezi léty 1762 – 1835 vzniklo na 400 skladeb, poté následovalo ochabnutí zájmu, ale skladatelé i nadále komponovali pro harmoniku drobné i větší skladby, které umožňovaly využití také pro klavír, a to až do konce 19. a v prvních desetiletích 20. století a vznikají dodnes. Pro skleněnou harmoniku komponovalo mnoho významných skladatelů, např. W. A. Mozart, J. S. Bach či L. van Beethoven, G. Donizetti, R. Strauss, ale také P. I. Čajkovskij. Pro ryze specifický zvuk harmoniku opěvovala řada spisovatelů a významných osobností přelomu 18. a 19. století (N. Paganini, T. Jefferson, J. W. Goethe, T. Gautier ad.)¹³.

Popularita harmoniky ochabla po vynálezu harmonia¹⁴ ve 40. letech 19. století. Její zmizení z hudební scény zapříčinila změna módy, ale také pověry, které se kolem ní a jejího uhrančivého zvuku objevily. Podle některých může zvuk skleněné harmoniky

způsobovat hráčům křeče, mdloby, či vést až k psychickým poruchám s trvalými následky, její zvuk také údajně způsoboval předčasné porody a celkově negativně ovlivňoval lidské zdraví¹⁵. Na rozdíl od těchto pověr Franz Anton Mesmer, švýcarský lékař působící ve Vídni a virtuóz ve hře na harmoniku, jejích tónů používal při léčbě svých pacientů¹⁶.

Čechy patřily na konci 18. a na počátku 19. století k nejvýznamnějším sklářským centrům, díky tomu zde také vzkvétala výroba skleněných harmonik (Šumava, Český les, Českokamenicko, Jablonecko, Boskovice). Nejlépe byla schopna vyhovět poptávce sklárna v Chřibské u České Kamenice (severní Čechy). První skleněné misky harmonik zde začal vyrábět Ferdinand Pohl (1748 – 1809), zakladatel dynastie výrobců skleněných harmonik. Jeho vnuk, Emanuel Pohl, založil v 1. polovině 19. století jedinou továrnu na výrobu skleněných harmonik v Českých zemích. Tradici této firmy udržovalo pět generací Pohlů, a to až do 1. čtvrtiny 20. století. Výroba tak přežila i úpadek zájmu o tento nástroj¹⁷.

Z českých hudebních skladatelů komponujících pro skleněnou harmoniku zmiňme alespoň Antonína Reichu, Václava J. Tomáška, Jana K. Vaňhala nebo Vinzenze Maschka. Posledně jmenovaný byl nejen významným pražským hudebním skladatelem, majitelem obchodu s hudebninami, ale také slavným hráčem na skleněnou harmoniku. Ve svém obchodě také nabízel skleněné harmoniky, které si nechal stavět na zakázku.

Jičínský exemplář skleněné harmoniky

Objev skleněné harmoniky ve sbírkách Regionálního muzea a galerie v Jičíně znamenal pro pracovníky velkou neznámou. Po odhalení, o jaký nástroj se jedná, začali pátrat jednak v odborné literatuře, a také ve starých inventárních záznamech vedených od roku 1895 do 50. let 20. století. Směru pátrání napomohl také papírový štítek na boku nástroje upomínající na sběry pro Národopisnou výstavu československou v Praze roku 1895 (dále jen NVČ). Předměty ze sběrů se staly základem muzejních sbírek, které přešly na tehdy Krajské muzeum v Jičíně.

Sbírkový zapsané do první inventární knihy (dnes pomocná evidence) byly v 60. letech 20. století převedeny do novější evidence a zřejmě tehdy došlo k záměně skleněné harmoniky za stůl. Původní inventární číslo na předmětu se totiž nezachovalo, a proto nebylo se záznamem v inventární knize ztotožněno. Tehdejší pracovníci muzea zřejmě netušili, že na konci 19. století byla skleněná harmonika označována poetickým názvem „libozvěna“ a k převedení předmětu do nové přírůstkové knihy již nedošlo. Pod tímto názvem byl v nedávné době tento hudební nástroj identifikován ve výše zmíněné první inventární knize jičínského muzea mezi předměty ze sběrů pro NVČ 1895.

3. Konzervování a restaurování netradičního hudebního nástroje a doplnění chybějících a poškozených skleněných misek

Dřevěná skříň nástroje byla konzervována v konzervátorské dílně RMaG v Jičíně panem Josefem Miláčkem v letech 2007 a 2008. Záznamy o konzervátorském zásahu se však dochovaly pouze ústně a nyní byly interpretovány pracovníky, kteří v té době

působili v muzeu. Po zpevnění konstrukčních spojů nohou a roletek, dosazení vypadaných částí intarzií, doplnění chybějících prvků, zafixování odlepených dýh a celkovém odstranění poškozené povrchové politury, byl dřevěný korpus opatřen novou šelakovou politurou. Také dochované kovové součástky, převodové kolo, táhlo a kování zásuvek, byly očištěny a nakonzervovány.



Obr. 2: Stav po konzervaci dřevěného korpusu, s vloženou hřídelfí s dochovanými miskami.

Problémem se však staly skleněné misky. Jičínská harmonika měla původně 44 misek, v nepoškozeném stavu se jich zachovalo pouze 20. Značnou překážkou se ukázal nedostatek finančních prostředků a také neznalost možností a způsobů restaurování a náhrady těchto misek. Záměrem bývalého ředitele muzea Mgr. Jaromíra Gottlieba bylo uvést nástroj do hratelného stavu. Na základě tohoto záměru se mu podařilo získat část finančních prostředků, ne však dostačujících na pokrytí komplexního restaurátorského zásahu. V roce 2009 přistoupilo RMaG v Jičíně k náhradě chybějících nebo poškozených skleněných misek. Tento krok se však ukázal velmi složitým, i přes pomoc, kterou poskytla Střední uměleckoprůmyslová škola sklářská v Železném Brodě (dále jen ŠUPSS) a její tehdejší ředitelka akad. soch. Zdeňka Laštovičková.

Po sejmutí misek z hřídelfe byla provedena podrobná dokumentace, zaměření každé misky podle pořadí a tónu hudebníkem Michaelem Pospíšilem, specialistou na interpretaci staré hudby. Původní technologie výroby již nebyla známá, proto po konzultaci s mistrem sklářem, panem Lukášem Šulcem, a dalšími odborníky ze ŠUPSS v Železném Brodě byly pro poškozené a chybějící misky vytvořeny šablony, podle nichž byly vysoustruženy rotační formy ze syrového bukového dřeva (6 forem pro několik rozměrů misek). Foukání jednotlivých misek probíhalo spíše formou „pokus-

omyl“, než se podařilo docílit přijatelné tloušťky skla, aby bylo možné misku naladit na potřebný tón. Pro jejich výrobu byl zvolen barnatý křišťál jako náhrada původně použitého draselno-vápenatého křišťálu běžného v 19. století.

Výroba poškozených a chybějících 24 misek, které bylo nutné posléze vyladit, zabrala poměrně dlouhý čas. Ladění pak probíhalo v brusičské dílně SUPŠS v Železném Brodě za přispění již zmíněného Michaela Pospíšila. Také v této fázi docházelo ke ztrátám, po kterých bylo nutné opět foukat nové kusy.

Dalším krokem pak bylo sjednocení výzdoby skleněných misek. Složitá a ojedinělá původní výzdoba představovala zlatostříbrnou snítku s drobnými lístky lemovanou z každé strany tenkou linkou, zlacenou výzdobu překrýval široký zelenomodrý pás. Část misek pak byla zdobena pouze zelenomodrým pásem. Tímto rozdílným zdobením byly odlišeny misky s půltóny a tóny. Restaurování výzdoby skleněných misek se podařilo realizovat až v roce 2015 na základě finanční dotace v programu Integrovaný systém ochrany movitého kulturního dědictví Ministerstva kultury České Republiky.

Restaurování a rekonstrukce skleněných misek v rámci programu ISO D Ministerstva kultury České Republiky

Předmětem restaurování a rekonstrukce byly skleněné cylindry, které byly součástí unikátního hudebního nástroje skleněné harmoniky ze sbírek Regionálního muzea a galerie v Jičíně. Jednalo se celkem o 24 kusů skleněných misek. Z tohoto počtu bylo 10 misek původních se zbytky originální výzdoby – zlatostříbrnými linkami s drobnými lístky, překrytými zelenomodrým pruhem. Ostatní nově vyrobené misky, které byly z čistého skla, měly být v rámci restaurátorského zásahu dekorované obdobným dekorem – nápodobivou retuší.



Obr. 3: Skleněné misky před restaurováním a rekonstrukcí.

Původní dekor na skleněných miskách byl velmi specifický tím, že se na podobných nástrojích vyskytoval pouze sporadicky, ale především byl velmi netradiční způsob zhotovení malovaných ploch, které byly vytvořeny technikou tzv. vypálené malby. Při této technice se obvykle malovalo na lícovou stranu skla sklářskými barvami, které se posléze vypalovaly v peci při teplotách 400 – 580 °C. Malba, která se důsledkem vysokých teplot spojila s podkladovým sklem, se vyznačovala vysokou odolností před mechanickým poškozením a v případě harmoniky rovněž odolností vůči vodě.

Používanou barvicí složkou pro barvy techniky vypálené malby byly hlavně sloučeniny kovů, které byly smíchané s tavidlem, tj. s práškem nízko tavitelné skloviny. Při původní výzdobě skleněných misek harmoniky byla použita technika nanesení barev z vnitřní strany misek, kdy byl nejprve namalován zlato-stříbrný dekor, který byl po zaschnutí překrytý zelenomodrým pruhem. Na závěr byly takto dekorované misky vypáleny v peci.

Popis poškození

Skleněné misky harmoniky byly znečištěné prachovými depozity a mastnou špínou. V otvorech pro nasazení na hřidel se zachovaly zbytky korkových zátek s textilními vložkami, plátnové vazby. Čtvercové otvory, pro nasazení na hřidel, byly původně vyztuženy kousky kůže.



Obr. 4: Detail torza korkové zátky ve středu skleněné misky.

Dekoratívni pruhy byly zachovány pouze v torzálním stavu. Okraje pruhů byly značně nerovnoměrné. Zlatostříbrný dekor linek a lístků byl velmi zdegradovaný, z větší části již setřený. Na některých místech byla směs zlata a stříbra zoxidována a takto poškozená místa kryla sporadicky původní modrozelená barva. Na některých místech se zachovaly naopak torza jasně zlatých lístků bez zelenomodrého pruhu, který byl již setřený.



Obr. 5: Miska před restaurováním – detail poškození barevné vrstvy.

Na některých miskách byly patrné stopy po druhotném zásahu v minulosti, při kterém byly s největší pravděpodobností použity disperzní barvy na bázi polyakrylové pryskyřice. V čerstvém stavu jsou tyto barvy ředitelné vodou, ale po zaschnutí vytvoří hladký a lesklý povrch, a lze je pouze velmi obtížně odstranit. Částečně jsou rozpustné v organických rozpouštědlech. Po jejich vytvrzení teplem – cca 200 °C, jsou již neodstranitelné. V případě dekorativní pruhů na harmonice bylo použití těchto barev krajně nevhodné pro jejich neodstranitelnost, i přesto, že po použití nebyly vypáleny. Po zaschnutí vytvořily na skle hladký povrch, který byl značně odlišný od původního vypáleného povrchu malované plochy.



Obr. 6: Dekor doplněný v minulosti disperzními barvami, určených pro malování na sklo.

Návrh restaurátorského zásahu

- Průzkum díla – složení skla a použitých barev, současný stav skla a dekoru na původních miskách.
- Fotografická dokumentace stavu před, v průběhu a po restaurátorském zásahu.
- Zajištění havarijních částí – zbylé části dekoru budou konsolidovány a izolovány.
- Čištění – mechanické, chemické.
- Scelující lokální a nápodobivá retuš na původní misky barvou, která bude částečně odolávat mokrym procesům a zároveň bude reverzibilní s ohledem na původní dekor.
- Rekonstrukce dekorativních pásů na nové misky postupem, který bude stanovený s ohledem na průzkum a identický s nanášením barev na původní misky.

Dlouze byla diskutována technologie přípravy barev a jejich následné nanesení na skleněný povrch misek. Bylo provedeno mnoho zkoušek pro stanovení složení vhodných barev pro nanášení nápodobivých retuší na torza původních maleb a pro rekonstrukci nových dekorů. Použití vypálené malby bylo vyloučeno s ohledem na velmi pravděpodobné poškození misek při následném vypalování barvy v peci. Disperzní barvy na bázi polyakrylátové pryskyřice, které se dnes běžně používají při malbě na sklo, byly také vyloučeny z důvodu jejich neodstranitelnosti a lesklého povrchu po jejich zaschnutí. Temperové ev. akvarelové barvy, které se používají např. u retuší při restaurování maleb za studena, byly rovněž vyloučeny, s ohledem na mokré procesy, které by mohly být v budoucnu využívány při hraní na tento restaurovaný hudební nástroj. Po četných zkouškách a pokusech bylo nakonec rozhodnuto použít pro malbu barvu, která bude připravena z pigmentů pojených akrylátovou pryskyřicí Paraloid B72. Investor byl upozorněn na riziko možného rozladění již naladěných misek při jejich výrobě, z důvodu nanesení vrstvy barvy na nové misky a doplnění dekorů na původních miskách v průběhu restaurátorského zásahu.

Navržený postup restaurování bude plně odstranitelný bez poškození fragmentů původních dekorů. Středové části misek (korkové zátky, textil, kůže) nebudou součástí tohoto zásahu, pouze bude provedena jejich základní konzervace.

Průzkum

V roce 2009 nechal správce sbírky Regionální muzeum a galerie v Jičíně vypracovat analýzu skla a použitých barev na dekorech misek. Tato analýza byla provedena Ing. Zuzanou Zlámalovou – Cílovou, Ph.D., která metodou RTG – fluorescenční analýzy charakterizovala zkoumané vzorky skla jako sklo draselno-vápenaté s vyšším obsahem SiO_2 , což je typické pro sklo 19. století. Dále byl ve vzorku přítomný arsen ve formě As_2O_3 , což svědčilo pravděpodobně o přidavku čerící suroviny – arseniku při výrobě skla.

Tab. 1: Chemické složení skla cylindru skleněné harmoniky.

Vzorek	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O
hm. %	76,60	0,03	0,39	0,12	0,04	0,21	8,72	0,70

Tab. 1: Chemické složení skla cylindru skleněné harmoniky (pokračovanie).

Vzorek	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	As ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO
hm. %	12,20	0,33	0,19	0,12	0,33	0,012	0,006

Pro charakteristiku barevných dekorů byla použita metoda SEM/EDS. V tabulce č. 2 je uvedeno chemické složení zeleného dekoru. Podle získaných výsledků bylo možné konstatovat, že se jedná o klasickou barvu, která byla nanášena na sklo. Tyto barvy byly vlastně nízkotavitelná skla (značný vliv na teplotu tavení měl přítomný PbO) ve formě jemného prášku s přísadkou barvicích látek (zde Fe). Po nanesení se tyto barvy vypalovaly a získaný povlak na skle se označoval jako email. Analýzou zlatého dekoru bylo zjištěno, že se jedná o směs zlata a stříbra (v protokole nebyl uveden poměr těchto ušlechtilých kovů).

Tab. 2: Chemické složení barev.

Barva	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO
zelená	17,84	0,00	4,55	5,14	0,20	0,97	5,25
Barva	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	PbO	BaO	
zelená	0,13	3,58	0,80	0,29	58,13	3,12	

Na původních miskách byly dále fragmenty korkových zátek, které měly ve svém středu čtvercový otvor pro nasazení na hřídel, kde měly tlumit chvění skla a tím i jeho možné praskání v průběhu hraní. Na těchto korkových zátkách se nacházely zbytky textilu plátňové vazby.

Původní i nové misky byly již naladěné na tóny a půltóny pomocí výbrusů a tloušťky skleněného pláště přímo při jejich výrobě, následně ještě byly odlišeny odlišným dekorem. Pro půltóny byly pruhy modrozelené, pro celé tóny byl dekor tvořený zlatostříbrnými snítkami a obroučkami a zelenomodrými pruhy.

Restaurátorský zásah

Jednotlivé misky byly vyčištěny 70% roztokem isopropylalkoholu v demineralizované vodě a místa, která měla být následně doplněna retušemi, případně rekonstrukcí malby, byla odmaštěna lékařským benzínem. Zásah z minulosti, který byl proveden disperzní polyakrylátovou barvou, byl odstraněn toluenem. Po mechanickém čištění a odmaštění bylo přistoupeno k nápodobivým retuším a rekonstrukci dekorativních pruhů.

Vzhledem k tomu, že nemohl být pro retuše použit původní způsob vypálené malby, protože staré sklo již nebylo možné opět zahřát na teplotu 400 – 580 °C, což je teplota nutná pro tuto úpravu, bez rizika poškození skleněných misek, bylo nutné zvolit alternativní způsob nanášení barevných vrstev, které by ve výsledku tvořily jednoduše, částečně otevřený, matný povrch, jako tomu bylo u původní malby. Po velmi náročných a zdoluhavých zkouškách, kterými byla zjišťována soudržnost barvy se sklem, výsledný stav barevného povrchu, jeho barevnost při průsvitu a odolnost malby vůči otěru a vodě, byl stanoven následující postup:

1. Zlatý dekor byl namalován tenkými štětci kvašovou zlatou barvou (RoyalTalens), která je rozpustná ve vodě.
2. Po nanesení zlatého dekoru a jeho dokonalém proschnutí a vytvrnutí byl pomocí měkkého štětce s přírodním vlasem nanesen pruh lazurní barvy, která byla namíchána z pigmentů v 20 % roztoku Paraloid B 72 v toluenu a tvořila první vrstvu modrozeleného pruhu. Toluén byl zvolen proto, že velmi rychle odtéká, a tím bylo eliminováno stékání barvy po skle a zároveň rozpouštědlo, které barva obsahovala, nenarušilo již nanesený zlatý dekor. Syntetická pryskyřice zároveň konsolidovala původní barevnou vrstvu. Na přípravu barvy na lazurní vrstvu byla použita směs práškových barev, která byla namíchána koloristicky z následujících pigmentů – modř berlínská (Kremer), modř pařížská (Umton) a ultramarín tmavý (Kremer). Pigmenty byly utřeny v třecí misce v malém množství roztoku Paraloid B 72 a poté vmíchány na magnetické míchačce do 200 ml 20 % roztoku Paraloid B72 v toluenu.
3. Obdobně byla připravena druhá, ale již opakní barva, do které byly jako základní pigmenty použity – modř berlínská (Kremer) a modř pařížská (Umton) a pro docílení potřebného odstínu byly ještě přimíchány pigmenty – kadmium žluté, umbra přírodní (Deffner&Johann) a čern železitá (Kremer). Takto připravená barva byla na misky nanášena stříkáním po vrstvách pomocí stříkací pistole (airbrush), aby bylo docíleno jednolitého nánosu barvy bez patrných tahů štětce a bez možného poškození první transparentní vrstvy. Při nanášení pruhů byla jejich výška zvolena podle fragmentů malby na původních miskách a vymezena lepicí papírovou páskou.
4. Po zaschnutí barvy a odstranění papírových pásek byla ostrá rozhraní pruhů upravena měkkým vlasovým štětcem navlhčeným toluenem.



Obr. 7: Průběh restaurování - nanesení zlaté linky a lístků.



Obr. 8: Průběh restaurování – nanesení lazurní barvy.



Obr. 9: Stav po restaurování – nanesení opakní barvy a úprava ostré hrany malby.

Na závěr bylo sklo misek s výjimkou malovaných ploch vyčištěno 70 % roztokem isopropylalkoholu v demineralizované vodě, aby se odstranily druhotné mastné nečistoty, které na miskách ulpěly při jejich manipulaci během restaurování. Korkové zátky i se zbytky textilu byly ponechány na miskách v původním stavu. Pouze byly mechanicky zbaveny prachových depozitů.



Obr. 10: Skleněné misky po restaurování a rekonstrukci.

Uložení předmětu

Jednotlivé misky byly pro transport zabaleny do bublinkové folie. Než budou instalovány zpět na hřídél do dřevěné skříně, měly by být uloženy každá zvlášť na měkké podložce a neměly by se vzájemně dotýkat, aby nedošlo k jejich poškození. Také by mělo být zamezeno přístupu prachových částic, které by je mohly opět následně poškodit.

Pokud budou skleněné misky instalovány zpět do dřevěné skříně tohoto jedinečného hudebního nástroje, bude vhodné dodržovat parametry, které jsou stanovené pro uložení předmětů vyrobených z kombinovaných materiálů. V tomto případě se jedná primárně o dřevo, kov, sklo. Pro tyto materiály je doporučena teplota pro uložení i prezentaci 18 – 22 °C a relativní vlhkost vzduchu 50 – 55 %. Nejsou vhodné krátkodobé ani dlouhodobé výkyvy teploty a vlhkosti.

4. Diskuze a závěr

Náhodný objev netradičního hudebního nástroje – skleněné harmoniky ve sbírkách Regionálního muzea a galerie v Jičíně se v roce 2007 stal pro jeho pracovníky obzvláště významný, protože se jednalo o unikátní hudební nástroj, který vynalezl v roce 1762 Benjamin Franklin.

Pro restaurátory byl tento nástroj také velmi neobvyklý, především svojí technologií výroby a způsobem následného používání při hudebních produkcích. Veliká diskuze probíhala jednak při doplňování a výrobě chybějících a poškozených misek nástroje, ale i při stanovení technologického postupu restaurování skleněných misek, zvláště nápodobivých retuší a rekonstrukcí barevných pásů. Pro restaurování barevných

pruhů byl nakonec zvolen postup pro malbu barevných dekorů nanesených pomocí barev, které byly připraveny z pigmentů a jako pojídlo bylo použito akrylátové pryskyřice Paraloidu B 72. Vodou ředitelné kvašové barvy byly použité pro malbu zlatostříbrných linek a snítek. Při jednotlivých krocích restaurování tohoto hudebního nástroje bylo nutné přehodnotit také základní cíl, tedy hratelnost nástroje. Křehkost originálních misek zřejmě znemožní původní záměr, obnovit jeho hrací schopnosti. S největší pravděpodobností se skleněná harmonika stane pouze statickým exponátem expozice RMaG v Jičíně.

Poděkování

Ráda bych zde poděkovala mému kolegovi panu Josefu Čobanovi, akad. mal. a restaurátorovi, který mi velmi pomohl při stanovení technologického postupu a jeho následné realizaci. Také bych chtěla poděkovat BcA. Janě Hákové a BcA. Zuzaně Nohejlové, studentkám Fakulty restaurování, Univerzity Pardubice, které se značnou měrou podílely na realizaci restaurátorského zásahu.

5. Poznámky

¹ Traktát *The ricamusicae*, Milán 1492 [Buchner, 1971].

² Tento anglický filozof, vědec a politik je považován za zakladatele empirismu a tvůrce nové vědecké metody. V díle *Sylva Sylvarum* popisuje princip rozeznění sklenice pomocí navlhčeného prstu kroužícího po jejím okraji, kladl tedy důraz spíše na rezonanci a jejímu přenosu ze skla na vodu [více viz Zeitler, 2009]. Intenzitu zvuku lze regulovat silou přitlačení prstu k okraji sklenice. Obsah sklenice tak ovlivňuje spolu s kombinací zvukovodivého prostředí (voda – vzduch) velikost chvějících ploch sklenek.

³ *Matematické rozpravy a pokusy (Discorsi e dimostrazioni matematiche, intorno à due nuove scienze)* poprvé vyšly v roce 1638 v Holandsku [Zeitler, 2009].

⁴ Athanasius Kircher- německý jezuita, významný renesanční vědec zabývající se mj. matematikou, optikou, akustikou, magnetismem i medicínou. V roce 1673 vydal dílo *Phonurgia Nova* (německy *Neue Hall- und Thonkunst*).

⁵ D. Schwenter – G. P. Harsdörffer, *Deliciae physicomathematicae (Mathematische und philosophische Erquickungstunden)*, Norimberk 1677 [Buchner, 1971, s. 85; Zeitler, 2009].

⁶ Pockrick (uváděný také jako Pockeridge, Pockridge, Pokeridge, či Puckeridge) hrál původně na skleničky také pomocí paliček. Kolem roku 1743 zřejmě již ke hře používal navlhčené prsty [Zeitler, 2009; Bloch, 2008; Buchner, 1971].

⁷ Anna Fordová napsala také návod hry na hudební sklenky, kde rozvádí způsob tvoření tónů, použití jednotlivých prstů a navlhčení bříšek prstů, ale také jak docílit jasného tónu [Buchner, 1971, s. 86].

⁸ Benjamin Franklin byl nejen významným americkým státníkem, diplomatem, přírodovědcem, spisovatelem, ale také známým vynálezcem (bleskosvod). Jeho vynález nového hudebního nástroje byl ohlášen v *Bristol Journal* 12. 1. 1762 [Zeitler, 2009], objevuje se však také rok 1763 [Modr, 1977].

⁹ Celý nástroj popisuje v korespondenci s turínským páterem Petrem Beccariem ze dne 13. 7. 1762, více viz Buchner, 1971, s. 88.

¹⁰ Eliminací ladění pomocí vody také odstranil problém s konstantním odpařováním kapaliny ve sklenicích a tím rozladění souboru.

¹¹ Buchner, 1971, s. 89.

¹² Ibidem, s. 94-97.

¹³ Ibidem, s. 89-92; Zeitler, 2009; Bloch, 2001.

¹⁴ Nástroj si nechal v roce 1840 patentovat včetně názvu pařížský výrobce nástrojů A. F. Debain. Zavedl také rejstříkovou hru [Modr, 1977].

¹⁵ Buchner, 1971, s. 98-99.

¹⁶ Mesmer byl švýcarský lékař, zakladatel hypnózy a psychoterapie jako léčebných metod. Ve své terapii využíval také tzv. živočišného magnetismu a tato metoda je dnes označovaná jako mesmerismus. Díky nezdařené léčbě jedné z pacientek musel opustit Vídeň. Vlivem pověsti o škodlivosti hry i poslechu byla v některých německých a ruských městech hra na skleněnou harmoniku policejně zakázána [Buchner, 1971, s. 99; Zeitler, 2009].

¹⁷ Buchner, 1971, s. 92.

6. Literatura

BUCHNER, Alexandr. Příspěvek k dějinám frikčních nástrojů. Skleněná harmonika. Časopis Národního muzea. Řada historická. Praha: Národní muzeum, 1971, vol. CXL, s. 84 – 100.

BLOCH, Thomas. La Renaissance du Glassharmonica. Crescendo magazine, Mars-April 1991. Thomas Bloch. [online]. ©2001 [cit. 2010-04-02].

Dostupné z WWW: <<http://www.thomasbloch.net/glassharmonica-article.html>>.

BLOCH, Thomas. Glassharmonica. Thomas Bloch. [online]. ©2001 [cit. 2010-04-02]. Dostupné z WWW: <http://www.thomasbloch.net/en_glassharmonica.html>.

CÍLOVÁ, Zuzana. Rozbor skla cylindrů skleněné harmoniky v Regionálním muzeu a galerii v Jičíně. Protokol rozboru. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Jul. 16. 2010. [nepublikováno].

KUBIČKA, Roman, ZELINGER, Jiří. Výkladový slovník: malířství, grafika, restaurátorství. Praha, Grada, 2004.

MACHÁČKOVÁ, Hana. Skleněná harmonika - velký objev i zapeklitý oříšek. Věstník AMG 2/2015, s. 18 – 19.

MODR, Antonín. Hudební nástroje. 6. dop. vyd. Praha: Supraphon, 1977, s. 182 – 183.

ZEITLER, W. History. The Glass Armonica. Benjamin Franklin's Magical Musical Invention. [online]. ©2009 [cit. 2010-04-02]. Dostupné z WWW: <<http://glassarmonica.com>>.

Obrázky č. 1 – 2: foto RMaG Jičín

Obrázky č. 3 – 8: foto soukromý archiv autorky

Vliv retardérů hoření na archivní lepenky

Influence of fire retardants on archival cardboard

Martina Nováková, Zuzana Styková, Michal Ďurovič

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,
novakovq@vscht.cz

Abstrakt: V depozitářích knihoven, archivů a muzeí jsou knižní vazby a archivní dokumenty chráněny obaly zhotovenými nejčastěji z archivní lepenky. Takové obaly jsou ovšem hořlavé. Cílem práce bylo zjistit, zda požární vlastnosti lepenek lze v rámci výroby výrazně zlepšit ošetřením aditivními retardéry hoření, a to bez negativního vlivu na vlastnosti materiálu. Ze sedmi testovaných druhů archivních lepenek byly pro experiment vybrány lepenky Prolux, AlphaCell a KLUG. Na základě odborné literatury bylo vybráno celkem šest aditivních anorganických, organických a směsných retardérů hoření. Zvoleny byly dva způsoby jejich aplikace. Efektivita ošetření byla studována pomocí zkoušky plamenem o výkonu 50 W při vodorovné poloze vzorku před umělým stárnutím (90 dní; teplota: 60 °C; RV: 80 %) a po něm. Zjišťován byl vliv retardérů hoření na vlastnosti lepenek po nanesení a po expozici podmínkám umělého stárnutí. Pomocí GC-MS byla provedena analýza VOC uvolněných z neošetřených vzorků lepenky Prolux a ze vzorků těže lepenky obsahujících dva vybrané retardéry hoření. Podle výsledků umělého stárnutí lze usuzovat na časově omezenou účinnost ošetření. Jako nejefektivnější z testovaných retardérů hoření byly vyhodnoceny směsi s obsahem bóru.

Klíčová slova: Archivní, lepenka, obal, aditivní, retardér, hoření

Abstract: In libraries, archives and museums, precious books and archival documents are often protected by cardboard enclosures, but obviously such enclosures are highly susceptible to fire. The aim of this study is to determine whether the cardboards used in these enclosures can be treated effectively with fire retardants during manufacturing without harming the material's properties. Prolux, AlphaCell and KLUG cardboards were selected from six tested types of archival cardboard. Based on the literature, seven additive inorganic, organic and mixed flame retardants were selected. Two ways of their application have been chosen. The effectiveness of the treatment was studied by a 50W horizontal test before and after artificial ageing (90 days; temperature: 60 °C; RH: 80 %). The effect of flame retardants on the properties of the cardboards after application and exposure to artificial aging was determined. GC-MS performed VOC analysis from untreated Prolux cardboard and from samples of the same cardboard containing two selected flame retardants. According to results of artificial ageing, a time limited effectiveness can be assumed. The most effective fire retardants were boron containing mixtures.

Keywords: Archival, cardboard, envelope, aditive, flame, retardant

1. Úvod

Kombinace náhlého vzniku, destruktivního potenciálu, rozsahu působení a rychlosti šíření požáru představuje významné nebezpečí zejména v prostorech naplněných hořlavými materiály, jakými jsou knihy a archivní dokumenty. Spálené artefakty jsou nenávratně ztraceny, zatímco částečně poškozené čeká náročný a velmi nákladný konzervátorský-restaurátorský zásah. Aby se minimalizovaly ztráty a poškození, mnoho institucí vybavilo své depozitáře automatickým hasicím systémem. Pokud takové opatření chybí, závisí záchrana knih a archivních dokumentů na včasném zásahu hasičů, přičemž dočasně pomáhají artefakty chránit lepenkové obaly.

Hořlavost celulózových či lignocelulózových materiálů jako je papír či lepenka může být snížena ošetřením retardéry hoření. Existují dva hlavní způsoby začlenění retardéry hoření do nearchivního papíru či lepenky. Jedním je chemická modifikace vláken, ovšem běžnější je aplikace látky/směsi ponorem, postřikem, nátěrem nebo smísením s papírenskou suspenzí či klíždlem [Sutker, 2000; Netopilová, 2004].

2. Experimentální část

Pro experiment byly získány vzorky sedmi archivních lepenek:

- Laurent (1,4 mm, výrobce: EMBA, s.r.o.),
- Prolux (1,3 mm, výrobce: EMBA, s.r.o.),
- Alkalická lepenka AlphaCell (natural, 2,0 mm, prodávající: Ceiba, s. r. o.),
- Archivní alkalická lepenka Box Board, (1,5 mm, prodávající: Ceiba, s. r. o.),
- KLUG – E-flute (světle šedá / bílá, 1,6 mm, prodávající: Ceiba, s. r. o.),
- Lepenka Národní knihovna ČR (0,6 mm; 1,0 mm; 1,2 mm) výrobce: Severočeská papírna – Novosedlice),
- Lepenka Boxboard Národní knihovna ČR (1 mm, výrobce: EMBA, s.r.o.).

Lepenky byly charakterizovány z hlediska pevnosti v tahu v podélném směru výroby, hodnoty pH studeného vodného výluhu, přítomnosti dřevoviny a lineární rychlosti hoření. Pro další testování byly zvoleny lepenky Prolux, AlphaCell a vlnitá lepenka KLUG.

Na základě odborné literatury bylo vybráno celkem šest aditivních retardérů hoření, které se převedly do roztoků: 5 % vodný roztok $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 5 % vodný roztok Na_2SiO_3 , 5 % etanolový roztok 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxidu, směs č. 1 (pentaerythritol, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, močovina, Ajatin (10%), destilovaná voda; hm. díly – 1:1:1:2:40), směs č. 2 (směs 5 % roztoků: H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , močovina; hm. díly – 3:7:4:2) a směs č. 3 (5 % roztok $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ v nasyc. roztoku H_3BO_3). Počáteční koncentrace křemičitanu sodného nebyla přesně známa, a tudíž koncentrace připraveného roztoku byla pouze přibližná. Příprava vycházela z údajů, podle nichž má sodné vodní sklo o hustotě 36 – 38 °Bé obsah sušiny 32,4 – 36,0 % [Vodní sklo sodné].

Retardéry hoření byly nanášeny pěnovými válečky na jednu stranu lepenky, a to šesti tahy (tři tahy od jedné hrany a tři tahy v opačném směru) a čtyřmi tahy ve směru

kolmém vzhledem k předchozímu. Pro zmenšení tvarové deformace vzorků lepenek po nátěru byly ještě vlhké vzorky proloženy netkanou textilií, filtračním papírem a mírně zalisovány pomocí knihařského lisu. Filtrační papír byl několikrát vyměněn. Po vysušení se proces jedenkrát zopakoval na téže straně lepenky.

Papír Whatman byl ošetřen retardéry hoření ponorem vzorků do roztoku na dobu 30 s. Za pomoci lisu byly připraveny sady vzorků lepenek spojených adhezivem Tylóza MH6000 s ošetřenými a neošetřenými papíry Whatman. Vzorky zhotovené tímto způsobem byly testovány pouze z hlediska účinnosti ošetření. Dále byly testovány vzorky samotného papíru Whatman.

2.1. Použité metody

2.1.1. Pevnost v tahu v podélném směru výroby

Tahovou zkouškou byla stanovena maximální hodnota síly působící na vzorek do okamžiku přetržení. Pro stanovení pevnosti v tahu byla použita norma ČSN EN ISO 1924-2 [ČSN EN ISO 1924-2, 2009]. Z neošetřených lepenek i vzorků po nátěrech roztoky retardérů hoření, a to uměle stárnutých i nestárnutých, bylo v podélném směru výroby připraveno 10 proužků. Měřením předcházela kondicionace vzorků lepenek po dobu 48 h při teplotě (23 ± 2) °C v exsikátoru nad nasyceným roztokem hexahydrátu dusičnanu hořečnatého, který udržoval relativní vlhkost v mezích (50 ± 10) %. K měření maximálního zatížení vzorků byl použit univerzální zkušební přístroj Instron 3365 (USA) – rozsah do 5 000 N, čelisti klínové samosvorné, nastavená rychlost posunu: $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ – a software Instron Bluehill 2. Změřena byla též tloušťka vzorků, která se následně použila k přepočtu na pevnost.

Výsledky měření byly statisticky zpracovány a interval spolehlivosti průměru byl vypočten při hladině významnosti $\alpha = 0,05$, pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Grubbsův test.

2.1.2. Měření hodnoty pH studeného vodného výluhu

Stanovení hodnoty pH studených výluhů lepenek bylo provedeno podle normy ISO 6588-1 [ISO 6588-1, 2012] u vzorků neošetřených a ošetřených roztoky retardérů hoření. Testovány byly vzorky nestárnuté i uměle stárnuté. K měření hodnoty pH výluhu byl použit přístroj WTW inoLab pH 7310 s kombinovanou skleněnou elektrodou.

2.1.3. Změna barevnosti

Parametry barvového prostoru CIE $L^*a^*b^*$ byly měřeny UV-VIS spektrofotometrem Mercury 2000 (USA) za využití programu Datacolor TOOLS. Na vzorku lepenky bylo vyznačeno pět míst pro měření barevnosti před nanesením retardéru hoření, po jeho aplikaci a po umělém stárnutí.

2.1.4. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné poloze vzorku

Chování vzorků při hoření bylo sledováno postupem popsáním v normě ČSN EN 60695-11-10 [ČSN EN 60695-11-10, 2014]. Měřením předcházelo kondicionování vzorků lepenek po dobu 48 h při teplotě (23 ± 2) °C v exsíkátoru nad nasyceným roztokem hexahydrátu dusičnanu hořečnatého, který udržoval relativní vlhkost v mezích (50 ± 10) %. Ke zkoušce plamenem bylo použito testovací zařízení pro testy UL 94 (Noselab Ats s.r.l., Itálie) o vnitřním objemu 1 m³. Plamen Bunsenova kahanu byl kalibrován na výkon 50 W. Spalován byl zemní plyn: průtok 240 cm³·min⁻¹, tlak 90 mm vodního sloupce (883 Pa).

2.1.5. Analýza VOC

Pomocí GC-MS byla provedena analýza VOC uvolněných z neošetřených vzorků lepenky Prolux a ze vzorků těže lepenky obsahujících křemičitan sodný a směs č. 3. 2 g lepenky byly uzavřeny do krimpovacích vialek o objemu 20 ml. Vialky byly zahřívány v sušárně na teplotu 60 °C po dobu 9 dnů. VOC byly následně sorbovány na mikroextrakční vlákno Carboxen/PDMS (85 μm, Supelco, USA) za teploty 50 °C po dobu 30 min. Analýza byla provedena pomocí plynového chromatografu Trace GC Ultra (Thermo Scientific, USA) a hmotnostního spektrometru ISQ (Thermo Scientific, USA). Chromatograf byl vybaven kolonou DB-5MS UI, 60 m x 0,32 mm x 1,0 μm (J&W – Agilent, Agilent Technologies). Byl použit program 40 °C, 5 min; 15 °C/min na 290 °C, 5 min. Průtok helia kolonou byl konstantní, a to 1,5 ml/min. Použit byl dělič toku (1:10) a teplota nástřikového členu byla 230 °C. Pro měření hmotnostních spekter byla použita elektronová ionizace při 70 eV. Skenovací rozsah zaznamenával hmotnostní spektrum o m/z 29 – 450 při 5 skenech za sekundu. Píky byly identifikovány na základě srovnání s databází MS spekter NIST 14. Měření bylo provedeno třikrát.

2.1.6 Umělé stárnutí

Vzorky lepenek byly vystaveny umělému stárnutí v klimatické komoře při teplotě 60 °C za 80% relativní vlhkostí vzduchu po dobu 90 dnů. Zvolena byla relativně nízká teplota s ohledem na možný rozklad některých vzorků retardérů hoření při vyšších teplotách. Vzorky papíru Whatman s retardéry hoření i bez nich byly vystaveny umělému stárnutí v sušárně nastavené na teplotu 60 °C po dobu 12 dnů.

2.2. Výsledky

Výběr archivních lepenek k ošetření retardéry hoření

Hodnoty pH studených vodných výluhů všech archivních lepenek náležely do alkalické oblasti pH.

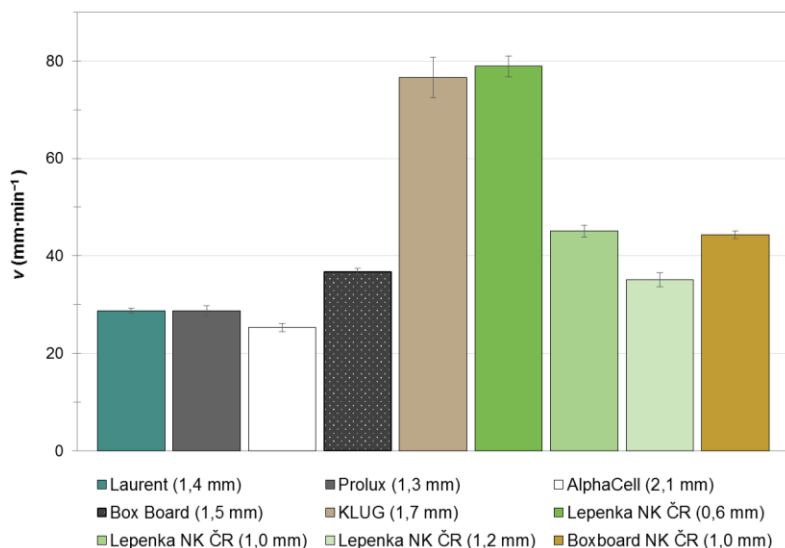
Prostřednictvím roztoku floroglucinolu (1 g, 50 ml etanolu, 25 ml konc. HCl) nebyla dokázána přítomnost významnějšího množství dřevoviny ve vzorcích lepenek.

Nejmenší hodnota pevnosti v tahu v podélném směru výroby byla zjištěna u vlnité lepenky KLUG a nejvyšší pevnosti dosáhla tuhá lepenka Boxboard NK ČR, viz *Tab. 1*.

Tab. 1: Pevnost v tahu vzorků archivních lepenek.

Lepenka	Pevnost v tahu (MPa)
Laurent	28,36 ±0,47
Prolux	39,42 ±0,75
AlphaCell	19,13 ±0,21
Box Board	23,52 ±0,28
KLUG	22,20 ±0,78
Lepenka NK ČR (1,2 mm)	33,07 ±0,28
Lepenka Boxboard NK ČR	43,64 ±0,35

Na lineární rychlost hoření měla největší vliv kombinace tloušťky vzorku s jeho hutností. Hořlavost vlnité lepenky o tloušťce 1,7 mm byla srovnatelná s hořlavostí 0,6 mm tuhé lepenky (Obr. 1). Kromě lepenky KLUG a NK ČR (0,6 mm) lze všem vzorkům přiřadit nejnižší stupeň hořlavosti HB. Lineární rychlost hoření lepenek KLUG a NK ČR (0,6 mm) přesahuje rozmezí normou uváděných kategorií.



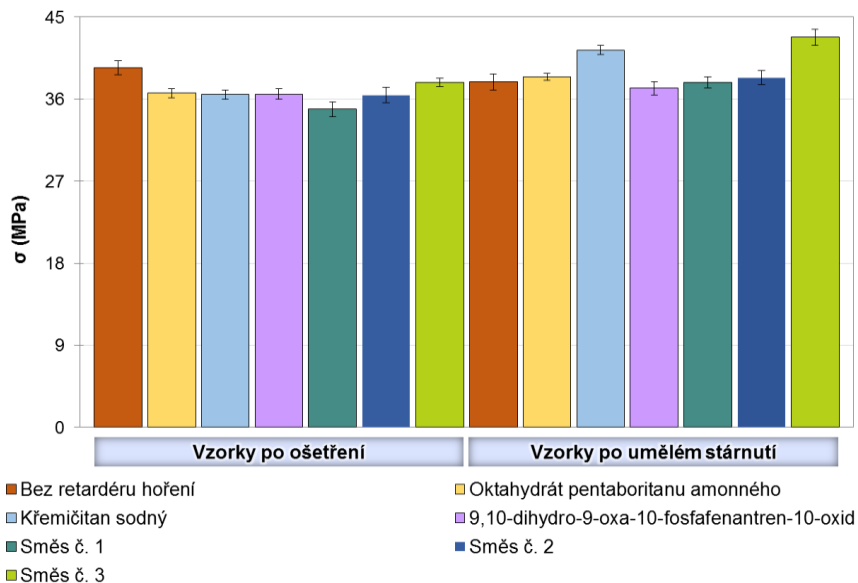
Obr. 1: Lineární rychlost hoření archivních lepenek.

Pro experimentální ošetření retardéry hoření byly vybrány lepenky KLUG (hořlavost), Prolux (rozšířenost) a AlphaCell (multifunkčnost a otevřenější struktura). Vlnitou

lepenku KLUG bylo možné díky hydrofobní úpravě povrchu ošetřovat pouze z vnitřní strany.

2.2.1. Pevnost v tahu v podélném směru výroby

Po ošetření vzorků lepenek Prolux, KLUG a Alpacel roztoky retardérů hoření byl zjištěn mírný pokles pevnosti v tahu, viz lepenka Prolux na Obr. 2. Změny pevnosti vzorků lepenek byly však relativně malé a výkyvy mohou být způsobeny nehomogenitou vzorků či nátěrů. Po umělém stárnutí nedošlo u neošetřených lepenek k výrazným změnám pevnosti, z čehož lze usuzovat, že doba vystavení podmínkám umělého stárnutí byla pro ovlivnění této vlastnosti příliš krátká.



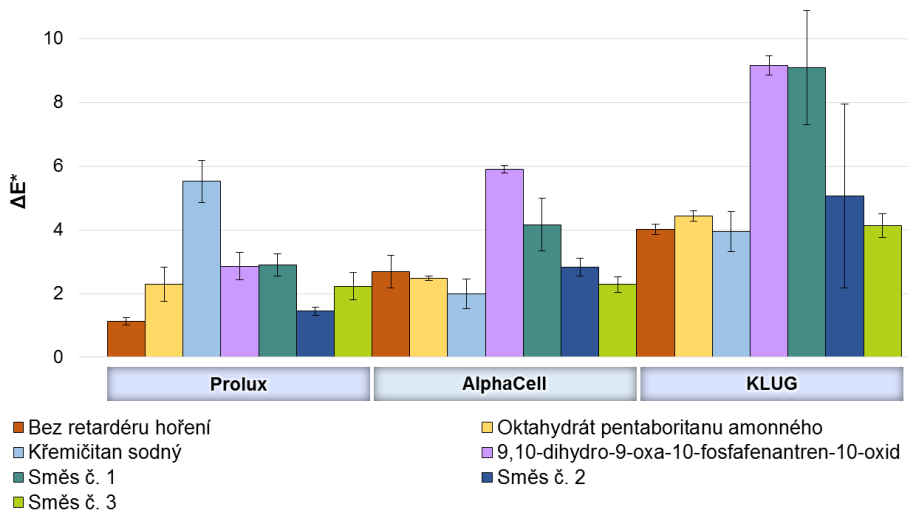
Obr. 2: Pevnost v tahu vzorku lepenky Prolux po ošetření retardéry hoření.

2.2.2. Měření hodnoty pH studeného vodného výluhu

Hodnotu pH studeného vodného výluhu lepenky KLUG (9,15) a AlphaCell (8,66) nejvíce snižovala směs č. 1 a 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxid, ovšem všechny naměřené hodnoty zůstaly v alkalické oblasti. Ostatní retardéry hoření měly na hodnoty pH výluhu obou lepenek relativně malý vliv. V případě lepenky Prolux (8,05) oba výše zmíněné retardéry hoření hodnotu pH příliš neovlivnily, ostatní retardéry ovšem hodnotu pH zvyšovaly až na 9,33 (Na_2SiO_3).

2.2.3. Změna barevnosti

Umělé stárnutí vedlo k výraznému barevnému rozdílu u lepenky KLUG po ošetření 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxidem a směsí č. 1 (Obr. 3). Největší podíl na změně barevnosti má žloutnutí s výjimkou lepenky Prolux ošetřené Na_2SiO_3 , kde se nejvíce projeví ztmavnutí.



Obr. 3: Celková barevná diference lepenek s retardéry hoření po umělém stárnutí.

2.2.5. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné poloze vzorku

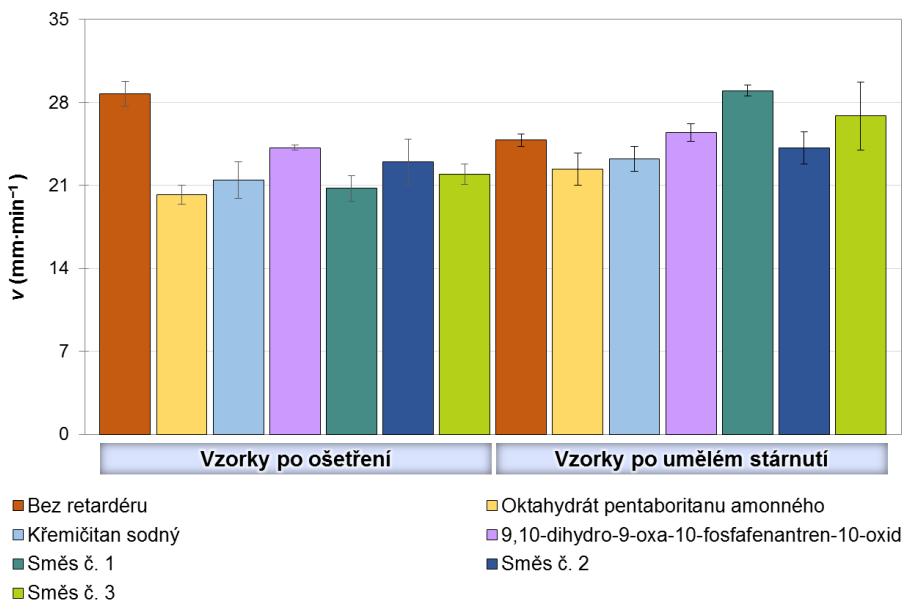
Po zapálení papíru Whatman bylo pozorováno samovolné zhasnutí plamene u vzorků ošetřených všemi testovanými sloučeninami kromě $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxidu. Účinnost ošetření klesala v řadě: směs č. 3, směs č. 2, směs č. 1, Na_2SiO_3 , $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxid. Aplikace roztoku poslední sloučeniny rychlost hoření zvýšila, což mohlo být způsobeno zbytkovým obsahem etanolu. Lineární rychlost hoření vzorků po vystavení podmínkám umělého stárnutí ($60\text{ }^\circ\text{C}$, 12 dnů) je zaznamenána v Tab. 2. Výsledky odpovídají předešlým zjištěním, a to včetně samovolného zhasnutí plamene. 5% etanolový roztok 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxidu po umělém stárnutí hořlavost papíru stále zvyšoval.

Retardéry hoření aplikované přímo na lepenku ve většině případů mírně snižovaly lineární rychlosti hoření. Po umělém stárnutí se střední hodnoty lineárních rychlostí hoření pohybovaly kolem hodnoty získané po umělém stárnutí neošetřených vzorků (Obr. 4). U lepenek spojených s papírem Whatman byl účinek patrně mírně zesílen o přidanou tloušťku materiálu. Při porovnání uměle stárnutých ošetřených vzorků připravených nátěrem a vrstvením vykazovaly lepenky s papírem Whatman nepatrně

nižší hořlavost. Změny vlastností vzorků by byly pravděpodobně lépe patrné po prodloužení doby umělého stárnutí či modifikaci jeho podmínek. Při daných metodách aplikace na vzorky lepenek nebyl žádný z testovaných retardérů hoření schopen výrazně zlepšit odolnost lepenek vůči ohni.

Tab. 2: Lineární rychlost hoření papíru Whatman po umělém stárnutí

Retardér hoření	Lineární rychlost hoření (mm.min ⁻¹)
žádný	319
NH ₄ B ₅ O ₈ ·8H ₂ O	220
Na ₂ SiO ₃	174
9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxid	358
směs č. 1	139
směs č. 2	0
směs č. 3	0



Obr. 4: Lineární rychlost hoření lepenky Prolux s retardéry hoření.

2.2.6 Analýza VOC

Lepenka Prolux obsahující směs č. 3 uvolňovala v porovnání s neošetřeným vzorkem vyšší množství kyseliny octové a propanové. Mezi VOC uvolněnými z lepenky ošetřené Na_2SiO_3 byl nově obsažen 3 – pentanon. Dále byl zaznamenán nárůst obsahu 1 – butanolu, 2 – butanonu a 2 – pentanonu. Zvýšení tvorby kyseliny octové či propanové nebylo zaznamenáno, viz *Tab. 3*.

Tab. 3: Detekované VOC uvolněné z lepenky Prolux při umělém stárnutí.

Sloučenina	Bez retardéru hoření	Směs č. 3	Na_2SiO_3
acetaldehyd	ano	ano	ano
etanol	ano	ano	ano
aceton	ano	ano	ano
furan	ano	ano	ne
metakrolein	ano	ano	ne
kyselina octová	ne	ano	ne
2-butanon	ano	ano	ano
2-metylfuran	ano	ano	ano
1-butanol	ne	ne	ano
benzen	ano	ano	ano
kyselina propanová	ne	ano	ne
2-pentanon	ne	ne	ano
3-pentanon	ne	ne	ano
toluen	ano	ano	ano
hexanal	ano	ano	ano
2-butylokrolein	ano	ano	ano
styren	ano	ano	ano

3. Závěr

Z výsledku experimentu vyplývá, že testované retardéry hoření nabývají požadované účinnosti až při vysokém obsahu v materiálu. Jako nejefektivnější z testovaných retardérů hoření byly vyhodnoceny směsi kyseliny borité s boraxem. U jimi ošetřeného papíru Whatman bylo ve všech případech pozorováno brzké samovolné zhášení plamene. Podle výsledků analýzy VOC uvolněných z lepenek lze však očekávat, že vlivem přítomnosti tohoto retardéru hoření může docházet k intenzivnější tvorbě organických kyselin. Dále lze na základě výsledků umělého stárnutí usuzovat na možné

snížení účinnosti retardérů hoření vlivem stárnutí přirozeného. O použití testovaných retardérů hoření by proto bylo možno uvažovat spíše pro účely krátkodobé ochrany předmětů.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2017). Děkujeme Bc. Prchalové za měření hodnot pH studeného vodného výluhu lepenek.

4. Literatura

1. SUTKER, B. J., 2000. Flame Retardants. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, vol. 15, p. 53 – 71. [cited 26 November 2015]. Available from: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a11_123/abstract. ISBN 9783527306732.
2. NETOPILOVÁ, M., 2004. Materiály: Stavební materiály [online]. 1st ed. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě, 2004 [cited 21 Nov 2015]. Available from: <https://www.fbi.vsb.cz/export/sites/fbi/030/.content/syscs/resource/PDF/StavebniMaterialy.pdf>. ISBN 80-86634-27-2.
3. Vodní sklo sodné. Vodní sklo. <http://www.vodnisklo.cz/data/pdf/pl/20110505093543.pdf> (accessed March 17, 2015).
4. ČSN EN ISO 1924-2. Papír a lepenka – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Metoda s konstantní rychlostí prodlužování (20 mm/min). Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
5. ISO 6588-1: 2012. Paper, boards and pulps – Determination of pH of aqueous extracts – Part 1: Cold extraction. International Organization for Standardization, 2012.
6. ČSN EN 60695-11-10. Zkoušení požárního nebezpečí – Část 11 – 10: Zkoušky plamenem – Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014. 36 p.

Vyhodnotenie reštaurátorského výskumu súboru archeologických textílií z Baziliky Sv. Egídia v Bardejove Conservation Research Evaluation of a Archaeological Textiles Collection from the St. Egidius Basilica in Bardejov

Ingrid Ondrejčíková Soboslayová¹, Zuzana Machatová¹, Dušana Ondreková¹,
Jana Želinská², Domenico Pangallo³, Zuzana Kisová³

¹Ateliér reštaurovania textilu, Katedra reštaurovania, Vysoká škola výtvarných umení,
Hviezdoslavovo námestie 18, 814 37 Bratislava,
ondrejickova.ingrid@gmail.com, zuzana.machatova@protonmail.com,
dusana.ondrekova@gmail.com

²Chemicko-technologické oddelenie, Pamiatkový úrad Slovenskej republiky, Cesta na
Červený most 6, 814 06 Bratislava,
jana.zelinska@pamiatky.gov.sk,

³Ústav molekulárnej biológie SAV, Dúbravská cesta 5777/21, 845 51 Karlova Ves,
domenico.pangallo@savba.com, kis.zuzi@gmail.com

Abstrakt: V rokoch 2008 – 2009 bol v Bazilike Sv. Egídia v Bardejove realizovaný archeologický výskum, ktorý súvisel s obnovou jej interiéru. Počas výskumu boli odhalené tri hroby zo 17. storočia, v ktorých sa zachovala na textil bohatá hrobová výbava obsahujúca ženský odev. V príspevku je popísaný postup a výsledky reštaurátorského výskumu hrobu s označením 6/2008. Hrob obsahoval fragmenty troch častí ženského odevu: živôtika, sukne a čelenky. Súčasťou týchto textílií sú paličkované čipky zhotovené z kovových nití a hodváb.

Kľúčové slová: archeologický nález, textílie, hrobový nález odevu, paličkovaná čipka, kovové nite, hodváb

Abstract: In St. Egidius Basilica in Bardejov an archaeological research, related to the conservation of its interior, was carried out in 2008 – 2009. During the research, three tombs from the 17th century were revealed, in which an opulent burial textile accessories were preserved, containing a women's clothing. In my report I am describing the process and the results of a conservation research of a tomb marked as 6/2008. This grave contained fragments of three parts of a woman's clothing:

bodice, skirt and head – band. These fabrics include bobbin lace made of metal threads and silk.

Keywords: *archaeological finding, textiles, clothing discovery, bobbin lace, metal threads, silk*

1. Úvod

Súbor skúmaných textílií pochádza z baziliky Svätého Egídia, ktorá sa nachádza v severnej časti historického jadra mesta Bardejov, v kontakte s mestským opevnením. Na prelome rokov 2008 a 2009 sa tu v spojitosti s obnovou interiéru baziliky robil archeologický výskum, ktorý mal niekoľko fáz. Počas sondážneho výskumu bola odhalená stredná vrstva sondy I/2008 v ktorej sa nachádzali hroby pochádzajúce z novoveku, datované do obdobia 17. storočia. Sonda bola kopaná do úrovne sterilného hnedožltého piesčitého podlažia, ktoré je charakteristické pre historické jadro mesta Bardejov. Zachytené bolo od hĺbky cca 225 cm. V tejto vrstve boli odhalené 3 hroby s označením 3/2008, 6/2008 a 60/2009, ktorých súčasťou boli fragmenty odevov.



Obr. 1: a) predná strana živôtika, b) paličkovaná čipka a prámik zo sukne.
Foto: I. Ondrejčková Soboslayová.

Predmetom príspevku je nález z hrobu 6/2008. Kostrové pozostatky sa v tomto hrobe nedochovali, pretože kosti boli odvápnené. Zachovali sa len zuby. Veľkosť rak-

vy a pozostatkov textílií naznačuje, že išlo o hrob osoby ženského pohlavia nedospelého veku. Z jej pohrebneho odevu sa zachovala časť živôtika, čipka a prámik zo sukne a čelenka, ktorej súčasťou bola aj medená ihlica. V oblasti krku bol nájdený prázdny sklenený medailón. Zosnulá mala v rukách ruženec zo sklenených korálikov tyrkysovej farby. Textilie boli po sanácii zbavené hrubých nečistôt a uložené v depozíte Krajského pamiatkového úradu v Prešove. V roku 2017 boli hrobové textílie, ktorých súčasťou sú aj paličkované čipky, prevezené do Ateliéru reštaurovania textilu Vysokiej školy výtvarných umení, a stali sa predmetom môjho odborného záujmu v rámci doktorandského štúdia.

2. Živôtik, sukňa, čelenka

Nález obsahuje fragmenty živôtika: predná časť je zachovaná vo veľmi dobrom stave (Obr. 1a), zadná časť v kúskoch. Živôtik bol ušitý z dvoch druhov tkanín rozličnej hrúbky. Na prednej časti sú dva pásy paličkovaných čipiek z kovových nití, ktoré vedú od ramienok živôtika k jeho spodnej časti. V poškodenom stave dochované kovové zapínanie slúžilo na zachytenie stuhy. Obsahuje aj kovové nite, no je však krehká. Zo zadnej časti živôtika je dochovaných niekoľko fragmentov hrubšej tkaniny, kostice a rovnaká paličkovaná čipka z kovových nití ako na prednej časti.

Súčasťou nálezu je aj paličkovaná čipka z kovových nití a prámik utkaný zo strieborných a kovových nití a hodvábu. Boli súčasťou sukne, ktorá sa však nezachovala (Obr. 1b). V náleze je aj čelenka (Obr. 2), na ktorej sa zachovali buliony z kovového drôtika, koráliky, stuhy, zvyšky rastlinnej výzdoby a dva typy paličkovanej čipky. Jedným je čipka z kovových nití a druhým čipka z tenkých nití hnedej farby.



Obr. 2: a) čelenka, b) čelenka. Foto: I. Ondrejčíková Soboslayová.

3. Analýza vzoriek vlákien

Výskum vlákien pomocou optického mikroskopu bol realizovaný na Katedre reštaurovania VŠVU. Vzorky boli fotografované pri prechádzajúcom, polarizovanom a odrazenom svetle (halogénový zdroj 12 V, 100W; ďalej Vis) pomocou mikroskopu Nikon Labophot-2 POL. pri zväčšení 100x fotoaparátom Canon 1000D Digital Camera

C 8.1V. Z každej odobratej vzorky boli pripravené tri druhy preparátov: v destilovanej vode, v Graffovom roztoku C a v Herzbergovom roztoku. Z nálezu bolo celkovo odobratých 38 vzoriek vlákien, ktoré boli skúmané optickým mikroskopom.

3.1. Živôtik

Zo živôtika bolo odobratých 16 vzoriek. Najviac zastúpeným vláknom je hodváb, ktorý sa nachádza v 7 vzorkách. Tkanina, z ktorej bol zhotovený živôtik má osnovu aj útok z hodvábu. Osnovu a útok tenkej tkaniny vo vnútri tvorí hodvábné vlákno. Hodváb sa nachádza aj v stuhe, ktorá slúžila na stiahnutie prednej časti živôtika. Kostice tvoriace výstuž živôtika boli upevnené z jeho vnútornej strany. Sú z lisovaného konštruktívneho vlásia. Vo vzorkách tkaných textílií, ktorými boli kostice pripevnené k vnútornej strane živôtika, boli identifikované ľan a vlna.

3.2. Sukňa

Zo sukne sa zachovala len paličkovaná čipka a prámik zhotovené z kovových nití. Údaje o materiáli jednotlivých vrstiev sukne a jej výzdoby poskytli zvyšky vlákien nájdené medzi kovovými niťami v paličkovanej čipke. Boli z nej odobraté dve vzorky. V jednej bol identifikovaný hodváb a vlna, v druhej ľan, hodváb a vlna.

3.3. Čelenka

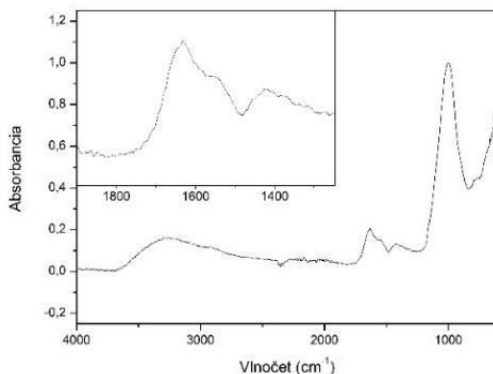
Čelenka sa skladá z dvoch častí, tak ako bola odkrytá a uložená v depozite PÚ Prešov. V oblasti hlavy bola nájdená pri archeologickom výskume aj medená spona. Z nej pochádza medená korózia, ktorá sa nachádza aj na samotnej čelenke a jej jednotlivých častiach. Devätnásť vzoriek, ktoré boli odobraté, je v značnej miere poznačených touto koróziou. Na čelenke sú aj vlasy a malé úlomky kostí zosnulej, ktoré boli identifikované aj v skúmaných vzorkách. Z ich analýzy vyplýva, že tenká tkanina, ktorá bola použitá ako podklad pod korálkami, i pletené tenšie stuhy boli z hodvábnych nití. Paličkovaná čipka je vyhotovená z hodvábnych nití dvojakej hrúbky. Ďalším identifikovaným materiálom je ľan. Bol použitý na upletenie hrubších stúh, ktoré mali nosnú funkciu. Boli na nich pripevnené ostatné časti čelenky. Rastlinná výzdoba nebola bližšie špecifikovaná. Vieme len, že ide o drevinu.

4. FTIR spektroskopia

Predmetom prieskumu boli vybrané vzorky materiálov zo živôtika, čelenky a sukne. Odobraté vzorky boli merané bez ďalšej úpravy na FTIR spektrometri Excalibur Series Digilab s ATR nástavcom, na Oddelení polygrafie a aplikovanej fotochémie FCHPT STU v Bratislave. Spektrá boli normalizované tak, aby absorbanca dosahovala hodnoty z intervalu [0,1]. S ohľadom na charakter študovaného materiálu a možnosť vzájomnej kontaminácie vzoriek uložených v spoločných krabiciach je podstatné závery považovať za orientačné.

4.1. Živôtik

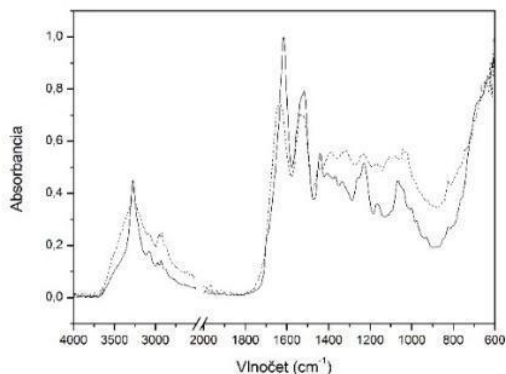
Spektrá vzorky zo živôtika – predný diel, osnova a útok zadnej strany, tenká textília a stuha – osnova i útok sú charakteristické pre hodváb. Sú to najmä $\nu(\text{NH})$ pri 3274 cm^{-1} , pás amid I – $\nu(\text{C}=\text{O})$ β -štruktúry pri 1618 cm^{-1} , amid II pri 1547 cm^{-1} , pri 1437 cm^{-1} zodpovedajúci $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ β -štruktúry polyalanín-glycínovým segmentom [1] a amid III pri 1237 cm^{-1} (β -štruktúra). Vzorka zo živôtiku, prednej časti (výstuha) má spektrum charakteristické pre celulózu, čo je opäť v dobrej korelácii so závermi optickej mikroskopie. Spektrum vzorky spojovacieho lemu, prednej a zadnej strany obsahuje mimo pásov charakteristických pre celulózu pásy asymetrických a symetrických vibrácií $\nu(\text{COO})$ pri $1631, 1545, 1421$, a pás skeletálnych vibrácií polysacharidového reťazca [9] pri 1000 cm^{-1} . Predpokladáme, že prítomnosť týchto pásov môže poukazovať na prítomnosť heteropolysacharidu – rastlinnej gumy.



Obr. 3: FTIR spektrum vzorky predného dielu živôtika – spojovacieho lemu.

Spektrum vzorky zo spojovacieho lemu zadného dielu živôtika obsahuje okrem pásov potvrdzujúcich prítomnosť vlny identifikovanej optickou mikroskopiou rovnako pásy poukazujúce na prítomnosť polysacharidov, resp. heteropolysacharidov (Obr. 3), na základe infračervenej spektroskopie nie je však možné látku presne identifikovať. Predpokladáme, že tieto zložky mohli mať apretačnú funkciu.

