

ZBORNÍK PRÍSPEVKOV

z konferencie CSTI 2015
Conservation Science, Technology and Industry

FCHPT STU, SNM



Vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou

INTEGRÁCIA KONZERVAČNEJ VEDY A TECHNOLOGIÍ
DO INTERDISCIPLINÁRNEJ OCHRANY MATERIÁLOV
A OBJEKTOV DEDIČSTVA

Bratislava, máj 2016

INTEGRÁCIA KONZERVAČNEJ VEDY A TECHNOLOGIÍ
DO INTERDISCIPLINÁRNEJ OCHRANY MATERIÁLOV A OBJEKTOV
DEDIČSTVA

Vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou

7. – 9. október 2015

Slovenské národné múzeum - Výstavný pavilón Podhradie Bratislava.
Žižkova 16

Cieľom konferencie CSTI 2015 s názvom Integrácia konzervačnej vedy a technológií do interdisciplinárnej ochrany materiálov a objektov dedičstva je prezentovať najnovšie poznatky a pokroky konzervačnej vedy odborníkom ostatných vedných disciplín z oblasti ochrany a obnovy kultúrneho dedičstva a posilniť interdisciplinárny prístup, komunikáciu a výmenu poznatkov a skúseností pri ochrane dedičstva.

Vedecké práce v recenzovanom zborníku

Recenzenti:

prof., Ing. Bakoš Dušan, Dr.h.c., DrSc., prof. Ing. Čeppan Michal, PhD., PhDr. Fottová Eva, Ing. Hanus Jozef, CSc., PhDr. Homoľová Alexandra, prof. Ing. Katuščák Svetozár, PhD., PhDr. Podušelová Gabriela, doc. Ing. Reháková Milena, PhD., Ing. Arch. Urlandová Andrea, PhD., doc. Ing. Vizárová Katarína, PhD.

Autorské práva vyhradené. Za obrazovú prílohu príspevkov zodpovedajú autori.
Rozmnožovanie textu, obrazovej prílohy a údajov, len s predchádzajúcim písomným súhlasom vydavateľa.

Redakčné úpravy: Viera Majchrovičová, Slovenské národné múzeum
Grafické spracovanie zborníka: Barbora Nosková, Slovenské národné múzeum

ISBN 978-80-8060-377-9
EAN 9788080603779

Nepredajné

Vydali:

 **STU**
FCHPT

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



**SLOVENSKÉ
NÁRODNÉ
MÚZEUM**

Programový výbor konferencie

Bakoš Dušan, Dr.h.c. prof., Ing., DrSc.
Slovenská technická univerzita

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

Fottová Eva, PhD.
Slovenská akadémia vied, Archeologický ústav

Hanus Jozef, Ing., CSc.
Slovenská technická univerzita

Homoľová Alexandra, PhD.
Slovenská národná galéria

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

Majchrovičová Viera, PhD.
Slovenské národné múzeum

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, Ing., PhD.
Slovenská technická univerzita

Jurčíková Ivana, Mgr.
Slovenské národné múzeum

Hollý Tomáš, Mgr.
Slovenské národné múzeum

Majchrovičová Viera, PhD.
Slovenské národné múzeum

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

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

OBSAH

Program konferencie.....	8
Zoznam posterových príspevkov.....	12
<i>Šimčík Antonín</i> Udržiteľná preventívni konzervace v každodennosti muzea – predpoklady a výsledky.....	16
<i>Fogaš Igor</i> Optimalizace podmínek uchování uměleckých sbírek Moravské galerie v Brně.....	27
<i>Gabčová Veronika</i> Nové aplikácie nedeštruktívneho výskumu zbierkových predmetov, metodika ich ochrany v praxi SNG.....	39
<i>Štefcová Petra, Pech Michal, Kotyk Michael, Valach Jaroslav, Juliš Karel, Frankl Jiří</i> Jednotný modulární systém dálkového on-line sledováníenvironmentálních parametrů depozitářů a expozic.....	46
<i>Ďurovič Michal, Drábková Klára, Hostašová Alena, Čadková Petra</i> Vliv γ -záření na stabilitu akvarelových kreseb na papírové podložce.....	59
<i>Bukovský Vladimír, Trnková Mária</i> Príspevok k neutralizácii kníh v nevodnom prostredí.....	81
<i>Jablonský Michal, Vizárová Katarína, Kazíková Jana, Fekete Roman, Kaskóto Mariana, Tiňo Radovan, Katuščák Svetozár</i> Dajú sa knihy deacidifikovať vodnými procesmi?.....	87
<i>Tiňo Radko, Katuščák Svetozár, Jablonský Michal, Kazíková Jana, Vizárová Katarína, Fikar Miroslav</i> Nová metóda a multifunkčné zariadenie pre tryskové nanášanie konzervačných látok a sústav na báze vody na papierové listy, súbory listov a knihy.....	95
<i>Volejníková Andrea, Nováková Jitka, Neuvirt Jiří</i> Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů.....	103
<i>Grossová Olga, Nasswettrová Andrea, Šmíra Pavel, Křivánková Soňa</i> Využití nedeštruktivních screeningových metod pro průzkum a restaurování uměleckých artefaktů.....	110
<i>Machatová Zuzana, Jančovičová Viera</i> Niektoré problémy pri identifikácii historických fotografických techník.....	123
<i>Jurašková Zuzana, Habalová Božena, Maková Alena, Miškovský Pavol</i> Analýza pigmentov kolorovaných albumínových fotografií fondu Prileský-Ostrolúcky pomocou Ramanovej a povrchovo-zosilnenej Ramanovej spektroskopie.....	133

<i>Habalová Božena, Maková Alena</i> Ošetrovanie albumínových a kolorovaných albumínových fotografií.....	152
<i>Kvasnica Boris</i> 3D NDT – možnosti výskumu umeleckých diel pomocou počítačovej tomografie.....	164
<i>Součková Magda Palánková Lucie, Vávrová Petra, , Neoralová Jitka, Jamborová Tereza, Benetková Bára</i> Měřicí systém SurveNIR – možnosti využití pro průzkum knihovnických materiálů.....	175
<i>Popovičová (Hanečková) Monika, Kronek Juraj</i> Využitie infračervenej spektroskopie a vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie na štúdium modrotlačových textílií.....	181
<i>Čížová Katarína, Reháková Milena, Vizárová Katarína, Uhlířová Jana, Gál Lukáš, Čeppan Michal</i> Cypríánov herbár, materiálovo-technologický a historický prieskum.....	194
<i>Kotlík Petr</i> Technologické možnosti ochrany pískovcových soch v Novém lese u Kuksu....	206
<i>Novák Michal, Kotlík Petr</i> Vliv relativní vlhkosti na degradaci sulfidů železa ve sbírkových předmětech....	216
<i>Belláková Eva</i> Potreba interdisciplinárnej ochrany architektonického dedičstva železiarní.....	226
<i>Štafura Andrej, Nagy Štefan, Pangallo Domenico, Čulík Martin</i> Potreba interdisciplinárneho pohľadu pri obnove či reštaurovaní historických organov.....	242
<i>Králová Eva, Ganobjak Michal</i> Otázky zdieľania informácií z rozličných vedných odborov v procesoch prípravy a realizácie obnovy pamiatok.....	258
<i>Vizárová Katarína Hanus Jozef, Lalíková Nina, Jablonský Michal, Čížová Katarína, Dubínyová Lenka, Hanus Michal</i> Nové trendy v oblasti eliminácie mikrobiologickej kontaminácie pri ochrane objektov kultúrneho dedičstva.....	271
<i>Híreš Ondrej, Kaliňáková Barbora, Šipošová Nikola, Vizárová Katarína</i> Rýchle metódy detekcie mikrobiologickej kontaminácie.....	288
<i>Reinprecht Ladislav, Kohút Vladimír, Bahna Ján</i> Biologické poškodenie drevených stropov v kaštieli v Rusovciach.....	298
<i>Vidholdová Zuzana, Reinprecht Ladislav, Krokošová Jana</i> Náchylnosť dreva na mikrobiálnu kontamináciu baktériami a plesňami.....	307
<i>Slúka Miroslav</i> Ochrana a ošetrovanie zbierkových predmetov pomocou sterilizácie etylénoxidom.....	315

<i>Lörinčíková Silvia</i> Záchrana zbierkových predmetov z hradu Krásna Hôrka po ničivom požiari zo dňa 10. marca 2012.....	323
<i>Selucká Alena, Vaníček Petr, Pelíšková Renata, Mazík Michal</i> Průzkum a konzervování-restaurování zbraní a zbroje z hradu Krásna Hôrka poškozeného požárem.....	329
<i>Fialová Anna, Kotlík Petr</i> Teasovy diagramy – využití při odstraňování vybraných polymerů mikroemulzemi.....	346
<i>Březinová Helena</i> Archeologické textilie – nálezné okolnosti, exkavace, konzervace, odborné zpracování a uložení.....	358
<i>Bednár Peter, Fottová Eva, Hamaj Ján, Smetanová Petra</i> Dokumentácia a konzervácia archeologického nálezu dreveného suda z pivnice biskupského paláca z Nitrianskeho hradu	371
<i>Frolík Jan, Ottenwelter Estelle, Barčáková Ludmila</i> Raně středověký šperk z pohřebiště Lumbeho zahrada na Pražském hradě. Archeologická a technologická studie.....	379
<i>Stojkovičová Danica, Reháková Milena, Ludíková Zuzana</i> Interdisciplinárna v retrospektívnom hľadaní príbehu reštaurovaného diela.....	390
<i>Modráčková Dana</i> Podmalby na skle – průzkum, nové poznatky a jejich využití v restaurování....	404
<i>Sejková Zuzana, Rudinská Emília</i> Monitoring stavu drevených chrámov v slovenskej časti Karpatského oblúka, zapísaných do zoznamu UNESCO.....	425
<i>Křížalkovičová Barbora, Machatová Zuzana</i> Reštaurátorský prieskum na obraze Zvestovanie doplnený o výskum na modelovom systéme.....	433
<i>Želinská Jana, Vrbíková Lenka, Birkušová Sylvia, Abrahámová Lubomíra</i> Výskum a reštaurovanie sakrálnych textílií zo zbierok SNM-Historického múzea v Bratislave.....	444
Posterové prezentácie	
<i>Fottová Eva, Kučeráková Kristína, Vaneková Jana</i> Sanácia, analýzy a adjustácia renesančnej kovovej čipky z Divína.....	457
<i>Klížanová Hana, Křištofiková Ludmila, Vizárová Katarína</i> Boli to plesne – interdisciplinárna spolupráca pri záchrane štyroch obrazov z kaštieľa Veľké Leváre.....	470
<i>Hafková Zuzana</i> Zmeny vlastností pauzovacieho papiera po aplikácii laminačnej fólie.....	477

<i>Vorčáková Dominika, Vaculka Martin, Machatová Zuzana, Jančovičová Viera</i> Vplyv spojív na degradáciu kyseliny karmínovej.....	488
<i>Vaculka Martin, Vorčáková Dominika, Machatová Zuzana, Jančovičová Viera</i> Štúdium svetelnej a tepelnej stability arabskej gummy pomocou UV-VIS spektroskopie, viskozimetrie a FTIR.....	495
<i>Míkala Ondřej, Milichovský Miloslav, Gojný Jan, Hájek Matěj</i> Vliv vybraných složek esenciálních olejů na mechanické a optické vlastnosti lignocelulókových materiálů.....	503
<i>Hájek Matěj, Milichovský Miloslav, Filipi Michaela, Míkala Ondřej</i> Vliv vybraných dezinfekčních a odkyselujících prostředků na hypermolekulární vlastnosti lignocelulókových materiálů.....	509
<i>Hain Vladimír</i> Problémy zdieľania informácií v rámci interdisciplinárnej spolupráce pri ochrane architektonického dedičstva.....	519
<i>Čížová Katarína, Vizárová Katarína, Reháková Milena</i> Identifikácia a štúdium vlastností prírodných voskov v objektoch kultúrneho dedičstva.....	534

PARTNERI

Generálny partner SNM

Mediálny partner SNM



• t a s r .

SPONZORI KONFERENCIE



Sanosil SK



ZVÁZ SLOVENSKÝCH
VEDECKOTECHNICKÝCH
SPOLOČNOSTÍ

Program konferencie

Streda 7. 10. 2015

9:00	Registrácia	
10:00	Otvorenie	
10:10	František Makeš	Progresívne metódy ochrany kultúrneho dedičstva; pozvaná prednáška
11:00	Antonín Šimčík	Preventivní konzervace v každodennosti muzea – předpoklady a výsledky; pozvaná prednáška
11:30	Diskusia	
11:40	Prestávka	
12:00	Igor Fogaš	Optimalizace podmínek uchování uměleckých sbírek Moravské galerie v Brně; pozvaná prednáška
12:30	Veronika Gabčová	Nové aplikácie nedeštruktívneho výskumu zbierkových predmetov, metodika ich ochrany v praxi; prednáška
12:50	Petra Štefcová, Michal Pech, Michael Kotyk, Jaroslav Valach, Karel Juliš	Jednotný modulární systém dálkového on-line sledování environmentálních parametrů depozitářů a expozic; krátká informácia
13:00	Diskusia	
13:10	Obedňajšia prestávka	
14:00	Michal Ďurovič, Petra Čadková, Klára Drábková, Alena Hostašová	Vliv γ-záření na stabilitu akvarelových kreseb na papírové podložce; prednáška
14:20	Vladimír Bukovský, Mária Trnková	Príspevok k neutralizácii kníh v nevodnom prostredí; prednáška
14:40	Michal Jablonský, Katarína Vizárová, Janka Kazíková, Roman Fekete, Svetozár Katuščák	Dajú sa knihy deacidifikovať vodnými procesmi?; prednáška
15:00	Radovan Tiňo	Nová metóda a multifunkčné zariadenie na tryskové nanášanie konzervačných látok a sústav na báze vody na papierové listy, súbory listov a knihy; prednáška
15:20	Andrea Volejníková, Jiří Neuvirt, Jitka Nováková	Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů; krátká informácia

15:30	Diskusia	
15:40	Prestávka	
16:10	Andrea Nasswetrová, Pavel Šmíra, Olga Grossová, Soňa Křiváková	Využití nedestruktivních screeningových metod pro průzkum a restaurování uměleckých artefaktů; prednáška
16:30	Zuzana Machatová, Viera Jančovičová	Niektoré problémy pri identifikácii historických fotografických techník; prednáška
16:50	Ján Švadlena, Petra Vávrová	Revitalizace daguerotypického procesu – pochopení vzniku obrazu a degradačních mechanismů; prednáška
17:10	Zuzana Jurašková, Božena Habalová, Alena Maková, Pavol Miškovský	Analýza pigmentov kolorovaných albumínových fotografií fondu Príleský-Ostrolúcky pomocou Ramanovej a povrchovo-zosilnenej Ramanovej spektroskopie; prednáška
17:30	Božena Habalová	Ošetrovanie albumínových a kolorovaných albumínových fotografií; krátka informácia
17:40	Diskusia	

Štvrtok 8. 10. 2015

9:00	Elena Badea	Multi-technique approach based on mobile instruments for in-situ integrated study of historical parchment and leather; invited lecture – pozvaná prednáška
9:30	Dušan Kordík, Peter Holomáň	Aplikácia mikroXRD na analýzu kultúrnych pamiatok; prednáška
10:00	Janka Hradilová, David Hradil, Vlasta Vašutová	Provenienční znaky podkladových vrstev malířských děl; prednáška
10:20	Boris Kvasnica	3D NDT – možnosti výskumu umeleckých diel pomocou počítačovej tomografie; prednáška
10:40	Lucie Palánková, Petra Vávrová, Magda Součková, Jitka Neoralová	Měřicí systém SurveNIR – možnosti využití pro průzkum knihovních materiálů; prednáška
11:00	Diskusia	
11:10	Prestávka	
11:40	Juraj Kronek, Monika Hanečková	Štúdium modrotlačových textílií pomocou spektroskopických metód; prednáška

12:00	Katarína Čížová, Milena Reháková, Katarína Vizárová, Jana Uhlířová, Michal Čeppan, Lukáš Gál	Cypriánov herbár, materiálovo-technologický a historický prieskum; krátka informácia
12:10	Petr Kotlík	Technologické možnosti ochrany pískovcových soch v Novém lese u Kuksu; prednáška
12:30	Michal Novák, Petr Kotlík	Vliv relativní vlhkosti na degradaci sulfidů železa ve sbírkových předmětech; prednáška
12:50	Diskusia	
13:00	Obedňajšia prestávka	
14:00	Eva Belláková	Inderdisciplinarita ochrany architektonického dedičstva železiarní; krátka informácia
14:10	Katarína Vizárová, Andrea Urandová, Roman Fekete, Miroslav Fikar	Príspevok technických vied k rozvoju konzervačnej vedy, technológie a priemyslu; prednáška
14:30	Radovan Tiňo	Význam obnoviteľných zdrojov a materiálov ako súčasti dedičstva; krátka informácia
14:40	Zuzana Ludiková	Podnety k interdisciplinárnemu výskumu surovín a materiálov používaných v umeleckej praxi na území bývalého Uhorska; prednáška
15:00	Martin Dubiny, Katarína Mackovičová, Eva Kráľová	Interdisciplinárna komunikácia pri ochrane technických pamiatok na príklade Zimného prístavu v Bratislave; prednáška
15:20	Andrej Štafura, Štefan Nagy, Domenico Pangallo, Martin Čulík	Potreba interdisciplinárneho pohľadu pri obnove či reštaurovaní historických organov; prednáška
15:40	Eva Kráľová, Michal Ganobjak	Otázky zdieľania informácií z rozličných vedných odborov v procesoch prípravy a realizácie obnovy pamiatok; krátka informácia
15:50	Diskusia	
16:00	Prestávka	
16:30	Jozef Hanus, Katarína Vizárová, Nina Lalíková, Michal Jablonský, Katarína Čížová, Michal Hanus	Nové trendy v oblasti eliminácie mikrobiologickej kontaminácie pri ochrane objektov kultúrneho dedičstva; prednáška

16:50	Ondrej Híreš, Barbora Kaliňáková, Nikola Šipošová, Katarína Vizárová	Rýchle metódy detekcie mikrobiologickej kontaminácie; prednáška
17:10	Ladislav Reinprecht, Vladimír Kohút, Ján Bahna	Biologické poškodenie povalových stropov v kaštieli Rusovce; prednáška
17:30	Ivana Palkovičová, Petra Slaninová	Prieskum výskytu mikrobiologického poškodenia na knihách z fondov Univerzitnej knižnice a ich následná dezinfekcia; krátka informácia
17:40	Zuzana Vidholdová, Ladislav Reinprecht, Jana Krokošová	Náchylnosť dreva na mikrobiálnu kontamináciu baktériami a plesňami; krátka informácia
17:50	Miroslav Slúka	Ochrana a ošetrovanie zbierkových predmetov pomocou fumigácie etylénoxidom; krátka informácia
18:00	Diskusia	
18:30	Spoločenské stretnutie	

Piatok, 9. 10. 2015

9:00	Lörinčíková Silvia	Záchrana zbierkových predmetov z hradu Krásna Hôrka po ničivom požiari zo dňa 10. marca 2012; prednáška
9:20	Alena Selucká, Petr Vaníček, Renata Pelíšková, Michal Mazík, Silvia Lörinčíková	Průzkum a konzervování-restaurování zbraní z hradu Krásna Hôrka poškozeného požárem; prednáška
9:50	Anna Fialová, Petr Kotlík	Teasovy diagramy – využití při odstraňování vybraných polymerů mikroemulzemi; prednáška
10:10	Diskusia	
10:20	Prestávka	
10:40	Helena Březinová	Archeologické textilie – náleзовé okolnosti, exkavace, konzervace, odborné zpracování a uložení; pozvaná prednáška
11:10	Peter Bednár, Eva Fottová, Ján Hamaj, Petra Smetanová	Dokumentácia a konzervácia archeologického nálezu dreveného suda z pivnice biskupského paláca z Nitrianskeho hradu; prednáška
11:30	Jan Frolík, Estelle Ottenwelter, Ludmila Barčáková	Raně středověký šperk z pohřebiště Lumbeho zahrada na Pražském hradě; krátka informácia

11:40	Anna Gondová	Špecifiká interdisciplinárnej spolupráce – pamiatková obnova renesančného arkiera na juhovýchodnom nároží paláca Bratislavského hradu; krátka informácia
11:50	Diskusia	
12:00	Prestávka	
12:20	Vyhodnotenie posterovej sekcie/ocenenie najlepších posterov	
12:30	Danica Stojkovičová, Milena Reháková, Zuzana Ludiková	Interdisciplinarita v retrospektívnom hľadaní príbehu reštaurovaného diela; prednáška
12:50	Dana Modráčková	Restaurování podmaleb na skle; prednáška
13:10	Emília Rudinská, Zuzana Sejková	Monitoring stavu drevených chrámov v slovenskej časti Karpatského oblúka zapísaných do UNESCO; krátka informácia
13:20	Barbora Križalkovičová, Zuzana Machatová	Reštaurátorský prieskum na obraze Zvestovanie doplnený o výskum na modelovom systéme; krátka informácia
13:30	Jana Želinská, Lenka Vrbíková, Sylvia Birkušová, Lubomíra Abrahámová	Výskum a reštaurovanie sakrálnych textílií zo zbierok SNM-Historického múzea v Bratislave; krátka informácia
13:40	Záver konferencie	

Zoznam posterových príspevkov

Radomír Slovik

Záverečné práce studentů Ateliéru restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů Fakulty restaurování Univerzity Pardubice

Zuzana Pecenová, Richard Ševčík

Materiálový průzkum a konzervace jataganu a indické dýky ze sbírek Jihomoravského muzea ve Znojmě

Matej Ruttkay, Eva Fottová

Konzervátorsko-reštaurátorské laboratóriá na Archeologickom ústave SAV v Nitre

Petr Kotlík

Pohled chemika na možnosti preventivní konzervace pyritických materiálů ve sbírkách

Petr Kotlík, Markéta Škrdlantová, Klára Drábková

Mikroemulzní systémy pro odstraňování olejů

Eva Fottová, Kristína Kučeráková, Jana Vaneková

Sanácia, analýzy a adjustácia renesančnej kovovej čipky z Divína

Matej Ruttkay, Jana Vaneková, Erika Scholzová

Reštaurovanie a konzervovanie nekovových predmetov v reštaurátorských laboratóriách Archeologického ústavu SAV Nitra

Matej Ruttkay, Ingrid Palkovičová, Erika Scholzová

Reštaurovanie a konzervácia kovových predmetov v reštaurátorských laboratóriách Archeologického ústavu SAV Nitra

Ján Hunka, Marián Knoll, Marián Soják

Nález vzácného razidla z peňazokazeckej dielne zo Špaňodolinskej jaskyne (15. storočie)

Zbigniew Robak, Marián Knoll

Rekonštrukcia súboru kovaní mečovej garnitúry zo Závady, okr. Topoľčany

Jitka Neoralová, Lucie Palánková, Petra Vávrová, Tereza Szamová

Využití měřicího systému SurveNIR pro restaurátorské zásahy

Petra Slaninová

Prieskum výskytu mikrobiologického poškodenia na knihách z fondov Univerzitnej knižnice a ich následná dezinfekcia

Tomáš Horniak

Výroba kovových prvkov knižnej väzby

Tereza Jamborová, Eliška Jindrová, Milan Kouřil

Koroze pseudozlacení v knižní malbě

Katarína Kianicová, Vladimír Bukovský

Reprodukovateľnosť farieb farebnej fotografie Kodak a Fuji

Hana Kližanová

BOLI TO PLESNE

Posterová informácia o zdarnom ukončení záchranu 4 obrazov zo zbierok SNM-Historického múzea s uplatnením interdisciplinárnej spolupráce

Zuzana Hafková

História a vlastnosti pauzovacieho papiera. Systémy ich spevnenia a spôsoby ošetrovania pomocou laminačnej fólie

Dominika Vorčáková, Martin Vaculka, Zuzana Machatová, Viera Jančovičová

Vplyv spojív na degradáciu kyseliny karmínovej

Martin Vaculka, Dominika Vorčáková, Zuzana Machatová, Viera Jančovičová

Štúdium svetelnej a tepelnej stability arabskej gummy

Ľudmila Holotíková, Daniela Cebecauerová, Zuzana Machatová, Boris Kvasnica, Barbora Němečková, Sigrid Eyb-Green, Doris Hess, Adrien Weißinger-Bankos, Timotej Hudec

Restaurování knihy Europae totius terrarum orbis partis praestantissimae od Matthiase Quada

Matuš Žemlička

Štúdium fyzikálnochemických vlastností degradačných produktov ľanových textílií

Ondřej Mikala, Jan Gojny, Břetislav Češek, Miloslav Milichovský, Matej Hájek

Vliv vybraných složek esenciálních olejů na mechanické, optické a chemické vlastnosti lignocelulózových materiálů

Michal Ganobjak, Eva Kráľová

Budovanie platformy zdieľaných informácií v procesoch prípravy a realizácie obnovy pamiatok

Matěj Hájek, Miloslav Milichovský, Michaela Filipi, Ondřej Mikala

Vliv vybraných dezinfekčních a odkyselujících prostředků na lignocelulózové materiály

Jan Gojny, Ondřej Mikala, Břetislav Češek, Miloslav Milichovský

Přírodní esenciální látky a jejich působení na plošné materiály na bázi celulózy a lignocelulózových materiálů

Martin Dubiny, Eva Kráľová, Katarína Mackovičová

Interdisciplinárna komunikácia pri ochrane technických pamiatok na príklade objektov Zimného prístavu v Bratislave

Vladimír Hain

Problémy zdieľania informácií v rámci interdisciplinárnej spolupráce pri ochrane architektonického dedičstva

Anna Gondová

Špecifiká interdisciplinárnej spolupráce – pamiatková obnova renesančného arkiera na juhovýchodnom nároží paláca Bratislavského hradu

Katarína Čížová, Katarína Vizárová, Milena Reháková

Identifikácia a štúdium vlastností prírodných voskov v objektoch kultúrneho dedičstva

Romana Fialová, Katarína Šimončíčová, Eva Kráľová

Proces získavania, spracovania a zverejňovania informácií pri obnove architektonického dedičstva

Lenka Dubínyová, Michal Jablonský, Štefan Varga, Svetozár Katuščák

Objektívna metóda identifikácie celulózových vlákien s využitím vektorových parametrov pri stanovení vlákninového zloženia

Michal Jablonský, Silvia Holúbková, Svetozár Katuščák

Hodnotenie deacidifikačných procesov

Zuzana Kamenická, Ivan Baláž

Historické kryté drevené mosty na území Slovenska

Eva Frančíková

Reštaurovanie a konzervácia kovových artefaktov z archeologických výskumov Archeologickej Agentúry (Bratislava, Devín – poloha Záhradky, Bratislava, Rusovce – poloha Maďarská ulica, Hrad Zborov)

Udržitelná preventivní konzervace v každodennosti muzea – předpoklady a výsledky

Antonín Šimčík

Národní zemědělské muzeum, Praha, antonin.simcik@nzm.cz

Abstrakt: *Preventivní konzervace představuje základní a velmi efektivní nástroj sloužící k ochraně autentických sbírkových předmětů. Příspěvek přiblíží praktické zkušenosti s aplikací moderní a udržitelné preventivní konzervace – základní definice a etické normy; význam udržitelnosti řešení; edukace v rámci studia muzeologie na Slezské univerzitě v Opavě; aplikace v muzeu – role managementu, analýza stavu, zvyšování kompetencí, monitoring a regulace, zvýšení efektivity depozitářů a expozic. Význam průběžného vývoje, otevřenosti a dialogu o výsledcích. Vývoj a budování udržitelných a bezpečných depozitářů a expozic. Smart muzeum.*

Klíčová slova: *preventivní konzervace, muzeum, etické standardy, vzdělávání, muzeologie, kompetence, efektivnost, udržitelnost, depozitáře, expozice, smart muzeum*

Abstract: *Preventive conservation is a basic and very effective tool for protecting authentic items (artefacts and naturfacts). Study approaches practical experience with the application of modern and sustainable preventive conservation - basic definitions and ethical standards; the importance of sustainability solutions; Education in preventive conservation under study museology at the Silesian University in Opava; Applications in the museum - the role of management, analysis of the state of preventive conservation in museum, increasing the skills of staff, monitoring and control, increase efficiency depositories and expositions. Importance of continuous development, openness and dialogue about the results. Development and building a sustainable and safe depositories and expositions. Smart Museum.*

Key words: *preventive conservation, museum, ethical standards, education, museology, competence, effectiveness, sustainability, depository, exhibition, smart museum*

1. Úvod

Přestože přírodní procesy jsou nezvratné a stárnutí jednou podlehnou všechny sbírkové předměty, existují účinné a udržitelné možnosti pro jejich ochranu, které významně zpomalí proces degradace. Obdobně jako v medicíně je i v muzejnictví klíčovým principem při snaze o zpomalení negativních účinků stárnutí zejména prevence. V muzeích to znamená plošné aplikování postupů preventivní konzervace na celou sbírku muzea.¹

Tento zásadní problém musel být vyřešen i v případě Slezského zemského muzea, instituce, která byla v roce 2009, tedy v době zahájení transformace, v mimořádně neuspokojivém stavu. Cestu, kterou se podařilo urazit za šest let týmu tohoto nejstaršího a třetího největšího muzea v ČR, charakterizuje právě i velký důraz na implementaci preventivní konzervace do každodenních činností.

Implementace zásad preventivní konzervace v muzeu významně zlepšuje fungování procesů díky sjednocení klíčových standardů. Plošné uplatnění principů preventivní konzervace však výrazně usnadnily některé okolnosti, které je třeba zmínit. Předně leadry tohoto procesu se stali absolventi muzeologie Slezské univerzity v Opavě, kteří se s problematikou preventivní konzervace intenzivně setkávali již od roku 1999.² Vedle toho bylo možné argumentaci opřít i o profesní standardy, kodifikované nejen v platné legislativě, ale zejména v *Dokumentu o profesi konzervátora-restaurátora AMG*.³ Definování postupů, jejich možností a omezení umožnilo lepší komunikaci uvnitř muzejního týmu.

Pro řízení celého procesu tak zmíněné okolnosti představovaly zásadní usnadnění. Výchozí pozice proto umožnila rychlé kroky v řadě oblastí.

¹ K definici preventivní konzervace viz např. *Dokument o profesi konzervátora-restaurátora AMG* na adrese: [http://www.cz-museums.cz/UserFiles/file/amg%202012/Dokument%20o%20profesi%20konzervatora%20restauratora\(1\).pdf](http://www.cz-museums.cz/UserFiles/file/amg%202012/Dokument%20o%20profesi%20konzervatora%20restauratora(1).pdf) (1. 10. 2015).