Hlavná textília živôtika, ako aj tenká textília vykazujú v FTIR spektrách pásy charakteristické pre hodváb (Obr. 4), spektrum vzoriek kostice je charakteristické pre bielkoviny, optická mikroskopia preukázala využitie konského vlasu. V druhej vzorke z kostice boli identifikované aj rastlinné vlákna, stupeň degradácie však neumožnil bližšiu špecifikáciu na základe morfológie. FTIR spektrum vzoriek paličkovanej čipky živôtika – vodiaca, i obtáčajúca niť, ako aj hrubá niť vykazujú pásy charakteristické pre hodváb, ako aj pásy súvisiace s prítomnosťou hydroxyapatitu ($\nu(\text{OH})$ pri 3450 cm^{-1} a $\nu(\text{P-O})$ pri $1031, 1070$ a 601 cm^{-1}) z kosti lebky.



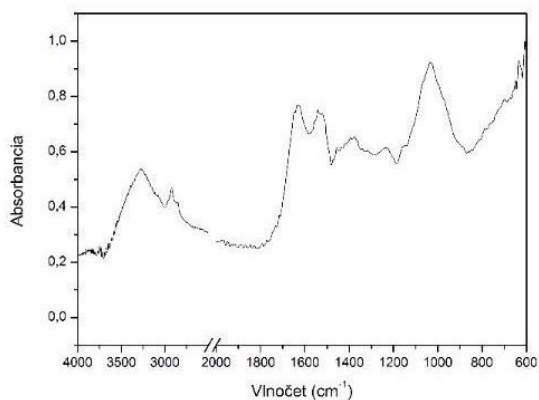
Obr. 4: FTIR spektrum hlavnej textílie živôtika (plná čiara) a spektrum vzorky kostice (prerušovaná čiara).

4.2. Sukňa

FTIR spektroskopia preukázala, že vzorka odobratá zo sukne obsahuje hodváb.

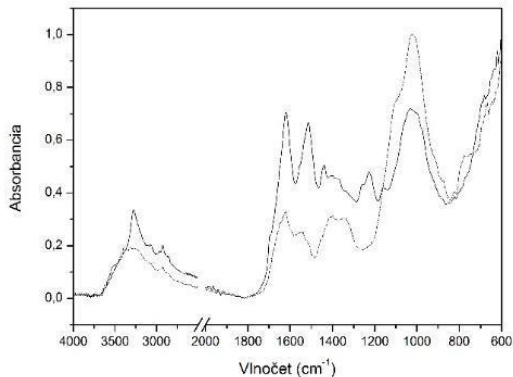
4.3. Čelenka

Na vzorkách z čelenky – tenká čipka, hrubšia stredná časť, podšívka, stuha a textília pod stuhou a stuha pod korálkami bol optickou mikroskopiou i FTIR spektroskopiou identifikovaný hodváb, v spektrách sa však opäť preukázala prítomnosť polysacharidov (pás $\nu(\text{OH})$ pri 3485 cm^{-1} , pásy $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$ a $\nu(\text{C-H})$ pri 1033 cm^{-1} , pásy $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ 1160 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ pri 1315 cm^{-1} (Obr. 5).



Obr. 5: FTIR spektrum vzorky čipky z čelenky.

Stuha pod korálkami (výstuž) bola vytvorená z ľanových vlákien. FTIR spektroskopia preukázala navyše prítomnosť bielkovín. Paličková čipka čepca bola vytvorená z hodvábných vlákien, v infračervených spektrách boli navyše identifikované pásy poukazujúce na prítomnosť polysacharidov, pravdepodobne škrobu. Podobný nález evidujeme aj u hnedej a svetlej látky na čipke, kde sa navyše nachádzajú aj pásy $\nu(\text{OH})$ pri 3529, 3394 a $\nu(\text{P-O})$ pri 1036, 1075 a 601 cm^{-1} , ktoré poukazujú na prítomnosť zvyškov kostí (Obr. 6). Podklad pod kovovou čipkou bol rovnako vytvorený z hodvábných vlákien.

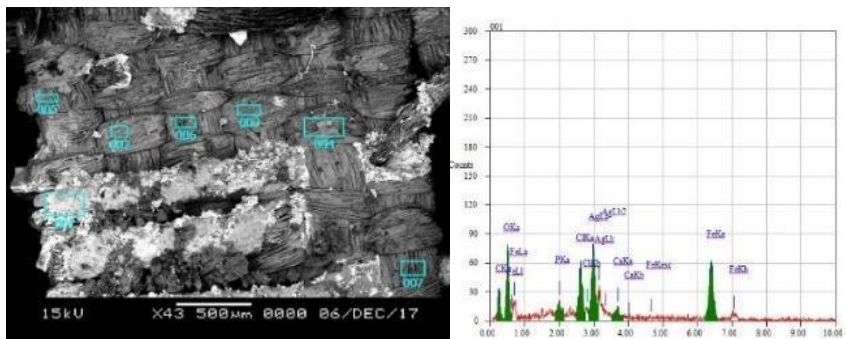


Obr. 6: FTIR spektrum paličkovej čipky čepca (plná čiara) a hnedej látky na čipke (prerušovaná čiara).

5. Analýza vzoriek kovových vlákien a kovových častí

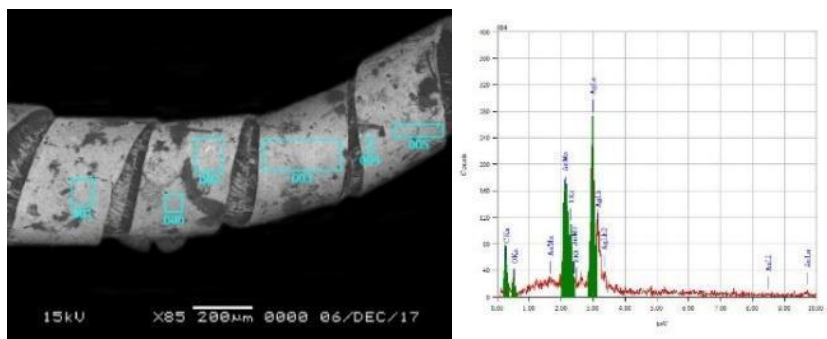
5.1. Skenovacia elektrónová mikroskopia s energo-disperznou spektrometriou (SEM-EDS)

Analýza dvanástich vzoriek kovových vlákien a kovových častí bola realizovaná v Chemicko-technologickom oddelení Pamiatkového úradu SR v Bratislave. Kovové nite a kovové časti boli upevnené na uhlíkovú pásku a analyzované metódou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) s energo-disperznou spektrometriou (EDS). Na základe tejto tzv. SEM-EDS analýzy bolo stanovené kvantitatívne a kvalitatívne zastúpenie kovov v zliatine. Pri každej vzorke sú znázornené miesta a podmienky meraní. Fotografie jednotlivých vzoriek boli uskutočnené skenovacím elektrónovým mikroskopom JEOL JSM-6060LA s energo-disperzným spektrometrickým analyzátorom EX-23000BU. Podmienky merania boli: tlak 15 Pa, urýchľovacie napätie 15 kV, pracovná vzdialenosť 10 mm, BEI-compo.

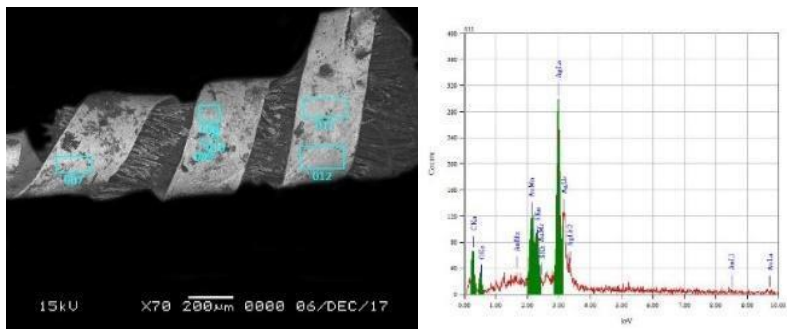


Obr. 7: Živôtik – stuha (osnova a útok), graf: vzorka obsahuje 42 % železa (Fe) a 25 % striebra (Ag) a prímes fosforu (P), chlôru (Cl) a vápnika (Ca).
Foto: J. Želinská.

SEM-EDS analýzou bola vo vzorkách z paličkovanej čipky (tenká vodiaca niť – vzorka č. 1/13877) a hrubá niť (vz. č. 2/13878) dokázaná prítomnosť zmesi striebra a zlata s prímiesou prvkov pochádzajúcich z korózie. Vzorka kovového zapínania zo živôtika (vz. č. 3/13879) obsahuje železo. Nite osnovy a útku stuhy (vz. č. 4/13880, obr. 7) obsahujú železo, striebro s prímiesou prvkov pochádzajúcich z korózie. Vzorky zo sukne (tenká vodiaca niť z paličkovanej čipky – vz. č. 5/13881, obr.8), hrubá niť z paličkovanej čipky (vz. č. 6/13882, obr. 9), a osnova stuhy (vz. č. 7/13883) obsahujú zmes striebra a zlata. Vzorka útkovej nite zo stuhy (vz. č. 8/13884) obsahuje vlákna rastlinného pôvodu, na ktorých sa nachádzajú stopy striebra. Vzorky z čelenky: bulion – kovová špirála (vz. č. 9/13885, obr.10) je z postriebrenej mosadze a korálik (vz. č. 10/13886, obr. 11) je zmesou kremíka a olova, na ktorej sa nachádza skorodovaná meď. Paličkovaná čipka vodiaca tenká niť (vz. č. 11/13887) a hrubá niť (vz. č. 12/13888) obsahujú striebro s prímiesou prvkov z korózie.



Obr. 8: Sukňa – paličkovaná čipka tenká vodiaca , graf: vzorka obsahuje 51 % striebra (Ag), 22 % zlata (Au) a prímes síry (S). Foto: J. Želinská.



Obr. 9: Sukňa – paličkovaná čipka hrubá niť , graf: vzorka obsahuje 60 % striebra (Ag), 14 % zlata (Au) a prímes síry (S). Foto: J. Želinská.

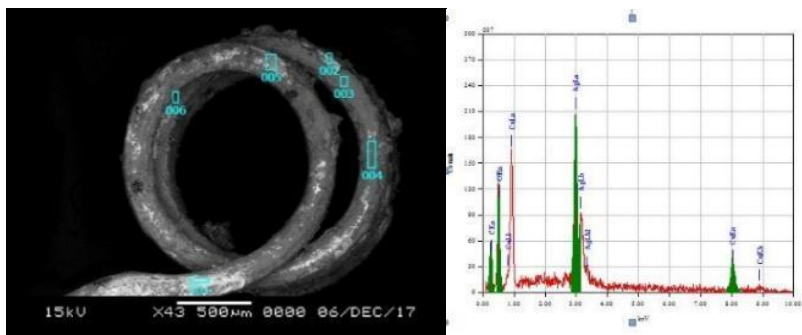
Tab. 1: Výsledky SEM-EDS a XRF analýz.

číslo vzorky	miesto odberu vzorky	SEM-EDS analýza	XRF prenosný analyzátor
38.	živôtik, paličkovaná čipka – tenká vodiaca niť	Ag, Au, Cl	Ag, Cu, Au
39.	živôtik, paličkovaná čipka – hrubá niť	Ag, Au, S, Cl	Cu, Ag, Au
40.	živôtik – kovové zapínanie	Fe	Fe, Sn, Pb, Cu
41.	živôtik – stuha (osnova a útok)	Fe, Ag, P, Cl, Ca	Fe, Ag, Cu, Au
42.	sukňa, paličkovaná čipka – tenká vodiaca niť	Ag, Au, S	Ag, Au
43.	sukňa, paličkovaná čipka – hrubá niť	Ag, Au, S	Ag, Au
44.	sukňa, prámik – osnova	Ag, Au	Ag, Au
45.	sukňa, prámik – útok	Ag	Ag, Cu, Au
46.	čelenka – bulion	Cu, Ag, Zn	Cu
47.	čelenka – korálik	Cu, Si, Pb, S	Cu, Ag, Pb, Au
48.	čelenka, paličkovaná čipka – tenká vodiaca niť	Ag, Cl, S	Ag, Cu, Au
49.	čelenka, paličkovaná čipka – hrubá niť	Ag, Cl	Ag, Cu, Au

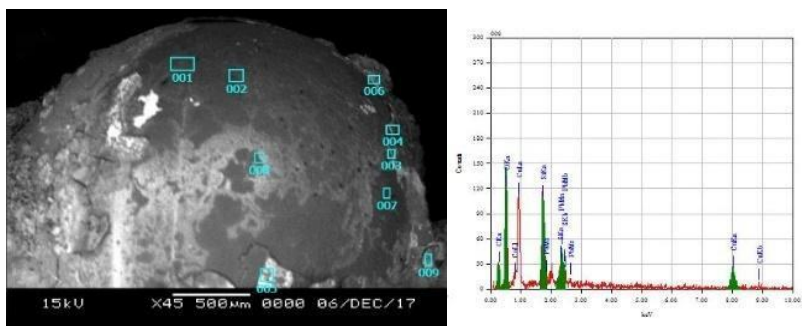
5.2. Röntgeno-fluorescenčná spektrometria XRF

Analýza dvanástich vzoriek kovových vlákien a kovových častí metódou röntgeno-fluorescenčnej spektrometrie bola realizovaná na Oddelení polygrafie a aplikovanej fotochémiie FCHPT STU. Na skúmanie kvantitatívneho obsahu kovov bol použitý XRF prenosný analyzátor, typ Genius 5000XRF (Skyray Instrument, China) vo vlastníctve

SNG. Výsledky analýz sú zobrazené v tabuľke 1. Prítomnosť zlata vo vzorkách je na hranici merateľnosti. Podľa týchto výsledkov je možné sa domnievať, že bolo prímiesou striebra počas ťažby nerastných surovín. Toto zistenie nekoreluje vo všetkých prípadoch s výsledkami SEM-EDS analýzy, kde je kvantitatívny obsah zlata vyšší. Táto diskrepancia môže byť spôsobená materiálovou variabilitou, kontamináciou jednej vzorky inou alebo presnosťou použitých inštrumentálnych metód (XRF analýza nie je kvantitatívnou metódou).



Obr.10: Čelenka - bulion, graf: vzorka obsahuje 58 % medi (Cu) a 4 % zinku (Zn).
Foto: J. Želinská.



Obr. 11: Čelenka - korálik, graf: vzorka obsahuje 37 % medi (Cu), 13 % olova (Pb), 11 % kremíka (Si) a prímies síry (S). Foto: J. Želinská.

6. Kovové nite

Špecifickým prvkom skúmaných textílií sú kovové nite. V minulosti sa vyrábalo niekoľko druhov týchto nití. Ich spoločným technologickým prvkom je, že sa skladajú z dvoch častí. Prvou je vnútorná časť, označovaná ako duša alebo telo kovovej nite,

ktorú tvorí hodvábná, menej často ľanová niť [4]. Jej povrch je obtočený tenkou kovovou lamelou alebo drôtkom. Lamela je dlhý pásik, ktorý vznikol strihaním tepanej kovovej fólie alebo valcovaním drôtu. Drôtik bol vyhotovený liatím kovu cez dierku. Lamela mohla byť zhotovená priamo z ušľachtilého kovu (zlato, striebro, meď) alebo mohlo ísť o striebornú lamelu, ktorej povrch bol upravený pozlátením (Obr. 12) či o postriebrenú lamelu z medi. Kovové nite s posledným druhom lamely sa dodnes označujú ako norimberské nite [2]. Názov zlatá alebo strieborná niť sa používa aj pre kovové nite, ktoré majú takúto farbu, hoci nemusia byť z týchto kovov vyrobené.



Obr. 12: Kovové nite v paličkovej čipke – detail čipky zo sukne, (foto USB mikroskop Levenhuk DTX 500 Mobi, zväčšenie 20x).
Foto: I. Ondrejčíková Soboslayová.

Kovové nite sa od seba odlišovali použitým materiálom i hustotou omotania lamely okolo duše. Škófiom je označenie kovovej nite, ktorej zlatý drôtik vysokej rýdzosti bol zhotovený ťahaním [4]. Na území Slovenska sa škófiom podľa písomných prameňov používalo od 17. storočia. Najskôr sa dovážalo z Turecka a neskôr sa vyrábalo aj v Uhorsku [2]. Názov škófiom sa postupne začal používať aj pre označenie iných typov kovových nití. V staršej literatúre sa pod týmto pojmom rozumejú kovové nite všeobecne. Na zhotovenie paličkových čipiek sa používali aj tenké lamely.

Okrem Turecka sa kovové nite na územie Slovenska dovážali aj z Viedne. Svedčí o tom napr. záznam v účtoch rodiny Thurzovcov z Bytče z roku 1603 o nákupe takéhoto materiálu vo Viedni. V Bratislave v rokoch 1699 až 1873 vďaka Bratislavskej obchodnej gilde pôsobilo 767 registrovaných obchodníkov s galantným tovarom, medzi ktorým sa spomínajú aj kovové nite. Traja majstri tu v rokoch 1771 až 1774 vyrábali zlatý a strieborný drôt. V tridsiatych rokoch 18. storočia Jakub Kratzipger, pôvodom z Lyonu, založil v Bratislave manufaktúru o. i. aj na výrobu prepychovej

priadze z drahých kovov. Okrem tavenia, kovania a ťahania drôťkov z drahých kovov vyrábala prámiky, čipky, gombíky, lemky i mantily [2].

Posledným, a asi aj najznámejším výrobcom kovových nítí na území Slovenska, bola Kühmayerova továreň v Bratislave. V roku 1868 odkúpil Franz Kühmayer so spoločníkom Alexandrom Hirschlerom siedmy mlyn na potoku Vydrica. Tu začali vyrábať zlaté a strieborné nite a ďalší materiál, ktorý sa používal na výrobu pozamentov pre uniformy a šatový textil. Továreň po zmene majiteľov fungovala do roku 1948 [2].

6.1. Paličkované čipky z kovových nítí

Z historických prameňov z Liptova, Oravy, z bývalej Trenčianskej a Nitrianskej župy zo začiatku 16. storočia sa dozvedáme, že paličkované čipky z kovových nítí boli súčasťou sakrálnych textílií [5]. V mestskom prostredí máme najstarší písomný záznam o používaní čipiek z majetkového súpisu a testamentov levočských meštianskych rodín z roku 1637 [5]. Mešťania používali čipky na odev a bytový textil. Nie je však jasné, či to boli čipky z kovových nítí alebo z iných materiálov. Najstaršími archeologickými dokladmi o používaní kovových paličkovaných čipiek v profánnych odevných textíliách – i paličkovaných čipiek na území Slovenska všeobecne – sú dve renesančné pletencové čipky zo 16. storočia. Jedna pochádza z Lučenca (uložená je v Budapešti) a druhá z Košíc [3].

Súčasťou archeologického nálezu z Bardejova sú tri typy paličkovaných čipiek z kovových nítí zo 17. storočia. Upletené sú z dvoch druhov nítí. Nite v čipkách na živôťiku obsahujú pozlátenu striebornú lamelu, ktorá je omotaná okolo hodvábovej nite. Lamela v niti z čipky na čelenke je strieborná, jadro je hodvábbe.



Obr. 13: Mnohopárová čipka typu Torchon zo živôťika. Šírka 30 mm.

Foto: I. Ondrejčíková Soboslayová.

Prvým typom je mnohopárová čika typu Torchon (Obr. 13), ktorá sa nachádza na živôtku. Čipka bola upletená z 12 párov tenkých nití a z 2 párov hrubých nití. Čipka má tvar pásu so šírkou 30 mm, ktorého jeden okraj je rovný. Druhý okraj má vlnitú líniu. Základom plochy pásu je kosá mriežka zo vzájomne spletených párov krížených a skrútených nití. V mieste kríženia sú páry spletené plátnovou väzbou. Kosá mriežka je tvorená 10 párami tenších nití. Pri rovnom okraji sú v ploche čipky ploštičky (plné štvoruholníky z párov nití), ktoré sa v mriežke opakujú. Plochou čipky sa cez kosú mriežku vinie 1 pár hrubých nití, ktorý vytvára vlnovku. Rovný okraj čipky je ukončený na očká. Na druhom okraji sa páry tenkých nití, ktoré vychádzajú z mriežky, zachytávajú o pár hrubých nití, ktorý ide rovnobežne s okrajom čipky. Potom sa vracajú späť so plochy čipky. Každý druhý z týchto párov je spletený so samostatnými dvoma párami tenších nití, ktoré idú pri okraji čipky spletené do pletenca. Ten tvorí oblúčiky doplnené piatimi jednoduchými pikotkami (očkami z jednej nite).

Druhým typom je mnohopárová pletencová čipka pochádzajúca zo sukne (Obr. 14). Na jej upletenie boli použité kovové nite v dvoch hrúbkach s pozlátanou striebornou lamelou. Čipka bola upletená z 8 párov tenkých nití a z 3 kusov hrubých nití. Má tvar pásu so šírkou 25 mm. Základom pásu je kosá mriežka zo vzájomne spletených párov skrútených nití. V mieste kríženia sú páry spletené pletencom. V strede pásu sú páry spletené do ploštičky. Jednotlivé ploštičky, ktoré tvoria v strede pásu rad, oddeľuje vlnovka z troch rovnobežných hrubých nití. Rovnobežne s obidvoma okrajmi idú dva páry stočených nití. Kosé páry nití, ktoré na oboch okrajoch vychádzajú z plochy čipky, sú pri prechode okrajom pletencom spletené s párom nití tvoriacich jej čipky. Tým sa na obidvoch okrajoch čipky striedajú dvojice skrútených nití s pletencami. Každý pletenec má oblý tvar a je doplnený tromi jednoduchými pikotkami.



Obr. 14: Mnohopárová pletencová čipka zo sukne.
Foto: I. Ondrejčková Soboslayová.

Tretí typ paličkovanej čipky z kovových nití sa nachádza na čelenke. Štruktúra tejto čipky je zatiaľ nečitateľná, pretože je nutné ju najskôr očistiť. Výskumom bola na

čelenke identifikovaná aj paličkovaná čipka z hodvábných nití, ktorá tiež ešte neprešla čistením.

7. Mikrobiológia

Vzorky ktoré sa skúmali boli spracované v Ústave molekulárnej mikrobiológie SAV. Pomocou nitrocelulózovej membrány a pásky boli odoberaté vzorky z čelenky a zo živôtiku na detekciu prítomných mikroorganizmov.

Odoberaté vzorky na nitrocelulózovej membráne boli uložené na vopred pripravené a vsterilizované kultivačné médiá (R2A, LB-10, MEA, AIA, Dermato supplement) v Petriho miske (PM). Statická kultivácia vzoriek v PM prebiehala pri 25 °C. Doba trvania kultivácie bola rôzna, keďže baktérie rastú rýchlejšie ako vlákňité huby. Kým baktérie mohli byť detegovateľné už po 3-4 dňoch, rast mikroskopických vlákňitých húb bol zaznamenaný až po 2 týždňoch kultivácie. Nasledovala izolácia čistej kultúry rozterom alebo vpichom, t. z. oddelenie jedného taxonomického druhu od druhých na čisté, sterilné PM s rovnakým médiom, na ktorom rásť. Ďalším krokom bola opätovná statická kultivácia mikroorganizmov pri 25 °C.

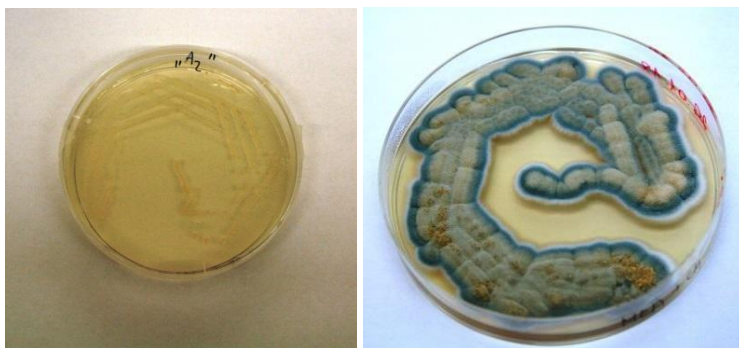
Tab. 2: Identifikácia mikroorganizmov na základe DNA úsekov.

Mikroorganizmus	Vzorka „A“ - živôtik	Vzorka „B“ – tenká tkanina	Vzorka „C“ – kostica	Vzorka „D“ – čipka z čelenky	Vzorka „E“ – čelenka (medená vidlica)
Baktérie	<i>Moraxella osloensis</i>	Uncultured <i>Massilia</i> sp.		<i>Paenibacillus illinoisensis</i>	<i>Staphylococcus</i> sp.
	<i>Kocuria</i> sp.	<i>Micrococcus yunnanensis</i>		<i>Sphingomonas</i> sp.	<i>Paracoccus</i> sp.
	<i>Rhodococcus</i> sp.			<i>Roseomonas gilardii</i>	<i>Paracoccus chinensis</i>
				<i>Kocuria</i> sp.	<i>Kocuria rhizophila</i>
Huby			<i>Penicillium</i> sp.		
			<i>Alternaria</i> sp.		

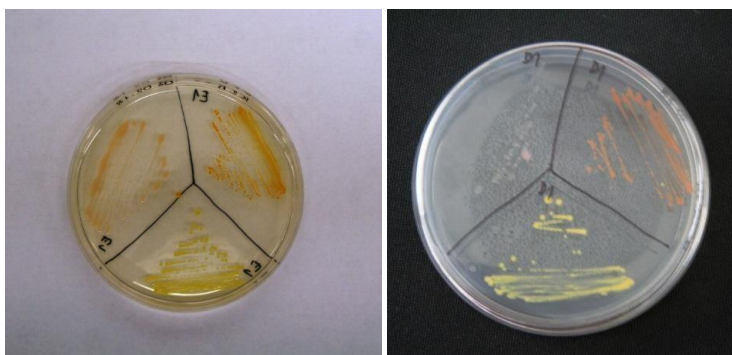
Po izolácii čistej kultúry bola vykonaná analýza neznámych vzoriek. Prvotným krokom identifikácie bola izolácia DNA v dostatočnom množstve a kvalite. Využitím molekulárnej detekčnej metódy PCR (polymerázová reťazová reakcia) boli amplifikované molekuly DNA (stanovenie cieľového génu 16S rRNA pre baktérie a 28S rRNA pre

mikroskopické vláknité huby), ktorých prítomnosť bola overená gélovou elektroforézou a následnou vizualizáciou pod UV svetlom. PCR produkt bol ďalej purifikovaný a pomocou sekvenovania boli určené taxonomické zaradenie neznámych mikroorganizmov (Tab.1).

Vzorky odobraté páskou boli submerzne kultivované v sterilnom fyziologickom roztoku pri 25 °C 2 hodiny. 100 µL inokula z každej vzorky bolo vysiatych na PM s R2A, LB-10, MEA, AIA, Dermato suplement médiom a boli kultivované pri 25 °C. Prvotný rast mikroorganizmov bol zaznamenaný po niekoľkých dňoch. Po kultivácii a izolácii čistej kolónie, bol postup rovnaký ako pre vzorky na nitrocelulózovej membráne. Použitím molekulárnych metód boli identifikované tie isté taxonomické druhy mikroorganizmov.



Obr. 15: Izolácie čistej kultúry: a) vzorka A – živôtkik; b) vzorka C – kostica zo živôtika.
Foto: Z. Kisová.

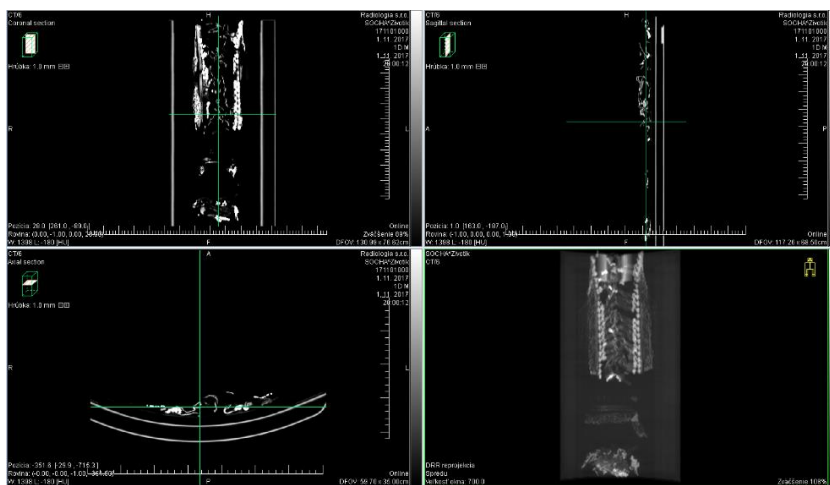


Obr. 16: Izolácie čistej kultúry: a) vzorka D – čipky z členky; b) vzorka E – členka.
Foto: Z. Kisová.

8. Počítačová tomografia

Na skúmanie vnútorných vrstiev predmetov, i textilíí, sa používa zobrazovanie pomocou röntgenového žiarenia. V prípade tohto nálezu však bola použitá metóda počítačovej tomografie (angl. Computed tomography, skr. CT). Predná časť živôtika, jedna časť čelenky a paličkovaná čipka z kovových nití boli snímané na Rádiologickom oddelení v Univerzitnej nemocnici s prístrojom Siemens SOMATOM® Perspective (Rádiológia s. r. o). Na diele bolo spravených 983 axiálnych snímok (hrúbka rekonštruovaného rezu 1mm), ktoré sa dajú prezerat v troch rôznych rovinách – axiálnej, koronálnej a sagitálnej alebo v objemovom volume rendering (VRT) 3D zobrazení. Parametre pre skenovanie diela: 110 kV, 24 mA, 10 mAs (každý axiálny rez) a topogram: (80 kV, 25 mA, 304 mAs pre topogram). Preskúmanie prednej časti živôtika, paličkovanej čipky z kovových nití a polovice čelenky (obr. 17) týmto spôsobom mi umožnilo vidieť ich detaily bez toho, aby som musela textilie nejakým spôsobom narušiť.

Na získaných snímkach sú najsvetlejšie kovové časti: paličkované čipky z kovových nití, pozostatky očiek s prevlečenou stuhou, ktorá tiež obsahuje kovové nite. Aj na časti čelenky sú najsvetlejšie viditeľné kovové paličkované čipky, stuhu z kovových nití, buliony a koráliky.

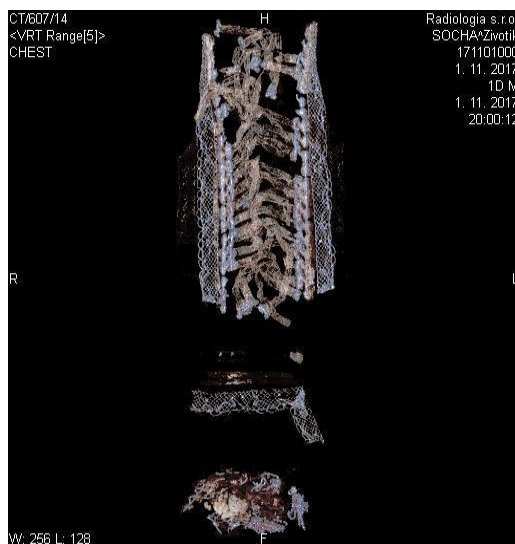


Obr. 17: 2D multiplanárna rekonštrukcia (MPR). Pohľad do softvéru TomoCon: Vľavo hore – koronálny pohľad, vpravo hore – sagitálny pohľad, vľavo dole – axiálny pohľad a vpravo dole digitálne rekonštruovaný rádiogram (DRR). Foto: M. Miklušičák.

3D Volume rendering technique (VRT)

VRT je komplexná trojdimenzionálna rekonštrukcia a generuje celý objem dát, nie iba povrch. Výhodou je použitie rôznych nástrojov pre zmenu parametrov zobrazenej

vizualizácie. Pomocou volume renderingu môžeme použiť nástrojové dialógy ako farba, priehľadnosť, otáčanie a rôzne farebné prednastavenia. Polopriehľadné rekonštrukcie sú využívané pre zobrazenie povrchu vnútorných štruktúr (kov vo vnútri objektu). VRT je v oblasti nedeštruktívneho reštaurátorského výskumu dôležitou modalitou, jednak pre možnosť uchovávaní virtuálnych analógií umeleckých diel, možnosť zaznamenať stav diela pred reštaurovaním a po ňom, ale v niektorých prípadoch dokonca prispieva aj k hlbšej analýze. V dnešnej dobe existuje veľké množstvo výberu prednastavení ktoré sa generujú vo VRT galérii priamo na rádiologickom oddelení z RAW formátu. Z množstva zobrazení sa nám osvedčilo niekoľko možností, ktoré sú prednastavené pre ľudské telo.



Obr. 18: 3D Volume rendering technique (VRT), živôtik predná časť, paličkovaná čipka z kovových nítí, kosťca. Foto: M. Miklušičák.

9. Záver

Na základe reštaurátorského výskumu a výsledkov vyššie spomenutých analýz a skúmaní najviac zastúpeným materiálom ktorý bol použitý na výrobu textílií je hodváb. Zachoval sa v dobrom stave. Ďalšími materiálmi sú ľan alebo konope, a vlna. Výstuže živôtika boli zhotovené z lisovaného konského vlása. V ďalšej časti výskumu sa ešte budeme tejto skutočnosti venovať z dôvodu určenia výskytu takéhoto typu výstuže v historických a archeologických textíliách, a možného miesta ich pôvodu a zhotovenia. Kovové nite z ktorých sú upletené paličkované čipky sú vyrobené zo striebornej lamely na povrchu ktorej je vrstva zlata. Analýzou samotných čipiek sa pokúsime určiť miesto vzniku a ich pôvod, čím by sme mohli lokalizovať aj dielne

ktoré v danom období kovové nite vyrábali. Čipky budú podrobne zakreslené a zaraďené do databázy archeologických nálezov paličkovaných čipiek z územia Slovenska. Databáza bude prezentovať postupy zhotovenia i technologické kópie čipiek. Poznanky o čipkách z bardejovského nálezu budú východiskom pre zmapovanie a porovnanie prístupov ku konzervovaniu a reštaurovaniu čipiek z archeologických nálezov v histórii reštaurovania textilu v okolitých krajinách.

PodĎakovanie

Ďakujem za konzultácie pri reštaurátorskom výskume mojej dizertačnej práce školiteľke doc. Mgr. art Sylvii Birkušovej. Školiteľovi konzultantovi PhDr. Jurajovi Zajoncovi CSc. za konzultácie k vývoju a typológii paličkovaných čipiek. Ďalej by som sa chcela poďakovať pracovníkom Odd. polygrafie a aplikovanej fotochémie FCHPT STU za možnosť uskutočniť merania FTIR spektrometrie a röntgeno-fluorescenčnej spektrometrie XRF. Ďakujem tiež MŠVVVŠ SR za možnosť uskutočniť snímanie počítačovou tomografiou ktoré bolo financované grantovou agentúrou KEGA z projektu č. 001VŠVU–4/2017.

10.Literatúra

1. BOULET-AUDET, Maxime – VOLLRATH, Fritz – HOLLAND, Chris. Identification of silks using infrared spectroscopy. *Journal of Experimental Biology* 218: 3138-3149., 2015
2. ABRAHÁMOVÁ, Ľubomíra. Zlaté nite: písomná časť diplomovej práce. Bratislava: Vysoká škola výtvarných umení, 2012
3. BELANOVÁ, Tereza – BIRKUŠOVÁ, Sylvia – ZAJONC, Juraj. Dva príklady rekonštrukcie na základe archeologického nález: výšivka a paličkovaná čipka. In: *Experimentálna archeológia a popularizácia archeologického bádania v múzejnej a školskej praxi*. Zborník referátov z konferencie. M. Kotorová-Jenčová (Zost.). Hanušovce nad Topľou 2005, s. 123 – 148.
4. HASALOVÁ, Eva – PIATROVÁ, Alena. Paramenty – liturgické textílie. [Katalóg výstavy]. Bratislava: Slovenské národné múzeum, 2015.
5. MARKOVÁ, Ema. Slovenské čipky. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo krásnej literatúry, 1962.
6. SAMOHÝLOVÁ, Alena. Kovové materiály na textilu – prehľad a možnosti konzervácie. In: *Restaurování textilií. Sborník přednášek z odborního semináře Společnosti pro technologie ochrany památek (STOP)*, Praha 2004, s. 12 – 15.
7. TORANOVÁ, Eva. Výšivky minulých storočí. Bratislava: Tatran, 1985
8. VONDRUŠKOVÁ, Alena – PROŠKOVÁ, Iva. Krajčářství . Praha: Grada, 2004
9. YUEN, S.N. et al. Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. *Food Chemistry*, 114 (3), pp.1091 – 1098. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.053.>, 2009

Využitie počítačovej tomografie na drevených polychrómovaných sochách

Application of X-ray Computed Tomography on wooden polychrome sculptures

Dušana Ondreková

Vysoká škola výtvarných umení, Drotárska cesta 44, 811 02 Bratislava,
Dusana.Ondrekova@gmail.com

Abstrakt: Od roku 2016 bolo v rámci doktorandského výskumu na Katedre reštaurovania Vysokej školy výtvarných umení v Bratislave zosnímaných 28 drevených polychrómovaných sôch v rôznych fázach reštaurovania. Predmetom článku sú výsledky využitia nedeštruktívneho výskumu pomocou počítačovej tomografie na objektoch kultúrneho dedičstva. Okrem historických pamiatok boli snímané aj referenčné vzorky pomocou troch medicínskych zobrazovacích zariadení a dvoch priemyselných mikrofokálnych röntgenových tomografov. Výhoda trojrozmerného zobrazenia diela nám umožňuje vidieť vnútornú štruktúru hmotnej podstaty pamiatky, zodpovedné a praktické uchovávanie analógií či digitalizáciu kultúrneho dedičstva. Zároveň výskum umožňuje vytváranie základnej databázy výsledkov snímania rôznych materiálov a umeleckých artefaktov. V článku sú sprostredkované pozitívne výsledky výskumu, ako aj obmedzenia a limity v danej problematike pri rôznych typoch zobrazovacích zariadení a ich vzájomné porovnanie.

Kľúčové slová: počítačová tomografia (CT), drevená socha, reštaurátorský výskum

Abstract: Since 2016, 28 wooden polychrome sculptures have been scanned at different stages of restoration as a part of the doctoral research at the Department of Restoration at the Academy of Fine Arts and Design in Bratislava. The subject of the article is to present the results of the use of non-destructive research using computer tomography on wooden polychrome sculptures. Besides historical monuments, reference samples were also collected using three medical imaging devices and two industrial microfocal X-ray tomographs. The advantage of the three-dimensional representation of the art work enables us to see the inner structure of the material substance of the monument as well as responsible and practical preservation of analogies and the digitization of the cultural heritage. Moreover, the research allows the creation of an essential database of the scanning results of various materials and artefacts. The paper presents not only positive research results but also limitations of the issue for different types of tomographs and their mutual comparison.

Keywords: Computed Tomography (CT), Wooden Sculpture, Restoration research

1. Úvod

Prístroje počítačovej tomografie boli v prvom rade vyvinuté na medicínsku diagnostiku, avšak tak, ako sa v 20. storočí začali uplatňovať v reštaurátorskom výskume röntgenové (RTG) prístroje, sa dnes stavia v tejto oblasti do popredia iná moderná metóda výskumu. Práve preto je jednou z tém dizertačných prác na Katedre reštaurovania v Bratislave využitie počítačovej tomografie.

Príspevok sa zaoberá využitím počítačovej tomografie na drevených polychrómovaných sochách predovšetkým z Ateliéru reštaurovania drevenej sochy, ktoré boli snímané od roku 2016. Počítačová tomografia využíva princíp röntgenového žiarenia. Významnou vlastnosťou tohto žiarenia je jeho schopnosť prechodu pevnými látkami. Spracovaním získaných dát – rôznej intenzity žiarenia na jednotlivých snímkach – je možné rekonštruovať trojrozmerné zobrazenie objektu. Vďaka počítačovej tomografii pozorujeme virtuálne rezy cez vnútornú štruktúru snímaného objektu bez jeho reálnej deštrukcie.

Pre skenovanie pomocou počítačovej tomografie je nevyhnutné spolupracovať s kvalifikovaným pracovníkom, ktorý dokáže správne nastaviť parametre snímania a poradiť nám pri prvotnom čítaní nasnímaného súboru dát. Na mieste, ako je rádiologické oddelenie či iné pracovisko, ktoré disponuje CT prístrojmi, dochádza ku vzájomnej spolupráci s dôrazom na skúsenosti oboch zúčastnených strán. Čas, ktorý máme k dispozícii na týchto pracoviskách je neoceniteľným zdrojom informácií.

Pri skenovaní objektu tomograf meraním získava informácie o čiastkovej absorpcii, kedy sú RTG fotóny absorbované materiálom, zatiaľ čo ďalšie sú prepúšťané do detektoru. Výsledky tomografu v sérii čiernobielych obrázkov vo virtuálnom prostredí znázorňujú v svetlejších šedých tónoch viac útlmu žiarenia (najhustejšie materiály sú biele) a v tmavších tónoch menej útlmu žiarenia vo vzorke (čierna je vzduch). Prvé dáta, s ktorými pracujeme, sú RAW dáta nasnímané priamo z CT prístroja na rádiologickom pracovisku. Pri práci s RAW dátami je tiež možné vytvárať trojdimenzionálne (3D) náhľady pomocou techniky generujúcej objem (VRT) a priamo ich analyzovať. Celé série 2D obrázkov zo snímania spolu s 3D záznamami sú po skončení práce uložené na CD nosič (bez RAW dát). Následne dochádza k postprodukcii a práci so snímkami v domácom prostredí.

Zvolených bolo niekoľko diel, na ktorých sú demonštrované možnosti zobrazení v postprocesnom spracovaní snímkov pomocou medicínskych tomografov. V nadväznosti na tieto prístroje sú ďalej ukážky a porovnanie výsledkov na dvoch priemyselných tomografoch. Priemyselné tomografy fungujú na odlišnom systéme snímania objektu, majú inú škálu intenzity žiarenia a tiež sú rozdielne kalibrované. Výhody a limity oboch modalít, priemyselných a medicínskych CT pre reštaurátorský výskum, sú v príspevku konkretizované na ukázkach výstupov zo snímaní sôch. Výsledky nadobudnuté z nedeštruktívneho výskumu sa priamo reflektujú v samotnom reštaurovaní a stávajú sa súčasťou reštaurátorských dokumentácií.

2. Metodika

Na výskum pomocou počítačovej tomografie boli použité medicínske tomografy Siemens Somatom Sensation 64-Slice a Siemens SOMATOM® Perspective na

súkromnom pracovisku Nemocnice sv. Cyrila a Metoda (Rádiológia s.r.o) v Bratislave. Na tomto pracovisku sa snímky spracovávajú v softvéri SingoVia. Postprodukcia zo snímkov bola prevedená vo voľne dostupnom freevari TomoCon. Tretím medicínskym prístrojom je Toshiba Aquilion One na Poliklinike NovaMed v Banskej Bystrici. Výstupy z tohto tomografu boli spracované vo freevari IQ View.

Priemyselnými tomografmi disponuje Slovenská Akadémia vied – Ústav materiálov a mechaniky strojov v Bratislave (Nanotom180) a ich detašované pracovisko Inoval v Žiari nad Hronom (Nikon – XT H225 ST), s ktorými spolupracuje Katedra reštaurovania v Bratislave už viac ako tri roky. Výstupy z priemyselných tomografov sú spracované vo voľne dostupnom freevari *myVGL* a v zakúpenej verzii softvéru *VGS Studio* od firmy Volume Graphics.

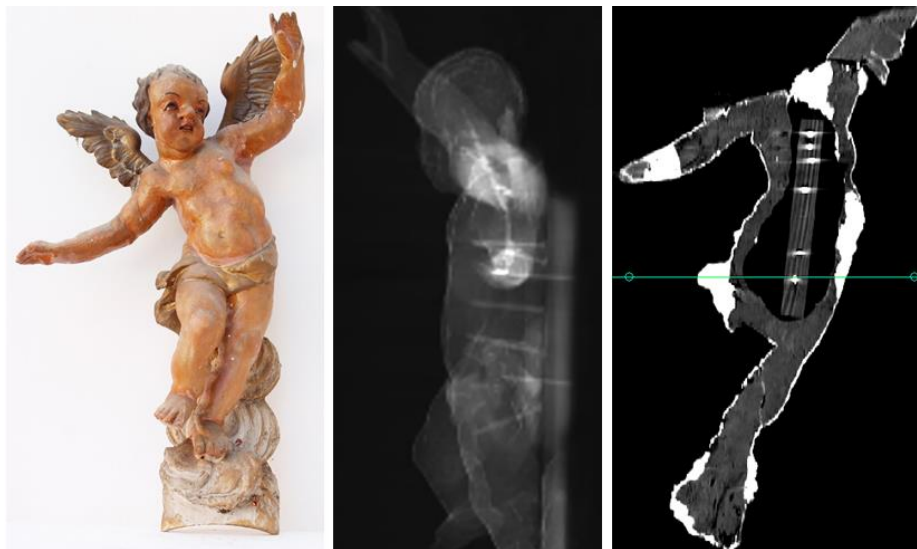
V porovnaní s priemyselnými tomografmi sú medicínske prístroje prístupnejšie, preto najviac diel bolo skenovaných pomocou nich. V prvej časti článku sú zhrnuté možnosti využitia rôznych zobrazení z medicínskych tomografov na príkladoch umeleckých diel. Výhody a limity priemyselných tomografov sú zhrnuté v druhej časti článku. Posledným spomenutým dielom je hlava anjela z Pečovskej Novej Vsi, snímaná aj na priemyselnom tomografe Nikon – XT H225 ST, aj na medicínskom CT, čím sa plynule dostávame k porovnaniu týchto dvoch modalít.

3. Medicínske tomografy

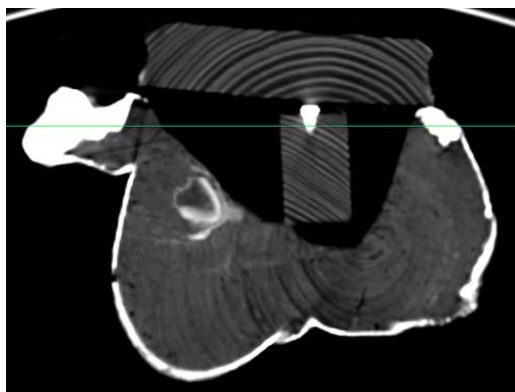
Prínos tomografickej zobrazovacej metódy spočíva vo viacerých možnostiach vizuálneho prieskumu diel. Systém vie vypočítať z RAW dát multiplanárne rekonštrukcie (MPR) a projekciu maximálnej intenzity žiarenia (MIP). Pri práci s RAW dátami je tiež možné vytvárať 3D náhľady pomocou techniky generujúcej objem (VRT) a priamo ich analyzovať.

Multiplanárne rekonštrukcie (medicínska terminológia) predstavujú najjednoduchšiu metódu zobrazenia a zároveň aj najinformatívnejšiu. Väčšina práce na snímkach prebieha v plošnom zobrazení vrstiev, kedy je možné prechádzať cez jednotlivé rezy vyhotovené zvyčajne o hrúbke 1 až 2 mm za sebou v celom objekte. Základom 2D zobrazovania CT snímkov je axiálny rez (transverzálny). Výhodou axiálneho rezu je to, že je najpresnejší. Multiplanárnou rekonštrukciou vieme získať aj iné roviny, napr. koronálnu, sagitálnu či semikoronálnu. Vďaka presným 2D rezom dokážeme vyhľadať v objekte všetky zobrazené poškodenia, štruktúru dreva a detaily výstavby umeleckého diela, v závislosti od rozlíšenia, medicínsky tomograf dosahuje priemerne okolo 0,6 mm (Obr. 2). Taktiež v tomto zobrazení využívame rôzne meracie nástroje z ponuky programu. Drevo je ideálny materiál pre CT prístroj, nakoľko je to organický materiál, ktorý je čiastočne dehydratovaný, a preto má nižšiu densitu. Ročné kruhy densitu variujú, čím uľahčujú pozorovanie [1]. Okrem MPR rekonštrukcií môžeme v 2D pohľade pracovať aj s digitálne rekonštruovaným rádiogramom (DRR). Predstavuje reprojekciu konvenčného 2D röntgenového lúča vytvoreného z CT údajov. Keďže sa niektoré časti v klasickom 2D röntgenograme prekrývajú, ťažko sa identifikujú konkrétne detaily. DRR nedosahuje rozlíšenie bežne dostupných RTG prístrojov, ale výhodou je vytváranie detailov z rôznych pohľadov (Obr. 1b). Posledným, zaujímavým a informatívnym 2D zobrazením je projekcia maximálnej intenzity žiarenia. Sprostredkuje voxely s najvyššou

mierou absorpcie RTG žiarenia, čiže s najvyšším Hounsfieldovým číslom – výsledný 2D obraz predstavuje materiály s najvyššou hustotou v objekte.



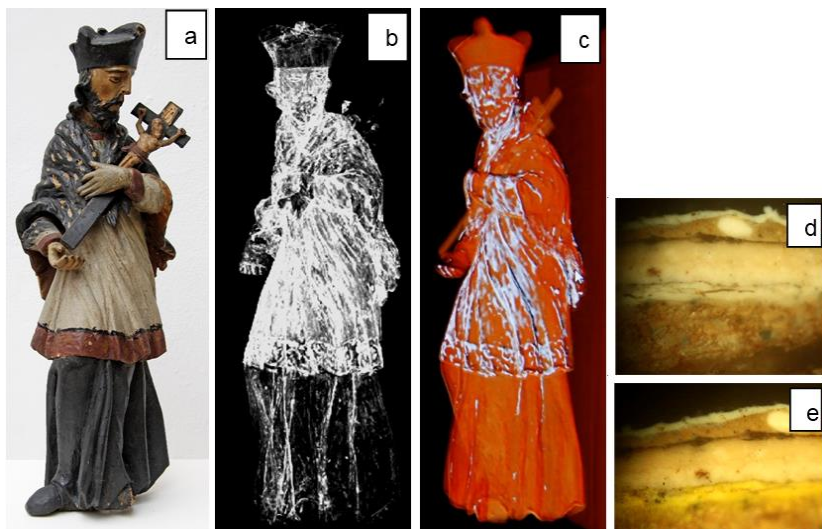
Obr. 1a, b, c: Vľavo anjel z Oltára z Pečovskej Novej Vsi pred reštaurovaním, v strede detail DRR pohľadu sprava vyhotovený CT prístrojom Siemens Perspective, vpravo MPR anjela – koronárny pohľad so sadrovými doplnkami (biele plochy).



Obr. 2: MPR – axiálna snímka z CT, na ktorej vidíme odlišnú štruktúru drevín (zadná doska a hranol zo smreku a socha z lipového dreva), mikrobiologické napadnutie (úplná strata kresby letokruhov na okraji sochy), sadrou domodelované rúško anjela a klíncec prechádzajúci zo zadnej dosky dopredu.

Vďaka funkcii MIP niekedy dokážeme identifikovať výskyt pôvodných polychrómií či sekundárnych doplnkov. Ak obsahuje historická vrstva pigmenty na báze kovov, je možné v MIP vizualizovať aj mieru jej zachovania. Tento prístup je však možný len v ideálnej verzii nanosených farebných vrstiev, kedy sa len v primárnej vrstve nachádza hustý pigment (napr. olovená bieloba) a v neskorších mladších úpravách sú pigmenty s menšou hustotou. Príklady použitia MIP náhľadu vo výskume na dielach reštaurovaných na VŠVU v Bratislave:

1. Socha sv. Jána Nepomuckého z Etnografického múzea v Martine s rozmermi 213 x 542 x 135 mm (Obr. 3a), kde sa v MIP lokalizoval výskyt olovenej bieloby v primárnej vrstve na rochete a inkarnáte. Socha bola snímaná v stave pred reštaurovaním – na rochete sa nachádzali štyri sekundárne úpravy (bez obsahu olovenej bieloby, ktorá má najväčšiu hustotu), na inkarnáte len jedna sekundárna úprava. Tomograf odhalil mieru zachovania primárnej vrstvy, pretože iba v nej bola obsiahnutá olovená bieloba (Obr. 3b a c). Na birete, spodnej tunike a kríži (časti atribútu) sa nachádzali čierne pigmenty so vzájomne podobnou nízkou hustotou. Tam by nebolo možné mieru zachovania primárnej vrstvy na základe MIP určiť.



Obr. 3 a, b, c, d, e: Socha sv. Jána Nepomuckého pred reštaurovaním (a), MIP z prístroja Siemens Somatom Sensation 64 z TomoCon freewaru, vyhotovených bolo 943 axiálnych snímok pri nastaveniach 100kV, 62mA, 22mAs (b), pre porovnanie náhľad zobrazenia aj z iného prehliadača – Sante DICOM viewer (c) a nábrus potvrdzujúci dôkaz výskytu olovenej bieloby v spodnej vrstve (d), ktorá sa pri teste v prítomnosti Pb sfarbuje žltou (e).

2. Madona zo 14. storočia z Liptovskej galérie Petra Michala Bohúňa v Liptovskom Mikuláši s rozmermi 147x463x96 mm (Obr. 4a) – prínos zobrazenia MIP (Obr. 4b),

kedy sa pomocou nedeštruktívneho výskumu podarilo rozoznať sekundárne časti na diele, ktoré z MPR neboli dostatočne viditeľné. Socha mala na sebe niekoľko hrubých sekundárnych úprav, takže tieto časti sa javili ako primárne, aj keď istá miera strnulosti prevedenia bola na soche badateľná. Celá socha bola pokrytá výrazne hustými pigmentami, čo spôsobilo pri snímaní veľké množstvo artefaktov (zánik informácie v obraze). Pri zobrazení v MIP bolo jasne viditeľné, že ruka madony, vrch hlavy a ruka Ježiška sú sekundárne. Nakoľko MIP zobrazuje najhustejšie časti diela a na sekundárnych doplnkoch sa nenachádzali staršie pigmenty s vyššou hustotou, bolo možné na soche jasne odlíšiť sekundárne časti od primárnych.

3. Anjeli na oblaku z 18. storočia z Oltára Panny Márie Bolestnej v Košiciach s rozmermi 450 x 564 x 159 mm (Obr. 5a). Podarilo sa lokalizovať zachovanie primárnej vrstvy s obsahom olovenej bieloby, aj keď bola nanosená pod sekundárnymi vrstvami (5b a c). Anjeli boli snímaní v stave pred reštaurovaním.



Obr. 4 a, b: Socha madony v stave pred reštaurovaním (a), MIP z CT prístroja Siemens Somatom Sensation 64, TomoCon freewar, 648 axiálnych snímok, 120 kV, 71 mA, 25 mAs (b).



Obr. 5 a, b, c: Anjeli na oblaku reštaurovaním (a) MIP z rovnakého CT, vyhotovených 282 snímok, 120 kV, 42 mA, 20.

Hlavným prínosom CT prístrojov je okrem iného možnosť zobrazenia objektu v 3D priestore. Rekonštrukcia v 3D, kedy sa z jednotlivých rezov vyskladá priestorový obraz, sa generuje na základe limít denzít, uhla pohľadu, priehľadnosti a sýtosti [2]. Avšak to, čo sa odhaľuje, závisí od nastavení používateľa (nastavenie pohľadu

a orientácie) to znamená, ako sa hodnoty absorpcie röntgenových lúčov transformujú do farieb a nastavení priehľadnosti. Kvôli skresleniu pri pohľadoch z rôznych uhlov sa na týchto zobrazeniach nedajú robiť presné merania a sú náchylnejšie k artefaktom.

Komplexná trojdimenzionálna rekonštrukcia – Volume Rendering Technique (VRT): generuje celý objem dát, nie iba povrch. Výhodou je použitie rôznych nástrojových dialógov. Polopriehľadné rekonštrukcie sú využívané pre zobrazenie povrchu vnútorných štruktúr (klince, tmely vo vnútri objektu). Pre VRT sú vhodné sady tenkých vrstiev prekrývajúcich sa pri snímaní objektu pomocou CT v závislosti na šírke o jednu tretinu až jednu polovicu [3].

VRT je v oblasti nedeštruktívneho reštaurátorského výskumu dôležitou modalitou, jednak pre možnosť uchovávanía virtuálnych analógií sochárskych diel, možnosť zaznamenať stav diela pred reštaurovaním a po ňom, ale v niektorých prípadoch dokonca prispieva aj k hlbšej analýze výskytu pôvodných polychrómií, lokalizácie miest s použitím určitého pigmentu, pomáha určiť vhodné miesto pre odobratie vzorky pre chemicko-technologický výskum s obsahom všetkých historických vrstiev či znázorniť sekundárne časti na diele. Výsledky VRT sa v princípe líšia pri každom individuálnom diele. Všetko závisí od vnútornej štruktúry konkrétneho diela, zloženia polychrómie, usporiadania vrstiev a výskytu sekundárnych intervencií.

V dnešnej dobe existuje veľké množstvo výberu prednastavení, ktoré sa generujú vo VRT galérií priamo na rádiologickom oddelení z RAW formátu. Z množstva zobrazení určených pre ľudské telo, sa nám osvedčilo na sochách len niekoľko. Ukážka niektorých VRT od Siemensu využívaných na umeleckých dielach:

- VRT *Soft_tissue* (mäkké tkanivá) – patrí medzi najpoužívanejšie 3D zobrazenie pre sochárske diela, generuje povrch objektu. Zobrazenie nie je priehľadné, avšak na základe rôznych denzít v celom objeme môžeme niekedy pozorovať všetky anomálie – výpadky polychrómie, zachovanie primárnej vrstvy, prípadne predošlé reštaurátorské intervencie a stav polychrómie. (napríklad sekundárny nos, sekundárny tmel pod krkom a členka na soche sv. Barbory z Etnografického múzea v Martine, Obr. 6)
- VRT *Osseous_shaded* (bone – kosti) – osvedčilo sa ako záznam analógií sochárskych diel v stave pred reštaurovaním a po reštaurovaní. Generuje povrch objektu (Kristus v stave po reštaurovaní, Obr. 7)
- VRT *Osseous_transp.* (kosti a kov) – zobrazenie pre kovové implantáty v tele človeka poskytuje v reštaurátorskom výskume možnosť odlišiť kovové časti v objekte, prípadne oblasti s najvyššou denzitou v diele (tmely). Je to transparentný obraz pre všetky objemové dáta s nižšou denzitou (Obr. 8).
- VRT *Colon_transparent* – na transparentných obrazoch sa vykreslia oblasti s odlišnou denzitou ako okolitý materiál vo vnútri objektu. Ak sa v diele nachádzajú anomálie oproti zvyšnému objemu, môžeme pozorovať vnútorné tmely a adhezíva v mieste spojov (drevené klíny a praskliny v oblasti hlavy a ramien sv. Kataríny z Baziliky minor sv. Kríža v Kežmarku, Obr. 9).

Ďalším 3D zobrazením, ktoré pomocou medicínskeho CT vieme využiť pri analýze dutín v sochách, je virtuálna endoskopia (VE). Je to zobrazenie v medicíne pre priechod trubicou napr. pre črevá. Vieme sa virtuálne dostať na neprístupné miesta

v dutinách sôch, v prípade sv. Jána Nepomuckého sme preskúmali celé vnútro sochy vrátane spojov s epoxidovou živnicou z vnútornej strany diela. Žltá bodka na obrázku v strede (Obr. 10b) ukazuje polohu na soche, v ktorej je dutina zobrazená a smer ktorým sa prechádza cez dielo, je znázornený zelenou čiarou.



Obr. 6 a, b: Soft_tissue (mäkké tkanivá)
sv. Barbora, 16. storočie, Martin.

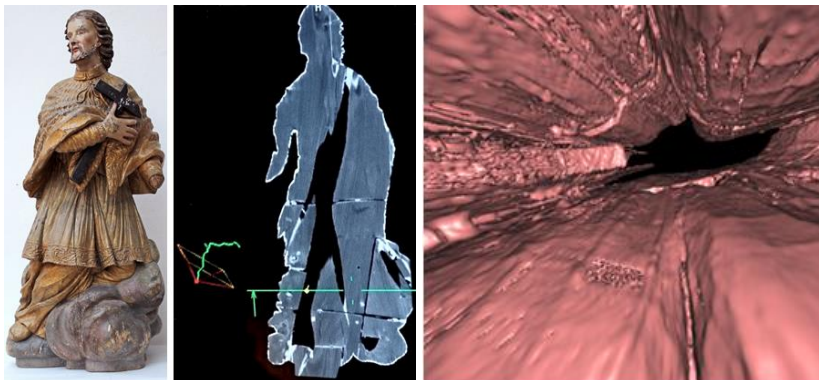
Obr. 7 a, b: Osseous_shaded (kosti)
Kristus z Liptovskej galérie PMB.



Obr. 8 a, b: Osseous transp. (kosti a kov)
Sv. Jozef z Liptovskej galérie PMB.



Obr. 9 a, b: Colon transparent (priehľadné VRT), sv. Katarína,
14. storočie, Kežmarok.



Obr. 10 a, b, c: V spolupráci s Bc. Michalom Miklušičákom bola preskúmaná socha sv. Jána Nepomuckého zo súkromnej zbierky (a) pomocou virtuálnej endoskopie (b) na rádiologickom oddelení v Nemocnici sv. Cyrila a Metoda v Bratislave. Vpravo vidíme jeden z pohľadov do dutiny sochy (c).

3.1. Zhrnutie výhod a limitov použitia medicínskeho tomografu

Medicínske prístroje sú najdostupnejšie z tomografov – nie len fyzicky (v nemocniciach, poliklinikách, súkromných rádiologických pracoviskách), ale aj finančne. Ich výhodou je rýchla doba skenovania, celé snímanie trvá len niekoľko sekúnd a počas jedného snímania môžeme skenovať súčasne viacej vzoriek/objektov. Medicínske prístroje nie sú ale koncipované pre väčšie a husté materiály (kovové), kvôli limitujúcemu zdroju do 140 kV. Nevýhodou vysokého kontrastu materiálov a kovových prvkov je dôsledok straty informácie v obraze v podobe artefaktov. Objekty s menšou hustotou (drevo, polyméry, vlákna, uhlík, ľahké kovy) sa ale zvyčajne zobrazia lepšie na medicínskom tomografe. Tam, kde nie je potrebná vysoká rozmerová presnosť – objekty kde sú dostačujúce pozorovania makroskopických zmien, postačuje medicínske zariadenie, tam, kde je nutné pozorovanie defektov pod 700 μm , je preferované mikro CT (medicínsky prístroj má bežné rozlíšenie 0,6 mm oproti mikro CT s 0,001 mm). Generálne sú pre analýzu malých defektov vhodnejšie priemyselné tomografy, ak rozmery diela snímanie umožňujú. Veľkosť dát z medicínskeho tomografu vo formáte DICOM je skoro 15x menšia ako pri priemyselnom tomografe (napr. pri veľkosti 200 MB z medicínskeho tomografu je z industriálneho tomografu približne 3 GB, pričom RAW dáta sú až 20 GB) [4]. Veľkosť súboru z priemyselných CT výrazne znižuje rýchlosť postprocesnej práce na počítači, ktorý musí byť veľmi výkonný, aby mohlo dôjsť k 3D analýzam.

4. Priemyselná tomografia

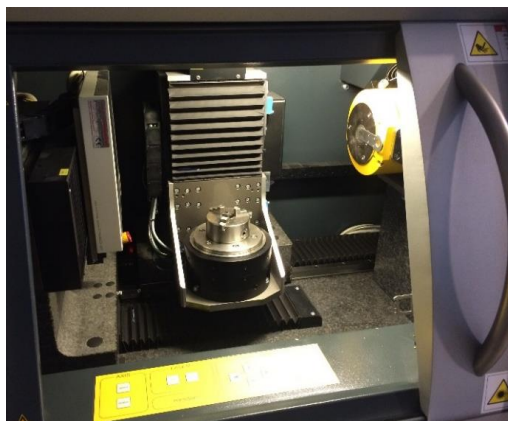
Priemyselné CT prístroje sú koncipované odlišne než medicínske tomografy. Snímané súčiastky majú väčšinou tuhú štruktúru, nie je nutné, aby boli v statickej polohe,

a tiež nie je potrebné tak výrazne obmedzovať radiačné zaťaženie [5]. Ak chceme získať 3D obraz, je potrebné spraviť celý rad dvojrozmerných projekcií okolo objektu v 360 stupňoch, kedy sa prechádzajúce RTG lúče zachytávajú na detektor, ktorý premieňa žiarenie na elektrický signál (čiže na informáciu). V procese generovania mračna bodov, sú snímky analyzované v rozlíšení danom vysokou presnosťou systému. Každému bodu sú priradené presné súradnice v priestore a ich intenzita, ktorá zodpovedá hustote materiálu [6]. Hlavný rozdiel medzi medicínskym a priemyselným tomografom je v spôsobe prevedenia prechádzajúceho žiarenia cez objekt. Priemyselné CT je obvykle zostavené tak, že zdroj žiarenia a detektor sú pevne osadené, ale objekt sa otáča okolo zvislej osi. Oproti medicínske CT je to zmena, tam rotujú röntgenka a detektory okolo objektu (medicínske CT využíva pri snímaní pohyb stolu s objektom – röntgenka rotuje v smere špirály, pričom sa súčasne pohybuje stôl s objektom) [7]. Počas otáčania vzorky sa snímajú jednotlivé obrazy, tzv. röntgenogramy. Špeciálny zdroj žiarenia má veľmi malé ohnisko – kužeľový zväzok žiarenia vychádza takmer z bodového zdroja a poskytuje vysokú ostrosť a rozlišovaciu schopnosť obrazu. Meraná vzorka sa umiestňuje veľmi blízko ku zdroju a detektor do väčšej vzdialenosti, takže dochádza k projekčnému zväčšeniu obrazu [8]. Rozlišovacie možnosti ako aj veľkosť voxelov je ovplyvnená polohou vzorky medzi zdrojom žiarenia a detektorom. Čím je skúmaný objekt bližšie ku zdroju, tým je dosiahnuté väčšie zväčšenie vzorky. Ak je umiestnená vzorka bližšie k detektoru, zmenší sa rozmer voxelu. Nevýhoda umiestnenia vzorky bližšie k zdroju je tá, že sa nezobrazí celý objekt, pretože veľkosť vyžarovaného kužeľa je menšia než rozmer objektu. Aj keď objekt nie je zachytený celý, je detailnejšie zobrazená jeho mikroštruktúra. Princíp zobrazenia obrazu je rovnaký ako s medicínskym tomografom, ale hlavným rozdielom je škála intenzity žiarenia, ktorá sa v medicínskom CT označuje Hounsfieldovými jednotkami a má rozsah zvyčajne 4071 alebo 32 191 (len u Toshiba Aquilion). Výstup z priemyselného tomografu nám sprostredkuje čiernobiely škálu intenzity žiarenia s rozsahom až 65000 odtieňov šedej. V priemyselnom tomografe nie je použitá Hounsfieldova stupnica, nakoľko prístroj nie je kalibrovaný podľa vody a vzduchu. 0 v medicínskych tomografoch sa rovná vode, v priemyselných tomografoch to tak nie je, a preto nie sú výsledky týchto prístrojov navzájom kompatibilné. Najzásadnejšími rozdielmi oproti medicínske CT tomografu sú okrem spôsobu prevedenia RTG žiarenia cez objekt a okrem rozličnej škály intenzity žiarenia (až 65000), aj maximálna veľkosť snímaného objektu. V prípade skenovania rozmernejších celých objektov však úmerne klesá aj rozlíšenie. Ďalej oproti medicínske CT prístroju, ktoré má bežne rozlíšenie okolo 0,6 mm, môže mať priemyselné CT ďaleko vyššiu kvalitu s rozlíšením od 0,001 mm. Veľkosť snímaného objektu je však obmedzená v závislosti od novej geometrie zariadenia a rozmeru kónického lúča žiarenia. Rozdielne je aj maximálne možné napätie, ktoré vedie ku zmene absorpcie v jednotlivých materiáloch, čo má vplyv na kontrast a prechod fotónov cez rôzne husté materiály. Napätie sa líši podľa typu priemyselného tomografu, od nanofokusovacieho (nano CT) s vysokým rozlíšením a presnosťou určené prevažne pre materiálovú analýzu a metrologiu malých dielov a objektov, ďalej mikrofokusovacie (mikro CT) s univerzálnejším použitím, vhodné pre metrologické účely prevažne plastové diely a diely z ľahkých zliatin (do 450 kV). Menej dostupné sú prístroje s vysokým výkonom, ktoré môžu dosahovať až 800 kV,

tieto sa najčastejšie používajú pre detekciu materiálových chýb vo veľkorozmerných odliatkoch či zvaraných dieloch [9].

Tab. 1: Porovnanie dvoch typov použitých priemyselných tomografov.

Technická špecifikácia	Nanotom 180	Nikon – XT H225 ST
max. rozmery vzorky	150 mm x 120 mm	750 mm x 400 mm
max. váha vzorky	3 kg	50 kg
zdroj RTG žiarenia	180 kV	225 kV
výkon	15 W	225 W
rozlíšiteľnosť defektu	od 0,5 μm	od 3 μm
min. rozlíšenie detektoru	2300 x 2300 bodov	2300 x 2300 bodov



Obr. 11 a, b: Ukážka veľkosti vnútorného priestoru prístroja Nanotom 180 (vľavo) a prístroja od Nikonu XT H225 ST (vpravo).

4.1. Metodika výskumu pomocou priemyselných tomografov

Ako prvé boli skenované v prístroji Nanotom 180 testovacie vzorky rôznych historických pigmentov, vyhotovené pre účely zadefinovania možností využitia priemyselných tomografov v reštaurátorskom výskume polychrómie na drevených sochách. Následne sa vybrané pigmenty naniesli vo vrstvách na seba. Cieľom bolo zistenie možností odlíšenia historických vrstiev pomocou tomografu.

Vytvorených bolo deväť vzoriek rôznych pigmentov, z ktorých je nasnímaných sedem (okrem bielych pigmentov aj azurit, smalt, dračia krv, rumelka). V článku sú

spracované porovnania troch bielych pigmentov – olovenej bieloby, titánovej bieloby a zinkovej bieloby, pričom najprv boli skenované samostatné pigmenty pojené žltkom jednotlivito nanesené na drevo (na Obr. 12 znázornené dole pod metrom). Následne boli tri biele pigmenty nanesené na seba v poradí: 0. drevená špajdľa, 1. olovená bieloba, 2. titánová bieloba, 3. zinková bieloba (na Obr. 12 zobrazené vľavo hore nad metrom). Poslednou testovacou vzorkou boli tieto tri biele pigmenty, ale s medzivrstvami šampanskej kriedy v poradí 0. drevená špajdľa s izoláciou želatíny (2 %), 1. olovená bieloba, 2. šampanská krieda, 3. titánová bieloba, 4. šampanská krieda, 5. zinková bieloba (na Obr. 12 zobrazené vpravo hore nad metrom). Cieľom testovania vzoriek boli zistenia možností využitia priemyselnej tomografie v identifikácii historických vrstiev na drevených polychrómovaných sochách.



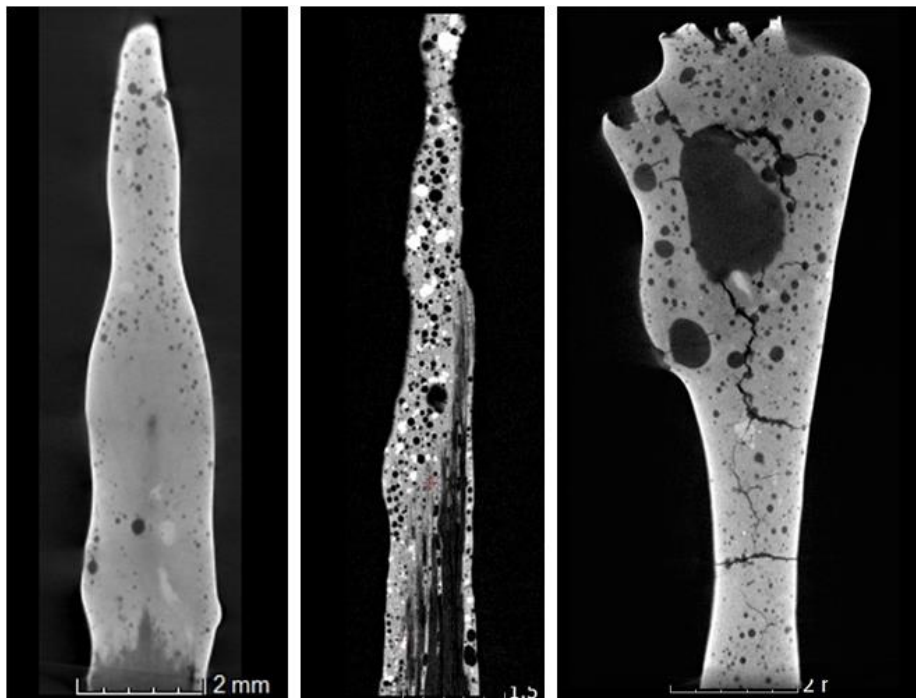
Obr. 12: Veľkosť testovacích vzoriek do prístroja Nanotom 180.

Následne sa prešlo ku skenovaniu vzoriek odobratých z historických pamiatok v prístroji Nanotom 180 (v článku je uvedený jeden príklad práce so vzorkou odobratou z Krista na kríži datovaného do 18. storočia z Etnografického múzea v Martine).

V druhom prístroji Nikon – XT H225 ST boli skenované dve celé historické diela. Prvým bol Kristus na kríži z 18. storočia tiež skenovaný aj prístrojom Nanotom 180, druhým je hlava anjela z Oltára sv. Jána Nepomuckého z Pečovskej Novej Vsi, pre porovnanie výstupov z medicínskeho a priemyselného tomografu.

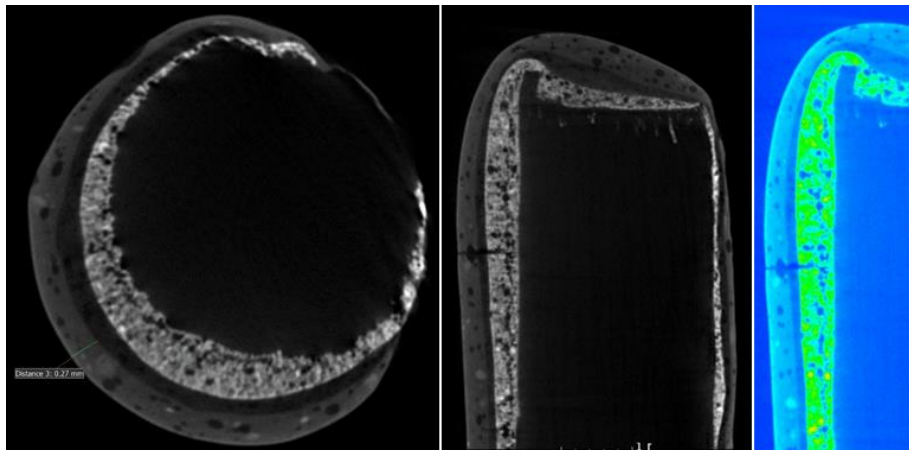
4.2. Výsledky skenovania vzoriek priemyselným tomografom

Na obrázkoch 13 a, b, c je znázornený pohľad na farebnú vrstvu pigmentu bez dreveného nosiča – bočný prierez cez celú vzorku v čiernobielej škále.



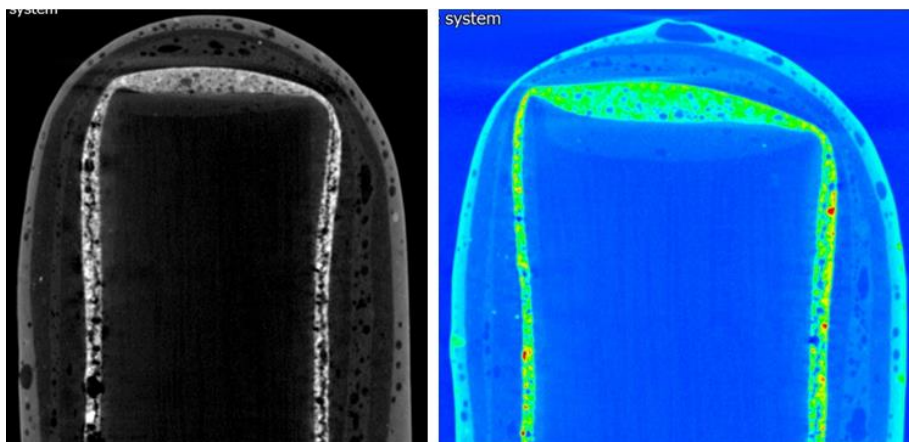
Obr. 13 a, b, c: Olovená bieloba (hustota olova je $11\,340\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 13a) skenovaná s parametrami 125 kV, 100 μA , 750 ms, počet snímok 1800 za jednu rotáciu 360 stupňov, titánová bieloba (hustota titánu je $4\,540\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 13b) skenovaná s parametrami 120 kV, 110 μA , 500 ms, počet snímok 1800 za jednu rotáciu, zinková bieloba (hustota zinku je $7\,140\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 13c) skenovaná s parametrami 125 kV, 100 μA , 500 ms, počet snímok 1800 za jednu rotáciu 360 stupňov.

Následne boli všetky tri pigmenty aplikované na seba tak, aby sa napodobnil postup nanášania vrstiev polychrómie na sochách. Na základe tabuľky hustoty pevných látok je najhustejším pigmentom olovená bieloba, ktorá sa nachádza na dreve ako prvá vrstva. Titánová bieloba v poradí ako druhá, má z troch bielych pigmentov najmenšiu hustotu, zinková bieloba v poradí tretia, má vyššiu hustotu ako titánová bieloba, ale nižšiu ako olovená [10]. Vzorka bola skenovaná s parametrami 115 kV, 130 μA , 750 ms a je zobrazená na Obr. 14. Na farebných fotografiách je detailný priečny pohľad cez vzorku vo farebnom zobrazení components, ktorý prideliuje rôzne hustým oblastiam farby. Škála farieb sa dá nastaviť v softvéri. Všetky vzorky vo filtri components majú nastavené hodnoty rovnako, aby sa dali medzi sebou porovnať. Modrá škála znázorňuje intenzitu žiarenia do 25000 odtieňov šedej – menej husté oblasti vo vzorkách, zelená škála predstavuje hodnoty od 35000 až po oranžovú do 50 000 – stredne husté oblasti, červené odtiene zobrazujú najhustejšie časti vzoriek v škále nad 50 000 intenzity žiarenia.



Obr. 14 a, b, c: Zobrazenie troch bielych pigmentov tomograфом Nanotom 180. Priečný 2D pohľad (a), bočný 2D pohľad (b), detail v zobrazení components (c).

Poslednou testovacou vzorkou boli nanosené biele pigmenty s medzivrstvami šampanskej kriedy. Vzorka bola skenovaná s parametrami 115 kV, 130 μ A, 750 ms.



Obr. 15 a, b: V poradí 0. drevená špajdľa s izoláciou želatíny (2 %), 1. olovená bieloba, 2. šampanská krieda, 3. titánová bieloba, 4. šampanská krieda, 5. zinková bieloba. Hustota kriedy sa pohybuje od 1800 až 2600 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, záleží na tom ako je namiešaná, zo zobrazených vrstiev má najmenšiu hustotu.

Test preukázal, že všetky nanosené vrstvy sa v tomografe zobrazili odlišiteľne. Pri skenovaní sa mení intenzita určitej vrstvy v závislosti od hustôt okolitých vrstiev.

Napríklad naskenovaná samostatná titánová bieloba mala svetlú štruktúru, ale keď sa nachádzala ako vrstva medzi dvoma hustými pigmentami, bola tmavá (najmenej hustá). Ak majú dve vrstvy podobnú hustotu, môžu sa zobrazit' ako jedna vrstva.

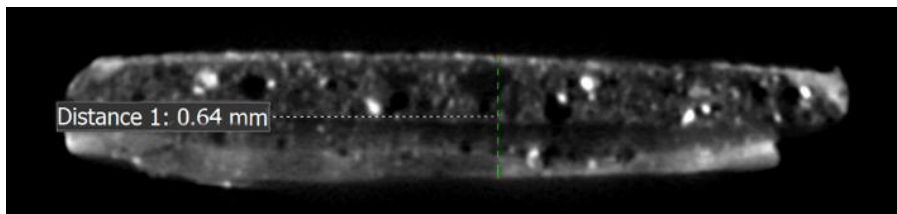
4.3. Výsledky skenovania historických pamiatok

Prvým dielom skenovaným priemyselnými tomografiami bol Kristus na kríži z 18. storočia (skenované len telo Krista), ktorý je podrobený výskumu polychrómie na oboch priemyselných tomografoch, pričom výstupy z nich sú navzájom porovnané.

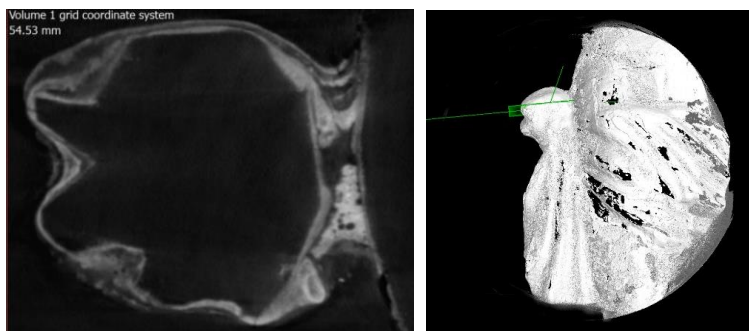
Zatiaľ čo v prístroji Nanotom 180 bola pre dosiahnutie rozlíšenia 0,005 mm skenovaná vzorka odobratá z Krista na kríži veľkosťou podobná vzorkám pre chemicko-technologické analýzy (max. niekoľko milimetrov), v prístroji Nikon XT H225 bolo možné naskenovať celé dielo (Kristus bez kríža mal rozmery 287 x 228 x 44 mm). Pokiaľ by sme ale skenovali celú sochu Krista, nebolo by možné dosiahnuť rozlíšenie približujúce sa skenovanej vzorke z prístroja Nanotom 180. Pri snímaní celého Krista sa pohybovalo maximálne možné rozlíšenie na hodnotách 0,08 mm (78,89 μm). Niektoré vrstvy na historických pamiatkach môžu byť aj tenšie, a preto by sa nemuseli zobrazit' všetky. Z toho dôvodu sme vybrali len oblasť rúška, čím sme dosiahli rozlíšenie 0,02 (22,86 μm). Pri snímaní ešte menšieho miesta záujmu by bolo možné dosiahnuť aj lepšie rozlíšenie. Na snímkach z prístroja od Nikonu máme možnosť ne-deštruktívne pozorovať zachované vrstvy polychrómie.



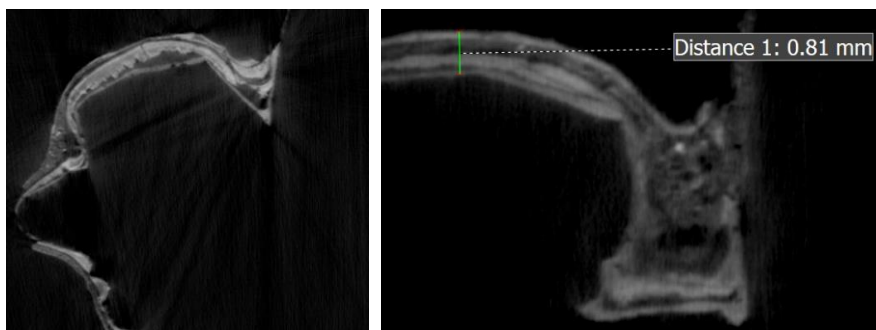
Obr. 16 a, b, c: Kristus na kríži z 18. storočia pred reštaurovaním s vyznačeným miestom odberu vzorky (a), nábrus z rúška vo VIS (b), nábrus z rúška z elektrónovej mikroskopie (c). Na primárnej vrstve zlátenia sa nachádzali štyri sekundárne úpravy.



Obr. 17: Vzorka odobratá z rúška Krista skenovaná prístrojom Nanotom 180 s rozlíšením 0,005 mm, s meraním hrúbky vzorky (0,64 mm), skenovaná s parametrami 100 kV, 115 μ A, 500 ms.



Obr. 18: Výsledok z prístroja od Nikonu. Na pohľade prechádzajúceho z hora dolu cez rúško Krista (a) vidíme jednotlivé vrstvy, ako sa mení ich hrúbka, aj štruktúru a vzduchové bubliny. Pre odobratie vzorky na chemicko-technologické analýzy je to pomôcka pri lokalizácii miesta odberu vzorky so všetkými historickými vrstvami na diele. Vpravo je 3D pohľad s vyznačeným miestom (zelenou) záujmu (b).



Obr. 19 a, b: vľavo pohľad smerujúci spredu dozadu, vpravo meranie hrúbky vrstiev.

Druhým dielom skenovaným v prístroji Nikon XT H225 je hlava anjela z Oltára sv. Jána Nepomuckého z Pečovskej Novej Vsi. Dielo bolo v prístroji naskenované celé. Nachádzalo sa v procese reštaurovania, po vytmelení absentujúcich miest polychrómie pomocou akrylátového tmelu. Maximálne možné dosiahnuté rozlíšenie pri skenovaní celého anjela v prístroji Nikon XT H225 s rozmermi 149 x 212 x 106 mm sa pohybovalo na hodnotách 0,07 mm (použitie napätie 180 kV). Cieľom bolo porovnanie skenu z priemyselného tomografu s výstupom z medicínskeho tomografu, kde sa pohybuje rozlíšenie okolo 0,6 mm.

Dielo bolo skenované medicínskym prístrojom Toshiba Aquilion one (100 kV) v Banskej Bystrici a tiež medicínskym prístrojom Siemens Somatom Perspective v Bratislave (v tomto prístroji nie je možné nastaviť napätie 100 kV, na výber sú možnosti 110 kV alebo 130 kV, sken bol vyhotovený s napätím 110 kV).

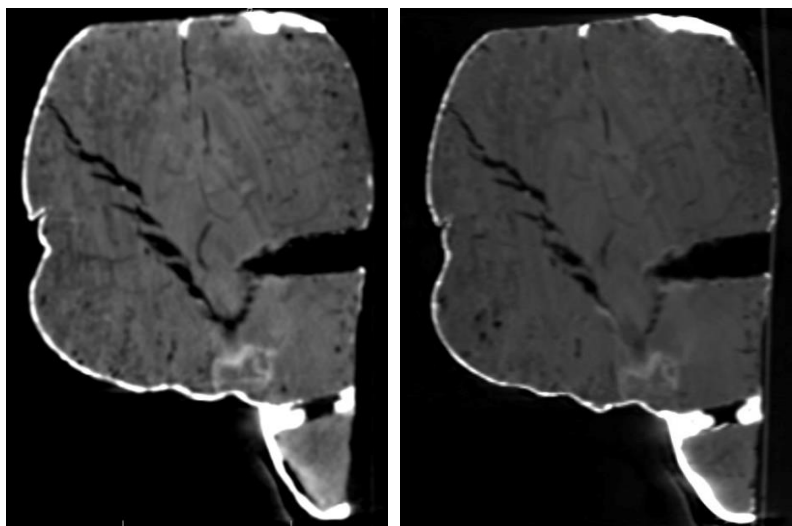


Obr. 20: Anjel v stave po vytmelení so zobrazením miesta bočného pohľadu analyzovaného pomocou tomografu.

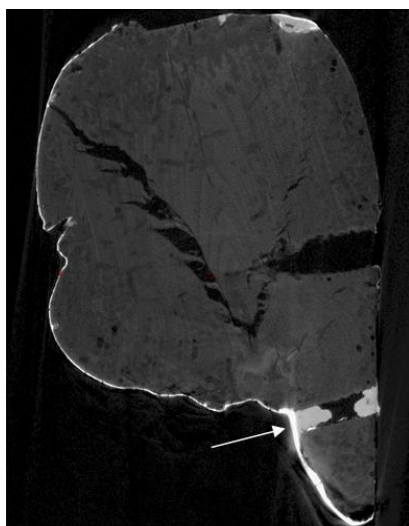
Zobrazené výstupy z tomografu sprostredkujú dielo len s jednou originálnou úpravou polychrómie aj s tmelmi v rámci tejto vrstvy a poškodený drevený nosič z lipového dreva, v ktorom sa nachádzajú chodbičky po drevokaznom hmyze. Keďže je dielo už po petrifikácii, mnohé sa zobrazili ako vzduchové perforácie, ak však chodbičky obsahujú prachové častice, nie sú tieto miesta definované ako čistý vzduch (napr. prasklina v anjelovi je čierna = vzduch a chodbičky po drevokaznom hmyze sú tmavošedé). Na nasledujúcej strane je ukážka snímok z medicínskych tomografu:

1. od Siemensu (Somatom Perspective s maticou 512 x 512 bodov) po vytmelení anjela – bočný pohľad cez dielo skenované s parametrami 130 kV, 25 mA pre topogram a 265 axiálnych snímok cez dielo s parametrami snímok 130 kV, 22 mA.

2. Toshiba Aquilion One dielo skenované s parametrami 120 kV, 50 mA pre topogram a 196 axiálnych snímok cez dielo s parametrami snímok 100 kV, 80 mA.
3. Nikon XT H225 dielo skenované pri 180 kV, rozlíšenie 0,08 mm, 1440 projekcii.



Obr. 21 a, b: Siemens Somatom Perspective vľavo, Toshiba Aquilion One vpravo.



Obr. 22: Nikon Nikon XT H225 – odlišenie tmelu od polychrómie.

4.4. Zhrnutie

V praxi sa ukázalo, že nie je každá vzorka z reštaurátorského výskumu vhodná pre mikro CT skenovanie v prístroji Nanotom 180 a tiež nie je možné nasnímať akékoľvek dielo v prístroji Nikon XTH225. Jednotlivé výhody a nevýhody sa budú líšiť v závislosti od zámeru a požiadaviek reštaurátorského a interdisciplinárneho výskumu. Je nutné zvážiť viacero faktorov pri výbere prístroja, ktoré vplyvajú na zámer a tiež výsledok skenovania:

Veľkosť vzoriek z polychrómie – tu platí, že čím menšia je vzorka, tým väčšie rozlíšenie vieme dosiahnuť (v prípade použitia prístroja Nanotom 180). Príliš veľká vzorka nie je geometriou CT zariadenia zobraziteľná s kvalitným rozlíšením. Napriek možnosti vkladať do prístroja aj niekoľko centimetrové vzorky, pre reštaurátorský výskum polychrómie by bolo ich rozlíšenie nedostatočné. Ideálna veľkosť vzorky pre Nanotom 180 (15 W) je rozmermi podobná vzorkám odobratým pre optický mikroskop. Do prístroja Nikon XTH225 (225 W) je možné vkladať diela s maximálnou výškou 75 cm a šírkou 40 cm, čo sú ale hraničné rozmery, pri ktorých by už mohlo byť problematické uchytenie a otáčanie objektu. Pri hraničných rozmeroch nie je možné dosiahnuť rozlíšenie pre identifikáciu vrstiev polychrómie v prípade, ak je skenované celé dielo. Možnou alternatívou je skenovanie zvolenej časti z pamiatky, pri ktorej by sme dosiahli maximálne výsledky. Tiež je možné menšie dielo skenovať na viackrát a následne výstupy pospájať, avšak pri veľkosti takýchto súborov nie je ich postprodukcia na bežne dostupných počítačoch často realizovateľná.

Miera hustoty – ak majú vzorky veľmi vysoké atómové číslo, RTG lúče nemajú dostatočnú silu prejsť objektom, aby sa dostali k detektoru. Tak isto je potrebné, aby mala vzorka dostatočnú hustotu pre absorbovanie fotónov, inak sa ukáže ako transparentná, kvôli jej malým absorpčným hodnotám.

Nízky vzájomný kontrast – ak je hustota vrstiev podobná, mikro CT nerozozná tieto vrstvy s malým kontrastom, preto sa ľahko môže stať, že z viacerých vrstiev vo vzorke sa odlíšia len niektoré, zatiaľ čo vrstvy s podobnou denzitou sa môžu javiť ako jedna vrstva. Tento dôsledok je viditeľný najmä v prípadoch, ak chceme segmentovať zachovanie určitej vrstvy, ktorá sa nachádza medzi viacerými vrstvami. Segmentácia vrstiev prebieha na základe hustoty jednotlivých častí vo vzorke.

Vysoký kontrast dvoch vrstiev v rámci jednej vzorky spôsobí, že zobrazená bude len jedna z vybraných vrstiev. Napríklad, ak je skenované drevo s výrazne nižšou denzitou, ako farebná vrstva či kovová fólia, jedna z týchto častí nebude dostatočne viditeľná. Ak skenujeme vzorku dreva, na ktorej je nanosená vrstva polychrómie, v detailoch sa nám zobrazí len polychrómia, pretože jej hustota zvyčajne býva oveľa vyššia ako má drevo. Pri výskume je preto dôležité zamerať sa na jednu z týchto častí – drevený nosič alebo na farebnú vrstvu. Ak chceme skenovať drevo, ideálne je ho snímať bez polychrómie. Drevo je vhodné odobrať z pamiatky osobitne a z nasnímanej vzorky môžeme pozorovať jeho anatomické vlastnosti na bunkovej úrovni v troch osiach, čo je dôležité pri určovaní druhov použitých drevín. Vzorku je následne možné prinavrátiť na dielo, nakoľko nedochádza k jej zničeniu. Na základe dendrochronológie je v mnohých prípadoch možné aj určovanie veku drevín pomocou priemyselného tomografu vďaka jeho dobrým rozlišovacím schopnostiam.

Veľkosť dátového súboru môže pri bežne dostupných počítačoch spôsobovať problémy, najmä čo sa týka dát z prístroja Nikon XTH225, kde sme skenovali celé diela alebo ich časť. Súbor z industriálneho tomografu obsahuje približne 3 GB dát, pričom RAW dáta sa pohybovali na hodnotách 15 GB (anjel) až 21 GB (časť rúška Krista). RAW súbory ani nebolo možné otvoriť, kvôli ich veľkosti. Tiež práca s 3D zobrazením je veľmi zdĺhavá, pretože počítač pracuje s veľkými súbormi, ktoré sa načítavajú pri každej zmene pomaly. Oproti medicínskemu tomografu, kde sa zvyčajne používa rozlíšenie detektora 512 x 512 bodov (priemyselne tomografy majú 2300 x 2300) sa pracuje oveľa rýchlejšie, no detaily v diele nie sú tak kvalitne zobrazené. Veľkosť dát z medicínskeho tomografu vo formáte DICOM je skoro 15x menšia ako pri priemyselnom tomografe (veľkosť okolo 200MB).

Rozlíšenie je veľkou výhodou priemyselných tomografov, čo sa ukázalo nie len pri skenovaní vzoriek, ale hlavne častí sôch a celých diel v prístroji Nikon XTH225. Možnosť prechádzať cez dielo a pozorovať nedeštruktívne nanosené vrstvy polychrómie, zadefinovať mieru zachovania jednotlivých vrstiev, pozorovať meniacu sa hrúbku vrstiev v hĺbkach a vo výškach modelácie sôch bez toho, aby sme z diela odobrali vzorku, je pre reštaurátorský výskum jedinečná. Tiež sa nám v detailoch ukážu všetky poškodenia, od mikro prasklín, až po veľké trhliny a mikrobiologické poškodenia. V optimálnych podmienkach vieme dosiahnuť rozlíšenie 0,02 mm prípadne ešte lepšie. (Nikon). Pri skenovaní malých vzoriek v prístroji Nanotom 180 s kvalitným rozlíšením, môžeme na vzorkách pozorovať vzájomné prepojenie a vnútornú štruktúru vrstiev už od 1 μm . Rozlišovacie schopnosti prístrojov sa odzrkadľujú aj vo veľmi kvalitnom 3D zobrazení objektu, ktorý môžeme približovať do najmenších detailov.

Škála intenzity žarenia poskytuje možnosť rozlišovať rôzne hustoty vrstiev oveľa presnejšie ako medicínske tomografy. Zatiaľ čo pri snímaní medicínskym tomografom sa nám ukážu viaceré vrstvy polychrómie zvyčajne ako jedna súvislá svetlá vrstva, v priemyselnom tomografe vidíme odlišené viaceré vrstvy, prípadne tmely, aj s vyššou hustotou. Škála intenzity žiarenia má až 65 000 odtieňov šedej. Rozdielna škála intenzity žiarenia priemyselných tomografov a medicínskych tomografov je navzájom nekompatibilná. Rozdiel v odlišení vrstiev vidno na snímkach, kedy napríklad na anjelovi v medicínskom prístroji je polychrómia aj s tmelmi jedna súvislá vrstva rovnakej intenzity (Obr. 21), kým v priemyselnom tomografe (Obr. 22) sa hustotou odlišil drevný tmel (šedý) od polychrómie (biela).

Výkon a napätie prístroja je dôležitým parametrom pri výbere. Zatiaľ čo prístroj Nanotom 180 má výkon 15 W (maximálne napätie 180 kV) je tým predurčený na skenovanie veľmi malých vzoriek, ale je možné dosiahnuť rozlíšenie až 0,5 μm . Prístroj Nikon XT H225 má výkon až 225 W (maximálne napätie 225 kV), čo mu umožňuje skenovať aj väčšie objekty. Na trhu sa už vyskytujú prístroje až do 800 kV, ktoré majú aj väčší manipulatívny priestor na ich vkladanie. Možnosť skenovať väčšie objekty závisí, ale hlavne od geometrie zariadenia (ohniskovej vzdialenosti), ktorá sa pri rôznych typoch prístrojov mení.

Najdôležitejším faktorom pri výbere vhodného CT prístroja zohráva základný zámer nášho výskumu a rozmery diela, s čím súvisí aj dostupnosť tomografických prístrojov. Pre pozorovanie vnútornej štruktúry dreva a výstavby sôch je postačujúce

medicínske CT. Ak máme možnosť snímať dielo alebo jeho časť v priemyselnom tomografe, dozvieme sa neoceniteľné informácie o výstavbe polychrómie.

Podakovanie

Projekt bol realizovaný vďaka Kultúrnej a edukačnej grantovej agentúre Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky, prostredníctvom KEGA projektu č. 001VŠVU–4/2017.

Rada by som poďakovala aj všetkým spolupracujúcim pracoviskám a nemocniciam, vďaka ktorým sme mohli vyskúšať viaceré tomografické prístroje – súkromné pracovisko Rádiológie s. r. o. v Nemocnici sv. Cyrila a Metoda v Bratislave, Poliklinika NovaMed v Banskej Bystrici, Slovenskej akadémii vied: Ústavu materiálov a mechaniky strojov v Bratislave a ich detašovanému pracovisku Inoval v Žiari nad Hronom, a tiež Fakulte Reštaurovania na Univerzite Pardubice v Litomyšli – Katedre chemickej technológie, kde boli vyhotovené chemicko-technologické analýzy Ing. Karolom Bayerom.

5. Literatúra

1. Ghysels, M. 2005. CT Scans in Art Work Appraisal. 2005.
2. Ullman, A. 2010. Zpracování perfúzních sekvencí. Univerzita Karlova: diplomová práca, Praha, 2010.15 – 16.
3. Kavuleková, K. 2011. Prínos digitalizácie pre zobrazovacie metódy. Univerzita Palackého v Olomouci, Ústav rádiologických metód, 2011.
4. Plessis, A. a kol. 2016. Comparison of medical and industrial X-Ray computed tomography for nondestructive testing. In Nondestructive testing and Evaluation, 2016. 17 – 25.
5. Kaťuch, P., Živčák, J. 2010. Priemyselná tomografia. Nový rozmer v metrológii, 2010. [online]: <http://web.tuke.sk/smetrologia/podklady/metro2010.pdf>
6. Dovica, M. a kol. 2014. Akceptačné a verifikačné skúšky súradnicových meracích strojov (cmm). In Metrológia a skúšobníctvo, 2014, 7 – 15.
7. Prášilová, E. 2011. Význam zobrazovacích metód pri tvorbe výpočetného modelu v biomechanike. 2010/2011: VUT, Brno, 23 – 24.
8. Ulmann, V. Aplikácia ionizujúceho žiarenia [online]: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm#2>
9. Chiffre de I., Carmignati, S. 2014. Industrial applications of computed tomography. In CIRP Annals Manufacturing Technology, 2014. dostupné [online]: http://www.cirpnd.it/attachments/article/21/2014_CIRP_DeChiffre_Carmignato.pdf
10. Hustota pevných látok online: <http://www.converter.cz/tabulky/hustota-pevne.htm>

Biodeterioration of Cultural Heritage: Modern Methods for its Identification

Domenico Pangallo, Lucia Kraková, Mária Bučková, Andrea Puškárová,
Lenka Jeszeová, Zuzana Kisová

Institute of Molecular Biology, Slovak Academy of Sciences,
Dúbravská cesta 21, 84551 Bratislava, Slovakia;
domenico.pangallo@savba.sk

Abstract: *Biodeterioration of cultural heritage is a widespread problematic which regards the historical objects, the environment where they are located, but also the people working with this kind of items. Many years of experience in our laboratory allowing us to develop several strategies for the analysis of microbial contamination and also for its disinfection. A reasonable microbial screening strategy applied to the analysis of historical objects and surrounding environment requires different steps. Non-invasive sampling methods, non-destructive techniques for material analysis or suitable alternative, cultivation-based approach for microorganisms' isolation including the direct detection of their DNA and RNA (culture-independent methods). The use of microorganisms and natural products for conservation practices is a topic in rapidly expansion. Microbes and their enzymes can be used for "biorestitution" procedures in order to consolidate stone objects, to remove metabolites on historical items surface. The natural compound of essential oils can be effective used in disinfection approaches.*

Keywords: *biodeterioration, microorganisms, cultivation analysis, nucleic acids detection, biorestitution, essential oils*

1. Introduction

Biodeterioration is the simple breakdown of materials by microbial action. It means that each kind of material in favorable conditions can be affected by biodeterioration also the object which constitute our cultural heritage [1-5].

Historical items are composed by diverse kind of materials, for example inorganic compounds as stones and concrete; synthetic polymers; organic polymers as wood, paper, parchment, textile and many others [2, 3, 6-8]. So, each of these materials has own characteristics and also can be attacked by different type of microorganisms.

In addition to material composition the microbial colonization depends also by others factors, it is very important the environment of exhibition (for example indoor or outdoor) and its physical-chemical conditions (mainly temperature, humidity and light exposition) [3, 9].

Therefore the biodeterioration is a complex phenomenon that for its correct investigation it is necessary to take into account various kind of methods. It is not only

important to know what is there, but also which kinds of alterations the microorganisms produced in our cultural property. Therefore a multidisciplinary approach, including analysis of materials, microscopic observation and microbial community characterization is an excellent beginning in order to establish a suitable safeguard [10-13].

The preservation and disinfection of historical objects usually is performed by the application of very dangerous chemical products or physical practices. So, an alternative disinfection strategy can be assessed by the use of natural antimicrobial compounds as for example the essential oils (EOs) [14]. Different studies already displayed the power of EOs against various kinds of microorganisms and also their use as disinfection agents in conservation procedures [15].

Until now, we have described the microorganisms such as a problem, but it is necessary to say that some microorganisms and mainly their extracellular enzymes could be employed as “probiotic” strains for bioremediation applications.

In this brief article we would like to introduce our long experience in the study of microbial contamination diagnostic and potential “eco-friendly” solutions that could be applied for the safeguard and conservation of our cultural heritage.

2. Sampling

It is important to say that each historical and cultural objects should be treated as a patient. During the sampling non-invasive methods must be used in order to avoid potential anesthetic modifications of studied item.

The microbial sampling campaign should include, in addition to the artworks, also the analysis of the environment where these precious objects are exhibited or conserved.

There are several approaches useful for a non-destructive sampling; it is possible to use adhesive tape, sterile swab and also nitrocellulose membranes [3, 4, 10, 11]. The application of these sampling approaches depends of the type of historical object under study. For example it is not recommended to use the adhesive tape in order to recover the microbial contamination from the surface of paper-based objects. The adhesive can damage the paper artwork.

All the abovementioned approaches can be used for recovering samples from historical objects surface, but also from other kinds of surfaces such as wall, glass and many others. Adhesive tape and membrane have the advantage of being cut and the obtain portions used for microbial cultivation [7, 8, 10] microscopic observation [3, 5, 11, 12] and also for the extraction of DNA or RNA [3, 10, 11, 13]. Therefore with one sample you can pick up the material for three different analyses.

3. Microbial observation and material investigation

When the samples or the historical objects come to laboratory, one of the first analysis is the microscopic observation. This kind of analysis should be also performed in a non-destructive way [3, 5, 10-13]. So, by stereomicroscopy it is possible to obtain a first view directly on the object and then the analysis continues with other microscopic methods, such as the optic microscopy and also the more

powerful scanning electron microscopy (SEM). In optic microscopy generally we use the samples recovered by adhesive tapes; while by SEM observation it is possible to use the whole object (of course this can happen only when the SEM is equipped with a special chamber suitable for this kind of analysis), or portion of adhesive tape (Fig. 1) and also nitrocellulose membranes.

The microscopic analysis produced important information regarding the type of microorganisms (bacteria, fungi or others) and also the type of alteration that the microorganisms have caused on the object surface. It is one of the first analysis which permit to evaluate the microbiological damage.

Usually, the SEM is coupled with useful spectrophotometric techniques which tell us the composition of investigated material. One of these techniques is the energy dispersive X-rays analysis (EDS) [10, 13], by which it is possible to achieve information about the elemental composition of a specific surface.

X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) [11], a non-destructive technique requiring neither sampling nor direct contact with the studied surface, it provides qualitative and quantitative information about inorganic elements in the material.

FTIR spectroscopy [11] represents a powerful technique in diagnostic and analysis of cultural heritage. This method is very suitable for determining the organic components of the surface layer of a sample.

Another useful technique is the Raman spectroscopy, in our studies we have utilized it in order to evaluate the chemical differences between foxing stain and non-altered portion of black and white photographs, but also the composition of several photograph materials [10, 13].

In order to have better interpretations of the material modification produced by microbial colonization it is better to combine some of abovementioned techniques together.

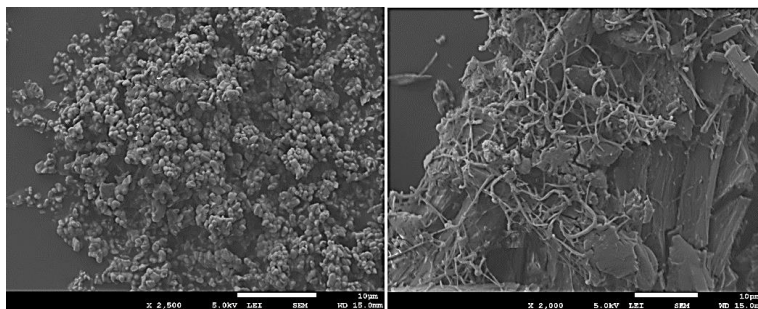


Fig. 1: Example of microbial community captured on adhesive tape observed by SEM.

4. Microbial colonization analysis

Generally the biodeterioration of cultural heritage is not triggered only by one microbial species, but different types of microorganisms which are living together in a

less or more complex community contribute to it. In order to assess the microbial community colonizing a historical items there are two ways (Fig. 2): a) culture-dependent strategy [1, 2, 4-7] based on the cultivation of microorganisms on specific agar media and then purified and identified; b) culture-independent strategy [3, 8, 10, 11, 13], no cultivation will be performed, but the investigation is focused on the analysis of DNA (detection of the whole community; dead and living microorganisms) and/or RNA (detection only of living microorganisms) directly extracted from the sample/s [8, 13].

In our laboratory the culture-dependent strategy includes different steps:

- 1 – Sampling performed with the approaches described above.
- 2 – Cultivation of microorganisms from artworks and environment (air, wall, etc) using specific agar media for bacteria, fungi and also related to the material of isolation.
- 3 – Purification and selection of isolated microorganisms.
- 4 – Extraction of DNA from the microorganisms.
- 5 – Identification of the microorganisms by DNA amplification through polymerase chain reaction (PCR) and sequencing of the obtained PCR products.

When the microorganisms are available it is important to know also their degradative abilities, in fact the microorganisms what kind of substrate degrade on our cultural heritage objects? For this reason we have optimized several agar assays which permitted the identification of those microorganisms that can metabolize the cellulose, lignin, proteins, silk, lipids, keratin and synthetic polymers [1-5, 7, 9, 11, 16].

Few years ago the culture-independent golden method used for studying the microbial community was the construction of clone libraries which were combined with the restriction fragment length polymorphism (RFLP) analysis [3, 8, 10] or with the denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) [11, 13]. On the other hand, the molecular biology in the past five years has done big steps ahead a new powerful methods are now available in order to detect the microbial community by the analysis of DNA and/or RNA.

This new technique is usually called next generation sequencing (NGS) and today many kinds of platforms exist in the market. In our laboratory we perform the NGS approach using the platform provides by Illumina [17]. Also this complex process includes several steps that are briefly listed here:

- 1 – Sampling using the methods described above.
- 2 – Direct extraction of DNA and/or RNA from the adhesive strips, membrane pieces or swabs.
- 3 – Amplification of DNA or RNA by PCR (target to the genes: 16S rRNA, 28S rRNA, 18S rRNA and ITS region).
- 4 – Purification of PCR products.
- 5 – Clone library construction and NGS analysis (Illumina MiSeq).
- 6 – Bioinformatics evaluation of the NGS data.

A satisfactory microbial analysis required the combination of culture-dependent and culture-independent approaches. The results produced by these two strategies

permit a better view of the microbial communities colonizing a historical object and its surrounding environment.

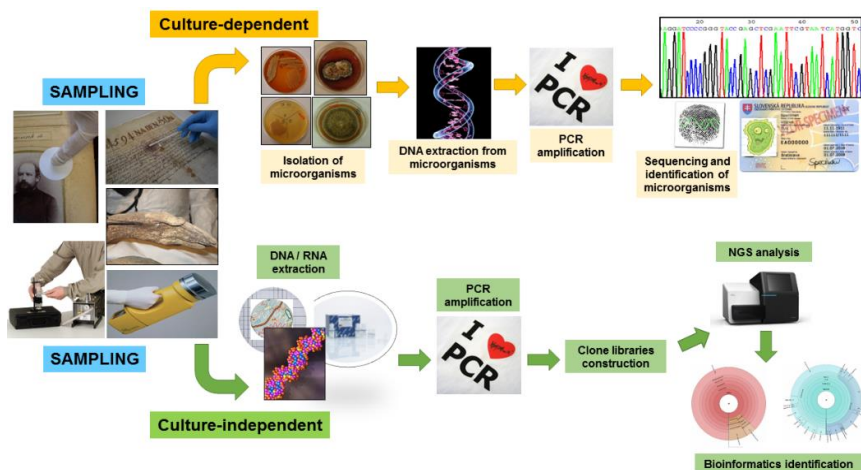


Fig. 2: Steps of culture-dependent and culture-independent strategies.

5. Disinfection and biorestitution alternatives

In order to preserve the environment but also the human health it is necessary that each human activity has an intrinsic eco-friendly spirit. It is important that we don't affect the habitat releasing dangerous pollutants, therefore new safe disinfection procedures are welcome to this scope.

In our laboratory we have started to use the essential oils in order to disinfect several archival items. The first step was to evaluate six different essential oils (EOs from oregano, thyme, clove, lavender, clary sage, and arborvitae) for their antimicrobial properties. These EOs were assayed against several bacteria (*Bacillus cereus*, *Arthrobacter protophormiae*, *Pseudomonas fragi*) and fungi (*Chaetomium globosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium cladosporoides*, *Alternaria alternata*, and *Aspergillus fumigatus*) isolated also from cultural heritage objects and environments [14]. This survey showed the antimicrobial power of EOs and displayed that the EOs of oregano, thyme and arborvitae are the most effective for assessing a suitable disinfection.

In order to preserve the material characteristics of disinfected historical items we have performed several tests to verify that the used EOs do not affect the precious items. Our results showed that the EOs of oregano and thyme can be considered as no-dangerous for some type of archival items, while the EOs of arborvitae produced light violet stain on their surfaces. Finally, we were able to develop a thyme-EOs-based disinfection system useful for book and albumin photographs [18].

Until now we have considered the microorganisms only as enemies of our cultural heritage, but in our laboratory we start to use their enzymatic potential for biorestitution procedures.

We have isolated many microorganisms and some of them exhibited interesting properties for the degradation of different substrates. An example is given by the bacterium *Exiguobacterium undae*, we have found that its extracellular enzymatic extract is able to degrade the animal glue from various kinds of surfaces such as wood, stone, paper and glass. Another bacterium isolated by our team, *Bacillus flexus*, displayed promising casein-degradation abilities that can be used for removal of the casein from different artwork surfaces and also for the elimination of casein-based colors.

6. Conclusions

The message of this brief article is that the biodeterioration of our cultural heritage is a complex process which is necessary to investigate and interpret by the application of a multidisciplinary approach. It is useful to combine different expertise, chemical, physical and biological in order to assess the best diagnosis. We need to remember that the best diagnosis brings to the best safeguard.

A little advice to the museum operators regards the importance to regulate temperature and relative humidity, but it is also important to perform routine microbiological analysis at least of the exhibition or storage environments.

In addition, we are trying to find effective and eco-friendly disinfection approaches and also alternative restoration methods, therefore we welcome potential cooperation with restores and conservators in order to transfer our experimental knowledge to useful applications.

Acknowledgement

This study was funded by VEGA projects no. 2/0061/17 "Innovative disinfection strategies: the essential oils effect on microflora and materials of cultural heritage objects".

7. References

1. Pangallo, D., Šimonovičová, A., Chovanová, K., Ferianc, P. 2007. Wooden art objects and the museum environment: identification and biodegradative characteristics of isolated microflora. *Letters in applied microbiology*, 45(1), 87 – 94.
2. Pangallo, D., Kraková, L., Chovanová, K., Bučková, M., Puškarová, A., Šimonovičová, A., 2013. Disclosing a crypt: microbial diversity and degradation activity of the microflora isolated from funeral clothes of Cardinal Peter Pázmány. *Microbiological research*, 168(5), 289 – 299.
3. Pangallo, D., Bučková, M., Kraková, L., Puškarová, A., Šaková, N., Grivalský, T., Chovanová, K., Zemánková, M. 2015. Biodeterioration of epoxy resin: a microbial survey through culture-independent and culture-dependent approaches. *Environmental microbiology*, 17(2), 462 – 479.
4. Kraková, L., Chovanová, K., Selim, S.A., Šimonovičová, A., Puškarová, A., Maková, A., Pangallo, D. 2012. A multiphasic approach for investigation of the microbial diversity and its biodegradative abilities in historical paper and parchment documents. *International biodeterioration & biodegradation*, 70, 117 – 125.

5. Šimonovičová, A., Kraková, L., Pangallo, D., Majorošová, M., Piecková, E., Bodoriková, S., Dörnhöferová, M. 2015. Fungi on mummified human remains and in the indoor air in the Kuffner family crypt in Sládkovičovo (Slovakia). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 99, 157 – 164.
6. Pangallo, D., Chovanová, K., Drahovska, H., De Leo, F., Urzi, C. 2009. Application of fluorescence internal transcribed spacer-PCR (f-ITS) for the cluster analysis of bacteria isolated from air and deteriorated fresco surfaces. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(7), 868 – 872.
7. Pangallo, D., Kraková, L., Chovanová, K., Šimonovičová, A., De Leo, F., Urzi, C. 2012. Analysis and comparison of the microflora isolated from fresco surface and from surrounding air environment through molecular and biodegradative assays. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 28(5), 2015 – 2027.
8. Krakova, L., De Leo, F., Bruno, L., Pangallo, D., Urzi, C. 2015. Complex bacterial diversity in the white biofilms of the Catacombs of St. Callixtus in Rome evidenced by different investigation strategies. *Environmental microbiology*, 17(5), 1738 – 1752.
9. Pangallo, D., Chovanova, K., Šimonovičová, A., Ferianc, P. 2009. Investigation of microbial community isolated from indoor artworks and air environment: identification, biodegradative abilities, and DNA typing. *Canadian journal of microbiology*, 55(3), 277 – 287.
10. Bučková, M., Puškárová, A., Sclocchi, M.C., Bicchieri, M., Colaizzi, P., Pinzari, F., Pangallo, D. 2014. Co-occurrence of bacteria and fungi and spatial partitioning during photographic materials biodeterioration. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 1 – 11.
11. Puškárová, A., Bučková, M., Habalová, B., Kraková, L., Maková, A., Pangallo, D. 2016. Microbial communities affecting albumen photography heritage: a methodological survey. *Scientific reports*, 6, 20810.
12. Urzi, C., De Leo, F., Krakova, L., Pangallo, D., Bruno, L. 2016. Effects of biocide treatments on the biofilm community in Domitilla's catacombs in Rome. *Science of the Total Environment*, 572, 252 – 262.
13. Sclocchi, M.C., Kraková, L., Pinzari, F., Colaizzi, P., Bicchieri, M., Šaková, N., Pangallo, D. 2017. Microbial Life and Death in a Foxing Stain: a Suggested Mechanism of Photographic Prints Defacement. *Microbial ecology*, 73(4), 815 – 826.
14. Puškárová, A., Bučková, M., Kraková, L., Pangallo, D., Kozics, K. 2017. The antibacterial and antifungal activity of six essential oils and their cyto/genotoxicity to human HEL 12469 cells. *Scientific reports*, 7(1), 8211.
15. Pietrzak, K., Koziróg, A., Bučková, M., Puškárová, A., Scholtz, V. Disinfection methods for paper. In *A modern approach to biodeterioration assessment and the disinfection of historical book collections*. Edited by Beata Gutarowska. Lodz University of Technology, Lodz, Poland, 2016, 56-80. ISBN 978-83-63929-01-5.
16. Kraková, L., Chovanová, K., Puškárová, A., Bučková, M., Pangallo, D. 2012. A novel PCR-based approach for the detection and classification of potential cellulolytic fungal strains isolated from museum items and surrounding indoor environment. *Letters in applied microbiology*, 54(5), 433 – 440.
17. Kraková, L., Šoltys, K., Otlewska, A., Pietrzak, K., Purkrťová, S., Savická, D., Puškárová, A., Bučková, M., Szemes, T., Budiš, J., Demnerová, K., Gutarowska, B., Pangallo, D. 2017. Comparison of methods for identification of microbial communities in book collections: Culture-dependent (sequencing and MALDI-TOF MS) and culture-independent (Illumina MiSeq). *International Biodeterioration & Biodegradation*, in press.
18. Pietrzak, K., Otlewska, A., Danielewicz, D., Dybka, K., Pangallo, D., Kraková, L., Puškárová, A., Bučková, M., Scholtz, V., Durovič, M., Surma-Ślusarska, B., Demnerová, K., Gutarowska, B. 2017. Disinfection of archival documents using thyme essential oil, silver nanoparticles misting and low temperature plasma. *Journal of Cultural Heritage*, 24, 69 – 77.

Odstraňovanie povrchových lakových vrstiev využitím modulárneho programu čistenia

Removal of Surface Varnish Layers Using Modular Cleaning Program

Milena Reháková¹, Danica Stojkovičová², Martina Fusková¹

¹Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, milena.rehakova@stuba.sk

²Vysoká škola výtvarných umení, Hviezdoslavovo nám. 18, 811 02 Bratislava,
stojkovicova@vsvu.sk

Abstrakt: *Proces odstraňovania povrchových nečistôt, prípadne zostarnutých ochranných lakov, premalieb a retuší, je jedným z najdôležitejších a zároveň najcitlivejších procesov pri reštaurovaní umeleckých diel. Na čistenie sa v reštaurátorskej praxi v súčasnosti stále najviac využívajú organické rozpúšťadlá, vybrané častokrát len na základe skúseností, prípadne vykonaných skúšok rozpustnosti. Používanie agresívnych rozpúšťadiel pri reštaurovaní však predstavuje pre originálnu maľbu značný stupeň rizika vzhľadom na vysokú citlivosť farebných vrstiev a podobnosť zloženia lakov a lazúrnych vrstiev. Poznatky fyzikálnej, analytickej a koloidnej chémie umožňujú dosiahnuť zníženie tohto rizika cieľným výberom kompozitných rozpúšťadlových sústav s prídavkom látok zvyšujúcich účinnosť čistenia – povrchovoaktívnych látok a sekvestračných činidiel. V príspevku je predstavený užitočný nástroj určený pre reštaurátorskú prax – tzv. modulárny program čistenia. Na modelových vzorkách lakov na drevenej podložke sa sledovala účinnosť odstraňovania viacerými sústavami rozpúšťadiel, navrhnutými softvérom Modular Cleaning Program. Overenie účinnosti vybraných systémov sa následne realizovalo na konkrétnom objekte – olejomalbe zo začiatku 19. st.*

Kľúčové slová: čistenie povrchov; závesný obraz; tabuľová maľba; lak; databáza; MCP

Abstract: *The process of removing surface dirt, possibly aging protective coatings, overlays and retouching is one of the most important and the most sensitive processes in the restoration of works of art. Organic solvents are currently used as cleaning agents. They are often selected on the basis of restorer's experience or preliminary solubility tests. The use of aggressive solvents during restoration, however, represents a considerable degree of risk for original paint due to the high sensitivity of the colour layers and the similarity of the varnishes and glazes composition. The knowledge of physical, analytical and colloidal chemistry makes it*

possible to reduce this risk by targeted selection of composite solvent systems with the addition of surfactants and sequestering agents. The contribution presents a useful tool designed for restoration practice - Modular Cleaning Program. On model samples of wood varnish varnishes, the removal efficiency with multiple solvent systems, designed by the Modular Cleaning Program, was monitored. Verification of the effectiveness of the selected systems was then carried out on oil painting from the beginning of the 19th century.

Keywords: surface cleaning; easel painting; panel painting; varnish; database; MCP

1. Úvod

1.1. Povrch obrazu: depozit, patina, lak

Všetky zmeny, ktoré sa odohrávajú na povrchu obrazov počas ich existencie, vedú k vzniku patiny, ktorá sa stáva súčasťou diela, ale zároveň ovplyvňuje jeho estetickú pôsobivosť. Z umeleckohistorického hľadiska je patina prirodzeným efektom času, avšak častokrát zasahuje do zložiek hlavných výtvarných prostriedkov, ktoré menia pôvodnú podobu obrazu a ovplyvňuje estetické pôsobenie umeleckého diela. Úlohou reštaurátora a jeho interdisciplinárneho tímu je minimalizovať negatívne optické účinky patiny, ktorá skresľuje námet a spôsobuje nečitateľnosť kompozície, pravidelným ošetrovaním – čistením.

Z chemického hľadiska patinu tvoria vrstvy, ktoré majú charakter depozitu (nánosu nečistôt) a môžu byť hydrofilné (napr. vodorozpusťné povrchové nánosy) alebo hydrofóbne (napríklad prach, sadze, masťné nečistoty). Odstraňovanie hydrofilných vrstiev je pomerne jednoduché aplikáciou vodných sústav, ktorých použitie je však rizikové v prípade porušenia kompaktnosti povrchu. V takýchto prípadoch voda preniká cez praskliny a kapiláry do spodných podkladových vrstiev a môže spôsobiť ich následné narušenie. Odstraňovanie hydrofóbných povrchových vrstiev je náročné a realizuje sa väčšinou použitím organických rozpúšťadiel. Ich aplikácia je však značne riziková, pretože povrchová vrstva, častokrát zdegradovaná, nezabraňuje migrácii malých molekúl, naopak, tieto prenikajú krakelmi a kapilármi až do citlivých farebných vrstiev obsahujúcich farbivá, organické spojivá a ďalej do podkladových a spojovacích medzivrstiev, príp. drevenej či textilnej podložky. Tu dochádza k procesom napučievania koloidných materiálov a extrakcii farbív a organických komponentov (napr. z polymérneho oleja olejomalby), čo sa prejaví nielen chemickými, ale i fyzikálnymi (optickými, mechanickými) zmenami.

Súčasťou patiny a zároveň objektom čistenia v niektorých prípadoch bývajú aj originálne laky, ktoré boli na povrch nanosené súčasne s farebnou vrstvou, ale vplyvom času došlo k ich degradácii a diskolorácii. Laky sú látky, ktoré slúžia na povrchovú ochranu obrazov a úpravu ich optického vzhľadu. V pôvodnom stave sú to priehľadné, bezfarebné (prípadne mierne sfarbené) roztoky tuhých látok, väčšinou prírodných

alebo syntetických živíc a gúm vo vhodných rozpúšťadlách. Majú ochrannú a estetickú funkciu – ich dobrý stav je predpokladom správneho vnímania celého umeleckého diela. Laky po ich nanesení v kvapalnej forme zasychajú na povrchu a to buď odparovaním organického rozpúšťadla (prchavé), vody (emulzné), odparovaním vody a následnou polymerizáciou (disperzné), polymerizačnými a sieťovacími reakciami (olejovo-živicové) a polykondenzačnými reakciami (dvojzložkové). Počas starnutia sa mení ich molekulová štruktúra (vytváraním priečnych väzieb olejových lakov, oxidáciou živíc) a tým aj ich rozpustnosť, čo znamená, že čím sú laky staršie, tým je ich odstránenie náročnejšie.

1.2. Čistenie povrchu

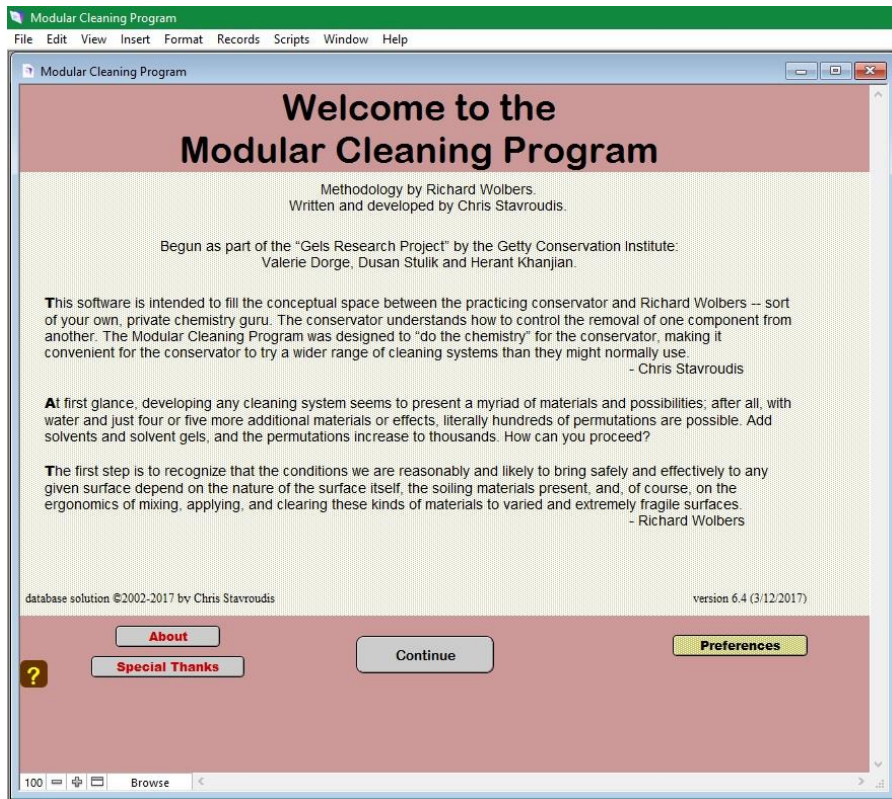
V konzervátorskej a reštaurátorskej praxi sa na snímanie povrchových depozitov, zostarnutých lakov a premalieb doposiaľ najviac používajú organické rozpúšťadlá. Pri ich výbere sa berú do úvahy fyzikálno-chemické parametre a vlastnosti ako polarita, parameter rozpustnosti, teplota varu, prchavosť, horľavosť a toxickosť. Pre reštaurátorskú prax vyhovujú tie rozpúšťadlá, ktoré sa úplne a bezo zvyšku odparujú a prchajú pomalšie, väčšinou majú teplotu varu 140 – 180 °C. Rozpúšťadlá s nízkou teplotou varu sa odparujú okamžite alebo veľmi rýchlo. Vysokovriace rozpúšťadlá a riedidlá prchajú veľmi pomaly a obvykle zanechávajú zvyšky, ktoré môžu narušiť neželané vrstvy obrazu.

Testy čistenia (skúšky rozpustnosti) sa realizujú na začiatku čistenia za účelom stanovenia relatívnej rozpustnosti povrchového depozitu, lakových a farebných vrstiev rôznymi rozpúšťadlami. Vykonávajú sa na malej ploche a s malým množstvom rozpúšťadla. Rozpúšťadlá alebo zmesi rozpúšťadiel sú následne posudzované podľa účinnosti rozpúšťať povrchovú (lakovú) vrstvu pri minimálnom napučívaní a extrakcii (poškodení) farebnej vrstvy. Pôsobenie rozpúšťadiel okrem ich samotného zloženia ovplyvňujú rozdielne materiálové vlastnosti jednotlivých vrstiev v obraze, ale i technika práce reštaurátora, jeho spôsob, technológia práce. Presná kontrola parametrov, ako je napríklad množstvo použitého rozpúšťadla v čistiacom tampóne, časový interval aplikácie rozpúšťadla na maliarskej vrstve, poznanie fyzikálno-chemických vlastností rozpúšťadiel, ich zmesí a kompozícií (alternatívne metódy čistenia) umožňujú dosiahnuť vysoký stupeň presnosti, citlivosti a účinnosti čistenia.

1.3. Modulárny program čistenia

Začiatok 21. storočia prináša nové prístupy a riešenia problematiky čistenia povrchov plošných výtvarných diel. Bol to najmä R. Wolbers, ktorý nielen teoreticky popísal využitie princípov rovnováhy pri rozpúšťaní povrchových nečistôt, ale aj v praxi aplikoval postupy s využitím predovšetkým vodných systémov vylepšených novými typmi povrchovoaktívnych látok, enzýmov a kombinované systémy voda/organické rozpúšťadlo (mikroemulzné a gélové systémy) [1–3]. Spoluautorom nového systému čistenia podľa R. Wolbersa bol v období 1997 – 2001 na pôde Getty Conservation Institute reštaurátor Ch. Stavroudis [4–6]. Systém bol patentovaný pod názvom Modular Cleaning Program (MCP), modulárny program čistenia. V súčasnosti je dostupný

ako počítačový databázový systém a zároveň program (softvér FileMakerPro® Database System), ktorý sa stal účinným nástrojom na sprístupnenie nových možností využitia poznatkov chémie v reštaurátorskej praxi (Obr. 1). Práca s MCP nie je spolplatená, podmienkou získania prístupu k MCP je však povinná online registrácia, ktorú môže vykonať len reštaurátor (aby sa zabránilo šíreniu informácií mimo profesionálnej komunity) a zároveň pri tejto registrácii sa uvádza meno spolupracujúceho chemika. Údaje sú overené poskytovateľom prístupu a následne je reštaurátorovi zaslané heslo, potrebné pre inštaláciu programu.



Obr. 1: Úvodná stránka programu MCP.

Pomocou zadania vstupných údajov, týkajúcich sa ošetrovaného objektu (popis výtvarnej techniky, prítomnosť/nepřítomnosť lakovej vrstvy, doba vzniku, pH a iónová sila vyjadrená povrchovou vodivosťou), program navrhne použitie v praxi overeného účinného rozpúšťadla, zmesi alebo súboru zmesí na čistenie. K dispozícii sú systémy čistenia na báze vody, na báze organických rozpúšťadiel a na báze gélových rozpúšťadiel. Návrhom viacerých účinných alternatív sa umožní testovať viac možností

v krátkom časovom úseku. Pretože systém umožňuje využívanie integrovanej databázy čistiacich materiálov, reštaurátor po konzultácii so spolupracujúcim chemikom môže navrhnuť aj vlastný čistiaci systém a následne overí jeho účinnosť.

Modulárny systém čistenia je nielen praktickým nástrojom, ale aj príležitosťou integrovať teoretické i materiálové vlastnosti do každodennej reštaurátorskej praxe. Avšak aby reštaurátor mohol samostatne pracovať s MCP, musí rozumieť základným princípom chémie a koloidnej chémie (teória rozpustnosti, polarita, disperzné sily, polárne sily, vodíkové väzby), musí vedieť, čo je pH, iónová sila, hydrofilno-lipofilná rovnováha (HLB), kritická micelová koncentrácia (CMC), pufrovací roztok, surfaktant, chelatačné činidlo apod., prípadne musí úzko spolupracovať s chemikom, ktorý je súčasťou tímu, podieľajúcim sa na reštaurovaní objektu.

Čistenie vodnými systémami

Najjednoduchším variantom čistenia, ktorý MCP ponúka, je čistenie vodnými sústavami. V tomto prípade je činnosť programu založená na tzv. „module piatich“, čo znamená, že čistiaci systém sa skladá z piatich vzájomne nezávislých komponentov: vody, tmivého roztoku (pufra), chelatačného činidla, surfaktantu (povrchovoaktívnej látky) a gélového činidla. Skúšky čistenia sa vykonávajú na základe vygenerovaných receptúr, v ktorých voda vystupuje ako hlavná súčasť v úlohe rozpúšťadla a ostatné zložky sa môžu, ale nemusia vyskytovať v danom čistiacom systéme. Objem testovanej receptúry je 5 ml a ak sa rozhodne reštaurátor nepoužiť niektorý z komponentov, jednoducho objem doplní vodou. Takýmto spôsobom si možno v krátkom časovom úseku vytvoriť celú škálu rôznych zmesí na skúšky rozpustnosti, otestovať ich a následne pripraviť účinnú zmes vo väčšom objeme (100 ml) [4].

Čistenie rozpúšťadlami

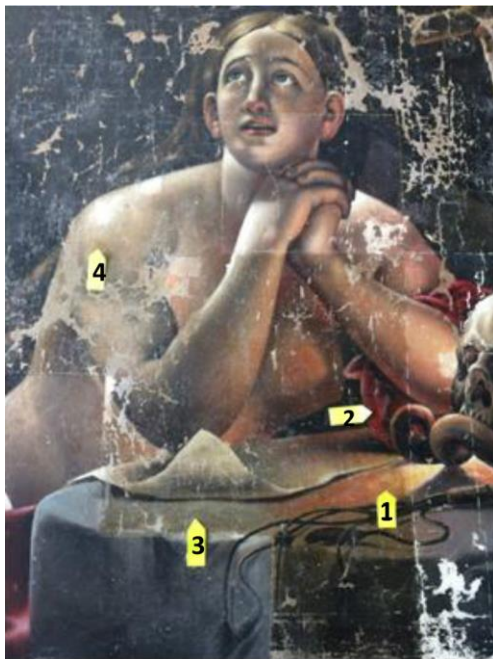
Ďalšou možnosťou, ktorú ponúka MCP sú organické rozpúšťadla a ich zmesi. Program generuje receptúry na základe vstupných údajov (pravidlo o podobnosti rozpúšťadla a rozpúšťanej látky) a využíva hodnoty Hildebrandových a Hansenových parametrov rozpustnosti, Teasove diagramy a aromaticko-alifatický index rozpúšťadiel [5].

Softvér ponúka aj doplnkové služby, ako napríklad prístup k MSDS jednotlivých používaných zlúčenín, vstup do 19 databáz vlastností, generovanie a následná tlač štítkov pripravených kompozícií, ukladanie fotodokumentácie vlastných výsledkov a pod.