² Ve školním roce 1999/2000 byl zaveden jednosemestrální speciální předmět *Preventivní konzervace*, který rozšířil standardní výuku muzejní konzervace a restaurování. Při výuce jsou studenti seznamováni s teoretickými principy i praktickými postupy uplatňovanými v preventivní konzervaci. Bohužel úspěšně rozvíjející se obor vážně utrpěl nesystémovými zásahy, které dramaticky snížily počet studentů. Od roku 2007 počty studentů v ročníku klesly z desítek na jednotlivce a reálný pozitivní impakt na praxi tak významně klesá.

³ V polovině první dekády nového století se podařilo iniciovat práci na moderním profesním standardu pro muzejní restaurátory. Díky promyšlenému postupu byl tento materiál pod názvem *Dokument o profesi konzervátora-restaurátora AMG* potvrzen jako oborový standard. Dostupné na internete: [http://www.cz-museums.cz/UserFiles/file/amg%202012/Dokument%20o%20profesi%20konzervatora%20restauratora\(1\).pdf](http://www.cz-museums.cz/UserFiles/file/amg%202012/Dokument%20o%20profesi%20konzervatora%20restauratora(1).pdf) (1. 10. 2015).

Zjednodušeně lze aplikovaný postup popsat pomocí následujících, vzájemně se ovlivňujících rovin:

- Rozhodnutí managementu o strategické koncepci instituce
- Analýza situace
- Optimalizace organizace práce (interní směrnice)
- Interní edukace
- Plošná implementace preventivní konzervace do každodenních aktivit
- Projekty v oblasti ochrany sbírkových předmětů při prezentaci – výstavní prostory
- Projekty v oblasti ochrany sbírkových předmětů při deponování (úprava starých depozitářů, knihovna, centrální depozitář, zvýšení efektivity rutinních činností)
- Průběžná evaluace

2. Rozhodnutí managementu o strategické koncepci instituce

Hlavní zodpovědnost za správnou a účinnou aplikaci zásad preventivní konzervace do činností muzea nese management. Právě na řediteli a dalších vedoucích pracovnících spočívá zodpovědnost za vytvoření strategie, postupů, správnou implementaci a financování. V případě selhání této úrovně, je zavádění zásad preventivní konzervace výrazně zkomplikováno, ne-li znemožněno. Tuto klíčovou zodpovědnost managementu nemůže dostatečně efektivně převzít ani restaurátor ani kurátor, byť i se svými kompetencemi mohou mnohé zlepšit.

3. Analýza situace

Dalším krokem se proto stala zevrubná analýza situace, kterou prováděli zejména pracovníci z útvaru muzeologie. Jak již bylo zmíněno výše, velmi dobře se osvědčily jejich znalosti získané při studiu muzeologie na Slezské univerzitě v Opavě. Identifikace základních problémů a navržení vhodných opatření tak proběhla poměrně rychle. Již v této rané fázi byla rovněž nastavena pravidla pro rigorózní monitoring mikroklimatických parametrů a zahájeno budování on-line systému sledování.

Vedle toho byl zaveden komplexní systém sledování všech 36 objektů SZM. Ke každému z nich byla vytvořena a průběžně aktualizována tzv. karta budovy, z níž se daly zjistit nejen identifikační a technické údaje, ale i spotřeba plynu, elektrické energie, či vody v čase. Díky tomu jsme mohli lépe vyhodnotit udržitelnost zvolených postupů.

4. Optimalizace organizace práce (interní směrnice)

Zjištěné výsledky se podařilo obratem promítnout do strategických dokumentů i klíčových interních norem. Ve Slezském zemském muzeu jsme včlenili otázku preventivní konzervace již do *Koncepce rozvoje Slezského*

zemského muzea 2009–2014⁴, kde byl definován cíl vytvoření systému aplikované preventivní konzervace a nezbytné interní edukace. Zodpovědnost za tuto oblast práce náležela Muzeologickému útvaru.⁵ V návaznosti na tento záměr vznikla i základní směrnice *Režim zacházení se sbírkou SZM*, která podrobně definuje postupy a opatření při práci se sbírkou, resp. sbírkovými předměty.

Vysoce inovativním opatřením se stalo zavedení sdílené odpovědnosti za jednotlivé podsbírkky (části sbírky SZM) vytvořením tzv. mikrotýmů složených vždy z kurátora a restaurátora. Tímto jsme se pokusili zlepšit běžný formalizovaný přístup k ochraně sbírkových předmětů, kdy je veškerá zodpovědnost delegována na kurátora – bohužel bez ohledu na to, zda má konkrétní specialista i dostatečné znalosti z oblasti ochrany sbírek. Několikaleté fungování tohoto systému přineslo jednoznačně pozitivní zpětnou vazbu. Povzbuzení vzájemné spolupráce kurátorů s restaurátory vedlo k identifikaci řady problémů a jejich vyřešení, případně zmírnění. Vzájemný kontakt vedl i k přirozené výměně znalostí mezi oběma typy specialistů a tímto k rozvoji dalších činností muzea.

5. Interní edukace

Nicméně v počáteční fázi probíhalo i interní školení kurátorů a dalších muzejníků v PK, jelikož dřívější zkušenosti potvrdily, že o informace z oblasti preventivní konzervace je mezi muzejníky zájem. Ostatně je zřejmé, že řada nesprávných opatření, která bývají při správě sbírek identifikována, jsou zapříčiněna především nedostatkem informací o ochraně sbírkových předmětů. Tyto poznatky vedly již dříve k vytvoření speciálního kurzu preventivní konzervace, vycházejícího z výuky preventivní konzervace na Slezské univerzitě, pro Metodické centrum konzervace v Brně.⁶ I v zemském

⁴ Viz <http://www.szm.cz/media/docs/koncepce-rozvoje-slezskeho-zemskeho-muzea-2009---2014-4cc0da7b59b4b.pdf> (1. 10. 2015). K nahlédnutí je veřejná část koncepce. Plán pro období 2015 – 2020 je nastíněn v příslušné kapitole publikace *Museum Silesiae*, Opava 2014.

⁵ Útvar muzeologie zodpovídal zejména za oblast ochrany a správy sbírky SZM a muzejní prezentaci. Dalšími odbornými útvary byly Útvar společenských věd a Útvar přírodních věd. Díky vyčlenění odborných aktivit souvisejících se sbírkou, došlo nejen ke zřetelnému zlepšení výsledků v těchto oblastech, ale i k deklaraci významu těchto činností dovnitř i vně instituce. Ekonomicko-provozní agendu řídil čtvrtý útvar.

⁶ V návaznosti na získané zkušenosti jsme s Ivanem Bergerem a Hanou Grossmanovou a za spolupráce s Alenou Seluckou a dalšími kolegy, připravili pro Metodické centrum konzervace intenzivní kurz Preventivní konzervace. Spočíval v intenzivním seznámení s látkou, která je vyučována v Opavě jeden semestr, za 3 + 2 dny s tím, že první tři dny byly věnovány intenzivní teoretické i praktické přípravě, následně se účastníci kurzu měsíc věnovali zpracování domácího projektu ve své instituci a následovalo dvoudenní dokončení kurzu s vyhodnocením projektů, testováním a dokončením dlouhodobějších experimentů. Tento model přežil mírně zkrácený až do dnešních dnů.

muzeu se dobře osvědčila aplikace této intenzivní praktické a teoretické výuky předmětné problematiky. V rámci institucionálního vzdělávání ji absolvovali zejména kurátoři, kteří nestudovali muzeologii na Slezské univerzitě, případně si chtěli oživit své znalosti a dovednosti. Významným přínosem této aktivity se stala i identifikace řady dříve nezjištěných problémů přímo v průběhu kurzu. Nejcenějším výsledkem se ovšem stala detabuizace této problematiky a zahájení interního dialogu a postupné nápravy původního stavu.

6. Plošná implementace PK do každodenních aktivit

Interní vzdělávání, sdílení zkušeností a společné řešení problémů vedly poměrně záhy k osvojení terminologie a základních principů monitoringu a regulace mikroklimatických parametrů. Podobně se velmi rychle projevíly v každodenní praxi i základní postupy pro správné deponování, prezentaci, balení, transport, případně postupy při krizových situacích. Součástí každodennosti muzea se tak stala celá řada postupů z oblasti preventivní konzervace – od používání rukavic při manipulaci se sbírkovými předměty až po vypracovávání efektivního condition reportu. Rozhodně se potvrdil náš vstupní předpoklad, že většina profesionálů v muzeu si ochotně osvojí nové znalosti a dovednosti, které zlepší ochranu sbírkových předmětů. Tento potenciál dle mého soudu existuje ve většině muzeí a je vhodné jej správnou motivací a edukací využít. Z hlediska impaktu je právě aktivní participace muzejníků klíčová.

7. Projekty v oblasti ochrany sbírkových předmětů při prezentaci

Pěchotní srub MOS 19 Alej

Nové přístupy k preventivní konzervaci se promítly rovněž do oblasti prezentace sbírkových předmětů. Vzhledem k velmi rozsáhlé a rozmanité sbírce bylo třeba řešit i velmi netradiční situace. Z nich lze připomenout například zásadní zlepšení mikroklimatické situace v pěchotním srubu MOS 19 Alej, který je součástí Areálu československého opevnění v Hlučíně Darkovičkách. Objekt je unikátní mírou dochování, resp. autentickým vnitřním vybavením. Bohužel mikroklimatické podmínky, zejména vysoká relativní vlhkost vzduchu představovala dlouhodobě rizikový faktor pro sbírkové předměty a další autentické prvky. S ohledem na předpoklad, že plášť bunkru je plynotěsný, byla omezena náhodná výměna vzduchu uzavřením střílen (pohotovostní stav objektu) a započato s řízeným odvlhčováním. V průběhu několika měsíců došlo k zásadnímu snížení vlhkosti v objektu a dnes lze konstatovat, že tento efekt je dlouhodobý a u tohoto typu objektu udržitelný s minimálními náklady dlouhodobě. Objekt je dnes nejen bezpečnějším prostorem pro autentické sbírkové předměty, ale příjemnějším místem pro personál i návštěvníky.

Historická výstavní budova

Naopak, nejvýznamnější akcí, která byla realizována, je bezesporu rekonstrukce Historické výstavní budovy. Neorenesanční objekt z roku 1895 zatěžoval nejen velmi neuspokojivý technický stav, ale i velmi nevhodné využití vnitřních prostor. Již na počátku jsme věděli, že při rekonstrukci budeme striktně využívat pouze inertní materiály a další opatření slučitelná se správnou praxí, nicméně museli jsme vyřešit i klíčové dilema, jak prezentovat bohatství třetí největší sbírky v ČR v poměrně malé stavbě, kde i po zapojení suterénu a lze disponovat plochou menší než 2000 m². Řešením, které jsme vyvinuli, je tzv. dynamická expozice. Principiálně spočívá na možnosti snadné výměny autentických exponátů v kvalitním výstavním mobiliáři.

Podářilo se nám tak vytvořit budovu, v jejímž interiéru jsou použity materiály, které neuvolňují škodlivé látky a pro prezentaci sbírkových předmětů jsou k dispozici prachotěsné (případně klimastabilní) vitríny a kvalitní galerijní osvětlení. Památkově chráněný objekt byl zateplen pouze na půdě horizontální izolací a netradičně výměnou vnitřních skel v kastlíkových oknech za neprůsvitné tepelně izolační panely. Tím došlo nejen k zásadnímu snížení tepelných ztrát a zisků, ale i k zabránění přístupu slunečního svitu do expozic. Úroveň relativní vlhkosti vzduchu je regulována lokálně. Suterén byl odvlhčen unikátním a levným systémem vložených vyhřívaných trubek v patě zdi.

Většina opatření se velmi osvědčila – dynamický koncept využila k realizaci různých typů prezentací řada kurátorů. Podářilo se tak v praxi prokázat, že aplikace zásad preventivní konzervace neomezuje možnosti přípravy kvalitních výstav a expozic. V průběhu let se nám podařilo – ve spolupráci s kvalitními scénografy a architektky realizovat i náročné scénografické projekty a to vždy bez omezení ochrany SP. Podle reakcí návštěvníků je tento nový přístup velmi vítanou změnou oproti neměnným tradičním expozicím.

Nicméně identifikovali jsme i problémy. Nejvýznamnějším se ukázalo přehřívání nejvyššího, 3. patra budovy ve vrcholném létě, kdy jsme dopláceli na dvě skutečnosti. V době kdy byla rekonstrukce realizována nebyly na trhu dostupné kvalitní LED galerijní osvětlovací systémy a musely být použity klasické halogenové, které produkují odpadní teplo, jenž zvyšuje v dobře izolované budově teplotu. Přestože jsme o řešení odvětrávání uvažovali již při rekonstrukci, nepodařilo se nám přesvědčit projektanty o potřebě vytvoření odvětrávacího systému ve stropě posledního patra.

Nicméně, díky funkčnímu systému monitoringu, byl problém muzejními restaurátory identifikován a podařilo se nalézt i poměrně jednoduché řešení. Na rok 2015 proto byla připravena úprava systému větrání a výměna světel za LED reflektory.

8. Projekty v oblasti ochrany sbírkových předmětů při deponování

Vzhledem k charakteru muzejní práce lze nejvýznamnějšího efektu pochopitelně dosáhnout, zaměříme-li se na ochranu předmětů uložených v depozitáři, kterých je většina. A právě zde se otevírá největší příležitost pro dosažení zásadního zlepšení ochrany sbírky.

Původní depozitáře

Vzhledem k velmi neutěšenému stavu dvou hlavních depozitárních objektů naše úsilí směřovalo především k získání finančních prostředků a výstavbě centrálního depozitáře. Přesto se podařilo upravit podmínky i v obou těchto historických budovách, dílem i díky uplatnění poznatků získaných při interní edukaci v preventivní konzervaci. Zásadně se zlepšila účinnost lokální regulace mikroklimatu, úpravě systému větrání apod. Došlo i k omezení pohybu osob v depozitárních prostorách, zavedení on-line monitoringu, případně instalaci elektronické požární signalizace.

Rekonstrukce historického objektu na depozitář a knihovnu

Vedle toho se podařilo rekonstruovat i další historický objekt a transformovat jej na knihovnu s využitím zkušeností získaných při rekonstrukci Historické výstavní budovy. Dnes je v tzv. Janotově vile deponováno okolo 300 000 svazků, k dispozici je studovna i kanceláře a provozní náklady jsou nižší, než byly před rekonstrukcí. Pro stabilizaci mikroklimatu bylo opět použito zejména systému zateplení půdy a okenních výplní. Tím došlo k výraznému snížení tepelných ztrát i původních provozních nákladů. Objekt je rozdělen na dvě tepelné zóny – kanceláře a depozitáře. Depozitáře jsou zcela chráněny před přístupem světla a jsou zde použity pouze inertní materiály. Depozitární prostory vykazují vysokou míru stability mikroklimatu, nicméně případné výkyvy lze řešit s využitím mobilních přístrojů pro zvlhčování či odvlhčování vzduchu či úpravou teploty. Publikace jsou umístěny v klasických, prachotěsných kompaktních regálových systémech. Náklady na rekonstrukci a transformaci objektu pro výše uvedený objem deponovaného materiálu dosáhly cca 20 mil. Kč. Při zajištění běžné péče o objekt lze předpokládat, že svou funkci může plnit řádově desetiletí, bez nadstandardních požadavků na režijní náklady.

Vývoj centrálního depozitáře Slezského zemského muzea Thesaurus Silesiae

Přes výše uvedené dílčí výsledky se naše úsilí upínalo především k vybudování vysoce efektivní infrastruktury pro dlouhodobou ochranu sbírky – infrastruktury, kterou však neměl tvořit jen depozitář, ale celá řada dalších provozů, jejichž vzájemné propojení mělo přinést významné synergie. Dovolím si proto stručně popsat hledání nového, udržitelného řešení ochrany sbírky na zkušenostech získaných v letech 2009-2015 při vývoji centrálního depozitáře Slezského zemského muzea Thesaurus Silesiae, který byl připravován s ambicí na vytvoření unikátního dlouhodobě udržitelného – tedy nízkonákladového a bezpečného – depozitáře. Domnívám se, že získané zkušenosti mohou být inspirací pro další instituce a jejich zřizovatele, jejichž management chápe mimořádnou zodpovědnost dnešních muzejníků vůči budoucím generacím a je schopen předvídat a eliminovat rizika, která mohou v budoucnosti ochranu sbírky ztížit či znemožnit.

V kontextu poznatků současné muzeologie musí muzejník plánovat strategické kroky, k nimž bezesporu ochrana sbírky náleží, s ohledem na staletí zkušeností i s výhledem do budoucnosti. Musí hledat a prosazovat řešení odolná vůči rizikům, která muzeum, resp. muzea postihla v minulosti a také ta, jež lze považovat za pravděpodobná v budoucnosti. Zásadní je i analýza reálných možností v současnosti přičemž k vážným rizikům patří např. nepředvídatelnost zřizovatele, neznalost a nesystémové kroky budoucích managementů muzea, případně nedostatek prostředků pro krytí režijních nákladů. Tato rizika lze eliminovat deponováním, který nevyžaduje velkou péči a „přežije“ i nezájem, či neschopnost managementu. Nebezpečí nezájmu, však může být výrazně zesíleno nedostatkem finančních prostředků na zajištění provozu deponitáře, což může vést ke kolapsu ochranného režimu. Je tedy třeba zásadně snížit ekonomickou náročnost provozu. Toho lze dosáhnout zejména rezignací na instalaci stabilní klimatizace, která je náročná nejen investičně, ale zejména provozně a často zatěžuje každoroční rozpočet muzea mnohamilionovými částkami.

S ohledem na historický vývoj je proto profesionální povinností managementu muzea hledat systémové řešení, které odolá jak hospodářským tak i politickým krizím, včetně válečných konfliktů, co možná nejlépe. Hledáme-li inspiraci, je třeba si v našem okolí všimnout objektů, v nichž jsou, někdy již od středověku, umístěny artefakty a ty jsou i po staletích deponovány v dobrém stavu. Je zřejmé, že naší pozornosti by neměly uniknout parametry tradičních staveb, jakými jsou kláštery, hrady, zámky či např. sýpky. V našem klimatickém pásmu lze totiž dosáhnout poměrně velmi uspokojivého výsledku pro deponování, s využitím přirozené ventilace, omezení vlivu světla a výkyvů teploty a vlhkosti vzduchu. Právě proto by se inspirací pro budování udržitelných deponitářů měly stát podobné typy staveb. Uspokojivé výsledky, po staletích provozu, jsou mimořádně cennou referencí, která by neměla zůstat přehlédnuta.

Při přípravě výstavby budovy je však třeba postupovat velmi komplexně. Od zhodnocení klimatických podmínek lokality, rizik povodní, průmyslových zátěží, dopravní dostupnosti, až po vlivy na omezení snadné dostupnosti sbírkových předmětů pro kurátory, restaurátory a badatele.

Vlastní parametry budovy jsou proto determinovány dobře dostupnou a bezpečnou stavební parcelou, velikostí sbírky, charakterem sbírkových předmětů, možnostmi funkčního provázání, tedy propojení s další muzejní infrastrukturou, dostupností potřebných technologií a v neposlední řadě i náklady výstavby. Je třeba myslet na řešení, které umožní dlouhodobě udržitelný standard. Rozhodně je výhodnější režim, který má např. širší interval teplot či R_v , ale nemůže být narušen technickou chybou, nebo ekonomickými problémy muzea.

Při hledání vhodného řešení lze již využít i několika zahraničních příkladů této správné praxe. Udržitelné deponitáře lze nalézt např. v Dánsku,

Německu i jinde.⁷ Obecně lze konstatovat, že při plánování budov odtržených od ostatní muzejní infrastruktury např. v průmyslových zónách, je často využívána jednopodlažní forma objektu, díky dostupnosti pozemků. V blízkosti další infrastruktury jsou obvykle výhodnější objekty vícepodlažní, včetně objektů konvertovaných z budov, původně sloužících jiným účelům. Toto řešení je svým způsobem obvykle i šetrnější k životnímu prostředí, jelikož nezabírá volnou půdu.

V případě SZM bylo navázáno na původní záměr, vytvoření hlavní muzejní infrastruktury v rámci pozemků muzea přímo v Opavě.⁸ Uvnitř tzv. muzejního bloku se dnes v bezprostřední blízkosti nalézají tři administrativní budovy, vědecká knihovna, ateliéry a odborné laboratoře, sloužící restaurátorům i kurátorům. Tato víceméně rekonstruovaná infrastruktura měla být doplněna depozitářem, pro který byla i díky vstřícnosti města a Policie ČR připravena vhodná stavební parcela. Tato parcela umožňuje výstavbu centrálního depozitáře, dokonale propojeného s další muzejní infrastrukturou, který by současně umožnil lepší využití areálu i objektů veřejností. Snadná dostupnost a blízkost pracoven, ateliérů, laboratoří, knihovny i administrativy, zásadním způsobem zlepšuje úroveň komunikace a efektivitu vnitřních operací. O lepším využití času odborných pracovníků nemluvě.

Centrální depozitář, jehož projektová příprava byla dokončována již na konci roku 2014, měl navazovat na stávající budovu Muzeologického centra s restaurátorskými ateliéry, laboratořemi a dalším zázemím.⁹ Depozitář tak měl být oddělen od intenzivního provozu v Muzeologickém centru a jeho režim mohl být lépe přizpůsoben hlavnímu účelu – tedy ochraně sbírkových předmětů. Budova byla díky determinaci pozemkem a současnou potřebou uložit cca 5000 m³ sbírkových předmětů, navržena jako pětipodlažní. Zásadní konstrukční specifikum spočívá v řešení, které lze zjednodušeně popsat jako vložení menšího kvádru do většího. Přičemž kolem povrchu menšího je volný prostor a mezi vnější stěnou je tak vždy vrstva vzduchu. Znamená to, že kolem vnitřního bloku prochází vždy chodba a nad stropem vnitřního bloku, který je navržen, coby druhá, bezpečnostní střecha je

⁷ Viz např. RYHL-SVENDSEN, Morten – AASBJERG JENSEN, Lars – BØHM, Benny – KLENZ LARSEN, Poul:

Low-energy Museum Storage Buildings: Climate, Energy Consumption, and Air Quality. UMTS Research Project 2007-2011: Final Data Report, Project no. 10821521, National Museum of Denmark, Department of Conservation

Research, Analysis & Consulting, Lyngby 2012, 123 s. KLENZ LARSEN, Poul – RYHL-SVENDSEN, Morten – AASBJERG JENSEN, Lars – BØHM, Benny – PADFIELD, Tim: Konstantes Raumklima und niedriger Energieverbrauch – kein Widerspruch. *Restauro* 7/2012, s. 53-60.

⁸ Kroky k využití tohoto prostoru pro základní muzejní infrastrukturu učinil již management muzea v čele s PhDr. Jaromírem Kalusem.

⁹ Projektovou přípravu realizovala firma Technico Opava s.r.o.

rovněž prostor, který nejen umožňuje servis pojistné střechy, ale rovněž zlepšuje izolaci. Právě toto dvouplášťové řešení, které jsme navrhli, přináší zásadní zlepšení stability vnitřního prostoru v depotních sálech, ale snižuje i rizika v případných krizích. Současně je toto řešení investičně méně náročné. I proto je poskytnutá dotace ministerstva kultury ve výši 207 mil. Kč dostatečná na realizaci plně vybaveného depozitáře.

Konstrukční systém je naprojektován jako vysoce stabilní s velkou tepelnou a vlhkostní setrvačností. Díky dalším, zejména pasivním opatřením, tak lze udržet stabilní úroveň relativní vlhkosti vzduchu i teploty. Nízkoteplotní režim je zajištěn pouze pro depozitář s fotografickou podsírkou. Pro objekt je uvažován i stabilní hasící systém a další ochranné prvky. Objekt by měl být vybaven i zařízením pro horkovzdušnou sanaci předmětů napadených hmyzem a dusíkovou komorou. Obě zařízení jsou opět volena s ohledem na vysokou účinnost a minimální provozní náklady a vedlejší rizika.¹⁰

Depozitář je navržen v nulovém standardu, k čemuž přispívá nejen unikátní konstrukční řešení, ale např. i solární systémy. V provozní praxi to tedy bude znamenat, že až 3 mil. sbírkových předmětů budou bezpečně deponovány při nulových, či velmi nízkých provozních nákladech a současně snadno dostupné pro odborné pracovníky a badatele. Nicméně naší ambicí bylo zpřístupnit část budovy i veřejnosti a umožnit tak prezentaci části sbírky přímo v budově depozitáře.¹¹

V provozním rozpočtu muzea může zmíněná úspora činit statisíce až miliony korun ročně, které mohou být použity k rozvoji odborné činnosti, případně – se svolením zřizovatele, ke zlepšení platů zaměstnanců. Ostatně takto by měli zřizovatelé udržitelná řešení využívat především – snížit zbytečně vynakládané prostředky za energie, lépe chránit životní prostředí a současně uvolnit více finančních prostředků na platy muzejníků. Přiblížilo by nás to k dosažení standardu vyspělých zemí.¹²

¹⁰ Viz např. Šimčík, Antonín – Šimčíková, Markéta a kol.: Certifikovaná metodika na sestavení a provoz bezkyslíkového boxu pro ošetřování muzejních sbírkových předmětů napadených škodlivými členovci za pomoci řízené atmosféry (dusík), DC08P02OUK009 - Ověření možností hubení hmyzu poškozujícího knihovní a muzejní sbírky s využitím víceúčelové vakuové komory a bezkyslíkového boxu (2008-2010, MK0/DC), akceptováno MK 2011. ŠIMČÍK, Antonín – ŠIMČÍKOVÁ, Markéta: Possibilities of insecticide methods for library and museum collections with use of a multifunctional vacuum chamber and an oxygenless box. In: IV. International Conservation Conference; Problems Connected with Keeping and Conservation of Collections in Museums, 8.-9. 10. 2010, Szreniawa (Polsko). Szreniawa 2011, s. 210 – 220.

¹¹ Záměrem bylo mimo jiné i pořádání hudebních vystoupení s využitím deponovaných historických nástrojů. Objekt tak neměl být pouhým skladěním, ale skutečnou pokladnicí, s jejímž bohatstvím se může veřejnost seznamovat.

¹² Zde je třeba upozornit, že v SZM došlo v lednu 2015 ke změně managementu a další vývoj projektu není zcela jasný i přes vysoký stupeň připravenosti a přidělenou

9. Závěr

Dobrou zprávou pro muzea a galerie v České republice je, že se díky úsilí specialistů z Ministerstva pro místní rozvoj podařilo navrhnout a obhájit podporu budování depozitářů a expozic i z evropských strukturálních fondů v novém Integrovaném regionálním operačním programu (IROP) a to poprvé jako samostatnou kapitolu nezávislou na cestovním ruchu. Ochrana originálů tak získala zelenou i navzdory propukající digitalizační hysterii. Pevně věřím, že se českým, moravským a slezským muzejníkům podaří nepodlehnout nebezpečnému trendu bezúčelné digitalizace, ale naopak s oporou dvousetleté tradice uhájí fyzickou ochranu sbírek a práci s originálem jako základní předpoklad pro existenci oboru. Ostatně čím později budeme sbírky digitalizovat, tím levnější to bude. V současné době je tak třeba věnovat pozornost spíše elektronické evidenci sbírkových předmětů v I. a II. stupni.

Děkuji, za zájem o stručnou reflexi aktuálních zkušeností s nadějí, že další zodpovědní zřizovatelé a ředitelé muzeí rozpracují naše poznatky do ještě účinnější podoby a dále přispějí k rozvoji konceptu udržitelného – možná přímo smart muzea.

O své zkušenosti s analýzou i systémovým řešením této problematiky se pochopitelně rádi podělíme.

dotaci. Aktuálně lze pouze konstatovat, že do konce roku 2014 se podařilo vyvinout a připravit v referátu popsaný projekt, zajistit stavební parcelu i veškeré potřebné finanční prostředky. Bohužel realizace výstavby, plánovaná na rok 2015 byla novým managementem SZM účelově pozastavena s odůvodněním, že předpokládané náklady jsou údajně podhodnoceny a objekt se svým charakterem nehodí k již existující muzejní infrastruktuře. Podle posledních informací jsou nyní zvažována jiná místa pro výstavbu, bohužel mimo areál muzejního bloku s vybudovanou muzejní infrastrukturou, což bude výrazně snižovat efektivitu zpracování, ochrany i využití sbírek a výrazně prodraží celý provoz.

Optimalizace podmínek uchování uměleckých sbírek Moravské galerie v Brně

Igor Fogaš

Moravská galerie v Brně, Husova 18, Brno, igor.fogas@moravska-galerie.cz

Abstrakt: *Nový depozitář Brno – Řečkovice dokončila a zkolaudovala Moravská galerie v Brně koncem roku 2008. Uzavřela se tak další etapa budování infrastruktury instituce a doposud využívané externí depozitáře byly postupně vyklizeny a sbírky umístěny do moderního depozitáře, dodržujícího odborné principy muzejní praxe. V současné době je již depozitář plně nastěhován a sbírky jsou zde uloženy dle nejaktuálnějších evropských standardů a norem: centrálně, bezpečně a s ohledem na specifické nároky různých materiálů. V severním bloku budovy jsou umístěny depozitáře, v jižním bloku je veškerý pomocný provoz. Objekt je například vybaven speciální příjmací halou s nakládací rampou, anebo elektronickou požární signalizací se samo-zhášecím systémem s hasivem Inergen. V budově jsou vybudována bezpečná a moderně vybavená pracoviště restaurátorů i archiv. Důraz je kladen na specifika jednotlivých sbírek, kdy každý depozitář má možnost nastavení vlastních mikroklimatických podmínek. Jsou zde kvalitně řešeny příjem, ochrana, zabezpečení, restaurování i uložení sbírek. Samotné depozitáře a odborná pracoviště jsou veřejnosti nepřístupné, ale součástí budovy jsou komfortní badatelské pro veřejnost odbornou a studenty specializovaných škol příbuzných oborů.*

Klíčová slova: *sbírka, depozitář, mikroklima, uchování*

Abstract: *New depository Brno – Řečkovice was completed and security checked by Moravian Gallery in Brno at the end of 2008. That was the end of phase of building the institutions and infrastructure and external depositories, previously used, were gradually abandoned and placed in a collection of modern depository observing the principles of professional museum practice. Nowadays it is already fully moved in and depository collections are stored according to the latest European standards and norms: centrally, safely and with respect to the specific demands of different materials. In the northern block of the building are located depositories and in the southern block are different kinds of auxiliary operations. For example, the object is equipped with a special reception hall with a loading ramp, also with electronic fire alarms with self-quenching system equipped with the extinguishing agent Inergen. In the building You can find safe and modern equipped workplace for restorers and archives. Emphasis is placed on the specifics of individual collections, each custodian bank has the option of setting their own microclimate conditions. There are well settled income, protection, security,*

restoring and storing collections. The actual depository and professional offices are closed to the public, but part of the building are comfortable reading room opened to the public and professional students of specialized schools related fields.