2. Experimentálna časť

Príprava modelových vzoriek. Damarový lak (10 g rozdrvenej damary rozpustenej v 35 ml terpentínu) bol nanosený na drevenú podložku, pokrytú kriedovým podkladom so želatínovou izoláciou (5 % roztok). Po zaschnutí prvej vrstvy laku sa naniesla ďalšia vrstva, ktorá obsahovala lampovú čerň o koncentrácii 0,05 g / 10 ml. Na vzorkách sa posudzovala účinnosť organického rozpúšťadla alebo zmesí rozpúšťadiel, ktoré boli navrhnuté systémom MCP.

Čistený objekt: olejomaľba Kajúca sa Mária Magdaléna, 1843, E. Guérard, súkromné vlastníctvo (Obr. 2). Materiálová analýza povrchovej vrstvy obrazu sa vykonala FTIR spektroskopiou (Excalibur Series Digilab FTS 3000 MX), technika ATR-FTIR.



Obr. 2: Obraz Kajúca sa Mária Magdaléna s vyznačenými miestami čistenia.

Sledovanie účinnosti snímania povrchovej vrstvy. Merali sa odrazové UV-Vis spektrá povrchu modelových vzoriek so znečistením a porovnávali sa so spektrami laku bez znečistenia. Merania sa vykonávali optovláknovým spektrofotometrom OceanOptics (geometria 45°/45°). Na modelových vzorkách, ako aj na reálnom objekte sa merali farebné súradnice L^* , a^* , b^* (kolorimetrom SpectroDens A, Techkon, GmbH) pred a po snímaní povrchovej vrstvy a stanovila sa celková farebná odchýlka ΔE_{ab}^* . Z dôvodu presnej lokalizácie meraných miest pred a po čistení sa použila šablóna.

Receptúry čistiacich sústav podľa MCP. Boli odskúšané 2 vodné sústavy a 4 organické sústavy, ktoré navrhol systém MCP.

Vodná sústava A: pH 5,5, puľrovacie činidlo MES (2-(N-morfolino)etánsulfónová kyselina, monohydrát, Sigma-Aldrich) – 1,1 g, chelatačné činidlo DTPA (dietyléntriámín-pentaoctová kyselina – 2 g, Sigma-Aldrich), surfaktant Triton X-100 (Sigma-Aldrich) – 1 ml, 10 % roztok NaOH (Chemapol, a.s.) – 6,8 ml, doplnené destilovanou vodou na objem 100 ml.

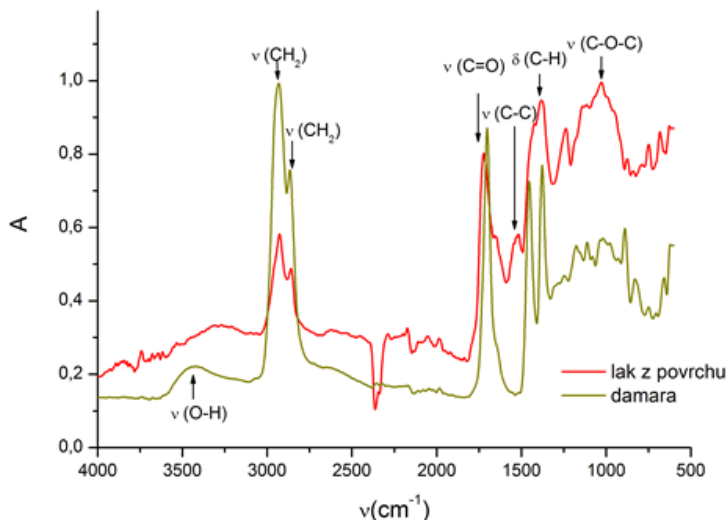
Vodná sústava B: pH 7,5, pufovacie činidlo Tris (2-amino-2-(hydroxymetyl)-propán-1,3-diol, Sigma-Aldrich) – 0,6 g, chelatačné činidlo DTPA (dietylén-triamín-pentaocťová kyselina, Sigma-Aldrich) – 2 g, surfaktant Triton X-100 (Sigma-Aldrich) – 1 ml, 10 % roztok NaOH (Chemapol, a.s.) – 6,1 ml, 10 % roztok HCl (Slavus, s.r.o.) – 1,2 ml, doplnené destilovanou vodou na objem 100 ml.

Organická sústava I: n-heptán (Riedel-de Haen); **organická sústava II:** xylén ((Chemapol, a.s.); **organická sústava III:** zmes n-heptán, xylén, izopropanol (Mikrochem) a acetón (Centralchem, s.r.o.) v pomere 1 : 1 : 1 : 1; **organická sústava IV:** izopropanol a toluén (Mikrochem) v pomere 1 : 1.

3. Výsledky a diskusia

3.1. Materiálová analýza laku

Pomocou ATR-FTIR spektroskopie sa vykonala spektrálna analýza povrchovej vrstvy laku olejomalby. Vzorka sa analyzovala v tuhom práškovitom stave a získala sa jemným zoškrabkaním pomocou skalpela. Štúdiom FTIR spektra sa dospelo k záveru, že sa jedná o živcový lak, ktorého podstatnou zložkou je damara (Obr. 3). Prítomné vibrácie funkčných skupín a porovnanie so spektrom damary sú zaznamenané priamo v grafe.



Obr. 3: ATR-FTIR spektrum laku z povrchu obrazu v porovnaní so spektrom damarového laku.

3.2. Výber a čistenie vodnými sústavami

Pred prvým krokom procesu čistenia vybranými vodnými sústavami sa vykonali kolorimetrické merania na 4 rôznych miestach obrazu vyznačených na obr. 2 ako 1, 2, 3, 4. Následne sa pristúpilo k čisteniu pomocou vatového tampónu. Po tomto procese boli opäť vykonané kolorimetrické merania, z ktorých sa následne hodnotili zmeny svetlosti ΔL^* a zmeny celkovej farebnej diferencie ΔE_{ab}^* (Tab. 1). Účinnosť čistenia bola najväčšia v miestach 1 a 2, naopak tomu bolo v miestach 3, 4. Táto skutočnosť je do istej miery závislá od miery znečistenia vodorozpustným depozitom, prípadne od hrúbky laku, nachádzajúcim sa na tom-ktorom mieste. Čistenie organickými sústavami sa realizovalo ďalej len na mieste 1.

Tab. 1: Zmeny svetlosti ΔL^* a celkovej farebnej diferencie ΔE_{ab}^* pred a po čistení vodnými sústavami.

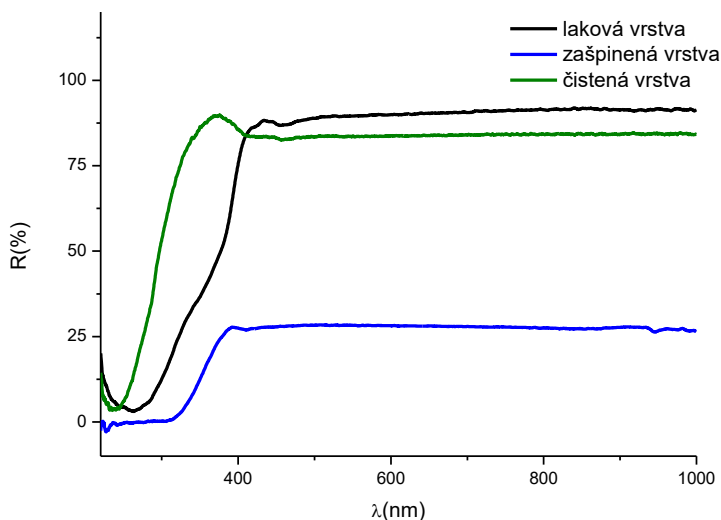
Miesto	Receptúra	ΔL^*	ΔE_{ab}^*
1	A	3,83	10,51
	B	3,30	7,59
2	A	3,56	14,03
	B	0,28	2,23
3	A	2,24	3,74
	B	0,18	1,69
4	A	0,79	1,25
	B	0,74	0,94

1,2,3,4 - miesta čistenia uvedené na Obr. 2

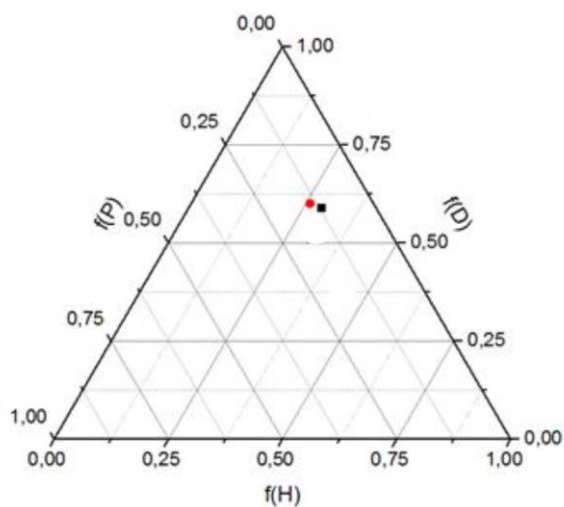
A, B – druhy receptúr použitých na vodné čistenie, popísané v kap. 2

3.3. Výber a čistenie organickými sústavami

Na modelových vzorkách doštičiek s vrstvou laku znečistenej lampovou čerňou sa vykonali skúšky rozpustnosti organickými sústavami navrhnutými MCP (kap. 2). Na základe meraní odrazových spektier pred a po čistení bola stanovená ako najúčinnnejšia sústava IV (zmes izopropanolu a toluénu v pomere 1 : 1). Odrazové UV-Vis spektrum očistenej vzorky sa v tomto prípade približuje spektru pôvodnej lakovej vrstvy (Obr. 4). Zistenie korešponduje aj s blízkosťou parametrov rozpustnosti damary a zmesi IV (Obr. 5).

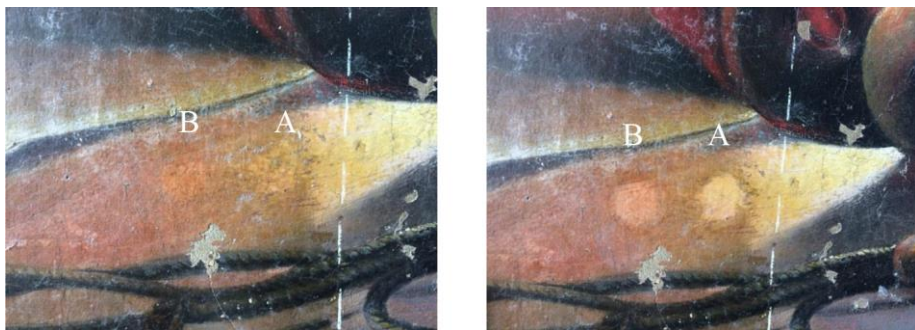


Obr. 4: Odrazové UV-Vis spektrá pôvodnej lakovej vrstvy, lakovej vrstvy s lampovou čerňou a očistenej vrstvy lampovej černe pomocou zmesi izopropanol/toluén.



Obr. 5: Teasov diagram so zaznačenou polohou damary (červená farba, kruh) a zmesi izopropanol/toluén (čierna farba, štvorec).

Následne sa pristúpilo k dočisteniu obrazu najúčinnjšou organickou sústavou IV v mieste 1, ktoré bolo čistené vodnými sústavami A a B. Meraním súradníc farebného priestoru sa zistilo, že došlo k ďalšiemu zvýšeniu hodnoty ΔE_{ab}^* a to o 8,7 v mieste A, resp. 3,5 v mieste B, pričom celková farebná odchýlka voči pôvodnému stavu dosiahla hodnotu 45,8 v mieste, kde bola aplikovaná vodná sústava A a 10,0 v mieste, kde bola aplikovaná vodná sústava B. Vizuálne hodnotenie detailov je zaznamenané na Obr. 6. Sumarizáciou výsledkov rozpúšťadlových testov možno povedať, že čistenie povrchu vodnou sústavou podľa receptúry A je vhodné v prípade, že chceme odstrániť povrchový depozit v miestach s lakom v nepopraska-nom stave. Ak chceme odstrániť aj prítomný damarový lak, je vhodné následné dočistenie zmesou izopropanolu a toluénu. V súlade s týmito odporúčaniami sa postupovalo pri čistení celej plochy obrazu.



Obr. 6: Detaily čistených plôch po aplikácii vodných sústav A, B (vľavo) a dočistení organickou sústavou IV (vpravo).

4. Záver

Modulárny systém čistenia je praktickým nástrojom, využívajúcim súhrn poznatkov chémie a skúseností reštaurátorskej praxe, týkajúcich sa procesu odstraňovania povrchových nečistôt a neželaných povrchových vrstiev z objektov obsahujúcich farebné vrstvy. Na to, aby bol zavedený do reálnej reštaurátorskej praxe, musí byť splnených niekoľko podmienok. Predpokladá sa, že reštaurovanie sa venuje širší interdisciplinárny tím, v ktorom reštaurátor okrem svojich výtvarných a technolo-gických zručností ovláda aktívne prácu s databázou rozpúšťadlových systémov a ich komponentov vrátane dokumentácie a ukladania výsledkov, celkového hodnotenia a porovnávania účinnosti jednotlivých systémov. Chemik ako člen interdisciplinárneho tímu zabezpečuje materiállovú analýzu farebnej vrstvy, merania vstupných údajov potrebných pre MCP, porozumenie súvislostí návrhov MCP, prípravu roztokov a viackomponentných sústav a hodnotenie čiastkových výsledkov. Spoločná činnosť je vykonávaná v materiálovo a prístrojovo dobre vybavených laboratóriách v priestoroch reštaurátorských dielní, čo vyžaduje určité účelovo viazané vstupné investície.

PodĎakovanie

PodĎakovanie patrí grantovej agentúre VEGA, ktorá podporila výskum v rámci projektu 1/0888/15 a projektu agentúry APVV--15-0460. Autori Ďakujú Ing. Lucii Ponickej, ktorá sa podieĎala na experimentálnych laboratórnych skúškach.

5. Literatúra

1. Wolbers, R.: *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*, Archetype, London, 2000
2. Stulik, D.; Miller, D.; Khanjian.H.; Khandekar, N.; Wolbers, R.; Carlson, J.; Petersen, W. CH.: *Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question*, The Getty Conservation Institute, 2004
3. Wolbers Solvent gel kitTM, Polysciences, Inc. Partners with Richard Wolbers & ProTech-Art LLC to Develop Solvent Gel Kit for Cleaning Fine Arts, Warrington, 2014
4. Stavroudis, Ch.: *A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System*. WAAC Newsletter 27 (2), 17 – 28 (2005), dostupné na internete: <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn27/wn27-2/wn27-205.pdf>
5. Stavroudis, Ch.: *A Novel Approach to Cleaning II: Extending the Modular Cleaning Program to Solvent Gels and Free Solvents*. WAAC Newsletter 29 (3), 9 – 15 (2007), dostupné na internete: <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn29/wn29-3/wn29-304.pdf>
6. Stavroudis, Ch.; Doherty, T.: *The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paintings*. In *New Insights into the Cleaning of Paintings*. Washington, D.C.: Smithsonian Contribution to Museum Conservation 3, 141 – 145 (2013)

Vplyv nano-oxidu zinočnatého a akrylátovej živice na biologickú odolnosť konzervovaného dreva

Impact of Nano-ZnO and Acrylate Resin on Biological Resistance of the Conserved Wood

Ladislav Reinprecht, Zuzana Vidholdová

Drevárska fakulta, Technická univerzita Zvolen, Masarykova 24, SK-960 53 Zvolen, reinprecht@tuzvo.sk, zuzana.vidholdova@tuzvo.sk

Abstrakt: Konzervovanie plastík a iných historicky vzácných drevených artefaktov v rôznom stupni poškodenia – napr. požerkami, hnilobou, plesnivením, zvetraním – sa bežne vykonáva prírodnými a akrylátovými živicami. Predložený príspevok pojednáva o možnostiach kombinovať akrylátovú živicu Paraloid B 72 s nanočasticami oxidu zinočnatého pri konzervovaní lipového dreva, s cieľom znížiť nebezpečenstvo jeho budúcich poškodení hnilobou a plesnivením. Z experimentov vyplynulo, že fungicídna účinnosť nano-oxidu zinočnatého narastala zväčša so zvýšením jeho koncentrácie pri konzervovaní dreva od 0,1 % do 1 %. Akrylátom konzervované drevo dosiahlo v prítomnosti nano-ZnO zjavne vyššiu odolnosť voči drevokazným hubám *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor*. Pozitívny efekt nano-ZnO pri potlačení rastu plesní na povrchu akrylátom konzervovaného dreva sa však prejavil iba v prvých 7 dňoch testu a to iba pri technológii „najskôr polyakrylát a potom nano-ZnO“.

Kľúčové slová: drevo, konzervovanie, akrylát, nano-ZnO, drevokazné huby, plesne

Abstract: The conservation of sculptures and other historically valuable wood artifacts at various degrees of damage – e.g. due to insect galleries, fungal rots, molds, weathering – is most often done by natural and acrylic resins. The presented paper discusses the possibilities of combining Paraloid B-72 acrylate with zinc oxide nanoparticles in preserving of lime-tree wood, with the aim to suppress a danger of its biological damages in future with decaying fungi and molds. Experiments showed that the fungicidal activity of nano-zinc oxide usually increased with its greater concentration from 0.1 % to 1 % used at wood conservation. Wood conserved with acrylic resin had in the presence of nano-ZnO apparently higher resistance to wood-decaying fungi *Coniophora puteana* and *Trametes versicolor*. However, the positive impact of nano-ZnO at suppression of mold growth on the surface of acrylic conserved wood occurred only in the first 7th days of test and only in the technology “firstly polyacrylate and then nano-ZnO”.

Keywords: wood, conservation, acrylate, nano-ZnO, decaying fungi, molds

1. Úvod

Pre záchranu drevených artefaktov, ako sú plastiky, oltáre, historický nábytok a iné, ktoré sú viac alebo menej poškodené požerkami drevokazného hmyzu, hnilobou od drevokazných húb, plesnivením povrchov od mikroskopických húb a/alebo zvetrávaním povrchov vplyvom UV žiarenia, kyslíka a iných poveternostných činiteľov, sa používajú viaceré konzervátorské a reštaurátorské metódy a technológie [1].

Pri obnove estetiky a funkčnosti poškodených drevených artefaktov sú používané rôzne typy konzervačných látok, aplikované v organických roztokoch a disperziách (etanolových, acetónových, toluénových, a pod.) alebo aj vo vodných roztokoch a disperziách. Základnou zložkou konzervačných látok býva prírodná látka (napr. včelí vosk, kolofónia, damara, šelak) a/alebo syntetický polymér (napr. akrylát, epoxid, polyetylén glykol). Ich dopĺňujúcou zložkou sú špecifické aditíva (napr. farbivo, fotostabilizátor, fungicíd, insekticíd) a vhodné rozpúšťadla alebo riedidlo.

Akryláty (rôzne estery kyseliny metakrylovej a kyseliny akrylovej) sa používajú predovšetkým pri konzervovaní historického dreva poškodeného požerkami hmyzu, hnilobou i inak. V praxi sa najčastejšie aplikujú vo forme: (1) polymérov, napríklad polymetylmakrylát PMMA (Veropal KP 709), polyetylmakrylát PEMA (Lascaux Acryl – Resin 742-33A), polybutylmakrylát P BuMA (Solakryl BT 55, Lascaux Acryl – Resin P 550-40TB), alebo (2) kopolymérov, napr. MMA/EA (Paraloid B 82), EMA/MA (Paraloid B 72), MMA/BuMA (Solakryl BMX). Zriedkavejšie sa do dreva zavádzajú vo forme monomérov, napríklad metylmakrylát MMA, etylakrylát EA, 2-hydroxyetylmetakrylát HEMA, s ich následnou in-situ polymerizáciou [2].

Akrylátové polyméry a kopolyméry sú rozpustné v organických menej polárnych rozpúšťadlách (toluén, xylén, a pod.). Do dreva sa zavádzajú metódami máčania, vákbovej alebo tlakovej impregnácie. Drevo konzervované akrylátmi si zachová pôvodnú farbu, má dobrú odolnosť voči pôsobeniu vlhkosti a zlepšené niektoré mechanické vlastnosti. Nepolárne akryláty prenikajú iba do luménov buniek dreva, pričom s polymérmí dreva chemicky nereagujú.

Z našich doterajších výskumov je známe, že drevo konzervované polyakrylátmi (Paraloid B 72, a pod.) neodoláva hnilobe spôsobenej drevokaznými hubami a ani plesniveniu [3, 4]. Teda v situáciách, keď je predpoklad, že konzervované drevené artefakty budú opätovne vystavené do vlhkého prostredia je vhodné, aby bola akrylátová živica v technologickom konzervačnom procese kombinovaná aj s vhodným fungicídum.

Úlohu fungicídne účinných aditív dokážu pri konzervovaní dreva plniť aj niektoré nanolátky [1]. Nanolátky sú v priestore zorganizované zhľuky molekúl alebo atómov o veľkosti 10 až 100 nm, ktoré majú špecifické fyzikálne, mechanické a biologické vlastnosti. Do dreva dobre prenikajú iba tie nanolátky, ktorých rozmery sú jednoznačne menšie ako priemery luménov buniek dreva a stenčien v bunkových stenách dreva [5]. Tráistaru a kol. [6] skúmali fungicídny účinok nanolátok pri konzervovaní hnilého ale aj inak degradovaného dreva, použijúc ich v kombinácii s polyakrylátovou živcou.

Nanočastice kovov a oxidov kovov majú práve vďaka malým rozmerom a disperzným vlastnostiam lepšie antimikrobiálne a antimykotické účinky v porovnaní s ich väčšími štruktúrnymi formami [7, 8]. Fungicídny účinok sa vyznačujú

nanočastice striebra, oxidu zinočnatého, boritanu zinočnatého, medi, oxidu meďnatého, oxidu titaničitého i iných kovov [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Pre chemickú ochranu dreva sa dnes ako veľmi perspektívny, pri komplexnom zohľadnení účinnostných, aplikačných, ekonomických, ekologických a toxikologických hľadísk, ukazuje práve nano-oxid zinočnatý.

Predložený príspevok pojednáva o možnostiach zvýšenia odolnosti akrylátom konzervovaného dreva voči hnilobe a plesniveniu v prípadoch, keď sa pred alebo po aplikácii akrylátovej živice Paraloid B 72 zavedú do dreva nanočastice oxidu zinočnatého (nano-ZnO).

2. Metodika experimentu

Zo zdravého dreva lipy malolistej (*Tilia cordata* Mill.) boli pripravené vzorky 25 x 25 x 3 mm³ (LxRxT) a 50 x 10 x 5 mm³ (LxRxT) bez hrčí a iných nehomogénností, s hustotou v absolútne suchom (a.s.) stave 483 – 497 – 516 kg.m⁻³.

Pre konzervovanie vzoriek dreva bola použitá akrylátová živica Paraloid B 72 – kopolymér etylmetakrylát-metylakrylát (fy The Dow Chemical Company, USA) vo forme 5 % toluénového roztoku, a taktiež nano častice oxidu zinočnatého o veľkosti 50 nm – nano-ZnO (fy Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Germany) vo forme 0,1 %, 0,33 % a 1 % toluénových nano-systémov.

Konzervovanie vzoriek dreva bolo vykonané technológiou máčania pri atmosférickom tlaku, teplote 20 ± 1 °C, po dobu 3 minút pri každom stupni, použijúť tieto kombinácie:

- 1-stupňový proces: Paraloid B 72 (5 % toluénový roztok),
- 1-stupňový proces: nano-ZnO (0,1 %, 0,33 %, alebo 1 % toluénový systém),
- 2-stupňový proces: Paraloid B 72 + nano-ZnO,
- 2-stupňový proces: nano-ZnO + Paraloid B 72.

Vzorky dreva sa potom zo všetkých strán skontakovali s filtračným papierom po dobu 10 ± 2 sekúnd, s cieľom odstrániť z ich povrchu nevsiaknutú konzervačnú látku, a následne sa zvážili s presnosťou 0,001 g (m_R). Pri 2-stupňovom procese sa zvážené vzorky po prvom stupni konzervovania uložili na 48 hodín do digestora pri teplote 20 ± 1 °C, s cieľom odstrániť prchavý toluén pred druhým stupňom konzervovania, t.j. s cieľom aby konzervačný roztok použitý v druhom stupni mohol tiež ľahko prenikat' do luménov buniek dreva.

Príjmy konzervačných látok P_{KL} [kg.m⁻³] – Paraloid B 72 a nano-ZnO majúcih koncentrácie CKL [%] – do vzoriek lipového dreva s počiatočnou hmotnosťou v a.s. stave m_0 [kg] a objemom V_0 [m³] sa pri 1-stupňovom procese vypočítali podľa 1. rovnice, kde m_{R-1} [kg] je hmotnosť konzervovaného dreva. Pri 2-stupňovom procese sa príjem prvej konzervačnej látky vypočítal podľa 1. rovnice a príjem druhej konzervačnej látky podľa 2. rovnice, kde m_{R-2} [kg] je hmotnosť dreva po druhej konzervácii:

$$P_{KL-1} = \frac{m_{R-1} - m_0}{V_0} \cdot \frac{C_{KL-1}}{100} \quad (1)$$

$$P_{KL-2} = \left(\frac{m_{R-2} - m_0}{V_0} - P_{KL-1} \right) \cdot \frac{C_{KL-2}}{100} \quad (2)$$

Test odolnosti konzervovaného dreva voči hnilobe spôsobenej drevokaznými hubami – 1) celulózovornou hubou *Coniophora puteana* (Schumacher ex Fries) Karsten, kmeň BAM Ebw. 15; 2) lignínovornou hubou *Trametes versicolor* (Linnaeus ex Fries) Pilat, kmeň CTB 863 A – bol vykonaný v Petriho miskách priemeru 100 mm na agar-sladovej živnej pôde podľa modifikovanej normy EN 113 [15], t.j. použijúc menšie vzorky 25 x 25 x 3 mm³ (LxRxT) vystavené mycéliám huby iba 6-týždňov. Konzervované vzorky dreva sa pred testom odolnosti voči hnilobe sterilizovali pri teplote 103 ±2 °C, čím sa súčasne vysušili do a.s. stavu (m_{0-KL}). Ich hmotnosť sa stanovila podobne aj po teste odolnosti voči drevokaznej hube (m_{0-KL-H}). Úbytky hmotnosti Δm [%] vzoriek konzervovaného dreva vystavených aktivite drevokazných húb sa vypočítali podľa 3. rovnice:

$$\Delta m = \frac{m_{0-KL} - m_{0-KL-H}}{m_{0-KL}} \cdot 100 \quad (3)$$

Test odolnosti povrchov konzervovaného dreva voči aktivite zmesi mikroskopických húb (plesní) – *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger*, *Penicillium brevicompactum* a *Chaetomium globosum* – bol vykonaný v Petriho miskách priemeru 100 mm na Czapek-Doxovom agare podľa normy STN 49 0604 [16] so vzorkami 50 x 10 x 5 mm³ (LxRxT) pri teplote 28 ±2 °C po dobu 28 dní. Rastová aktivita plesní na vrchnej ploche vzoriek dreva 50 x 10 mm² sa vyhodnotila vizuálne v 7, 14, 21 a 28 deň, použijúc stupnicu [0 - 4]: 0 = žiadny rast plesne, 1 = rast plesne ≤ 10 % plochy, 2 = rast ≤ 25 % plochy; 3 = rast ≤ 50 % plochy; 4 = rast > 50 % plochy.

3. Výsledky a diskusia

V tabuľke 1 sú uvedené výsledky experimentu z konzervovania lipového dreva: (1) príjmy konzervačných látok do dreva, (2) úbytky hmotnosti konzervovaného dreva pri hnilobe, (3) plesnivenia povrchov konzervovaného dreva.

Príjmy konzervačných látok do vzoriek lipového dreva sa pri použití obidvoch typov látok a taktiež pri použití obidvoch typov technológií stanovili z príjmov toluénových roztokov jednotlivých konzervačných látok, ktoré boli v oblasti cca 100 kg.m⁻³. Znamená to, že napríklad pri aplikácii 5 % polyakrylátu Paraloid B 72 sa pri prijme jeho toluénového roztoku 102,6 kg.m⁻³ dosiahol príjem jeho sušiny 5,13 kg.m⁻³, respektíve pri aplikácii 1 % nano-ZnO sa pri prijme jeho toluénového nanočasticového systému 133 kg.m⁻³ dosiahol príjem jeho sušiny 1,33 kg.m⁻³ (Tab. 1).

Drevo lipy konzervované polyakrylátom Paraloid B 72 bolo náchylné na hnilobný atak celulózovornou hubou *Coniophora puteana* i lignínovornou hubou *Trametes versicolor*, na čo poukázali pomerne vysoké hodnoty úbytkov hmotnosti atakovaného dreva v oblasti 10,6 % pri C.p. a 16,6 % pri T.v. (Tab. 1) – pričom tieto hodnoty boli veľmi blízke hodnotám stanovených pre nekonzervované drevo (Tab. 1). Potvrdili sa tým poznatky z prác Reinprechta a kol. [3], Tiralovej a Reinprechta [4], Andresa

a Mańkowskeho [17], ale aj iných, že polyakrylátové živice nedokážu zjavnejšie potlačiť aktivitu drevokazných húb, keďže v dreve nevnikajú do vnútra jeho bunkových stien. Tu je však vhodné podotknúť, že biologická účinnosť akrylátov môže byť v dreve aj zjavne lepšia, a to vtedy, ak sa aplikujú vo forme monomérov, ktoré najskôr vniknú do vnútra bunkových stien dreva, kde sa potom in-situ spolymerizujú vplyvom gama žiarenia alebo v prítomnosti peroxidových radikálov [2].

Tab. 1: Charakteristiky lipového dreva konzervovaného polyakrylátovou živcou Paraloid B 72 a nano-oxidom zinočnatým.

Konzervačná látka (KL)	Príjem KL [kg.m ⁻³]		Úbytok hmotnosti [%]		Plesnivenie [0 - 4] 7 deň*
	ZnO	Paraloid	C.p.	T.v.	
Nekonzervované drevo	-		12,4	19,5	3.5
5% Paraloid B 72	-	5,13	10,6	16,6	3
0.1 % ZnO	0,11	-	7,8	11,7	3
0.33 % ZnO	0,38	-	6,7	13,2	3
1 % ZnO	1,33	-	7,5	8,5	3
0.1% ZnO + 5% Paraloid	0,10	6,39	11,8	16,1	3
0.33% ZnO + 5% Paraloid	0,25	5,49	9,3	13,5	3
1% ZnO + 5% Paraloid	0,88	5,38	8,0	12,5	3
5% Paraloid + 0.1% ZnO	0,13	6,28	9,5	18,2	3
5% Paraloid + 0.33% ZnO	0,42	6,29	7,5	15,3	2
5% Paraloid + 1% ZnO	1,12	6,06	6,0	10,7	2

1) Príjem sušiny konzervačných látok (KL) do vzoriek lipového dreva 25 x 25 x 3 mm³.

2) Úbytky hmotnosti vzoriek 25 x 25 x 3 mm³ konzervovaného dreva pri 6 týždňovom ataku drevokaznými hubami *Coniophora puteana* (C.p.) a *Trametes versicolor* (T.v.).

3) Plesnivenie povrchov 50 x 10 mm² konzervovaného dreva v 7 deň*. (V 28 deň dosiahli všetky povrchy už maximálny stupeň plesnivenia [4]).

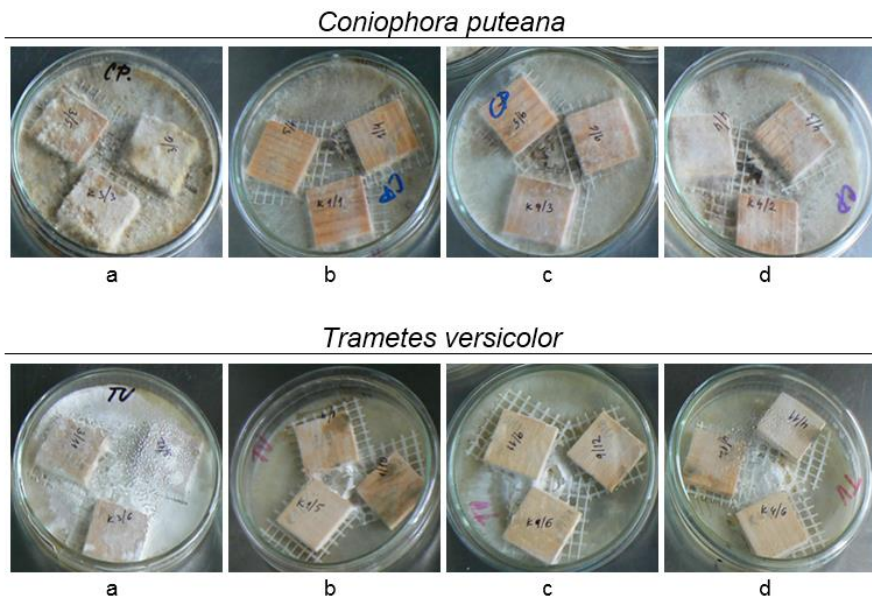
4) Priemerné hodnoty v tabuľke 1 boli stanovené: – pri príjme konzervačnej látky z 12 vzoriek; – pri úbytkoch hmotnosti dreva danou hubou zo 6 vzoriek; pri plesnivení dreva zo 4 vzoriek.

Nano-ZnO potlačil hnilobnú aktivitu obidvoch druhov drevokazných húb. Zjavnejšie účinkoval voči lignínovornej hube *T. versicolor* – keď napríklad pri 1 % aplikácii nano-ZnO sa úbytky hmotnosti dreva Δm znížili z 19,5 % na 8,5 %, t.j. až o 56 % (Tab. 1) – čo je to v zhode aj s prácami Kartala a kol. [5], Clausena a kol. [8], Akhtarho a Arefkhanio [9], Mantanisa a kol. [12] a Rezazadeha a kol. [18]. Fungicídny účinok nano-ZnO voči celulózovej hube *C. puteana* bol pomerne slabší – keď napríklad pri jeho 1 % aplikácii sa úbytky hmotnosti dreva Δm znížili z 12,4 % na 7,5 %, t.j. miernejšie iba o 40 % (Tab. 1) – čo je vcelku v zhode aj s prácou Lykidisa a kol. [10], respektíve aj so všeobecne formulovaným poznatkom, že ťažké kovy ku ktorým patrí

aj zinok majú pomerne horšiu účinnosť voči celulózovným drevokazným hubám [19].

Protihnilobná účinnosť nano-ZnO sa mierne znížila pri jeho kombinácii s akryláto-
vou živcou Paraloid B 72, a to v rámci obidvoch metód: a) „najskôr nano-ZnO a po-
tom Paraloid B 72“, b) „najskôr Paraloid B 72 a potom nano-ZnO“ (Tab. 1).

Na obrázku 1 sú ukážky z rastu povrchového mycélia drevokazných húb na vzor-
kách konzervovaného dreva.



Obr. 1: Ukážky z rastu mycélií drevokazných húb *C. puteana* a *T. versicolor* na povrchu vzoriek dreva konzervovaných: (a) Paraloidom B 72 (5 %), (b) nano-ZnO (1 %), (c) nano-ZnO + Paraloidom B 72, (d) Paraloidom B 72 + nano-ZnO.

Protiplesňovú účinnosť významnejšieho stupňa nevykázal nie len samotný akrylát Paraloid B 72, ale ani samotný biocíd nano-ZnO (Tab. 1). Zaujímavý je poznatok, že mierne lepšia protiplesňová účinnosť nano-ZnO sa zistila pri 2. stupňovej technológii konzervovania dreva „najskôr Paraloid B 72 a potom nano-ZnO“ (Tab. 1). Je to v zhode s našou predchádzajúcou prácou pri aplikácii nano-ZnO v etanolovom systéme [20]. K tomuto výsledku predkladáme hypotézu (plánujeme ju overiť napr. SEM analýzou), ktorá sa týka možnosti lokálneho nahromadenia sa nanočastíc ZnO v priestore luménov buniek dreva na vonkajšom povrchu ich S3 vrstvy prvotne obalenej makromolekulami Paraloidu B 72. Akrylátový polymér takto zabraňoval prieniku nanočastíc ZnO hlbšie do bunkových stien dreva a tým vlastne zabraňoval zníženiu ich koncentrácie v povrchu dreva, čím sa umožnilo, aby sa nano-ZnO viac skumuloval na povrchu dreva a lepšie bránil aktivite plesní.

4. Záver

- Samotná akrylátová živica Paraloid B 72 nebola schopná v konzervovanom dreve lipy zjavnejšie potlačiť aktivitu drevokazných húb a plesní.
- Samotný nano-ZnO potlačil v dreve lipy aktivitu drevokazných húb o 40 – 56 % – pomerne viac lignínovornej huby *Trametes versicolor* ako celulózovornej huby *Coniophora puteana*. Jeho účinnosť voči plesniam bola však len minimálna a iba v prvých 7 dňoch testu.
- Protihnilobná účinnosť nano-ZnO sa pri jeho kombináciách s Paraloidom B 72 zhoršila.
- Naopak, protiplesňová účinnosť nano-ZnO sa pri jeho kombináciách s Paraloidom B 72 aj zvýšila – a to vtedy, ak sa nanočastice oxidu zinočnatého aplikovali do dreva predtým konzervovaného s Paraloidom B 72, t.j. keď akrylátový film na povrchu bunkových stien dreva zabraňoval prieniku nanočastíc ZnO do ich vnútra, čím tento biocíd vo vyššej koncentrácii zostal na povrchu konzervovaného dreva v styku s plesňami.

Podakovanie

Táto vedecká práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0200-12 a MŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0729/18.

5. Literatúra

1. Reinprecht, L. 2016. Wood deterioration, protection and maintenance. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2016. 357 p. ISBN 978-1-119-10653-1.
2. Unger, A., Schniewind, A. P., Unger, W. 2001. Conservation of wood artefacts. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2001. 578 p. ISBN 3-540-41580-7.
3. Reinprecht, L., Tiralová, Z., Šimeková, M. 2001. Hniloba dreva konzervovaného akrylátmi. In Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináre. České Budějovice, Czech Republic: 2001, 46 – 49.
4. Tiralová, Z., Reinprecht, L. 2004. Fungal decay of acrylate treated wood. In International Research Group on Wood Preservation, 35th Annual Meeting, Section 3 - Wood Protecting Chemicals. Ljubljana, Slovenia: 2004, IRG/WP/04-30357, 7 p.
5. Kartal, S. N., Green, F. III., Clausen, C. A. 2009. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites? In International Biodeterioration & Biodegradation, 63(4), 490 – 495.
6. Trăistaru, A. A. T., Timar, C. M., Câmpean, M., Croitoru, C., Sandu, I. 2012. Paraloid B72 versus Paraloid B72 with nano-ZnO additive as consolidants for wooden artefacts. In Materiale Plastice, 49(4), 293 – 300.
7. McCrank, J. 2009. Nanotechnology - Applications in the Forest Sector. Natural Resources: Canada, 2009. 14 p. ISBN 978-1-100-12065-2.
8. Clausen, C. A., Yang, V. W., Arango, R. A., Green, F. III. 2010. Feasibility of nanozinc oxide as a wood preservative. In Proceedings of the American Wood Protection Association, AL: American Wood Protection Association, Birmingham, 105, 255 – 260.
9. Akhtari, M., Arefkhani, M. 2013. Study of microscopy properties of wood impregnated with nanoparticles during exposed to white-rot fungus. In Agriculture Science Developments, 2(11), 116 – 119.
10. Lykidis, G., Mantanis, G., Adamopoulos, S., Kalafata, K., Arabatzis, I. 2013. Effects of nano-sized zinc oxide and zinc borate impregnation on brown-rot resistance of Black pine (*Pinus nigra* L.) wood. In Wood Material Science and Engineering, 8(4), 242 – 244.

11. Stanković, A., Dimitrijević, S., Uskoković, D. 2013. Influence of size and morphology on bacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents. In *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 21 – 28.
12. Mantanis, G., Terzi, E., Kartal, S. N., Papadopoulos, A. N. 2014. Evaluation of mould, decay and termite resistance of pine wood treated with zinc- and copper-based nanocompounds. In *International Biodeterioration & Biodegradation*, 90, 140 – 144.
13. Marzbani, P., Mohammadnia-Afrouzi, Y. 2014. Investigation on leaching and decay resistance of wood treated with nano-titanium dioxide. In *Advances in Environmental Biology*, 8(10), 974 – 978.
14. Moya, R., Berrocal, A., Rodriguez-Zuñiga, A., Vega-Baudrit, J., Noguera, S. CH. 2014. Effect of silver nanoparticles on white-rot wood decay and some physical properties of three tropical wood species. In *Wood and Fiber Science*, 46(4), 527 – 538.
15. EN 113: 1996, Wood preservatives. Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes. Determination of the toxic values.
16. STN 49 0604: 1980, Ochrana dreva. Metódy stanovenia biocídných vlastností ochranných prostriedkov na drevo.
17. Andres, B., Mańkowski, M. 2011. Resistance of lime wood (*Tilia* sp.) impregnated with Paraloid B-72 resin against cellar fungus *Coniophora puteana* (Schum. Fr.) Karst. In *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW Forestry and Wood Technology*, 73, 94 – 97.
18. Reza zadeh, A., Farahani, M. R. M., Afrouzi, Y. M., Khalaji, A. A. D. 2014. Investigation on rot resistance of *Populus deltoids* wood treated with nano-zinc oxide. In *World of Science Journal*, 2(2), 19 – 28.
19. Green, F., Clausen, C. A. 2005. Copper tolerance of brown rot fungi: Oxalic acid production in southern pine treated with arsenic-free preservatives. In *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 75 – 79.
20. Reinprecht, L., Vidholdová, Z. 2017. Growth inhibition of moulds on wood surfaces in presence of nano-zinc oxide and its combinations with polyacrylate and essential oils. In *Wood Research*, 62(1), 37 – 44.

Obnova a rekonštrukcia pocínovaného kľúča zo Štrby-Šoldova

Renovation and Reconstruction of a Tin Covered Key from Štrba-Šoldov

Matej Ruttkay, Marián Soják, Marián Knoll

Archeologický ústav SAV, Akademická 2, 94921 Nitra,
matej.ruttkay@savba.sk, marian.sojak@ta3.sk, marian.knoll@savba.sk

Abstrakt: Príspevok chronologicky obrazovo aj textovo prezentuje vzácný kľúč zo Štrby-Šoldova v rôznych tvarových a objemových podobách i kvalitatívnych stavoch od počiatku jeho objavenia v rámci systematického archeologického výskumu zrealizovaného AÚ SAV v Nitre. Zároveň dokumentuje aj následný posun v laboratóriu cez fázy obnovy a konzervácie až po virtuálnu počítačovú rekonštrukciu. V procese záchrany tohto úžitkovo estetického predmetu boli aplikované všetky vhodné klasické metódy reštaurovania. Ich použitie prebiehalo v symbióze s možnosťami aktuálne dostupných kvalitných prístrojov. Výsledkom práce je sčasti zachovaný pocínovaný povrch, odkrytý pôvodný tvar a získaná reálna hmotnosť predmetu. Jednotlivé fázy pracovných postupov, úkonov a poznatky z práce sa fotograficky zaznamenali. Získané skúsenosti sa budú uplatňovať v praxi. Novozískané dáta a exaktné údaje sa vložili do tabuliek, ktoré sú do budúcnosti zdrojom pre ďalšie bádanie v kontexte archeológie a inšpiráciou pre experimentálnu archeológiu. K záchrane, konzervácii a uchovaniu nálezů sa pristúpilo komplexne v zmysle prepojenia interdisciplinarity. Príspevok vznikol z podpory projektov APVV 14-084; VEGA 2/0001/18 a VEGA 2/0175/16.

Kľúčové slová: Štrba-Šoldov, AÚ SAV Nitra, pocínovaný kľúč, rekonštrukcia

Abstract: The paper presents and describes a precious key from Štrba-Šoldov in a chronological sequence reflecting various forms and qualitative stages starting from its discovery within a systematic archaeological research performed by AÚ SAV in Nitra. It documents a route of the item in the laboratory through individual phases of restoration and conservation up to its virtual computer reconstruction. The process of restoration of this aesthetic utility item included all applicable modern conservation methods. Their application was consistent with possibilities offered by currently available high quality equipment. Results of the works cover a partly preserved tin surface, an uncovered original shape and an actual weight of the item. Individual phases of the process, particular works and findings were documented photographically. The experience gained will be used in practice. The newly obtained data and exact information were tabularised in order to inform future archaeological research and inspire experimental archaeology. Protection, conservation and restoration of the item were a complex, interdisciplinary process. The paper was

financed with funds from the following projects: APVV 14-084; VEGA 2/0001/18 a VEGA 2/0175/16.

Keywords: Štrba-Šoldov, AÚ SAV Nitra, tin covered key, reconstruction

1. Opis nálezu

Kovový nález s prírastkovým číslom 912 bol vyzdvihnutý v rámci systematického archeologického výskumu [Ruttkay, M. et al. 2015] spolu s inými desiatimi drobnými fragmentmi rôznych železných predmetov (Obr.1).



Obr. 1: Kľúč so sprievodnými nálezmi.

Povrch väčšej časti týchto predmetov pokrývala pomerne rovnomerná vrstva ílovitého nános, kamienkových krúst a na menšej časti sa vyskytla dobre viditeľná vrstva korózných produktov železa. Nami skúmaný predmet po základnom vizuálnom prieskume pôsobil kompaktno, jeho nálezová hmotnosť vykazovala 77,591 g. V tomto stave bol odovzdaný dňa 21. 4. 2017 na ďalšie bádanie, záchranné i konzervačné práce do chemicko-konzervátorského laboratória (Obr.2). V laboratóriu sa základné očistenie od zeminy uskutočnilo suchou cestou t. j. chirurgickým skalpelom, súpravou štetcov rôznych veľkostí a pružností, bez použitia destilovanej vody. Takto získaná vzorka hliny sa preosiala, presypala do sklenej banky objemu 100 ml a zaliala demineralizovanou H₂O. Po premiešaní a následnom odstáťi tekutina prešla procesom

určenia pH faktoru. Meranie prístrojom Hanna Hi 2211 pH/ORP Meter vyhodnotilo vzorku vykazujúcu hodnotu 5,5 pH, čo znamená miernu kyslosť. Nález po odstránení zeminy mal hmotnosť 74,523 g.



Obr. 2: Kľúč pred obnovou a konzerváciou.

2. Proces obnovy predmetu

Odstránená hlina len čiastočne odkryla tvar predmetu pokrytý krustami a povlakmi. Na povrchu stále zostala pevná škupinovitá koróznna vrstva. Nežiadúce oxidy železa v najvyššom bode dosiahli hrúbku až 10 mm. Prirodované vrstvy na náleze sa preto odstraňovali tlakovým otryskávaním s pieskom Al_2O_3 /150 zrnitosti. Pieskovací prístroj pracoval v regulovanom pracovnom režime 1-2,5 bar. Pri tomto úkone sa predpokladane oddelila reliéfná ozdobná časť kľúča od jeho guľatinkovej otvárackej časti. Následný mikroskopický prieskum nepotvrdil aktuálne čisté (čerstvé) kontaktné lomy. S určitosťou preto možno potvrdiť deštrukciu vzniknutú ešte v mieste nálezu, spôsobenú degradáciou materiálu v dvoch najpreťaženejších miestach predmetu počas stáročí (Obr.3). Od vzniknutej situácie sa obidve časti obnovovali aj otryskávaním samostatne. Tento proces sa viackrát kombinoval s povrchovou aplikáciou roztoku CH_3COCH_3 . Uvedené postupy odkryli vzácné zachovalé fragmenty cínu. Na záver prístrojového čistenia boli balotinou dočistené len pocínované miesta. Pocínovaná plocha sa odhadom zachovala na približne 20 % plochy predmetu. Po odkrytí výzdoby nachádzajúcej sa na povrchu držiacej časti kľúča boli všetky detaily

obnovované pod stereoskopickým mikroskopom 10 násobne zväčšujúcim. Na tieto úkony poslúžili špáradlá z borovicového dreva, tyčinka z uhlíkových vlákien a chirurgický skalpel. Kombinácia použitých nástrojov za prispenia ľanového oleja umožnila zviditeľniť neúplné fragmenty rýh a jamiek výzdoby i torzá vzácne zachovaného cínu. Miera vykonaných renovačných zásahov sa realizovala celoplošne a súbežne na oboch stranách predmetu. Druhá časť kľúča sa obnovila identickým spôsobom. V tomto stave nálezu sa uskutočnila nedeštruktívna povrchová analýza zloženia chemických prvkov. Analýzu zrealizovala Mgr. Nikoleta Salátová spektrometrom zn. Niton XL 3t siedmimi meraniami na zámerne vybraných miestach s viditeľne zachovaným cínom.



Obr. 3: Viditeľná deštrukcia a označenie meraných vzoriek na strane A.

Na strane A sa uskutočnili 3 merania a na strane B 4 merania (Obr.4). Všetky namerané hodnoty sú zosumarizované do prehľadnej tabuľky (Tab.1). Spriemerované výsledky analýz Sn vykazujú hodnotu 3,973 %. Zaujímavým zistením je aj skutočnosť, že pocínované miesta nie sú zasiahnuté cínovým morom. Po mikroskopickom vyčistení povrchu i kontaktných plôch boli oboje časti scelené do jedného kompaktného celku použitím sekundového lepidla zn. Loctite. Z dôvodu koróziou vzniknutého úbytku pôvodného materiálu i jeho zoslabenia sa tieto miesta primerane doplnili tekutým kovom taktiež produktom zn. Loctite. Produkt spĺňa protikorózne kritériá, odoláva vode a iným chemikáliám. Doplnený kov sa po vytvrdnutí (24 hod.) z estetických dôvodov povrchovo koloroval na farbu patiny kovu. Umelá patina bola vyrobená z nepotrebné a rozdrvenej krusty železa. Jemná hmota sa v práškovom stave primiešala do

tmavohnedej olejovej farby zn. Rembrandt zriedenej riedidlom S-6006. Pre aplikáciu na scelené a spevnené miesta kľúča poslúžil pri penetrácii jemný štetec, štruktúru povrchu dotvorili odtlačky štetín hrubšieho štetca. Proces schnutia sa urýchlil vhodným priložením ku klasickému výhrevnému telesu. Čas vysušenia preto trval približne 72 hod. a schopnosť vrstvy kvalitne priľnúť tak zostane zachovaná. Následne v tomto stave sa všetky viditeľné trhlinky na povrchu i po obvode predmetu vyplnili lepidlom zn. Quik-Cure. Dvojzložkové epoxidové lepidlo preventívne zabraňuje deštrukcii materiálu a umožňuje aj prípadnú reverzibilitu. Oranžovo-hnedé škvrny vyskytujúce sa na iných miestach avizovali prítomnosť nežiadúceho akagenitu spôsobujúceho degradáciu materiálu. Tieto lokálne škvrny boli skalpelom mechanicky odstránené a očistené miesta chemicky neutralizované kvapkami kyseliny H_3PO_4 . Pasivácia a vysušenie zrenovovaného predmetu za 24 hod. sa uskutočnili pri teplote $25\text{ }^\circ\text{C}$. V tejto predkonzervačnej fáze sa z kompletného predmetu odliala dvojdielna gumená forma za účelom vyhotovenia hodnotnej kópie pre výstavné účely. Na prečistený a odmastený povrch predmetu sa obojstranne aplikoval 5 % ný roztok Paraloidu B – 72 [Knoll, M. et al. 2017]. Všetky štyri rovnomerné vrstvy sa naniesli štetcom len na železnú plochu vždy v časovom intervale 24 hod. Pocínované miesta boli vyčistené pod mikroskopom vatovými tyčinkami nasiaknutými roztokom C_3H_6O . Pre finálnu konzerváciu sa použil zriedený minerálny vosk Revax 30. Na záver sa celý predmet jemne preleštil látkovými kotúčikmi. Vo vstupnom, rozdvojenom (25 mm) mieste kľúča zostala časť nedotknutej korózie určená pre ďalšie bádanie.



Obr. 4: Viditeľná deštrukcia a označenie meraných vzoriek na strane B.

Tab. 1: Analýza chemických prvkov z pocínovaného povrchu predmetu.

Kľúč	1	2	3	4	5	6	7
Sb	-	-	-	-	-	-	-
Sn	8,062	8,198	7,053	1,451	0,145	0,959	1,947
Cd	-	-	-	-	-	-	-
Pd	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-
Ru	-	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	0,008	-	-	-	-	-
Bi	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	-
Au	0,073	-	-	-	-	-	-
W	-	0,194	-	0,372	-	0,060	0,076
Zn	0,073	0,059	0,034	0,058	0,097	0,050	0,054
Cu	0,727	0,783	0,331	1,067	0,329	0,536	0,444
Ni	-	-	-	-	-	-	-
Co	0,193	0,201	-	0,273	0,236	-	0,254
Fe	88,132	85,972	88,489	91,567	94,712	94,473	93,972
Mn	0,124	0,118	0,046	-	0,044	0,040	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-
Al	0,811	1,092	1,717	2,570	1,467	1,197	0,767
S	0,100	0,253	0,147	0,159	0,267	0,205	0,216
P	0,275	0,525	0,304	0,518	0,852	0,491	0,516
Si	1,422	2,589	1,665	1,906	1,811	1,860	1,730
Mg	-	-	-	-	-	-	-

3. Záverečné poznatky

Na Slovensku je známych viacero železných kľúčov a taktiež aj ich fragmentov z podtatranskej oblasti [Polla, B. 1986]. Šoldovský kľúč (najzachovalejší, najvyzdobenejší, najväčší, najťažší, najkrajší, najzáhadnejší, povrchovo pocínovaný) je zatiaľ stále bez paralely. Pre výnimočnosť tohto solitéru v kontexte regiónu Slovenska bol prístup k nálezu mimoriadne citlivý, taký, aby rozsah zásahov neznehodnotil historickú hodnotu a konzerváciou sa zachovala jeho autentickosť. V procese obnovy železného artefaktu, v ktorom sa využili všetky vhodné súčasné možnosti techniky v súlade s klasickými manuálnymi metódami reštaurovania, bol dosiahnutý takmer pôvodný tvar približných rozmerov i orientačnej hmotnosti. Dôležitým novozískaným poznatkom je aj odhalenie v podstate autentických šiestich profilov usporiadaných do kruhu i jeho stredového otvoru trojuholníkového tvaru v držiacej časti kľúča. Zaujímavú skutočnosť predstavuje ich tvarová rozmanitosť, ani jeden tvar profilu nie je identický

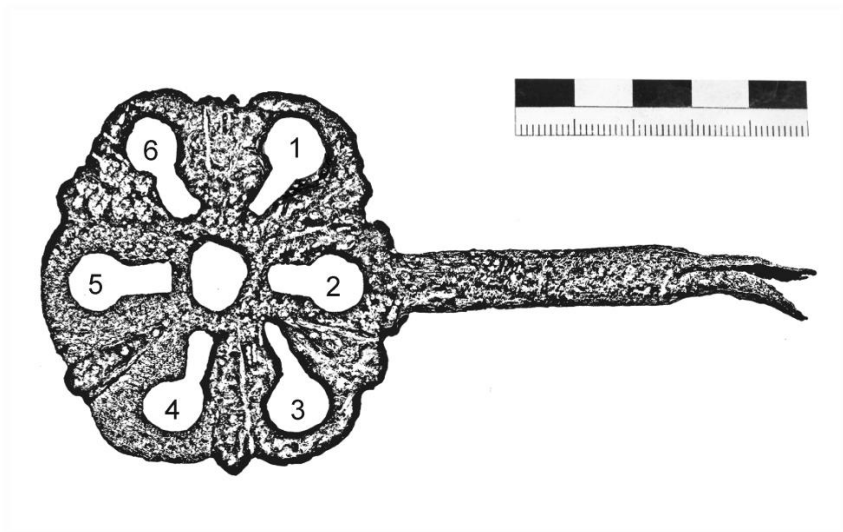
a neopakuje sa. Na tejto časti sa objavili aj ozdobné techniky – ryhovanie a puncovanie. Jamkovačom vyrazené priehlbinky majú približne rovnaký priemer 2 mm. Sú zachované v počte 22 ks. Rýh sa zachovalo 18 fragmentov. Všetky zdobiace prvky vznikli umelecko-kováčskym spracovaním kovu, s najväčšou pravdepodobnosťou pri jeho tepelnom ohreve. Miera vykonaných prác pomohla dosiahnuť aj získanie exaktných údajov. Rozmery predmetu sú nasledovné: 133 x 70 x 3 – 5 mm. Priemer guľatinky: 10 mm. Hmotnosť: 68,907 g (Tab.2). Pre obnovený a zakonzervovaný archeologický nález bolo vyhotovené špeciálne úložné puzdro z pružnej polyetylénovej peny zn. Mirelon s prispôbenými rozmermi 170 x 110 x 20 mm. Na puzdro sa vyrobila aj vysúvací časť z pevného kartónu s kontrolným otvorom vyplneným priehľadnou fóliou. Pre prípadnú manipuláciu s nálezom sú najvhodnejšie nepudrované nitrilové, vinylové alebo latexové rukavice. Bavlnené rukavice nie sú vhodné, pretože tenúcke vlákna sa môžu zachytiť na nerovnom a štruktúrovanom povrchu dvoch kovov. Za najvhodnejší priestor pre dlhodobé uskladnenie kľúča sa odporúčajú skladové priestory s celoročne konštantnou teplotou okolo 20 °C a nízkou relatívnou vlhkosťou do 40 %. Taktiež je navrhnuté uskutočniť prvý kontrolný prieskum stavu zakonzervovaného nálezu po 12 mesiacoch. Komplexná záchrana i obnova kľúča sa začala realizovať 21. 4. 2017 a posledná fáza konzervácie bola ukončená 22. 2. 2018 (Obr.5 a Obr.6). Virtuálna rekonštrukcia kľúča podľa originálu prebiehala v počítačovej aplikácii Corel Photo – Paint X 7 (Obr.7 a Obr.8). Najdôležitejšie momenty pracovných postupov i úkonov sú fotograficky zaznamenané a boli podnetom pre vytvorenie prezentačného posteru.



Obr. 5: Strana A v stave po scelení a obnove.



Obr. 6: Strana B v stave po scelení, obnove a konzervácii.



Obr. 7: Grafická rekonštrukcia profilu č. 1.



Obr. 8: Vizuálna rekonštrukcia pravdepodobne pôvodného tvaru kľúča.

Tab. 2: Hmotnosť predmetu v jednotlivých fázach obnovy.

Kľúč	Hmotnosť
Nálezový stav	77,591 g
Základné očistenie	74,523 g
Tlak. opieskovanie	69,872 g
Manuálna renovácia	68,719 g
Scelenie lepidlom	68,721 g
Doplnenie tmelu	68,893 g
Po konzervácii	68,907 g

5. Literatúra

1. Knoll, M., Hunka, J. 2017. Konzervácia kovových nálezov v Archeologickom ústave SAV v Nitre – nové poznatky. In: Remeslo a kniha 2017, Martin: Slovenská národná knižnica, 68 – 77.
2. Polla, B. 1986. Košice – Krásna. K stredovekým dejinám Krásnej nad Hornádcom. 270 – 272
3. Ruttkay, M., Soják, M., Fecko, P., Hunka, J. 2015. Numizmatické nálezy z prvej etapy archeologického výskumu lokality Štrba – Šoldov v roku 2013. In: Slovenská numizmatika XX, 194.

Stabilita plastov v muzeálnych artefaktoch, možnosti diagnostiky súčasného stavu Stability of Plastics in Museum Artefacts, Possible Diagnostics of the Present State

Jozef Rychlý, Lyda Rychlá,

Ústav polymérov SAV,
Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava 45

Abstrakt: *Zodpovedné rozhodnutie o prípadnej konzervácii umeleckého artefaktu z plastu vyžaduje potrebu paralelného sledovania vývoja nebadateľného stupňa deštrukcie tohto predmetu počas jeho expozície a depozície. Pre tento účel popri umeleckom artefakte by bolo užitočné mať k dispozícii modelový analóg, vystavený podobným podmienkam ako dotyčný artefakt, ktorý je možné podrobiť niekoľkým invazívnym a neinvazívnym analytickým technikám za účelom odhadu postupu degradácie samotného artefaktu.*

Kľúčové slová: *invazívne a neinvazívne analytické techniky, chemiluminiscencia, neizotermická termogravimetria a DSC.*

Abstract: *Reliable decision on eventual conservation of artistic artifact from plastics requires the parallel investigation of evolution of nonvisible destruction of this object during their deposition and exposition. Model plastics analog deposited together with artifact which might be exposed to both noninvasive and invasive analytical technique and to guess the progress of degradation of artifact itself.*

Keywords: *invasive and noninvasive analytical techniques, chemiluminescence, nonisothermal thermogravimetry and DSC.*

1. Úvod

Prehľad, ktorý urobili pracovníci Victoria a Albert Museum a British Museum v Londýne, v roku 2011, zahrňajúci skríning viac ako 7500 umeleckých objektov, ktoré obsahujú ako základný materiál syntetické alebo prírodné polyméry, hovorí, že viac ako 12 % z nich vyžaduje okamžitú konzerváciu. Na prvý pohľad sa teda zdá, že nie je potrebné sa znepokojovať. Keď ale zoberieme do úvahy, že toto číslo zahrňuje iba takový stav poškodenia objektu, ktorý je badateľný púhym okom, kedy fyzikálne zmeny deformácie, pokrčenie, popraskanie, vytváranie povrchových znečistenín, zafarbenie a strata lesku sa nedajú prehliadnúť, situácia nie je veľmi

povzbudzujúca. Medzi zvyšnými 88 % zbierok je veľa takých artefaktov, ktoré sa ku kritickému stavu viac alebo menej rýchlo približujú. V roke 1993, výbor kurátorov a konzervačných expertov, v ktorom sú pracovníci zo 6 najdôležitejších múzeí súčasného a moderného umenia, sa vyjadril, že zatiaľ neexistuje všeobecný postup a kritériá pre riešenie konzervačných problémov u umeleckých artefaktov z netradičných materiálov, pričom sa veľmi málo vie o zložení týchto objektov a stupni pokročilosti ich starnutia. S touto problematikou sme sa vo zvýraznenej forme stretli pri riešení projektu 7RP EU Popart „Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections“ (2008-2013) a v predložennom texte by sme sa radi s čitateľom o ňu podelili.

2. Rozbor problematiky a diskusia

Plasty a polymérne materiály sú využívané umelcami a sochármi už skoro 100 rokov a prakticky neexistuje múzeum moderného umenia, v ktorom by sa človek nestretol so sochami urobenými z plastov. Stručný prehľad umelcov a výtvarníkov, ktorí s obľubou používali plasty, je uvedený v tabuľke 1.

Tab 1: Časová os využívania plastov niektorými umelcami a výtvarníkmi.

Rok tvorby	Polymér	Meno	Žil v rokoch
1916 – 1926	Nitrát celulózy	Naum GABO-Pevsner	1890 – 1977
1923 – 1936	Acetát celulózy	Naum GABO	
Okolo 1930	Nitrocelulóзовé emaily	David A.SIQUEIROS	1896 – 1974
1936 – 37	Polymetylmetakrylát	Naum GABO-Pevsner László MOHOLY-NAGY	1895 – 1946
1940	Alkydové živice	Pablo PICASSO Wilhelm de KOONING	1881 – 1973 1904 – 1997
1940 – 1950	Polyvinylacetát	Alberto BURRI	1915 – 1995
1950 –	Polyvinylchlorid Akrylátové živice	Roy LICHTENSTEIN Andy WARHOL	1923 – 1997 1928 – 1987
1960 –	Prírodné a syntetické kaučuky	Eva HESSE	1936 – 1970
1960 –	Polyuretánové peny	John CHAMBERLAIN Allen JONES	1927 – 2011 1937 –

V našej dobe sa medzi neodbornou verejnosťou skôr traduje, že plasty sú „nezničiteľné“. Z hľadiska dĺžky jedného ľudského života to v niektorých prípadoch môže byť pravda, pokiaľ však použijeme meradlo dejín, zistíme, že plasty relatívne rýchlo

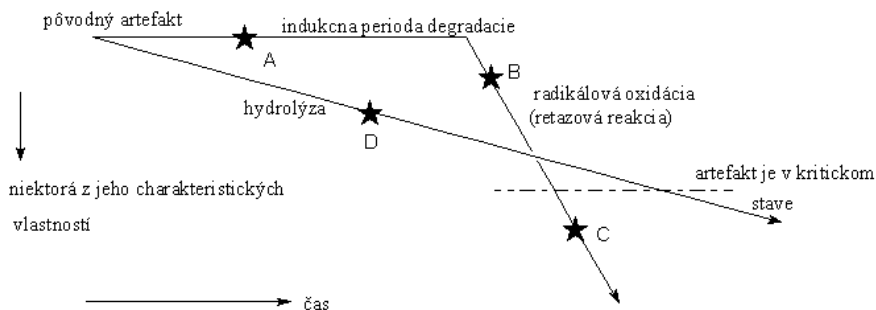
starnú a strácajú svoju úžitkovú hodnotu. Múzeum budúcnosti s dvetisíc rokov starými plastovými exponátmi je zrejme len vízia.

Vychádzajúc z poznatkov, čo umeleckým artefaktom v múzeách škodí a skracaje ich životnosť, je stále najistejším spôsobom ochrany prevencia, t. j. pri depozícii artefaktov by sme sa mali pokiaľ možno vyhýbať týmto faktorom:

- teplotu,
- pôsobeniu vzdušného kyslíka,
- svetlu a priamemu slnečnému žiareniu (>300 nm),
- vysokoenergetickému žiareniu,
- mechanickému stresu,
- biologickým vplyvom (hlodavce, baktérie),
- vlhkosti,
- neodbornému pôsobeniu iných kvapalín pri čistení a odstraňovaní častíc prachu spôsobujúcemu aj postupnú stratu stabilizátorov a antioxidantov po ich difúzii k povrchu predmetu (môže byť spôsobené aj nekompatibilitou makromolekulového systému a aditíva),
- prítomnosti tzv. maligných plastov v artefaktoch, ktoré spôsobujú poškodenie artefaktov v tesnej blízkosti (Ide najmä o mäkký PVC, nitrocelulózu, acetát celulózy, polyuretány a vulkanizáty kaučuku).

High-tech riešenia prevencie sú väčšinou veľmi nákladné ale značný význam majú aj ochrana použitím napr. aktívneho dreveného uhlia alebo prípravku, ktorý sa volá Ageless, ktoré viažu na seba kyslík v blízkosti predmetu. Ageless je reaktívne práškové železo, ktoré sa začalo využívať pri predlžovaní životnosti sušených potravín. Epoxidovaný sójový olej (ESBO), dáva povzbudzujúce výsledky v prípade potreby absorbovať kyselinu dusičnú, vznikajúcu pri degradácii nitrátu celulózy.

Samotný plast v umeleckom diele môže degradovať v závislosti od štruktúry radikálovým alebo iónovým mechanizmom (schéma).



Obr. 1: Schéma.

Bolo by ideálne, keby sme vedeli určiť, v ktorom z príkladov bodov Schémy sa objekt z hľadiska niektorej zo sledovaných vlastností nachádza (A, B, C alebo D). To však žiaľbohu nevieme, nakoľko väčšina sofistikovaných metód (tab. 2) je invazívna, kedy z predmetu je potrebné odobrať rádovo miligramové množstvá, čo asi nie je

ideálny postup. Pokiaľ metóda je neinvazívna, zasa nie je tak citlivá, aby sme sa mohli jednoznačne rozhodnúť pre neviditeľný stupeň poškodenia.