Key words: *collection, depository, microclimate, preservation*

1. Úvod

Moravská galerie v Brně (dále jen MG) je druhým největším muzeem umění v České republice a výjimečná je zejména šíří svého záběru. Jako jediné muzeum umění v České republice se zabývá výtvarnou kulturou zcela komplexně. Pracuje jak s volným uměním, tedy malbou, kresbou, grafikou a plastikou od nejstaršího období po současnost, tak s fotografií, užitým uměním, grafickým designem a architekturou.

Její historie začíná už v roce 1818 založením Františkova muzea, jehož součástí byla od počátku obrazárna. Když pak roku 1961 došlo ke sloučení Obrazárny Moravského zemského muzea s Moravským uměleckoprůmyslovým muzeem (založeným v roce 1873), získala nově vzniklá instituce propojující volné a užitě umění dnešní název – Moravská galerie v Brně.

MG v Brně spravuje čtyři architektonicky pozoruhodné budovy: Pražákův palác, Uměleckoprůmyslové muzeum, Místodržitelství palác a vlastní vilu Dušana S. Jurkoviče. Společně s vídeňským Muzeem užitého umění (MAK) provozuje také Rodný dům Josefa Hoffmanna v Brtnici u Jihlavy.

Depozitáře MG byly v minulosti často umístěny v provizorních podmínkách, s výjimkou Uměleckoprůmyslového muzea, jehož budova byla přímo postavena pro muzejní účely a již předem se zde počítalo s prostorami pro dlouhodobé uchovávání sbírek. Kapacita však časem nepostačovala a další rozšiřování depozitárních prostor nebylo z mnoha důvodů možné. Historická budova UPM byla na sklonku 90. let rekonstruována a od té doby má adaptované a z části nové depozitáře sbírek kovů, keramiky, skla a porcelánu, textilu, plakátu a fotografie.

Do nového depozitáře v Brně – Řečkovících, který byl vybudován v následujících letech, se z UPM přesunuly sbírkové předměty větších rozměrů, jako je například nábytek.

Obrazová sbírka byla původně deponována v různých pronajatých prostorách, kde byla uložena často ve velmi nevyhovujících podmínkách a ohrožována různými vlivy, havárie nevyjímaje.

Ani rekonstrukce další budovy MG – Pražákova paláce (v sousedství UPM) v 80. letech nevyřešila tento problém a díla moderního a současného umění skončila ve vlhkém suterénu v místnostech sousedících s kanalizační jímkou.

Podmínky odpovídající hodnotě sbírek poskytla až novostavba depozitáře, zkolaudovaného na sklonku roku 2008 a zprovozněného v průběhu roku 2009.

Objekt se nachází na okraji Brna, v areálu bývalých vojenských kasáren, na ulici Terezy Novákové v Řečkovících. Celkové náklady na jeho vybudování, ve kterých je zahrnuta nejen vlastní stavba, ale také projekční fáze, inženýrské činnosti, výrobní zařízení, demolice starších nevhodných objektů, zabezpečení a vybavení budovy, dosáhly výše 175 515 000,- Kč. Stavba depozitáře je provedena tak, že umožňuje jeho další bezproblémové rozšíření o dva stavební moduly, které byly z ekonomických důvodů z 1. fáze výstavby vypuštěny. Tím došlo ke zmenšení celkové úložné plochy depozitáře o 862 m² a omezení některých technologií.

Nyní jsou v novém depozitáři MG všechny prostory včetně restaurátorských pracovišť plně klimatizovány, s odpovídající energetickou náročností.



Obr. 1: Depozitář Moravské galerie v Brně, Brno-Řečkovice.

Určité problémy jsou i zde, a protože je stále je co zlepšovat, naskytla se zajímavá možnost mezioborové spolupráce mezi MG, Technickým muzeem v Brně a Národním památkovým ústavem na grantu, který se zabývá tvorbu vhodných podmínek pro dlouhodobé uchování uměleckých sbírek.

Jedná se o Projekt DF13P01OVV016 z programu NAKI MK ČR – Metodika uchovávání předmětů kulturní povahy – optimalizace podmínek, s cílem dosažení dlouhodobé udržitelnosti, jehož výstupem bude metodika pro optimální dlouhodobé uchovávání movitých předmětů kulturního dědictví v depozitářích sbírkotvorných institucí a památkových objektů.

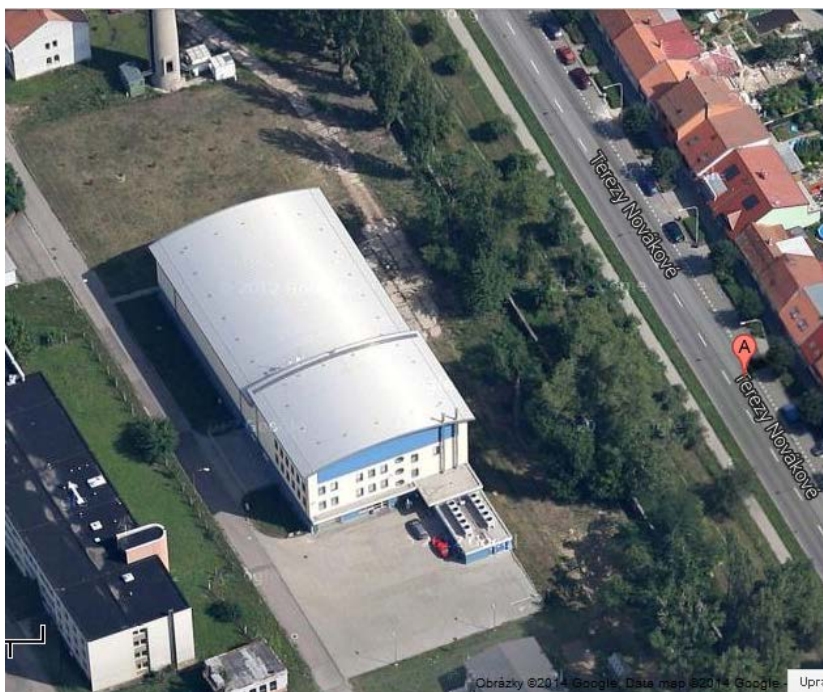
Podkladem této metodiky jsou případové studie, z nichž jedna se zaměřila na zhodnocení energetické náročnosti vzduchotechniky ve vybraném depozitáři starého umění (obrazy, plastiky) v Brně-Řečkovcích, kde se ověřují možnosti regulace klimatu, kontrolní měření teploty a relativní vlhkosti vzduchu, vyhodnocování získaných dat, včetně energetických rozdílů pro ověření funkčnosti, s ohledem na optimální ochranu uměleckých děl a minimalizaci energetických nákladů.

2. Případová studie – Depozitář starého umění č. 124

2.1. Popis prostoru

Místnost s celkovou plochu 542,3 m² je situována v 1. NP. Výška stropu (od podlahy po strop hrubé stavby) je jednotná v celém objektu 3,70 m. V některých provozních prostorách, kancelářích a dílnách je místy snížena na výšku 3,10 m perforovaným podhledem, který zakrývá rozvody technologií. Depozitář má tři obvodové stěny orientované na JZ, SZ a SV stranu (Obr. 1). Vstup do depozitáře je z chodby. Vstupní dveře jsou dvoukřídlé, kovové, protipožární (rozměr 3,0 x 1,8 m), další dveře v prostoru umožňují vstup do šachty požárního schodiště (únikový východ, rozměr 3,0 x 1,8 m).

Obvodové stěny byly vybudovány z tepelně-izolačních cihlových bloků a vně budovy jsou izolovány minerální vatou. Nátěr štukových omítek stěn ve všech vnitřních prostorách je proveden standardní akrylátovou fasádní barvou DISPET MK (podle projektu měl být v prostorech se zvýšenými nároky na kvalitu a odolnost použitý epoxidem zušlechtný akrylát plněný oxidem titaničitým – rutilem). Vnitřní příčky jsou cihlové s vápennou maltou. Oddělují depozitář keramiky č. 121 a depozitář kovových předmětů č. 122 (Obr. 2) s odlišným mikroklimatem. Uvnitř prostoru depozitáře, na obvodové stěny i příčky, byla z důvodu velké difuze vlhkosti dodatečně svépomocí doplněna parotěsná izolační fólie ABA (plastová fólie, Al fólie, bublinková fólie, Al fólie, plastová fólie). Tato izolační vrstva je volně zavěšená a uchycená lištami. Betonová podlaha je pokryta polyakrylátovým nátěrem. Prostor nemá přístup denního světla.



Obr. 2: Satelitní mapa Depozitáře Moravské galerie v Brně, Brno-Řečkovice, Terezy Novákové č. 64a., <http://www.mapygoogle.cz> (orientace mapy na sever).

2.2. Technické vybavení

Místnost je vybavena samostatnou vzduchotechnickou jednotkou (VZT) s řízenou klimatizací. VZT byla projektována s nucenou výměnou cca 10 % vzduchu. Jednalo se o průběžnou, trvalou výměnu, kdy se cca 10 % vzduchu permanentně odvádí mimo systém a nahrazuje se čerstvým předupraveným vzduchem. Reálná situace je zcela odlišná a od května 2009 se depozitáře řízeně nevětrají. Jednotka VZT7, která měla zajistit úpravu a přívod čerstvého vzduchu, byla odstavena a větrací klapky blokovány. Vzhledem k výkonostně poddimenzované přístrojové technice, která nezvládne plánovaných 10 % upravit na požadované klimatické hodnoty, byl systém nastaven tak, že jsou samonasáváním nahrazovány pouze ztráty, vznikající pohybem osob a netěsnostmi dveří.

Jednotky cirkulační jsou v sestavě:

Vstup: filtr – chlazení – topení – ventilátor – filtr – zvlhčování (případně hepafiltr dle typu sbírek)

Výstup: není

Jednotka předúpravy vzduchu pro větrání:

Vstup: filtr – rekuperace (vzduch x vzduch) – ohřev – chlazení – ventilátor – filtr

Výstup: filtr – ventilátor – rekuperace

Zázemí VZT:

Jednotky technického zázemí zajišťují pouze větrání, případně havarijní odvětrání bez úpravy vzduchu, mimo jednotku kotelny, kde je možný ohřev.

Vlhčení:

Zvyšování vlhkosti je řešeno osazením elektrodoými vývojníky páry (fa Carel, řada UR) pro každou jednotku samostatně. Řízení vývojníků je prováděno zvyšováním a snižováním hladiny vody ve varném válci (výškou zaplavení elektrod). Zvlhčovače pak nejsou schopny pracovat kontinuálně od nulového výkonu, ale až od výkonu cca 15 – 20 %.

Odvlhčování:

K odvlhčování se využívá chladicí registr VZT, kdy je teplota chladícího media regulována třicístým ventilem v režimu:

pouze chlazení – teplota nad 5°C

odvlhčování – teplota pod 5°C

VZT nemají samostatný odvlhčovací registr.

Chlazení:

Zdrojem chladu jsou dva dvoukompresorové chladicí přístroje Carrier, řada 30RW Pro-DIALOG Plus. Pro chladicí medium byla původně použita voda s teplotním spádem 5/12. Následně se ukázalo, že s touto teplotou media nelze dosáhnout u některých požadovaných hodnot na chladiči rosného bodu a chladicí medium bylo vyměněno za směs voda/etylenglykol, chladiče přestaveny na teplotní spád 0/5.

Topení:

Ohřev vzduchu je prováděn teplou vodou o teplotě cca 60–80 °C z plynové kotelny.

Řízení (měření a regulace):

Systém je řízen technologií a softwarem fy Siemens. Určujícími jsou hodnoty mikroklimatu naměřené čidly na odtahu. S tím, že jsou při řízení zohledňovány i hodnoty čidel na vstupu tak, aby např. nedošlo k překročení rosného bodu a tím k nebezpečné kondenzaci vlhkosti vzduchu. Podle zkušeností systém reaguje prioritně na teplotu a teprve následně na vlhkost, což není ideální, protože pro optimalizaci podmínek stability sbírek je určující zejména vlhkost vzduchu.

Kontrolní monitoring mikroklimatu:

V rámci projektu byla v depozitáři na síti A8 (malířská díla, 3x) a v regálu č. R3 (sochařská díla, 2x), umístěna nezávislá monitorovací čidla RV/T zn. *Comet* záznamníky teploty a relativní vlhkosti vzduchu 1ks Datalogger 1/08920502/Kybertec, 1ks Datalogger 2/11921069/Kybertec, 3ks Datalogger S3120/Hanwell.

Osvětlení:

Osvětlení v prostoru je zajištěno zářivkovými tělesy osazenými lineárními zářivkami L 58W/940 + UVS filtrační fólie v celkovém počtu 12 ks trubíc.

2.3. Vnitřní mikroklima

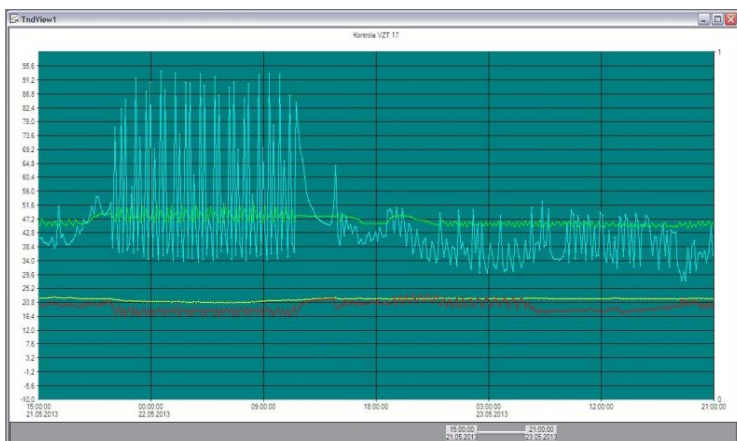
Klima je nastaveno dle doporučení ICOM pro obrazy (16 – 8°C T a 50 – 55 % RV). Skutečné nastavení se provádí s přesností 0,5 °C T a 1 % RV, kdy je průměrné kolísání v rozmezí 1 °C a 2 % RV.

Režim letního a zimního období je upraven příkazem ředitele „Směrnice ředitele Moravské galerie v Brně č. 20/2011 pro ochranu sbírek v depozitářích i ve výstavách s ohledem na dodržování normy klimatických podmínek pro jednotlivé materiály, osobní kompetence a odpovědnosti pracovníků“. Tento dokument stanovuje postupné přechodové období na letní režim v termínu od 1. až 10. 5. a postupné přechodové období na zimní režim od 15. 9., s maximální hodnotou změny T 0,5 °C za den. Podmínkou je během změn udržet povolenou toleranci 1,5 % RV.

Příkaz byl koncipován zejména pro výstavní budovy a v objektech depozitářů není potřebné striktně ho aplikovat. Z tohoto důvodu byl po konzultaci s restaurátorským oddělením, souhlasem vedení a dále s ohledem na energetickou náročnost, stanoven systém zachování nastavených hodnot vlhkosti a velmi pomalé a plynulé změny teploty. Změna se pak provádí individuálně pro každý depozitář, v závislosti na materiálu sbírkových předmětů a konkrétních aktuálních hodnotách externího klimatu, s ohledem na co nejnižší spotřebu energií. Fakticky se pak interní teploty vzduchu drží v zimním období mezi středem až spodní hranicí hodnot doporučených ICOM a v létě na jeho horní hranici +1°C až +2 °C. Vlhkost zůstává zachována v mezích optimálních hodnot pro stabilitu materiálu.

Ovládání klimatizační jednotky je zajišťováno pomocí čidel, která jsou umístěna v odtahu vzduchotechniky. V rámci nezávislé kontroly klimatu, která probíhala v období 28. 4. – 12. 8. 2013 firmou Kybertec, s. r. o., byly zjištěny rozdíly mezi hodnotami RV a T naměřenými čidly řídicí jednotky VZT a dataloggeru *Commet* (viz zpráva *Analýza výstupních dat Moravská galerie v Brně, 2013*). Z této zprávy jednoznačně vyplývá, že požadované hodnoty RV a T jsou často překračovány. V případě teploty se skutečné hodnoty pohybují v rozmezí 15,8 až 20,4 °C a hodnoty RV mezi 51 až 60,7 % (měřeno

kalibrovanými datalogery Commet); data získaná z řídicího systému udávají hodnoty T 16,3 – 24 °C, RV 42,2 až 57 %. Rozdíl hodnot, získaných různým způsobem měření (datalogery versus čidla VZT), naznačuje problém nerovnoměrného proudění vzduchu uvnitř deponitáře (zejména uvnitř regálů) a dokládá rozdíly hodnot T a RV v místě vstupu a výstupu vzduchotechniky. Během monitoringu byly též zaznamenány výpadky VZT a následné výkyvy T a zejména velmi nebezpečné výkyvy RV.



Obr. 3: Mikroklimatická křivka Depozitáře MG, č. 124 z května 2013.



Obr. 4: Mikroklimatická křivka Depozitáře MG, č. 124 z května 2014.

Problematika mikroklimatu depozitáře se rozšířila na samostatnou studii v rámci projektu, zaměřenou na zlepšení harmonizace systému ovládání VZT tak, aby se předešlo krátkodobým výpadkům a dosáhlo přesnější regulace požadovaných hodnot RV a T.

Předmětem studie firmy Kybertec, spolupracující s řešiteli grantu, bylo především analyzovat měření z dataloggerů, zapůjčených Moravskou galerií – data z ledna až června 2014. Dále kontrola hodnot teploty a relativní vlhkosti vůči cílovým hodnotám, porovnání těchto hodnot vůči standardu ASHRAE a rovněž porovnání vůči hodnotám v roce 2013.

V jednotlivých okruzích se studie zaměřila na analýzu dat z jednotky vzduchotechniky pro depozitář obrazů. Prověřila fungování algoritmu pro řízení teploty a relativní vlhkosti přiváděného vzduchu, na jejímž základě provedla doporučení na úpravu algoritmů pro řízení. V rámci analýzy byla rovněž provedena kontrola alarmů, tak aby byly vyloučeny z porovnání chyby, způsobené výpadkem některé z částí vzduchotechnického zařízení.

Součástí práce byla kontrola teploty a relativní vlhkosti na vstupním a výstupním čidle do depozitáře, s podrobnou analýzou, která bude důležitá pro úpravu řídicího algoritmu pro kontrolu vzduchu tak, aby byl lépe vyhovující pro ochranu uložených artefaktů.

Další analýza porovnávala data teploty a vlhkosti, měřené ve vzduchotechnické jednotce a hodnoty naměřené na dataloggerech, umístěných uvnitř depozitáře a zkoumala dynamiku teploty vlhkosti uvnitř depozitáře, současně vytvořila zjednodušený statistický model.

V rámci analýzy bylo provedeno porovnání hodnot relativní vlhkosti a teploty uvnitř depozitáře, měřených na celkem čtyřech dataloggerech, se vstupní a výstupní teplotou, z řídicího systému vzduchotechniky. Vytvořený statistický model ukazuje míru korelace mezi vstupní teplotou a relativní vlhkostí. K vytvoření modelu bylo nutné získat rovněž data z měření průtoku z jednotlivých výstupů vzduchotechnické jednotky uvnitř depozitáře, k vytvoření tepelné bilance uvnitř objektu – měření bylo provedeno vrtulkovým anemometrem in situ.

2.4. Analýza nastavených parametrů vzduchotechniky pro ochranu děl v jednotlivých depozitářích s parametry určenými v rámci evropského projektu Climate for Culture. Rozbor teoretických úspor energie na příkladu depozitáře obrazů

Aktuální nastavení pro ochranu jednotlivých artefaktů bylo porovnáno s aktuálními doporučeními v rámci projektu Climate for Culture. Pro jednotlivé materiály byla určena rovněž metoda pro posuzování případného poškození daného materiálu v podobě „damage function“. Analýza byla provedena pro materiály, obsažené v rámci projekt Climate for Culture.

2.5. Analýza scanu obrazovek vizualizace z hlediska termodynamiky pro případnou identifikaci problémových vzduchotechnických prvků

Byla provedena analýza nascanovaných obrazovek ze SCADA systému vzduchotechniky s určením jejich fyzikální přiměřenosti. Analýza vytipovala případná čidla, u nichž by měl být provedena kontrola.

Na základě těchto analýz, započatých v letech 2013 a 2014, byl jednoznačně indikován problém v systému ovládání VZT jednotky, který se negativně odráží na stabilitě vnitřního klimatu depozitáře. Parametry klimatu jsou regulovány na čidle, umístěném těsně před VZT jednotkou. Toto čidlo je ovlivněno vnějšími klimatickými podmínkami vlivem tepelných ztrát do VZT kanálu, a proto teplota, ani relativní vlhkost na tomto čidle, nereprezentují hodnoty ve vlastním depozitáři. Regulací na špatně umístěné čidlo dochází ke zcela zbytečným energetickým a ekonomickým ztrátám při provozu a rovněž k rozkolísání parametrů uvnitř depozitáře.

Vzhledem k zjištěným faktům bylo přehodnoceno navrhované řešení využít principu sorpčních izoterm pro regulaci RH a upřednostněny byly stavebně technické úpravy vyžadující přesunutí tohoto čidla do prostoru depozitáře na odtahovou větev VZT kanálu. Toto opatření výrazně zlepšilo jak kvalitu mikroklimatu uvnitř depozitáře, tak ekonomičnost provozu.

V průběhu roku 2015 byla zpracována detailní analýza dat mikroklimatu depozitáře sbírek starého umění a restaurátorské dílny malby a papíru v depozitární budově v Brně-Řečkovcích.

Dosažené výsledky a následné zhodnocení definovalo konkrétní provozně-technická opatření pro zlepšení mikroklimatických podmínek i zvýšení efektivity systému vzduchotechniky.

Na základě měření a zpracované analýzy byla v roce 2015 instalována další čidla, která zaznamenala řadu nových informací. Zjištěn byl například fakt, že parametry klimatu jsou regulovány na čidle umístěném těsně před VZT jednotkou. Toto čidlo je ovlivněno vnějšími klimatickými podmínkami vlivem tepelných ztrát do VZT kanálu, a proto teplota ani relativní vlhkost na něm nereprezentují hodnoty ve vlastním depozitáři. Bylo popsáno i nevhodné chování regulace výkonu zvlhčovače. Rovněž bylo ověřeno, že vzduch cirkuluje v prostoru velmi nerovnoměrně a rychlost mění nebezpečně prudce, zejména z hlediska uchování materiálu sbírkových děl. Problematika je závislá nejen na vlastních hodnotách mikroklimatu, ale rovněž na cirkulaci vzduchu v prostoru. Proto byl vytvořen přesný obraz proudění vzduchu v návaznosti na rozložení mikroklimatických parametrů. Kriticky byla posouzena i výše energetických nákladů na provoz VZT v depozitáři. Nepřesnou regulací dochází ke zcela zbytečným energetickým a ekonomickým ztrátám při provozu. Na základě výsledků měření světelných parametrů v restaurátorské dílně malby a papíru lze hodnotit zátěž předmětů světelnou expozicí jako nadměrnou.

Vzhledem k požadavkům dodržovat velmi stabilní hodnoty RV a T pro ukládání citlivých materiálů jako je malba na dřevě a plátně, musí být mikroklima sledovaných prostor depozitáře MG plně řízeno centrálním

vzduchotechnickým zařízením. Zadané požadavky odpovídají nejpřísnějším nárokům z hlediska kategorizace ASHRAE, t. j. skupina AA (t. j. sezónní nastavení $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez změn RV; krátkodobá fluktuace $\pm 5\text{ }\%$ a $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$); a to v zimním i letním režimu. V rámci nezávislé kontroly hodnot RV a T bylo zjištěno, že řídicí systém VZT vykazuje značné rozdíly od zadaných parametrů. Tyto hodnoty řídicího systému jsou získávány v místě odtahu vzduchotechniky a neodpovídají hodnotám RV a T, získaných z měření nezávislými čidly, umístěnými uvnitř pojízdných regálů, kde jsou uloženy sbírkové předměty. Navíc dochází ke krátkodobým výpadkům klimatizační jednotky. Rizikovými faktory jsou zejména tyto krátkodobé výpadky, znamenající výkyv teploty větší než je povolených $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (skupina AA i A) a odpovídající již spíše zařazení do kategorie B, spojené se středními riziky mechanického poškození vysoce citlivých materiálů. Dalším nebezpečným vlivem je pak rozdílná dynamika proudění vzduchu uvnitř regálů a v místě ústí vzduchotechniky (některé předměty podléhají rozdílným mikroklimatickým podmínkám). Tyto faktory budou proto dále sledovány a vyhodnoceny v rámci dílčí studie, prováděné ve spolupráci s firmou Kybertec v depozitáři Starého umění. Součástí vyhodnocení funkčnosti systému vzduchotechniky bude též zhodnocení její energetické náročnosti v souvislosti s různými možnostmi nastavení požadovaných parametrů RV a T (zimní a letní cyklus). Dále pak je prověřován způsob optimalizace řízení VZT operačním systémem fy Kybertec na principu regulace RV, vzhledem k rovnovážnému obsahu měrné vlhkosti v organických hygroscopických materiálech.

3. Závěr

Situace v oblasti optimalizace ukládání a ochrany sbírkových předmětů se v posledních letech obecně zlepšuje a řada muzejních institucí investuje do výstavby nových depozitářů, nebo za tímto účelem rekonstruuje stávající objekty. Tento vývoj je nejen odrazem nových přesnějších zákonných pravidel a metodik nastavených MK ČR, ale i celosvětovým trendem preventivní péče, s důrazem na zajištění optimálních podmínek pro ukládání, manipulaci a vystavování předmětů kulturního dědictví. Stále více se však ukazuje, že problematika realizace depozitářních prostor je řešena pouze izolovaně a individuálně, na základě konkrétních ekonomických a personálních možností jednotlivých institucí.

Výsledky výzkumu systému depozitáře Moravské galerie v Brně-Řečkovcích, provedeného v rámci projektu *Metodika uchovávání předmětů kulturní povahy – optimalizace podmínek s cílem dosažení dlouhodobé udržitelnosti* (NAKI 2014), prokazují sníženou efektivitu provozu systému vzduchotechniky, měření a regulace v budově depozitáře. Realizaci systémových úprav a provozních opatření bude pravděpodobně možné docílit úsporou energií ve výši 10 až 15 % nynějších nákladů.

Dosažené výsledky grantu NAKI lze uplatnit do budoucna nejen provozně – ekonomicky, ale i pro zajištění průběžného zvyšování kvality péče o rozsáhlé sbírkové fondy MG.

Poděkování

Příspěvek vznikl s podporou projektu NAKI, Metodika uchování předmětů kulturní povahy – optimalizace podmínek s cílem dosažení dlouhodobé udržitelnosti, 2013-2017. Moje poděkování za spolupráci patří externím specialistům firmy Kybertec a všem kolegům – spoluřešitelům z TMB a NPU.

4. Literatura

1. Kotterer, M. 2003. Standardní klimatické hodnoty pro muzea. In Rukověť péče o papírové sbírky, Sborník příspěvků přednesených na semináři Rady galerií České republiky: Metodika ochrany a ošetřování sbírkových předmětů na papíře a z papíru v muzeích a galeriích, Litomyšl, 2003, s. 35 – 44, obrázky s. 72 – 85.
2. Camuffo, Dario. 2014. Microclimate for Cultural Heritage. Conservation, Restoration, and Maintenance of Indoor and Outdoor Monuments. Watham, MA 02451, USA: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-444-63296-8.
3. Sládek, Aleš. 2015. Analýza dat ze VZT jednotky Moravské galerie v Brně – NAKI – 2015. Chrudim/Brno: Kybertec s.r.o./MG v Brně, 2015.

Nové aplikácie nedeštruktívneho výskumu zbierkových predmetov, metodika ich ochrany v praxi SNG

Veronika Gabčová

Slovenská národná galéria, Riečna 1, 815 13 Bratislava,
veronika.gabcova@sng.sk

Dočasné pracovisko SNG – Kollárovo nám. 10, 811 07 Bratislava

Abstrakt: Významnú úlohu v procesoch monitoringu, prevencie, ochrany a samotného reštaurovania zbierkových predmetov v zbierkotvorných inštitúciách zohráva ich pravidelný skríning a presné vyhodnotenie ich stavu. Príspevok sa venuje súčasným možnostiam využitia nedeštruktívnych metód pri výskume, analýze stavu a ochrane zbierkových predmetov. Projekt Digitalizácie SNG, realizovaný počas rokov 2013 – 2015, pomocou využitia digitálnych technológií a interdisciplinárnych prienikov spolupráce v praxi overil význam digitálneho uchovávaní dát, tvorby databáz, reštaurátorských zásahov, postupov ochrany a prevencie. Tieto sú dôležité z pohľadu odborných činností konzervátorov, reštaurátorov a kurátorov zbierkových inštitúcií. Môžu slúžiť ako základ pre tvorbu metód systémovej pomoci pri prevencii a ochrane zbierkových predmetov v galériách a múzeách na Slovensku.

Kľúčové slová: nedeštruktívne metódy, skríning, interdisciplinarita, digitálne technológie, galerijná prax

Abstract: Regular screening and exact evaluation of their state plays a big role in the processes of monitoring, prevention and protection of the restoration itself of the collection items in the collecting institutions. The article is dedicated to, up to date options of application during the research and analysis of the collection items' state, their protection and methodics especially during research in the area of non-destructive methods. The project of SNG Digitization over the years 2013 – 2015 using digital technology and interdisciplinary cooperative intersections in practice was proved the importance of saving data digitally, creation of the research databases, restoratory intervention, protective and preventive approaches which are important from the point of view of professional conservationists, restorers and curators of collection institutions. They can serve as the basis for creating methods of systematic help during prevention and protection of Slovak galleries' and museums' collection items.

Key words: non-destructive methods, screening, interdisciplinarity, digital technologies, gallery practice

1. Úvod

Zbierkotvorné inštitúcie, akými sú galérie a múzeá, zodpovedajú za zachovanie hmotných hodnôt kultúrneho dedičstva, ktoré spravujú. Súčasná spoločnosť žije v dobe digitálnych technológií, do našich pracovísk i súkromia vstupujú nové prístroje a s nimi i nové technológie. Reagujúc na súčasné výzvy vyspelých štátov Európy, sa v oblasti výskumu diel a zbierkových predmetov stále viac kladie dôraz na využitie nedeštruktívnych metód. Špecializovaný odborník v oblasti reštaurovania využíva dostupné metódy a prístroje pri realizovaní nedeštruktívneho výskumu. Tieto metódy sú vo svojej podstate overenými metódami používanými už v minulosti; v prostredí ochrany a záchranu pamiatok by sa dalo povedať, že nejde o nič nové, avšak, dnes vďaka digitálnej dobe a rozmachu digitálnych technológií je možné posúvať hranice výskumných aplikácií a výstupov ďalej. Prihliadnuc k rýchlemu vývoju techniky sa práve oblasť snímkovania pomocou optických prístrojov vyvíja závažnou rýchlosťou. Ak pripočítame oblasť informačnej techniky a digitalizácie všeobecne, ponúka sa nám množstvo ďalších aplikácií a prienikov. Tieto je možné štandardizovať a využívať ako veľmi rýchle, mobilné a presné diagnostické metódy. Metódy s nedeštruktívnym charakterom analýz vyhovujú aj tým najnáročnejším požiadavkám šetrnosti voči skúmanému dielu, ako aj podstatne vyššej bezpečnosti práce s nimi. Novými v tejto oblasti sú práve interdisciplinárne prieniky a ich aktívne aplikácie používania v galerijných a múzejných podmienkach.

Takýto nedeštruktívny výskum a monitorovanie stavu diel v podmienkach zbierkotvorných inštitúcií je v praxi konzervátorov, reštaurátorov či kurátorov z pohľadu včasnej a rýchlej diagnostiky zásadný. Pre ochranu alebo reštaurovanie je veľmi dôležité poznať aktuálny stav zbierkových predmetov. Následne je možné cielene sa zamerať na jednotlivé oblasti hmotnej podstaty zbierkového predmetu. V oblasti chemicko technologických analýz, zloženia použitých materiálov diela, zisťovania prítomnosti sekundárnych zásahov reštaurovania alebo posúdenia pravosti diela a podobne. Na dosiahnutie týchto prvotných základných cieľov je výhodné používať práve nedeštruktívne metódy.

K základným, doposiaľ využívaným metódam nedeštruktívneho výskumu patria pozorovania voľným okom v dennom priamom svetle, bočnom osvetlení a v ďalších oblastiach žiarenia:

- Zosnímanie a vyhodnotenie diela, jeho stavu v reálnom svetelnom spektre (5400°K),
- Zosnímanie a vyhodnotenie diela, jeho stavu v UV spektre
- Zosnímanie a vyhodnotenie diela, jeho stavu v IČ spektre
- Zosnímanie a vyhodnotenie diela, jeho stavu pomocou RTG žiarenia.

Pri ich aplikácii nie je potrebné odoberať vzorky skúmaného artefaktu a nedochádza tým ani k minimálnemu poškodeniu diela. Tieto metódy dávajú už na začiatku výskumu komplexnejšiu informáciu o stave diela. Z takto, v pomerne krátkom čase získaných výsledkov, sumarizujeme

najdôležitejšie informácie o stave, čím dokážeme jednoznačnejšie navrhovať ďalšie odborné postupy výskumov a zásahy ochrany. Rovnako tak sa realizuje výskum – skrining i pri nových akvizíciách, keď sa nadobudnutý zbierkový predmet stáva súčasťou zbierkového fondu a je nevyhnutné vykonať prvotný nedeštruktívny výskum. Možnosti metód výskumov sú rozsiahle a veľmi špecifické. Počas trvania projektu SNG Digitálna galéria sme nadobudli množstvo skúseností s používaním, kombinovaním a interpretovaním nedeštruktívnych metód výskumu. Do projektu bolo zapojených 18 slovenských galérií a počas rokov 2013 – 2015 sa zaznamenávalo všetko potrebné a významné pre správne manipulovanie so zbierkovými predmetmi. Takýto odborný proces skúmania, nazývaný skrining, poskytol základné informácie a vyhodnotenia, ktoré sú východiskami pre správne rozhodovanie o spôsobe preventívneho alebo aktívneho zásahu ochrany. Počas projektu prešlo skriningom 100 100 predmetov zo zbierkových fondov navrhnutých jednotlivými galériami, vrátane Slovenskej národnej galérie.

2. Metodika a postup nedeštruktívneho výskumu ako súčasť skriningu diel počas digitalizácie v projekte Digitálnej galérie

K jednotlivým odborným postupom sa počas projektu digitalizácie zbierkových predmetov vo vybraných galériách prídali v súčasnosti využiteľné postupy s najmodernejšími prístrojmi z oblasti snímania pomocou špeciálnej optiky, osvitu, digitálneho záznamu, ktorými sa výsledky premietli do detailnejších, presnejších a komplexnejších výstupov a vyhodnotení. Archivovaním pomocou najaktuálnejších softvérových nástrojov sa získané informácie výskumu ukládali do úložísk, z ktorých je možné veľmi rýchlo a komplexne extrahovať pre ďalšie výskumy potrebné dáta, výsledky a interdisciplinárne prieniky.

Za použitia súčasných moderných prístrojov a technológií sa realizovali na vybratých zbierkových predmetoch (ZP) nasledujúce metodické postupy:

a) Nasnímanie ZP v reálnom svetelnom spektre (5400°K). Bolo rozšírené o makro a mikro digitálny záznam snímky (detail a celok) s možnosťou jeho ďalšieho zväčšenia pomocou počítačového monitoru, čím sa získalo extrémne zväčšenie detailného záznamu. Pomáha pri zväčšení čitateľnosti povrchu diela, krakelov, vrstiev maľby, rukopisu a prípadných sekundárnych doplnkov – využitím špecializovaných optických digitálnych prístrojov a mikroskopov so špecializovaným príslušenstvom.

Realizované in situ.

b) Nasnímanie stavu ZP v UV spektre – makro, mikro digitálny záznam snímky (detail a celok). Kombinácia nasnímania v reálnom spektre a vyhodnocovania zhody a odlišnosti signifikantných znakov v diagnostike stavu diela bola rozšírená o nasnímanie v UV oblasti a následné sledovanie luminiscencie využitím špeciálnych lúčových trubíc používaných vo forenzných

diagnostike, ktoré sa doposiaľ a výlučne používali v kriminalistickom prostredí. Výhodou je nízka fototoxicita použitých oblastí UV žiarenia (umožňuje napr. aj analýzy biologických stôp), na rozdiel od UV svetla, používaného na prieskum v bežnej reštaurátorskej praxi. Realizované in situ.

c) Nasnímanie stavu ZP v IČ spektre (detail a celok) pomocou digitálneho záznamu – IČ reflektogramu a ďalšie spracovanie digitálnym postupom (postprocessing). Touto metódou je možné sledovať napr. topografiu povrchu.

d) Nasnímanie stavu ZP pomocou RTG zariadenia. Realizované pomocou zariadenia emitujúceho ionizujúce žiarenie, schopného využitia in situ a okamžitého spracovania digitálneho záznamu snímky prenosom prídavného zariadenia na čítanie kazety (scener CR 10X – výrobca AGFA HEALTHCARE N. V.) Metóda poskytuje možnosť rozšírenia o ďalšie zväčšenia pomocou počítačového monitoru, čím sa získa extrémne zväčšenie detailného RTG záznamu. *Realizované vo vybraných prípadoch zbierkových predmetov na pracovisku SNG vo Zvolene na jedinom prístroji tohto typu v zbierkotvornej inštitúcii na Slovensku.*

e) Veľmi kvalitný sken (detail, celok) na vysoko kapacitných skenovacích zariadeniach. Pomocou tejto digitálnej technológie je možné získať snímku predmetného miesta skúmania (typ scener CRUSE CS 295 ST 1100 VR, METIS Systems). Realizované in situ.

f) Využitie špecializovaných mikroskopov – prístrojov vybavených softvérom na metrické merania v μm , topopografické merania povrchov bez obmedzenia lokalizácie skúmaného miesta, vďaka flexibilnému systému optickej hlavice. Pomocou tejto digitálnej technológie z miesta vykazujúceho povrchové poškodenie (deštrukciu) je možné získať snímku okamžite poskytujúcu možnosť skúmania vrstiev v rozlíšení, pri ktorom je možné i bez odobrania vzorky na vyhotovenie mikronábrusu, zdokumentovať stratigrafiu výstavby diela, kvalitu vrstiev, sekundárne zásahy, možnosť videnia miesta v UV spektre. Tieto i mnohé ďalšie veľmi presné informácie je možné následne porovnávať s výskumom v oblasti deštruktívnych metód (testovaný Keyence VHX -5000). *Prebiehalo v podobe testovania konkrétneho prístroja s horeuvedeným rozsahom, ktoré potvrdilo funkčnú využiteľnosť v prostredí zbierkotvorných inštitúcií.*

2.1. Využitie špeciálnych softvérových nástrojov a digitálnych technológií

Spracovávané a uchovávané dáta a informácie v digitálnej podobe sú ukladané do špeciálnych úložísk. Umožňujú rýchle a presné používanie obsahu v ďalších etapách výskumu či akékoľvek ďalšie využitie v zmysle zachovania kultúrneho dedičstva medzi zúčastnenými galériami i medziodborovo, v budúcnosti prípadné využitie v príbuzných inštitúciách doma i v zahraničí (pomocou softverového nástroja JIRA – systém pre sledovanie úloh a projektový manažment ,ISG-CEDVU Informačný systém galérií – Centrálnej evidencii diel výtvarného umenia).

Cieľom výskumu zbierkových predmetov pomocou uvedených nedeštruktívnych metód je podrobiť skúmané umeleckohistorické dielo dostupnými a najnovšími technologickými postupmi a prístrojmi práve v priamom prostredí galérií a múzeí a následne vyhodnotiť jeho stav bez mechanického a chemického zásahu. Znamená to neinvazívne zhodnotiť jeho aktuálnu kondíciu a na základe zistení odporučiť ďalšie postupy spojené s procesmi ošetrovania, záchrany a prevencie.

3. Porovnanie súčasnosti s minulosťou

V projekte Digitálna galéria prešlo digitalizačným procesom 18 spolupracujúcich galérií, vrátane Slovenskej národnej galérie (SNG). Vlastné reštaurátorské alebo konzervátorské pracovisko (ak za takéto považujeme pracovisko so stálym zamestnancom konzervátorom, reštaurátorom, ktorý má k dispozícii priestor na vykonávanie skríningu, ošetrovanie, reštaurovanie či výskum zbierkových predmetov) má z toho iba 5 galérií. Ostatných 13 galérií si výskum, ošetrovanie a reštaurovanie zbierkových predmetov realizuje externými službami reštaurátorov s danou špecializáciou.

Technickým vybavením, metódami najmodernejšieho nedeštruktívneho výskumu, akými sú postupy skúmania v UV, IČ svetle, mobilným RTG prístrojom, vo vybraných oblastiach UV žiarenia používaných vo forenznej diagnostike, profilometriu, XRF spektrometriu, optickými prístrojmi s vysokým rozlíšením, digitálnou technikou skenovania a zaznamenávania, systematickou databázou stavu zbierkových predmetov in situ, disponuje zatiaľ iba SNG. Realizáciou projektu Digitálna galéria sa podarilo odbornému tímu SNG vybudovať komplexné špecializované digitalizačné pracovisko na Zvolenskom zámku v objekte Kapitánsky dom. Táto inštitúcia sa takto stáva modernou organizáciou a lídrom v oblasti digitalizácie výtvarného umenia na Slovensku. Digitálne technológie prinášajú zásadné zmeny v poznaní zbierok, metód a pracovných postupov a v samotnej filozofii prístupu k spravovaným zbierkovým predmetom kultúrneho dedičstva pozitívne ovplyvňujú vzdelávanie, vedu a výskum, vedomostné zhodnocovanie fondov. Objekt Kapitánsky dom bol pre tieto účely kompletne zrekonštruovaný a stal sa miestom, kde sa výtvarné diela nielen digitalizujú, ale aj ošetrojú a postupne reštaurujú. Spolu s výskumným pracoviskom zameraným na reštaurovanie papiera, sterilizáciu a fumigáciu zbierkových predmetov, poskytuje špecializované činnosti pri prevencii a ochrane diel a zbierkových predmetov kontaminovaných plesňami, hubami a hmyzom atď.

Vďaka aktivitám národného projektu Digitálna galéria boli tieto výskumy počas skríningu realizované na vybraných subjektoch z celkového počtu 100 100 zbierkových predmetov. Všetky zbierkové predmety zo zbierkového fondu každej galérie získali popri digitálnom obsahu v dátach zaznamenané informácie o stave diela a výsledkoch nedeštruktívneho výskumu, prípadne ďalšie reštaurátorské záznamy a odporúčania.

Možno konštatovať, že touto cestou i na Slovensku dochádza k postupnému budovaniu pracovísk, porovnateľných s odbornými pracoviskami v zahraničí.

Tieto sú väčšinou súčasťou prostredia univerzít, vysokých škôl, akadémií, špecializovaných pracovísk a archívov, inštitúcií zaoberajúcich sa vedou a výskumom, pamiatkových úradov a podobne. Možnosť využitia interdisciplinárnej spolupráce vznikajúcich špecializovaných pracovísk s výskumno-vzdelávacími inštitúciami a praxou je v súčasnosti zatiaľ najefektívnejším trendom, pomocou ktorého sa konzervátor, reštaurátor či zbierkotvorná inštitúcia dokáže technicky dokonalejšie orientovať v nedeštruktívnom výskume stavu diela, zbierkového predmetu pred zásahom a počas neho, pričom analýzou nespôsobuje žiadne, ani najmenej úbytky vrstiev historického diela.

V oblasti komplexného reštaurátorského výskumu nedeštruktívnymi metódami okrem SNG boli doposiaľ čiastočne vybavené pracoviská SNM, Pamiatkový úrad – KPU, SNK, VŠVU – Katedra reštaurovania, niektoré vysoké školy (STU, UPJŠ, ŽU) a ústavy SAV, ktorých kapacity však stačia pokryť len analýzy a výskum vlastných projektov. V praxi to znamená, že väčšina galérií a múzeí realizuje nedeštruktívny výskum iba čiastočne a formou externých dodávateľských služieb. Príklad vybudovania pracoviska vo Zvolene, ako aj realizovanie projektu digitalizácie Slovenskou národnou galériou pre externé galérie, preveril schopnosť spolupracovať v oblasti výskumu v externých podmienkach a zabezpečiť odbornú súčinnosť v oblasti ochrany zbierkových predmetov pomocou digitálnych technológií, vysoko kvalitných digitálnych skenovacích zariadení, špeciálnych mobilných prístrojov forenznej diagnostiky, RTG diagnostiky a odborných činností tímu špecialistov. Výstupy z neho vytvárajú reálny obraz plošného monitoringu stavu zbierkových predmetov v zapojených galériách na území Slovenskej republiky. Vybudovanie reštaurátorského ateliéru s novými prístrojmi, najmä z oblasti nedeštruktívnych spektrálnych a optických metód s dokonalejším vybavením na ošetrovanie diel, ako aj následnú archiváciu získaných dát, poskytuje cenné informácie aj pre širšiu odbornú verejnosť. Takéto pracoviská poskytujú možnosť odborných konzultácií a analýz reštaurátorom, pamiatkovým inštitúciami, zbierkotvorným inštitúciami a ďalším subjektom.

Rozvíjanie možnosti technickej a prístrojovej vybavenosti priamo v zbierkotvorných inštitúciami a spolupráca s pracoviskami, disponujúcimi modernými prístrojmi, napomáha lepšie sa zorientovať v odbornosti a spracovávaní informácií pri riešení a realizácii konzervátorských a reštaurátorských prác. Na základe interdisciplinárnych projektov s takýmito pracoviskami vzniká cenná osobná profesionálna skúsenosť a možnosti medziodborových prienikov. Oblasť záchrany umeleckých diel a zbierkových predmetov je náročnou oblasťou a zahŕňa v sebe množstvo špecifik, interdisciplinárnych vstupov, kompetencií, vysokú technickú a vedomostnú úroveň. Práca v nej by nebola možná bez profesionálneho technického vybavenia, ale najmä bez špecializovaných odborníkov. Pracoviská zbierkotvorného, konzervátorského a reštaurátorského charakteru by mali nadväzovať spoluprácu s vedeckým inštitúciami a inštitúciami technického a výskumného charakteru. Výsledkom prepojení zdanlivo nesúvisiacich profesií

a oblastí sú novátorské postupy, ktoré posúvajú ochranu, reštaurovanie a výskum ďalej, čo je v čase technického vývoja spoločnosti prirodzené.

4. Záver

Pre ochranu, reštaurovanie a prevenciu zbierkových predmetov je dôležité poznať ich aktuálny stav, vyhodnocovať zmeny spôsobené časom, zaznamenávať výsledky priebežného výskumu, monitorovať a optimalizovať prostredie, v ktorom sa nachádzajú. Na dosiahnutie týchto cieľov je výhodné používať práve nedeštruktívne metódy, pri ktorých nie sú potrebné odbery vzoriek skúmaného artefaktu. Tieto metódy poskytnú okamžitú zásadnú informáciu o stave a kondícii diela a predznamenajú ďalšie postupy. Digitálne technológie v oblasti reštaurovania a konzervovania poskytujú široký záber využítí. Umožňujú zosnímať stav objektov, vyhodnotiť namerané dáta a cielene ich uchovať za účelom navrhnutia ďalších postupov ochrany a prevencie zbierkových predmetov, ako východiská pre prístupy k ochrane dedičstva v budúcnosti.

PodĎakovanie

Chcela by som sa poďakovať za príležitosť participovať na projekte Digitálna galéria 2012 – 2015 v kolektíve odborníkov SNG a spolupracujúcich 17 slovenských galérií. Projekt nám všetkým umožnil odborný rozvoj a posun v oblasti metodických postupov, získania významných skúseností, ako aj dosiahnutí cieľov, ktoré spočívali v digitalizácii a ochrane 100 100 diel víťvarného umenia .

5. Literatúra

1. Balocco, C. et altera. 2013. Il controllo della luce nie laboratori dell' Opificio delle Pietre Dure. Un problemadi comfort, sicurezza e restauro. In OPD RESTAURO: Rivista dell' Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro di Firenze, 25, 2013, s.134 – 137. ISSN 1120-2513.
2. CIE 15: Control of damage to museum object by optical radiation. 2004. In Technical report, Vienna 2004, č. 157.
3. Mairinger, F. 2004. Chapter 2 UV-,IR-and X-ray imaging Comprehensive Analytical Chemistry, 2004, č. 42, s.15 – 71.
4. Brandi, C. 2000. Teoria del restauro. Torino, 2000.
5. Bohumelová, M. a kol. 2015. Rituál múzea v digitálnom veku. Bratislava: Slovenská národná galéria, 2015, s. 48 – 55,67,71 – 80. ISBN 978-80-8059-190-8.
6. Verhoeven, G. Methods of visualisation. In academia.edu [online]. Chapter I., s. 6 – 24. Dostupné na internete:< <https://biblio.ugent.be/publication/3069157/file/>>.
7. SNG. In viki.cedvu.sk [online].Operačný program Informatizácia spoločnosti, Digitálna galéria Dostupné na internete: <<http://wiki.cedvu.sk/pages/viewpage.action?pageId=7864388>>.

Jednotný modulární systém dálkového on-line sledování environmentálních parametrů depozitářů a expozic

Petra Štefcová*, Michal Pech*, Michael Kotyk*, Jaroslav Valach**, Karel Juliš**, Jiří Frankl**

* Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1, Česká republika,
petra_stefcova@nm.cz

** Ústav teoretické a aplikované mechaniky Akademie věd České republiky v.v.i., Prosecká 76, 190 00 Praha 9, Česká republika

Abstrakt: Článek je stručným přehledem dílčích výsledků implementace moderních informačních a komunikačních technologií a metod do oblasti preventivní péče o předměty kulturního dědictví tak, jak byly dosaženy v průběhu řešení cílů konsorciálního projektu s názvem „Jednotný modulární systém dálkového on-line sledování environmentálních charakteristik depozitářů a expozic“. Projekt byl realizován na pracovištích Národního muzea a Ústavu teoretické a aplikované mechaniky Akademie věd České republiky v.v.i. v rámci Programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní kulturní identity Ministerstva kultury České republiky.

Klíčová slova: ochrana předmětů a objektů kulturního dědictví, monitoring, vnitřní prostředí, senzory, biologické poškození, vibrace, transport

Abstract: The article is a brief overview of partial results of the implementation of modern information and communications technologies and methods into the area of preventive care for culture heritage objects as they were achieved in the course of solving goals consortium project bearing the title „Unified modular system of remote on-line monitoring of environmental parameters of depositories and exhibitions“. The project is realized by scientific staff of the National Museum and of the Institute of Theoretical and Applied Mechanics at the Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i. as part of Programme for applied research and development for national and cultural identity of the Ministry of Culture of Czech Republic.

Key words: protection of objects and buildings of cultural heritage, monitoring, internal environment, sensors, biological damage, vibration, transport

1. Úvod

Řešení konsorciálního projektu „Jednotný modulární systém dálkového on-line sledování environmentálních charakteristik depozitářů a expozic“ bylo rozvrženo na léta 2012 až 2015.

Cílem projektu bylo vytvořit integrovaný a současně modulární systém dálkového monitoringu předmětů kulturního dědictví prostřednictvím on-line záznamu (včetně zajištění automatizovaného dohledu nad měřenými environmentálními parametry) a zpracování environmentálních charakteristik depozitářů a expozic, situovaných v památkových objektech, muzeích, galeriích, archivech nebo knihovnách, jeho jádrem pak vytvoření hardwarové platformy a takové struktury dat, jejichž spojením by bylo umožněno centrální zpracování telemetrických údajů s kontinuálním sledováním normality parametrů, a to včetně dat, získaných pomocí v projektu navržených a vyrobených specializovaných senzorů.

2. Základní (obecný) popis

Obsahově byl projekt rozdělen do tří základních okruhů, které se vzájemně doplňovaly a navazovaly na sebe.

Prvním řešeným cílem (okruhem) byl vývoj a sestavení konkrétní hardwarové platformy modulárního systému dálkového sledování měřených dat; základním prvkem této platformy je centrální řídicí jednotka, zaznamenávající data přicházející z čidel, detekujících rozhodující fyzikální, chemické a biologické parametry prostředí sbírek, s tím, že data z centrální jednotky jsou podle možností lokality přenášena metalickou, bezdrátovou či mobilní datovou sítí prostřednictvím komunikační jednotky, napojené na jednotku řídicí.

Druhým tematickým okruhem projektu byl vývoj a sestavení nových typů čidel, zejména pak čidel zaznamenávajících výskyt biologických škůdců (lezoucí a polévatý hmyz), modulárně začlenitelných do již vytvořené platformy. Srovnávání zjištěné frekvence výskytu biologických škůdců se stanovenými prahovými hodnotami a jejich případná následná identifikace odbornou službou umožňuje indikaci potřeby dezinsekcí vnitřního prostředí. Tím dojde k omezení expozice předmětů kulturního dědictví chemickými prostředky, ke zvýšení bezpečnosti práce se sbírkou a k omezení nákladů na preventivní opatření v místech, kde nejsou nutná.

Vývojem všech nových typů/druhů modulů byla navíc zajištěna variabilita možností měření environmentálních charakteristik prostředí.

Třetím řešeným cílem (okruhem) byl vývoj odpovídajícího software, t. j. informačních struktur, programů a uživatelského rozhraní pro vytvoření pokud možno unifikované struktury dat, která umožní vzájemné porovnávání naměřených hodnot, signalizování mimořádných a havarijních stavů a řadu dalších matematických a statických operací s aktuálními i archivovanými daty (např. statistickou analýzu parametrů rozdělení zaznamenaných veličin /průměrná hodnota, rozptyl, amplituda změny.../). To, v korelaci na znalosti podmínek deponování a vystavování předmětů kulturního dědictví, jejich

materiálové vlastnosti atp., umožní provádění optimalizace parametrů vnitřního prostředí).

3. Realizace projektu

3.1. Vývoj a sestavení hardwarové platformy systému

Uskutečnění tohoto cíle zahrnovalo splnění tří dílčích úkolů:

- a) návrh a vytvoření serveru pro sběr dat z jednotlivých lokalit;
- b) specifikaci a konstrukci řídicí jednotky;
- c) návrh a realizaci komunikační jednotky.

Ad a) Ústřední komponenta systému, komunikující s periferními zařízeními, přijímá data a provádí jejich strukturalizaci, zpracovávání a hodnocení. Dalšími funkcemi serveru jsou zpřístupnění dat, systém výstrahy, řízení přenosu dat, zálohování (replikace nebo zrcadlení), databázový server, webový server, simultánní běh aplikací pro systém výstrahy a data mining. Nezbytnou podmínkou je nepřetržitý provoz, zrcadlení, hot-swap, UPS.

Ad b) Řídicí jednotka ukládá data po dobu, kdy není v komunikaci se serverem; představuje rozhraní pro heterogenní pole senzorů různých principů a výrobců. Slouží jako rozhraní pro datovou výměnu s komunikační jednotkou; umožňuje připojení terminálu pro lokální obsluhu a nastavení. V případě nedostatečné šířky přenosového pásma se řídicí jednotka ozývá jen při detekci mimořádného stavu (jinak posílá diagnostiku a čeká na lokální stažení dat).

Ad c) Hlavním úkolem komunikační jednotky je zajistit spojení mezi detašovanou řídicí jednotkou a serverem, v závislosti na dostupném síťovém propojení. To může být realizováno prostřednictvím internetu jak standardními kabely počítačových sítí, tak použitím kabelových rozvodů elektrické energie na 220V, přes GSM sítě event. např. radiopojítky [1, 2, 3].

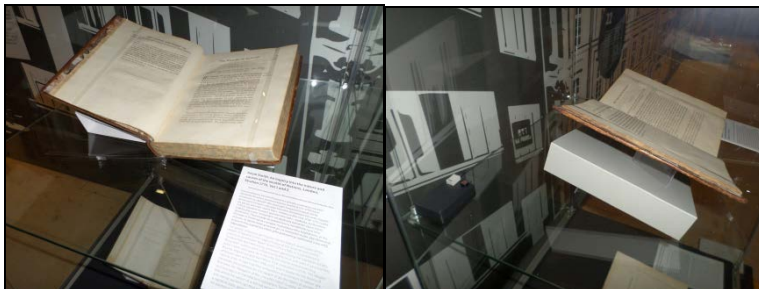
3.2. Vývoj a sestavení nových typů čidel

Při realizaci tohoto tematického okruhu docházelo k postupnému upřesňování představ a požadavků tak, jak se objevovaly nové technické a technologické možnosti. Do stadia funkčních vzorků jsou v současné době dovedena: čidla na měření teploty, relativní vlhkosti, úrovně osvětlení, tlaku, senzory na detekci přítomnosti biologických škůdců (lezoucí a polétavý hmyz) a senzor pro monitoring klimatických parametrů a vibrací během transportu předmětů.

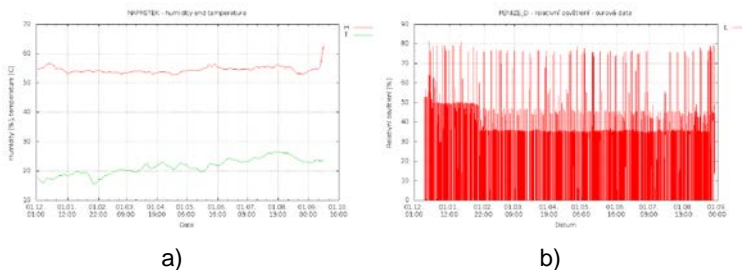
3.2.1 Senzor pro kontinuální monitoring teploty, relativní vlhkosti a úrovně osvětlení

Vyrobené prototypy modulárního systému (sestava několika komunikátorů čidel a dvou koncentrátorů komunikace, čidla na snímání teploty, relativní vlhkosti, úrovně osvětlení a tlaku) jsou již od r. 2013 bezporuchově provozovány v objektech Národního muzea, zejména ve vitrínách s mimořádně cennými exponáty (např. výstava „Čas zámořských

objevů“ v Náprstkově muzeu asijských, afrických a amerických kultur na Betlémském náměstí na Praze 1, výstava „Peníze“ v Nové budově Národního muzea, Vinohradská 1, Praha 1 nebo výstava „Archa“ tamtéž). Průběh měřených hodnot sledovaných veličin je přístupný on-line z počítačů řešitelů projektu, čímž je významně zvýšen komfort obsluhy vitrín, s možností okamžité reakce na byť jen drobné výkyvy, což lze dobře dokumentovat na grafických výstupech (časový průběh měřených veličin).



Obr. 1: Modul pro kontinuální on-line monitoring teploty, relativní vlhkosti a osvětlení v jedné z vitrín výstavy “Peníze“ (kniha Adama Smithe "An inquiry into the nature and causes of the wealth of nations"; vydáno v Londýně v roce 1776, zápůjčka z Österreichische Nationalbibliothek ve Vídni).



Obr. 2: Grafický záznam časového průběhu teploty a relativní vlhkosti (a) a úrovně osvětlení (b); (výstava „Peníze“, vitrína s knihou Adama Smithe "An inquiry into the nature and causes of the wealth of nations", Londýn, 1776, zápůjčka z Österreichische Nationalbibliothek ve Vídni)

3.2.2 Senzor pro monitoring klimatických parametrů a vibrací během transportu sbírkových předmětů

Na rozdíl od standardního prostředí depozitářů a expozic, udržovaného na hodnotách zaručujících bezpečné deponování/vystavování předmětů kulturního dědictví, představuje každý jejich transport operaci, doprovázenou zvýšeným rizikem event. poškození.

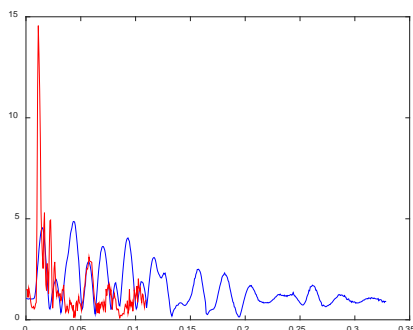
K poškození sbírkového předmětu může dojít nejen při manipulaci s předmětem, ale také v důsledku změn parametrů vnitřního prostředí transportního boxu, příp. v důsledku vibrací provázejících přemísťování objektu. Je proto více než zřejmé, že i v případě transportu předmětů kulturního dědictví existuje mnoho důvodů pro provádění průběžného monitoringu. Měl-li tedy modulární systém senzorů, vyvíjený v rámci tohoto projektu NAKI, pokrýt problematiku ochrany předmětů kulturního dědictví komplexně v celé šíři, musel zahrnovat i vývoj a praktické nasazení specializovaných záznamových jednotek pro sledování exponátů během přepravy. Tento cíl sledovala i vyvíjená a následně průběžně experimentálně ověřovaná řada mobilních čidel.

V rámci řešení projektu vyvinutá základní verze **mobilního záznamového zařízení** (verze 1.0) slouží k **záznamu základních charakteristik prostředí uvnitř transportního boxu**, ve kterém jsou přepravovány sbírkové předměty. Umožňuje během různých fází transportu zaznamenávat teplotu, relativní vlhkost, atmosférický tlak, světelnou intenzitu, ale také vibrace a zrychlení a tyto informace vztáhnout ke konkrétní poloze určené z propojeného GPS (Global Positioning System) obvodu[4, 5].

Experimentální ověření první verze senzoru pro komplexní monitoring podmínek transportu sbírkového předmětu probíhalo při přepravě transportního boxu s předmětem, simulujícím skutečný sbírkový předmět a to při reálném transportu jiných sbírkových předmětů firmou, specializující se na transport uměleckých předmětů. Při porovnání zrychlení transportního boxu a vlastního objektu se ukázalo, že simulovaný přepravní kontejner nepracoval optimálně, neboť nezajistil dostatečné tlumení z důvodu příliš pevného uložení objektu v molitanu uvnitř transportního boxu.