Napriek tomu sa nám zdá, že pri rozhodovaní o ošetrovaní umeleckého artefaktu z plastu by sa mohol v budúcnosti osvedčiť nasledovný postup:

1. Odhad postupu degradácie plastu/ov, z ktorého je urobený artefakt, identifikácia náteru a charakterizácia prísad, s kombináciou niekoľkých metódik na modelovom objekte vystavenom rovnakým podmienkam ako samotný artefakt (Tabuľka 2, práca 1).
2. Vizualne zhodnotenie artefaktu a posúdenie výsledkov analytických fyzikálne chemických metodológií pre modelový objekt z hľadiska stavu jeho náteru, aditív a stupňa degradácie plastu.
3. Kvalifikované rozhodnutie o ošetrovaní, konzervácii alebo konsolidácii.

Treba mať ale stále na pamäti, že v prípade umeleckých predmetov z plastov, je niekedy ničobenie múdrejšie, ako nepremyslená prehnaná aktivita a snaha o konzervovanie existujúceho stavu (Brenda Keneghan, V&A museum, Londýn) (práca 1).

Tab. 2: Prehľad analytických techník pre identifikáciu a charakterizáciu plastov v muzeálnych artefaktoch (názvy a skratky prebraté z angličtiny, červene sú vyznačené metodiky využívané na Ústave polymérov SAV, hviezdička vyznačuje možnosť využitia neinvazívnej techniky), práca 2.

FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy a FTIR Imaging *
Raman Spectroscopy*
Py-GCMS, Pyrolysis Gas Chromatography- Mass Spectroscopy
EGA, Evolved Gas Analysis
NIR, Near Infrared Spectroscopy a NIR Imaging*
DS, Dielectric Spectroscopy
UV-Vis, Ultraviolet Visible Spectroscopy
DSC, Differential Scanning Calorimetry
SEC, Size Exclusion Chromatography
Tensile stress-strain Analysis
SPME-GCMS, Solid Phase Micro Extraction Gas Chromatography Mass Spectroscopy
TG, Thermogravimetry
DMA
Heat of Combustion
Chemiluminescence
3D THz Imaging

My sme takto v projekte 7RP EU Popart s úspechom použili bábiku skonštruovanú z niekoľkých plastov a v laboratórnych podmienkach boli sledované odpovedajúce zmeny, ktoré neboli pozorovateľné púhym okom (tab. 1, práca 1).

Tabuľka 3: Príklad použitia chemiluminiscencie pri hodnotení zmien vo vzorke modelovej bábiky zloženej z rozličných polymérov.

Polymér	Teplota (°C) 10 % nárastu CL intenzity vztiahnutá k I_{max} , počiatočný stav	Teplota (°C) 10 % nárastu CL intenzity vztiahnutá k I_{max} , po 16 mesiacoch na vzduchu a svetle	Rozdiel (°C)	Hodnotenie zmeny
Vlasy z akrylátu	127.2	123.0	4.2	1
Polykarbonát ruky	159.8	152.0	7.8	1
Jazyk zo silikónového kaučuku	169.9	154.3	15.5	2
Nylónový opasok	184.8	174.7	10.1	1
Noha z polyester polyuretánu	188.0	155.9	32.1	3
Hlava z polystyrénu	195.5	164.6	30.9	3
Nylonová sukňa	200.8	198.0	2.8	0-1
Polypropylénové slnečné okuliare	209.0	199.7	9.3	1
Polyetylénová šála (plnená sadzami)	211.5	199.7	11.8	2
PET telo	213.6	191.2	22.4	3
Ruky z nízko hustotného polyetylénu	215.5	208.8	6.7	1
Klobúk z polystyrénu	222.1	211.4	10.7	
Noha z polyéter polyuretánu	232.6	210.0	22.6	3
Uši a nos z nylónu	-	-	-	Netestované
Stojan z PMMA	-	-	-	Netestované

Možno, že stratégia využitia tzv. vnútorných štandardov, artefaktov, ktoré možno v priebehu času deponovania skúmať paralelne invazívnymi technikami by mohla v budúcnosti pomôcť pri kvalifikovaných rozhodnutiach, čo s novými umeleckými predmetmi nachádzajúcimi sa v múzeách.

3. Literatúra

1. Preservation of Plastics Artefacts in Museum Collections (Popart), edited by B. Lavedrine, A. Fournier and G. Martin, (kniha o výsledkoch riešenia FP7/2007-2%13, Seventh Framework EU Programme), Editions du Comité des travaux historiques et scientifique, 2012, ISBN 978-2-7355-0770-2
2. Frederike Waentig, Plastics in Art, A study from the conservation point of view, Michael Imhof Verlag, Petersberg 2008, ISBN 978-3-86568-405-9

Prieskum biotického a abiotického poškodenia historických krovov

Survey of Biotic and Abiotic Damage of Historic Roof Trusses

Jaroslav Sandanus, doc. Ing. PhD., Miloš Slivanský, Ing. PhD.,
Kristián Sógel, doc. Ing., PhD.

Stavebná fakulta STU v Bratislave,
jaroslav.sandanus@stuba.sk, milos.slivansky@stuba.sk, kristian.sogel@gmail.com

Abstrakt: V príspevku sú uvedené zásady diagnostických prehliadok nosných drevených konštrukcií. Sú predstavené statické analýzy a návrhy sanácií strešných konštrukcií budovy gymnázia a jazdiarne. Výsledkom analýz objektov boli projekty sanácie a rekonštrukcie. Po skončení sanačných prác sa vždy odporúčajú pravidelné kontroly autorizovanou osobou, aby mohla byť pamiatka zachovaná v čo najväčšej miere.

Kľúčové slová: diagnostika, prieskum, biotické a abiotické poškodenie, sanácia, statický posudok

Abstract: The paper presents the basis of diagnostic surveys in the field of timber load-bearing structures. Structural analysis and refurbishment proposals of roof structures of a high-school and a riding hall are introduced. Regular inspections by a chartered engineer are highly recommended after the refurbishment works in order to maintain the historic monument in a good condition.

Keywords: Timber Structure, Historic Monument, Diagnostic Survey

1. Úvod

Prieskum biotického a abiotického poškodenia krovu je súčasťou diagnostickej prehliadky nosných a nenosných konštrukcií. Prieskum vykonáva buď samostatný špecialista na drevené konštrukcie alebo statik špecializujúci sa na drevené konštrukcie. Pre majiteľa objektu alebo investora je výhodou, ak prieskum vykonáva autorizovaný statik, ktorý je zároveň špecialista na drevené konštrukcie, pretože odovzdávanie informácií je v takomto prípade plynulejšie a rýchlejšie.

Na základe prieskumu navrhuje statik sanáciu poškodených častí, vyhodnocuje vplyv poškodenia na nosnú konštrukciu a vypracováva návrh sanácie (v prípade poškodenia nosnej konštrukcie).

Prieskum býva zvyčajne požadovaný z týchto dôvodov:

- a) pravidelná kontrola objektu,
- b) výmena krytiny alebo iných strešných vrstiev,
- c) prestavba objektu, zmena nosného systému,
- d) vznik poruchy v konštrukcii.

a) Z vyššie uvedených dôvodov je pravidelná diagnostická prehliadka, žiaľ, tým najmenej častým dôvodom na prieskum nosnej konštrukcie. Pravidelná diagnostická prehliadka nosnej konštrukcie môže výrazne predĺžiť jej fyzickú životnosť a reálne znížiť náklady potrebné na prevádzku alebo údržbu objektu, a preto by mala byť automatickou súčasťou prevádzky každého objektu. Odstraňovanie nedostatkov nájdených pri pravidelných prehliadkach v bežnom údržbovom cykle konštrukcie je vo väčšine prípadov menej ekonomicky nákladné, ako odstraňovanie závažnejších porúch, ktoré vzniknú zanedbanou údržbou konštrukcie alebo jej neskorou diagnostikou. Samotné finančné náklady vynaložené na preventívne prehliadky sú pritom v porovnaní s následnými a hlavne neskorými sanačnými opatreniami niekoľkonásobne nižšie. Význam pravidelných technických prehliadok je v súčasnej dobe majiteľmi alebo prevádzkovateľmi objektov značne podceňovaný.

b) Výmena krytiny alebo iných strešných vrstiev je podľa našich skúseností najčastejším dôvodom objednávky prieskumu. Požiadavka na prehliadku konštrukcie v tomto štádiu je logická - vo väčšine prípadov je prípadná sanácia poškodených častí konštrukcie menej práca. Prvky krovu sú bez krytiny dostupnejšie a lepšie kontrolovateľnejšie, transport prípadného materiálu z krovu a do krovu je takisto menej prácny.

c) V prípade prestavby, prístavby alebo nadstavby dochádza takmer vždy k zásahom do nosného systému krovu, ale aj ostatných nosných konštrukcií. Prehliadka konštrukcie pred takýmito zásahmi je nutná. Prestavbou sa môže nosný systém zmeniť do takej miery, že je potrebný nielen prieskum samotnej drevnej substance, ale aj poradenstvo statika.

d) Porucha konštrukcie krovu si vyžaduje statické posúdenie. V historických a tiež v novodobých krovoch majú všetky prvky krovu nejakú nosnú funkciu, ktorú by mala posúdiť jednoznačne osoba s príslušnou kvalifikáciou. Dodávateľské firmy si častokrát neuvedomujú, že za nosnú konštrukciu preberá zodpovednosť práve autorizovaný statik a nie remeselník, ktorý "takúto strechu už niekedy robil, a tak to musí byť dobré".

2. Prieskum biotického a abiotického poškodenia krovu

Prieskum biotického a abiotického poškodenia krovu býva spravidla vypracovaný na dostupných častiach krovu. V prvom štádiu prieskumu je na streche krytina a priestore krovu sa často nachádzajú rôzne prekážky zabraňujúce k prístupu ku všetkým prvkom krovu (nedostupné časti – napr. horné hrany krokiev, vrcholové väznice, spodná a bočná hrana pomúrnic, ...). Úplná kontrola skutočného stavu v týchto miestach musí byť urobená neskôr v súčinnosti s dodávateľom sanačných a/alebo pokrývačských prác.

Na krove sa zisťujú tieto typy biotických poškodení:

- a) poškodenie drevokaznými hubami
- b) poškodenie drevokazným hmyzom (v našich podmienkach najčastejšie Fúzačom krovovým a črvotočmi).

Stupeň a rozsah poškodení môže byť rôzny, stupne biotického poškodenia sú rozdelené v škále 1 – 4:

- 1 – slabé poškodenie
- 2 – stredné poškodenie
- 3 – silné poškodenie
- 4 – totálne poškodenie (časť alebo celý prvok chýba).

Jednotlivým stupňom poškodenia zodpovedajú príslušné sanačné opatrenia uvedené v kapitole 4.

3. Jazdiareň – nosná konštrukcia strechy

Objekt jazdiarne je rozdelený na jazdiareň, stajne a predsieň. Predmetom projektu sanácie je strecha jazdiarne. Pôdorys jazdiarne má svetlú šírku 20,0 m a svetlú dĺžku 40,2 m. Z oboch pozdĺžnych strán objektu sú postavené stajne. Strešná konštrukcia je osadená na štítové murované steny a na bočné steny. Výška okapu je 7,90 m, výška v hrebeni strechy je 15,85 m. Hlavnú nosnú konštrukciu tvoria kombinované oceľovo-drevené väzníky v priečných vzdialenostiach cca 3,6 m (vzdialenosti nie sú rovnaké, sú prispôbené vikierom). Na väzníkoch sú pripojené drevené väznice, ďalej krokvy a latovanie. Na latovaní je položená keramická krytina - bobrovka. Väzníky majú horný pás z reziva priečného rezu 240 x 300 mm, vzpery sú liatinové, diagonály a iahlo väzníka je z oceľových plných kruhových prierezov. Väzníky sú rovinné, v konštrukcii sa nenachádza žiadne vystužovadlo.



Obr. 1: Celkový pohľad na strechu jazdiarne.



Obr. 2: Detail väzníka pri podpere.



Obr. 3: Montáž priečných vystužovadiel.



Obr. 4: Detail zosilnenia väzníka.

3.1. Sanácia strešnej konštrukcie

V rovine horných pásov väzníkov boli namontované tri priečne strešné vystužovadlá. Vystužovadlo pozostáva z oceľových prekrížených diagonál priemeru 12 mm a drevených vzpier prierezu 120 x 140 mm. Diagonály sú pripájané v uzloch priehradových väzníkov. Diagonály môžu byť zložené z dvoch kusov s vloženým predpínacím medzikusom alebo môžu byť zhotovené z jedného kusa, pričom predpínanie resp. aktivovanie diagonál sa môže urobiť dotiahnutím diagonály momentovým kľúčom. Diagonály sú kotvené na podložky z dubového dreva. Vzpery sú pripojené oceľovými T-spojками a samoreznými kolíkmi do horného pása väzníkov.

3.2. Zosilnenie prípoja horného pása v mieste nastavenia

Zosilnenie je navrhnuté obojstrannými drevenými príložkami, ktoré sú pripojené na horný pás oceľovými svorníkmi resp. kolíkmi. Pri použití svorníkov je potrebné použiť matice s pologulatou hlavou. V mieste oceľových prvkov, ktoré v súčasnosti zabezpečujú prípoj horného pása, je potrebné príložky odfrézovať.

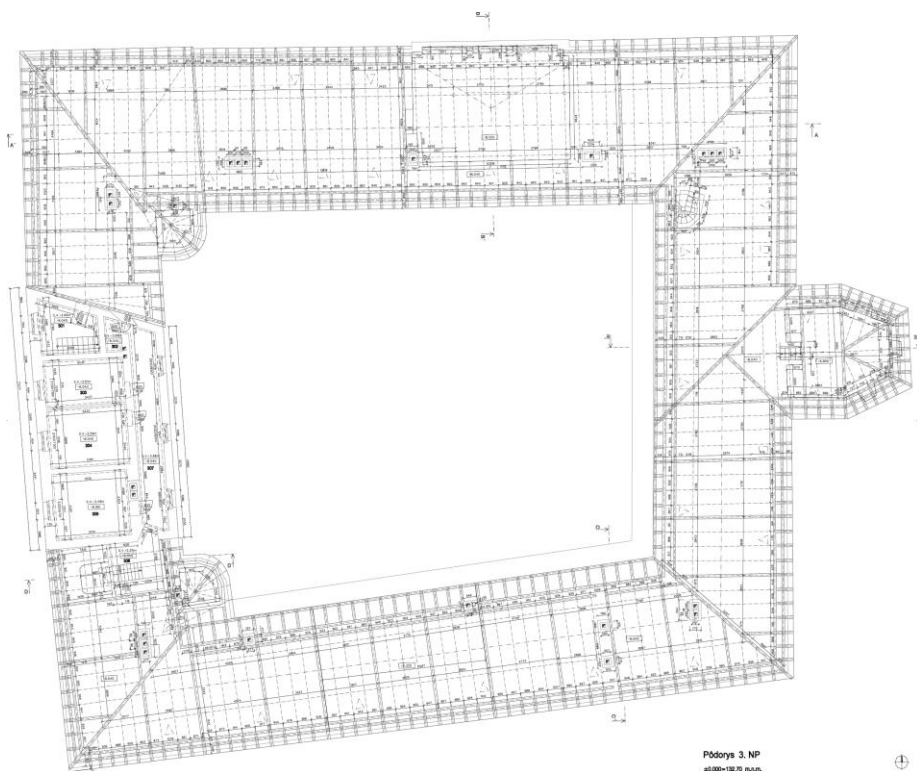
4. Kaštieľ – krov

Prieskum

Pôdorys kaštieľa je uvedený na obr. 5, najväčší vonkajší rozmer je cca 51 metrov. Dôvodom prieskumu bola plánovaná výmena krytiny, latovania a klampiarskych výrobkov.

Objednávateľ požadoval zhotovenie prieskumu a návrhu sanačných opatrení vo veľmi krátkom čase, čo za určenú dobu môže stihnúť iba subjekt s dlhoročnými skúsenosťami a dostatočnou kapacitou odborníkov. Z tohto dôvodu sme boli vybraní ako zhotovitelia prieskumu.

Krov kaštieľa je rozsiahla konštrukcia s celkovou pôdorysnou plochou cca 1800 m². Celkovo bolo preskúmaných 30 plných a cca 120 prázdnych väzieb, čo tiež vypovedá o veľkom rozsahu prieskumu. Prieskum prebiehal iba pár dní (niekedy hodín) pred začatím sanačných prác.



Obr. 5: Pôdorys krovu. (zamerl a vypracoval Ing. Ladislav Somorovský)

Krov je väznicová a vešadlová sústava. Plné väzby väznicovej sústavy sú podopierané v miestach vnútorných nosných stien alebo stĺpov. V prípade vešadlovej sústavy je plná väzba podopretá iba v dvoch bodoch – na obvodových stenách. Vzďialenosti plných väzieb sú rôzne – od 3 do 4 metrov, väznice sú dve stredové. Väznice sú v pozdĺžnom smere vypásikované. Rozpätie krovov je 8 – 10 metrov, pôdorys nie je pravidelný, takže aj rozpätia sa mierne odlišujú.

V krove boli zistené najmä napadnutia drevokaznými hubami a drevokazným hmyzom. V dôsledku zanedbanej údržby (v krove neboli urobené pravidelné diagnostické prehliadky niekoľko desaťročí) bol stav drevenej hmoty v niektorých prípadoch hodnotený stupňom 4, takže do úvahy pripadala iba výmena prvku resp. jeho doplnenie, pretože zopár prvkov v krove vôbec nebolo.

Návrh sanačných opatrení

Vo výkresovej dokumentácii boli uvedené návrhy sanácie poškodených prvkov. Konkrétne sanačné opatrenie je závislé od stupňa poškodenia prvku.

"Otesať" znamená, že povrchová vrstva napadnutá drevokazným hmyzom alebo hnilobou bude odstránená až na zdravé drevo.

"Otesať + príložkovať" je sanačné opatrenie v prípade, že hĺbka poškodenia je viac ako 20 mm.

"Výmena prvku" sa týka tých prvkov, ktorých poškodenie je klasifikované ako stupeň 3 alebo 4.

V niektorých častiach krovu prvky chýbajú, tieto bolo potrebné doplniť. V miestach komínov, ktoré boli v rámci sanácie zbúrané, bolo potrebné obnoviť nosný systém krovu v pôvodnom systéme.

Po ukončení sanačných prác je nutné celý priestor vyčistiť. Poškodené prvky a zvyšky dreva budú spálené, aby sa prípadný drevokazný hmyz v rôznych štádiách nemohol ďalej rozširovať.



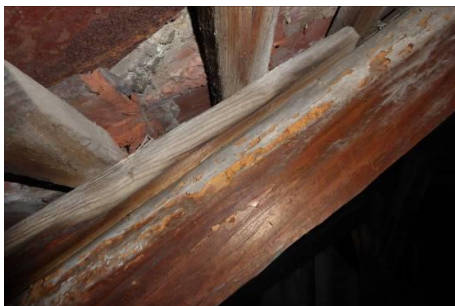
Obr. 6: Typický tvar krovu v 3.N.P.



Obr. 7: Zásahy do krovu kvôli komínom.



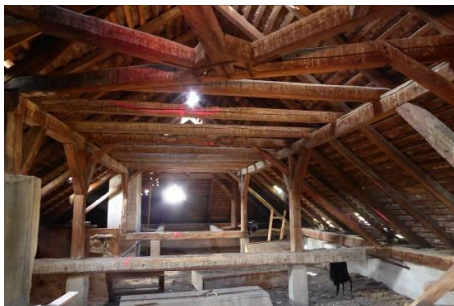
Obr. 8: Statická porucha – zlomenie dreveného kolíka a vysunutie vzpery.



Obr. 9: Napadnutie krokvy Fúzačom krovovým.



Obr.10: Doplnenie chýbajúcej väznice.



Obr. 11: Tvar krovu v 4.N.P.

5. Záver

Pravidelná diagnostická prehliadka nosnej konštrukcie môže výrazne predĺžiť jej fyzickú životnosť. V súčasnosti sa význam pravidelných prehliadok výrazne podceňuje, pričom náklady na pravidelné prehliadky sú v porovnaní s možnými nákladmi na sanáciu poškodených konštrukcií niekoľkonásobne nižšie. Každému majiteľovi objektov s drevenou (a nielen drevenou) konštrukciou odporúčame, aby do plánu údržby objektu zahrnul pravidelné prehliadky.

Pri prieskume a prípadnej sanácii nosných konštrukcií je nutná spolupráca odborníkov, ktorí posudzujú mieru poškodenia samotnej drevenej hmoty a odborníkov, ktorí poznajú funkciu jednotlivých prvkov konštrukcie a odborníkov, ktorý vedú sanáciu zodpovedne zhotoviť.

Vo viacerých prípadoch sa poznaním funkcie prvku v konštrukcii dali prvky zachrániť v duchu požiadaviek ochrany pamiatkových objektov, pretože na prenos daného zaťaženia v konštrukcii boli prierezy aj napriek poškodeniu dostatočné.

Po sanácii odporúčame pravidelné kontroly autorizovanou osobou. Naším cieľom je zachovanie pamiatky v stave, ktorý je pôvodnému stavu čo najbližšie.

6. Literatúra

1. Kohút, V.: Uplatňovanie zásad pamiatkovej starostlivosti v oblasti nosných konštrukcií. Eurostav 4/2000
2. Slivanský, M. – Sandanus, J.: Diagnostické prehliadky a kontrolné statické posudky na vybrané objekty DVV, evid.č. 17084, 2017
3. Sandanus, J. – Sógel, K: Kontrolný statický výpočet, prieskum biotického poškodenia krovu a projekt sanácie krovu, NKP Gymnázium F. V. Sasinka, Skalica, evid. č. 14051, 2014
4. Sandanus, J. – Sógel, K: NKP Jazdiareň – sanácia nosnej konštrukcie strechy a štítovej steny, Areál NŽ Topoľčianky, evid.č. 16069, 2016
5. Sandanus, J. – Sógel, K: Prieskum biotického a abiotického poškodenia krovu a návrh sanačných opatrení, NKP Kaštieľ Malinovo, evid.č. 17051, 2017

Dezinfekcia knižného fondu, mobiliáru a priestorov. Prezentácia výsledkov. Disinfection of Library funds, bookstores and other library spaces. The presentation of results.

Petra Slaninová, Emília Hanusová

Univerzitná knižnica v Bratislave, Michalská 1, 814 17 Bratislava,
petra.slaninova@ulib.sk

Abstrakt: *Príspevok pojednáva o mikrobiologickom znečistení knižničných fondov, depotov a ostatných priestorov. Tento príspevok stručne predstavuje výskum v Univerzitetnej knižnici v Bratislave zameraný na pôsobenie a dlhodobé účinky ekologickej dezinfekcie s použitím dezinfekčného systému Sanosil® na báze peroxidu vodíka a striebra v knižničných priestoroch. Sleduje a vyhodnocuje sa v ňom kontrola účinnosti pôsobenia dezinfekcie na okamžité zneškodnenie mikrobiologického znečistenia a zároveň jej dlhodobé pôsobenie.*

Kľúčové slová: *dezinfekcia, mikrobiologická kontaminácia, plesne, ochrana zdravia*

Abstract: *This contribution deals with microbiological contamination of library funds, bookstores and other library rooms. This paper briefly introduces research at the University Library in Bratislava focused on activity and long-term effect of environmental friendly disinfection by using of disinfection system Sanosil® based on hydrogen peroxide and silver in library premises. The quick-acting efficiency after disinfection as well as its long-term effect is followed and evaluated.*

Keywords: *disinfection, microbiological contamination, moulds/fungi, health protection*

1. Úvod

Častým problémom, s ktorým sa naše pracovisko stretáva, je napadnutie knižných jednotiek plesňami, či už v dôsledku zaraďovania vzácnych poškodených kníh do fondov, v dôsledku havarijnej situácie, alebo nesprávnej starostlivosti o knižné jednotky. Na pracovisku reštaurovania dokumentov Univerzitetnej knižnice v Bratislave¹ sme tak boli často nútení dezinfikovať a niekedy hromadne ošetriť aj väčšie množstvo kníh.

V minulosti sme pracovali iba s menšou klimatizačnou komorou, kde sme dokumenty vystavovali pôsobeniu pár butanolu. V prípade väčšieho množstva dokumentov

¹ ďalej len UKB

sme spolupracovali so Slovenským národným archívom, ktorého etylenoxidová komora už nie je v prevádzke.

Lokálne ošetrovanie prejavov kontaminácie samozrejme nepostačuje a je len čiastkovým riešením už vzniknutého havarijného stavu.

Podnetom pre hľadanie vhodnejšieho dezinfekčného prostriedku bol aj fakt, že sa k nám niektoré poškodené knihy kvôli organizačnej štruktúre dostali až po spracovaní inými zamestnancami, ktorým chýbal dezinfekčný prostriedok vhodný na očistenie viditeľne mikrobiologicky napadnutých kníh a zároveň tak aj možnosť vhodnej očisty pracovného priestoru, kde s takýmito knihami manipulovali. Snažili sme sa preto pri hľadaní riešenia nielen dodržať zákon o ochrane kultúrneho dedičstva,² ale naplniť aj zákon o ochrane zdravia pri práci.³

Tieto dôvody nás podnietili hľadať nové možnosti dezinfekcie a ošetrovania nášho knižného fondu, ako aj k vypracovaniu návrhu odporúčaní pre pracovníkov oddelenia preventívnej ochrany dokumentov. Rozhodli sme sa v našich podmienkach testovať prostriedok Sanosil nielen na základe zvážených dostupných informácií od výrobcu, ale aj kvôli už spracovaným odborným článkom zaoberajúcich sa týmto dezinfekčným prípravkom so širokou škálou uplatnenia, ktoré sa medzičasom rozrástli o nové príspevky.

Sami sme však o projekte podávali len čiastkové krátke informácie a to na konferencii CSTI v roku 2015 a na konferencii v Martine Remeslo a kniha 2017, kde sme zoznámili odbornú verejnosť so zámerom. Celý projekt sme zrealizovali v roku 2017.

2. Začiatky testovania prostriedku Sanosil pre účely dezinfekcie v priestoroch UKB

Dezinfekčný prostriedok Sanosil sme začali prvýkrát na našom pracovisku testovať v 2. polovici roka 2014.⁴ Naším cieľom bolo overenie a preskúmanie vhodnosti dezinfekčného prostriedku pre akútnu, ako aj preventívnu ochranu fondov UKB. Zisťovali sme pôsobenie dezinfekčného systému na kontaminované knižné jednotky, ako aj možný negatívny vplyv na zmenu optických vlastností. Túto etapu projektu sme prezentovali len krátkou informáciou na konferencii CSTI v roku 2015.

Záver z experimentu v krátkosti zhrniem. V 1. etape sme odoberali vzorky mikroorganizmov v knižničnom sklade o rozlohe 204 m³. Všetky knižné jednotky v depote boli duplikáty a nachádzali sa medzi nimi viditeľne plesnivé knihy. Z 10 odobratých vzoriek bolo 8 pozitívnych. Použili sme dezinfekčný prostriedok Sanosil S010 vo forme studenej aerosólovej hmly, vytvorenej pomocou zariadenia Sanosil Halo Fogger. Následne sme na tých istých miestach odobrali vzorky po 24 hodinách od vykonania dezinfekcie a opäť ich nechali vyhodnotiť certifikovanému laboratóriu. Všetky odobraté vzorky vykazovali nulový počet mikroorganizmov a plesní.

Po 2 mesiacoch sme opätovne odobrali stery na rovnakých miestach a nechali vyhodnotiť rovnakým certifikovaným laboratóriom.

² Podľa č. 126/2015 Z.z.

³ PODĽA Č. 124/2006 Z. Z

⁴ Hanusová, E., Palkovičová, I.; 2014: *Účinok dezinfekčného systému Sanosil na knižničné depoty a dokumenty z fondov Univerzitetnej knižnice v Bratislave: správa UKB.*

Rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch všetky vzorky vykazovali minimálny počet mikroorganizmov a plesní. Treba však podotknúť že depot nie je často navštevovaný pracovníkmi UKB.

V spolupráci s Fakultou chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave bol v roku 2014 testovaný taktiež účinok dezinfekčného systému SANOSIL na zmenu optických vlastností rôznych typov a materiálov knižných väzieb. Na vybraných modelových vzorkách kníh sa merali optické parametre pomocou farebného priestoru CIE L* a* b* a vyhodnotila sa celková farebná diferenciacia po aplikácii systému Sanosil, vzhľadom na nemodifikovanú vzorku. Výsledky poukázali na nulové, až akceptovateľné farebné zmeny testovaných vzoriek.⁵

3. Projekt veda a výskum

Dosiahnuté výsledky zo vzorového depotu a knižných jednotiek nás presvedčili o potrebnosti prieskumu možného mikrobiologického znečistenia v pracovných, skladových a verejných priestoroch budov UKB. Dali sme si za cieľ na základe týchto výsledkov vypracovať návrh preventívnej starostlivosti. Naše ciele sme preto na základe strategickej vízie rozvoja knižničného systému SR⁶ v rámci projektu Veda a výskum.

Na účely dezinfekcie sme pre potreby knižnice v roku 2016 zakúpili dva stroje Hallo fogger. Posledná fáza projektu trvala časovo najdlhšie. V apríli 2017 sme tak pristúpili k prvým kontrolným sterom, ktoré nám vyhotovilo certifikované laboratórium.

Kontrolné stery sme vykonali v priestoroch zamestnaneckých pracovísk, študovniach, skladoch, ale aj v prednáškových miestnostiach, v celkovom počte 50 odberných miest. Takmer všetky vzorky mali vysoko pozitívne hodnoty kontaminácie.

Priestory sme dezinfikovali Sanosilom na zistenie okamžitej účinnosti po 24 hodinách a z vybraných viac mikrobiologicky kontaminovaných miest sme po čase na tých istých miestach znovu odoberali vzorky s časovou odstupnosťou po 7 a po 50 dňoch na zistenie trvania účinku v priestoroch s vyššou frekvenciou ľudí, a v zamestnaneckých priestoroch s prihliadnutím na možné opätovné prúdenie potencionálne kontaminovaného materiálu.

Po vyhodnotení prvých výsledkov sme sa rozhodli rozšíriť počet odberových miest na 69 – s pridaním nových skladových priestorov, ktoré sme v tom čase nadobudli. Tu sme odobrali stery z regálov, podlahy, manipulačných vozíkov a už uložených kníh, ktoré boli presťahované z nevhodných podmienok predchádzajúcich skladových priestorov. V týchto priestoroch sme zatiaľ dezinfekčnú látku Sanosil nepoužili.

⁵ Katarína Vizárová, Michal Jablonský, Nina Lalíková, Katarína Čížová, Lenka Dubinyová, Ľudmila Krištofiková, Patrícia Klöckerová., 2014. *Účinok dezinfekčného systému Sanosil na knižničné dokumenty z fondu Univerzitnej knižnice v Bratislave*. FCHPT STU Bratislava

⁶ Stratégia rozvoja slovenského knihovníctva na roky 2015-2020, opatrenie 2.3.3, 2.3.4 a 2.3.6; [online] <http://www.rokovania.sk/Rokovanie.aspx/BodRokovaniaDetail?idMaterial=24081>

4. Experimentálna časť určenie odborných miest a spôsobu dezinfekcie vzoriek

Pre experiment bol vybraný dezinfekčný systém Sanosil Super 25 Ag (S010) a to na základe výsledkov z roku 2014.⁷ Roztok s koncentráciou 5 % H₂O₂ a 0,010 % Ag bol aplikovaný vo forme hmloviny zariadením Sanosil Halo Fogger a to v uzatvoriteľných priestoroch.

Tam kde nebolo možné uzatvoriť priestor, sme na dezinfekciu odborných miest použili mechanický rozprašovač s aktívnou látkou.

Začiatkom roku 2017 sme vypracovali metodiku použitia dezinfekcie, vybrali priestory a materiály, z ktorých sme odobrali vzorky sterov pred dezinfekciou. Následne sme aplikovali dezinfekciu v podobe studenej hmloviny pri uzatvorených priestoroch a tam kde to technické podmienky nedovolili boli odborné miesta mechanicky očistené prípravkom Sanosil.

Vzorky boli testované v skúšobnom laboratóriu ALS, s.r.o.,⁸ Výsledky sterov sú uvádzané v kolóniotvorných jednotkách na plochu 100 cm² (z tejto plochy 10 x 10 cm sme odoberali aj stery). Stanovenie celkového množstva mikroorganizmov bolo vykonané po kultivácii podľa ČSN EN ISO 4833 a stanovenie počtu kvasiniek a plesní podľa ČSN ISO 21 257-1,2.

5. Výsledky a vyhodnotenie

Všetky výsledky odobraných sterov, pôvodný stav mikrobiologickej kontaminácie bez dezinfekcie, spôsob dezinfekcie hmlovinou alebo manuálne (24 hodín, 7 dní a 50 dní po dezinfekcii) sú uvedené v spoločnej prehľadovej tabuľke č. 1, spolu so špecifikáciou odborného miesta.

Kvôli prehľadnosti sme túto tabuľku rozdelili na skupiny podľa účelu použitia priestorov v budovách UKB.

Prvú skupinu tvorili skladové priestory. Odbery sme zobrali z polic, stien a kníh. Získané výsledky sú uvedené v tabuľke č. 2.

Do druhej skupiny sme zaradili verejné priestory (študovne) a to veľké študovne na 1. a 2. poschodí na Ventúrskej ulici, všeobecnú študovňu a študovňu elektronických dokumentov na 1. poschodí a kabinet rukopisov. Tu sme odbery realizovali z polic, pracovných stolov, počítačov a tiež sme tu umiestnili živné pôdy v Petriho miskách na odber spádov ovzdušia. Výsledky sú uvedené v tabuľke č. 3.

V tretej skupine sú tiež verejné priestory (iné) – prednáškové sály na Ventúrskej a Klariskej ulici, priestory na občerstvenie v suteréne na Ventúrskej ul. a na prízemí pri automatoch s občerstvením, tabuľka č. 4.

Štvrtú skupinu tvoria priestory zamestnancov – pracovne, dielne, laboratória. Tu sme sa zamerali pri odbere vzoriek na mobiliár, pracovné stoly, police ale tiež podlahové plochy. Získané výsledky sú v tabuľke č. 5.

⁷ Hanusová, E., Palkovičová, I; 2014: *Účinok dezinfekčného systému Sanosil na knižničné depoty a dokumenty z fondov Univerzitnej knižnice v Bratislave*: správa UKB december

⁸ akreditovanom ČIA podľa ČSN EN ISO / IEC 17 025:2005.

5.1 Tabuľka č. 1. Sumárna tabuľka nameraných výsledkov zo všetkých odberných miest

Z prehľadovej tabuľky vidieť, že najvyššia hodnota mikroorganizmov bola 54 000 KTJ/100 cm², nameraná v skladovom priestore kníh C 010/vzorka č. 15/a hneď za ňou je vzorka č. 12, pracovisko OPOD, pracovný stôl – 37 000 KTJ na 100cm².

Automat na nápoje pre čitateľov, prízemie na Ventúrskej ulici, vykazoval 17 000 KTJ/100cm² mikroorganizmov a 13 000 KTJ/100 cm² plesní.

Tabuľka č. 1 – v prílohe

5.2. Tabuľka č. 2. Skladové priestory

Výsledky testovania mikrobiologickej kontaminácie skladových priestorov sú sumarizované v tabuľke 2. Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že kontaminácia odberných miest v skladových priestoroch vykazuje v niektorých prípadoch veľmi vysoké hodnoty. Najvyššie znečistenie bolo zaznamenané na stene, v regáloch a na podlahe. Extrémne vysoké hodnoty boli zaznamenané na nasledovných odberných miestach:

č. 15 (sklad 010, stena) – mikroorganizmy 54 000 KTJ/100 cm²,

č. 18 (manzardka sklad kníh, regál 26) – mikroorganizmy 18000 KTJ/100 cm², plesne 4600 KTJ/100 cm²

Uzatvorené priestory skladov sme vzápätí dezinfikovali pomocou stroja Halo Fogger studenou hmlou. Tam, kde nebolo možné uzatvoriť priestor, sme použili mechanickú dezinfekciu, ktorú sme aplikovali na miesto pôvodného odberu.

Po 24 hodinách pôsobenia dezinfekcie sme odobrali kontrolné vzorky a nechali ich vyhodnotiť v certifikovanom laboratóriu.

Účinnosť dezinfekcie po 24 hodinách bola 90 až 100 %. Vysoká účinnosť dezinfekcie sa najmarkantnejšie prejavila na odberných miestach č. 15, 18 a 22:

č. 15 pred dezinfekciou - mikroorganizmy 54 000 KTJ/100 cm², po dezinfekcii - mikroorganizmy 40 KTJ/100 cm²,

č. 18 pred dezinfekciou – mikroorganizmy 18000 KTJ/100 cm², plesne 4600 KTJ/100 cm², po dezinfekcii – *nemerateľné* – mikroorganizmy < 10 KTJ/100 cm², plesne < 10 KTJ/100 cm²,

Sledovanie dlhodobej účinnosti dezinfekcie sa realizovalo odberom vzoriek po 50 dňoch z odberného miesta č. 18, ktoré vykazovalo pred dezinfekciou najvyššiu mikrobiologickú kontamináciu plesňami.

č. 18 pred dezinfekciou – mikroorganizmy 18000 KTJ/100 cm², plesne 4600 KTJ/100 cm², 50 dní po dezinfekcii – mikroorganizmy 230 KTJ/100 cm², plesne 110 KTJ/100 cm².

Z uvedených výsledkov vyplýva, že mikrobiologická kontaminácia aj po 50 dňoch od dezinfekcie v znečistených priestoroch dosahovala len 1,3 – 2,4 % pôvodného mikrobiologického znečistenia, čo znamená 97,6 – 98,7 %-nú účinnosť dezinfekčného systému za daných podmienok na danom odbernom mieste.

Tabuľka č. 2 – v prílohe

5.3. Tabuľka č. 3. Verejné priestory 1 – študovne na Ventúrskej ul., kabinet rukopisov, Klarisky kartotéka

Výsledky testovania mikrobiologickej kontaminácie uvedených verejných priestorov, kabinetu rukopisov a kartotéky v budove Klarisiek sú sumarizované v tabuľke č. 3. Okrem toho sa urobili aj odbery na filtroch v strojovni vzduchotechniky na Ventúrskej ulici.

Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že mikrobiologická kontaminácia sa vyskytovala prakticky na všetkých odberných miestach v daných priestoroch. Najvyššie znečistenie bolo zaznamenané na nasledovných odberných miestach:

č. 6 (č.d. 227 elektr. štud. monit. 9) – mikroorganizmy 17 000 KTJ/100 cm², kvasinky 4200 KTJ/100 cm², plesne 730 KTJ/100 cm²

č. 8 (1.posch., veľká št., reg. 292) – mikroorganizmy 1 500 KTJ/100 cm², plesne 700 KTJ/100 cm²,

č. 28 (kab. rukop. št. regál 10124) – mikroorganizmy 5 200 KTJ/100 cm², kvasinky 500 KTJ/100 cm², plesne 2 600 KTJ/100 cm²,

Uzatvorené priestory sme dezinfikovali pomocou stroja Halo Fogger studenou hmlovinou. Tam, kde nebolo možné uzatvoriť priestor, sme použili mechanickú dezinfekciu, ktorú sme aplikovali na miesto pôvodného odberu.

Po 24 hodinách pôsobenia dezinfekcie sme odobrali kontrolné vzorky a nechali ich vyhodnotiť v certifikovanom laboratóriu.

Vysoká účinnosť dezinfekčného systému sa prejavila tým, že 24 hodín po dezinfekcii bola mikrobiologická kontaminácia pre kvasinky a plesne na všetkých odberných miestach nemerateľná. Znamená to, že dezinfekcia mala 100 % účinok.

Pre mikroorganizmy na niektorých odberných miestach sa pohybovala účinnosť dezinfekcie v rozmedzí 84 – 98,75 %.

Dezinfekcia sa nevykonávala v priestoroch kartoték v Klariskách a v strojovni vzduchotechniky na Ventúrskej ulici, hoci namerané hodnoty svedčia o vysokej mikrobiálnej kontaminácii najmä na odbernom mieste z kartotéky v Klariskách.

Tabuľka č. 3 – v prílohe

5.4. Tabuľka č. 4. Verejné priestory 2 – šatne, občerstvenie, prednáškové miestnosti Klarisky

Výsledky testovania mikrobiologickej kontaminácie uvedených verejných priestorov. Veľmi zlé výsledky vykazovali vzorky odobrané najmä z povrchu automatu na tekutiny a tiež z vedľa stojaceho stola, ktorý je určený na konzumáciu jedla návštevníkom knižnice:

č.37(automat na pitie) 17 000 KTJ/100 cm² pre mikroorganizmy a 13 000 KTJ/100 cm² pre plesne,

Tieto objekty sme dezinfikovali mechanickým postrekom účinnej látky. Po 24 hodinách vykazovali namerané hodnoty pre automat 97 % zlepšenie z hľadiska likvidácie mikroorganizmov – zo 17 000 KTJ/100 cm² pokles na 500 KTJ/100 cm² – a plesní – z 13 000 KTJ/100 cm² na 400 KTJ/100 cm².

Z týchto zariadení sme odobrali vzorky po 7 a 50 dňoch.

Pre automat na pitie sme zaznamenali po 7 dňoch hodnotu celkového počtu mikroorganizmov 28,8 % pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² pred dezinfekciou a 2,15 % pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² plesní pred dezinfekciou. Z pohľadu účinnosti dezinfekcie po 7 dňoch tieto hodnoty predstavujú 71,2 % účinnosť proti mikroorganizmom a 97,85 % účinnosť proti plesniam.

Po 50 dňoch po dezinfekcii tieto hodnoty dosahovali pre mikroorganizmy 18 % pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² pred dezinfekciou a 5,7 % pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² plesní pred dezinfekciou. Znamená to, že aj po 50 dňoch dosahuje účinnosť dezinfekcie 88 % proti mikroorganizmom a 94,3 % proti plesniam.

Po 50 dňoch bol zaznamenaný nárast počtu kvasiniek na hodnotu 1200 KTJ/100cm² oproti nemerateľnému počtu pred dezinfekciou.

Pre stôl na občerstvenie sme zaznamenali po 7 dňoch hodnotu celkového počtu mikroorganizmov 21,25 % pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² pred dezinfekciou a nemerateľné množstvo pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² plesní pred dezinfekciou. Z pohľadu účinnosti dezinfekcie po 7 dňoch tieto hodnoty predstavujú 78,75 % účinnosť proti mikroorganizmom a 100 % účinnosť proti plesniam.

Po 50 dňoch po dezinfekcii tieto hodnoty dosahovali pre mikroorganizmy 7,2 % pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² pred dezinfekciou a 42,5 % pôvodnej hodnoty KTJ/100 cm² plesní pred dezinfekciou. Znamená to, že po 50 dňoch dosahuje účinnosť dezinfekcie 92,8 % proti mikroorganizmom a 57,5 % proti plesniam.

Tabuľka č. 4 – v prílohe

5.5. Tabuľka č. 5. Pracovné priestory zamestnancov – pracovne, dielne, laboratóriá

Výsledky testovania mikrobiologickej kontaminácie uvedených pracovných priestorov. Výber pracovných priestorov sme hodnotili podľa možnej kontaminácie pracoviska spracovávanými knižnými jednotkami a tiež frekvenciou ich prísunu a striedania. Všetky priestory vykazovali vysokú kontamináciu mikroorganizmami a plesňami. Vysoké hodnoty boli zaznamenané najmä na nasledovných odborných miestach:

č. 11 (C408 OPOD, stena) – mikroorganizmy 14 000 KTJ/100 cm², kvasinky 2 300 KTJ/100 cm², plesne 1 100 KTJ/100 cm²,

č. 24 (odd. periodík, 8388 polica) – mikroorganizmy 9 100 KTJ/100 cm², kvasinky 1200 KTJ/100 cm², plesne 3 400 KTJ/100 cm²,

č. 33 (kabinet 326) – mikroorganizmy 3 300 KTJ/100 cm², kvasinky 1 800 KTJ/100 cm², plesne 1 600 KTJ/100 cm²,

Na porovnanie uvádzame hodnoty z reštaurátorského pracoviska, ktoré pravidelne dezinfikuje svoje priestory studenou hmlou, resp. čistíme pracovné stoly a nástroje spomínanou dezinfekciou a tiež ošetrujeme knihy postihnuté plesňami /namerané hodnoty boli 40 pre mikroorganizmy a menej ako 10 pre kvasinky a plesne, t.j. nemerateľné/.

Uzatvorené priestory sme dezinfikovali pomocou stroja Halo Fogger studenou hmlou. Tam, kde nebolo možné uzatvoriť priestor, sme použili mechanickú dezinfekciu, ktorú sme aplikovali na miesto pôvodného odberu.

Po 24 hodinách pôsobenia dezinfekcie sme odobrali kontrolné vzorky a nechali ich vyhodnotiť v certifikovanom laboratóriu.

Prakticky vo všetkých prípadoch bola po dezinfekcii koncentrácia mikrobiologickej kontaminácie nemerateľná (menej ako 10), resp. minimálna.

Tabuľka č. 5 – v prílohe

5.6. Zhodnotenie výsledkov meraní

Zo získaných výsledkov je možné zhodnotiť, že navrhovaný dezinfekčný systém sa javí ako účinný na odstránenie mikrobiálnej kontaminácie z predmetov a priestorov, v ktorom sú objekty umiestnené. Pri aplikácii dezinfekčného systému sa aj pri silne kontaminovaných predmetoch a priestoroch dosiahla účinnosť 95 – 100 %.

Mikrobiologický rozbor ukázal, že pri objektoch napadnutých plesňami odstránenie kontaminácie závisí od druhu materiálu, resp. charakteru povrchu a predchádzajúceho spôsobu konzervovania. Skúmaný dezinfekčný prostriedok je možné aplikovať na kontaminované predmety intenzívne – pre zničenie plesní, tieto je však potom potrebné z povrchu odstrániť manuálnym čistením.

Na základe získaných výsledkov môžeme predpokladať, že po prvotnom odstránení vysokej kontaminácie intenzívnym zásahom (tzv. šoková dezinfekcia), bude preventívna ochrana pri bežnom režime veľmi efektívna. Dôležité je však poznamenať, že okrem pravidelnej dezinfekcie a čistenia priestorov je nevyhnutné zabezpečiť optimálne podmienky (teplota, relatívna vlhkosť, cirkulácia vzduchu) pre všetky relevantné priestory knižnice.

6. Záver

Výsledkom výskumnej úlohy bol prehľad mikrobiologického napadnutia vyjadreného počtom KTJ/m². Bol spracovaný zoznam odporúčaní pre vedenie Univerzitnej knižnice, ale tiež návrh na preventívne opatrenia zabezpečenia fondu, ako aj ochrany zdravia.

Knižnice sú primárne verejným priestorom, pričom zvýšená frekvencia pohybu osôb je rizikovým faktorom na šírenie množstva ochorení.

Nie všetky mikroorganizmy sú pre náš organizmus rizikové, avšak na frekventovaných verejných miestach by sme mali zabráňovať potenciálnemu ohrozeniu zdravia, ako aj možnému prenosu kontaminácie z knižného fondu. Úrad verejného zdravotníctva varuje pred dlhodobším pôsobením mikroorganizmov a plesní na ľudský organizmus. Takéto prostredie môže napomôcť k vzniku respiračných ochorení, ako aj prieniku patogénov do oslabeného organizmu.⁹

⁹ Úrad verejného zdravotníctva Slovenskej republiky; *Vnútorne prostredie je už dlhší čas uznávané ako jeden z faktorov významne ovplyvňujúci ľudské zdravie 2014*; [cit. 2017-05-02] URL: <http://www.uvzsr.sk/index.php?option=com_content&view=article&id=2302%3Avnutorne-

Nami použitá látka sa ukázala byť účinnou aj pri vírusoch ako je Legionella a Ebola¹⁰, čo nie je zanedbateľným faktorom pri zabezpečení hygieny verejného priestoru.

V prospech používaniu Sanosilu pre potreby UKB hovoria nielen výsledky získané z našich priestorov, ale aj fakt, že tento prostriedok je zdravotne nezávadný, jednoducho sa aplikuje a nezaťažuje životné prostredie.

7. Literatúra

1. Hanusová, E., Palkovičová, I; 2014: Účinok dezinfekčného systému Sanosil na knižničné depoty a dokumenty z fondov Univerzitnej knižnice v Bratislave: správa UKB.
2. RINI J.; New Castle company's disinfectant to help fight Ebola 2014; [cit. 2017-05-02] dostupné z:
URL:<http://www.azcentral.com/story/money/business/2014/10/04/new-castle-companys-disinfectant-help-fight-ebola/16667283/>
3. Stratégia rozvoja slovenského knihovníctva na roky 2015-2020, opatrenie 2.3.3, 2.3.4 a 2.3.6;[online] dostupné z:
<http://www.rokovania.sk/Rokovanie.aspx/BodRokovaniaDetail?idMaterial=24081>
4. Úrad verejného zdravotníctva Slovenskej republiky; Vnútorne prostredie je už dlhší čas uznávané ako jeden z faktorov významne ovplyvňujúci ľudské zdravie 2014; [cit. 2017-05-02] URL:<http://www.uvzs.sk/index.php?option=com_content&view=article&id=2302%3Avnutorne-prostredie-je-u-dlhi-as-uznavane-ako-jeden-znfaktorov-vyznamne-ovplyvujuci-udske-zdravie&catid=101%3Avnutorne-prostredie-a-zdravie&Itemid=1>
5. Vízárová K. a kol., 2014. Účinok dezinfekčného systému Sanosil na knižničné dokumenty z fondu Univerzitnej knižnice v Bratislave. FCHPT STU Bratislava
6. Zákon č. 124/2006 Z. z. Zákon o bezpečnosti a ochrane zdravia pri práci a o zmene a doplnení niektorých zákonov
7. ZÁKON č. 126/2015 Z. z. o knižniciach a o zmene a doplnení zákona č. 206/2009 Z. z. o múzeách a o galériách a o ochrane predmetov kultúrnej hodnoty a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov v znení zákona č. 38/2014 Z. z.

prostredie-je-u-dlhi-as-uznavane-ako-jeden-znfaktorov-vyznamne-ovplyvujuci-udske-zdravie&catid=101%3Avnutorne-prostredie-a-zdravie&Itemid=1>

¹⁰ RINI J.; New Castle company's disinfectant to help fight Ebola 2014; [cit. 2017-05-02] URL: <<http://www.azcentral.com/story/money/business/2014/10/04/new-castle-companys-disinfectant-help-fight-ebola/16667283/>>

Tabuľková príloha

Tab.1. Sumárna tabuľka všetkých výsledkov

č.	miestnosť	odberné miesto	pred dezinfekciou			vzobob	24 hodín po dezinfekcii			7 dní po dezinfekcii			50 dní po dezinfekcii			skupina	poznámka
			mikrorg.	kvasinky	plesne		mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.	kvasinky	plesne		
1	Všeobecná študovňa	polica AD	580	110	360	hmľa	<10	<10	<10						2		
2	Všeobecná študovňa	galéria vpravo 1 regál	780	220	410	hmľa	<10	<10	<10						2		
3	Všeobecná študovňa	galéria vľavo stolík	18 000	11 000	640	hmľa	<10	<10	<10						2		
4	Všeobecná študovňa	skener P+L strana	11 000	480	120	hmľa									2		
5	Ď dverí 227 elektronická študovňa	regál 11099	4 700	440	270	hmľa	<10	<10	<10						2		
6	Ď dverí 227 elektronická študovňa	monitor 09	17 000	4 200	730	hmľa	<10	<10	<10						2		
7	Ď dverí 227 elektronická študovňa	stól 36	18 000	2 200	310	hmľa	<10	<10	<10						2		
8	1 poschodie veľká študovňa	regál 292	1 500	<10	700	mech.	<10	<10	<10						2		
9	1 poschodie veľká študovňa	infopult	990	<10	10	mech.	30	<10	<10				600	120	680	2	
10	1 poschodie veľká študovňa	infopult odkladací priestor CH	300	<10	40	mech.	50	<10	<10						2		
11	C 408 pracovisko OPOD	stena	14 000	2 300	1 100	hmľa	70	20	10						4		
12	C 408 pracovisko OPOD	stól pracovný	37 000	8 400	460	hmľa	<10	<10	<10						4		
13	C 408 pracovisko OPOD	podlaha	1 100	270	530	hmľa	<10	<10	<10						4		
14	sklad 010	regál	960	430	460	hmľa	50	<10	20						1		
15	sklad 010	stena	54 000	20	310	hmľa	40	<10	20						1		
16	sklad 010	podlaha	170	<10	140	hmľa	740	110	570						1		
17	manzardka sklad knih	regál 49	35	<10	<10	mech.							200	<10	130	1	
18	manzardka sklad knih	regál 26	18 000	<10	4 600	mech.	<10	<10	<10				230	30	110	1	
19	manzardka sklad knih	za regál.69 stena	<10	<10	<10	mech.	<10	<10	<10						1		
20	manzardka sklad knih	kožená kniha reg.89	35	<10	10	mech.									1		
21	manzardka sklad knih	pergamen kniha reg. 82	70	<10	30	mech.									1		
22	sklad knih 3 posch.	regál č 117	10 000	2 800	4 100	mech.	<10	<10	<10						1		
23	odd. periodik	kancelária regál 2552	17 000	5 900	1 100	hmľa	600	<10	300	110	20	80	1 500	340	960	4	
24	odd. periodik	DHM 8388 vrchná polica	9 100	1 200	3 400	hmľa	40	<10	<10						4		
25	odd. periodik	A 332 sklad zviaz periodik	45	20	10	hmľa	<10	<10	<10						4		
26	odd. periodik	A 332 sklad zviaz periodik	370	<10	200	hmľa	<10	<10	<10						4		
27	odd. periodik	A 332 debnička č. 14	90	<10	60	hmľa	<10	<10	<10						4		
28	Kabinet rukopisov č.d. 322	študovňa regál 10124	5 200	500	2 600	hmľa	<10	<10	<10	310	<10	120			2		
29	Kabinet rukopisov č.d. 322	študovňa stól	210	<10	200	hmľa	<10	<10	<10						2		
30	Kabinet rukopisov č.d. 324	stól 10134	7 300	<10	20	hmľa	30	<10	<10						4		
31	Kabinet rukopisov č.d. 324	regál 10135	2 600	<10	160	hmľa	60	<10	<10						4		
32	Kabinet rukopisov č.d. 327	regál 5938	1 300	200	1 100	hmľa	90	<10	100				810	440	320	4	
33	Kabinet rukopisov č.d. 327	pracovný stól vedúcej kabinetu	4 300	<10	120	hmľa	<10	<10	<10	2 600	20	270			4		
34	strojovňa vzduchodnetniky	vodorovný filter	560	50	320	-									2	výmena filtrov	

Tab.1. Sumárna tabuľka všetkých výsledkov

č.	miestnosť	odberné miesto	pred dezinfekciou				slob. dezinf.	24 hodín po dezinfekcii			7 dní po dezinfekcii			50 dní po dezinfekcii			skupina	poznámka
			mikrorg.	kvasinky	plesne			mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.		plesne		
35	strojovňa vzduchodnetechiky	zvislý filter 270	270	30	210	-										2	výmena filtrov	
36	šatňa Ventúrska	skrinka 102	230	<10	20	mech.	<10	<10	<10							3		
37	Ventúrska občerstvenie	automat na pitie vrch	17 000	<10	13 000	mech.	500	<10	400	4 900	<10	280	3 100	1 200	740	3		
38	Ventúrska občerstvenie	stôl na občerstvenie	3 200	<10	400	mech.	2 200	200	<10	680	80	<10	230	<10	170	3		
39	Ventúrska prednášková miestnosť	drevená stena	150	70	40	hmla	<10	<10	<10							3		
40	Klarisky prednášková miestnosť	stôl	1 000	200	<10	hmla	30	<10	<10							3		
41	Klarisky prednášková miestnosť	stena	<10	<10	<10	hmla	60	<10	<10							3		
42	Klarisky prednášková miestnosť	koberec	120	<10	100	hmla	<10	<10	<10							3		
43	kabinet 326	regál	3 300	1 800	1 600	hmla	40	<10	<10							4		
44	kabinet sklad	regál	100	<10	100	-										1		
45	kabinet sklad	oriezka a chrbát	15	<10	<10	-										1		
46	kabinet sklad	koža chrbát + doska	15	<10	<10	-										1		
47	knihárka diefna 133	podlaha	1 100	50	80	mech.	290	300	<10							4		
48	knihárka diefna 130	stena	<10	<10	<10	hmla	<10	<10	<10							4		
49	knihárka diefna 130	stôl pod monitorom	14 000	<10	20	hmla	530	100	500	50	<10	40				4		
50	Reštaurátorské odd.	laboratorium	40	<10	10	-										4		
51	Reštaurátorské odd.	lab.dezinfikované knihy	<10	<10	<10	-										4		
52	Reštaurátorské odd.	lab. priestor pre kontaminované knihy	40	<10	<10	-										4		
53	Reštaurátorské odd.	počítač	190	<10	10	-										4		
54	Digi stredisko	stôl (Krajčír)	11 000	180	960	-										4		
55	Digi stredisko	stôl vedúceho	11 000	50	460	-										4		
56	miestnosť 318	stôl 10047	720	20	640	-										4		
57	Klarisky kartotéka	lístky nad A	8 400	120	1 100	-										2		
58	Klarisky dvere 307	stôl 7331	300	<10	270	-										4		
59	veľká študovňa 2 poschodie	regál 198	3 200	2 300	400	mech.	40	<10	<10							2		
60	Rožňavská nový sklad	regál 15H6	630	380	80	-										1		
61	Rožňavská nový sklad	knihy IX 3963	120	70	30											1		
62	Rožňavská nový sklad	regál 23A2	920	80	860											1		
63	Rožňavská nový sklad	knihy 2564199	80	10	60											1		
64	Rožňavská nový sklad	podlaha	5 300	980	2 600											1		
65	Rožňavská nový sklad	vozík	580	110	340											1		
66	Rožňavská nový sklad	prázdna polica22F2	320	30	180											1		
67	Rožňavská nový sklad	knihy VII 450	50	<10	40											1		
68	Rožňavská nový sklad	polica K4	100	70	20											1		
69	Rožňavská nový sklad	podlaha	1 100	590	70											1		

Tab.2: Skladové priestory

č.	miestnosť	otberné miesto	pred dezinfekciou			spôsob	24 hodín po dezinfekcii			7 dní po dezinfekcii			50 dní po dezinfekcii			skupina
			mikrorg.	kvasinky	plesne		mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.	kvasinky	plesne	
14	sklad 010	regál	960	430	460	hmla	50	<10	20							1
15	sklad 010	stena	54 000	20	310	hmla	40	<10	20							1
16	sklad 010	podlaha	170	<10	140	hmla	740	110	570							1
17	manzardka sklad kníh	regál 49	35	<10	<10	mech.						200	<10	130		1
18	manzardka sklad kníh	regál 26	18 000	<10	4 600	mech.	<10	<10	<10			230	30	110		1
19	manzardka sklad kníh	za regál.69 stena	<10	<10	<10	mech.	<10	<10	<10							1
20	manzardka sklad kníh	kožená kniha reg.89	35	<10	10	mech.										1
21	manzardka sklad kníh	pergamen kniha reg.82	70	<10	30	mech.										1
22	sklad kníh 3 posch.	regál ě 117	10 000	2 800	4 100	mech.	<10	<10	<10							1
44	kabinet sklad	regál	100	<10	100	-										1
45	kabinet sklad	oriezka a chrbát	15	<10	<10	-										1
46	kabinet sklad	koža chrbát + doska	15	<10	<10	-										1
60	Rožňavská nový sklad	regál 15H6	630	380	80	-										1
61	Rožňavská nový sklad	knih IX 3963	120	70	30											1
62	Rožňavská nový sklad	regál 23A2	920	80	860											1
63	Rožňavská nový sklad	knih 2564199	80	10	60											1
64	Rožňavská nový sklad	podlaha	5 300	980	2 600											1
65	Rožňavská nový sklad	vozik	580	110	340											1
66	Rožňavská nový sklad	prázdna polica22F2	320	30	180											1
67	Rožňavská nový sklad	knih VII 450	50	<10	40											1
68	Rožňavská nový sklad	polica K4	100	70	20											1
69	Rožňavská nový sklad	podlaha	1 100	590	70											1

Tab.3: Verejné priestory

č.	miestnosť	odberné miesto	pred dezinfekciou				24 hodín po dezinfekcii			7 dní po dezinfekcii			50 dní po dezinfekcii			skupina
			mikroorg.	kvasinky	plesne	spôsob	mikroorg.	kvasinky	plesne	mikroorg.	kvasinky	plesne	mikroorg.	kvasinky	plesne	
1	Všeobecná študovňa	polica AD	580	110	360	hmla	<10	<10	<10							2
2	Všeobecná študovňa	galéria vpravo 1 regál	780	220	410	hmla	<10	<10	<10							2
3	Všeobecná študovňa	galéria vľavo stolík	18 000	11 000	640	hmla	<10	<10	<10							2
4	Všeobecná študovňa	skener P+E strana	11 000	480	120	hmla										2
5	Ď dverí 227 elektronická študovňa	regál 11099	4 700	440	270	hmla	<10	<10	<10							2
6	Ď dverí 227 elektronická študovňa	monitor 09	17 000	4 200	730	hmla	<10	<10	<10							2
7	Ď dverí 227 elektronická študovňa	stôl 36	18 000	2 200	310	hmla	<10	<10	<10							2
8	1 poschodie veľká študovňa	regál 292	1 500	<10	700	mech.	<10	<10	<10							2
9	1 poschodie veľká študovňa	infopult	990	<10	10	mech.	30	<10	<10				600	120	680	2
10	1 poschodie veľká študovňa	infopult odkladací priestor CH	300	<10	40	mech.	50	<10	<10							2
28	Kabinet rukopisov č.d. 322	študovňa regál 10124	5 200	500	2 600	hmla	<10	<10	<10	310	<10	120				2
29	Kabinet rukopisov č.d. 322	študovňa stôl	210	<10	200	hmla	<10	<10	<10							2
34	strojovňa vzduchodnetechiky	vodorovný filter	560	50	320	-										2
35	strojovňa vzduchodnetechiky	zvislý filter 270	270	30	210	-										2
57	Klarisky kartotéka	lístky nad A	8 400	120	1 100	-										2
59	veľká študovňa 2 poschodie	regál 198	3 200	2 300	400	mech.	40	<10	<10							2

Tab.4: Verejné priestory - frekventované priestory, šatne občerstvenie, prednáškové miestnosti

č.	miestnosť	odberné miesto	pred dezinfekciou				spôsob	24 hodín po dezinfekcii			7 dní po dezinfekcii			50 dní po dezinfekcii			skupina
			mikrorg.	kvasinky	plesne			mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.	kvasinky	plesne	mikrorg.	kvasinky	plesne	
36	šatňa Ventúrska	skrinka 102	230	<10	20	mech.	<10	<10	<10							3	
37	Ventúrska občerstvenie	automat na pitie vrch	17 000	<10	13 000	mech.	500	<10	400	4 900	<10	280	3 100	1 200	740	3	
38	Ventúrska občerstvenie	stôl na občerstvenie	3 200	<10	400	mech.	2 200	200	<10	680	80	<10	230	<10	170	3	
39	Ventúrska prednášková miestnosť	drevená stena	150	70	40	hmla	<10	<10	<10							3	
40	Klarisky prednášková miestnosť	stôl	1 000	200	<10	hmla	30	<10	<10							3	
41	Klarisky prednášková miestnosť	stena	<10	<10	<10	hmla	60	<10	<10							3	
42	Klarisky prednášková miestnosť	koberec	120	<10	100	hmla	<10	<10	<10							3	

Tab.5: Pracovné priestory zamestnancov

č.	miestnosť	odberné miesto	pred dezinfekciou			spôsob	24 hodín po dezinfekcii			7 dní po dezinfekcii			50 dní po dezinfekcii			skupina
			mikroorg.	kvasinky	plesne		mikroorg.	kvasinky	plesne	mikroorg.	kvasinky	plesne	mikroorg.	kvasinky	plesne	
11	C 408 pracovisko OPOD	stena	14 000	2 300	1 100	hmla	70	20	10							4
12	C 408 pracovisko OPOD	stôl pracovný	37 000	8 400	460	hmla	<10	<10	<10							4
13	C 408 pracovisko OPOD	podlaha	1 100	270	530	hmla	<10	<10	<10							4
23	odd. periodík	kancelária regál 2552	17 000	5 900	1 100	hmla	600	<10	300	110	20	80	1 500	340	960	4
24	odd. periodík	DHM 8388 vrchná polica	9 100	1 200	3 400	hmla	40	<10	<10							4
25	odd. periodík	A 332 sklad zviaz periodík	45	20	10	hmla	<10	<10	<10							4
26	odd. periodík	A 332 sklad zviaz periodík	370	<10	200	hmla	<10	<10	<10							4
27	odd. periodík	A 332 debnička č. 14	90	<10	60	hmla	<10	<10	<10							4
30	Kabinet rukopisov č.d. 324	stôl 10134	7 300	<10	20	hmla	30	<10	<10							4
31	Kabinet rukopisov č.d. 324	regál 10135	2 600	<10	160	hmla	60	<10	<10							4
32	Kabinet rukopisov č.d. 327	regál 5938	1 300	200	1 100	hmla	90	<10	100				810	440	320	4
33	Kabinet rukopisov č.d. 327	pracovný stôl vedúcej kabinetu	4 300	<10	120	hmla	<10	<10	<10	2 600	20	270				4
43	kabinet 326	regál	3 300	1 800	1 600	hmla	40	<10	<10							4
47	knihačka diefna 133	podlaha	1 100	50	80	mech.	290	300	<10							4
48	knihačka diefna 130	stena	<10	<10	<10	hmla	<10	<10	<10							4
49	knihačka diefna 130	stôl pod monitorom	14 000	<10	20	hmla	530	100	500	50	<10	40				4
50	Reštaurátorské odd.	laboratorium	40	<10	10	-										4
51	Reštaurátorské odd.	lab.dezinfikované knihy	<10	<10	<10	-										4
52	Reštaurátorské odd.	lab. priestor pre kontaminované knihy	40	<10	<10	-										4
53	Reštaurátorské odd.	počítač	190	<10	10	-										4
54	Digi stredisko	stôl (Krajčír)	11 000	180	960	-										4
55	Digi stredisko	stôl vedúceho	11 000	50	460	-										4
56	miestnosť 318	stôl 10047	720	20	640	-										4
58	Klarisky dvere 307	stôl 7331	300	<10	270	-										4

Použití nových zobrazovacích a dokumentačních metod při interdisciplinárním průzkumu klínopisných tabulek ze sbírky Bedřicha Hrozného

Usage of New Imaging and Documenting Method in Interdisciplinary Research of Cuneiform Tablets from Collection of Bedřich Hrozný

Petra Štefcová¹, Jaroslav Valach², Petr Zemánek³,
Ondřej Kohout¹, Ladislav Polák¹

¹Národní muzeum, Praha, Česká republika – petra_stefcova@nm.cz

²Ústav teoretické a aplikované mechaniky Akademie věd České republiky,
Praha, Česká republika

³Filozofická fakulta Univerzity Karlovy, Praha, Česká republika

Abstrakt: Článek je stručným popisem obsahové náplně a cílů interdisciplinárního projektu, řešeného ve třech institucích České republiky (Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR v.v.i., Národní muzeum, Filozofická fakulta Univerzity Karlovy). Hlavním cílem projektu je navržení a vytvoření systémů pro dokumentaci a analýzu předmětů kulturního dědictví pomocí počítačově podporovaných zobrazovacích a dokumentačních metod (získání maxima informací o předmětech). Funkčnost systémů je dokumentována případovými studii zejména na předmětech z keramických materiálů (v daném př. na klínopisných tabulkách ze souboru prof. B. Hrozného). Součástí prací je i vytvoření digitálních modelů předmětů, doplňovaných o poznatky z nedestruktivních metod analýzy (např. informacemi o struktuře, topografii a vzhledu vnějšího povrchu a jeho prvkovém složení) a anotovaných metainformacemi (vč. informací obsahového charakteru, získaných formou analýz běžných v humanitních vědách - historická, archeologická, lingvistická, paleografická aj.). Veškeré informace získané o zkoumaných předmětech budou součástí multioborového informačního systému, umožňujícího různé druhy analýz spojujících lingvistické, fyzikální a chemické charakteristiky vyhledávaných objektů.