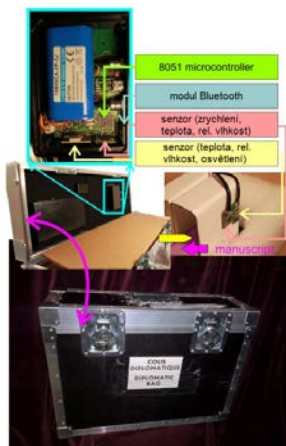
Obr. 3: Transportní box se „sbírkovým“ předmětem přepravovaným specializovanou firmou (a); trasa pozemní přepravy předmětu (b)



Obr. 4: Záznam vibrací; modrá křivka indikuje snímač umístěný na transportním boxu, zrychlení transportního boxu představuje červená křivka. Na vodorovné ose je vyznačen čas v sekundách, na svislé ose je vyznačeno zrychlení v násobcích zemského gravitačního zrychlení g ($g=9.81\text{m/s}^2$)

V další fázi řešení projektu pak byla vyvinuta verze č. 2; primární změnou oproti předešlé variantě bylo zdvojení všech snímačů pro souběžné zaznamenávání průběhů všech měřených veličin na vnitřní stěně přepravního boxu, a zároveň pomocí miniaturního modulu ($21 \times 9 \times 2.5 \text{ mm}$) i přímo v těsné blízkosti přepravovaného exponátu. Dále přidání GPS, senzoru osvětlení, prodloužení výdrže baterie, doplnění o USB pro rychlejší stažení dat a dobíjení baterie. Záznamník i nadále disponuje Bluetooth 4 modulem pro bezdrátové zobrazení aktuálních hodnot a stažení dat [11].

Schematické znázornění umístění senzorů v transportním boxu použitým při letecké přepravě reálného (velmi cenného předmětu kulturního dědictví), je znázorněno na Obr. 5.



Obr. 5 Schematické znázornění umístění senzorů v transportním boxu (letecký transport velmi cenného předmětu kulturního dědictví).

Mobilní záznamové zařízení slouží k záznamu základních charakteristik prostředí uvnitř transportního boxu, ve kterém jsou přepravovány muzejní exponáty. Umožňuje během různých fází transportu zaznamenávat teplotu, relativní vlhkost, atmosférický tlak, světelnou intenzitu, ale také vibrace a zrychlení a tyto informace vztáhnout ke konkrétní poloze určené z propojeného GPS obvodu. Tyto úkoly plní deska s připojenými senzory, řízená osmibitovým procesorem, propojená s dalšími moduly obstarávajícími přímou a bezdrátovou Bluetooth komunikaci a management spotřeby energie. Použité součástky upřednostňují běžně dostupné prvky s garantovanou spolehlivostí a přesností měření; pro měření intenzity osvětlení je použita fotodioda, vibrace jsou měřeny pomocí MEMS (micro electronic mechanical sensor) součástky, využívající piezoelektrický jev. Celé zařízení je umístěno v kompaktním pouzdru, ve kterém jsou současně umístěny i akumulátory, které na jedno nabití mohou zařízení udržovat v chodu po dobu delší než jeden měsíc. Nízká spotřeba je dána propracovaným managementem oživování jednotlivých čidel, ukládání dat do paměti a komunikace se zařízením.

3.2.3 Čidla pro detekci přítomnosti biologických škůdců

Na základě zkušeností s prototypem detekční komory lezoucího hmyzu [9] byla navržena jednoduchá konstrukce detekční komory pro rutinní nasazení. Východiskem při návrhu byla následující zjištěná fakta:

- pro plnohodnotnou detekci „zachyceného“ lezoucího hmyzu charakteristických velikostí plně postačuje běžná fullHD kamera, není tedy třeba sensor vybavovat nákladnou kamerou s vysokým rozlišením;
- pro optimalizaci kvality obrazu k následnému zpracování a rozpoznávání objektů se jako velmi užitečné jeví možnost nastavení intenzity osvětlení prostoru komory;
- lepová past je většinou tvořena nosnou podložkou s gelovým atraktantem, který je lesklý. Odlesky osvětlení komory značně degradují kvalitu rozpoznání;
- hmyz má tendenci se při svém pohybu držet poblíž stěn. Komora proto musí být konstrukčně upravena pro umístění těsně ke stěně místnosti.

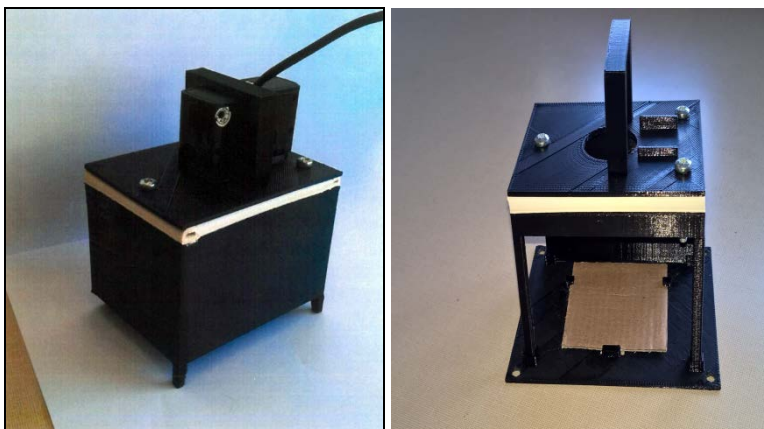
Nově navržený hardware čidel tyto skutečnosti zohlednil následujícími aspekty:

- je vybaven USB rozhraním pro webové kamery vyšší třídy (fyzicky fullHD), splňujícím standard UVC (USB Video Class) a odpovídajícím software;
- je vybaven hardwarovými obvody plynulého nastavení jasu přisvitu. Obvodově je řešen jako PWM generátor, řízený přímo z počítače, doplněný o obvody analogové filtrace a řízený lineární proudový zdroj pro osvětlovací LED těleso. Tím je zajištěna vysoká míra opakovatelnosti intenzity pro jednotlivé snímky a zároveň možnost její softwarové změny bez nutnosti fyzické přítomnosti obsluhy v místě senzoru;
- osvětlovací tělesa v komoře byla doplněna polarizačními filtry; vhodným využitím polarizace světla tak lze rušivé odlesky osvětlení sledované plochy prakticky eliminovat. Základní útlum polarizačních filtrů v propustné

konfiguraci není na škodu; osvětlovací těleso, tvořené dvakrát třemi výkonovými bílými LED, poskytuje dostatečnou výkonovou rezervu;

- konstrukčně je komora vyrobena z tenkého ocelového plechu, v nejnovější variantě plánované pro širší rozšíření a využití pak z biologicky degradabilního termoplastického alifatického polyesteru PLA (PolyLactic Acid) aditivními technologiemi pomocí 3D tiskáren (konstrukční popis v podobě .STL souboru je k dispozici podobně jako otevřené kódy řízení a vyhodnocení biosenzorů). Tím je umožněno umístění komory i s nosičem lepivého atraktantu až těsně ke stěně místnosti (s odstupem max. cca 1 mm). Taková vzdálenost již není hmyzem chápána jako rušivá a nedegraduje detekci [6, 8, 9, 10].

Příklad aktuální konstrukce detekční komory jak pro lezoucí, tak i pro polétavý hmyz je uveden na Obr. 6 níže; několik těchto senzorů je v současné době umístěno na výstavě „Archa“ v Nové budově Národního muzea.



Obr. 6: Prototyp druhé verze detekční komory pro lezoucí a polétavý hmyz (zhotoveno na 3D tiskárně).



Obr.7: Senzory na detekci přítomnosti biologických škůdců umístěné ve výstavě „Archa“ v Nové budově Národního muzea: (a) senzor na detekci lezoucího hmyzu, (b) senzor na detekci polétavého hmyzu.

3.3 Vývoj komplexní databáze s unifikovanou strukturou dat

Při formulování tohoto cíle projektu byla vzata v úvahu nejen možnost vzájemného porovnávání dat, naměřených pomocí v projektu navržených a konstruovaných čidel nového typu (specializované senzory např. pro kontinuální monitoring přítomnosti lezoucího nebo polétavého hmyzu, čidlo pro hodnocení světelných parametrů prostředí aj.), a i možnost porovnávání s jinými daty, získanými z měření uskutečněných v jiných objektech Národního muzea, **s využitím jiných měřících systémů** (dataloggerů zn. Comet, měřící ústředny Comet, systémy firem Siemens a Hanwell aj.), **avšak s jinou strukturou dat. Uskutečnění cíle zahrnovalo:**

- a) návržení a implementaci jednotné struktury dat;
- b) vytvoření odpovídajících komunikačních protokolů mezi komponentami;
- c) vytvoření programů, aplikací a jejich uživatelských rozhraní pro přístup k datům.

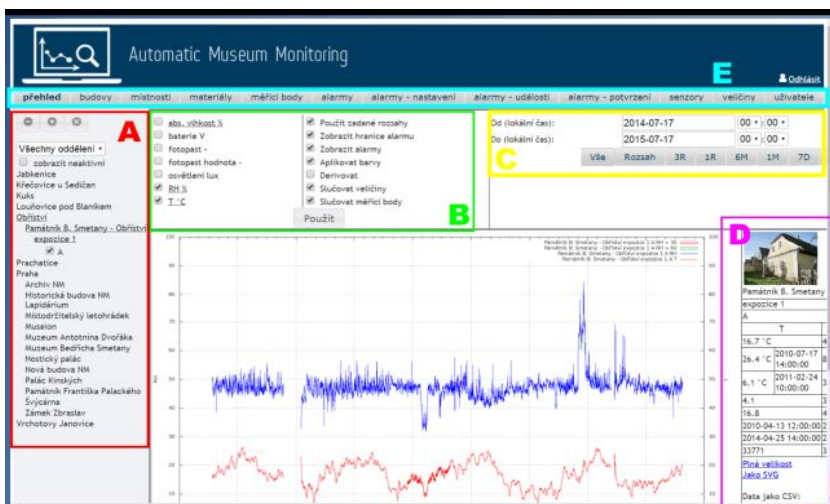
Ad a) návržení a vytvoření unifikovaného formátu záznamu hodnot parametrů obsahující doplňkové informace o poloze, senzoru a lokalitě v podobě relační databáze, ve které jsou údaje o objektech, místnostech, jednotlivých čidelech, jejich parametrech a prahových hodnotách do záznamu uvedeny referencemi přes relační tabulky. Návrh formátu dat byl proveden s ohledem na požadavky „strojově srozumitelného“ obsahu, vycházející ze zásad sémantického webu; zároveň byla přísně sledována otevřenost datových formátů pro snadné navázání s dalšími projekty a zpracovávajícími systémy [7];

Ad b) vytvoření souboru protokolů a aplikačních vrstev, zabezpečujících spojení mezi senzory na periferiích a řídicí jednotkou a mezi řídicí jednotkou a serverem;

Ad c) vytvoření uživatelského a systémového rozhraní, poskytujícího přístup k datům; má tři hlavní komponenty:

1. webové rozhraní, sloužící a) k zobrazení aktuálních dat, b) ke komunikaci s řídicími jednotkami, c) ke správě databáze;
2. systém výstrahy, který zašle e-mail nebo sms zodpovědné osobě při detekci mimořádných hodnot sledovaných parametrů;
3. zabezpečuje prostředí pro "data mining" – přístup pro snadnou excerpci a sdružování dat k dalším výzkumným aktivitám.

Vytvoření tohoto software, propojujícího sběrný server, měřící body ve většině pražských i mimopražských objektů Národního muzea a uživatelské terminály, tak umožňuje nejen vzájemné porovnávání naměřených hodnot a signalizování mimořádných a havarijních stavů, ale i **řadu dalších matematických a statických operací s aktuálními i archivovanými daty.**



Obr. 8: Systém pro správu dat Automatic Museum Monitoring (klimatické a jiné/další parametry naměřené v depozitářích a expozicích).

Pro výběr dat slouží přehledná hierarchická navigace (červeně orámovaný panel A) řazená sestupně podle města, budovy, patra, místnosti a měřicího bodu. Z nabídky je možné vybrat libovolnou kombinaci měřených hodnot (panel B), zvolit požadovaný časový interval (panel C) nebo podrobnější informace o objektu či senzoru (panel D). Další funkce a služby jsou dostupné z panelu E.

Konečným cílem postupného naplňování databáze je začlenění všech objektů Národního muzea, resp. všech měřících bodů (řádově více než 500 měřících bodů; předpokladem naplnění tohoto cíle je však získání datového exportu ze systémů používaného komerčního software některých distributorů).

Je počítáno s tím, že po dokončení probíhajícího transferu dat ze všech objektů Národního muzea bude databáze hojně využívána nejen pracovníky centrálního oddělení péče o sbírky, ale i kurátory jednotlivých sbírek (vymezená práva), čímž **dojde k velmi významnému zvýšení komfortu při získávání, zpracování a distribuci dat o klimatických (a jiných) parametrech vnitřního prostředí depozitářů a expozic.**

Uvedený systém, třebaže primárně vytvořený „na míru“ pro použití v Národním muzeu, je beze zbytku aplikovatelný v jakékoli jiné sbírkotvorné instituci či památkovém objektu, kde jsou pro to obdobné důvody (velké množství objektů situovaných v mnoha různých, bližších či vzdálenějších lokalitách a z toho vyplývající rozmanitost a různorodost on-line či off-line měřících systémů, tedy i různých formátů dat, snižujících vzájemnou komparativitu).

Aplikace takového komplexního systému, zahrnujícího nejen informaci o naměřených hodnotách sledovaných veličin, ale např. i informace o místě, datu a času měření, představuje komfort, který výrazně usnadňuje práci všech, kteří mají na starosti preventivní péči o předměty kulturního dědictví.

4. Závěr

Hlavním a základním cílem vyvíjeného modulárního systému je průběžné hodnocení environmentálních charakteristik depozitářů a expozic situovaných v různých typech objektů.

Během vývoje základního portfolia systému senzorů docházelo k postupnému upřesňování požadavků na čidla sledovaných veličin; oproti původním představám tak např. vznikl požadavek na vývoj čidel pro měření kumulativní dávky osvětlení nebo opticky selektivních čidel (složkově měřená intenzita infračerveného, viditelného a ultrafialového osvětlení).

Celý systém využívá otevřenou platformu a jednotné hardwarové i datové formáty propojení; soubor relativně dobře dostupných nástrojů řeší monitorovací, hodnotící a dohledové činnosti nad předměty kulturního dědictví deponovanými/vystavovanými i v objektech vzdálených několik desítek kilometrů od centrálního pracoviště příjmu a zpracování dat. **Představuje cenově dostupné univerzálně použitelné řešení, zlepšující významným způsobem komplexní preventivní péči o předměty kulturního dědictví.**

V projektu navržené a ověřené řešení hardwarové platformy dovoluje **bezobslužné nasazení** jednotlivých modulů v různých variantních hardwarových kombinacích. Velmi zajímavou se jeví možnost nasazení čidel s minimalizovanou spotřebou, která dovolí snímání environmentálních dat v okolí exponátu po dobu více než jednoho roku, při napájení běžnými alkalickými články (3 ks velikosti N) a periodě měření 5 minut s rádiovým přenosem. Rádiový přenos, užívající k tomuto účelu určeného pásma ISM (Industry, Scientific, Medicine) 868MHz, je plně v souladu s odpovídající legislativou a dovoluje přenos naměřených údajů v budovách na vzdálenost desítek metrů k přijímacímu bodu, který již může být napájen z elektrovedné sítě.

Mezi parametry vnitřního prostředí depozitářů a expozic a materiálovými vlastnostmi deponovaných/vystavovaných předmětů kulturního dědictví existují četné již známé i dosud ne zcela potvrzené souvislosti. Vývoj měřicích systémů a zařízení, které tyto souvislosti a vazby pomohou odhalit, je proto velkou výzvou pro specialisty z různých oborů, zvláště pokud jsou výstupy z takových systémů a zařízení srozumitelné, tj. dobře čitelné a interpretovatelné. Obsahují-li data navíc i informace o místě, datu a času měření, včetně on-line přenosu dat na pracovní plochu počítače uživatele, jedná se o komfort, který neocenitelným způsobem usnadňuje práci všech, kteří mají na starosti preventivní péči o předměty kulturního dědictví.

Poděkování

Projekt „Jednotný modulární systém dálkového on-line sledování environmentálních charakteristik depozitářů a expozic“ (č. DF12P01OVV27) 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.

5. Literatura

1. Valach J., Juliš, K., Štefcová, P. 2012. Modular System of Sensors for Monitoring of Museums' Internal Environment, *International Journal of Heritage in the Digital Era*, 2012, vol. 1, s. 39 – 42.
2. Štefcová, P., Valach, J., Juliš, K. 2013. Jednotný modulární systém dálkového on-line sledování environmentálních charakteristik depozitářů a expozic. In *Zborník příspěvků konference CSTI 2013 Conservation Science, Technology and Industry*, Bratislava 2013, s. 201 – 218. ISBN: 978-80-227-3991-7.
3. Juliš, K., Valach, J., Štefcová, P., Pech., M. 2014. Unified modular system of remote on-line monitoring of environmental parameters of depositories and expositions, In: *Horizon2020 and Creative Europe vs Digital Heritage: A European Projects Crossover. Flash News (EPC-2014)*, Florence, Italy, February 18, 2014, s. 1 – 6. ISSN: 1613-0073.
4. Valach, J., Wolf, B., Juliš, K., Štefcová, P., Pech, M. 2014. Mobile device for monitoring of artifacts during transportation. In *EuroMed 2014: Proceedings*, 11, Hockley (United Kingdom), Multi-Science Publishing Co. Ltd., s. 441 – 451. ISSN: 978 1 907132 47 6.
5. Štefcová, P., Pech, M., Kotyk, M., Valach, J., Juliš, K., Frankl, J. 2014. Jednotný modulární systém dálkového on-line sledování environmentálních parametrů depozitářů a expozic. In *Múzeum*, 2014, roč. LX, č. 3, s. 41 – 45. ISSN: 0027-5263.
6. Štefcová, P., Pech, M., Kotyk, M., Valach, J., Juliš, K., Frankl, J. 2014. Pest management in museum collections and storage areas (new approach – online sensors for pest detection, *Journal of Environmental Science and Engineering A 3* (2014) 1 – 13. ISSN: 1934-8932
7. Juliš, K., Valach, J., Štefcová, P. „AMUSING“. Software pro jednotlivé funkcionality Jednotného modulárního systému dálkového on-line sledování environmentálních charakteristik depozitářů a expozic. (online) Dostupné na internetu: <<http://www.amusing.cz/sw>>.
8. Valach, J., Juliš, K., Štefcová, P., Kotyk, M., Pech, M. Museum as natural pest habitat – classification of common species and means of their detection. *Mezinárodní konference 11th International Working Conference on Stored product protection (11th IWCSPP 2014)*, 24. až 28. 11. 2014, Chiang Mai, Thajsko.
9. Štefcová, P. 2010. Ochrana sbírkových předmětů před nebezpečím biologického poškození. In *Múzeum*, vol. LVI, 4/2010, s. 29 – 32, Bratislava 2010. ISSN: 0027-5263.

10. Štefcová, P. 2012. Preventivní dezinfekce a deratizace v objektech Národního muzea. In Sborník přednášek z odborného semináře Společnosti pro technologii ochrany památek, Praha 2012, s. 13 – 17.
11. Valach, J., Juliš, K., Štefcová, P., Pech, M., Wolf, B., Kotyk, M., Frankl, J. 2015. Everything is data – overview of modular system of sensors for museum environment. In The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Volume XL-5/W7, 2015, 25th International CIPA Symposium 2015, 31 August – 04 September 2015, Taipei, Taiwan.

Vliv γ -záření na stabilitu akvarelových kreseb na papírové podložce

Michal Ďurovič, Klára Drábková, Alena Hostašová, Petra Čadková

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

Abstrakt: V práci byl studován vliv dezinfekční metody využívající γ -záření a následného umělého stárnutí na vybrané akvarelové barvy nanesené na papírové podložky. Akvarelové barvy byly nanесeny na dvě lignocelulosové podložky – ručně vyrobený papír a papír s vysokým obsahem mechanické vlákniny. Akvarely byly připraveny z organických a anorganických pigmentů. Z organických pigmentů byly studovány brazilské dřevo a řešetlák. Z anorganických pigmentů byly vybrány žlutý francouzský okr, ultramarín, pruská modř a měděnka. Jako pojivo byla použita arabská guma a další přidané látky. Vzorky samotných akvarelových barev a arabské gumy na inertních podložkách a vzorky akvarelů na papírových podložkách byly ozářeny dávkami γ -zářením 2,4; 5,2; 5,9 a 10,9 kGy.

U vzorků akvarelů byly sledovány změny parametrů barvového prostoru CIELab a byla měřena reflexní UV-VIS spektra před a po ozáření a následně po umělém stárnutí suchým a vlhkým teplem. U samotných akvarelů nanesených na inertní podložce (neozářené a ozářené nejvyšší dávkou) a u arabské gumy, která byla ozářena dávkou 10,9 kGy, byly rovněž sledovány strukturální změny infračervenou a Ramanovou spektroskopií. U vzorků neozářené a ozářené arabské gumy dávkou 2,2 kGy bylo stanoveno limitní viskozitní číslo.

γ -záření samotné pigmenty a akvarely na papírových podložkách významně neovlivňuje, změny způsobuje především samotné umělé stárnutí. Měření infračervenou a Ramanovou spektroskopií neprokázala změny struktury studovaných pigmentů (nanesených na inertní podložce a ozářených dávkou 10,9 kGy). Dávka 2,2 kGy způsobila pokles limitního viskozitního čísla roztoku arabské gumy. Příčinou tohoto poklesu je štěpení glykosidických vazeb makromolekul polysacharidů arabské gumy.

Klíčová slova: akvarel, ruční papír, dřevitý papír, dezinfekce, γ -záření

Abstract: The effect of disinfection method using γ -irradiation and subsequent artificial ageing on chosen watercolours on a paper base was studied. Watercolours were applied on two papers - handmade paper and paper with a high content of mechanical pulp. Watercolours were prepared from inorganic and organic pigments. Brazilian wood and Persian Berries were chosen from organic pigments. As inorganic pigments French yellow ocher, ultramarine, Prussian blue and verdigris were selected. Gum arabic with others additives was used as a binder. The samples of pure pigments,

gum arabic on inert substrates and samples of watercolours on paper supports were irradiated with γ -rays and 2.4; 5.2; 5.9 and 10.9 kGy doses were used.

Changes of optical properties of watercolours (parameters of colour space CIE Lab and reflectance UV/VIS spectra before and after irradiation and after artificial ageing with dry and wet heat) were measured. Structural changes of pure watercolours (unirradiated and irradiated with the highest dose) on an inert support and gum arabic, which was irradiated with 10.9 kGy were also studied by infrared and Raman spectroscopy. Intrinsic viscosity of gum arabic irradiated by dose of 2.2 kGy was also determined.

Pure pigments and watercolours on the paper supports (after artificial ageing) weren't significantly affected by γ -radiation, but mainly by artificial ageing. Pure pigments on an inert support (irradiated with a dose of 10.9 kGy) weren't visibly changed after irradiation. Intrinsic viscosity of gum arabic solution after irradiation by dose 2.2 kGy decreased due to cleavage of glycosidic bonds of polysaccharides macromolecular chains.

Key words: *watercolours, handmade paper, paper with mechanical pulp, disinfection, γ -irradiation*

1. Úvod

Akvarel patří mezi jednu z nejstarších výtvarných technik, kterou používali již staří Egypťané. Zdobily se jí rukopisy (egyptské Knihy mrtvých), v Japonsku a v Číně také dekorativní předměty, jako jsou vějíře nebo stínidla. V Evropě je akvarel známý jako samostatná technika až od konce 17. století, ale například němečtí malíři Albrecht Dürer nebo Hans Holbein ji používali již v jeho 1. polovině. Holbein používal tuto techniku pro portrétní miniatury na pergamenu, na slonovinových a kostěných destičkách. Malíři z Holandska a Vlámka se zabývali lavírovanými skicami krajin nebo interiérů. Na počátku 19. století se tato malířská technika rozšířila do celé Evropy, objevila se v programech uměleckých škol a malířských akademií [1]. Název akvarel byl odvozen z latinského slova „aqua“, což napovídá, že se jedná o malířskou techniku, kdy barvy jsou spojené látkami rozpustnými ve vodě. Patří sem především arabská guma, ale také klovatina, dextrin, rybí kliš, tragant (s příměsí medu, glycerinu, sirupu, kandysu) [2]. Tyto látky jsou při dlouhodobém uložení v prostředí se zvýšenou relativní vlhkostí snadno napadány a poškozovány mikroskopickými houbami – plísněmi a musí být dezinfikovány. Jednou z dezinfekčních metod, které jsou v konzervátorské praxi využívány, je γ -záření. Proto si tato práce vytkla za cíl studium vlivu γ -záření a umělého stárnutí na stabilitu vybraných akvarelových barev, nanesených na dvou druzích papírových podložek (dřevitý a ruční papír), včetně studia vlivu záření na samotné pojivo akvarelu a vybrané typické pigmenty.

2. Akvarel

2.1. Podložky akvarelových kreseb

Pro samotnou akvarelovou techniku je důležitá podložka, na kterou umělec maloval. Musí být lehká, savá a bez výraznější struktury, aby dobře odrážela světelné paprsky. V historii nejpoužívanější podložkou byl papír ruční výroby (například speciální polokartony a kartony značek Whatman III a IV, Torchon, Zanders typu Double Elephant, Schleicher a Schüll). Mezi velmi kvalitní papíry patřily také papíry japonské a čínské, které byly vyráběny z rostlinných vláken kodsu (*Broussonetia papyrifera*), gampi, mitsumaty a bavlněných odpadků s příměsí hedvábných vláken. Rýžový papír se využíval na čínské akvarely a kvaše. Mezi nejdražší papíry patřil císařský (imperální) karton. Japonské a čínské papíry byly ideální pro svá dlouhá vlákna, nebotnaly, byly odolné vůči vodě a mnohdy odolávaly i působení mikroorganismů.

2.2. Pigmenty akvarelových barev

Důležitou součástí akvarelových barev jsou anorganické nebo organické pigmenty – přírodní nebo umělé. Pro dobrý akvarelový pigment je důležitá především jemnost částic, schopnost tvořit suspenzi a mísitelnost s vodou. Velikost částic pigmentu je důležitá pro dispergovatelnost v pojivech a stabilitu vzniklé suspenze, ovlivňuje i barevný odstín a nepropustnost světla. Tvar částic ovlivňuje výsledný odstín pigmentu. Koncentrace pigmentu v pojivu je vyjádřena objemovou koncentrací pigmentu (OKP). S rostoucí objemovou koncentrací pigmentu nejprve kryvost roste, posléze nabývá maxima a následně klesá. Pokud objemová koncentrace pigmentu vzroste nad určitou mez (kritickou objemovou koncentrací pigmentu – KOKP), pak se výrazně změní většina vlastností barevné vrstvy (např. lesk, mechanické vlastnosti). Další důležitou vlastností pigmentů je jejich hustota a čistota. Stabilita dané suspenze pigmentu v pojivu závisí na rozdílu mezi jejich hustotami [3].

Anorganické pigmenty byly používány již od pravěku, kdy jimi byly zdobeny jeskyně, například kresby v jeskyni Lascaux. Vyskytují se jako barevné hlinky (okry) nebo jako minerály (lapis lazuli, vápenec, sádrovec).

Okry jsou směsi hydroxidu železitého s kaolinem, křemičitany, sádrou, případně s organickými látkami. Pigment je na světle, na vzduchu i ve směsích stálý. Výjimku tvoří pouze směs okry s mořenovým lakem, který po smísení okry odbarvuje. Další vlastností okry je jejich hygroskopicitá – hlinité a křemičité příměsi sorbují vodu, která může dále nepříznivě působit na pojiva citlivá na vlhkost [4].

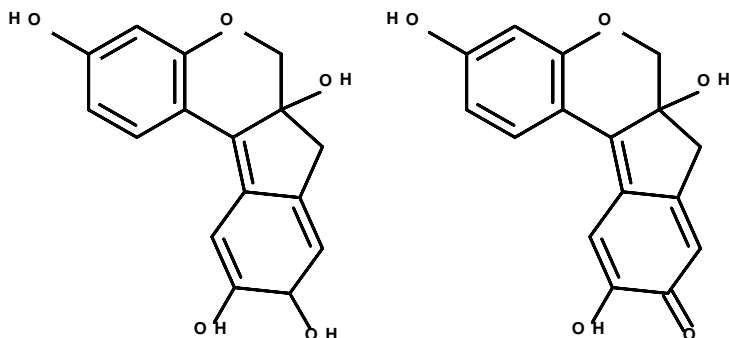
Měděnka obsahuje měďnaté octany různého složení a různých barevných odstínů, které lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu představuje zásaditý octan měďnatý – $1-2 \text{ Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (modrá barva), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ Cu}(\text{OH})_2$ (modrá barva), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (zelená barva). Druhou skupinou tvoří neutrální octan měďnatý modrozelené barvy – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Měděnka se rozpouští

ve zředěných minerálních kyselinách. Rozpouští se též s kyselinou octovou za vzniku tmavě zeleného neutrálního octanu měďnatého. Měděnka se vyznačuje dobrou odolností proti působení světla. V minulosti však byly zaznamenány případy zhnědnutí ploch maleb, které byly vystaveny. Zvýšenou teplotou se pigment rozkládá na černý oxid měďnatý, vodu a kyselinu octovou, v přítomnosti zásad se mění na modrý hydroxid měďnatý. Pokud se měděnka smíchá s pigmenty, které obsahují síru, zůstává beze změny v olejovém pojivu. Ve vodných pojivech tmavne za vzniku sulfidu měďnatého. Další negativní vlastností měděnky a dalších měďnatých pigmentů je možný vliv na papírovou podložku. Měďnaté ionty katalyzují jak oxidační, tak hydrolytickou degradaci celulózové makromolekuly.

Pruská modř (Berlínská modř, Pařížská modř atd.) je směs hexakynoželeznatanu železitého $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ a hexakynoželeznatanu draselného-železitého $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Pigment dále může obsahovat plniva, jedná se především o kamenec, oxid hlinitý, křídou, sádku, baryt, škrob nebo hlinku. Hodnota index lomu Pruské modře je 1,56. V tenké vrstvě je lazurní, v silnější vrstvě má dobré krycí vlastnosti. Vyznačuje se mimořádnou barevností a urychluje schnutí oleje. Pigment je odolný vůči povětrnosti, je mísitelný se všemi pigmenty a na světle je stálý (v olejomalbě byly zaznamenány případy blednutí) [5]. Pruská modř odolává zředěným minerálním kyselinám, rozpouští se v 10% kyselině šťavelové. Působením tepla pigment hnědne, vlivem alkálií se odbarvuje, nemůže být proto použit pro fresky a jiné vápenné nebo silikátové techniky. Pruská modř je mírně jedovatá.

Umělý **ultramarín** má stejné složení jako přírodní – $\text{Na}_{8-10}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-4}$. Index lomu se pohybuje v rozmezí 1,50–1,54, vlastnosti jsou tedy podobné přírodnímu ultramarínu. V procházejícím světle jsou částice umělého ultramarínu více opakní. Odstín závisí na velikosti částic, větší částice zaručují tmavší odstín tohoto pigmentu, zatímco jemnější částice mají ve směsi s jinými pigmenty lepší barvicí schopnost. Pigment je citlivý na kyseliny, při jejich působení dochází k rozkladu, zatímco v zásaditém prostředí a při působení tepla je stálý. Ultramarín je mísitelný se všemi pigmenty (kromě měďnatých a olovnatých) [1, 5].

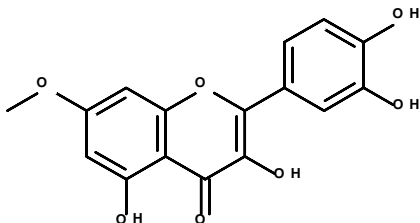
V současné době se používají organické pigmenty přírodního typu i synteticky vyrobené. Organické pigmenty se vyrábějí vysrážením přírodních organických barviv na anorganickém substrátu za vzniku tzv. barevných laků [5]. Pigment **brazílské dřevo** je rostlinného původu, jeho hlavní barvicí složkou je *brazilein* ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$), jehož struktura je uvedena na Obr. 1.



Obr. 1: Struktura barvicích složek brazilského dřeva – brazilinu (vlevo) a brazileinu (vpravo) [5]

Brazilským dřevem se označuje barvivo, které se získává ze stromů *Caesalpinia braziliensis* z Brazílie, vyskytuje se i v jiných stromech čeledi sapanovitých, které rostou na Jamajce, ve východní Asii, Filipínách, Indii (fernambukové dřevo, sapanové dřevo). Všechny zmíněné druhy barviva patří do skupiny rozpustných červených dřev. Sloučenina *brazilin* ($C_{16}H_{14}O_5$) se na vzduchu mírně oxiduje na *brazilein*. Brazilein je ve vodě a v alkáliích rozpustné barvivo (jedná se o tmavočervené roztoky, které s časem hnědnou), rozpouští se rovněž v koncentrované kyselině sírové (žlutý roztok), zatímco v nepolárních rozpouštědlech se nerozpouští.

Složení **řešetláku** závisí na druhu rostliny. Barvivo se získává extrakcí barvicí složky z nezralých bobulí odlišných druhů bobulovitých keřů *Rhamnus*. Tyto keře rostou ve Francii, Anglii, Indii, Itálii a Španělsku, nejlepší druhy pochází z Persie. Bobule obsahují různé barvicí složky v různých poměrech, barvicí složkou je *rhamnetin* ($C_{16}H_{12}O_7$), jehož struktura je uvedena na Obr. 2, dále pak *rhamnasin* ($C_{14}H_{14}O_7$) nebo *kvercetin* ($C_{15}H_7O_{10}$).



Obr. 2: Struktura barvicí složky řešetláku – rhamnetin [5]

Barvivo se sráží v roztoku chloridu cíničitého na hydroxid hlinitý nebo kamenec za vzniku organického laku. Pokud smísíme vyextrahované šťávy z bobulí keře *Rhamnus cartharticus* s vápnem, získáme po odpaření žlutozelený pigment *Sap* (neboli žluté indigo), jehož barvicí složkou je *kamferol*. Rhamnetin je ve vodě slabě rozpustný, v ethanolu a kyselině octové je rozpustný jen mírně, zatímco dobrou rozpustnost vykazuje v roztoku hydroxidu sodného (vzniká žlutý, na vzduchu hnědnoucí roztok) a v koncentrované kyselině sírové (vzniká opět žlutý, modrozelené fluoreskující roztok).

2.3. Pojiva akvarelových barev

Mezi nejčastěji používaná pojiva akvarelů patří arabská guma, dextrin, tragant a některé další rostlinné gummy (např. třešňová). V historii bylo jako pojivo používáno také fíkové mléko, šťáva z kvetoucího jasanu (*Fraxinus ornus*), želatina nebo vaječný bílek. Důležitou vlastností pojiv je jejich stálost a stabilita suspenze pigmentu po jejím zředění. Mezi nežádoucí efekty způsobené použitím nevhodného pojiva patří vznik ohraničených skvrn či pigmentových shluků. Jelikož je film arabské gummy velmi křehký, přidávají se do jejího roztoku hygroskopické látky jako změkčovadla (glycerin, glukosa nebo cukr). Přídavek kafru, boraxu nebo formalinu zabraňuje jejímu mikrobiologickému rozkladu [1]. V suchém prostředí je arabská guma velmi stálá, nežloutne, nezakaluje se. Její vodné roztoky vykazují newtonské chování až do koncentrace 40 %, jiné přírodní gummy vykazují odchylky od newtonského chování již při koncentraci 0,5 %. Za zvýšené teploty a při dlouhém působení vody probíhá hydrolyza arabské gummy [6].

Tragant vzniká uschnutím rostlinné šťávy, která vytéká po naříznutí kůry větvičky nebo kořene keře rodu *Astragalus*. Je ve vodě špatně rozpustný, silně však ve vodě botná a vytváří gel, který je ale nutné zahřát, aby byl tekutý. Tragant se přidává k temperám a jeho 2% roztok pojí pastely [4].

Dextrin se připravuje pražením škrobu při teplotách 200 až 250 °C nebo působením kyselin na škrob. Je to bílý až žlutý prášek, který se rozpouští v horké vodě, za laboratorní teploty je tekutý. Dextrin je křehký, lepivý, přilnavý a vyniká vysokým indexem lomu, proto se smíchává s pigmenty, aby vytvořil syté odstíny. Z dextrinu se připravují levné akvarelové barvy a tubové vodové barvy [3, 4].

3. Metody dezinfekce papírových artefaktů

Dezinfekce znamená ničení větší části nežádoucích zárodků chemickou nebo fyzikální metodou. Maximální povolené množství zárodků bývá uvedeno v různých normách nebo předpisech. Při testování dezinfekčních prostředků se pokládá za vyhovující, jestliže zkoušený přípravek sníží počet mikroorganismů o 99,99 %, to znamená o čtyři řády. Důležitým požadavkem je však jejich minimální (nejlépe žádný) negativní vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti dezinfikovaného objektu [7].

Existuje celá řada chemických sloučenin, které se využívají pro dezinfekci papírových artefaktů. Tyto chemické látky působí na

mikroorganismy několika způsoby: denaturují bílkoviny, blokují a oxidují jejich thiolové a aminové skupiny, ovlivňují funkce buněčných membrán, popřípadě přímo zasahují do metabolismu mikroorganismu ovlivněním biosyntézy bílkovin, nukleových kyselin a pod. [7]. Intenzita a rychlost účinku je závislá nejen na vlastnostech látky (rozpustnost, rychlost disociace), ale také na vnějším prostředí (pH, teplota, přítomnost látek, které jsou schopny dezinfekční prostředek vázat chemickou vazbou).

Mezi rozšířené chemické dezinfekční prostředky patří **alkoholy**, způsobující denaturaci bílkovin mikroorganismů. Absolutní alkohol má účinky minimální, a proto je zapotřebí určitý obsah vody (20-50 %). Pro dezinfekci archivního materiálu se v současné době nejvíce využívá butanol ve formě par. Deriváty fenolu působí na normální funkci buněčných membrán svým povrchově aktivním účinkem a koagulují bílkoviny. Hojně používanou látkou z této skupiny byl thymol. Další látkou, která se využívala ve formě vodného nebo ethanolového roztoku, byl *o*-fenyl-fenol. Bylo prokázáno, že tato látka způsobuje degradaci celulózy, zatímco vlastnosti kůže a pergamentu v podstatě neovlivňuje.

Účinek **ethylenoxidu** je sterilizační, tj. usmrtí všechny živé mikroorganismy v materiálu, včetně spor. Působí jako alkylační činidlo, způsobuje tak zástavu biologických procesů, působí na DNA v buněčném jádře a na enzymy. Ethylenoxid je toxický, karcinogenní a mutagenní, navíc dezinfikovanému materiálu neposkytuje další preventivní ochranu a po odvětrání posledních zbytků dezinfekční látky mohou být knihy a archiválie při uložení v nevhodných podmínkách znovu napadeny mikroorganismy. Nebyl však prokázán negativní vliv na papír ani na pigmenty (např. ultramarín, azurit, malachit, měděnku, indigo) [8, 9].

Kvartérní amoniové soli patří mezi kationtové detergenty. Mechanismus jejich účinku spočívá v rozpouštění lipidů obsažených v buněčné stěně. Tyto látky mají velmi silný účinek na grampozitivní bakterie, poněkud menší na gramnegativní bakterie, kvasinky a plísně, neúčinkují na mykobakterie a bakteriální spory. Kvartérní amoniové soli ovlivňují mechanické vlastnosti papíru a jeho pH, neměly by tedy být používány k opakované dezinfekci (toto negativní působení lze eliminovat následujícím několikanásobným vypráním papíru ve vodě) [9, 10].

Silice nebo-li **esenciální oleje** jsou známé svými inhibičními účinky proti široké škále různých organismů, zahrnující např. viry, chlamydie, bakterie, houby, protozoa a škodlivý hmyz. Mechanismus účinku silic na mikroorganismy není ještě zcela úplně vysvětlen. Například terpenoidy jako látky lipofilního charakteru zřejmě působí na membránové enzymy a blokují respirační cyklus. Jiné součásti silic mohou působit na další biochemické buněčné děje – inhibují syntézu DNA, RNA, proteinů a polysacharidů. Využití těchto látek pro dezinfekci artefaktů však přináší řadu problémů. Jedním z nich je kolísavé složení silic od různých výrobců, proto se doporučuje použití jejich hlavních účinných látek, například thymolu nebo linaloolu. Dále nelze podceňovat i případný negativní vliv silic na ošetřovaný materiál. Ve studii [11] bylo prokázáno, že některé silice (eugenol, thymol

a linalool) vykazovaly pouze minimální vliv na mechanické vlastnosti a pH studeného vodného výluhu filtračního papíru Whatman 1, ale páry eugenolu způsobily značné barevné změny. Ve stejné studii bylo také prokázáno poškození fólií měkčeného polyvinylchloridu, akrylátové lepidlové vrstvy Filmoplastu R nebo filmů na acetátové podložce.

Mezi fyzikální metody dezinfekce patří například hluboké zmrazení, ozáření γ -zářením nebo zářením v ultrafialové oblasti spektra. Při **hlubokém zmrazení** dochází ke značnému zpomalení buněčných procesů v mnoha mikroorganismech. K likvidaci vegetativních částí většiny plísní dochází již při teplotě nižší než 5 °C, spory však přežívají i při nižších teplotách [12].

Ultrafialové záření o vlnových délkách 230 – 275 nm (UV-C) účinně likviduje plísně, avšak toto vysokoenergetické záření vážně poškozuje papírovou podložku.

Další fyzikální metodou dezinfekce je působení **γ -záření**. Metoda využívá účinky ionizujícího záření (elektromagnetické záření o vlnových délkách menších než 10^{-11} m), které je emitováno radioaktivním izotopem, např. ^{60}Co (poločas rozpadu 5,3 let). Záření proniká celým předmětem, proto je tato metoda účinná v celém objemu ozařovaného objektu. Ionizující záření je nebezpečné pro buňky organismů. Buňka představuje vodný roztok solí a nízkomolekulárních látek, v němž jsou dispergovány látky makromolekulární. Po ozáření buňky γ -zářením dochází k přímému a nepřímému účinku záření. Přímým účinkem se rozumí změna biologicky důležité makromolekuly přímým zásahem sekundárním elektronem (štěpení vodíkových vazeb mezi komplementárními bázemi a depolymerace nukleových kyselin). Nepřímý účinek souvisí s radiolýzou vody a vznikem radikálů a peroxidu vodíku. Vyšší dávky záření způsobují také změny v propustnosti buněčných membrán. Na molekulární úrovni se za nejzávažnější pokládají změny, které ionizující záření vyvolává ve struktuře DNA. [9, 13]. Pro likvidaci mikroorganismů je zapotřebí dávek záření o hodnotách 5-18 kGy, přičemž pro likvidaci dospělého hmyzu a jeho larev je potřebná dávka o hodnotě 0,5 kGy [14].

V práci [15] byl studován vliv γ -záření na 22 historických pigmentech (azurit, malachit, smalt, minium, ultramarín, Pruská modř atd.) pomocí reflexní spektrofotometrie a EPR spektroskopie. Ozářením vzniklé barevné změny studovaných pigmentů byly přisouzeny vzniku nových barevných center kolem nečistot, tyto změny však byly reverzibilní a proto tuto dezinfekční metodu autoři doporučují. Je však již delší dobu známo, že dávky záření potřebné pro likvidaci mikroorganismů (6-8 kGy), způsobují vážné poškození celulóзовých nebo lignocelulóзовých materiálů. Průměrný polymerační stupeň ručního papíru (bavlna/len) po ozáření minimální dávkou potřebnou pro likvidaci plísní o hodnotě 5,9 kGy poklesl o 30 % (Tab.1).

Tab. 1: Průměrný polymerační stupeň neklíženého ručního papíru [16]

Dávka záření [kGy]	Průměrný polymerační stupeň
0	1641
2,4	1380
5,2	1189
5,9	1150
10,9	1046

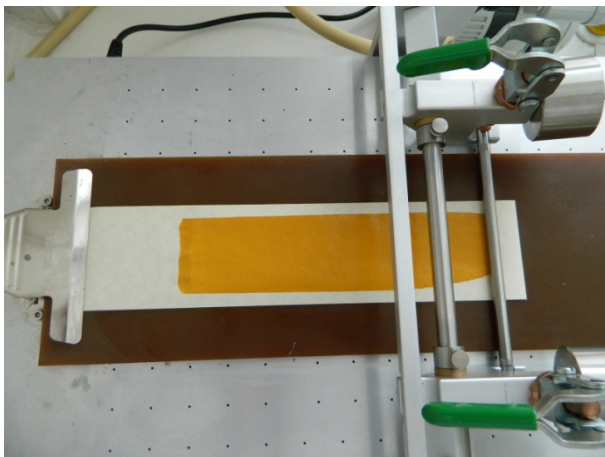
4. Experimentální část

4.1. Papírové podložky

Jako podklad pro akvarelové barvy byly použity dva typy papíru: ruční papír (Ruční papírna Velké Losiny a.s.) a plakátový středně jemný papír (Jihočeské papírny Větrní u Českého Krumlova). Ruční papír byl vyroben z 60 % bavlny a 40 % lnu, byl povrchově klížen 2 % roztokem technické želatiny s přídavkem 0,1% roztoku dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého, plošná hmotnost papíru byla $135 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Plakátový středně jemný papír o vlákninovém složení 60 % sulfit bělený a 40 % dřevovina byl klížen ve hmotě směsi pryskyřice PAAE (0,01 %), pryskyřičného klíždla Abimal (3,80 %) a síranu hlinitého (6,96 %). Jako plnivo byl použit kaolin (23,20 %), plošná hmotnost papíru byla $60 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$.

4.2. Studované pigmenty a příprava vzorků

Pro jednotlivé akvarelové barvy byly použity jak organické pigmenty (brazílské dřevo, řešetlák), tak anorganické pigmenty (žlutý francouzský okr, ultramarín, Pruská modř a měděnka). Složení jednotlivých akvarelových barev bylo následující: 100 g pigmentu, 15 – 30 g vodného roztoku arabské gumy 20 % (hm.), 1 g 85% (hm.) glycerolu, 1 g absolutního ethanolu a demineralizovaná voda [17]. Pro nanášení připravených akvarelových barev na papírové podložky byl použit automatizovaný nanášecí přístroj Elcometer 4340. Tloušťka nánosu činila $20 \mu\text{m}$ pro oba typy papíru. Před samotným nánosem byly akvarelové barvy ještě zředěny demineralizovanou vodou v poměru 1:0,5 (objemově). Ukázka nanášení akvarelové barvy žlutého okru je uvedena na Obr. 3.



Obr. 3: Nanášení žlutého francouzského okru na papírovou podložku.

4.3. Ozáření vzorků γ -zářením

Vzorky akvarelů brazilského dřeva, řešetláku, žlutého francouzského okru, ultramarínu, Pruské modře a měděnky byly ozářeny dávkami 2,4; 5,2; 5,9 a 10,9 kGy. Nejvyšší dávkou byly také ozářeny samotné pigmenty v Petriho miskách. Vzorek arabské gumy jako pojiva akvarelových barev byl ozářen stejnou dávkou 10,9 kGy pro sledování strukturálních změn infračervenou a Ramanovu spektroskopií. Pro stanovení limitního viskozitního čísla byla arabská guma dodatečně ozářena dávkou 2,2 kGy. Zdrojem γ -záření v ozařovně Středočeského muzea v Roztokách u Prahy byl radionuklid ^{60}Co , přesné dávky záření byly stanoveny pomocí alaninových dozimetrů.

4.4. Umělé stárnutí vzorků

Ozářené i neozářené vzorky akvarelů i obou samotných papírových podložek byly uměle stárnuty při teplotě 80 °C a 7% relativní vlhkosti po dobu 12 dní v komoře Sanyo Gallenkamp HCC (Velká Británie) a dle ČSN ISO 5630/3 při teplotě 80 °C a 65% relativní vlhkosti, po dobu 28 dní v komoře WTB BINDER KBF 115 (Německo).

4.5. Použité metody

Vzorky akvarelů na ručním a dřevitém papíru byly nasnímané digitálním fotoaparátem CANON G12 a změny byly vizuálně pozorovány jak u ozářených vzorků, tak po umělého stárnutí.

Parametry barvového prostoru CIELab jednotlivých akvarelů byly stanoveny přenosným spektrofotometrem MINOLTA CM – 2600d (Minolta, Japonsko) v režimu M/SCE, UV 0 %, úhel pozorovatele 10° a zdroj světla D65. Z dat byly vypočteny změny parametrů ΔL^* , Δa^* a Δb^* a z nich celková barevná diference ΔE^* .

Reflexní spektra byla měřena spektrofotometrem UNICAM UV 550 (Unicam, Velká Británie) s integrační koulí LabSphere (USA). Výsledky byly vyhodnoceny pomocí počítačového programu Vision 32. Reflektivita byla měřena v rozsahu vlnových délek 250 – 750 nm.

Poměrový faktor K/S , vyjadřující poměr koeficientu světelné absorpce K a koeficientu světelného rozptylu S , definuje Kubelkova a Munkova rovnice. Rozdíl mezi poměrovým faktorem původního vzorku $^0(K/S)_\lambda$ a vzorku po příslušné dekolorační změně $^a(K/S)_\lambda$ vyjadřuje tzv. dekolorační číslo DC_λ , respektive dekolorační křivka a zaznamenává tak zesvětlení nebo ztmavnutí vzorku. Při zesvětlení dosahuje hodnota dekoloračního čísla kladných hodnot a při ztmavnutí záporných.

Infračervená spektra byla měřena FTIR mikrospektrometrem iN10 (Nicolet, USA) v transmisním uspořádání v KBr tabletě, výsledky byly vyhodnoceny pomocí počítačového programu OMNIC Picta. Počet akumulací spekter byl 64 s rozlišením 4 cm^{-1} , měřená oblast měla $150 \times 150 \text{ }\mu\text{m}$, detektor MCT-A byl chlazen dusíkem. Z povrchu akvarelů byla skalpelem seškrábnuta svrchní vrstva, v třecí misce rozmělněna na prášek. Na vahách bylo odváženo požadované množství akvarelu a přidán KBr. Tyto složky byly smíchány a následně slisovány do tablety v lisovacím přístroji (síla 50 kN). Tablety byly připraveny z barevné vrstvy akvarelů, samotných pigmentů a nakonec i z gumy.

Ramanova spektra byla měřena disperzním Ramanovým spektrometrem DXR Microscope (Thermo Scientific, USA). Pro měření byl použit laser o vlnové délce 780 nm (u měděnky byl navíc použit laser s vlnovou délkou 532 nm). Maximální výkon spektrometru činil 24 mW (10 mW pro laser s 532 nm), použitý výkon laseru závisel vždy na typu vzorku. Spektra byla měřena v následujícím módu: apertura $50 \text{ }\mu\text{m}$ slit, mřížka 900 vrypů/mm, CCD kamera bez chlazení, zvětšení objektivu 50x, analyzovaná plocha cca $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}$. Spektra byla měřena v rozsahu $50\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, akumulováno bylo 60 skenů s 5-ti s expozicí.

Pro měření viskozity vodných roztoků arabské gumy (neozářená a ozářená dávkou 2,2 kGy) jsme použili mikroviskozimetr typu 536 10 (SI Analytics GmbH, Německo) s průměrem kapiláry $0,4 \text{ mm}$, konstanta $K = 0,009887 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. Byly připraveny roztoky o koncentracích 5 %, 3 %, 1,5 % a 1 % (hm.); od každé koncentrace dva roztoky, u kterých byly měřeny vždy tři průtokové časy. Limitní viskozitní číslo $[\eta]$ bylo stanoveno dle následujícího vztahu:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \right] \quad [cm^3 \cdot g^{-1}]$$

η viskozita roztoku arabské gumy o známé koncentraci
 η_0 viskozita rozpouštědla
 c koncentrace

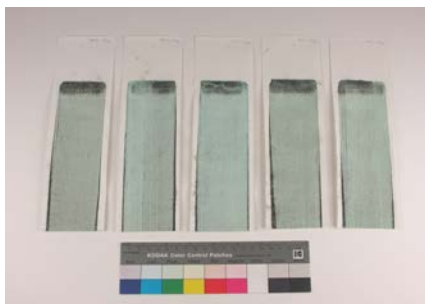
4.6. Statistické vyhodnocení

Statisticky byly zpracovány výsledky měření celkové barevné difference ΔE^* a limitních viskozitních čísel. Byl vypočten interval spolehlivosti průměru při hladině významnosti $\alpha=0,05$.

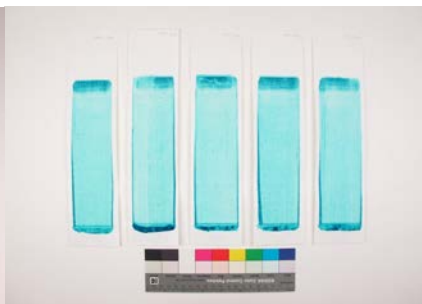
5. Výsledky a diskuze

5.1. Vizuální hodnocení vzorků po umělém stárnutí

U akvarelů nanesených na ručním a dřevitým papíru – s výjimkou měděnky (Obr. 4 a 5) – nebyla po ozáření a umělém stárnutí suchým i teplem pozorována žádná viditelná změna. Měděnka po stárnutí zhnědla a uvolňoval se charakteristický zápach kyseliny octové, což potvrzuje postupný rozklad octanu měďnatého na hnědé oxidy mědi.



Obr. 4: Měděnka nanesená na ruční papír (dávky záření zleva: 0; 2,4; 5,2; 5,9 a 10,9 kGy).



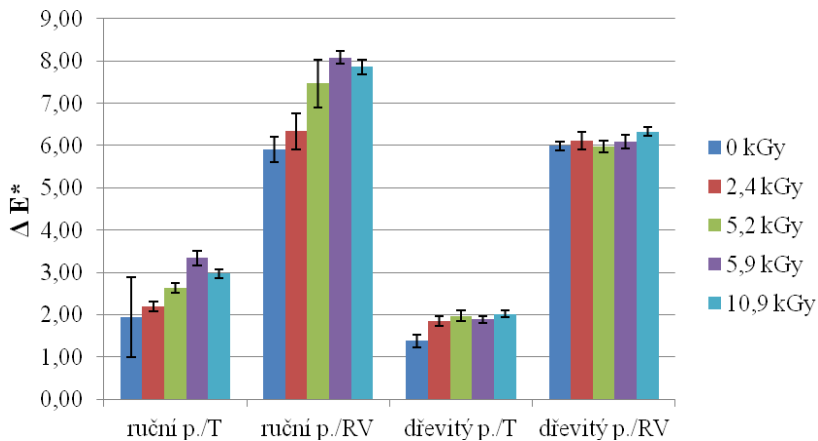
Obr. 5: Ozářená měděnka na ručním papíru po umělém stárnutí suchým teplem (dávky záření zleva: 0; 2,4; 5,2; 5,9 a 10,9 kGy).

Viditelné barevné změny po umělém stárnutí vlhkým teplem (nezávisle na dávce záření) byly pozorovány u řešetláku, žlutého francouzského okru a měděnky, které byly naneseny na dřevitém papíru.

5.2. Hodnocení změn celkové barevné difference vzorků

5.2.1. Vliv γ -záření a umělého stárnutí na ruční a dřevitý papír

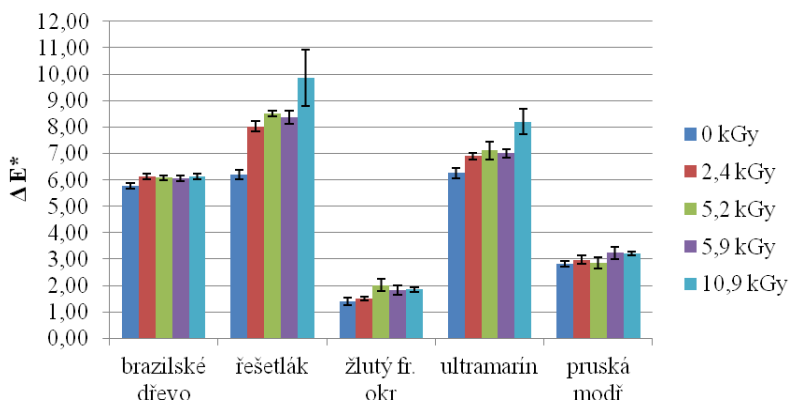
Hodnoty celkové barevné difference ručně vyrobeného papíru i dřevitého papíru po ozáření se pohybovaly v rozmezí 0,5 až 1 (velmi malá až malá barevná změna). Umělé stárnutí suchým teplem se u ručního i dřevitého papíru (Obr. 6) projevilo minimálními změnami celkové barevné difference po všech dávkách ozáření, zatímco zvýšená vlhkost při umělém stárnutí způsobila velmi významné změny u obou typů papírových podložek. Samotné γ -záření významně neovlivňuje barevnost papírové podložky s vysokým obsahem mechanické vlákniny i s vysokým obsahem celulózy, a to ani po umělém stárnutí suchým a vlhkým teplem.



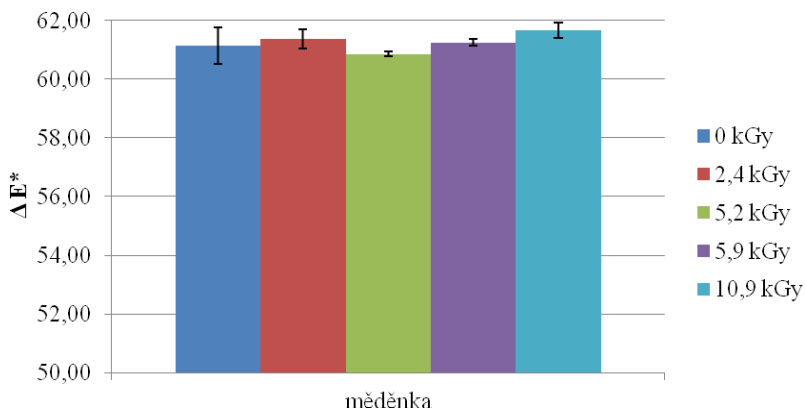
Obr. 6: Vliv γ -záření a umělého stárnutí na změny celkové barevné difference (ΔE^*) ručního a dřevitého papíru (T – po stárnutí suchým teplem, RV – po stárnutí vlhkým teplem).

5.2.2. Vliv γ -záření a umělého stárnutí na akvarely

Samotné záření nemá podstatný vliv na barevné změny jednotlivých akvarelů nanesených na ručním i dřevitém papíru. Po umělém stárnutí suchým teplem největší barevné změny nastaly u brazilského dřeva, řešetláku a měděnky, menší změny u ultramarínu. Také při stárnutí vlhkým teplem byly málo stabilní brazilské dřevo, řešetlák, měděnka a navíc také ultramarín (Obr. 7 a 8). Vliv dávky γ -záření na barevné změny nebyl průkazný.



Obr. 7: Vliv γ -záření a umělého stárnutí vlhkým teplem na změny celkové barevné difference (ΔE^*) akvarelů na ručním papíru.

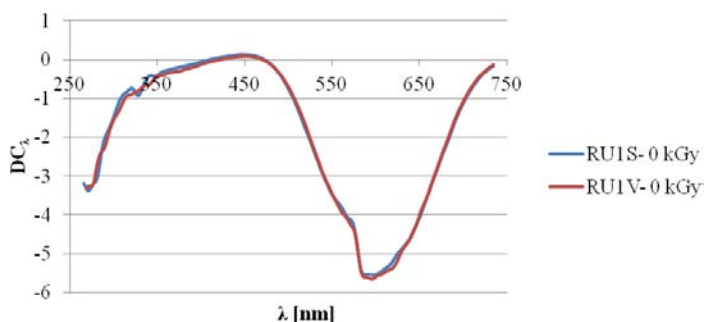


Obr. 8: Vliv γ -záření a umělého stárnutí vlhkým teplem na změny celkové barevné diference (ΔE^*) akvarelů s měděnkou na ručním papíru.

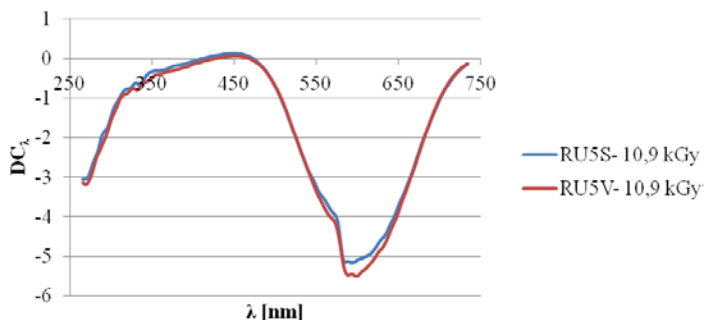
5.3. UV-VIS reflexní spektroskopie

Reflexní spektra akvarelů byla naměřena před a po jejich ozáření dávkou 10,9 kGy a po umělém stárnutí suchým a vlhkým teplem. Z těchto spekter byly následně vypočteny dekolorační křivky.

Průběh dekoloračních křivek neozářeného a ozářeného ultramarínu na ruční papírové podložce ukazuje, že vzorek ultramarínu po umělém stárnutí suchým i vlhkým teplem výrazně ztmaví (Obr. 9). Průběh křivek vzorků ozářených dávkou 10,9 kGy a následně uměle stárnutých je prakticky totožný (Obr. 10). Barevné změny jsou způsobeny především umělým stárnutím a samotné ozáření a ani druh podložky na tyto změny nemají zásadní vliv.