Klíčová slova: ochrana předmětů kulturního dědictví, nedestruktivní metody průzkumu, materiálové složení, XRF analýza, digitalizace, trojrozměrné modely, fotometrické stereo, počítačová tomografie

Abstract: The article is a succinct description of the content and aims of an interdisciplinary project carried out at three research institutes in the Czech Republic: National Museum, Prague; Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Academy of Sciences of the Czech Republic; Faculty of Arts, Charles University in Prague. The main objective of the project is to develop systems for documentation and

analysis of objects of cultural heritage by means of computer-aided imaging and documentation methods (obtaining a maximum amount of information about the objects concerned). The functionality of the systems is proven by case studies, especially ceramic objects (in this case on the cuneiform tablets from the collection of B. Hrozný). A part of the study consists in creating digital models of the projects with additional information supplied by non-destructive analysis methods (such as information about structure, topography and appearance of the outer surface and its element composition) and annotated meta-information (including information on content of the tablets obtained by historical, archaeological, linguistic and palaeographic analysis). All information obtained on the studied objects shall be a part of a multi-disciplinary information system which will make various types of analysis possible, including linguistic, physical and chemical characteristics of the objects.

Keywords: *protection of cultural heritage artefacts, non-destructive research methods, material composition, XRF analysis, digitization, three-dimensional models, photometric stereo, computed tomography*

1. Úvod

Základním cílem projektu je vybudování specializovaného pracoviště, s řadou specifických zařízení pro komplexní průzkum a dokumentaci předmětů kulturního dědictví, které bude díky své komplexnosti sloužit jak k preventivní ochraně předmětů (např. včasná detekce skrytých poškození), tak i výzkumným a badatelským účelům prostřednictvím informačního systému, sdružujícího získané informace hmotného i nehmotného (obsahového) charakteru o aktuálním stavu konkrétního předmětu kulturního dědictví.

K naplnění tohoto cíle bude využito řady zejména počítačově podporovaných zobrazovacích a dokumentačních metod, sledujících do jisté míry trend označovaný jako „digital humanities“ (tj. snaha o využití digitálních nástrojů a metod v oblasti humanitních věd).

Použití takových metod reflektuje skutečnost, že většina keramických artefaktů má další interpretační roviny (např. formy zdobení či užitě symboly, tvary, apod). V případě klínopisných tabulek, primárně určených pro záznam jazyka, je nejvýznamnější interpretační rovinou přítomnost textu, který bude dále zpracován.

Vedle čistě lingvistického zpracování (text a jeho uspořádání na tabulce, paleografické informace) půjde rovněž o zpracování sémantické stránky, tj. údajů nejen charakterizujících obsah textu na tabulce, ale umožňujících i hledání vztahu např. i k obsahu jiných tabulek.

Klínopisné tabulky, představující unikátní a jedinečné „nosiče informací“ (korespondence, hospodářské a účetní záznamy, různé druhy smluv atp.) bude tedy možné pomocí současných informačních a komunikačních technologií a systémů jak zpřístupnit, tak současně i důkladně prozkoumat.

Jedná se o komplexní přístup, umožňující zpětnou reflexi života společnosti ve vzdálené minulosti na základě údajů, získaných spojením fyzikálních dat a přístupů

humanitních věd, které jsou využitelné jak k samotné klasifikaci předmětu/sbírký, tak i k další interpretaci této klasifikace v souvislosti s kulturou, ze které předmět/sbírka vychází.

2. MATERIÁL, METODIKA ŘEŠENÍ

Základní charakteristika nálezové oblasti a obecná charakteristika keramických materiálů z této oblasti

Analýzovaný soubor (více než 400 klínopisných tabulek nebo jejich fragmentů, v mnoha př. včetně tzv. „obálek“ Filozofické fakulty Univerzity Karlovy v Praze), se v České republice nachází zásluhou významného českého archeologa a badatele prof. Bedřicha Hrozného, pod jehož vedením byly v červnu r. 1925 zahájeny archeologické práce v okolí tureckého města Kültepe, které bylo od konce třetího tisíciletí až asi do poloviny druhého tisíciletí př. n. l. součástí důležité obchodní sítě mezi Anatolií, Sýrií a Mezopotámií.

Množstvím archeologických nálezů se Kültepe řadí mezi významné nálezové lokality; na rozdíl od královských nebo chrámových archivů nalezených v jiných starověkých lokalitách je mezi klínopisnými tabulkami z Kültepe obsaženo i mnoho soukromých textů, které lze považovat za určitý druh soukromých knihoven politických, obchodních a právních dokumentů starověké Anatolie. Uvádí se, že do současné doby zde bylo objeveno více než 23 tisíc klínopisných tabulek z tohoto období, přičemž většina z nich je deponována v Turecku (Istanbul, Ankara).

Keramické materiály, jejichž základem jsou přírodní suroviny, patří mezi nejdéle používané materiály v historii lidstva. Jedny z prvních výrobků/předmětů zhotovených z přírodní zeminy byly zpočátku pouze sušeny, teprve mnohem později vypalovány. Z poměrně široké škály keramických materiálů má značný význam keramika na bázi jílových surovin; jejich základní složkou jsou přírodní jílovité horniny, tj. (obecně) usazené horniny, obsahující z více než 50 % jílovité složky, jejichž součástí jsou jílové minerály. Z chemického hlediska obsahují jílové sedimenty zejména oxidy křemíku, hliníku a vodu, v menším množství pak oxidy titanu, železa, vápníku, hořčíku, sodíku, draslíku aj. (Kachlík, 2001).

Ke klasifikaci jílovitých materiálů (jílů) lze přistupovat z několika hledisek; z hlediska minerálního složení, z hlediska původu materiálu (např. jíly vzniklé zvětráváním v místě nebo jíly transportované a usazené jako říční, jezerní či mořské) nebo z hlediska jejich užití. S ohledem na cíle práce se jako účelná jeví zejména klasifikace podle minerálního složení, což by mělo – ve spojení s dalšími indikátory – usnadnit případnou klasifikaci předmětů z hlediska identifikace provenience materiálů použitých ke zhotovení zkoumaných předmětů, tj. klínopisných tabulek.

Nálezové místo (Kültepe) je součástí poměrně rozsáhlého území, označovaného ve starověku Řeky jako Kappadokie. Jedná se o území ve vnitrozemí Malé Asie (dnešní Turecko). Vymezit hranice tohoto území lépe, než jižní hranicí danou pohořím Taurus a severní hranicí na pobřeží Černého moře je však z důvodu absence bližších údajů prakticky nemožné.

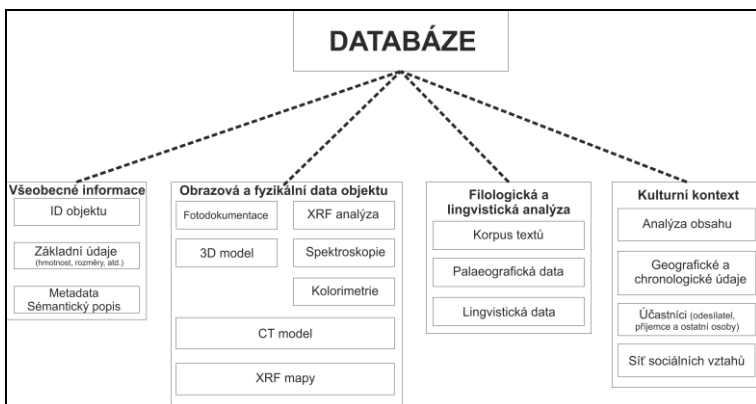
Díky extenzivnímu neovulkanismu, který v Turecku proběhl mezi svrchním miocénem a kvartérním obdobím (svrchní miocén je vymezován obdobím před 11,60 až 5,33 mil. let, kvartér obdobím před 2,6 mil. let dosud) a je důsledkem srážky desek euroasijské, africké a arabské, ohraničují oblast Kappadokie dva vyhaslé stratovulkány. Ve východní části je to stratovulkán Erciyes Dag a v jižní Hasan Dag. Kappadocká oblast je poseta sopečnými dómy, kužely a tzv. pyroklastickými usazeninami, které pokrývají značné území a jejichž konkrétní minerální složení závisí na složení primární taveniny.

Po erupci sopky dochází (obecně) k vyvěření značného množství materiálu (tzv. pyroklastik), který se po usazení začne přetvářet. Dochází k růstu nových krystalů nebo např. k tvorbě vulkanického skla. Podle klasifikace se tamější tufy (vyvěřeliny) řadí mezi tzv. vitritický tuf, ve kterém převažují úlomky vulkanického skla na úkor horninových úlomků a úlomků krystalů; současně jsou přítomny i další minerály, jako např. živec, biotit, křemen, amfibol, klinopyroxen a ortopyroxen. Chaotické uspořádání fragmentů pemzy (sopečné sklo s porézní strukturou) naznačuje ukládání tufu (vyvěřelin) v jezerním prostředí (Topal,1997).

Správné kontextuální vyhodnocení výsledků fyzikálních analýz klínopisných tabulek (XRF analýzy, barevnost aj.), složení a struktury jílovitých materiálů i jednotlivých jílových minerálů a geochemické struktury dané oblasti by tak mohlo nezanedbatelným způsobem přispět k určení proveniencie zkoumaných klínopisných tabulek.

Metodika řešení

V rámci dokumentace souboru by výsledkem aplikovaného výzkumu využití generických nekomerčních sw nástrojů měl být specifický formát dat, založený na otevřených standardech, komplexně popisující předměty zahrnuté do dané případové studie a obsahující prostorové a kompoziční informace; dosažení cíle bude demonstrováno spuštěním systému.



Obr. 1: Schematické znázornění struktury databáze.

V popisovaném souboru klínopisných tabulek půjde o databázi modelů připravených v rámci projektu, o korpus staroasyrských textů z těchto tabulek, komentáře ke korpusu a propojení s již existujícími digitálními snímky sbírky. Databáze bude sloužit k vědeckým, badatelským i aplikovaným (zejména muzejním) účelům.

Součástí databáze budou rovněž informace detailně popisující fyzikální a chemické vlastnosti předmětů (materiálů) souboru / souborů (např. rozměry předmětů, jejich hmotnost, barva či chemické složení /kvalitativní a kvantitativní zastoupení jednotlivých chemických prvků/), využitelné k následné klasifikaci předmětů do určitých skupin podle zvolených kritérií. Schematické znázornění struktury připravované databáze je uvedeno na obr. 1.

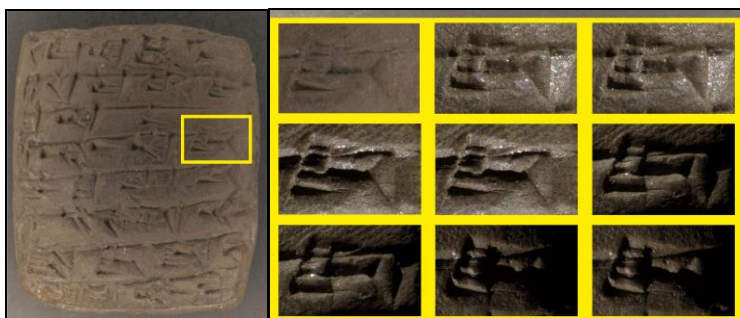
3. POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

Jak již bylo uvedeno na jiném místě, má v rámci řešení projektu značný význam použití nových zobrazovacích a dokumentačních metod; stručný popis některých těchto metod a postupů je proveden v následujícím textu.

3D modely

Jedním ze zásadních důvodů pro vytvoření 3D modelů klínopisných tabulek je snaha o virtuální zpřístupnění artefaktů badatelům i veřejnosti. Základem čitelnosti znaků je interakce jejich tvaru a dopadajícího světla, které podle směru dopadu stínuje různé plošky vrypů. Tabulka se obvykle různě naklání v šikmo dopadajícím světle, čímž se ozřejmí celý znak.

Tuto hru světla fotodokumentace neumožňuje; pro účely další práce s tabulkami se proto nehodí. Na obr. 2 (viz níže) je dokumentováno, jak se může lišit vzhled konkrétního znaku v různých směrech dopadajícího světla.



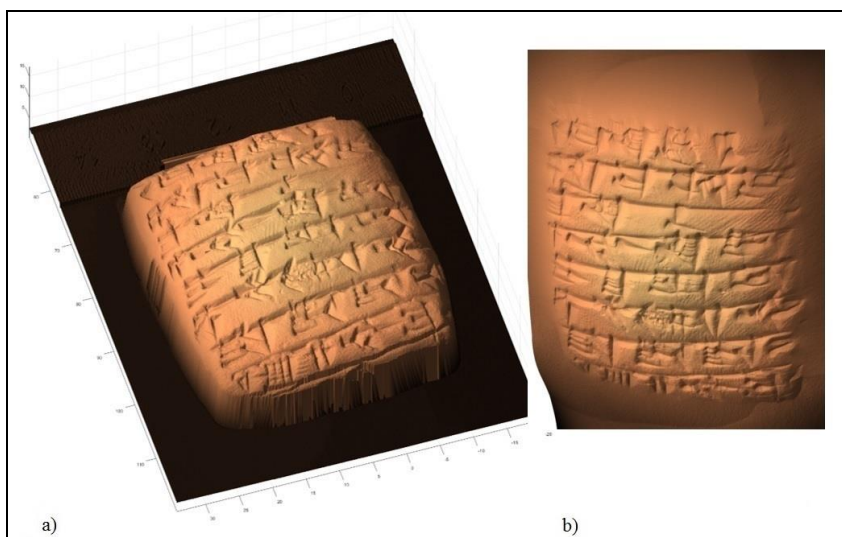
Obr. 2: Vzhled vybraného znaku v různých směrech dopadajícího světla.

Digitální 3D modely tabulek lze získávat různými optickými a fyzikálními metodami. Z optických metod jsou v prezentovaném projektu využívány metody založené na skenovací laserové triangulaci, fotometrickém stereu (FS) a „tvaru z pohybu“, známé spíše podle anglického originálu – structure from motion (SfM). Ve skutečnosti jde

o prostorové modely povrchu, které nevypovídají nic o vnitřní struktuře objektu, proto se někdy označují jako 2.5D modely.

K získání informací o skutečné prostorové struktuře tabulky lze využít metodu počítačové tomografie (CT), která nadto umožňuje vytvořit model povrchu objektu. Využívané metody se částečně překrývají a částečně doplňují; například softwarové nástroje pro SfM umožňují snadné vytváření celého prostorového tvaru tabulky, naproti tomu modely získané FS nabízejí detailní rekonstrukci povrchu, ve které jsou zřetelné jak otisky „stop“ z dlaní písaře, který tabulku před tisíciletími připravoval ke psaní, tak poškozená místa, přičemž poškození mohlo vzniknout jak při exkavaci, tak také při pozdější manipulaci s tabulkou. Takto dokumentovaný povrch se rovněž může stát součástí péče o sbírky již z toho důvodu, že použitím metody bude možné porovnávat rozdíly dvou 3D modelů povrchu objektu pořízených s časovým odstupem.

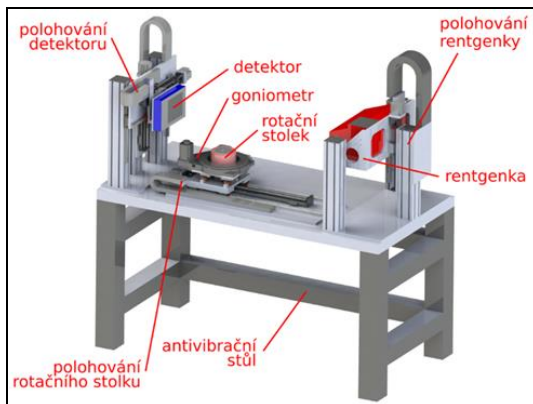
Fotometrické stereo



Obr. 3: a) laserová triangulační profilometrie, b) fotometrické stereo.

Jak již bylo uvedeno výše, představuje počítačová tomografie metodu takřka úplného poznání studovaného objektu. S ohledem na náročnost metody je však tato technologie velmi nákladná a pro muzea a další instituce obdobného charakteru není běžně dostupná. Pečlivost a starostlivost v oblasti péče o sbírky však vede instituce, v jejichž správě se tyto sbírky předmětů kulturního dědictví nachází, ke – svým způsobem odůvodněným – obavám ohledně bezpečnosti případného transportu sbírkových fondů ke studiu do laboratoří.

Představovaný projekt toto napětí reflektuje a klade si mj. za cíl vytvořit mobilní CT zařízení, které by bylo možné mezi jednotlivými institucemi převážet a následně, bez velkých prostorových nároků v určeném místě sestavit. Tak bude možné nabídnout ke studiu vzácných exponátů i tuto pokročilou technologii. Při konstrukci takového mobilního systému jsou využívány zkušenosti uplatněné již v unikátní konstrukci umístěné v Centru excelence v Telči (CET).



Obr. 4: Vizualizace budovaného mobilního CT zařízení kombinujícího možnosti CT a XRF. (autoři: D. Vavřík, T. Fíla)

Nedestruktivní metody průzkumu

Optická mikroskopie patří k základním technikám charakterizace struktury, stavu a případného poškození povrchu materiálu; geologický kontext analyzovaných vzorků je (obecně) možné identifikovat mj. pomocí optické mineralogie (petrografie).

Rentgenfluorescenční analýza podává informace o prvkovém složení povrchu předmětu; principem metody je rentgenové fluorescenční záření, které vznikne po ozáření předmětu rentgenovým nebo radioaktivním γ -zářením.

Hlavními přednostmi metody jsou nedestruktivnost (možnost přímé analýzy předmětu bez nutnosti odběru vzorku), rychlá analýza celého spektra prvků a u některých typů přístrojů i možnost analýzy lehkých prvků (v atmosféře hélia).

Obecně se používají dva různé typy přístrojů. Vlnově disperzní přístroje obsahují zdroj budičícího záření, monochromátor rozkládající fluorescenční záření a detektor. Oproti tomu přístroje energiově disperzní neobsahují monochromátor, jsou však vybaveny detektorem, který je schopen nejen registrovat dopadající rtg záření, ale zároveň určovat i jeho energii.

V současné době je na trhu dostupná celá řada různých typů přístrojů; laboratorních, mobilních μ XRF přístrojů nebo ručních, tj. přenosných spektrometrů pXRF, vybavených potřebným hardware i software k ovládání přístroje. Je však zřejmé, že tyto tři různé varianty XRF spektrometrů se budou lišit nejen rozsahem analyzovaných prvků, ale i citlivostí, výkonností a možnostmi kalibrace.

Pro kvantitativní analýzu je (pro všechny varianty XRF spektrometrů) důležitá správná kalibrace přístrojů pomocí kalibračních standardů, tj. standardních referenčních materiálů, kdy by složení matrice standardů mělo být co nejvíce podobné předpokládanému složení zkoumaných materiálů, a koncentrace prvků ve vzorku by neměla vybočovat z koncentračního rozpětí standardů. Mělo by být dbáno i na rovnoměrné rozložení koncentrací prvku v dané kalibrační řadě.

Nejběžněji jsou prováděna bodová měření na vybraných místech povrchu; některé přístroje umožňují i automatické měření bodů ze zvolené plochy, kdy výsledkem jsou mapy prvkového složení (Trentelman 2010). Z výsledků lze dovodit mj. i stáří předmětu či přibližnou lokalitu místa původu (Papadopoulou 2007, Pillay 2000, Speakman 2000). Velký zájem o tuto metodu přinesla i snaha po určení provenience keramických materiálů, využitelná mj. i při dovozování sociálních a jiných vazeb.

Vlastní měření vzorků ze zkoumaného souboru klínopisných tabulek je prováděno na mikrorentgenfluorescenčním spektrometru Artax 400 firmy Bruker, což je mobilní μ XRF spektrometr pro měření in situ bez omezení velikosti zkoumaného předmětu a s možností přesného zaměření analyzovaného místa pomocí CCD kamery a laserového paprsku. Na monitoru je pak možné zobrazit polohu analyzovaného bodu, jeho snímek a příslušné spektrum s vyhodnocením a parametry měření.

Pro kvantitativní analýzu (tj. stanovení koncentrace jednotlivých prvků) byl přístroj kalibrován pomocí celkem čtyř standardů (standards MB020 a MSH200 firmy Sigma-Aldrich a standardy JA-1 a JA-2 firmy Brammer Standards, vyrobených dle GSJ (Geological Survey of Japan, národní instituce, zaměřená na geologii, viz též Imai 1994, Uchida, 2014, 2015).

Metodika zpracování výsledků XRF měření

Výsledky měření povrchové koncentrace prvků jsou obvykle zpracovávány metodami matematické resp. statistické analýzy (multivariační analýza – clusterová analýza, analýza dle diskriminantů; Goren 2011) nebo tzv. korespondenční analýzou (nástroj pro analýzu vztahu dvou proměnných uspořádaných do kontingenční tabulky; výsledkem je korespondenční mapa představující osy redukovaného souřadného systému, ve kterém jsou graficky zobrazeny jednotlivé kategorie obou proměnných; Pillay, 2000).

Všechny vytvořené vlastní programy pro zpracování naměřených dat jsou určeny pro operační systém MS Windows. Jsou napsány v jazyce AutoIT, webová aplikace pak v jazyce Python. Veškeré zdrojové kódy jsou volně dostupné: (<https://github.com/KyomaHooi/Sumerian>).

Např. program ArtaxExport nahrazuje funkci automatického exportu všech měřených údajů do strojově zpracovatelného formátu. Program ArtaxRename slouží (obecně) k případné opravě a sjednocení identifikátoru objektu používaných v programu Bruker Artax a identifikátoru objektu používaných v rámci projektu. Program ArtaxCalc byl vytvořen k výpočtu průměrné hodnoty a směrodatné odchylky ze vstupních dat (zahrnujících sadu výsledků procentuálního zastoupení vybraného prvku v daném, tj. měřeném vzorku) a k jeho zápisu do zpracovatelného souboru.

Při hodnocení experimentálně získaných výsledků rovněž vyvstává potřeba zkoumat vztah mezi dvěma měřenými veličinami, tj. zjistit, zda a jak jedna z veličin ovlivňuje druhou (vztah nezávisle/závisle proměnných). Poměrně často používanou jednoduchou statistickou metodou je v takovém př. tzv. lineární regresní analýza, předpokládající lineární závislost mezi jednotlivými veličinami. Hledaný vztah mezi porovnávanými veličinami x a y se ve statistice označuje pojmem korelace; jedná se o hledání resp. nalezení stupně závislosti mezi proměnnými při jejich růstu nebo poklesu. Uvedený vztah se vyjadřuje pomocí tzv. korelačního koeficientu, který může nabývat hodnot v intervalu -1 až $+1$.

Hodnota korelačního koeficientu -1 značí zcela nepřímou závislost, hodnota $+1$ zcela přímou závislost. Je-li korelační koeficient roven 0 , pak mezi porovnávanými veličinami není žádná statisticky zjištělná lineární závislost. Pro automatizované provádění regresní a korelační analýzy byla v jazyce Python vytvořena on-line aplikace s názvem Regress s několika funkcemi. Na základě vstupních csv dat vykresluje ze zvoleného výběru prvku graf lineární regrese vč. zobrazení hodnoty korelačního koeficientu. Umožňuje generovat grafy všech kombinací prvků vyhovující nastavenému intervalu korelačního koeficientu zároveň s možností vynechat z výpočtu libovolnou (zvolenou) tabulku nebo konkrétní prvek/prvky. V praxi to znamená, že při detailní analýze experimentálních výsledků je možné relativně podrobně prozkoumat všechny hledané/zkoumané závislosti.

Další hodnocené veličiny (parametry)

Vnitřní prostředí

Důležitým aspektem preventivní péče o deponované i vystavované předměty jsou parametry vnitřního prostředí (hodnoty teploty a relativní vlhkosti). Dlouhodobý kontinuální monitoring těchto parametrů byl prováděn komerčním záznamníkem teploty a vlhkosti (datalogger) zn. Comet S 3120. Na základě provedeného hodnocení byl zjištěn stabilní a vyrovnaný průběh sledovaných veličin (teplota, relativní vlhkost).

Barva, barevnost

Jednotlivé klínopisné tabulky se poměrně výrazně liší svou barvou. Vzhledem k tomu, že slovní popis barevnosti je velmi subjektivní a značně nepřesný, bylo do měření a hodnocení fyzikálních vlastností analyzovaných předmětů zařazeno objektivní měření barevnosti.

Číselné údaje popisující barevný podnět objektivně získanými, tj. naměřenými číselnými údaji, lze získat spektrofotometrickým měřením, srovnávacími kolorimetrickými nebo fotometrickými kolorimetrickými.

Na vnímání barev je založeno několik barevných modelů vytvořených organizací CIE (Commission Internationale d'Eclairage), která se věnuje vytváření standardů pro všechny aspekty světla; patrně nejznámější je barevný model CIELAB, ve kterém je každá barva definována souřadnicemi L^* , a^* , b^* , které se používají na definování barev v prostoru CIELAB.

Pro měření souboru tabulek byla zvolena spektrofotometrická metoda za použití přenosného spektrofotometru (X-Rite RM200QC). Při každém jednotlivém měření barvy pořizuje přístroj snímky vzorku pod osmi různými zdroji osvětlení a pod jedním zdrojem UV LED s 9 pásmy, což oproti běžným spektrálním fotometrům zajišťuje větší přesnost měření. K získání relevantního množství údajů je vždy prováděno celkem 6 až 8 měření u tabulky menších rozměrů, 8 až 12 u tabulky větších rozměrů na „rubové“ i „lícni“ straně tabulky.

Jako standard byl použit vzorník RAL K7 Classic. Výsledky měření jsou vyjádřeny pomocí hodnot ΔL^* , Δa^* , Δb^* (odchylka od barevného standardu). Po získání hodnot L^* , a^* , b^* , byl každý jednotlivý vzorek (předmět) znázorněn graficky pomocí chromatického diagramu CIE 1976, pro který byl vytvořen program v jazyce R s názvem Color.

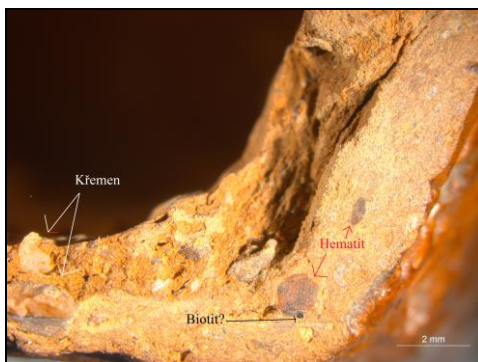
Objektivně změřená barva každé tabulky/obálky je v databázi uložena ve formě naměřených hodnot L^* , a^* , b^* a rovněž i jako diagram chromatičnosti ve standardním barevném prostoru CIE 1976 LUV (včetně zobrazení příslušného standardu daného vzorku v CIE RGB modelu).

4. VÝSLEDKY

Mikroskopický popis tabulek (optická mikroskopie ve viditelném a ultrafialovém světle)

K základním technikám charakterizace struktury, stavu a případného poškození povrchu materiálů patří optická mikroskopie. K identifikaci minerálů, různých přírodních pryskyřic v povrchových úpravách dřevěných předmětů, barviv a skvrn na textilu aj. lze pak využít fluorescenci.

Při mikroskopickém analýze vybraných míst pomocí stereomikroskopu Leica MZ16FA bylo na některých vzorcích možné dobře identifikovat některé minerály (křemen, biotit, kalcit hematit aj.) i „vrstevnatou“ strukturu zejména obálky (viz příklad tabulky J 456B, obr. 5, níže v textu).



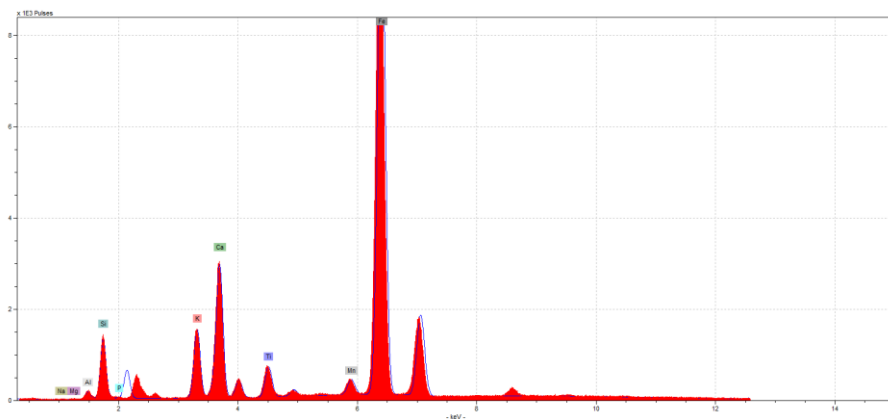
Obr. 5: Detail okraje „obálky“ (obálka J 456B, pozice 3; zřetelné krystaly křemene, hematitu a pravděpodobně biotitu).

Výsledky nedestruktivního průzkumu (metodou XRF analýzy)

Práce zahrnuje výsledky měření provedených dosud na cca 110 tabulkách (nebo obálkách) ze souboru klínopisných tabulek FF UK (z důvodu mapování předpokládané nehomogenity materiálu i na povrchu tabulky vždy celkem 10 až 22 bodových měření na „rubové“ i „lícní“ straně) nalezených v lokalitě Kültepe. Ukázky výstupů z těchto měření jsou uvedeny na následujících obr. 6 – 9.

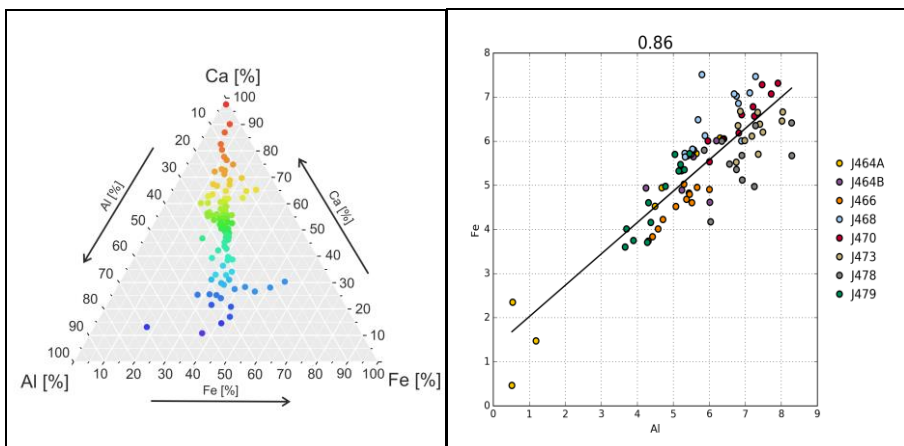


Obr. 6: Fotografie jedné z analyzovaných klínopisných tabulek. Označené body vyznačují část míst vybraných k následnému provedení XRF analýzy (viz obr. 7).



Obr. 7: Ukázka výstupu z měření prvkového složení povrchu analyzované klínopisné tabulky.

Na obr. 8 je znázorněn ternární diagram Ca-Al-Fe, zobrazující kvantitativní zastoupení vápníku, hliníku a železa (po statistickém zpracování výsledků měření a přepočtu průměrné hodnoty na 100 hm. %) v jednotlivých tabulkách. Výsledky naznačují zastoupení materiálu pocházejícího pravděpodobně z pěti různých lokalit.



Obr. 8: Ternární diagram Ca-Al-Fe, přepočteno na 100 hm. % (ukázka).

Obr. 9: Korelační koeficient (Al-Fe) pro příslušné tabulky (ukázka).

Na obr. 9 je vidět relativně dobrá korelace mezi obsahem železa a hliníku v jednotlivých tabulkách (ukázka pro daný soubor tabulek).

Výsledky měření barvy (barevnosti)

Objektivně změřená barva každé tabulky/obálky je v databázi uložena ve formě naměřených hodnot L^* , a^* a b^* a rovněž i jako diagram chromatičnosti ve standardním barevném prostoru CIE 1976 LUV (včetně zobrazení příslušného standardu daného vzorku v CIE RGB modelu). Z dosud změřených tabulek či jejich obálek byla nejpočetněji zastoupena skupina vyhodnocená jako „grey beige“ a v sestupném pořadí pak „khaki grey“, „moss grey“, „slate grey“, „olive yellow“, „yellow olive“ a „brown beige“. Celkem tak bylo identifikováno 7 různě barevných skupin vzorků.

Případná souvislost s obsahem kovových prvků, ovlivňujících barevnost výchozího materiálu (např. Fe, Mg, Mn, Cu, Cr nebo Al) bude zkoumána v další části práce; projekce do ternárního diagramu Mg-Fe-Al však zatím možnou souvislost pouze naznačuje.

Textové nástroje

Oproti dalším běžným typům keramiky nesou klínopisné tabulky další informaci, a to textovou. V případě zpracovávané sbírky jde především o korespondenci,

většinou mezi kupci staroasyrské obchodní sítě, a dále o obchodní smlouvy. Kromě toho tabulky mohou obsahovat také otisky pečeti, které identifikují jednotlivé účastníky jednání – pečete se typicky vyskytují právě na smlouvách; jde o svého druhu ověření podpisu účastníků transakce.

Tento typ informace je možno s výhodou zpracovat metodami současné korpusové lingvistiky, tedy pojmut celou sbírku jako soubor textů. Výhodou v tomto případě je skutečnost, že se jedná o poměrně homogenní soubor (převaha obchodní korespondence) z chronologicky poměrně úzce vymezené doby. Metody korpusové lingvistiky v tomto případě vhodně doplňují další metody digitalizace objektů kulturního dědictví, jako jsou různé typy grafické informace (ať už se jedná o fotografie či sofistikovanější digitální objekty), navíc umožňují propojení informací o sbírce z jiných typů analýz.

Jak již bylo uvedeno výše, jsou jádrem zvoleného postupu metody korpusové lingvistiky, které jsou adaptovány na případ starého jazyka, tj. na situaci, kdy je textový dokument jedinečný a přitom mnohdy nedokonale dochovaný. Zvolený přístup v podstatě odpovídá projektům typu ORACC (the Open Richly Annotated Cuneiform Corpus), je však rigoróznější zejména v důrazu na vztah přímo ke konkrétní tabulce a na ní zaznamenaném textu (řešení založené na znacích). Rozšíření spektra informací je v souladu s trendy v oblasti digital humanities, v této podobě jde však o nový postup, který kombinuje stávající metody, přizpůsobuje je analyzovanému materiálu a snaží se přinést co nejvíce informací, které lze postupně dávat do korelací jak v rámci daného systému, tak i za jeho hranicemi.

Ve své podstatě jde o několikvrstevný popis; základem je grafická informace, tedy text zapsaný v klínovém písmu, který je následně převeden do latinky a přeložen do němčiny (obě vrstvy pocházejí především z edice textů pořízené v 90. letech minulého století – Hecker et al. 1998). Vzhledem k obtížnosti interpretace starých textů musí každá z těchto vrstev také umožnit další výklad, což znamená navázání dalších rovin interpretace. Každá z těchto vrstev je pak ještě dále lingvisticky anotována, přičemž primární je přirozeně text ve staré asyrštině. Jsou dodány informace o morfologické vrstvě (slovní druhy apod.), ale též informace syntaktické (větné členy a vazby mezi nimi). Takovýmto způsobem je anotována každá tabulka.

Všechny tyto informace jsou seřazeny do souboru rovin a jsou zpracovány v softwarovém manažeru tohoto korpusu. Vytvoření souboru umožňuje též propojení lingvistické informace mezi jednotlivými tabulkami, zkoumání typických vazeb, slovní zásoby apod. Dalším cílem je propojení s dalšími texty ze souboru staroasyrských textů mimo zpracovávanou sbírku.

Kromě toho však existují i další vazby, které je možné zkoumat. V případě klínopisných tabulek jde především o složku paleografickou, tedy o analýzu podob (a variací) jednotlivých znaků. Ke každému znaku je přiřazena informace o jeho pozici v rámci tabulky, ale též další typy diagnostických znaků, které umožní rozčlenit jednotlivé texty do skupin vykazujících vyšší míru podobnosti a v zásadě tedy určit písáře různých skupin tabulek.

Propojení grafické a textové informace má svůj význam přímo pro interpretaci textové složky. V mnoha případech jsou tabulky poškozeny, což znamená, že části textu nejsou plně nebo vůbec dochovány. V tom případě je bezprostřední propojení

grafické informace (tedy skutečného stavu objektu) s přepisem textu (tedy interpretací) důležitým prostředkem pro rekonstrukční práce s textem.

Součástí analýzy je také obsahová analýza, která zahrnuje vztah jednotlivých tabulek ke geografické rovině (odkud kam dopisy šly), typy obchodních vztahů (obchodní artikly, jejich ceny), ale také analýzu vztahů mezi jednotlivými aktéry jmenovanými v textech. Kromě explicitních vztahů databáze umožní sledovat také např. vztah k tabulkám psaným různými písaři či jinak definovaným skupinám tabulek (např. složení hlíny jednotlivých tabulek).

Propojení obsahové analýzy s dalšími rovinami, v první řadě s rovinou textovou, ale též s dalšími informacemi pocházejícími z ostatních typů analýz, umožňuje zpracovat celou sbírku metodami tzv. digital humanities, založenými v tomto případě na zkoumání různých typů souvislostí či tendencí, které sbírka v různých úrovních analýz vykazuje.

5. ZÁVĚR

V článku popsany projekt je příkladem aplikace současných informačních a komunikačních technologií a metod do oblasti ochrany a záchranu kulturního dědictví.

Dosud provedené analýzy prvkového složení povrchu analyzovaných cca 110 tabulek/obálek z nálezové lokality Kůltepe naznačují, že by se mohlo jednat o objekty, pocházející z celkem 4 resp. 5 různých lokalit, a to z lokality s obsahem vápníku 20 a méně procent, s obsahem vápníku v rozmezí 20 až 40 %, s obsahem vápníku od 40 do 55 %, s obsahem vápníku v rozmezí 55 až 70 %, příp. s obsahem vápníku vyšším než 85 %.

Co do barevnosti bylo v analyzované části zkoumaného souboru tabulek/obálek identifikováno celkem 7 skupin. Nejpočetněji zastoupena je skupina vyhodnocená jako „grey beige“ a v sestupném pořadí pak „khaki grey“, „moss grey“, „slate grey“, „olive yellow“, „yellow olive“ a „brown beige“.

Získané výsledky sice naznačují některé možné širší souvislosti (např. s geochemickým původem materiálu použitého k výrobě tabulek); obsáhlejší a vědecky korektní diskuse k výsledkům však bude možná až po proměření významně větší části zkoumaného souboru vzorků z dané nálezové oblasti.

Specializované výstupy z modelování tabulek významně rozšíří možnosti analýzy sbírky; bude možné pracovat s velmi detailními informacemi o charakteru jednotlivých grafických složek artefaktů, v tomto případě klínových znaků. Součástí projektu je vývoj speciálních sw nástrojů promítajících znaky z prostorového tvaru do roviny, algoritmicke pravidel pro zjednodušování znaků za účelem identifikace jednotlivých znaků nebo jejich markantů a následná aplikace obrazové analýzy na zjednodušené tvary znaků pro počítačově podporovanou analýzu textů.

Poděkování

Projekt „Analýza, popis a archivace souborných informací o vlastnostech předmětů kulturního dědictví“ (č. DG 16P02M022) je řešen z prostředků účelové podpory poskytnuté z Programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní kulturní identity

(NAKI) Ministerstva kultury České republiky. Řešitelé touto cestou děkují Ministerstvu kultury ČR za možnost projekt uskutečnit.

6. LITERATURA

1. Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., & Ando, A. (1995). 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal*, 29(1), 91 – 95.
2. Uchida, E., Niikuma, D., & Watanabe, R. (2015). Regional Differences in the Chemical Composition of Cuneiform Clay Tablets. *Archaeological Discovery*, 3(04), 179. <http://dx.doi.org/10.4236/ad.2015.34015>
3. Pillay, A. E., Punyadeera, C., Jacobson, L., & Eriksen, J. (2000). Analysis of ancient pottery and ceramic objects using X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrometry*, 29(1), 53 – 62.
4. Bruna R.: (<https://github.com/KyomaHooiin>)
5. Uchida E., Watanabe R (2014). Blackening of the Surfaces of Mesopotamian Clay Tablets due to Manganese Precipitation. *Archaeological Discovery* 2, 107 – 116. <http://dx.doi.org/10.4236/ad.2014.24012>
6. Goren Y., Mommsen H., Klinger J. (2011). *Journal of Archaeological Science* 38 (2011), 684 – 696.
7. Papadopoulou D., Sakalis A., Merousis N., Tsirliganis N.C. Study of decorated archaeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Nuclear instruments and Methods in Physics Research A* 580 (2007) 743 – 746.
8. Speakman R.J., Little N.C., Creel Darrell, Miller M.R., Iñañez J.G. Sourcing ceramics with portable XRF spectrometers? A comparison with INAA using Mimbres pottery from the American Southwest, *Journal of Archaeological Science* (2011), doi: 10.1016/j.jas.2011.08.011.
9. Trentelman K., Bouchard M. Ganio M., Namowicz C., Patterson C.S., Walton M. The examination of works of art using in situ XRF line and area scans. *X-Ray Spectrom.* 2010, 39, 159 – 166.
10. KACHLÍK V., CHLUPÁČ I. *Základy geologie* (V. Kachlík) - *Historická geologie* (I. Chlupáč). 2. vyd., Praha: Karolinum, 2001. ISBN 80-246-0212-1.
11. Topal, T., & Doyuran, V. (1997). Engineering geological properties and durability assessment of the Cappadocian tuff. *Engineering Geology*, 47(1 - 2), 175 – 187. [http://doi.org/10.1016/S0013-7952\(97\)00017-3](http://doi.org/10.1016/S0013-7952(97)00017-3)
12. Hecker K, Kryszat G., Matouš L. *Kappadokuische Keilschrifttafeln aus den Sammlungen der Katsuniversität Prag*. Praha 1998, s. 408. ISBN 80-85899-54-X.

Fyzikálno-chemický prieskum diela „Panna Mária Škapuliarska“ Physicochemical research of object „Our Lady of Mount Carmel“

Miroslav Slúka, Jarmila Tarajčáková, Stanislava Trginová

Slovenská národná galéria – Zvolenský zámok, Námestie SNP 1, 960 01 Zvolen,
stanislava.trginova@sng.sk

Abstrakt: Olejomalba „Panna Mária Škapuliarska“, namaľovaná na ľanovom plátne, predstavuje polpostavu Panny Márie, držiacu v náručí malého Ježiška. Na prvý pohľad bola maľba zaradená do 19. storočia, ale tradičná ikonografia Panny Márie Pasovskej a množstvo defektov a sekundárnych zásahov napovedali, že by mohlo ísť o dielo zo staršieho obdobia. Na fyzikálno-chemický prieskum diela boli použité fyzikálno-optické zobrazovacie metódy (RTG analýza, IR reflektografia, UV analýza) a na materiálový prieskum – predbežnú identifikáciu pigmentov, metóda XRF. Pomocou týchto metód sa podarilo na diele odhaliť originálnu maliarsku vrstvu s výrazným rukopisom a technikou maľby *alla prima*, objaviť viacnásobné premalby, zmapovať rozsah sekundárnych zásahov a poškodení, a tiež bližšie špecifikovať výstavbu farebnej vrstvy a jej zloženie. Tieto fakty potvrdili predpoklad staršieho datovania diela na základe originálnej vrstvy, ktoré by mohlo spadať až do obdobia konca baroka (prelom 17. a 18. stor.). Tiež môžu napomôcť k zvoleniu vhodného postupu reštaurátorského zásahu so zachovaním autenticity diela.

Kľúčové slová: fyzikálno-chemický prieskum, RTG analýza, originálna farebná vrstva, premalba

Abstract: Oil painting of „Our Lady of Mount Carmel“ painted on linen canvas represents the half-figure of Virgin Mary holding baby Jesus in her arms. At first sight, the painting had been classified in the 19th century, although traditional iconography of „Our Lady of Help“ (by Lucas Cranach the Elder, 1537) and number of defects and secondary interventions have indicated that it could be an artwork of older period of time. Physical-optical display methods (X-Ray analysis, IR reflectography, UV analysis) were used for the physicochemical research of the artwork. Also for the material research – preliminary identification of pigments, XRF method had been used. By these methods, we were able to discover the original painting layer with significant manuscript and *alla prima* painting technique. We also uncovered multiple overpaintings and were successful in analysis of secondary interventions and defects. We managed to specify the construction of colored layer and its composition more precisely. These facts confirmed the expectation of higher age of artwork considering the original layer, which could belong to the ending of baroque age (between 17th and

18th century). It could be helpful for selection of appropriate restoring interventions with preservation of artwork authenticity.

Keywords: physicochemical research, X-Ray analysis, original colored layer, overpainting

1. Úvod – charakteristika diela

Panna Mária Škapuliarska/Karmelská – olejomalba z 19. storočia, namaľovaná na ľanovom plátne, predstavuje polpostavu Panny Márie, držiacu v náručí malého Ježiška. Cez pravú, nižšie držiacu dľaň má prevesený škapuliar (ponúkaná ochrana). Mária má hlavu sklonenú k dieťaťu, ktoré sa k nej nežne túli. Ježiško jednou rukou objíma Máriu okolo krku a druhou, pravou, pozdvihuje jej tvár.

Na prvý pohľad bolo možné maľbu datovať do 19. storočia, ale na základe tradičnej ikonografie Panny Márie Pasovskej (1517-1525), stavu a množstva viditeľných opráv a zásahov zistených vizuálnou obhliadkou, bolo možné predpokladať, že by mohlo ísť o dielo zo staršieho obdobia.

Na povrchu maľby je nános depozitu a tenká rovnomerná vrstva stmavnutého laku (bližšie nešpecifikovaný), ktorý mierne znejasňuje čitateľnosť námetu, no najmä estetické vizuálne kvality diela a jeho celkový kolorit. Na viacerých miestach je maľba poškodená, uvoľnená, skrakelovaná a vypadaná aj s podkladovou vrstvou až na plátno, ktoré je miestami perforované.

Otázky ohľadom rozsahu premalieb a sekundárnych zásahov a stavu a rozsahu dochovania originálu, a tým aj presnejšiu datáciu vzniku diela je možné zodpovedať na základe fyzikálno – chemického prieskumu za použitia nedeštruktívnych metód.

Majiteľom obrazu je SNM – Historické múzeum Bratislava, obraz reštauruje reštaurátorka Ružena Škuciová s odbornou spoluprácou kunsthistoričky PhDr. Hany Kližanovej.



Obr. 1: Panna Mária Škapuliarska – olejomalba (19. storočie).

2. Metódy prieskumu diela

1. RTG analýza (mobilný RTG prístroj DRAGON CLR model TXL PLUS 4)
2. IČ reflektografia (IČ kamera Goldeye P-008 SWIR)
3. XRF analýza farebnej vrstvy (prístroj Skyray Instrument – Genius 5000XRF)
4. pozorovanie objektu v UV svetle (panelové UV lampy)

Všetky analýzy boli vykonané na špecializovanom konzervačnom a digitalizačnom pracovisku Slovenskej národnej galérie – Zvolenský zámok.

3. Výsledky prieskumu

3.1. RTG analýza

Na základe RTG analýzy je možné konštatovať, že maľba sa skladá z primárnej (originálnej) vrstvy a z dvoch vrstiev premaľby. Prvá vrstva premaľby (stredná vrstva) je pravdepodobne len lokálna (v oblasti koruny) a jej rozsah sa nedá definitívne určiť a odlišiť od primárnej vrstvy. Druhá vrstva premaľby (vrchná vrstva) je celoplošná a od primárnej vrstvy sa výrazne líši, sú viditeľné posuny v tvarosloví a v štýle maľby.

Na hlave Panny Márie boli pod vrchnou vrstvou premaľby odhalené dve vrstvy znázorňujúce korunu. Väčšia koruna, pravdepodobne z primárnej vrstvy, viac korešponduje s rukopisom ornamentu na škapuliari, druhá vrstva je objemovo redukovaná a tvarovo posunutá oproti prvej vrstve. Viditeľná je aj žiara vychádzajúca z koruny.

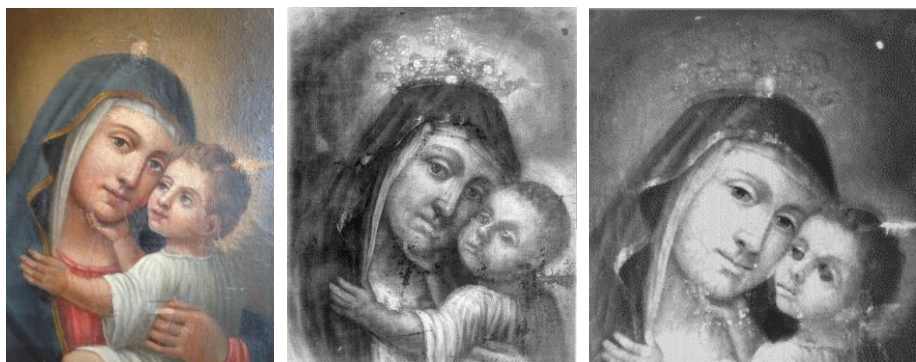
Použitá olovená bieloba silno absorbuje RTG žiarenie a na snímkach je dobre viditeľné, ako tvorí plastické svetlá na odeve, ako aj svetlá na maľovaných drahokamoch koruny. Rukopis primárnej vrstvy je dynamický a je pozorovateľná aj technika maľby alla prima výstavby v jednej vrstve. Táto technika je určujúca pre staršie obdobie vzniku maľby, ktorá sa posúva pravdepodobne do obdobia konca baroka (prelom 17. a 18. stor.). Na RTG snímkach sú na pozadí viditeľné dynamické ťahy v rotačných smeroch, ktoré by mohli znázorňovať oblohu s oblakmi.

Viditeľný posun vrchnej premaľby od primárnej vrstvy je aj v tvárach a na drapérii závoja Panny Márie. Drapéria závoja ako aj plášťa je v origináli budovaná dynamickejšie s nasadenými pastami znázorňujúcimi svetlá. Tvár Panny Márie má posuny v línii úst, výraznejšie tvarovanie očí aj nosa a tvár je okrúhlejšia. V tvári malého Ježiška došlo k výrazovému posunu, kde sa mení typológia tváre. Rozdielne je i spracovanie vlasov, pričom originálna vrstva je podaná zjednodušene. Na RTG snímkach je pozorovateľný aj úbytok originálnej farebnej a podkladovej vrstvy v časti za uchom Ježiška, ktorý je prekrytý premaľbou.

Vrchnou premaľbou boli pozmenené aj drapérie na odevoch. Košielka Ježiška má na ramene priečne traktovanie skladov, v porovnaní s primárnou vrstvou, kde je modelovaná po tvare. Spod tuniky Panny Márie v originálnej vrstve pravdepodobne presahuje biela košielka. Na jej ľavom rukáve v strede sa zrejme nachádza maľovaný drahokam a pravdepodobne zlatý lem zdobený plastickou výšivkou. Na pravej ruke má zavesený škapuliar, z ktorého je na premaľbe vidieť len prednú časť, pričom na RTG snímke je viditeľná pod premaľbou aj zadná – druhá časť škapuliara vychádzajúca spod ruky.



Obr. 2: RTG analýza: a) viditeľné premaľby na hlave Panny Márie (2 koruny), posuny na tvárach a drapériách odevu Panny Márie aj Ježiška, na pozadí je viditeľná obloha s oblakmi (vľavo); b) badateľný posun v drapériách tuniky a plášťa, na ľavej ruke Panny Márie presahuje biela košielka s drahokamom na rukáve, viditeľná je aj zadná časť škapuliara vychádzajúca spod pravej ruky (vpravo).



Obr. 3: Porovnanie objektu vo viditeľnom svetle (vľavo), v röntgenovom žiarení (v strede) a v infračervenom žiarení (vpravo).

3.2. IČ reflektografia

Pri skúmaní maľby v IČ svetle sa podarilo bližšie určiť rozsah tmelov a defektov na obraze. Na IČ snímkach je viditeľné prelínanie spodných originálnych vrstiev s vrchnou vrstvou premaľby. V IČ žiarení sa detailne vykreslila koruna na hlave Panny

Márie. Výrazný posun je viditeľný aj na tvári Ježiška hlavne na očiach, v lícnej časti a vlasoch. Podarilo sa zvýrazniť aj nápis (pravdepodobne signatúra) v pravej dolnej časti obrazu na škapuliari, ktorý má zavesený na ruke Panna Mária.



Obr. 4: IČ analýza: a) vykreslenie koruny pod premaľbou na hlave P. Márie (vľavo),
b) zmapovanie poškodení a defektov, posun na tvári Ježiška (v strede),
c) zviditeľnenie nápisu (signatúry) na škapuliari (vpravo).

3.3. UV luminiscencia

Pozorovanie diela v UV svetle preukázalo tenšiu súvislú lakovú vrstvu na povrchu farebnej vrstvy, ktorá je v miestach sond viditeľne stenčená, či odstránená úplne. Luminiscencia lakovej vrstvy na povrchu diela súvisí so sekundárnymi úpravami tmelov a premalieb. V UV svetle sa zviditeľnilo i poškodenie vo farebnej vrstve vo forme drobnej krakeláže a výpadkov farebnej vrstvy.



Obr. 5: Pozorovanie objektu v UV svetle.

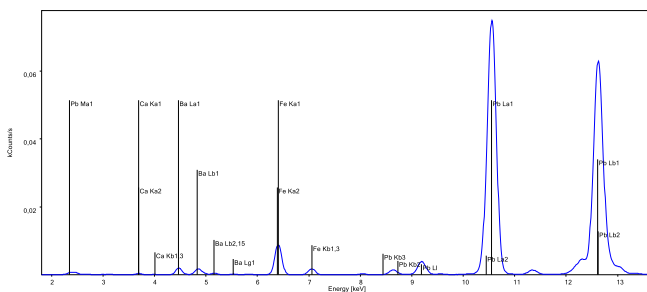
3.4. XRF analýza farebnej vrstvy

Analýzou farebnej vrstvy metódou XRF boli identifikované niektoré anorganické pigmenty. V celej ploche obrazu bola dokázaná prítomnosť olovej bieloby, ktorá bola použitá ako biely pigment v maľbe (biela, inkarnáty, tónovanie), a tiež ako prímes v bolusovom podklade (celoplošná prítomnosť železa). Ďalším použitým bielym pigmentom, pravdepodobne v neskorších vrstvách v premaľbách, bola barytová bieloba (zistená prítomnosť bária).

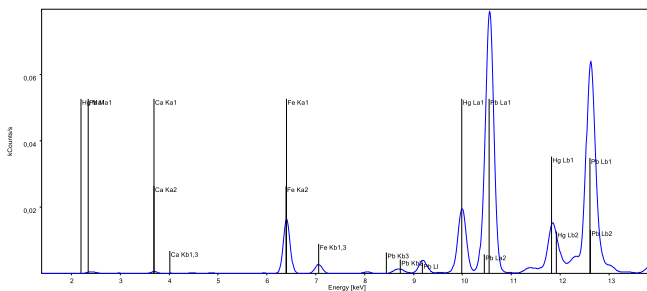
Pri meraniach červených odtieňov sa v XRF spektre objavoval signál pre olovo, ortuť a železo, na základe čoho možno predpokladať použitie rumelky a železitých hliniek s prímiesami olovej bielej, no nie je vylúčené ani použitie mínia (oxidu olovnato-olovičitého).

Meranie na modrej farbe preukázalo len prítomnosť železa, signál môže pochádzať z podkladovej bolusovej vrstvy, prípadne z modrého pigmentu obsahujúceho železo (pruská modrá).

Stratigrafická analýza farebnej vrstvy metódou SEM-EDS, ktorú realizovali na Pamiatkovom úrade SR, potvrdila tieto výsledky a presne definovala jednotlivé vrstvy. Táto analýza doplnila výsledky o materiálovej podstate modrej vrstvy, ktorá obsahovala indigo a zná ultramarínu, použitie pruskej modrej sa nepotvrdilo.



Obr. 6: XRF spektrum merania na modrej farbe na plášti Panny Márie.



Obr. 7: XRF spektrum merania na červenej farbe tuniky Panny Márie.

4. Záver

Na prieskum diela „Škapuliarska Panna Mária“ boli použité fyzikálno-optické zobrazovacie metódy – RTG, IRR a UV analýza a na materiálový prieskum – predbežnú identifikáciu pigmentov XRF analýza farebnej vrstvy. Pomocou týchto metód sa podarilo na diele zobrazit' niekoľkonásobné premalby s odhalením originálnej vrstvy s výrazným rukopisom a technikou maľby alla prima, zmapovať rozsah sekundárnych zásahov a poškodení, a tiež bližšie špecifikovať výstavbu farebnej vrstvy a jej zloženie. Tieto fakty potvrdili predpokladané datovanie diela na základe originálnej vrstvy, ktoré by mohlo spadať až do obdobia konca baroka (prelom 17. a 18. stor.). Tiež môžu napomôcť k zvoleniu vhodného postupu reštaurátorského zásahu so zachovaním autenticity diela.

V súčasnosti na diele prebiehajú reštaurátorské práce. Zámerom reštaurovania bude zachovať všetky vrstvy maľby, reštaurovanie bude prebiehať na vrchnej sekundárnej vrstve. Dôležitou súčasťou reštaurovania bude aj detailné spracovanie dokumentácie s dôrazom na výstavbu diela a sekundárnych vrstvení.

5. Literatúra

1. Lukas, J., Píša, P., Wögerbauer, M. 2017. Svaté obrázky. Pražská devoční grafika 18. a 19. storočia, Praha: Muzeum hlavního města Prahy, 2017, ISBN 978-80-87828-32-8
2. Hall, J. 2008, Slovník námětů a symbolů ve výtvarném umění. Praha: Paseka, 2008, ISBN 978-80-71859-02-4
3. Zawada, M., Feduš, M. 1993. Svätý Škapuliar – dar Matky Božej. Bratislava: Lúč, 1993, ISBN 80-7114-099-6
4. Hradil, D., Hradilová, J. 2015. Neinvazivní průzkum malířských výtvarných děl radiografickými a rentgen-fluorescenčními metodami. Praha: Akademie výtvarných umění v Praze, 2015, ISBN 978-80-87108-60-4
5. Hradil, D., Hradilová, J., Fogaš, I., Hrdličková Kučková, Š. 2013. Přínos materiálových analýz pro interpretaci techniky malby a umělecko-historická bádání obecně. Praha: Akademie výtvarných umění v Praze, 2013, ISBN 978-80-87108-43-7

Hodnotenie účinnosti deacidifikačných procesov vplyvom prirodzeného starnutia

Evaluation of the effectiveness of deacidification processes during natural ageing

Izabela Vajová, Katarína Vizárová

Slovenská technická univerzita
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika
izabelavajova@gmail.com

Abstrakt: *Odkyslenie kyslých drevitých papierov je nevyhnutný proces zabezpečujúci predĺženie životnosti archívnych dokumentov. Začiatky využívania neutralizačných činidiel na tento účel siahajú do 30. rokov 20. storočia. Komerčne využívaná masová deacidifikácia sa začala využívať až koncom 20. storočia. Preto je možné s odstupom času až teraz sledovať účinnosť deacidifikácie v procese prirodzeného starnutia. Zároveň je možné hľadať koreláciu medzi nameranými údajmi prirodzene starnúcich vzoriek a hodnotami nameranými po procese urýchleného starnutia. Práca je zameraná na hodnotenie účinnosti komerčne dostupných deacidifikačných procesov vplyvom prirodzeného starnutia kyslého drevitého papiera, z ktorého boli vyrobené modelové knižné bloky modifikované deacidifikačnými procesmi PaperSave, Booksaver a SOBU. Súbor vzoriek bol vytvorený s cieľom objektívneho prieskumu deacidifikačných procesov v roku 2005.*

Kľúčové slová: *deacidifikácia, novinový papier, urýchlené starnutie, prirodzené starnutie*

Abstract: *Deacidification of acid wood pulp papers is an essential process which includes archival document's extension of the lifetime. The use of neutralizing agents for this purpose started in the 1930s. The commercial use of the mass deacidification process began at the end of the 20th century. The effectiveness of this process can be traced due to natural ageing. It is possible to find a correlation between the measured data and the values measured after the accelerated aging process. The aim of this work is to evaluate the effectiveness of commercially available deacidification processes due to the natural aging of model booklet samples made of deacidified acid wood pulp papers. A collection of samples was gathered for the purpose of an objective survey of deacidification processes in 2005.*

Keywords: *deacidification, newsprint paper, accelerating ageing, natural ageing*

1. Úvod

Masová deacidifikácia archívnych a knižných dokumentov je stále dôležitou témou ochrany a zachovania kultúrneho dedičstva. Niekoľko desiatok ton kníh a archívnych dokumentov sa každoročne podrobí tomuto procesu. Ciele deacidifikácie sú jednoznačne definované nielen všeobecnými požiadavkami, ako zachovanie cenných kultúrnych hodnôt dedičstva a zachovanie použiteľnosti a čitateľnosti archívneho dokumentu pre budúce generácie, ale aj vedeckými požiadavkami, a to zvýšením celkovej životnosti papierovej matrice, neutralizáciou prítomných kyselín v papieri a dosiahnutie dostatočnej alkalickéj rezervy [1].

Súvislosť medzi hodnotou pH papiera a alkalickou rezervou je na prvý pohľad jednoznačná, ale korelácia medzi týmito dvoma hodnotami je len veľmi obmedzená. Pri pH nižšom ako 7 je jednoznačné, že papier neobsahuje alkalickú rezervu. Pri vyšších hodnotách však nie je jasné, akú alkalickú rezervu papier obsahuje, zároveň na základe merania pH nie je možné určiť ekvivalent alkalickéj rezervy v podobe CaCO_3 [2].

Spojitosť medzi hodnotou pH prostredia v papieri a jeho mechanickými vlastnosťami je jednoznačne daná degradačnými mechanizmami, kyslou alebo alkalickou hydrolyzou makromolekuly celulózy v závislosti od hodnoty pH [8].

V súvislosti s tým bola veľká pozornosť upriamená na hľadanie korelácie medzi prirodzeným starnutím a urýchleným starnutím papierovej podložky. Názory na túto problematiku sú rôzne a popísané [3], no prevažná väčšina záverov štúdií potvrdzuje, že existuje korelácia, ale nie je možné z nej vyvodit' kvantitatívny záver.

Na sledovanie vplyvu deacidifikácie na predĺženie životnosti papierového nosiča sa využíva urýchlené starnutie. Umelé starnutie má svoje limity vo vylúčení externých podmienok prostredia a ich zmien, ku ktorým dochádza v priebehu prirodzeného starnutia papiera. Vplyv urýchleného starnutia na celkový stav papiera je popísaný vo viacerých prácach [4; 6; 7].

Cieľom tejto práce bolo zameranie sa práve na koreláciu medzi urýchleným a prirodzeným starnutím, a to sledovaním zmien povrchového pH, alkalickéj rezervy a odolnosti proti prehýbaniu modelových vzoriek papierov, ktoré boli komerčne deacidifikované procesmi PaperSave, Booksaver a SOBU v roku 2005. To umožnilo porovnať sledované parametre po urýchlenom starnutí, aplikovanom bezprostredne po deacidifikácii [5] a po trinástich rokoch prirodzeného starnutia.

2. Experimentálna časť

Účinnosť deacidifikačných procesov bola vyhodnotená z hľadiska mechanickej a chemickej stálosti papiera. Ako modelový papier sa použil kyslý, neglejený novinový papier vyrobený v Jihočeských papírnách Větrní. Použili sa hárky z modelových knižných blokov, ktoré boli zaslané v roku 2005 do vybraných prevádzok masových deacidifikačných centier (Tab. 1). Účinnosť deacidifikácie sa sledovala prostredníctvom hodnoty povrchového pH, alkalickéj rezervy a odolnosti proti prehýbaniu.

Urýchlené starnutie sa vykonalo podľa normy ASTM D 6819-02: Standard test method for accelerated temperature aging of printing and writing paper by dry oven exposure apparatus, ktorá sa upravila tak, že uzatvárateľné sklenené trubice sa nahradili kombinovanou fóliou (Polyetylén-Hliník-Polypropylén) "Tenofan AI/116S".

Tab. 1: Prevádzky, v ktorých boli ošetrené modelové skúšobné knihy.

Proces/Prevádzka	Deacidifikačný systém
PAL Booksaver® Preservation Academy, Leipzig	Nevodný proces, karbonizovaný di-n-propylát horečnatý, rozpustený v zmesi n-propanolu a 1,1,1,2,3,3,3-heptafluórpropáne (HFC 227)
CSC Book Saver, Barcelona	
PaperSave ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH, Leipzig	Nevodný proces, etanolát horečnatotitanicít (METE) rozpustený v hexametyldisiloxáne (HMDO)
PaperSave (Battelle) Ingenieurtechnik GmbH, Eschborn	
SOBU, Fürth	Plynný proces so sub-mikroskopickými časticami CaCO ₃ . MgCO ₃ a MgO

Povrchové pH pripravených vzoriek sa meralo podľa STN 500374 Skúšanie buničiny a papiera. Určenie povrchového pH buničiny a papiera. Meranie sa uskutočnilo na digitálnom pH metri 5310 Jenway s použitím elektródy na meranie povrchového pH.

Alkalickej rezerva sa stanovila podľa normy STN ISO 10716.

Odolnosť proti prehybaniu bola stanovená na základe normy STN ISO 5626: Papier. Určenie odolnosti proti prehybaniu, na prístroji MIT (Tinus Olsen Testing Machine CO., Willow Grove, P.A., USA, No.: 113295-5). Namerané hodnoty počtu dvojohybov sa vyjadrili pomocou koeficienta stálosti odolnosti proti prehybaniu, ktorý je definovaný ako pomer sledovanej vlastnosti v pozdĺžnom smere modifikovanej k nemodifikovanej vzorke toho istého druhu papiera v rovnakom smere výroby papiera, v rovnakom čase starnutia.

Koeficient zmeny sledovanej vlastnosti sa vypočíta podľa vzťahu:

$$S_{(\omega, t)} = \omega_{(m, t)} / \omega_{(n, t)} \quad (1)$$

kde: ω – odolnosť proti prehybaniu, t – čas starnutia vzorky, m – modifikovaná vzorka, n – nemodifikovaná vzorka.

V čase starnutia 0 dní, t.j. hneď po modifikácii, hovoríme o spevňujúcom účinku modifikácie na papier, v inom čase starnutia vzorky hovoríme o stabilizačnom účinku modifikácie v danom čase starnutia.