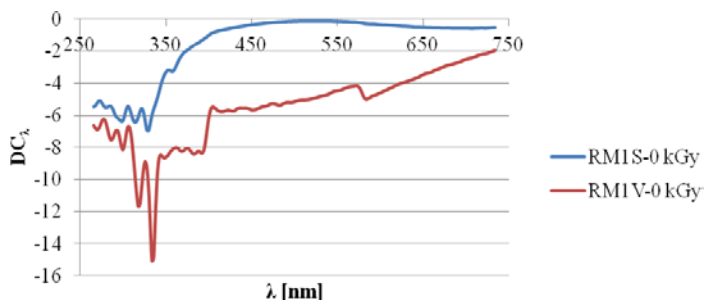


Obr. 9: Dekolorační křivka neozářeného ručního papíru s ultramarínem po stárnutí suchým (modrá křivka) a vlhkým (červená křivka) teplem.

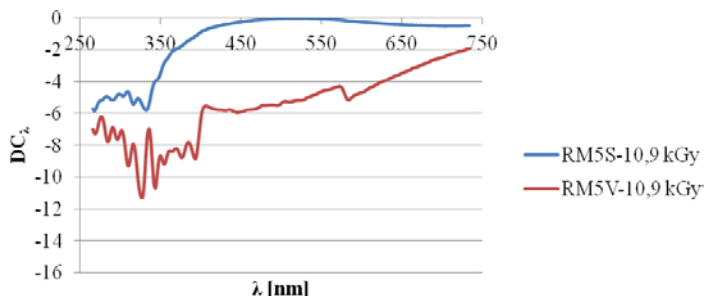


Obr. 10: Dekolorační křivka ozářeného (10,9 kGy) ručního papíru s ultramarínem po stárnutí suchým (modrá křivka) a vlhkým (červená křivka) teplem.

Z průběhu dekoloračních křivek neozářených a ozářených (10,9 kGy) vzorků měděnky na ručním papíru, které byly stárnuté suchým a vlhkým teplem (obr. 11 a 12), je patrné, že především po umělém stárnutí dochází k výrazným změnám v chromoforovém systému, přičemž po stárnutí vlhkým teplem jsou ve srovnání se suchým teplem pásy v oblasti 300 – 340 nm intenzivnější. Samotné γ -záření tyto změny dále již neprohlubuje. Oxidací primárních i sekundárních hydroxylových skupin celulóзовé makromolekuly, která je katalyzovaná ionty mědi, vznikají karbonylové skupiny. Tyto funkční skupiny absorbují okolo 280 nm.



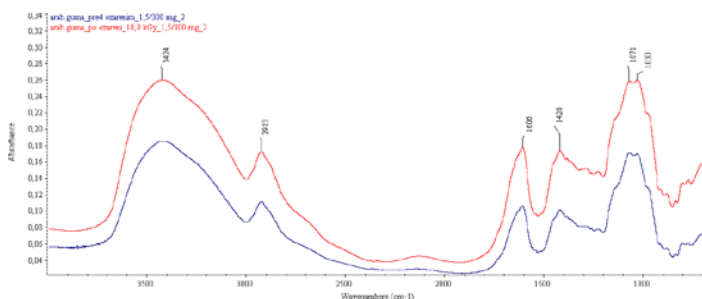
Obr. 11: Dekolorační křivka neozářeného ručního papíru s měděnkou po stárnutí suchým (modrá křivka) a vlhkým (červená křivka) teplem.



Obr. 12: Dekolorační křivka ozářeného (10,9 kGy) ručního papíru s měděnkou po stárnutí suchým (modrá křivka) a vlhkým (červená křivka) teplem.

5.4. FTIR spektroskopie

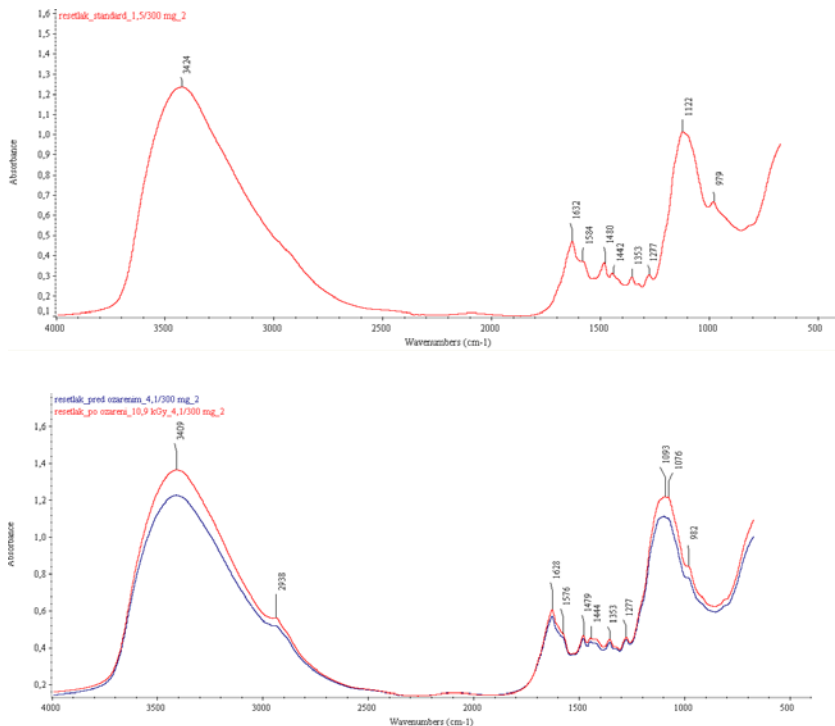
Arabská guma je směsí arabinosy, rhamnosy, galaktosy, glukosy a kyseliny uronové. Protože se jedná o směs, je interpretace infračervených spekter značně komplikovaná. Na Obr. 13 jsou infračervená spektra arabské gumy před a po ozáření nejvyšší dávkou 10,9 kGy. Pás 3424 cm^{-1} náleží vibracím –OH skupiny na asymetrickém uhlíku, následující pás 2923 cm^{-1} vibracím methylové skupiny. Intenzivní pás karboxylové skupiny COO^- leží u 1606 cm^{-1} . Pásky 1071 a 1030 cm^{-1} náleží vazbě C–O–C (etherová vazba). Z uvedených spekter je však patrné, že po ozáření nedošlo k významným změnám ve struktuře arabské gumy.



Obr. 13: FTIR spektrum arabské gumy před a po ozáření dávkou 10,9 kGy.

Na Obr. 14 jsou uvedena infračervená spektra samotného pigmentu řešetláku (horní spektrum) a řešetláku v akvarelu před a po ozáření dávkou 10,9 kGy (dolní spektra). Širší pás akvarelu řešetláku při vlnótu 3409 cm^{-1} odpovídá vibracím –OH skupiny. Absorpční pásy v rozmezí 1750 - 1600 cm^{-1} jsou charakteristické pro α nebo β nenasycené ketony, které vykazují další charakteristický pás okolo 1300 cm^{-1} . Jeho přítomnost ve spektru potvrzuje

přítomnost tohoto ketonu ve struktuře řešetláku. Další důležitou funkční skupinou je Ar–OH, která absorbuje při vlnočtech 1440 – 1310 cm^{-1} . Etherová vazba nebo enoetherová skupina =C–O–C– absorbuje při vlnočtu 1093 a 1076 cm^{-1} . Pás 978 cm^{-1} potvrzuje výskyt dvojně vazby C=C ve struktuře řešetláku. Z uvedených spekter je však zřejmé, že po ozáření nedochází ke změnám ve struktuře tohoto pigmentu, ale ani dalších studovaných pigmentů.

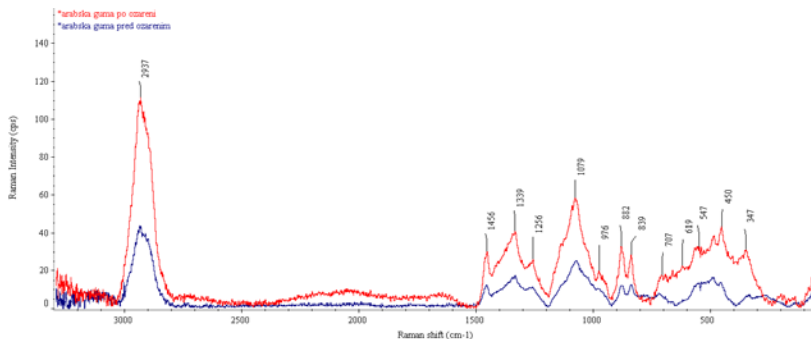


Obr. 14: FTIR spektrum standardu (nahore) a akvarelu řešetláku před a po ozáření dávkou 10,9 kGy (dole).

5.5. Ramanova spektroskopie

Z Ramanova spektra arabské gumy před a po ozáření (Obr. 15) je patrné, že ozáření způsobuje nepatrné strukturální změny patrné především při nižších vlnočtech. Zřetelný pás 2937 cm^{-1} odpovídá alifatické C–H vazbě. Následující pásy vlnočtů 1456, 1339 a 1256 cm^{-1} se přiřazují vibraci methylové skupiny. Vibrace asymetrické etherové vazby se nacházejí při vlnočtu 1079 cm^{-1} . Vibrace 882 a 839 cm^{-1} náleží glykosidické vazbě mezi sacharidy (dublet). Pásky, které se vyskytují pod 1000 cm^{-1} , náleží vazbě

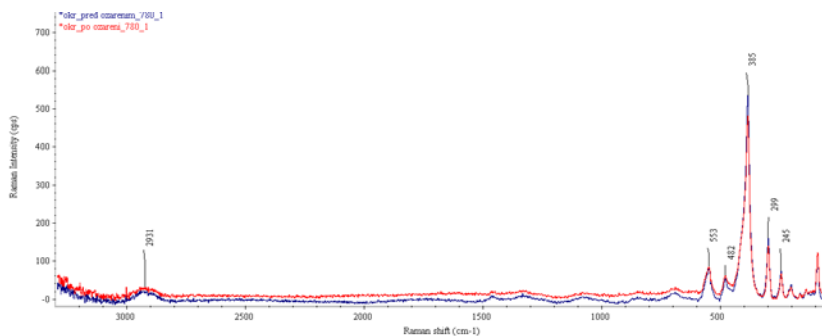
mezi uhlíky C–C (707 cm^{-1}), vazbě C–C–C ($619, 450\text{ a } 347\text{ cm}^{-1}$) a vazbě C–C–O (547 cm^{-1}) [18].



Obr. 15: Ramanovo spektrum arabské gumy před a po ozáření dávkou 10,9 kGy.

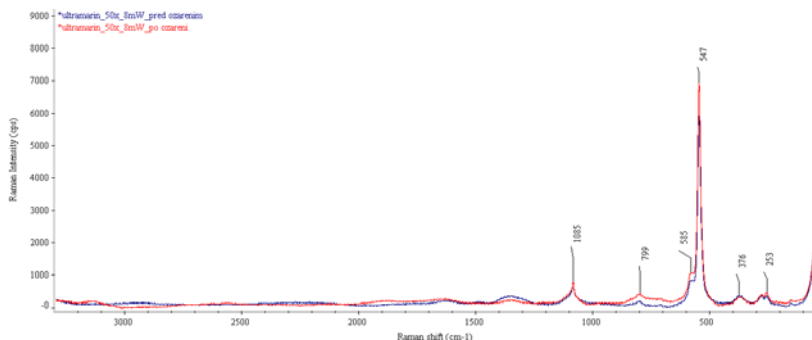
Ramanovo spektrum žlutého francouzského okru po ozáření (Obr. 16) je zcela totožné se spektrem akvarelu před ozáření.

Vibrační pásy $2931\text{ a } 553\text{ cm}^{-1}$ jsou charakteristické pro arabskou gumu [18]. Pásy, které se nacházejí v oblasti od $300\text{ do } 500\text{ cm}^{-1}$, odpovídají vibraci Si–O–Si [19].



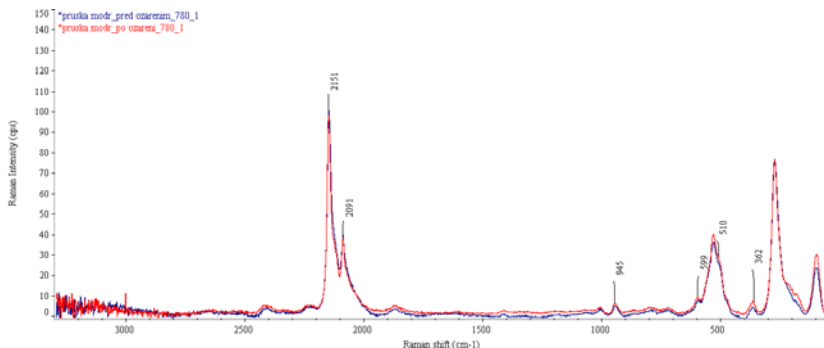
Obr. 16: Ramanovo spektrum žlutého francouzského okru před a po ozáření dávkou 10,9 kGy.

Na Obr. 17 jsou uvedena shodná Ramanova spektra akvarelu ultramarínu před a po jeho ozáření. Vlnočty $1085, 547\text{ a } 253\text{ cm}^{-1}$ jsou charakteristické pro ultramarín, všechny tři odpovídají symetrické vibraci S_3 [20].



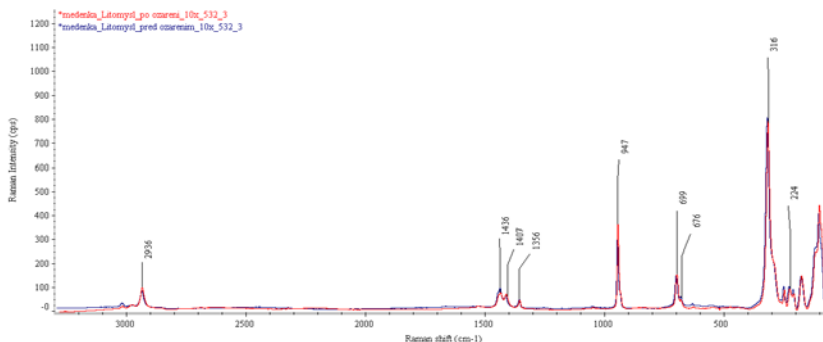
Obr. 17: Ramanovo spektrum ultramarínu před a po ozáření dávkou 10,9 kGy.

Spektra akvarelu Pruské modře před a po ozáření nejvyšší dávkou jsou naprosto shodná, jak je patrné z Obr. 18. Charakteristické pásy pro tento pigment jsou 2151, 2091, 599 a 510 cm^{-1} a odpovídají hexakvanoželeznatému iontu [21].



Obr. 18: Ramanovo spektrum Pruské modře před a po ozáření dávkou 10,9 kGy.

Při srovnání Ramanových spekter vzorků neozářené a ozářené měděnky (Obr. 19) také nebyly zaznamenány významné změny ve struktuře pigmentu. Pásy vlnočtů 1437 a 1407 cm^{-1} odpovídají karboxylové skupině COO^- . Pásy 316 a 224 cm^{-1} odpovídají hlavní složce měděnky - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [22].



Obr. 19: Ramanovo spektrum měděnky před a po ozáření dávkou 10,9 kGy.

5.6. Stanovení limitního viskozitního čísla arabské gumy

Vlivem γ -záření došlo k poklesu limitního viskozitního čísla u vzorku arabské gumy, ozářené dávkou 2,2 kGy (z hodnoty $51,946 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ na hodnotu $30,648 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Již poměrně nízká dávka záření (2,2 kGy) snižuje limitní viskozitní číslo vzorku o 41 %. Zářením dochází ke štěpení glykosidické vazby polysacharidů, přítomných v arabské gumě.

6. Závěr

Barevné změny studovaných akvarelů (brazílského dřeva, řešetláku, žlutého okru, ultramarínu, Pruské modře a měděnky) nanesených na ručním a dřevitým papíru byly po ozáření dávkami 2,4; 5,2; 5,9 a 10,9 kGy minimální a nebyla nalezena žádná závislost mezi dávkou záření a změnou celkové barevné difference vzorků.

Změny barevnosti jednotlivých akvarelů byly způsobeny především umělým stárnutím, přičemž po stárnutí při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti 65 % byly tyto změny větší, než po stárnutí při stejné teplotě ($80 \text{ }^\circ\text{C}$), ale nízké relativní vlhkosti (cca 7 %). Vlhkost prostředí (depozitáře) je tedy jednou z hlavních příčin barevných změn akvarelů při jejich dlouhodobém uložení. Vliv velikosti dávky γ -záření na tyto změny se neprojevil a pravděpodobně tak není významný. Mezi velmi málo odolné pigmenty proti umělému stárnutí byla zařazena měděnka, která se při stárnutí rozkládala na hnědý oxid měďnatý, méně odolný byl také řešetlák a ultramarín.

Samotné vlákninové složení papírové podložky nemá podstatný vliv na stabilitu barevné vrstvy akvarelů.

Infračervenou a Ramanovou spektroskopií nebyly po ozáření (dávka 10,9 kGy) prokázány změny ve struktuře studovaných pigmentů, ale ani ve struktuře pojiva akvarelů – arabské gumě. Toto zjištění je však v protikladu s významným poklesem limitního viskozitního čísla roztoku arabské gumy, která byla ozářena dokonce nižší dávkou γ -záření (2,2 kGy). Toto snížení viskozity je pravděpodobně zapříčiněno štěpením glykosidické vazby polysacharidů tvořících arabskou gumu.

I když dezinfekce akvarelů γ -zářením nemá negativní vliv na samotné pigmenty, významná destrukce nejběžněji používaného pojiva akvarelů, ale také samotné papírové podložky, jsou důvody, proč tuto dezinfekční metodu pro akvarelové kresby na papírové podložce nelze doporučit.

7. Literatura

1. Losos, L., 1995. *Techniky malby*. 2nd ed. Praha: Aventinum, 1995.
2. Teissig, K., 1995. *Techniky kresby*. 2nd ed. Praha: Aventinum, 1995.
3. Kučerová, I. *Vlastnosti pigmentů*. Učební text Ústavu chemické technologie restaurování památek VŠCHT Praha.
<http://www.vscht.cz/homepage/rud/index/studium/uctexty> (accessed Dec 28, 2013).
4. Slánský, B. 2003. *Technika malby. Průzkum a restaurování obrazů*. 2nd ed. Praha: Paseka, 2003.
5. Šimůnková, E., Bayerová, T. 1999. *Pigmenty*. 1st ed. Praha: STOP, 1999.
6. Zelinger, J., Šimůnková, E., Kotlík, P. 1982. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. 1st ed. Praha: Academia, 1982.
7. Bacílková, B. 1991. *Přehled dostupných dezinfekčních prostředků pro konzervátory a restaurátory a jejich působení na organismus*. In VIII. seminář restaurátorů a historiků: sborník referátů. Praha: Státní ústřední archiv v Praze, 1992, s. 268 – 283.
8. Hanus, J., Mináriková, J., Ďurovič, M., Bacílková B. 1997. Influence of ethylene oxide sterilization on some properties of different types of paper. In Third ARSAG International Symposium. Conservation: A Developing Science, Assessment and Prospects: proceedings. Paris, 1997, p. 193 – 203.
9. Magan, N. 2007. Fungi in Extreme Environments. In *Environmental and Microbial Relationships*, vol. 4, 2007, p. 85 – 103.
10. Ďurovič, M., Dernovšková, J. 1987. Septonex-jeho antimikrobní účinnost a vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti papíru. In *Nové metody muzejní konzervace: sborník referátů*. Roztoky u Prahy: Národní technické muzeum Praha, 1987, s. 165 – 186.
11. Bacílková B., Paulusová H. 2012. Vliv silic a jejich hlavních účinných látek na mikroorganismy a na archivní materiál. In XIV. seminář restaurátorů a historiků: sborník referátů. Brno: Národní archiv, Praha, s. 106 – 116.
12. Malíř, F., Ostrý, V., et al. 2003. *Vláknité mikromycety (plísně), mykotoxiny a zdraví člověka*. 1st ed. 2003. ISBN 80-7013-395-3.
13. Hála, J. 1998. *Radioaktivita, ionizující záření, jaderná energie*. 1st ed. 1998. ISBN 80-85615-56-8.
14. Nittérus, M. 2000. Fungi in Archives and Libraries. In *Restaurator*, vol. 21, no. 1, 2000, p. 25 – 40.
15. Negut, C., D., Bercu, V., Duliu, O., G. 2012. Defects induced by gamma irradiation in historical pigments. In *Journal of Cultural Heritage*, 13, 2012, p. 397 – 403.
16. Šálková, K. 2014. *Vliv ionizačního záření na celulóзовé a lignocelulóзовé materiály*. Bakalářská práce, VŠCHT Praha 2014.
17. Heger, M. 1941. *Technika malířského umění*. Praha: Umělecká beseda, 1941.
18. Brambilla, L., Riedo, C., Baraldi, C., Nevin, A., et al. 2011. Characterization of

- fresh and aged natural ingredients used in historical ointments by molecular spectroscopic techniques: IR, Raman and fluorescence. In *Anal Bioanal Chem*, 401, 2011, p. 1827 – 1837.
19. Dantas, O., Ayta, W., Silva, A., et al. 2011. Effect of Fe_2O_3 concentration on the structure of the $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass system. In *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81, 2011, p. 140 – 143.
 20. Schmidt, C., Walton, M., Trentelman, K. 2009. Characterization of Lapis Lazuli Pigments Using a Multitechnique Analytical Approach: Implications for Identification and Geological Provenancing. In *Anal. Chem.*, 81, 2009, p. 8513 – 8518.
 21. Oakley, L., Fabian, D., Mayhew, H., et al. 2012. Pretreatment Strategies for SERS Analysis of Indigo and Prussian Blue in Aged Painted Surfaces. In *Analytical chemistry*, 84, 2012, p. 8006 – 8012.
 22. Roja, J., Baonza, V., Andrés, M. 2008. Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old treatises. In *Spectrochimica Acta Part A*, 68, 2008, p. 1120 – 1125.

Príspevok k neutralizácii kníh v nevodnom prostredí

Vladimír Bukovský*, Mária Trnková**

* Fakulta humanitných vied Žilinskej univerzity,
vladimir.bukovsky@mediamatika.sk

** Slovenská národná knižnica, maria.trnkova@snk.sk

Abstrakt: *Problémy spojené s využívaním technológie Bookkeeper pri masovej neutralizácii kníh sú väčšinou spojené s prienikom častice MgO do drevitých, silnozaglejených strojových, čo výrazne ovplyvňuje efektívnosť procesu. Navrhli sme modifikáciu s využitím metyl-metoxymagnezium karbonátu, ktorá umožňuje prienik neutralizačnej látky hlboko do štruktúry týchto papierov. Okrem testovania navrhnutých zmien v modifikácii technológie sme sa zamerali aj na recykláciu kľúčovej a najdrahšej chemikálie procesu- perfluorheptánu.*

Kľúčové slová: *papier, deacidifikácia, Bookkeeper, metylmetoxymagnezium karbonát, modifikácia technológie*

Abstract: *Problems associated with the use of Bookkeeper technology in mass deacidification of books are mostly associated with the penetration of MgO particle into papers with high-glue surface, which greatly affects the efficiency of this process. We have proposed a modification of this process using methylmethoxymagnesium carbonate, that allows penetration of neutralizing substance deep into the structure of these papers. In addition to testing the proposed changes in this modified technology we are also focused on the recycling of the key and the most expensive chemical of the process- perfluoroheptane.*

Key words: *paper, deacidification, Bookkeeper, methylmethoxymagnesium carbonate, modified technology*

1. Úvod

Papier, vyrábaný od roku 1850 z drevnej hmoty v kyslom prostredí síranu hlinitého až do roku cca 1980 (zmena glejenia), je značne kyslý a táto kyslosť má významný degradačný vplyv na jeho hlavnú zložku – celulózu a dĺžku jej makromolekulového reťazca. Štatistická priemernosť životnosti takéhoto papiera je cca 150 rokov [1]. Dnes už nie sú pochybnosti o tom, že rozhodujúci podiel na záchrane tohto papiera má jeho neutralizácia. Papier sa v našich fondoch vyskytuje v podstate v dvoch hlavných formách. Sú to archívne dokumenty v podobe jednolistov a knižné dokumenty, v ktorých sú papiere pevne zviazané v knižných blokoch. Tvar dokumentu má

rozhodujúci vplyv na výber konzervačného (masového) neutralizačného procesu [2].

Praktické skúsenosti ukázali, že na neutralizáciu archívnych dokumentov sú najvhodnejšie vodné neutralizačné postupy (napr. Bückeberský proces). Tieto postupy však nie sú vhodné pre knižné dokumenty (poškodenie väzby, zväčšenie hrúbky papiera a pod.).

Na neutralizáciu papiera v nevodných prostrediach má vplyv množstvo faktorov. Okrem knižnej väzby (8 základných typologických radov) je to množstvo vody v papieri, ktorá je jeho prirodzenou súčasťou a výrazne závisí od relatívnej vlhkosti (RV) vonkajšieho prostredia, v ktorom sa nachádza, napr. skladového depozitára. Používané organické nosiče neutralizačnej látky sú väčšinou hydrofóbne a s vodou vytvárajú v papieri nežiaduce dvojfázové systémy. Voda výrazne ničí aj väčšinu neutralizačných látok, a tak znižuje efektívnosť samotných procesov. Z tohto dôvodu je sušenie papierových dokumentov významnou súčasťou prakticky všetkých neutralizačných technológií [3].

V neposlednej miere je potrebné sa zaoberať aj možnými negatívnymi vplyvmi neutralizačných procesov na materiály, z ktorých sú knihy vyrobené.

V súčasnej dobe komerčne dostupné technológie neutralizácie knižných dokumentov v kvapalnom, nevodnom prostredí sú:

1. Bookkeeper – rozptýlená častica MgO v kvapalnom prostredí perfluórheptánu (PFH), najbližšie inštalácie napr. v Krakove a Varšave, vyžaduje sušenie papiera
2. CSC Book Saver Preservation Academy – propanoláty horčička v propanole, inštalácia v Lipsku a v Petrohrade, voda sa v papieri zmrazuje
3. ZFB:2 – v heptáne rozptýlené nanočastice MgO a uhličitanu vápenatého, vyžaduje sušenie papiera.

Technológia vznikla v Nemecku (ZFB) ako modifikácia procesu Bookkeeper [4]. Komplexné a kvalitné štúdie tejto technológie vypracovali Národná knižnica v Prahe [5] a Národný archív ČR v roku 2013 [6].

V súčasnosti najefektívnejšou technológiou na masovú neutralizáciu kníh v kvapalnom, nevodnom prostredí je stále technológia Paper Save ZFB a Paper Save Swiss (etanoláty horčička a titánu v siloxáne, METE). Technológia, ktorej kapacita bola v roku 2000 120 ton za rok, je komerčne dostupná pre knižnice a archívy a pripravujú sa aj ďalšie dve vysokokapacitné zariadenia.

Ciele našej práce (časť výsledkov bola publikovaná v projekte KNIHA.SK 2009):

1. prvoradým cieľom bolo modifikovať technológiu Bookkeeper (PFH/MgO), tak, aby neutralizačné činidlo nebolo len rozptýlené (MgO), ale aj rozpuštné (MMMMK) v perfluorheptáne (PFH),

- ako ďalšie rozpustné neutralizačné činidlo sme použili MMMK (metylmetoxymagnézium karbonát) rozpustený v metanole, tak, aby vznikol roztok v zložení 80 % PFH a 20 % metanol s 2 % koncentráciou MMMK (v pôvodnej metodike WEI TO, ktorú v 60. rokoch minulého storočia vypracoval R. D. Smith – ekologicky škodlivé freóny tu boli nahradené PFH),
- navrhnuť technológiu vhodnú aj pre masovú neutralizáciu, tak, aby sa neutralizačná látka dostávala bez problémov aj do vysokozagledených strojových papierov,
- navrhnuť regeneráciu chemikálií (PFH, metanol).

2. Materiály a metodika

Všetky zložky použitých sústav, t. j. metanol, PFH/MgO (komerčne dodáva Bookkeeper), MMMK v metanole, ale aj vodu, sme osobitne a v kombináciách testovali na lepenke s hmotnosťou 1600 g/m², predsádkovom papieri 120g/m² a na papieri 49g/m², z ktorého boli urobené modelové knižné bloky (Tab. 1). Modelové knižné bloky boli ponorené do nasledovných sústav [7].

Použité sústavy:

- A- voda
- B- metanol, p.a.
- C- 100 % perfluorheptán // MgO (Bookkeeper- dodané výrobcom)
- D- 80 % perfluorheptán // 20 % metanol p.a.
- E- 100 % metanol p.a. // MMMK, tak aby vytvoril 2 %-ný roztok
- F- 80 % perfluorheptán // 20 % metanol p.a. // MMMK, tak aby vytvoril 2 %-ný roztok

Ihneď po vybratí z modelového atmosferického reaktora boli zmerané parametre lepenky, predsádkového papiera a parametre knižných blokov (rozmery, hmotnosť, hrúbka papiera) a následne aj po ich vysušení v bežných laboratórnych podmienkach. Po vysušení bolo dotykovou elektródou zmerané pH papierov a porovnané s papiermi, ktoré neboli modifikované – kontrola [7].

Vzhľadom na vysokú cenu PFH, resp. PFH s MgO sme sa zamerali na recykláciu PFH z roztoku s metanolom, ktorý vznikol zmiešaním s roztokom PFH/MgO a MMMK rozpusteného v metanole (tento roztok sme pripravili v našej poloprevádzkovej aparatúre).

Navrhli sme a odskúšali 2 základné smery rozdelenia a recyklácie chemikálií sústavy D a F, t. j. metanolu a PFH destiláciou, resp. extrakciou metanolu z roztoku s PFH do novovytvorenej vodnej fázy.

3. Výsledky a diskusia

Základné hodnoty, získané z porovnávania rôznych sústav, použitých na neutralizáciu lepenky a 2 typov papiera (predsádkový papier, papier knižného bloku), sú v Tab. 1.

		Lepenka	Predsádka	Blok papiera	Čas sušenia (hodiny)	Hrúbka papiera (nárast zmeny)
	(g/m ²)	1600	120	49		
Kontrola	pH – pred	6,6	5,1	6,8	0	1
Sústava A	pH – po modifikácii	6,5	6,2	6,1 - 6,2	333	1,83
Sústava B	pH – po modifikácii	6,6	4,7 – 5,4	6,3 - 6,9	45	1,67
Sústava C	pH – po modifikácii	6,9	5,4	6,7 - 7,1	3 – 4	1,17
Sústava D	pH – po modifikácii	6,7	5,9	6,7-7,0	14	1,66
Sústava E	pH – po modifikácii	9,7	9,9	9,7	46	1,67
Sústava F	pH – po modifikácii	9,8	9,9	8,2 – 9,4	14 – 16	1,43

Voda je ako nosič neutralizačnej látky vhodná pre archívne dokumenty, ktorým nevadí, že nárast hrúbky strany je až 1,83x oproti papieru, ktorý nebol ponorený vo vode. Bežná doba sušenia modelového bloku, ponoreného do vody je veľmi dlhá. Podstatne kratšiu dobu sušenia majú bloky, ponorené do metanolu, aj keď na druhej strane hrúbka papiera po tomto zásahu výrazne narastá. Najlepšie vychádza neutralizácia s pôvodným činidlom Bookkeeper (PFH/MgO). Hrúbka papiera sa prakticky nemení a sušenie knižného boku je veľmi rýchle (3-4 hodiny). Na druhej strane, zvýšenie pH je, napriek tomu, že ide o komerčný neutralizačný proces malé. Dokonca aj u kyslej predsádky hodnota pH stúpla len na hodnotu 5,4. Ani po pridaní metanolu na hodnotu 20 % do tohto roztoku (priblíženie sa k sústave F) nedošlo k zmene pH, len doba odparovania rozpúšťadiel sa zvýšila na 14 hodín. Samotné neutralizačné činidlo, metanol/MMMK, má výrazný neutralizačný efekt na lepenku a obidva druhy papiera. Túto účinnosť sme chceli využiť aj pri modifikácii neutralizačnej sústavy Bookkeeper, čo sa aj podarilo (sústava F). Nevýhodou ostáva len predĺženie doby sušenia po neutralizácii a určitý nárast hrúbky papierového listu.