Ak $S_{\omega} > 1$ modifikácia má spevňujúci (čas starnutia 0)/stabilizačný účinok (iný čas starnutia),

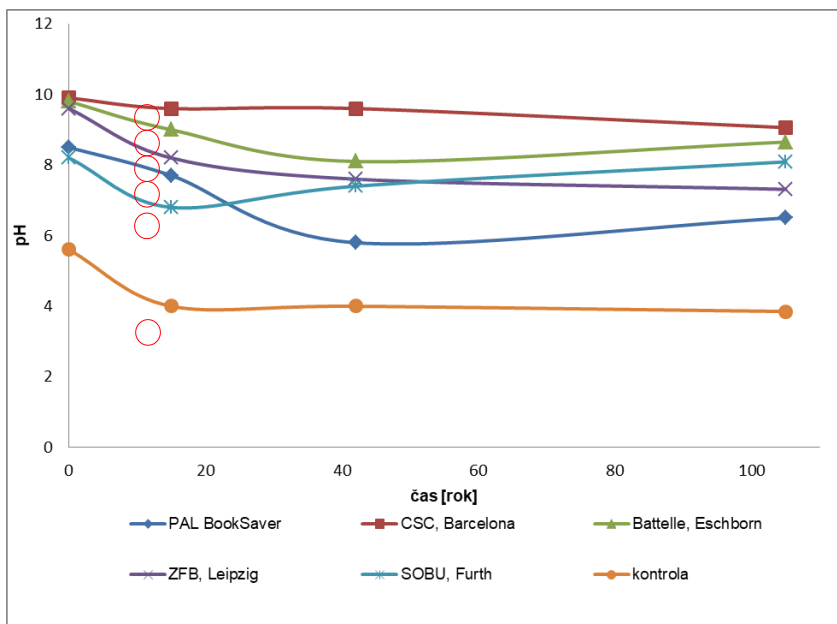
$S_{\omega} = 1$ modifikáciou sa nedosiahol žiadny spevňujúci/stabilizačný účinok, ani zlepšenie ani zhoršenie,

$S_{\omega} < 1$ modifikácia nemá žiadny spevňujúci/stabilizačný účinok, resp. spôsobuje zhoršenie sledovaných vlastností.

Získané výsledky prirodzeného starnutia boli konfrontované s výsledkami nameranými pred 13 rokmi po ošetrení a po urýchlenom starnutí pri teplote 98 °C ± 2 °C [5].

2. Výsledky a diskusia

S cieľom pozorovať účinnosť deacidifikácie po prirodzenom starnutí s výsledkami urýchleného starnutia sa použil približný prepočet korelácie počtu dní urýchleného starnutia a počtu rokov prirodzeného starnutia [4]. Hodnoty sú len orientačné (počet dní urýchleného starnutia 2 a 5 pre roky 42 a 105).

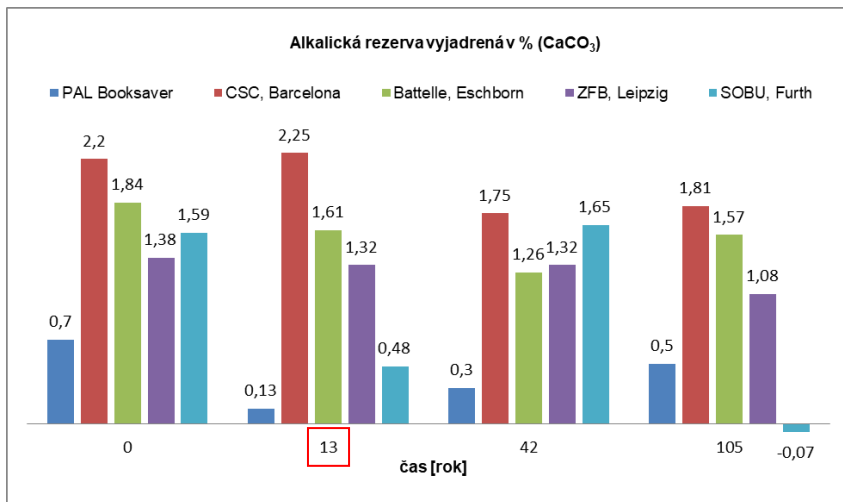


Obr.1: Namerané hodnoty pH modelových vzoriek v závislosti od doby starnutia.

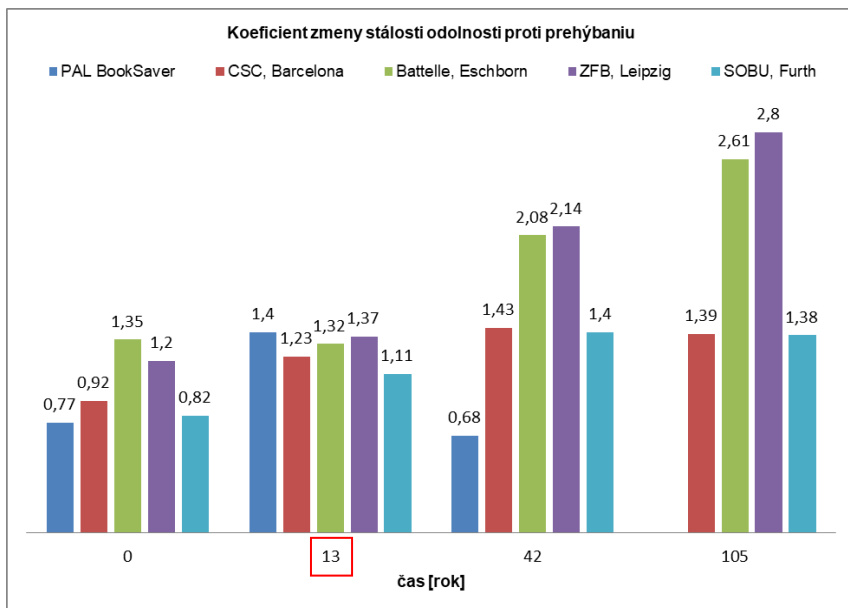
Vplyv prirodzeného starnutia má výrazný vplyv na hodnotu povrchového pH nemodifikovanej vzorky (Obr.1), po 13 rokoch sa hodnota pH priblížila na hodnotu 4. Táto hodnota bola nameraná pri vzorkách podrobených urýchlenému starnutiu, pričom jej hodnota sa so zvyšujúcim počtom dní urýchleného starnutia ďalej menila len mierne.

Najvýraznejšie zvýšenie hodnoty povrchového pH sa dosiahli pri modifikácii procesom BookSaver, v prevádzke CSC Barcelona. Tento výsledok súčasne koreluje s dosiahnutou alkalickou rezervou (Obr. 2), ktorá bola pri tomto procese najvyššia. Hodnota koeficienta S_w , však poukazuje na to, že sa na jednej strane dosiahol stabilizačný účinok, no na druhej strane koeficient má nižšiu hodnotu v porovnaní s inými použitými deacidifikačnými metódami.

Najväčší pokles hodnoty povrchového pH bol zaznamenaný pri rovnakej deacidifikačnej metóde, no proces prebiehal v prevádzke Preservation Academy, Leipzig. Alkalická rezerva nedosahovala dostatočnú hodnotu po deacidifikácii a následne ani v priebehu prirodzeného starnutia. Hodnota koeficienta S_w , nasvedčuje tomu, že modifikácia nedosiahla stabilizačný účinok.



Obr. 2: Hodnota alkalickéj rezervy modelových vzoriek papiera pre jednotlivé deacidifikačné procesy.



Obr. 3: Hodnota koeficienta odolnosti proti prehýbaniu modelových vzoriek papiera pre jednotlivé deacidifikačné procesy.

Procesom Papersave boli vzorky deacidifikované v dvoch prevádzkach, z ktorých vzorky majú porovnateľné výsledky. Hodnoty povrchového pH sa pohybovali v mierne zásaditej oblasti. Alkalická rezerva sa pohybovala v rozmedzí 1,1 – 1,6 % CaCO_3 (Obr.2). Na základe hodnoty koeficienta S_w mala táto modifikácia, v porovnaní s ostatnými metódami, pozitívnejší vplyv na stabilizáciu modelových vzoriek (Obr. 3).

Proces SOBU preukazoval výrazné odchýlky v nameraných údajoch, čo je pravdepodobne spôsobené nerovnomernou distribúciou deacidifikačného činidla.

3. Záver

Štúdie preukázali, že kyslosť papiera je najdôležitejším vnútorným faktorom, ktorý výrazne urýchľuje rozklad celulózy [3]. Toto tvrdenie sa nám potvrdilo nízkou hodnotou povrchového pH kontrolnej vzorky nemodifikovaného papiera už po 13 rokoch prirodzeného starnutia, čo sa výrazne prejavilo aj na mechanických vlastnostiach modelových vzoriek.

Účinnosť deacidifikácie sledovaná po 13 rokoch prirodzeného starnutia bola v korelácií s urýchlenným starnutím vo všetkých sledovaných parametroch. Zároveň však nie je možné na základe nami nameraných údajov, objektivizovať, resp. kvantifikovať túto koreláciu. Pre tento účel by bolo vhodné merania zopakovať opäť po 10 rokoch prirodzeného starnutia.

Hodnota povrchového pH kontroly klesala v relatívne krátkom časovom úseku (13 rokov) na nižšiu hodnotu (4), následne sa táto hodnota ustálila, podobný trend môžeme pozorovať pri všetkých procesoch. Pri procese SOBU dochádzalo k výraznému zníženiu hodnoty pH, čo koreluje s nízkou hodnotou alkalickéj rezervy.

Podmienky dostatočnej alkalickéj rezervy (min. 1 % CaCO_3) boli splnené v procese prirodzeného starnutia iba v prípade procesov CSC BookSaver Barcelona, PaperSave Leipzig a Eschborn.

Koeficient odolnosti proti prehybaniu poukazoval pri všetkých procesoch na pozitívny stabilizačný účinok modifikácií. Pritom sa ukázalo, že pri najvyššej hodnote alkalickéj rezervy nedošlo k výraznému zvýšeniu koeficienta odolnosti proti prehybaniu ako to bolo namerané pre procesy s nižšou hodnotou alkalickéj rezervy.

4. Literatúra

1. Potthas, A. a Ahn, K. Critical evaluation of approaches toward mass deacidification of paper by dispersed particles . Cellulose. 24:323 – 332 , 2017.
2. Henniges, U. a Potthas, A. Charakterisierung von Papier. [aut. knihy] G. Banik a I. Bruckle. Papier und Wasser. Mníchov : Siegl, 2015.
3. Zervos, S. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. [aut. knihy] A. Lejeune a T. Deprez. Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses. s.l. : Nova Science Publisher, Inc. , 2010.
4. Jablonský, M.; et al. Changes in newsprint paper during accelerated ageing, Cellulose Chem. Technol., 45 (5-6), 405 – 411, 2011.
5. Holúbková, S. 2007. Porovnávacie hodnotenia známych procesov konzervovania kníh : dizertačná práca. Bratislava : STU, 2007. 86 s
6. Jablonský, M.; Katuščák, S.; Kačík, F.; Kačíková, D. Changes in newsprint paper during accelerated ageing. Cellulose Chemistry And Technology . Vol. 45, Iss. 5-6 (2011), s.405 – 411.

7. Jablonský, M.; Hroboňová, K.; Katuščák, S.; Lehotay, J.; Botková, M. Formation of acetic and formic acid in unmodified and modified papers during accelerated ageing. *Cellulose Chemistry And Technology* Vol. 46, Iss. 5-6 (2012), s.331 – 340. ISSN 0576-9787.
8. Vizárová, K.; Kirschnerová, S.; Kačík, F.; Briškárová, A.; Šutý, Š.; Katuščák, S Relationship between the decrease of degree of polymerization of cellulose and the loss of groundwood pulp paper mechanical properties during accelerated ageing. *Chemical Papers*. Vol. 66, Iss. 12 (2012), s 1124-1129. ISSN 0366-6352.

Konzervácia hrobového nálezového celku z barokovej hrobky kostola sv. Martina v Hontianskej Vrbici The Conservation of Grave Unit Finding from the Baroque Tomb of the Church of St. Martin in Hontianska Vrbica.

Jana Vaneková, Ján Hamaj, Eva Fottová, Petra Smetanová

Archeologický ústav SAV, Akademická 2, Nitra
nraujvan@savba.sk, janhamaj@savba.sk, nraufott@savba.sk,
petra.smetanová@savba.sk

Abstrakt: V roku 2014 sa počas archeologického výskumu v kostole sv. Martina v Hontianskej Vrbici (okr. Levice) preskúmala baroková hrobka, v ktorej sa nachádzal hrob dospelého muža. Mŕtvy bol uložený v drevenej rakve, poškodenej zrútením tehlovej klenby hrobky. Skelet jedinca sa takmer nezachoval. Zato niektoré textilie a súčasti odevu sa dochovali vo veľmi dobrom stave. Práca prezentuje postup konzervátorských prác a ich výstup na jednotlivých súčiastiach predmetného hrobového celku. Ten datujeme do 2. polovice 18. storočia.

Kľúčové slová: archeologický nález, barok, hrobový textil, koža, kovová čipka, vlna

Abstract: The baroque tomb was examined during the research excavation at the Church of St. Martin in Hontianska Vrbica (dist. Levice) in the 2014. The grave of an man was found here. The man was laid in the wooden coffin, which was damaged by brick vault of the tomb. The skeleton of an individual was very poorly preserved. On the other way some of the textiles and parts of clothing remained in very good state. The paper presents the progress of conservation works and their output on the individual parts of examined grave unit. The unit can be dated to the 2nd half of the 18th century.

Keywords: Archaeological Find, Baroque, Burial Textiles, Leather, Metallic Bobbin Lace, Wool

1. Úvod

V rokoch 2014-2015 sa v rámci statického zabezpečenia havarijného stavu kostola sv. Martina v Hontianskej Vrbici preskúmala značná časť jeho interiéru (Fottová/

Smetanová/Bóna/Matejka 2016). Úlohou archeologických prác bolo zistiť kondíciu základov stavby v miestach sadania podlahy a praskania obvodových murív kostola. Pri tejto príležitosti sme v severozápadnom rohu lode umiestnili sondu 1, v ktorej sme narazili na barokovú hrobovú komoru s hrobom 11. Vzhľadom na nutnosť obnažiť prilahlé základy severnej steny gotickej lode a severného piliera barokovej empory až pod ich základovú špáru, sme pristúpili k vyčisteniu hrobky a vybratiu celého hrobového nálezu. Ide o zaujímavý súbor hrobového textilu, kože, dreva i kovových súčastí, a vo väčšine prípadov o kombinované materiály. Konzervátorské práce v laboratóriách Archeologického ústavu SAV na tomto nálezovom celku trvali tri roky.

2. Nálezové okolnosti hrobového celku

Rímsko-katolícky kostol sv. Martina predstavuje gotickú sakrálnu stavbu jednodňového kostola s polygonálnym presbytériom a barokovou dostavbou veže. Stojí na mieste staršieho románskeho kostola s trištvrtelcou apsidou, datovaného rámcovo do druhej polovice 12. až začiatku 13. storočia. V rámci neskorobarokových stavebných úprav bola v interiéri kostola umiestnená hrobka, v ktorej bol pochovaný muž vyššieho spoločenské postavenia.



Obr.1: Hrob 11 - a) hrobová komora, nález rakvy, b) obsah rakvy po začistení, celkový pohľad, c) zvyšky odevu hornej časti tela.

Hrobová komora predstavovala zahĺbenú tehlovo-kamennú kvadratickú stavbu prekrytú klenbou, s vnútornými rozmermi 115 x 230 cm a výškou 144 cm (obr. 1a). Na povrchu bola pôvodne prisypaná zemou v hrúbke 40 cm, pričom interiér zostal dutý. Postupom času došlo k zrúteniu klenby a k prepadávaní podlahy. Na nespevnenom dne komory sa pod tehlovou deštrukciou klenby objavili zvyšky hornej časti rakvy, miestami pokrytej textilom a kovovými klinčekmi vytvárajúcimi ornamente a nápisy (obr. 1a). Povrch rakvy sme detailne začistili a zdokumentovali. Následné odstraňovanie drev a čistenie pozostatkov zosnulého sme realizovali s nevyhnutnými ochrannými pomôckami (okuliare, polomaska, rukavice), kvôli prípadnému mikrobiolo-

gickému kontaminovaniu. Prostredie na dne komory ako aj samotné nálezy boli mierne vlhké. Textil a koža z odevu boli napadnuté viditeľnými plesňami. Drevo rakvy, aj keď pôsobilo kompaktné, bolo prehnuté a pri vyberaní sa rozpadávalo. Kostí mŕtveho sa takmer nezachovali, okrem niekoľkých kostí z chodidiel v kožených čizmách, prípadne na niektorých miestach v podobe bielej prachovitej hmoty.

2.1. Popis nálezovej situácie

V rakve bol pochovaný dospelý muž. Uloženie zosnulého vieme identifikovať len na základe zachovaných zvyškov oblečenia (obr. 1b). V mieste predpokladaného uloženia hlavy a pliec sa nachádzal vankúš. V hornej polovici tela mal mŕtvy oblečený krátky kabát s dlhými rukávami zloženými k lonu a pod ním druhú vrstvu oblečenia z hrubšieho textilného materiálu, s predným zapínaním a kovovou výšivkou (obr. 1c). Kabát bol v prednej časti roztvorený a po stranách zdobený tromi radami kovových gombíkov. Jeho predná časť bola lemovaná vlneným strihaným vlasom, na spôsob lemu z kožušiny. Okraje rukávov boli pôvodne prestrihnuté a zdobené kovovou nášivkou. Cez tieto okraje presahovali manžety svetlejšej tkaniny. V pozícii hrdla bola uviazaná šatka, pôvodne dvakrát obtočená okolo krku a spredu previazaná na uzol. V bedrovej oblasti sa nachádzal kožený opasok s kovovou prackou, dvakrát opásaný okolo tela. Pri opasku sa vyskytovali zvyšky kovových nášiviek (neskôr identifikovaných ako nášivky zadnej časti nohavíc). V mieste predpokladaných stehenných kostí zostali len dlhé kovové nášivky s kúskami tmavého textilu. Na nohách mal mŕtvy pôvodne obuté kožené čizmy s vyšším odpätkom. Na základe nich vieme rekonštruovať uloženie nôh, t. j. vystreté s chodidlami sklonenými doprava (obr. 1b). Pod zosnulým sa nachádzalo pomerne dobre zachované dno rakvy s dĺžkou 216 cm. Bočné steny rakvy boli vytlačené do bokov, kde sa opierali o steny hrobovej komory. Veko bolo na niekoľkých miestach prelomené a prepadnuté dovnútra. V pôvodnej polohe sa zachovali čelné dosky rakvy.

2.2. Vyberanie a následná manipulácia nálezov

Krehký a mierne vlhký hrobový materiál nebolo možné úplne rozobrať na mieste nálezu. Preto sme sa rozhodli nálezy odoberať v kompaktnějších celkoch. Po opatrnom podbratí pomocou špachtlí a postupnom podsúvaní pevnejších polyetylénových podložiek, zostali nálezy umiestnené na podložkách. Tie sme po vybratí zabalili vcelku do potravinárskej fólie a nakoniec ešte kvôli bezpečnosti prevozu do bublinkovej fólie. Ako prvú sa podarilo odobrať šatku s bližšie neidentifikovateľnou výplňou v jej strede. Nasledovala horná časť vrstveného oblečenia (kabát, vesta, zvyšky rukávov), potom nálezy v bedrovej a stehennej časti (opasok a nášivky nohavíc). Na záver sa vyzdvihli zvyšky číziem a v hlavovej časti opatrne vankúš s organickou výplňou. Z rakvy sme na laboratórne spracovanie zobrali len tie časti, ktoré boli dobre zachované a mohli nám poskytnúť informácie o jej tvare a výzdobe. Drevá sme zabalili do perforovanej potravinárskej fólie a dodatočne vložili do papierových vreciek, v snahe zabrániť expresnému vysychaniu dreva a znehodnoteniu kovov a textilu.

3. Konzervátorské práce

Hrobový materiál sa dostal do laboratória priamo z terénu, hneď po vybratí z pôvodného miesta uloženia. Po prvotnom obhliadnutí nálezov sa oblečenie a vankúš umiestnili do mrazničky s teplotou $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Išlo o neinvazívnu metódu likvidácie prípadného biologického znečistenia organických zložiek nálezového celku. Ďalším dôvodom zmrazenia bolo dlhodobejšie uskladnenie nálezov v snahe zachovať ich v čo najdôveryhodnejšom pôvodnom stave, pokiaľ na nich nezačneme realizovať priame konzervátorské úkony. Drevá z rakvy sa uložili v chladiacom laboratórnom zariadení s konštantnou teplotou $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.1. Vankúš

Vankúš sa skladal z textilnej obliečky a výplne. Obliečka bola roztrhaná a veľmi krehká. Na jej povrchu sa nachádzali zvyšky kostí rozpadnuté na prach a viditeľné plesne v podobe tmavých škvrn. Výplň tvorili drevené hobliny a seno (obr. 2a, analýza: Ing. J. Mihályiová, AÚ SAV).



Obr. 2: Vankúš – a) pred zásahom, b) rozprestretá obliečka po konzervácii.

Hobliny boli v celku dobre zachované. Seno bolo čiastočne prehnité. Po vybratí nálezu z mraziaceho boxu nasledovalo prirodzené odmrazovanie v podmienkach bežnej klímy laboratória. Ešte pomerne vlhkú obliečku vankúša sme opatrne rozbaliли a vybrali z nej výplň. Nasledovala invazívna metóda likvidácie biologického znečistenia. Zvyšky obliečky vankúša boli po dobu jedného mesiaca umiestnené v zábale 1 % roztoku Ajatinu a dočasne deponované v chladiacom zariadení pri teplote $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po tejto dezinfekcii a preschnutí sa materiál začal mechanicky čistiť kombináciou suchej a mokrej cesty. Najskôr sa odstránili povrchové nečistoty (hlina, zvyšky hoblín, sena a hmyzu) pomocou dreveného špáradla, tenkej ihly, pinzety, skalpela a jemného vlasového štetca. Uvoľnené nečistoty sa odsávali priemyselným vysávačom s úzkym nástavcom nastaveným na minimálny výkon cez plastovú mriežku a chirurgickou odsávačkou (obr. 3). Po hrubom očistení nasledovalo zmáčanie textilu 20 % roztokom mydlice lekárskej (ktorá nahradila použitie bežného saponátu) a následné odsávanie roztoku buničitou vatou namočenou v destilovanej vode. Tvrdé nerozpustné nečistoty sme uvoľňovali dreveným špáradlom a pinzetou. Išlo tu hlavne o organické zvyšky z výplne, ktoré boli doslova vtlačené do textilu. Ešte mierne navlhčené fragmenty sme zároveň začali vyrovnávať. Na záver čistenia sme ich vložili medzi dve tabuľové sklá, ktoré boli po okrajoch podložené aby nestláčali povrch textilu. Takto sa textil voľne usušili pri izbovej teplote.



Obr. 3: Obliečka vankúša a) suché čistenie, b) mokré čistenie.

3.2. Šatka

Šatka bola do laboratória privezená v pôvodnom stave, dvakrát obtočená a previazaná. V jej strede sa nachádzal zhluk kukiel hmyzu, zvyšok bielej prachovitej hmoty a tvrdé krusty hliny, prípadne iných bližšie neidentifikovaných pevných usadenín (obr. 4a). Po vymrazení a odstránení najväčších nečistôt sme šatku dezinfikovali v zábale 1 % roztoku Ajatinu po dobu dvoch týždňov.



Obr. 4: Šatka – a) pred zásahom, b) mokré čistenie a proces vyrovnávania, c) šatka rozprestretá po konzervátorskom zásahu.

Po tomto procese nasledovalo suché mechanické čistenie pred rozuzlením šatky pomocou dreveného špáradla, jemného vlasového štetca, pinzety, vatových tyčienok a odsávania odpadu chirurgickou odsávačkou. Odstránili sme tak pevné krusty nečistôt z povrchu. Ďalším krokom bolo zvlhčenie nerozuzlenej šatky destilovanou vodou a jej postupné vyrovnávanie. Popri tom sa vodou zmäkčené zhluky usadenín odstraňovali jemným štetcom (obr. 4b). Po vyrovnaní sme šatku dočistovali 20 % roztokom mydlice lekárskej, ktorá účinne rozpustila miestami sa vyskytujúce pevné usadeniny. Nečistoty, ktoré sa uvoľnili po tomto zásahu sa odsávali pomocou vaty buničitej namočenej v destilovanej vode. Postupovalo sa lokálne po jednotlivých úsekoch, aby nebol textil vystavený výraznejšiemu namočeniu. Sušenie prebiehalo prirodzenou cestou v bežnej laboratórnej klíme. Rozprestretá, vyčistená a takmer vyschnutá šatka sa dorovnávala medzi dvoma tabuľovými sklami, tak aby nebola úplne stláčaná.

3.3. Vesta

Vesta sa do laboratória dostala v kompaktnejšom celku trupovej časti oblečenia, uloženom v pôvodnom stave na polyetylénovej penovej podložke (obr. 5a). Po vybratí z mraziaceho boxu sa celok nechal voľne rozmraziť, popritom sa postupne oddeľovali jednotlivé zložky oblečenia. Vesta sa nachádzala pod krátkym kabátom. Bola výrazne znečistená zvyškami hmyzu, hlinou a plesňami. Pred začatím konzervátorského zásahu sme preskúmali zloženie odevu pomocou lupy, mikroskopu a spektrometru. Identifikovali sme tu dva druhy tkaniny a kovovú výšivku. Jemnejšia nezdobená tkanina sa nachádzala na chrbtovej časti a pevnejšia zdobená striebornou výšivkou a flitrami na predných dieloch a stojačiku.



Obr. 5: Vesta – a) trupová časť oblečenia v celku po prinesení do laboratória, b) predná časť vesty po zábale v Ajatine, c) predná časť vesty po konzervátorskom zásahu.

Na prednej ľavej časti bolo deväť dierok na gombíky. Gombíky na opačnej strane chýbali. Na predných dieloch sa nachádzali úzke vrecká. Plesne z odevu sme odstránili pomocou zábalu v 1 % roztoku Ajatinu, v ktorom bol nález uložený po dobu štyroch týždňov (obr. 5b). Po dezinfekcii sa na povrchu nachádzali zvyšky nečistôt, ktoré sme odstraňovali suchým mechanickým čistením pomocou drevených špádiel, skalpelu, pinzety, jemného vlasového štetca a chirurgickou odsávačkou.



Obr. 6: Vesta – a) mokré čistenie, b) strieborné výšivky a flitre pred čistením, c) po čistení

Mokré čistenie prebiehalo lokálnym zmáčaním textilu 20 % roztokom mydlíce lekárskej a odsávaním nečistôt buničitou vatou namočenou v destilovanej vode

(obr. 6a). Tvrdšie, týmto spôsobom nerozpustné usadeniny sa museli uvoľňovať ultra-zvukovým perom, pinzetou a dreveným špáradlom. K čisteniu striebornej výšivky sa pristúpilo až po vyčistení bezprostredne k nej priliehajúceho textilu. Strieborné prvky sme lokálne pretierali vatovými tyčinkami namočenými v 10 % etylalkohole a šetrne vymývali destilovanou vodou za pomoci tampónov vaty buničitej (obr. 6b, c). Vestu bolo možné dobre vyrovnať počas čistenia. Schnutie lokálne namáčaných úsekov prebiehalo voľným spôsobom. Nakoniec bola do jej vnútra vložená forma z polyetylénovej podložky, ktorá kopírovala jej strih, za účelom pracovného uskladnenia.

3.4. Kabát

Vrchnú časť oblečenia v trupovej oblasti tvoril krátky kabátik s podšívkou, zdobený kovovými nášivkami, kovovými gombíkmi a vlnou. Na povrchu sa po rozmrazení nachádzali viditeľné biele plesne (obr.7a). Vzhľadom na ich výrazný rozsah sa ihneď pristúpilo k dezinfekcii odevu formou zábalu v 1 % roztoku Ajatinu. Táto časť odevu sa v dezinfekčnom zábale udržiavala po dobu štyroch týždňov (obr. 7b).



Obr. 7: Kabát – a) pred konzervátorským zásahom, b) dezinfekčný zábal, c) vonkajšia strana podšívky po dezinfekčnom zábale, d) zadná časť predného dielu vrchnej vlnenej tkaniny

Po zábale zostali na odevu zvyšky hliny, pevné vápnité usadeniny, zvyšky hmyzu a dreva (obr. 7c). Až po odstránení plesní sme pristúpili k analýzám materiálu. Pomocou mikroskopu sa rozpoznali na kabáte tri druhy tkaniny. Najlepšie zachovaná bola svetlá podšívka kabátu. Na jeho povrchu, sa len pod nášivkami zachovala tmavohnedá tkanina z vlny. Medzi podšívkou a tmavohnedou vrchnou tkaninou sa v mieste trojradového zapínania zistila biela vlnená tkanina, ktorá pravdepodobne slúžila na spevnenie odevu v mieste jeho výraznejšieho zaťaženia. Okrajové a teda funkčné kovové gombíky boli prichytené na koženej páske, ktorá sa nachádzala pod svetlou vlnenou tkaninou (obr. 7d). Spektrometrom sa určil druh kovu gombíkov a kovových lamiel nášiviek. Gombíky sú z pozlátenej mosadze a nášivky z postriebrenej mosadze (gombíky na chrbtovej nášivke sú mosadzné). Okrem nich sa na okraji prestrihu kabáta nachádzali zvyšky vlneného vlasu. Žiaľ, nepodarilo sa zistiť formu ich napojenia na kabát.



Obr. 8: Kabát – a) čistenie textilu a nášiviek na chrbtovej časti, b) čistenie nášivky chrbtovej časti, c) čistenie nášiviek na prednom diely.

Obdobne ako pri hore uvedenej veste, sa aj v tomto prípade postupovalo pri čistení metódou kombinovania suchej a mokrej cesty, podľa aktuálnej potreby jednotlivých častí celku. Mechanické odstraňovanie nečistôt sa v prípade textilu striedalo s aplikovaním roztoku mydlice lekárskej a destilovanej vody, postupným odstraňovaním uvoľnených nečistôt odsatím vatovým tampónom alebo chirurgickou odsávačkou. V prvej etape čistenia sa zachovaná časť kabátu t. j. podšívka vystrela na čistej polyetylénovej podložke a upevnila entomologickými špendlíkmi. Začalo sa s čistením vnútornej strany podšívky. Po jej vyčistení a vyschnutí sa prešlo na druhú etapu, komplikovanejšiu vonkajšiu stranu kabátu, s úsekom so zachovanými nášivkami (obr. 8a).



Obr. 9: Kabát po konzervácii – a) vonkajšia strana, b) vnútorná strana, c) pravý rukáv.

Po pri čistení textilu sa pracovalo aj na kovových súčastiach nášivky. Postriebrené nite boli pokryté pevnými krustami, ktoré sa opatrne mechanicky odstraňovali či už pomocou skalpelu alebo ultrazvukom (obr. 8b) a následne dočisťovali destilovanou vodou. Nečistoty sa odsávali chirurgickou odsávačkou (obr. 8c). Gombíky, z oboch druhov zisteného materiálu, sme najskôr odmastili 20 % etylalkoholom a potom pomocou 10 % roztoku kyseliny citrónovej sa vyčistili od hrubých korózných produktov. Predmety sme podložili tenkými podložkami vyhotovenými z lukoprénu, aby chemické látky neprišli do kontaktu s textilom (obr. 8a). Nasledovala stabilizácia povrchu 1 % liehovým roztokom Benztriazolu a akrylátovým lakom Veropal. Záverečná povrchová úprava pozostáva z náteru včelieho vosku zriedeného z benzínom v pomere 1 : 3. Po vyčistení zložitejších úsekov s kombinovanými materiálmi, sa prešlo na zostávajúcu časť voľnej plochy textilu.

Počas výskumu boli v hrobe identifikované aj rukávy kabátu. Reálne sa zachovali len vo veľmi torzovitom stave. V kompaktnejšom celku sa dochoval pravý rukáv (obr. 9c). Išlo o tmavohnedú vlnenú tkaninu so striebornou okrajovou nášivkou naznačujúcou prestrih rukávu a manžeta podobná podšívke kabáta. Nášivka rukávu bola niťou prichytená k hornému okraju manžety. Čistenie prebiehalo rovnakými postupmi ako pri textile trupovej časti kabátu a tu zistených nášiviek. Jednotlivé časti kabátu sa ponechali rozprestreté a vyrovnané na polyetylénovej podložke a prekryté bublinkovou fóliou.

3.5. Opasok

Súbor nálezov z bedrovej časti tvoril kožený opasok s kovovou prackou a spleť nášiviek z kovových nití (obr. 10a). Po rozmrazení, ešte v mierne vlhkom stave, sa opatrne vyseparoval opasok a postupne jednotlivé nášivky (obr. 10b).



Obr. 10: Opasok a nášivky nohavíc – a) pred konzervovaním, b) vytriedenie celkov, c) opasok po konzervovaní.

Opasok bol znečistený nánosmi hliny, bližšie nešpecifikovanými pevnými krustami a zvyškami kostí z prstových článkov rúk, ktoré boli podľa nálezovej situácie položené na opasku (obr. 1c). Jednoduchá mosadzná pracka bola umiestnená na pravej strane bedrovej časti tela. Opasok bol „in situ“ dvakrát opásaný a na konci zauzlený. V prvom rade sa z kože a kovu odstránili mechanickým spôsobom výraznejšie nečistoty. Použili sa na to klasické pomôcky (štetec, pinzeta, drevené špáradlo, skalpel, odsávačka). Kožu sme dezinfikovali 96 % etylalkoholom a prebytok roztoku odsali vatovým tampónom. Dočisťovanie pokračovalo mokrou cestou, navlhčením povrchu kože 20 % roztokom mydlice lekárskej, následným odstraňovaním nečistôt pinzetou a ich odsávaním pomocou tampónu navlhčeného destilovanou vodou. Pred stabilizovaním organickej časti opasku bolo nevyhnutné jej odvodnenie. Dehydratácia kože sa realizovala potieraním povrchu etylalkoholom, postupne od slabo koncentrovaného 20 % roztoku po takmer čistý 96 % lieh. Po voľnom vysušení materiálu sa prešlo k jeho stabilizácii roztokom 25 % glycerínu a liehu, čím sme zabezpečili zmäkčenie materiálu a jeho záverečnú povrchovú úpravu.

Na čistenie mosadznej pracky sa použil 10 % roztok kyseliny citrónovej, ktorou sa odstránila zelená korózná vrstva. Povrch sa potom preštil mikromotorom s mosadzným kotúčikom. Na stabilizovanie materiálu sme použili 3 % liehový roztok benzotriazolu, ktorý sa opatrne vytieral destilovanou vodou. Konečná povrchová úprava spočívala v nanosení vrstvy akrylátového laku Veropal a v jeho zmatnení včelím voskom zriedeným s benzínom v pomere 1 : 3.

3.6. Nášivky nohavíc

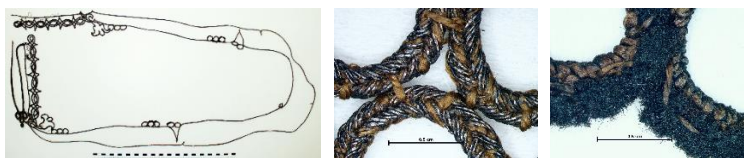
V rámci nášiviek odobratých z bedrovej a stehennej časti pochovaného jedinca spolu s opaskom, sa identifikovali tri kompaktné celky výzdoby nohavíc (obr. 10b). Dve dlhé nášivky so zložitejším rastlinným motívom boli uložené v úseku stehenných kostí (obr. 11) a jedna s jednoduchším motívom v okolí opasku (obr. 12a).



Obr. 11: Strieborné nášivky z nohavíc po vyčistení a vyrovnaní.

Povrch materiálu bol pred konzervátorským zásahom pokrytý tvrdými vápnitými a tmavými bližšie neidentifikovateľnými usadeninami. Voľným okom viditeľné plesne sme tu nezaznamenali. Mikroskopickou analýzou sa potvrdilo, že ide o rovnaký druh nášiviek ako v prípade kabátu. Vyhotovené boli zo spletených zväzkov nití, ktoré boli do celkov vzájomne prišívané. Na prednej strane boli doplnené striebornými lamelami (obr.12b). Na niekoľkých miestach sa na zadnej strane zachovali fragmenty vlnenej tmavej tkaniny z nohavíc (obr. 12c).

Pred začatím čistenia sa predmety, pokiaľ to bolo možné, čiastočne vyrovnali. Najskôr sa čistila ich zadná strana, kde sa vyskytoval spravidla textil. Potom sa nášivka otočila a pristúpilo sa k čisteniu strieborných lamiel a nití. Pevné časti sa odstraňovali mechanicky (pinzetou, skalpelom atď.) Išlo o časovo a zároveň aj na trpezlivosť náročný proces, keďže sa museli prejsť všetky úseky nití a lamiel. Po tomto základnom kroku sme mohli prejsť na mokré dočistenie. Textil sa lokálne zmáčal 20 % roztokom mydlice lekárskej a opatrne odsával tampónom navlhčeným v destilovanej vode. Strieborné prvky sa čistili len destilovanou vodou za pomoci tampónov, vatových tyčiek a jemného vlasového štetca. Uvoľnené nečistoty sa odstraňovali chirurgickou odsávačkou. Nášivky sme na záver dali dorovnať a preschnúť medzi dve tabuľové sklá, ktoré boli po krajoch podložené, aby nestáčili povrch predmetov.



Obr. 12: Strieborné nášivky z nohavíc po vyčistení – a) z hornej časti nohavíc, b) spletené nite, predná časť so striebornými lamelami, c) spletené nite, zadná časť so zvyškom nohavíc.

3.7. Čižmy

Čižmy sa do laboratória dostali rozložené na polyetylénovej podložke, tak ako boli uložené v hrobe (posunuté oproti pôvodnému deponovaniu boli len podošvy). Na

kožených sárach sa na niektorých miestach nachádzali viditeľné plesne, zvyšky dreva, slamy, hoblín a rozložených kostí. Vo vnútri pravej čižmy sa zachovalo niekoľko kostičiek z chodidla (obr. 13a).

Celok bol do času jeho konzervovania uložený v mraziacom laboratórnom zariadení. Po voľnom rozmrazení došlo k roztriedeniu jednotlivých súčastí nálezu a vyselektovanie kožených fragmentov. Z nich sa odstránili pomocou skalpela a pinzety najväčšie nečistoty. V prípade čižiem sme sa rozhodli použiť na dezinfekciu 1 % roztok Ajatinu vo forme zábalu po dobu dvoch týždňov (obr. 13b). Po dezinfekcii nasledovalo odstraňovanie povrchových nečistôt klasickými pomôckami (štetec, pinzeta, drevené špáradlo, skalpel, odsávačka). Pevnejšie usadeniny sa dočisťovali 20 % roztokom mydlice lekárskej, ktorá sa nanášala len lokálne a hneď sa odsávala vatovým tampónom. Na uvoľňovanie nečistôt z povrchu sme pri tom použili len pinzetu a drevené špáradlo.



Obr. 13: Kožené čižmy – a) nález po vybratí z hrobu, b) sára pravej čižmy v dezinfekčnom zábale, c) sára ľavej čižmy po dehydratácii, d) vyrovnávanie

Po vyčistení sa prešlo na dehydratáciu kožených fragmentov etylalkoholom, postupným zvyšovaním jeho koncentrácie od 20 % do 96 %. Lieh sa na kožu nanášal štetcom v priebehu piatich dní (obr. 13c). Jednotlivé fragmenty sa počas mokrého čistenia a dehydratácie postupne vystierali. Na záver sa vyrovnali pod zaťaženým sklom, aby sa pri sušení nezvlnili a zachovali si tak pôvodný tvar (obr. 13d, 14a). Pred samotnou rekonštrukciou čižiem sme pristúpili k zmäkčeniu a aj k záverečnej úprave povrchu kože roztokom 25 % glycerínu s liehom.



Obr. 14: Kožené čižmy – a) sušenie ľavej podošvy, b-c) podošvy, vnútorná a spodná časť po rekonštrukcii, d-e) pravá a ľavá čižma po rekonštrukcii.

Vyvýšený opätok čižiem bol vyhotovený z javorového dreva (analýza Ing. J. Mihályiová). Na povrchu, t. j. z vnútornej strany čižmy, bol čiastočne prehnutý. Drevo prešlo len povrchovým mechanickým očistením a potom spevnením lakom Paraloid B72 zriedeným liehom.

Vyčistené a vyrovnané fragmenty kože sa začali rekonštruovať do pôvodnej podoby čižiem. Ako podklad sa vytvorila z polyetylénovej peny forma, na ktorú sa koža prikladala a upevňovala entomologickými špendlíkmi do pôvodných otvorov po šití (obr. 14d, 14e). Kožené časti sa na drevený opätok lepili dvojzložkovým epoxidovým lepidlom (obr. 14b, 14c). Podošvy nie sú pripevnené k forme.

3.8. Rakva

Prvotná vizuálna obhliadka ukázala, že rakva nie je z čistého dreva ale je zdobená kovovými klinčekmi a zvyškami textilu. Drevo (javor biely) bolo nesúdržné, na mnohých miestach ho držali pokope len kúsky textilu. Textil sa zachoval len fragmentárne na veku a čelných doskách. Prichytený bol o drevo jednoduchými medenými klinčekmi. Okrem nich sa na veku vyskytli zdobené medené klinčeky vytvárajúce nápisy a ornamenty (informácie o rozmeroch, nápisoch a výzdobe rakvy: Fottová/Smetanová /Bóna/Matejka 2016, 186).

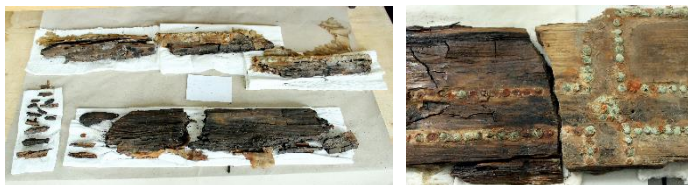
Priebeh konzervovania bol od začiatku komplikovaný. Všetky tri druhy materiálov boli značne zdegradované. Nález bol postupne zbavený od nečistôt a to hlavne od pieskov, korenkov, častíc malty a plesní. Na prvotné povrchové očistenie boli použité rôzne druhy štetcov s kratšou jemnou štetinou. Ďalším krokom bolo postupné zbavovanie sa vlhkosti nasiaknutej v drevnej hmote. K tomuto procesu sa použila vata buničitá, ktorá sa položila na povrch a spodok dreva. Aby nedochádzalo k výraznej deformácii počas vyschnutia, na drevo sme poukladali piesok v mikroténových vreckách, tak aby kopíroval povrch nálezov a zabraňoval ich skrúcaniu. Vatové zábaly sa priebežne menili. Tento proces voľného schnutia trval približne dva týždne.



Obr. 15: Zvyšky rakvy – a) fragmenty veka pred čistením, b) časť hornej a bočnej dosky veka po konzervovaní.

Keď bolo drevo z väčšej časti uschnuté, pristúpilo sa k jeho dočisťovaniu. Najskôr sa pracovalo s vnútornou stranou fragmentov. Tu sa drevo čistilo len suchou cestou. Potom sa vzhľadom na jeho nesúdržnosť impregnovalo Paraloidom B72. Až po tomto spevnení sa mohli vykonávať úkony na vonkajšej strane fragmentov, kde sa nachádzal textil a kov. Základom konzervátorského zásahu bolo opäť klasické mechanické čistenie suchou cestou. Textil bol výrazne zanesený pevnými vrstvami

nečistôt, ktoré nebolo možné suchým čistením dostatočne odstrániť. Preto sa na jeho dočistenie použil 96 % etylalkohol a štetce s rôznou dĺžkou štetín. Hlavičky medených klinčiekov boli pokryté koróznou vrstvou. Väčšina z nich bola veľmi krehká a akýkoľvek menší tlak spôsoboval ich deformáciu. Z tohto dôvodu sa čistili len štetcom s jemnou štetinou, destilovanou vodou a 96 % etylalkoholom.



Obr. 16: Zvyšky rakvy – a) vysušovanie fragmentov ,b) fragmenty veka: impregnovaná a neimpregnovaná časť

Aby sa zabránilo ďalšej degradácii a deštrukcii dreva, do drevnej hmoty sa aj z vonkajšej strany aplikovala impregnačná látka Paraloid B72 rozpustená v etylalkohole, pri zvyšovaní koncentrácie od 5 % po 45 % (obr. 16a). Impregnačný roztok bol na povrchu nanášaný štetcom a do drevnej hmoty aj hĺbkovou injektážou. Následne po konečnej impregnácii a uschnutí sa deštruované a nekompaktné celky dreva pozliepali dvojzložkovým epoxidovým lepidlom. Poskladané a zlepené časti sa skompletizovali do jedného celku, ktorý nám aspoň čiastočne odhalil nápis nachádzajúci sa stenách veka rakvy (obr. 15b). V súčasnosti je nález umiestnený v klimatizovanej miestnosti so stabilnou teplotou aj vlhkosťou.

4. Záver

Archeologické nálezy organickej povahy sú veľmi špecifickým materiálom v konzervátorskej vede. Už vo fáze odkrytia, t. j. v prostredí ich prirodzenej dlhodobej deponácie, je potrebné plánovať ďalšie kroky súvisiace s ich následnou manipuláciou; od vyzdvihnutia až po proces ich základnej stabilizácie a uskladnenia. Takmer pri všetkých archeologických predmetoch vyzdvihnutých zo zeme platí, že akonáhle dôjde k ich vybratiu z prostredia pôvodného uloženia, začína, resp. sa zrýchli postupná degradácia materiálu. Vplývajú na to mnohé faktory - materiál nálezu, stav zachovania, druh prostredia pôvodného deponovania, klíma pri výbere nálezu atď. Prezentovaný hrobový celok bol uložený v hrobke. Jej dno bolo osadené nižšie ako okolité základy kostola. Zrážková voda sa dostávala pod základy, a aj prostredníctvom čiastočného vymývania malty zo základov, do pôvodne dutého priestoru hrobky. Tým sa tu vytvoril výrazne vlhký priestor. K zachovaniu nálezovej situácie a čiastočnej stabilizácii vlhkosti zrejme výrazne pomohlo zrútenie klenby a zasutenie priestoru. Z toho dôvodu sa nálezy počas výskumu nachádzali v mierne vlhkom stave. Nevyhnutným krokom po odkrytí bolo zastaviť ich vysychýnanie.

Dosiahli sme to zabalením nálezov do potravinárskych fólií a čo najrýchlejším presunom do laboratória, kde boli nálezy umiestnené v laboratórnych mraziacich

boxoch alebo v chladiacom zariadení. Priame konzervátorské zásahy sa realizovali za priebežného makroskopického a mikroskopického sledovania stavu a reakcie materiálu na použité prípravky (laboratórna osvetľovacia lupa Luxowave, stereomikroskop Nikon SZM1270). Kovové prvky sa analyzovali röntgenovo-flourescenčnou /XRF/ metódou pomocou spektrometer NITON XL3t 980 GOLDD+. Konzervácia spočívala v očistení, stabilizovaní a následnom vhodnom uskladení jednotlivých súčastí hrobového celku. Chemické úpravy povrchov sa realizovali len na kožených materiáloch (čičmy, opasok), na niektorých kovových častiach odevu (gombíky, pracka) alebo zásahom do hmoty materiálu formou impregnácie (fragmenty drevenej rakvy, opätok čičmy). Tento archeologický hrobový materiál je pripravený na ďalšie odborné spracovanie (analýzy textilu, výšiviek, nášiviek, strihov, históriu módy) a prípadne reštaurovanie celkov.

Podakovanie

Príspevok vznikol s podporou grantu VEGA 02/0143/18 „Stredoveká dedina a jej zázemie“.

5. Literatúra

1. Fottová E., Smetanová, P. Bóna, M., Matejka, M. 2016. Výsledky archeologického a architektonického výskumu kostola sv. Martina v Hontianskej Vrbici, In Študijné zvesti AU SAV 60, 2016, 157 – 192.

Světelné dozimetry

Light Dosimeters

Michal Veselý^{1, 2}, Petr Dzik^{1, 2}, Markéta Kabelková¹, Petr Klusoň³

¹Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, vesely-m@fch.vut.cz

²Vysoké učení technické v Brně, CEITEC, Purkyňova 123, 612 00 Brno

³Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 1/135, 165 02 Praha 6-Suchbát

Abstrakt: Tenké chemické vrstvy, které vykazují na čase závislou a odpovídajícím způsobem kalibrovatelnou barevnou změnu, představují mimořádně efektivní nástroj pro jednoduché vizuální až intuitivní posouzení časové proměnné. Jde v podstatě o paměťový element, který kontinuální časovou osu s téměř libovolnou přesností převádí do kumulativní podoby, jež může být poté vyhodnocena a vnímána například jako dávka určitého typu záření, doba bezpečné expozice, doba expirace, mez světelné odolnosti nebo trvanlivosti atd. Podle povahy reakčního systému může docházet v průběhu měření expoziční dávky k odbarvení, zbarvení nebo změně barvy paměťového elementu. V případech tzv. běžných předmětových památek a archiválií by bylo užitečné znát jejich světelnou expoziční historii. Při obrovském množství stále se rozšiřujících sbírkových fondů je jasné, že monitorovací elementy musí být velmi levné a jednoduché, avšak postačí, aby byly jen přibližně přesné, vzhledem k typicky dlouhým dobám použití. Takovým jednoduchým a levným dozimetrem je tištěný paměťový element ColorClock Gallery (světelný dozimetr) pro monitorování osvětlení v galeriích a muzeích.

Klíčové slová: světlo, fotocitlivost, materiálový tisk, dozimetr

Abstract: Thin layers which exhibit adjustable time depending colour change, are very a simple and effective tool for visual judgment of time variable. It is a memory element which transfers the time axis to a cumulative one with any required precision and it can be employed for example as a measure for time of safe exposure, time of expiration, limit of light stability, etc. The reaction system can undergo a colour change, hue change or decolorization during the exposure dose measurement according to the nature of the reactive compounds forming the layer. It would be very useful to know the so called „light history“ of many objects of cultural heritage. Collections of light sensitive artefacts and objects of cultural heritage are growing significantly and the need for a big amount of cheap and disposable light dosimeter becomes apparent. Moreover, such light dosimeters need not to be very precise with respect to their long-term use. Our printed ColorClock Gallery (light dosimeter) is cheap and disposable memory element for the monitoring of exposure dose in museums and galleries.

Keywords: Light, lightfastness, sensitivity, material printing, dosimeter

1. Úvod

Historické předměty (staré rukopisy, staré tisky, grafiky, obrazy, fotografie, textilie atd.) vyžadují dodržování přísného světelného režimu. Jejich uskladnění, podmínky archivace, převozu, krátkodobého, případně dlouhodobého muzejního vystavení atd., jsou pevně vázány na znalost světelné expoziční historie.

Více než 95 % archivních a muzejních předmětů je uskladněno běžným způsobem, tedy zcela bez zařazení indikačních individuálních elementů pro monitorování světelné expoziční historie. Přesto i v případě tzv. běžných předmětových památek a archiválií by bylo užitečné, a to nejenom např. pro restaurátory, znát jejich světelnou expoziční historii. Při obrovském množství stále se rozšiřujících sbírkových fondů, např. z oblasti starých a starších tisků, je jasné, že jsou třeba monitorovací elementy, které musí být velmi levné, velmi jednoduché, avšak postačí, aby byly jen přibližně přesné, vzhledem k typicky dlouhé době použití. Navíc nesmějí vykazovat žádný negativní vliv na samotné historické předměty, a to ani za nepředvídatelných okolností, jakými jsou např. požár nebo povodeň. Sami musí být taktéž dostatečně stabilní, aby mohly svou funkci spolehlivě plnit dostatečně dlouho.

2. Chemické hodiny – světelný dozimetr

Dobře všichni známe z vlastní zkušenosti, že fotografie na světle ztrácejí původní odstín, stávají se světlejšími, jednoduše blednou. Plastové předměty kolem nás se také mění, mění se jejich odstín a světlost. Některé předměty však účinkem světla tmavnou. Pokud bychom byli schopni najít vztah mezi dávkou světla (osvitem) a barevnou změnou předmětů nebo barevných vrstev, získali bychom tzv. chemické hodiny. Je třeba zdůraznit, že taková barevná změna způsobená v materiálu účinkem světla, je výsledkem fotochemické reakce a nezávisí a intenzitě světla nebo na době působení světla, ale výhradně na jejich součinu, tedy dávce světla (osvitu).

Tenké chemické vrstvy, které vykazují na dávce světla závislou a odpovídajícím způsobem kalibrovatelnou barevnou změnu, představují mimořádně efektivní nástroj pro jednoduché vizuální až intuitivní posouzení osvitu.

V podstatě existuje nepřeberné množství molekul, které mohou podléhat fotochemickým změnám, jejichž výsledkem bude změna barvy v závislosti na dávce světla. Je možné uvést následující principy:

- fotochemická reakce barviva, degradace barviva, tvorba bezbarvých produktů,
- fotochemická reakce generující reaktivní meziproducty způsobující barevnou změnu přítomných barviv,
- fotokatalytická degradace barviva, vedoucí k bezbarevným produktům,
- fotokatalytická redukce bez přístupu kyslíku, vedoucí k bezbarevným produktům,
- fotochemická reakce vedoucí k barevnému produktu – kypová barviva,
- fotokatalytická reakce vedoucí k bezbarvým produktům s fluorescenční emisí,
- fotochromismus některých barviv.

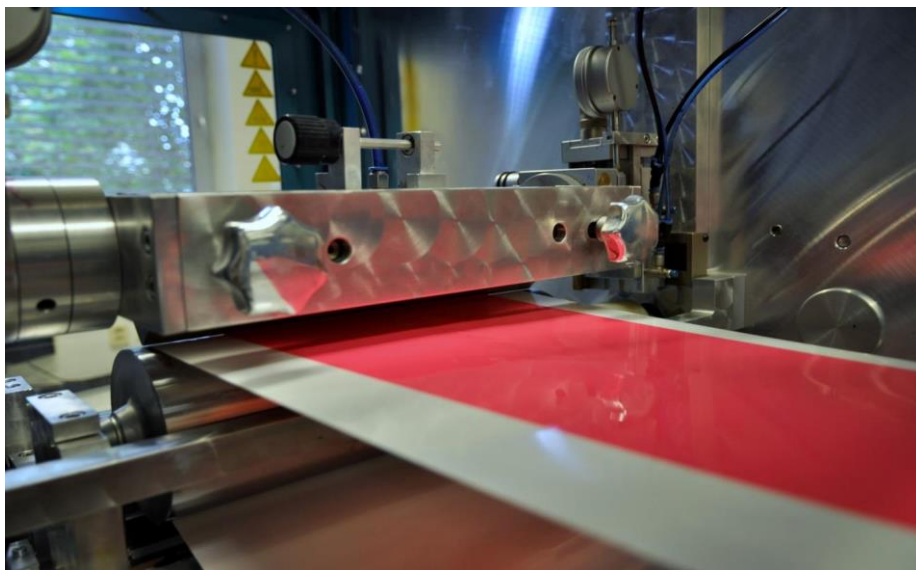
V muzeích a galeriích nepřichází do úvahy průnik ultrafialového záření, a proto tenké chemické vrstvy tvořící monitorovací element (světelný dozimetr) musí být

citlivé jen na viditelné světlo. Vrstva je tvořena nosným polymerem, vhodným barvivem, aktivátorem, kalibračním čidlem a rozpouštědlovým systémem. Z těchto komponent by měla být vytvořena tenká vrstva, v suchém stavu v tloušťce 30 až 60 μm .

Barevná změna světelného dozimetru musí být nevratná a nesmí záviset na intenzitě světla, ale pouze na jeho dávce! Proto součástí přípravy dozimetrů je jejich testování při intenzitě osvětlení 5000 lx, 500 lx a 50 lx.

Efektivním postupem nanášení takových vrstev se jeví tiskové nebo ovrstvovací postupy. A to proto, že tyto techniky se vyznačují vysokou reprodukovatelností, možností sotisku více vrstev, vysokou produktivitou, vysokou přesností, snadným škálováním do výrobních měřítek, malou spotřebou drahých funkčních kapalin a tvorbou vrstev s tloušťkou od 10 nm do 100 μm při opakovaném tisku.

Takto byly připraveny dozimetry pro monitorování dávky viditelného světla, použitelné v galeriích a muzeích – tiskem na roll-to-roll stroji s slot-die nanášecím systémem (obr. 1).



Obr. 1: Tisk dozimetrů na roll-to-roll stroji.

Nejdůležitější fází výroby dozimetrů je jejich kalibrace. Pomocí přísad (aktivátorů) lze nastavit velikost barevné změny na požadovanou dávku světla. Připomeňme si, že tzv. chemické působení světla, to je množství fotochemicky vytvořeného produktu nebo zaniklé látky, je úměrné celkovému množství absorbovaného světla (součinu intenzity a času působení světla), a to znamená úměrné celkové absorbované energii záření. A tady se objevuje velký problém. Lidské oko není citlivé na světlo různých vlnových délek. Na modré světlo je citlivé podstatně méně než na zelené a na červené světlo opět méně než na zelené. Tuto závislost citlivosti oka na vlnové délce

světla vystihuje tzv. fotopická křivka. To znamená, že určité záření v daném rozsahu vlnových délek popíšeme intenzitou ozáření

$$E_e = \int_{\lambda} E_e^{\lambda} d\lambda \quad [\text{W.m}^{-2}] \quad (1)$$

kde E_e je ozáření a E_e^{λ} je spektrální ozáření v $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$, ale v oku způsobí odezvu nazývanou osvětlením, které je svázáno s fotopickou funkcí a spektrálním ozářením podle vztahu

$$E = \int_{\lambda} K_m V_{\lambda} E_e^{\lambda} d\lambda \quad [\text{lm.m}^{-2} = \text{lx}] \quad (2)$$

kde $K_v = K_m \cdot V_{\lambda}$ je spektrální světelná účinnost záření ($K_m = 683 \text{ lm.W}^{-1}$) a V_{λ} je normalizovaná hodnota fotopické křivky, tedy celková relativní spektrální citlivost oka.

Pro časově proměnné ozáření dostaneme dávku záření

$$H_e = \int_{\lambda} E_e^{\lambda} dt \quad [\text{J.m}^{-2}] \quad (3)$$

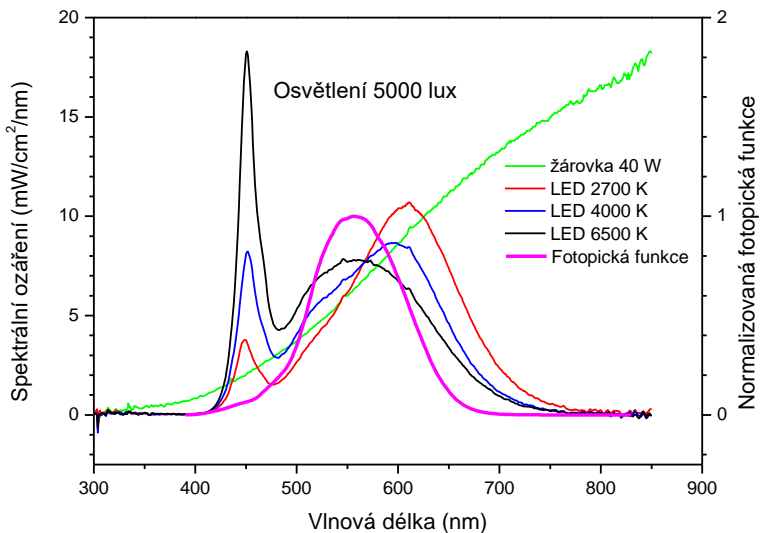
a pro časově proměnné osvětlení

$$H = \int_{\lambda} E dt \quad [\text{lx.s, lx.h, klx.h}] \quad (4)$$

dostaneme dávku světla, tedy osvit (dlouhodobě často nesprávně označovaný jako expozice). Z toho vyplývá, že sice měříme intenzitu osvětlení v luxech, hodnotíme podle této veličiny náš světelný vjem a úroveň osvětlení objektů, ale fotochemické změny v materiálech, ale i v dozimetrech jsou závislé jen a jen na absorbované energii, tedy na dávce záření. Tento rozpor by nebyl na závadu, protože pro jednoduchost vyjadřování intenzity osvětlení v luxech, dávku světla vyjádříme v lx.h a nedopustíme se velké chyby, pokud osvětlujeme klasickou žárovkou.

Zcela jiná situace nastane při použití jiných osvětlovacích zdrojů, například dnes tak oblíbených LED zdrojů. LED zdroje bílého světla se vyrábějí s čipem vyzařujícím modré světlo, jehož část je převáděna luminoforem na žluté světlo. Dohromady tedy poskytne bílé světlo. Zda bude LED zdroj vyzařovat teple bílé světlo (teplota chromatičnosti 2700 K) nebo studené bílé světlo (6500 K) je určeno poměrem modré a žluté emise. Modré světlo s maximem emise při 450 nm je schopné iniciovat fotochemické degradační reakce, a je proto pro archiválie nebezpečné. Porovnáním spektra klasické žárovky, LED zdroje 2700 K a LED zdroje 6500 K při stejné intenzitě osvětlení (5000 lx) na obrázku 2 vidíme, že intenzivní pás s maximem při 450 nm měřící přístroje pro intenzitu osvětlení (luxmetry) „nevidí“, protože odezva přístroje je násobena příslušnou hodnotou fotopické křivky (rovnice (2)), která v této oblasti je velmi malá, protože lidské oko je na světlo těchto vlnových délek jen minimálně citlivé. Výsledkem je, že luxmetrem naměříme hodnotu stejnou jako pro žárovku, ale energetický obsah záření bude větší.

Na obrázku 2 jsou emisní spektra různých zdrojů, měřená ze vzdálenosti, kde poskytují stejné osvětlení 5000 lx. Je vidět, že spektra jsou odlišná a celková intenzita záření je daná integrálem křivky spektrální intenzity ozáření, resp. plochou pod danou křivkou.



Obr. 2: Spektrální ozáření světelných zdrojů při stejné hodnotě osvětlení 5000 lx.



Obr. 4: Balení dozimetrů a etalon.

3. Závěr

Co z toho vyplývá? Měli bychom se vyhnout používání LED zdrojů studeného světla (6500 K) a používat výhradně LED s teplotou chromatičnosti 2700 K, tedy zdroje teple bílého světla, které mají poměrně malou modrou emisi a jejich vyzařovaná energie nebude významně větší než energie klasické žárovky.

Kalibrace našich dozimetrů musí vycházet ze stejného principu – být citlivé na světlo klasické žárovky a LED zdrojů s velmi malou modrou emisí, tedy s teplotou chromatičnosti 2700 K. Za těchto předpokladů je možné vyjadřovat i nadále dávku světla lx.h, místo přesného vyjádření radiometrickou veličinou dávkou ozáření v $J.m^{-2}$.

Poděkování

Děkujeme Ministerstvu mládeže a tělovýchovy České republiky za podporu projektem COST LTC 17081.

3. Literatura

1. Mills A., Grosshans P.: Analyst 134, 845 (2009).
2. O'Rourke Ch., Mills A.: J. Photochem. Photobiol. A 216, 261 (2010).
3. Mills A., Wells N.: Chem. Commun. 51, 4161 (2015).
4. Dupont A. L., Cucci C., Loisel C., Bacci M., Lavedrine B.: Stud. Conservat. 53, 49 (2008).
5. Bacci M., Cucci C., Dupont A. L., Lavedrine B., Picollo M., Porcinai S.: Environ. Sci. Technol. 37, 5687 (2003).
6. Veselý, M. a kol.: Plošný tenkovrstvý element k vizuální indikaci expoziční dávky kalibrovatelnou fotochemicky indukovanou barevnou změnou. CZ 28103 U, užitečný vzor. (2015)

Prípadová štúdia poškodenia drevených plastiek v exteriéri

A Study of Deterioration of Wooden Sculptures in Exterior

Zuzana Vidholdová, Gabriela Slabejová, Mária Merkušová

Drevárska fakulta, Technická univerzita Zvolen, Masarykova 24, SK-960 53 Zvolen,
zuzana.vidholdova@tuzvo.sk, slabejova@tuzvo.sk

Abstrakt: Práca slovenského umeleckého rezbára Mgr. Juraja Mertyša st. je predovšetkým zameraná na drevené plastiky, ktoré sú najčastejšie umiestnené v exteriérovej expozícii. Hodnotenie súčasného stavu drevených plastiek po ich niekoľkoročnej expozícii v exteriéri vychádza z analýzy použitej materiállovej skladby – t.j. použitej dreveniny a jej vlastností, typu aplikovanej náterovej látky na povrchovú úpravu dreva a podmienok expozície. Z jeho diel, ktoré boli umiestnené vo vonkajšej expozícii v parku v Dunajskej Lužnej sa konkrétne hodnotili: socha Abbé Pierre (expozícia od roku 2007), súsošie Dlhý, Široký a Bystrozraký (od roku 2004) a plastika Archanjel Gabriel (od roku 2002). Táto prípadová štúdia poukázala na skutočnosť, že nevhodný výber náterovej látky na povrchovú úpravu plastiek exponovaných do exteriéru viedol k výraznému znehodnoteniu aj samotného dreva.

Kľúčové slová: poškodenie dreva, náterové latky, exteriér

Abstract: The artwork of a Slovak woodcarver Juraj Mertyš is primarily focused on wooden sculptures which were most often deposited in the outdoors. The assessment of the current state of the selected wooden sculptures after their many years exposure in the exterior were based on the analysis of the material used – the used wood species and their properties and the type of applied paint and exposure conditions, and these factors are further analysed. His artworks, which were placed in the outdoor exposition in the park in Dunajská Lužná, were specifically assessed: the statue of Abbe Pierre (since year 2007), a Long, Stout and Sharp-eyes (since 2004) and the Archangel Gabriel (since 2002). This case study revealed that the unsuitable choice of paint for finishing wooden sculptures exposed to the outdoors led to the significant deterioration of the wood itself.

Keywords: wood deterioration, paints, exterior

1. Úvod

Podmienky expozície, druh použitého dreva a kvalita náterovej látky podmieňujú životnosť povrchovej úpravy, ktorá následne vedie k zvýšeniu životnosti samotných

umeleckých diel ako sú sochy, plastiky a rôzne drobné artefakty vytvorené z dreva. Dôležité je uvedomiť si, že drevo je prírodný materiál, ktorý účinkom poveternostných vplyvov vo vonkajšej expozícii, a to hlavne vplyvom vody a priamym slnečným žiarením sivie a zväčšujú sa nerovnosti na jeho povrchu. Súčasne dochádza ku vzniku trhlín a tvarovým zmenám dreva, ktoré sú dôsledkom zmien relatívnej vlhkosti a teploty vzduchu v jeho okolí. Súčasne v exteriéri pôsobia na drevo ako aj na náterový systém aplikovaný na drevo rôzne mechanické vplyvy, napr. účinok krúpov alebo živočíchov, ako aj vplyvom rozmerových zmien v samotnom dreve, kedy dochádza aj k mechanickému namáhaniu náterového filmu. Vo vonkajšej expozícii môže dochádzať k výraznejšiemu pôsobeniu biologických činiteľov (drevokazný hmyz, drevokazné huby, plesne a machy) a k pôsobeniu kyslých dažďov a iných nečistôt prítomných vo vzduchu. Tieto vplyvy vedú k nežiaducim estetickým a kvalitatívnym zmenám drevených umeleckých diel a postupom času vedú k ich celkovému znehodnoteniu. Na ochranu dreva proti vode a proti priamemu slnečnému žiareniu sa odporúča jeho zastrešenie. Zakrytie dreva musí však umožniť voľné prúdenie vzduchu v jeho okolí. Ak nie je možné chrániť drevo proti priamemu pôsobeniu atmosférických činiteľov zastrešením, príde do úvahy jeho napustenie kombinovanými ochrannými prostriedkami s dôrazom na ich vodoodpudivé vlastnosti. Sprievodnými vlastnosťami ochranných prostriedkov určených na drevo v exteriéri musí byť fungicídny, insekticídny a podľa konkrétnych požiadaviek aj farbotvorný účinok. Ochrana proti tvarovým zmenám a trhlinám záleží predovšetkým na napustení vodoodpudivými chemickými ochrannými prostriedkami. V súčasnosti je na trhu dostupné veľké množstvo náterových látok pre povrchovú úpravu dreva, ktoré sú špeciálne výrobcami odporúčané na umelecké diela umiestnené či v interiéri alebo v exteriéri. Správny výber náterovej látky vedie súčasne k zvýšeniu životnosti povrchovej úpravy a umeleckých diel samotných.

Prvé kritérium výberu náterovej látky je najčastejšie založené na požiadavke na fi-nálny vzhľad umeleckého diela. Ak má povrchová úprava prekryť drevo, v takom prípade sa odporúčajú krycie (pigmentované) náterové látky. Ak sa má zachovať prirodzená farba dreva a súčasne sa má priznať textúra dreva, odporúčajú sa voliť transparentné náterové látky. Je známe, že transparentné náterové látky bez pigmentov vytvárajú na povrchu dreva menej odolný náter proti poveternostným vplyvom a UV žiareniu. Napokon v prípade, že sa má zachovať textúra dreva, ale farba dreva sa môže zmeniť, odporúčajú sa použiť lazúry. Lazúry sú transparentné náterové látky na drevo s mikro-časticami pigmentu, ktorý dodáva drevu sfarbenie, ale hlavne zvyšuje odolnosť náteru voči poveternostným činiteľom v exteriéri. Lazúry sa rozdeľujú podľa hrúbky náterového filmu na hrubovrstvé, strednevrstvé a tenkovrstvé. Tenkovrstvé lazúry sú určené na povrchové úpravy dreva, ktoré je trvalo vystavené poveternostným vplyvom bez zastrešenia (lavičky, oplotenia, balkóny a podobne). Hrubovrstvé lazúry sú určené na drevené výrobky, ktoré sú zastrešené alebo na rozmerovo stabilné výrobky (okná, dvere a podobne).

V druhom kroku výberu sa kladie dôraz na druh náterovej látky. Treba zohľadniť filmotvornú zložku náterovej látky, ktorá určuje základné vlastnosti náterového filmu. Pri náterových látkach vhodných do exteriéru zohľadňujeme odolnosť proti UV žiareniu, vodoodpudivé vlastnosti (stabilita voči vode, dažďu, snehu), ale aj tvrdosť,

elasticitu a životnosť povrchovej úpravy. Predpokladaná životnosť a doporučené intervaly pre renováciu povrchovej úpravy na dreve vychádzajú z viacerých faktorov a vplyvov pôsobiacich v konkrétnych expozíciách a sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1: Predpokladaná životnosť náterových látok (Dusil 2009).

TYP NÁTERU		Lazúrovací náter		Krycí náter	
DRUH DREVA		ihličnaté	listnaté	ihličnaté	listnaté
Pôsobenie poveternosti	Farebný odtieň				
Nepriame	bez obmedzenia	6 a viac rokov	6 a viac rokov	6 a viac rokov	6 a viac rokov
Priame - normálne	svetlý	NEVHODNÝ		5 rokov	6 rokov
	stredný	3 roky	4 roky	5 rokov	6 rokov
	tmavý	3 roky	4 roky	5 rokov	6 rokov
Priame - extrémne	svetlý	NEVHODNÝ		5 rokov	6 rokov
	stredný	2 roky	3 roky	4 roky	5 rokov
	tmavý	2 roky	3 roky	4 roky	5 rokov

Nezanedbateľným faktorom je aj ekologický charakter náterovej látky. V tomto prípade je vhodné porovnať vlastnosti náterových látok na báze polárnych a nepolárnych rozpúšťadiel s ekologickými vodou riediteľnými náterovými látkami. Na základe tejto analýzy výhod a nevýhod sa môžeme rozhodnúť pre optimálnu povrchovú úpravu a predpokladať životnosť aplikovanej povrchovej úpravy na drevo.

V práci sa zaoberáme analýzou povrchovej úpravy vybraných plastík rezbára Mgr. Juraja Mertuša, ktorý sa narodil 6. apríla 1963, pochádza z Gočova (okres Rožňava) a v žije v Dunajskej Lužnej. Už počas štúdií na Strednej umelecko-priemyselnej škole v Košiciach (odbor fotografia) a na Filozofickej fakulte Univerzity Komenského (odbor etnografia) sa venoval umeleckému rezbárstvu. Svojou rezbárskou tvorbou sa hlavne zameriaval na deti a práve preto jeho plastiky odkazujú na bohaté dedičstvo ľudových rozprávok (plastiky reprezentujúce postavy z rozprávok: o Jankovi Hraškovi – obr. 1 až 3, O zlatej rybke, Ako išlo vajce na vandrovku, O Dlhom, Širokom a Bystrozrakom, Guliverove príbehy a iné). Ďalej v jeho tvorbe dominujú sakrálné témy. Vo svojej tvorbe rád vyobrazuje životy svätcov (Madona – obr. 7, sv. Bartolomej, sv. František z Assisi, sv. Beňadik a sv. Ján Pavol II a iné), anjelov – obr. 5 a 6 ako aj motívy udalostí posledných chvíľ života Ježiša Krista počas krížovej cesty a jeho ukrižovania na Golgote – obr. 4 a 8. V bratislavskom Dóme sv. Martina je jeho drevorezba s motívom patriarchu sv. Jána Almužníka, ktorého telesné pozostatky sú uchovávané v tejto katedrále. Známe sú jeho voľne stojace monumentálne plastiky (Abbe Piere – obr. 10 a Babylonská veža). Venuje sa aj úžitkovej tvorbe (Zrkadlo ala secesia, Lavička mačka a myš, Lavička sv. František, Lavička pocta Banskej Štiavnici a iné).

2. Analýza drevených plastík



Obr.1: Vodník
Melancholik



Obr. 2: Rodičia
Janka Hraška



Obr. 3: Janko
Hraško čaká na svoje
narodenie



Obr. 4: Ukrižovaný
Ježiš



Obr. 5: Archanjel
Gabriel



Obr. 6: Michal
archanjel



Obr. 7: Slovenská
madona



Obr. 8: Veronika



Obr. 9: Malá nočná hudba



Obr. 10: Abbé Pierre



Obr. 11: Poškodenie sochy
Široký



Obr. 12: Dlhý



Obr. 13: Široký



Obr. 14: Bystrozraký

Druh a kvalita použitého dreva

Druh dreveniny a kvalita dreva je pre výrobu umeleckých diel dôležitá. Najčastejšími drevinami z ktorých rezbár tvorí sochy, plastiky a drevorezby sú lipa, topoľ, jaseň, jelša, brest, ale aj dub a agát. Z ovocných drevenín používa orech, čerešňu, hrušku a marhuľu. Tieto druhy drevenín si autor vyberá pre ich zaujímavú farbu a textúru. V tab. 2 sú uvedené dreveniny, ktoré autor použil na niektoré plastiky a sochy.

Lipa je najpoužívanejším rezbárskym materiálom. Je to mäkké, poddajné drevo bez výrazných ročných kruhov belavo žltej farby, mierne hodvábne sa lesknúce. Je mimoriadne vhodné na výrobu sôch a drevorezieb v rôznych veľkostiach. Ľahko sa lepí, morí a sústruží. Lipové drevo je ľahké.

Topoľ je naša najdostupnejšia drevena. Stromy topoľov rýchlo rastú. Je to drevena vhodná na veľké sochy a monumentálne plastiky. Farba jadra je vzhľadom na množstvo druhov a kultivarov značne variabilná, od bledohnedej až po červenohnedú farbu. Jeho drevo sa veľmi dobre rezbársky opracováva v surovom stave, ale ťažšie v suchom stave. Príčinou ťažšieho opracovania je vysoký obsah vápenatých minerálnych solí, ktoré po vysušení kryštalizujú v drevenej hmote. Avšak opracované plochy sú pre nepravidelný priebeh vlákien málo hladké až plstnaté. Drevo je mäkké, veľmi ľahké až ľahké.

Jaseň má širokú svetlo žltú beľ a šedohnedé jadro. Je cenený pre svalovitú, očkovitú a vlnitú kresbu. patrí medzi naše najflexibilnejšie druhy dreva. Zároveň je tvrdé, pevné, veľmi pružné, dobre štiepatel'né, povrch je ľahko opracovateľný a ľahko sa leští. Drevo je stredne ťažké. Ťažko sa vyrezáva, zle sa morí a pri vysušaní praská.

Jelša je drevena bez farebne odlíšeného jadra. Drevo po zoŕatí stromu má slabo načervenalú farbu, ktorá sa rýchlo mení na oranžovú. Drevo nie je príliš kvalitné, je mäkké, ľahké a málo pružné. Dobré sa ale obrába, štiepa, lepí, vzdoruje vlhkosti, je ľahké a málo pracuje.

Brest je drevena s hnedou až tmavohnedou farbou jadrového dreva s farebnými tmavohnedými alebo zelenkavými zábehmi. Brestové drevo je veľmi dekoratívne. Drevo je tvrdé až stredne ťažké, ale je krehké, menej trvanlivé, zle sa štiepa, problém spôsobuje najmä územková časť kmeňa, ktorá má často dokrútenú svalovitosť.

Dub je tvrdou dreveninou. Sochy a plastiky z dubu pôsobia impozantne, sú veľmi trvanlivé. Dub dobre odoláva poveternostným podmienkam a hlavne zmene vlhkosti. Vplyvom zmien vlhkosti stredne napučia a zosychá, pri sušení ľahko praská. Drevo duba je ťažké, pružné, povrch sa dobre opracováva a morí. Práca s dubom nie je až tak náročná ako sa všeobecne tvrdí. Ťažšie sa pracuje napríklad so slivkou alebo hrabom.

Agát je veľmi trvanlivou dreveninou so žltozelenohnedým jadrom. Drevo je lesklé, veľmi tvrdé a veľmi ťažké.

Orech je tvrdou dreveninou. Má široké letokruhy a šedohnedú farbu. Jadro je výrazne pruhované. Drevo orecha sa veľmi dobre leští, prijíma moridlá a impregnácie. Pri zmene vlhkosti značne napučia a zosychá. Pri vysušaní aj silne praská. Je dobre štiepatel'ný, pružný a tvrdý. Orechové drevo nie je bez povrchovej úpravy vhodné na vonkajšie použitie, lebo vplyvom poveternosti stráca svoju výnimočnú farbu.

Čerešňa je krásna drevena s jemne výraznými letokruhmi a pruhovitou farebnosťou červenohnedej až bledohnedej farby. Farbu má hnedožltú s mierne červenkastým

odtieňom a drevo je slabo lesklé. Drevo čerešne sa veľmi dobre leští, sústruží a morí.

Hruška patrí medzi najzaujímavejšie a najvyhľadávanejšie ovocné dreviny. Má tvrdé drevo s nevýraznou textúrou avšak veľmi peknou farbou a krásnym povrchom bez lesku. Je to drevo mimoriadne vhodné na miniatúrne rezby, pretože jemné detaily nenarušujú výrazné ročné kruhy. Drevo sa veľmi dobre leští, morí, sústruží a je tvarovo stále. Hruškou sa po namorení imituje eben. Drevo hrušky je husté, málo rozmerovo pracuje a pri vysychaní sa neláme. Je vhodné na výrobu predmetov, pri ktorých sa vyžaduje rozmerová presnosť a tvarová stálosť. Je však menej trvanlivé.

Slivky a marhule majú širšiu šedú bel' a šedohnedé až červenohnedé jadro s miernym leskom. Drevo je dosť husté, tvrdé, húževnaté a náročnejšie na sušenie, pretože má tendenciu praskať a krútiť sa. Dobre vysušené slivkové drevo je odolné voči drevokaznému hmyzu.

Tab. 2: Vybrané drevené plastiky s prehľadom použitej dreviny a náterovej látky na povrchovú úpravu.

Názov plastiky	Rok začiatku expozície	Použitá drevina	Použitá náterová látka na povrchovú úpravu dreva
Vodník Melancholik (obr. 1)	2005	lipa	Xyladecor Xylamon, Xyladecor Oversol 2v1
Rodičia Janka Hraška (obr. 2)	1998	topoľ	Xyladecor Xylamon, Xyladecor Oversol 2v1
Janko Hraško čakajúci na svoje narodenie (obr. 3)	2006	hruška	Tikkurila ValttiBase+ ValttiColor
Ukrižovaný Ježiš (obr. 4)	2014	tis	Tikkurila ValttiBase+ ValttiColor
Archanjel Gabriel (obr. 5)	2002	javor	Bori UV extra, Bori UV Protection, RENOVÁCIA: Tikkurila ValttiColor Extra
Michal archanjel (obr. 6)	2010	jelša	XyladecorClassic HP
Slovenská madona (Obr. 7)	2015	čerešňa	Tikkurila ValttiBase+
Veronika (Obr. 8)	2010	hruška	Xyladecor Xylamon
Malá nočná hudba (Obr. 9)	2012	dub	Bori laková lazúra UV Protection
Abbé Pierre (obr. 10)	2007	topoľ	Xyladecor Oversol 2v1
Dlhý, Široký a Bystrozraký (obr. 11, 12, 13, 14)	2004	topoľ	Xyladecor Oversol 2v1

Zaujímavosťou rezbára je skutočnosť, že rád spracováva drevo, ktoré je nejakým spôsobom poškodené. Najčastejšie si vyberá drevo poškodené mechanicky alebo strom zlomený počas rastu, drevo napadnuté hnilobou a drevokazným hmyzom. Pri tvorbe z takéhoto materiálu je veľmi dôležité zamerať sa na odstránenie dezintegrovaných častí, napadnutých hnilobou, chorobami alebo škodcami. Po ich

odstránení drevo získava primárny tvar, v ktorom je možné objaviť skrytý tvar budúceho motívu.

Typ povrchovej úpravy dreva, podmienky expozície a renovácie náteru

V tab. 3 sú uvedené a charakterizované náterové látky, ktoré používa autor na povrchovú úpravu drevených plastík.

Tab. 3: Charakteristiky použitých náterových látok na drevo.

Náterová látka na drevo a jej charakteristika	Vlastnosti náterovej látky na drevo
Xyladecor Oversol 2v1 <ul style="list-style-type: none"> • hrubovrstvová lazúra na rozpúšťadlovej báze 	Chráni a dekoruje, je určený pre vonkajšie drevené plochy ako okná, dvere, balkóny, pergoly a iné povrchy. Chráni pred mrazom, UV žiarením a nepriazňou počasia.
Xyladecor Clasic HP <ul style="list-style-type: none"> • tenkovrstvá lazúra na báze syntetickej alkydovej živice 	Hlboká penetrácia, nepraská a neodlupuje sa. Určený na vonkajšie použitie a poskytuje kompletnú ochranu pred nepriazňou počasia.
Xyladecor Xylamon <ul style="list-style-type: none"> • konzervačný kvapalný prípravok na báze rozpúšťadiel 	Hlboká penetrácia, prostriedok na hubenie črvotočov a drevokazného hmyzu. Nie je určený pre použitie na drevo v priamom styku s pôdou a vodou.
Xyladecor UV + <ul style="list-style-type: none"> • bezfarebný lak/ lazúra na báze rozpúšťadiel 	Nepraská a neodlupuje sa, zvyrazňuje štruktúru dreva a dlhodobo chráni pred nepriaznivým počasím a UV žiarením, obsahuje dvojitý absorpčný UV systém.
Tikkurila Valtti Base + <ul style="list-style-type: none"> • základný ochranný olej/ impregnačný olej 	Chráni pred nepriaznivým vplyvom vlhkosti, UV žiarenia, húb, modrania a hniloby. Vhodný do exteriéru na okná, dvere, prístrešky, oplotenia, balkóny a iné.
Tikkurila Valtti Color <ul style="list-style-type: none"> • tenkovrstvá olejová lazúra 	Vhodný na guľatinu, rezané a hobľované drevené plochy, dosky a pod. Vhodný na impregnované drevo. Odporúča sa na obvodové steny a ploty, neošetrené a už namorené povrchy.
Tikkurila Valtti Color Extra <ul style="list-style-type: none"> • hrubovrstvá lazúra 	Konečná úprava dreva v exteriéri, zvyšuje prirodzenú krásu dreva, má dobrú vode odpudivosť, flexibilitu, odolnosť a ochranu pred účinkami vlhkosti a UV žiarením.
Bori laková lazúra UV Protection <ul style="list-style-type: none"> • alkydový lak / lazúra s mikro pigmentami 	Vhodný na konečnú ochranu a dekoráciu dreva do interiéru aj exteriéru na: okná, dvere, rolety, okenice, drevenice, záhradné domčeky. Je odolný voči vode, chráni drevo pred vonkajšími vplyvmi a dodáva rozmerovú stabilitu.
Bori lak lazúra UV extra <ul style="list-style-type: none"> • alkydový lak/ lazúra s prídavkom voskov a so špeciálnymi UV aditívami 	Na bezfarebnú ochranu a dekoráciu dreva do interiéru aj exteriéru na: okná, dvere, rolety, okenice, drevenice, záhradné domčeky. Chráni pred vplyvom slnka, šedivením a vodou. Dodáva rozmerovú stálosť a elasticitu.

Na analýzu povrchovej úpravy boli vybrané tri plastiky. Prvá plastika, ktorá bola vizuálne hodnotená, je socha Abbé Pierre (obr. 10). Vyhotovená bola z topoľového dreva a umiestnená je v exteriéri bez zastrešenia, v parku v Dunajskej Lužnej od roku 2007. Plastika bola povrchovo upravená náterovou látkou Xyladecor Oversol 2v1. Posledná renovácia povrchovej úpravy bola vykonaná tou istou náterovou látkou v roku 2014. Na plastike sú zreteľné trhliny a zosivenie povrchov v dôsledku nefunkčnej povrchovej úpravy dreva.

Druhou analyzovanou plastikou bolo súsošie Dlhý, Široký a Bystrozraký (obr. 11 – 14). Rovnako ako aj prvá plastika, je vyhotovená z topoľového dreva a umiestnená v parku v Dunajskej Lužnej od roku 2004. Povrchovo upravená bola tiež náterovou látkou Xyladecor Oversol 2v1. Počas 14 rokov expozície bola vykonaná dvakrát renovácia povrchovej úpravy tou istou náterovou látkou. Na plastike sú zreteľné trhliny a zosivenie povrchov v dôsledku nefunkčnej povrchovej úpravy dreva. Súčasne na jednotlivých sochách Dlhý a Bystrozraký bol zistený výskyt ešte nerozvinutých plodníc drevokaznej huby ako aj poškodenie dreva hnedou hnilobou. Na soche Široký boli zistené larválne požerky s husto vyplnenou drvinou, pravdepodobne od fuzáča.

Tretia analyzovaná plastika je Archanjel Gabriel (obr. 5). Na túto plastiku rezbár použil javorové drevo. Plastika je umiestnená od roku 2002 na rovnakom mieste, ako prvé dve plastiky. Na jej povrchovú úpravu boli použité nasledovné náterové látky: Bori UV extra a Bori UV Protection. V súčasnosti je plastika umiestnená na betónovom podstavci, aby sa zabránilo styku dreva s pôdou. Do roku 2014 bola povrchová úprava niekoľkokrát renovovaná pôvodnými náterovými látkami, v roku 2014 autor použil na jej renováciu náterovú látku Tikkurila Valtti Color Extra. Povrch dreva zosivel a len na malých plochách je pozorovateľný pôvodný odtieň povrchovej úpravy. Celkove je plastika v dobrom stave, ale na renováciu povrchovej úpravy by sa mala používať tenkovrstvá lazúra, nie hrubovrstvá.

3. Diskusia

Životnosť plastík inštalovaných v exteriéri si vieme predĺžiť v prvom rade vhodným výberom dreva (Dubovský a kol. 1998). Pri výbere drevín vhodných pre umelecké diela je okrem ich dobrých vlastností na opracovanie dôležité poznať aj ich stabilitu pri zmene vlhkosti a ich vlastnú prirodzenú trvanlivosť. Rôzne druhy dreva majú odlišné zastúpenie chemických zložiek, ktoré zabezpečujú ich väčšiu trvanlivosť v exteriéri. Medzi trvanlivé patrí agátové a dubové drevo, naopak ku netrvanlivým drevinám patria lipa, topoľ, jaseň, jelša, brest a iné dreviny (STN EN 350-2). Prvým indikátorom nežiaducich fotochemických zmien v dreve vplyvom poveternostných činiteľov je zmena farby (Kerber a kol. 2016).

Druhý faktor, ktorý významne ovplyvňuje starnutie dreva v exteriéri, je konštrukčné opracovanie výrobku. V prípade plastík by mal mať rezbár na pamäti, že nie je vhodné na plastike vytvoriť vodorovnú plochu, na ktorej by sa dokázala udržať zrážková voda a sneh. Takáto plocha je rizikovým miestom pre možné vnikanie vody do dreva cez jeho narušenú povrchovú úpravu a spôsobiť jeho následnú degradáciu. V prípade nutnosti vodorovnej plochy je potrebné ju vyhotoviť minimálne pod 15° uhlom, aby mohla voda odtiecť. Pri inštalovaní drevených plastík v exteriéri by sme mali používať esteticky vhodné betónové alebo kamenné podstavce, ktoré zabránia

styku dreva s pôdou a zabezpečia ochranu pred odstrekujúcou vodou. Ak dodržíme všetky tieto odporúčania, významne predĺžime životnosť drevenej plastiky.

Povrchová úprava je finálne dokončenie drevenej plastiky, ktoré zhodnotí jej estetickú funkciu a dodá ochrannú funkciu. Drevo, ktoré je umiestnené v exteriéri je vystavované abiotickým aj biologickým činiteľom. Abiotické činitele spôsobujú zmenu farby a drsnosti na povrchu dreva (Vidholdová a kol. 2017; Kerber a kol. 2016; Oberhofnerová – Pánek 2016; Sandak a kol. 2015; Evans 2012; Evans a kol. 1996). Najlepšiu ochranu proti biologickým činiteľom nám dávajú impregnačné a napúšťacie prostriedky s obsahom biocidov. V prípade drevených plastík je vhodné použiť systém povrchovej úpravy, a teda prvý náter vytvoriť napúšťacou, konzervačnou náterovou látkou, ktorá bude obsahovať ochranné látky proti drevoznehodnocujúcim hubám, prípadne proti drevokaznému hmyzu. Výskum a vývoj povrchových úprav dreva sa v súčasnosti zameriava na ich efektívnosť a bezpečnosť s minimálnym využitím škodlivých chemikálií (Miklečič a kol. 2017).

Zo širokej ponuky farieb, lakov a lazúr je potrebné vybrať tie najvhodnejšie. V súčasnosti je trend nezakrývať kresbu dreva farbou, ale používať transparentné povrchové úpravy. Medzi transparentné povrchové úpravy patria laky a lazúry. Z praxe, ako aj výskumu je známe, že úprava dreva lakovým filmom pre expozície v exteriéri má menšiu odolnosť voči poveternostným činiteľom. Vedecké práce sa zaoberajú vplyvom farebného zloženia pigmentu v nátere na odolnosť náterového filmu pri poveternostnom starnutí (Kúdela a kol. 2017; Ruther – Jelle 2013; Reinprecht a kol. 2011; Mamoňová – Reinprecht 2008) ukázali, že svetlé odtiene majú menšiu odolnosť proti UV žiareniu ako tmavé. Tmavé pigmenty aj viac prekryjú farebné zmeny na povrchu dreva, ktoré tam poveternostnými vplyvmi vzniknú (Vidholdová a kol. 2017). Tieto vlastnosti povrchových úprav nám predurčujú, že je vhodnejšie do exteriéru používať lazúry ako laky. V úvode sme mali spomenuté, že lazúry sa rozdeľujú podľa hrúbky náterového filmu na hrubovrstvé, strednovrstvé a tenkovrstvé. Hrubé náterové filmy nie sú vhodné na drevené výrobky (plastiky), ktoré sú vystavené priamo poveternostným vplyvom. Drevené výrobky s hrubým náterovým filmom dokážu navlhčať, ale nedokážu v potrebnej miere vysychať. Aj vznik mikrotrhlín v filme umožní po čase prienik vody do dreva. Tak vznikajú v dreve pod filmom priaznivé podmienky pre vegetáciu mikroorganizmov a tým podmienky pre intenzívne znehodnotenie dreva. Naopak drevené predmety s tenkým náterovým filmom dokážu navlhčať, ale aj vysychať. Preto sa vlhkosť nezadržiava v dreve počas teplých letných dní ale sa cez tenký náterový film odparí a nevytvorí podmienky pre hnilobu a plesne.

Odolnosť a životnosť povrchovej úpravy nezvyšujú len pigmenty, ale aj iné prídavné látky. V súčasnosti sa používajú v náterových látkach UV absorbéry a UV stabilizátory na zvýšenie ochrany proti UV žiareniu zo slnka. Skúmajú sa rôzne nanočastice, ktoré by mohli zvýšiť životnosť povrchových úprav. Pridané nanočastice ZnO a TiO₂ (rutíl) do vodou riediteľnej polyakrylátovej náterovej látky znížia fotodegradáciu povrchu termodreva, ale zároveň znížia adhéziu a zvýšia vznik trhlín v povrchovej úprave (Miklečič a kol. 2017). Nano a mikro častice titáňa a ZnO, CeO₂ v akrylátovo polyuretánovej vodou riediteľnej náterovej látke zmenšujú zvetrávanie povrchu aj zmáčanlivosť povlaku (Saha a kol. 2013; Saha a kol. 2011). Oleje a vosky sa používajú na zväčšenie odolnosti proti vode.

4. Záver

Povrchová úprava drevených umeleckých diel, ako sú sochy, plastiky a drobné drevené artefakty, ktoré sú umiestnené v exteriéri, má estetickú a ochrannú funkciu. Estetická funkcia má za cieľ zachovať prípadne zdôrazniť prirodzenú krásu a charakteristickú štruktúru dreva v umeleckom diele, vytvoriť jeho originálny vzhľad a slúžiť na vyjadrenie individuality autora. Povrchová úprava umeleckého diela z dreva má súčasne zabezpečiť ochranu pred nepriaznivým účinkom poveternostných vplyvov. Ako je vyššie uvedené, vhodnejšie do exteriéru je používať na povrchovú úpravu nezastrešeného dreva tenkovrstvé lazúrové náterové látky.

Vhodná voľba náterovej látky v kombinácií s vhodným výberom dreveniny, s dodržaním zásad správneho konštrukčného opracovania, so správnou expozíciou v exteriéri v súlade s konštrukčnou ochranou dreva, ako aj s odporúčanou starostlivosťou o povrch a renováciou povrchovej úpravy, vytvorí predpoklad pre predĺženie životnosti nielen povrchovej úpravy, ale aj samotného umeleckého diela. Dosiagnúť dlhú životnosť umeleckého diela by malo byť snahou každého rezbára a k riešeniu tohto problému by sa malo pristupovať individuálne a zároveň komplexne.

Podakovanie

Táto vedecká práca vznikla v rámci projektu VEGA 1/0822/17 a VEGA 1/0729/18.

5. Literatúra

1. Dubovský, J., Babiak, M., Čunderlík, I. 1998. Textúra, štruktúra a úžitkové vlastnosti dreva. Zvolen : TU vo Zvolene, 106 s.. ISBN 80-228-0776-1.
2. Dusil, P. 2009 Životnosť povrchové úpravy drevných stavebně-truhlářských konstrukcí a dílů. Dostupné na: http://www.jipa.cz/editor/image/download2_soubory/zivotnost-povrchove-upravy-drevenych-stavebne-truhlarskych-konstrukci-a-dilu.pdf.
3. Evans, P. D. 2012. Weathering of Wood and Wood Composites. In: Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, second emission, CRC press. 151–216.
4. Evans, P. D., Thay, P. D., Schmalzl, K. J. 1996. Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. Wood Science and Technology, 30(6), 411 – 422.
5. Kerber, P. R., Stangerlin, D. M., Pariz, E., Melo, R. R., Souza, A. P., Calegari, L. 2016. Colorimetry and surface roughness of three amazon woods submitted to natural weathering. [online]. 2016, Nativa, Sinop, v.4, n.5, p.303 – 307. Dostupné na internete: <http://periodicoscientificos.ufmt.br/ojs/index.php/nativa/article/view/3426>
6. Kúdela, J., Štrbová, M., Jaš, F. 2017. Influence of Accelerated Ageing on Morphology and Wetting of Wood Surface Treated with a Modified Water-Based Coating System. Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen, 59(1): 27 – 39, 2017, DOI: 10.17423/afx.2017.59.1.03
7. Mamoňová, M., Reinprecht, L. 2008. Štruktúra a farba akrylátových náterov po ročnej expozícií v exteriéri a interiéri. In Interakcia dreva s rôznymi formami energie. Zvolen : TU vo Zvolene, pp. 91 – 97.
8. Miklečić, J., Turkulin, H., Jirouš-Rajković, V. 2017. Weathering performance of surface of thermally modified wood finished with nanoparticles-modified waterborne polyacrylate coatings. Applied Surface Science, 408: 103–109. ISSN : 0169 – 4332, DOI 10.1016/j.apsusc.2017.03.011
9. Oberhofnerová, E., Pánek, M., 2016. Surface wetting of selected wood species by water during initial stages of weathering. [online]. 2016, 61 (4): 545 – 552.

10. Dostupné na internete : <http://www.centrumdp.sk/wr/201604/04.pdf>
11. Reinprecht, L., Baculák, J., Pánek, M. 2011. Prirodzené a urýchlené stárnutie náterov pre drevené okná. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 53(1): 21 – 31. ISSN 1336-3824.
12. Rütther, P., Jelle, B. P. 2013. Color changes of wood and wood-based materials due to natural and artificial weathering. *Wood Material Science & Engineering*, 8(1), 13 – 25.
13. Sandak, J., Sandak, A., Riggio, M. 2015. Characterization and monitoring of surface weathering on exposed timber structures with a multi-sensor approach. *International Journal of Architectural Heritage*, 9(6), 674 – 688.
14. Saha, S., Kocaefe, D., Boluk, Y., Pichette, A. 2013. Surface degradation of CeO₂ stabilized acrylic polyurethane coated thermally treated jack pine during accelerated weathering, *Applied Surface Science* 276:86 – 94 • July 2013 with 26 Reads, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.09.034
15. Saha, S., Kocaefe, D., Krause, C., Pichette, A. 2011. Effect of titania and zinc oxide particles on acrylic polyurethane coating performance. *Progress in Organic Coatings* 70(4):170 – 177 • April 2011 with 76 Reads, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.09.021.
16. STN EN 350-2 (1997) Trvanlivosť dreva a výrobkov na báze dreva. Prirodzená trvanlivosť rastlého dreva. 2. časť: Návod na zisťovanie prirodzenej trvanlivosti a impregnovateľnosti vybraných druhov dreva dôležitých v Európe.
17. Vidholdová, Z., Slabejová, G. Kaloč, J. 2017. Influence Of Wood Pre-Weathering On Selected Surface Properties Of The System Wood – Coating Film. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 59(2): 67 – 77, 2017, DOI: 10.17423/afx.2017.59.2.07

Archaeological leather – assessment of degradation by ATR-FTIR and MHT

Gabriela Vyskočilová¹, Cristina Carșote², Lucretia Miu³, Jiří Příhoda¹

¹Masaryk University, Faculty of Science,
Kotlářská 267/2 Brno 611 37, Czech Republic,
gabriela.vyskocilova@mail.muni.cz, jiriprihoda@seznam.cz

²National Museum of Romanian History, Centre of Research and Scientific Investigation (MNIR/CCIS), Calea Victoriei 12, Bucharest 030026, Romania, criscarsote@yahoo.com

³The National Research and Development Institute for Textile and Leather (INCDTP), Leather and Footwear Division (ICPI), Str. Ion Minulescu nr. 93, Sector 3, Bucharest 031215, Romania, lucretia.miu@icpi.ro

Abstract: *Many remains of ancient clothing, footwear and utensils made from leather have been found in archaeological sites throughout the world. The appropriate conservation treatment for these artefacts, in order to protect their integrity and scientific value, requires the understanding of leather' structure as well as it's deterioration under burial medium, wet or dry conditions.*

The chemical deterioration of leather is mainly caused by acid hydrolysis and oxidation due to environmental factors. Infrared spectroscopy (FTIR) technique is widely used for historical collagen based materials investigation, enabling the detection of conformational changes of collagen on deterioration, as well as the identification of materials added during the manufacturing process or formed on ageing. Determination of hydrothermal stability is often used for evaluation of decay collagen substrate.

The present contribution reports the preliminary results obtained through Attenuated Total Reflection-Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) and Micro Hot Table (MHT) method applied on several archaeological leather samples. The archaeological leathers spectra were discussed by comparison with those of pure collagen and vegetable tannin powders, as well as hydrolysable and condensed tanned leathers. The results showed that oxidation and hydrolysis are not the main reason for the decay of archaeological leather. Shrinkage temperatures were compared with results for new vegetable tanned leathers.

Keywords: *archaeological leather, ATR-FTIR, MHT*

1. Introduction

Many remains of clothing, footwear and utensils made from leather are being found in archaeological excavation worldwide. The appropriate conservation treatment for these artefacts, to protect their integrity and scientific value, requires the understanding of leather structure as well as its deterioration under burial medium.

In case of archaeological leathers (contrary to historical leather and parchment), mechanisms of degradation have not been researched yet and almost none studies were published.

The present contribution reports the preliminary results obtained through Attenuated Total Reflection-Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) and Micro Hot Table method (MHT) applied on several archaeological leather samples from Bratislava. The archaeological leather spectra are discussed in comparison with those of pure collagen as well as hydrolysable and condensed tanned leathers. The MHT results are compared with results of new vegetable tanned leathers.

1.1. Leather, Skin, Collagen, Amino Acids

What is the main difference between leather and skin? The leather is tanned animal skin (rawhide). It means that some agents – tanning agents – react with collagen to produce a new product with better properties, such as bacterial resistance, water resistance, flexibility or strength, than the skin itself.

The leather is manufactured from animal hide. The process is called leather tanning and it is one of the oldest man-manufactured processes and it has been done since prehistory. Different tanning agents, especially vegetable tannins, are introduced into the hide to make collagen-tannin bonds via hydrogen bonding (Fig. 1). Collagen is the main component of leather.

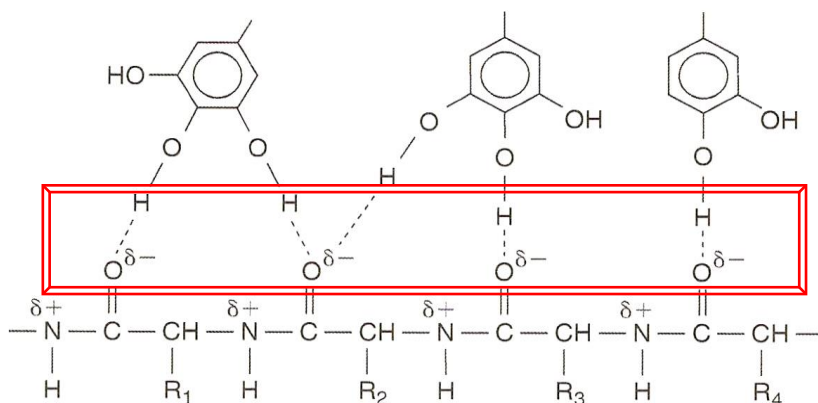


Fig. 1: Model of hydrogen bonding between polyphenols and peptide link in collagen.

Collagen is a protein consisting of about 20 amino acids which are linked into chains by a covalent peptide bond. Glycine is the most abundant amino acid in collagen occupying every third place in the chain. General amino acid order in collagen is Gly-X-Y. Proline, being a precursor of another amino acid – Hydroxyproline (Hyp), is the next important amino acid in collagen. Hyp can only be found in collagen, therefore it is used for its identification. Three amino acid chains are crosslinked into an α -helix structure. The α -helixes are further linked into a higher unit of tropocollagen (triple-helix) subsequently forming fibrils and fibres as the next level of aggregation. Around 30 types of collagen have been identified. The animal hide is composed mainly of type I collagen.

Tannins are plant polyphenolic compounds and can be divided into two main groups – condensed and hydrolysable tannins.

Condensed tannins are compounds based on flavonoid ring (Fig. 2). Mimosa or quebracho are typical sources of condensed tannins.

Hydrolysable tannins are derivatives of gallic acid and they are divided into two subgroups

gallotannins – simple polygalloyl esters of glucose (Fig. 3), the typical sources are oak galls, sumac,

ellagotannins – galloyl groups of gallotannins can be converted to yield related ellagotannins (Fig. 4), typical sources are oak, chestnut, valonia.

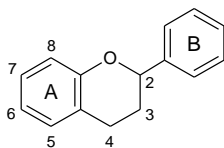


Fig. 2: General structure of condensed tannins

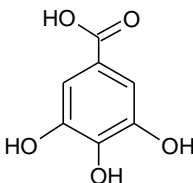


Fig. 3: General structure of hydrolysable tannins – gallotannins

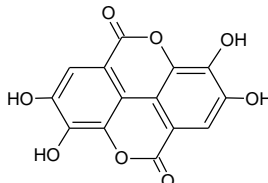


Fig. 4: General structure of hydrolysable tannins – ellagotannins

2. Methods

2.1. Infrared Spectroscopy

Infrared (IR) spectroscopy is a widely used analytical method which detects the vibration characteristics of a sample in the region of characteristic vibrations of functional groups (4000 to 1800 cm^{-1}) and in the fingerprint region (1800 to 400 cm^{-1}). Bonded atoms generally vibrate at characteristic frequencies and they can absorb IR radiation of specific wavenumber to increase their vibrational states. Characteristic

vibrational frequencies are influenced by atom weight, bond strength and chemical environment. In a fingerprint region, vibrational frequencies are related to specific combinations between vibrational modes of molecular moieties and provide important knowledge about the number and position of specific substituents. Attenuated total reflectance (ATR-FTIR) is a useful method for solid samples measurement. Typical collagen infrared bands are listed in Tab. 1 and typical tannins infrared bands are listed in Tab. 2.

Tab. 1: Typical collagen IR bands.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Attribution
~ 3300	stretching vibration $\nu(\text{NH})$ = Amide A (A _A)
~ 3080	stretching vibration $\nu(\text{NH})$ = Amide B (A _B)
~ 1630	stretching vibration $\nu(\text{C=O})$ = Amide I (A _I)
~ 1550	stretching vibration $\nu(\text{CN})$; bending vibration $\delta(\text{NH})$ = Amide II (A _{II})
~ 1450	bending vibration $\delta(-\text{CH}_2-)$ and $\delta(-\text{CH}_3)$
~ 1350 - 1200	Complex band depending on nature of side chain = Amide III (A _{III})

Tab. 2: Typical tannin IR bands.

Common for all tannins		Hydrolysable tannins (chestnut, sumac, etc.)		Condensed tannins (mimosa, quebracho, etc.)	
WN (cm ⁻¹)	Attribution	WN (cm ⁻¹)	Attribution	WN (cm ⁻¹)	Attribution
~ 1615 – 1606	Aromatic ring $\nu(\text{C=O})$	~ 1730 – 1705	$\nu(\text{C=O})$ phenolic esters	~ 1288 – 1282	ν C–O pyran ring, flavonoids
~ 1518 – 1507	Skeletal ring $\nu(\text{C=C})$	~ 1325 – 1317	ν C–O lactones and O–H deformation	~ 1162 – 1155	ν asymmetric C– O–C cyclic ether
~ 1452 – 1446	Aromatic ring $\nu(\text{C=C})$	~ 1090 – 1080	ν symmetric C–O– C aryl phenolic ester	~ 1116 – 1110	ν asymmetric C– O–C cyclic ether
~ 1211 – 1196	ν aromatic C– OH	~ 870	γ OH and γ aromatic C–H	~ 976	
~ 1043 – 1030	β C–H deformation	~ 760	ν symmetric skeletal – sugar ring	~ 843	γ aromatic C–H

Main criteria for evaluating molecular alteration of collagen based material (proceed from parchment researches):

- relative position of Amide I (A_I) and Amide II (A_{II}) and their position difference ($\Delta\nu$) – increase is connected with collagen denaturation and gelatinization
- shift of 1630 cm^{-1} (combination of A_I and tannins band) to lower wavenumber – indicate high amount of tannin in leather
- shift of A_{II} to lower wavenumber (1540 cm^{-1} to 1510 cm^{-1}) – indicate the collagen helix conversion (gelatinization)
- intensity of A_I and A_{II} bands and ratio between them (A_I/A_{II}) – increase below 1 indicates hydrolysis of polypeptidic chains (breaking of polypeptidic bond)
- vibrations in region 1740 cm^{-1} – 1700 cm^{-1} – presence of bands is related to oxidation of polypeptidic chains leading to the generation of carbonyl compounds or it comes from hydrolysable tannins
- increasing of absorbance 1450 cm^{-1} (A_{III} and tannins) – indicates split of peptide bonds and potentially hydrolytic degradation of collagen structure.

2.2. Hydrothermal Stability

Determination of hydrothermal stability is commonly used for evaluation of degradation level of historical leathers (e.g. book-bindings, upholstery, etc.) which are influenced especially by air pollution, heat and relative humidity. Hydrothermal stability is the measurement of the resistance of a material to wet heat. In case of collagenic substrate it is the effect of heat on water saturated material. Thermal properties are dependent on water content. The shrinkage temperature T_s has been assumed to be breaking of hydrogen bonds in the triple-helices allowing the protein to undergo the transition from helix to random coil. The Micro Hot Table method (MHT) is employed in this paper. Whole active region is divided into five intervals A (beginning of shrinkage activity), B, C (main interval corresponding to T_s), B_2 and A_2 (end of activity).

Main criteria for assessment of characterisation and degradation level of leather (proceed from research of new and historical vegetable tanned leathers):

- the main interval T_s below 45°C – leather is hardly decayed, especially by hydrolysis
- interval ranges should be similarly wide – other case indicates some degradation
- T_s $75 - 80^\circ\text{C}$ – new leather tanned by hydrolysable tannins
- T_s $80 - 85^\circ\text{C}$ – new leather tanned by condensed tannins

3. Samples

Pure collagen powder Geprocol acquired from Stospol, Valašské Meziříčí (CZ).

Newly vegetable tanned leather by chestnut manufactured at the Leather Research Institute in Bucharest (RO).

Four archaeological samples acquired from National Slovak Museum – Archaeological Museum (SK). Leathers were excavated in Bratislava on the river bank of the Danube in 1968. There probably was a tannery or a shoemaker room. Leathers from this research have never been conserved.

4. Results

4.1. Infrared Spectroscopy

The newly vegetable tanned leather spectra are very complex. The absorption bands corresponding to the tannin are being overlapped with those attributed to collagen (Fig. 5). Tannin band 1610 cm^{-1} and A_I band 1650 cm^{-1} are associated. The final position of A_I peak in vegetable tanned leather is around 1630 cm^{-1} and this band is broader. Small shoulder at 1740 cm^{-1} is characteristic for hydrolysable (chestnut) tannins.

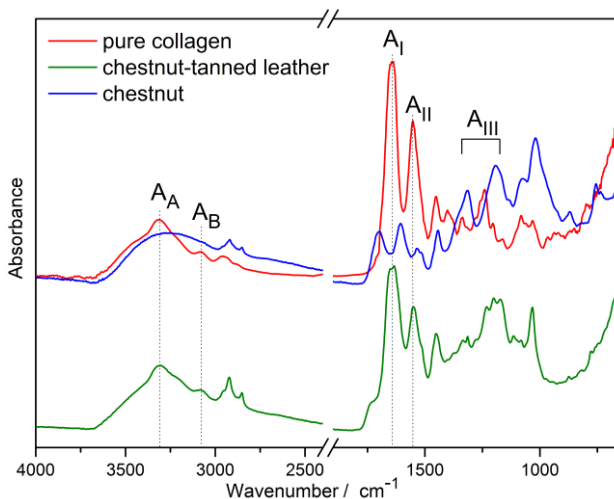


Fig. 5: ATR-FTIR spectrum of pure collagen (red line), chestnut tannin (blue line) and chestnut tanned leather (green line) with highlighted Amide bands.

Collagen decay is obvious in all **archaeological samples**. A certain amount of proteic structure preserves in all samples, indicated by the presence of the main absorption bands of collagen (A_A , A_B , A_I , A_{II} and A_{III}) with low intensity.

The samples no. 1 to 3 have similar spectra (Fig. 6). The (A_I/A_{II}) decrease along with (Δv). A_I and A_{II} are almost joined in sample no. 1 and 3, which shows that collagen is nearly disrupted. Band 1450 cm^{-1} has almost disappeared, thus, A_{III} and tannins could be degraded. Finally, presence of a very intensive and wide band 1030 cm^{-1} is identical for all samples. The intensity of the band is probably influenced by aluminium-silicates from the soil.

The worst decay sample seems to be sample no. 4, as it even doesn't have A_{II} band (Fig. 7). Wide A_I band is the only one present and a small shoulder in A_{II} position is indicated. Next wide band $1450\text{ cm}^{-1} - 1400\text{ cm}^{-1}$ belong to A_{III} and tannins. Increase of this band intensity could be influenced by a split of the peptide bond and suggests

hydrolysis. Band 996 cm^{-1} comes from calcium phosphate and band 875 cm^{-1} comes from calcium carbonate, as 1415 cm^{-1} .

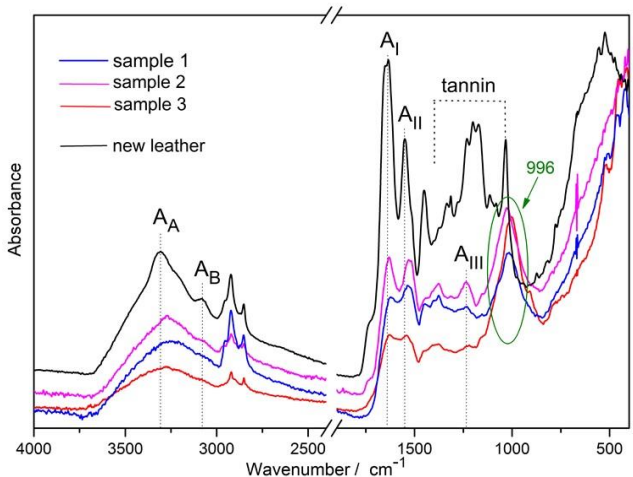


Fig. 6: ATR-FTIR spectrum of archaeological samples no. 1 to 3 compared with newly vegetable tanned leather spectrum. Amides and tannins are highlighted same as calcium phosphate band 996 cm^{-1} .

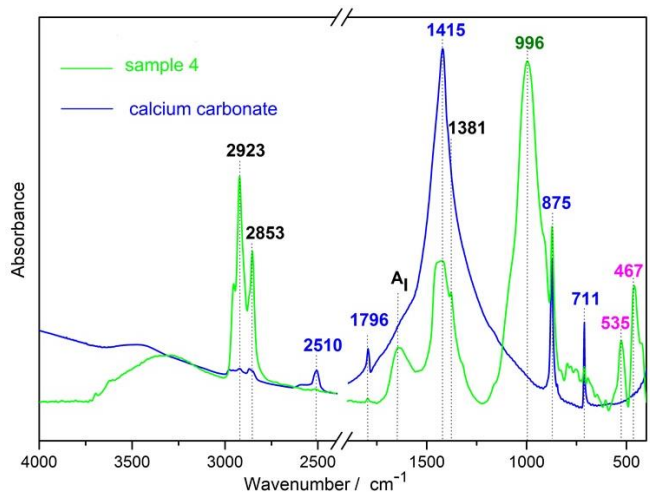


Fig. 7: ATR-FTIR spectrum of sample no. 4 compared with calcium carbonate spectrum.

The absorption bands corresponding to the tannin structure are missing or they have very low intensities. It is possible to say that tannin structure is decayed, thus, the collagen-tannin complex had suffered decomposition, so called detanning process.

Beside the stretching and bending modes of the CO_3^{2-} group (1415 cm^{-1} and 875 cm^{-1} mentioned above), in fact also the symmetric deformation of the carbonate group is observed at 711 , normally being too weak to be detected. In addition, the overtones of the stretching and bending modes of the CO_3^{2-} group are clearly detected at 2510 cm^{-1} and 1796 cm^{-1} respectively.

In comparison with the main criteria for damage assessment of collagen, the archaeological leathers are slightly affected by the hydrolysis process ($A_I/A_{II} \sim 1 - 1.25$)

Tab. 3: Changes of shift and intensity of A_I and A_{II} .

Sample	$A_I - A_{II}$	A_I/A_{II}
Collagen powder	87	1.36
Chestnut tanned leather	94	1.42
No. 1	82	0.94
No. 2	102	1.08
No. 3	85	1.1
No. 4	undetectable	undetectable

4.2. Hydrothermal stability

As was mentioned above, the main T_s shouldn't decrease below 45°C . Generally, the T_s is around $70 - 85^\circ\text{C}$ for new non-decayed vegetable tanned leather as it corresponds with new sample (Tab. 4 and Graph 1).

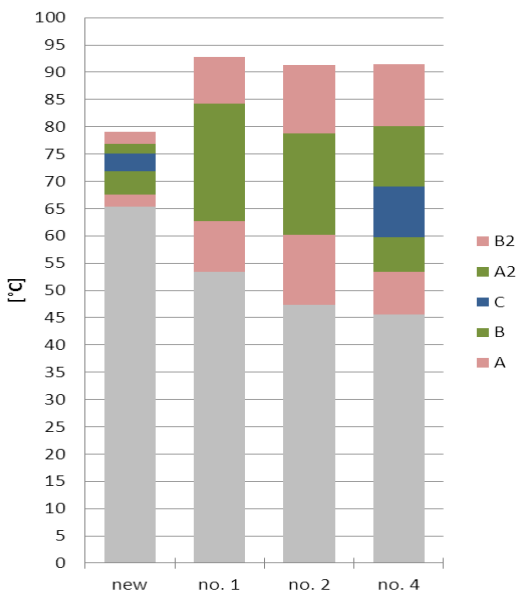
Tab. 4: The table of outset of shrinkage intervals.

Interval	Sample			
	New	no. 1	no. 2	no. 4
T_i	22.1	24.5	27.9	28.6
A	65.4	53.4	47.3	45.6
B	67.6	62.7	60.2	53.5
$C = T_s$	71.9	-	-	59.8
B_2	75.1	-	-	69.0
A_2	76.8	84.2	78.7	80.2
T_f	79.0	92.8	91.3	91.5

The samples no. 1 and 2 have very similar results. Just interval A and B were observed in both of them. Main interval C which corresponds with the T_s wasn't found. The width of intervals A and A2 is very similar. The observed temperatures are listed in Tab. 4 and Graph 1

Surprisingly, sample no. 4 was the single one where main interval C ($=T_s$) was noticed. T_s was determined at 60 °C. Initial intervals A and B are similar wide but they are thinner than later intervals A2 and B2 (which are similar together too). The beginning of activity started at 45.6 °C and it finished at 91.5 °C (Tab. 4, Graph 1)

In case of sample no. 3 none at all shrinkage activity was observed.



Graph 1: Illustration of individual intervals.

5. SUMMARY

By the comparison of the results of pure collagen powder, newly vegetable tanned leather and archaeological leathers it was discovered that:

- (Δv) and (A_I/A_{II}) decrease (in case of parchment these values increase with degradation)
- A_{II} 1540 cm^{-1} band is not shifted to lower wavenumbers (in case of parchment these values also increase with degradation)
- 1450 cm^{-1} band intensity decreases or disappears – degradation of collagen and tannins
- 1030 cm^{-1} band increases significantly (both intensity and width) – probably

- influenced by adsorption of aluminium-silicates from soil
- tannins bands from 1400 cm^{-1} to 1100 cm^{-1} almost disappear – tannins are degraded
 - 996 cm^{-1} band from calcium phosphate is typical for archaeological samples
 - on the other hand, bands 1415 cm^{-1} , 875 cm^{-1} and 711 cm^{-1} originate from carbonates CO_3^{2-}
 - samples contain an extremely high content of calcium carbonate, especially no. 4
 - very well differentiated peak at 2970 cm^{-1} – peak could come from fats, but because fats are degraded very easily, it probably comes from something else
 - in some cases, small shoulders from 1740 cm^{-1} to 1700 cm^{-1} appear – it could be the rest of tannins but more probably they are caused by oxidation as in parchment
 - the bands attributed to collagen and tannin are almost missing or completely overlapped with the inorganic components (calcium carbonate or phosphate) bands
 - the whole active interval is broader for archaeological samples than for the new one – probably influenced by degradation of collagen substrate
 - the initial temperatures are lower for archaeological samples than for the new one – consequence of collagen substrate decay
 - the terminal temperature is surprisingly high – apparently influenced by adsorption of mineral elements from soil, supported by FTIR
 - missing main C interval (= T_s) is not unusual in archaeological samples - consequence of collagen substrate decay
 - no shrinkage activity as result of complete degradation and maybe also calcification of the fibres. – supported by FTIR

6. CONCLUSION

Further research is necessary to understand what happens with leather buried in soil and to use this knowledge for evaluating of leather degradation level. More questions which have not been answered yet appear, e.g. why (Δv) and (A_I/A_{II}) decrease and if this decrease is influenced by hydrolysis and denaturation as in case of parchment; or where we only suppose and guess what is the reason of same changes, e.g. increase of 1030 cm^{-1} band. In case of shrinkage activity many questions weren't answered yet either. It is necessary to take into account the whole interval which probably has higher utility value than only determination of main shrinkage temperature T_s .

7. LITERATURE

1. Ciglanská, M., et al., *The influence of pollutants on accelerated ageing of parchment with iron gall inks*. Journal of Cultural Heritage, 2014. 15(4): p. 373 – 381.
2. de Campos Vidal, B. and M.L.S. Mello, *Collagen type I amide I band infrared spectroscopy*. Micron, 2011. 42(3): p. 283 – 289.
3. Bicchieri, M., et al., *Non-destructive spectroscopic characterization of parchment documents*. Vib Spectrosc, 2011. 55.
4. Carçote, C., et al., *Characterization of a byzantine manuscript by infrared spectroscopy and thermal analysis*. Revue Roumaine de Chimie, 2014. 59(6-7): p. 429 – 436.

5. Ricci, A., et al., *Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins*. Applied Spectroscopy Reviews, 2015. 50(5): p. 407 – 442.
6. Barth, A., *Infrared spectroscopy of proteins*. Biochim Biophys Acta, 2007. 1767.
7. Covington, T., *Tanning chemistry : the science of leather*. 2009, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.

Surface analysis of roof patinas

Matilda Zemanová, Vladimír Jorík, Kateřina Kreislová

Institute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials, SUT in Bratislava,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
matilda.zemanova@stuba.sk;

Abstract: *Roof patinas from historical objects of Prague were analysed. Case studies come from the Royal Summer Palace (Belveder) and VŠCHT roofs. XRD, EDX and SEM analysis were carried out. Polytypic brochantite was confirmed with XRD. Cu and S elements were found mainly in the patinas analysed with EDX and SEM recorded spatial morphology. The obtained records for VŠCHT and Belveder slightly differs in element content, morphology and XRD record. The cause is assigned to the time of exposure (about 300 years for Belveder and 70 years for VŠCHT).*

Keywords: *Copper roofing, Corrosion Patinas, Brochantite*

1. Introduction

Copper has been used as the roofing material for many buildings since ancient times. Many important historic building which are parts of cultural heritage, are covered by copper roofing – castles, cathedrals, churches, palaces, etc. Historic roofing reflects availability of materials, levels of construction technology and environmental conditions. Long-term atmospheric exposure of copper generally results in the formation of naturally protective patina. Over the centuries, this patina has been thought of an aesthetically pleasing appearance of copper roofs. The time scales for patina formation vary substantially with geographic location.

The patinas are heterogeneous and metallurgical complex systems in a variety of colours. Exposed copper from its initial state passes to final patination in three stages. Copper in general is distinguished by its salmon-pink colour. After a few weeks of exposure copper turns a black and then the greenish-blue layer of copper patina is formed [1 - 3]. Metallic materials in atmospheric environments are exposed by basic climatic factors: temperature and relative humidity. Metal corrosion occurs in the surface layer of electrolyte – the phase of moisture film. Significant factor affecting the atmospheric corrosion of metals is the time of wetness (TOW), i.e. the time period during which an electrolyte film exists on the metal surface. In Europe the TOW is ca 4000 hrs.a⁻¹ for the majority of territory. The complex effect of atmospheric environments onto atmospheric corrosion is very difficult to quantify due to the variability of its parameters. The decisive effect of sulphur dioxide (SO₂) on metal corrosion has been shown in many field exposures [4, 5]. Concentration of SO₂ increased after 1945. Europe has greatly reduced the main air anthropogenic emissions during last 25 years; SO₂ levels have declined significantly since 1990s, which resulted in a decrease in atmospheric corrosivity leading to higher times of

patina formation [2]. The trends of changes in atmospheric corrosivity and long-term corrosion rate of structural metals were systematically evaluated by many studies [6,7].

The aim of this project was to characterize patinas of copper roofing which have been selected for detailed surface analytical study. Copper roofing patinas for characterization were available from long-term exposed roofs in Prague. Two case studies are compared: copper roofing from VŠCHT Prague and Summer Royal Palace (Belveder).

2. Case studies

There are presented two case studies of patinas from copper roofing, Prague. Corrosivity of atmosphere in Prague was very high in second half of the 20th century due to industrial pollution and emission from heating. The air pollution by SO₂ in the Prague centre was 90 µg.m⁻³ during 1970 – 90 and even the concentration is about 5 µg.m⁻³ for last 20 years.

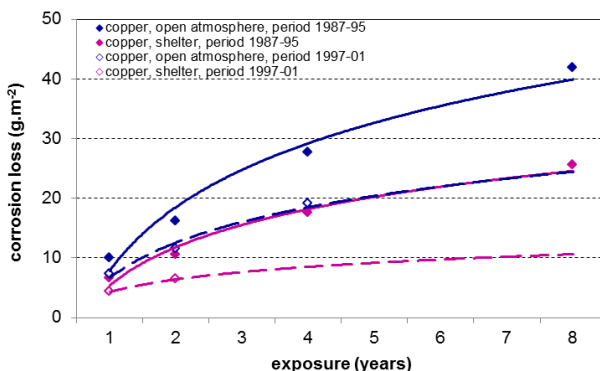


Fig. 1: Mass loss of copper during exposure in the Prague centre in various periods of the time scale [4].

During the 70-80ties when the air pollution reached its highest concentration, the corrosivity of atmospheres in Prague centre was in category C5 for copper according to EN ISO 9223. After 1990 the situation is changed as it can be seen in Fig.1. Reduction of SO₂ in the atmosphere lead to decreasing of the mass loss on the studied material (copper) exposed to open and sheltered conditions. Nowadays the corrosivity is changed to C3 [8].

2.1. The objects: Royal Summer Palace (Belvedere) and VŠCHT Prague

The Summer Palace of the Queen Ann's was built in 1558-1564 (Fig. 2). Some parts of copper roof were replaced over the centuries (the first repair is recorded in

1688, large repair had been done in 1725 – 1726 followed by 6 others). There were different sheets for disposal (including patina layer) after 300 to 100 or 30 year's exposure. The original thickness of copper sheets was about 0.8 mm. The residual thickness after ca 325 years varies from 0.35 to 0.50 mm of the most affected eastern ridge part. The residue thickness of other, less affected parts is about 0.6 mm. It represents the loss ca 200 μm and degradation rate ca 0.6 $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$. This value should correspond to steady corrosion rate in atmosphere with corrosivity category C4 for copper according to EN ISO 9224. The highest loss of copper sheet thickness was estimated in lower part on west side of roof where the long-term accumulation of water and deposits and the mechanical stress and erosion by wind is expected [5].



Fig. 2: Belveder roof in 2001 (before the reconstruction) [4].

The VŠCHT historical building was established in 1933 [9]. The historical building is situated not far from the historical centre. So atmosphere with corrosivity category C4 could be assigned for copper according to EN ISO 9224. The roofing was exposed to SO_2 atmosphere in the critical time scale from 1950-1990. At the end of the 20th century the copper roofing was replaced.

2.2. Surface characterization

Patinas from copper roofing Prague VŠCHT and Belveder had atmosphere exposure ranging to 70 and 300 years respectively. Patinas were of distinctive bright green colour. Samples (2 x 2) cm^2 were triplicate. The composition of patinas was obtained using X-ray diffraction (XRD) within the 2θ range $10^\circ - 120^\circ$ on automatic powder diffractometer with Bragg-Brentano focusing geometry (Philips PW1700, Holland). The instrument was equipped with X-ray tube providing $\text{Co K}\alpha$ radiation. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were taken with ZEISS ZVO 40 (Germany) and XRD spectroscopy (EDX) was carried out with JEOL JXA-840A (Japan). The way of the copper production and the roofing shape can influence

patinas morphology as well. VŠČT roofing production is a typical industrial production made by rolling. Belveder roofing came from Banská Bystrica and was made by hammering in the 16th century.

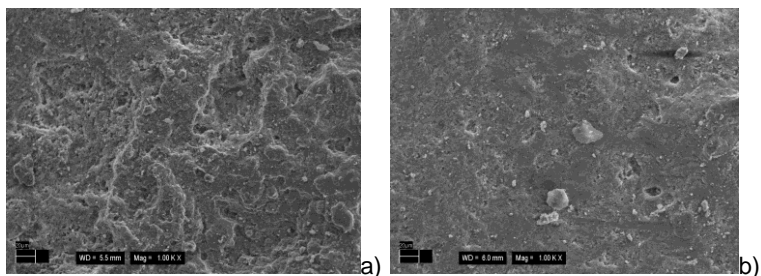


Fig. 3: SEM records of surface copper roofing patinas: a) Belveder, b) VŠČT.

Natural copper patinas do not have a smooth uniform appearance but are spatially heterogenous [1]. One can see in Fig. 3a) that patinas from the roofing exposed longer time scale show distinct spatial morphology. The morphology of patinas in time scale 70 years is flatter in comparison to Belveder patina, Fig. 3b).

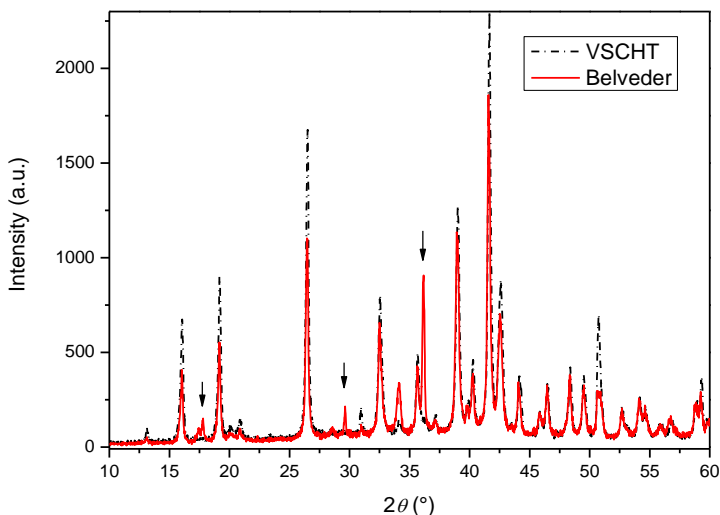


Fig. 4: XRD record of patinas (arrows are attributed to the unidentified phases).

The composition of copper patinas was analyzed using XRD (Fig.4). All the diffraction lines are identified as brochantite. Brochantite is a mixed sulphate –

hydroxide salt of copper $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$. As it can be seen intensities of the brochantite differs for the compound on Belveder and VŠCHT roofing. Moreover the new phase at 2Θ 17.6 °, 29.6 ° and 36.15 ° was found. The new phase was not for STU available database identified. One explanation could be a polytypic brochantite. Differences in the intensities could be explained as well with influence of the real structure; the unknown phase could lead to lowering intensities for Belveder. Generally, green colour of the patinas is assigned to the presence of brochantite. On the copper surface exposed to the atmosphere a two-layer patina is formed. First product of corrosion is cuprite. Outer layer typical with green colour is brochantite. Formation of brochantite on the cuprite is done by a precipitation reaction from an aqueous surface layer on the cuprite layer. Brochantite is formed predominantly in the sulphate atmosphere [1-3].

Copper patinas are rich in chemical diversity. They contain a number of insoluble or poorly soluble species which provide the overall appearance of the patina as well as its protective quality. Patinas include less well characterized material as well [1].

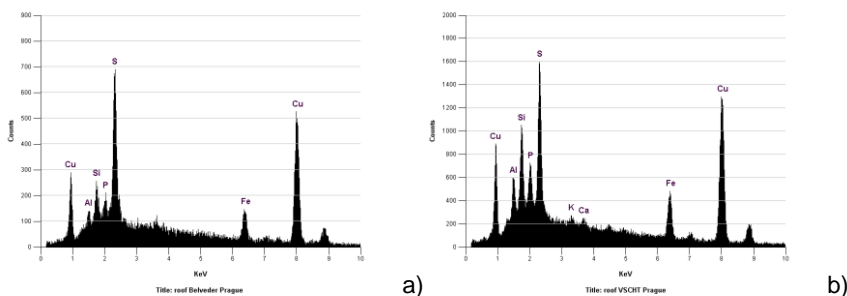


Fig. 5: EDX spectrum of surface copper roofing patinas: a) Belveder, b) VŠCHT.

The results of EDX analysis showed surface chemical composition of patinas. Spectrum is shown in Fig.5. Table 1 shows the main element content of the patinas.

Tab. 1: Element content of patinas from the copper roofing.

Elements	Element content of patinas [at. %]	
	Belveder	VŠCHT
Cu	59	52
S	20	15
Si	5	10
Fe	7	9

The elements identified in the patinas are almost the same and are slightly distinguished only in percentage. Copper and sulphur are the main components of

the analysed patinas (brochantite). Atmospheric dust particles (alumina, silica, iron dust particles) are incorporated into roofing patinas.

One can conclude that obtained records for VŠCHT and Belveder slightly differs in element content, morphology and XRD record. The cause is assigned to the time of exposure (about 300 years for Belveder and 70 years for VŠCHT). The way of copper production and shape of roofing could be influential however it is difficult to evaluate the influence from the realized surface analysis.

Acknowledgement

The financial support of the VEGA Agency research project 1/0792/17 is greatly acknowledged.

3. References

1. T.E. Graedel, K. Nassau and J.P. Franey, *Corr. Sci.* 27 (1987) 639 – 657.
2. K.P. Fitzgerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens, *Corr. Sci.* 48 (2006) 2480 – 2509.
3. A. Krättschmer, I. Odnevall Wallinder, C. Lyegraf, *Corr. Sci.* 44 (2002) 425 – 450.
4. D. Knotkova, P. Boschek, K. Kreislova: Results of ISOCORRAG program: Processing of one year data in respect to corrosivity classification, ASTM STP 1239 *Atmospheric corrosion*, W.W. Kirk and H.H. Lawson Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995, p. 38.
5. D. Knotková, K. Kreislová: Atmospheric corrosion and conservation of copper and bronze, A. Moncmanová (Ed), WIT Press Publ. *Advances in Architecture* (2007) 107 – 142.
6. S.W. Dean, D.B. Reiser: Analysis of Data from ISO CORRAG Program, Paper No. 340, Corrosion 98, NACE International, Houston, TX, 1998.
7. M. Morcillo: Atmospheric Corrosion in Ibero-America: The Micat Project, ASTM STP 1239 *Atmospheric corrosion*, W.W. Kirk and H.H. Lawson Eds., Philadelphia, 1995, pp. 257 – 275.
8. K. Kreislová, H. Geiplová, *Materials and Corrosion* 67 (2016) 152 – 159.
9. <https://www.vscht.cz/skola/historie>