Nová modifikovaná sústava relatívne dobre odoláva aj vode v papieri, ak nedošlo k predsušeniu. Sušenie je náročný proces a výrazne ovplyvňuje náklady na neutralizáciu každého dokumentu. Ďalším

nežiaducim javom pri neutralizácii nepredušených papierov je vytváranie dvojfázových rozhraní pri difúzii neutralizačnej sústavy do papiera knižných blokov (vytvára sa bariéra z hydroxidu horečnatého). Tento jav sa dá odstrániť len predušením papierov.

Zrazenina, ktorá vzniká pri opakovanej neutralizácii so sústavou PFH/MgO – metanol – 2 % MMMK je v prípade, že nebola odstránená voda z papiera predušením, hrubšia a môže ostávať v PFH fáze. Jemnejšia zrazenina vznikala po deacidifikácii predušeného papiera.

Navrhli sme a odskúšali 2 základné smery recyklácie PFH:

1. odparený PFH a metanol zo sušenia sme rozdelili z ich kondenzátu destiláciou,

2. do použitej, ale jednovrstvovej zmesi PFH – metanol, MMMK, väčšinou so zrazeninou, sme pridali destilovanú vodu. Zmes bola dobre premiešaná. Vznikli 2 zakalené fázy s rozhraním. Cez rozhranie medzi PFH (dole) a vodou sa do hornej, vodnej fázy extrahoval metanol. Po opakovanom premiešaní vyflotovala do hornej, menej hustej polárnej fázy, aj zrazenina. Po dosiahnutí rovnováhy je možné fázy ľahko oddeliť. Ak sa do vodnej fázy pridala kyselina, odstránili sa aj prítomné zrazeniny.

4. Závěry

1. Navrhovaná modifikácia technologického procesu masovej neutralizácie kníh v nevodnom prostredí „Bookkeeper“ je vhodná na použitie a dáva dostatočne vysokú hodnotu pH aj drevitým, vysokozažlejeným papierom v knižnom bloku, ale aj iným papierom, ako sú napr. predsádkové papiere.
2. Modifikovaný proces je v porovnaní s technológiou „Bookkeeper“ pri neutralizácii papierov výrazne efektívnejší. Na druhej strane sa však po modifikácii predlžuje doba sušenia a proces má určitý vplyv na hrúbku papiera.
3. Modifikovaná neutralizačná sústava je schopná vydržať bez vyzrážania (znehodnotenia) 1 cyklus neutralizácie papierov knižných blokov, ktoré neboli predušené. S predušeným papierom je možné realizovať viac ako 3 cykly bez znehodnotenia neutralizačnej sústavy.
4. Vzhľadom na vysokú cenu PFH, resp. PFH s MgO, sme sa zamerali na získanie použiteľného PFH z roztoku s metanolom a navrhli sme modifikovanú schému tohto postupu ako nutnej súčasť celej navrhovanej modifikovanej technológie „Bookkeeper“ [7].
5. Navrhovaná modifikácia technológie „Bookkeeper“ bola jedným z výstupov projektu KNIHA.SK, ktorý bol zameraný na výber najvhodnejšej neutralizačnej technológie pre Slovenskú národnú knižnicu v Martine.

5. Literatúra

1. Bukovský, V. 1999. Môže deacidifikácia zachrániť historický papier? In *Papír a celulóza*, roč. 54, 1999, s. 256 – 260.
2. Hanus, J. 2000. Trendy v oblasti masového konzervovania archívnych a knižničných fondov. In *Slovenská archivistika*, roč. 1, 2000, s. 19 – 29.
3. Bukovský, V., Trnková, M., Beniačová, I. 2010. Problémy spojené s využitím masových konzervačných technológií. In *Zborník príspevkov z konferencie: Odborná ochrana zbierkových predmetov*. Bratislava: Slovenské technické múzeum, 2010, s. 76 – 92, ISBN 976-80-970250-2-1.
4. www.zfb.com. ZFB:2, Liquid mass deacidification with CaCO₃.
5. Výsledky odkyselování materiálů knihovních fondů Národní knihovny ČR metodou ZFB:2. Oddělení výzkumu a vývojových laboratoří, Praha, Národní knihovna.
6. Vliv „odkyselovacího procesu ZFB:2“ na vlastnosti papíru. 2013. Praha: Národní archiv, Oddělení péče o fyzický stav archiválií, 2013.
7. Bukovský, V., Maršala, M., Bajzíkova, M., Marková, A., Švehlová, D., Trnková, M. 2009. Modifikácia knižných dokumentov v polárnych a nepolárnych sústavách. Vplyv rozpúšťadiel na vlastnosti knihy počas deacidifikácie s MMMK. Martin: Slovenská národná knižnica, 2009. 61 s. ISBN 978-80-89301-71-3.
8. http://www.nitrochemie.com/en/papersave/deacidification_plant/unsere_standorte/index.php.
9. <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v31/bp31-16.pdf>. (Research and Technical Studies–Book and Paper Group).

Dajú sa knihy deacidifikovať vodnými procesmi?

Michal Jablonský, Katarína Vizárová, Kazíková Jana, Roman Fekete, Mariana Kaskötö, Rado Tiňo, Svetozár Katusčák

Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Ústav prírodných a syntetických polymérov, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, michal.jablonsky@stuba.sk¹

Abstrakt: Hlavnou príčinou starnutia a krehnutia kyslého papiera je štiepenie celulóзовých makromolekúl účinkom kyselín. Na konzervovanie dokumentov sa využívajú vodné aj nevodné sústavy. Elegantným riešením odkysľovania (deacidifikácie) kníh bez neprípustných deformácií a poškodzovania sú nepolárne nosiče konzervačných látok a sústavy. Nevýhodou nepolárnych, alebo nevodných organických tekutín (ako sú perchlórhexán v deacidifikačnej technológii Bookkeeper, alebo hexametyl disiloxán v technológiách papersave) v porovnaní s vodou, je veľký rozdiel medzi polaritou celulózy a konzervačnej tekutiny. Z toho vyplývajú ďalšie nevýhody, ako sú nízka alebo nulová difúzia a schopnosť prieniku k makromolekulám celulózy, teda priamo do miest, v ktorých prebieha štiepenie celulózy, do amorfných častí nadmolekulovej štruktúry celulózy a do elementárnych fibríl (s veľkosťou otvorov 10^{-3} až 10^{-5} μm), do mikrofibríl (10^{-3} μm), makrofibríl (10^{-2} μm) a do vrstiev buncých stien (10^{-1} μm), alebo aj nulový prienik do buniek alebo vlákien papiera (10^0 – 10^1 μm) alebo dokonca do stredových vrstiev papiera (10^0 – 10^2 μm). Ďalšou nevýhodou nepolárnych sústav je neschopnosť rozpúšťať mnohé účinné polárne konzervačné látky. Nevýhodou technológií používajúcich organické rozpúšťadlá a nosiče konzervačných látok je tiež ich environmentálna škodlivosť. Nevýhodou horľavých nosičov a rozpúšťadiel je nebezpečenstvo požiaru a výbuchu. Vodné konzervačné sústavy uprednostňujú reštaurátori a konzervátori v mnohých postupoch, pretože sú (1) účinné, (2) environmentálne prijateľné, (3) bezpečné a (4) blízke papieru a iným rastlinným materiálom. Nevýhodou doteraz známych vodných procesov a kontinuálnych zariadení na masovú deacidifikáciu papiera vodnými sústavami, ako sú Bückerburg a Vienna proces je, že spôsobujú deformácie a poškodzovanie a nie sú vhodné na masovú deacidifikáciu a konzervovanie kníh. Jediný známy vodný proces na masovú deacidifikáciu kníh – Vienna process – musel byť zastavený pre neprípustné poškodzovanie kníh. Riešením uvedených problémov je subdeformačná technológia.

¹ Plný text prednášky aj ďalšie informácie o know how, zariadení a možnostiach spolupráce sú k dispozícii v STU Bratislava; prosím kontaktujte autorov.

Kľúčové slová: deacidifikačné procesy, Bückebug proces, nové technológie, subdeformačná impregnácia, masové technológie

Abstract: *The main cause of aging and embrittlement of acid paper is the cleavage of cellulose macromolecules by the action of acids. For the preservation of documents there are used aqueous and non-aqueous systems. Elegant solution for deacidification books without unacceptable deformation and damage are non-polar preservative systems. The disadvantage of non-polar, non-aqueous or organic liquids (such as the perfluorohexane in Bookkeeper process, and hexamethyl disiloxane in technology PaperSave) compared to water, a large difference between the polarity of cellulose and liquids. This results in other disadvantages, such as low or zero diffusion and penetration ability into the cellulose macromolecules, thus directly to the places that are undergoing splitting cellulose into amorphous parts of the supramolecular structure of cellulose into detects elementary fibrils (with an aperture 10^{-3} to 10^{-5} μm), to the microfibrils (10^{-3} μm), macrofibrils (10^{-2} μm) and into the cell wall layers (10^{-1} μm), or even zero cell penetration or paper fibers (10^0 - 10^1 μm) or even to medial layers of paper (10^0 - 10^2 μm). A further disadvantage of non-polar systems is the inability to effectively dissolve many polar preservatives. Another drawback of technologies using organic solvents and carriers of conservation substances is also their environmental harmfulness as well as fire and explosion hazard. Water conservation systems are preferred by restorers and conservators in many processes, because they are (1) effective, (2) environmentally friendly, (3) safe and (4) close to paper and other plant materials. A disadvantage of historical and current aqueous processes and devices for the continuous mass deacidification of paper, (such as Bückebug and Vienna process) is the fact, that they cause deformation and damage, and therefore they are not suitable for mass deacidification and conservation of books. The only known aqueous process suitable for mass deacidification of books - Vienna process - had also to be stopped for unacceptable damage of books. The solution of this problem is subdeformation aqueous technology.*

Key words: deacidification processes, Bückebug process, new technologies, subdeformation impregnation, mass technology

1. Úvod

Všetky materiálové nosiče informácií a kultúrneho dedičstva zákonite trvalo degradujú (2. zákon termodynamiky). Preto sa musia trvalo chrániť počas doby životnosti, v prípade ochrany kultúrneho dedičstva stáročia, alebo tisícročia. Degradácia predstavuje súhrn všetkých fyzikálnych, chemických, mikrobiologických a iných procesov, mechanizmov a reakcií, ktoré spôsobujú stratu mechanických, chemických a optických

vlastností materiálu. Účinkom degradácie dochádza k poklesu jeho užitočných vlastností, ale zároveň sa tieto procesy prejavujú aj vonkajšími faktormi.

Stav objektov kultúrneho dedičstva je alarmujúci u nás aj vo svete [1, 2]. Napríklad ročný výkon konzervovania a reštaurovania všetkých objektov predstavuje na Slovensku (archívne dokumenty, textové analógove dokumenty, 2D objekt + malý 3D objekt + veľký 3D objekt + pamiatkové územie) 100 000 – 200 000 objektov za rok, pričom prírastok týchto objektov za jeden rok je na úrovni 150 000 – 460 000 objektov. Kapacita konzervovania objektov kultúrneho dedičstva je nedostatočná. Riešenie tohto problému umožňujú Integrované konzervačné centrá (IKC), kontinuálne zlepšovanie a vývoj nových lepších, výkonnejších a účinných technológií konzervovania – čistenia, sterilizácie alebo dezinfekcie, deacidifikácie, spevňovania, antioxidačnej ochrany, ochrany proti ohňu, tepelne a svetelne indukovanému starnutiu, fixácie a ochrany znakov, písomných a obrazových informácií a všetkých nosičov informácií a multifunkčné zariadenia.

V súlade s potrebou kontinuálneho zlepšovania *monofunkčných* technológií, *prognózami* budúceho technologického rozvoja [3 – 7] a potrebami reštaurátorskej a konzervátorskej praxe, je súčasný výskum a vývoj technológií v STU zameraný na multifunkčné konzervačné technológie (MCT) [8].

2. Výsledky a diskusia

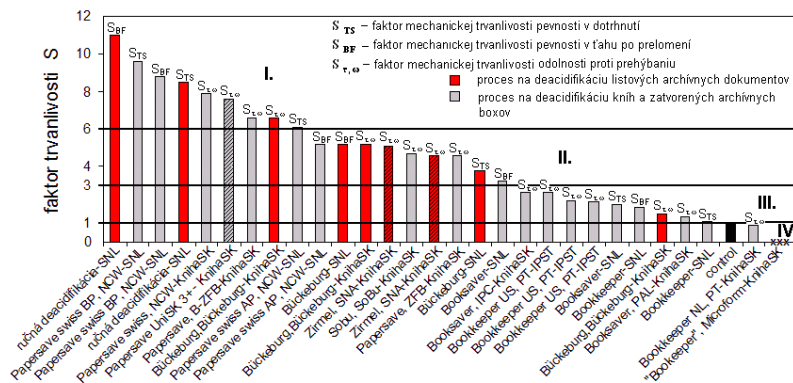
Rýchlosť degradácie kultúrneho dedičstva Slovenska je rádovo rýchlejšia ako rýchlosť (kapacita) ochrany. Ak sa napríklad ochrane či reštaurovaníu podrobí 500 slovacikálnych a historických dokumentov ročne, potrebná rýchlosť ochrany jednotlivými technologickými operáciami je 20 000 – 200 000 kníh za rok. To predstavuje 40- až 400-násobný nárast kapacity jednotlivých technologických operácií. Kapacita konzervovania je rádovo 10^2 kg/rok a potrebná kapacita integrovaného konzervačného zariadenia na sterilizáciu, čistenie, sušenie, lyofilizáciu, deacidifikáciu, spevňovanie a ďalšie procesy je minimálne 10^4 až 10^5 kg archívnych dokumentov a kníh za rok [1, 2]. V oblasti ochrany a stabilizácie lignocelulóзовých nosičov informácií sú k dispozícii dve základné technológie, vodné a nevodné. Každá z deacidifikačných technológií má určité výhody, ale aj nevýhody. Neexistuje proces, ktorý je možné aplikovať na všetky lignocelulóзовé materialové nosiče informácií. Neustále sa vyvíjajú nové procesy a nové multifunkčné modifikačné sústavy [9 – 12].

Komplexné hodnotenia budúcnosti kyslého papiera a hodnotenia najdôležitejších procesov a zariadení na deacidifikáciu a stabilizáciu kníh a papiera, sa vykonali v roku 2012 v Európe, za účasti Nemecka, Rakúska, Švajčiarska, USA a Poľska, a taktiež v USA. V rámci projektu Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií

v SR (KnihaSK) bol vypracovaný systém skúšania a hodnotenia deacidifikačných technológií [5, 13].

V našej práci Katuščák a kol. 2012 [5] boli publikované výsledky štúdie, štúdií a vyhodnotenia metaanalýzy dát z rôznych dostupných prác hodnotenia deacidifikačných procesov (Obr. 1). Podľa kritéria faktora mechanickej trvanlivosti patria medzi najefektívnejšie procesy, založené na platforme vodných sústav.

Elegantným riešením odkysľovania (deacidifikácie) kníh bez neprípustných deformácií a poškodzovania sú nepolárne nosiče konzervačných látok a sústavy [7]. Nevýhodou používania organických rozpúšťadiel je ich environmentálna škodlivosť v celom ich životnom cykle, negatívny dopad na zdravie ľudí a taktiež veľké riziko nebezpečenstva výbuchu.



Obr. 1: Porovnávacie hodnotenie efektívnosti deacidifikácie podľa faktorov mechanickej trvanlivosti. Prameň: Katuščák a kol. (2012)[5]

S – Faktor mechanickej trvanlivosti: vzťahovaný k nemodifikovanej kontrolnej vzorke (control); výsledky hodnotení skúšobných systémov Konzorcium KnihaSK, Švajčiarskej národnej knižnice (SNL), Institute of paper science and technology, USA (IPST).

Doteraz známe procesy a kontinuálne zariadenia masovej deacidifikácie papiera vodnými sústavami (Büchbeurgang proces) nie sú vhodné na masovú deacidifikáciu kníh kvôli nežiaducej deformácii papiera (Obr. 2). Deformácia modifikovaného povrchu sa prejavuje nežiadúcim zvlnením papiera. Pomocou tejto technológie nie je možná deacidifikácia kníh bez rozobratia a dochádza k napučovaniu papiera/vláknien [14 – 18] a k nežiaducej deformácii a nevratnému poškodeniu kníh.



Obr. 2: Poškodenie knihy po aplikácii vodných systémov.

Predpokladom kvalitnej deacidifikácie a stabilizácie papiera je kvalitný prienik potrebnej časti deacidifikačných molekúl na molekulovú úroveň celulóзовého materiálu, na tie miesta materiálu, kde prebieha degradácia. Riešenie problému deacidifikácie kníh priniesol návrh technológie a zariadenia – Unilab S, ktoré umožňujú subdeformačnú impregnáciu opakovaným cyklom pôsobenia pravého alebo presýteného roztoku vodorozpustnej modifikačnej látky a sušiacich cyklov. Výskum sa zaoberal aj simuláciou prúdenia medzi jednotlivými listami knihy [19]. Výsledkom riešenia je dostatočná alkalická rezerva v papieri, lepší prienik deacidifikačných látok do papiera a vyššia stabilita/ochrana takto deacidifikovaných dokumentov [20 – 22].

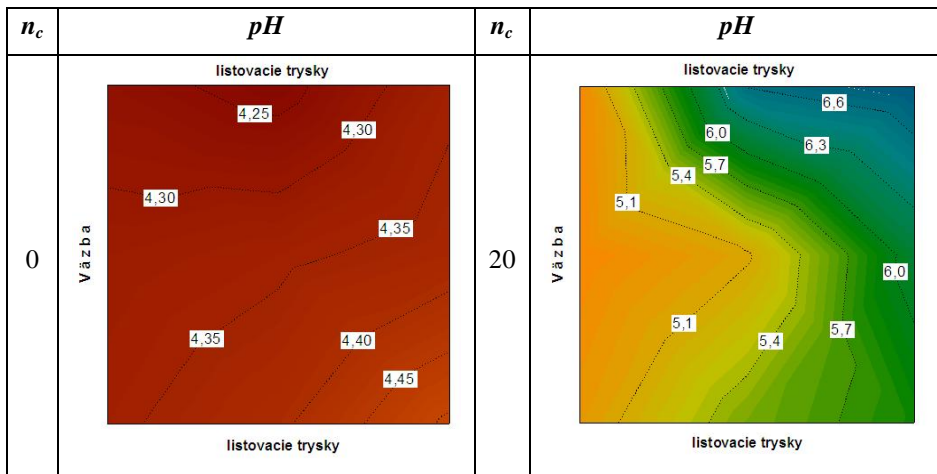
Výsledky subdeformačného nánosu možno aplikovať pri subdeformačnej impregnácii alkalickými roztokmi na kyslé papiere a tým zabezpečiť alkalickú rezervu pri dostatočnom nánose deacidifikačnej látky. Pri impregnácii alkalickými roztokmi však nastáva otázka: Ako je možné zvýšiť alkalickú rezervu v papieri?

Jednou z možností je zvýšiť koncentráciu impregnačného roztoku alebo v procese sušenia použiť suchý vzduch a vysušiť papier na nulovú vlhkosť, čím dosiahneme pri nasledujúcom cykle impregnácie zvýšenie retencie impregnačného roztoku. Ďalšou z možností je použiť kombináciu uvedených eventualít.

Subdeformačným nanášaním je možné dosiahnuť postupné zvyšovanie pH do alkalickej oblasti pri použití alkalických roztokov. Takýmto spôsobom je možné na papier naniesť aj viac ako 6 kg vody bez deformácie papiera alebo kníh.

V zariadení Unilab S sa uskutočnili modelové experimenty impregnácie s vodným roztokom KOH. Rovnomernosť nánosu modelového aerosólu roztoku KOH na jednotlivé stránky kníh bola hodnotená meraním povrchového pH stránok kníh, v závislosti od času nanášania a počtu použitých cyklov; Na Obr. 3 je znázornená distribúcia pH pred nanášaním a po 20 cykloch. Po

aplikácii 20 cyklov sa dosahuje pH v rozsahu 5,1 až 6,6, bez deformácií povrchu papiera. Subdeformačná technológia umožňuje deacidifikovať vodnými sústavami knihy bez neprípustných deformácií. To umožňuje ďalší rozvoj vodných subdeformačných technológií a multifunkčných konzervačných postupov.



Obr. 3: Rovnomernosť nánosu aerosólu 1 mol/dm³ roztoku KOH na jednotlivé stránky knihy, sledovaná pomocou povrchového pH po 0 a 20 cykloch pri atmosferickom tlaku pomocou zariadenia STU Unilab S s ultrazvukovým atomizérom. Pre všetky cykly bol impregnačný čas $t_i = 2,5$ min a čas sušenia $t_s = 15$ min. Prameň: Kaziková (2015) [23].

3. Záver

Vodné konzervačné procesy môžu byť účinnejšie z hľadiska stabilizácie ako nevodné procesy. Doteraz známe procesy na deacidifikáciu pomocou vodných sústav nie sú schopné deacidifikovať knihy bez deformácií a neprípustného poškodzovania. Dostupná vodná technológia Vienna proces bola zastavená pre poškodzovanie kníh. Nová subdeformačná technológia umožnila na modelovom zariadení Technologického centra STU Kniha SK (Unilab S) bezpečnú subdeformačnú deacidifikáciu listov papiera a modelových kníh.

PodĎakovanie

Autori vyjadrujú poďakovanie za podporu Ministerstvu školstva SR – projekt Štátnej úlohy výskumu a vývoja „Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v Slovenskej republike KnihaSK“ č. 661/2003.

4. Literatúra

1. Jablonský, M. 2012. Kvantifikácia objektov kultúrneho dedičstva SR. In Konzervačná veda a technológie pre ochranu kultúrneho dedičstva. Bratislava, 2012, s. 201 – 205. ISBN 978-80-8060-289-5.
2. Vizárová, K., Katuščák, S., Jablonský, M., Reháková, M., Podušelová, G., Lalíková, N. 2011. Kvantifikácia zbierkových predmetov v múzeách SR a možnosti využitia masových technológií ochrany. In Muzea, památky a kozervace. 2011, s. 13 – 14.
3. Altenhoner, R., Bluher, A., Niggemann, E., Potthast, A., Schneider-Kempf, B. 2012. EINE ZUKUNFT FUR SAURES PAPIER, Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie – Sonderbände, Publisher: Vittorio Klostermann GmbH, 249 p. ISBN 978-3-465-03728-6.
4. Altenhoner, R., Mälck, A., Niggemann, E. 2012. 6. Teil. Resumee und Ausblick. Massenentsäuerung in der Deutschen Nationalbibliothek und der Staatsbibliothek zu Berlin: Standortbestimmung und offene Fragen. In EINE ZUKUNFT FUR SAURES PAPIER, Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie – Sonderbände, Publisher: Vittorio Klostermann GmbH, p. 221 – 227. ISBN 978-3-465-03728-6.
5. Katuščák, S., Jablonský, M., Holúbková, S. 2012. Chapter: Comparative evaluation of deacidification processes, In EINE ZUKUNFT FUR SAURES PAPIER, Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie – Sonderbände, Publisher: Vittorio Klostermann GmbH, 2012, p.149 – 176. ISBN 978-3-465-03728-6.
6. Johnson, J., Lee, M., Schneider, Ch. 2012. Research and Technical Studies–Book and Paper Group Joint Discussion Session 2012: Mass Deacidification Today. In The Book and Paper Group Annual. Vol. 31, p. 101 – 112.
7. Hubbe, M. 2015. Finishing Deacidification, in Bioresources, Vol. 10, Iss. 4, p. 6305 – 6309.
8. Vizárová K. 2015. Koncepcia rozvoja multifunkčných konzervačných technológií (MCT) na ochranu kultúrneho dedičstva. [http://kniha.chtf.stuba.sk/dav/e-DCP\02_Personel\Vizarova\publikacie \(01.2016\)](http://kniha.chtf.stuba.sk/dav/e-DCP\02_Personel\Vizarova\publikacie (01.2016)).
9. Šutý, Š., Petriláková, K., Katuščák, S., Kirschnerová, S., Jablonský, M., Vizárová, K. 2008. The Effect of Modification of Paper by Magnesium Compounds on Hornification and Strength Properties of Paper during Accelerated Ageing. In Chemické listy. Roč. 102 suppl. (2008), s. 1224 – 1227. ISSN 0009-2770.
10. Jablonský, M., Hroboňová, K., Katuščák, S., Lehotay, J., Botková, M. 2012. Formation of acetic and formic acid in unmodified and modified papers during accelerated ageing. In Cellulose Chemistry And Technology. Vol. 46, Iss. 5-6, 2012, s.331-340. ISSN 0576-9787.
11. Vizárová, K., Kirschnerová, S., Kačík, F., Briškarová, A., Šutý, Š., Katuščák, S. 2012. Relationship between the decrease of degree of polymerisation of cellulose and the loss of groundwood pulp paper mechanical properties during accelerated ageing. In Chemical Papers. Vol. 66, Iss. 12, 2012, s. 1124 – 1129. ISSN 0366-6352.

12. Havlíňová, B., Mináriková, J. Hanus, J., Jančovičová, V., Szabóová, Z. 2007. The Conservation of Historical Documents Carrying Iron Gall Ink by Antioxidants. In *Restaurator*. 28, 2007, s. 112 – 128. ISSN 0034-5806.
13. Jablonský, M., Bajziková, M., Holúbková, S. Bukovský, V., Hanus, J, Katuščák, S. 2008. Porovnávacie hodnotenie účinnosti a kvality deacidifikácie lignocelulóзовých nosičov informácií. In *Knižnica*. Roč. 9, č. 6 – 7, 2008, s. 47 – 51. ISSN 1335-7026.
14. Jablonský, M., Botková, M. 2013. Kinetika napučievania papiera v rozpúšťadlách. In *Múzeum*. Roč. 59, č. 1, 2013, s. 20 – 23. ISSN 0027-5263.
15. Jablonský, M., Botková, M. Šutý, Š. , Šmatko, L., Šima, J. 2014. Accelerated ageing of newsprint paper: changes in swelling ability, WRV and electrokinetic properties of fibres. In *Fibres and textiles in Eastern Europe*. Vol. 22, no. 2, 2014, s. 108 – 113. ISSN 1230-3666.
16. Kišová, M., Šutý, Š. 2007. Meranie krútenia a zvlnenia papiera po modifikácii deacidifikačnými činidlami : Modifikácie celulóзовých materiálov. In *Modifikácie celulóзовých materiálov, Wood Pulp and Paper WPP07, Čilistov 2007*. Bratislava: STU v Bratislave, 2007, s. 44. ISBN 978-80-227-2757-0.
17. Sjekelová, V. 2008. Metóda merania prieniku modifikačných látok do papierového listu. Diplomová práca. FCHPT STU Bratislava.
18. Kaskötö, M. 2008. Hodnotenie kinetiky impregnácie listových lignocelulóзовých materiálov vodnými sústavami, Diplomová práca. FCHPT STU Bratislava.
19. Fekete, R., Peciar, M., Kazíková, J., Jablonský, M., Katuščák, S. 2011. Simulácia a vizualizácia prúdenia medzi jednotlivými listami knihy. In *CHISA 2011 [elektronický zdroj] : Sborník 58. konferencie chemického a procesního inženýrství. Srní, Česká republika, 24.-27. 10. 2011. Praha: ČSCH, 2011, s. 11. ISBN 978-80-905035-0-2.*
20. Katuščáková, G., Katuščák, S., Jablonský, M. 2008. Verfahren zur chemischen Modifizierung von Papierdokumenten. DE200810032639.
21. Katuščáková, G., Katuščák, S., Jablonský, M. 2008. Spôsob modifikácie dokumentov, najmä papierových dokumentov, kníh, archívnych dokumentov a ostatných listových materiálov. SK287856.
22. Vizárová, K., Fekete, R., Jablonský, M., Tiňo, R., Katuščák, S. 2016. Apparatus and method for conservation objects. US Patent Pending. (02.2016).
23. Kazíková, J. 2015. Nové multifunkčné sústavy na zvyšovanie stálosti lignocelulóзовých materiálov. Podklady k dizertačnej práci. FCHPT STU Bratislava.

Nová metóda a multifunkčné zariadenie pre tryskové nanášanie konzervačných látok a sústav na báze vody na papierové listy, súbory listov a knihy

Radko Tiňo, Svetozár Katuščák, Michal Jablonský, Jana Kazíková, Katarína Vizárová, Miroslav Fikar

Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Ústav prírodných a syntetických polymérov, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, radovan.tino@stuba.sk¹

Abstrakt: Predstavujeme metódu a nové multifunkčné zariadenie pre tryskové nanášania konzervačných látok a sústav na báze vody. Funkčný model zariadenia bol vyvinutý v STU v rámci riešenia projektu „Záchrana a stabilizácia tradičných nosičov informácií v SR – Kniha SK“. Momentálne je k dispozícii v Technologickom centre na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU. Podstatou zariadenia je robotická technológia vybavená portálom trysiek, schopným pohybu v troch rovinách. Portál je vybavený tryskami pre prívod tuhých práškových látok, slúžiacich hlavne pri deacidifikácii kyslého papiera, ďalej sú to trysky privádzajúce suchý vzduch, využitelný pri čistení objektov, aj pri listovaní v prípade, že sa konzervujú knihy, prípadne iné objekty zviazané knižnou, alebo inou väzbou. Toto modelové zariadenie je ešte vybavené tryskami privádzajúcimi do zariadenia kvapalinu (vodu, alebo inú látku) vo forme hmly. Zariadenie je vybavené množstvom ďalších pokročilých funkcií, ktoré ho radia medzi najvyspelejšie konzervátorské technológie na svete. Zariadenie bolo primárne vyvinuté za účelom štúdia a overovania jednotkových procesov pri konzervovaní tradičných nosičov informácií. Je na ňom možné vyvíjať, sledovať a optimalizovať procesy ako čistenie, sterilizácia, deacidifikácia, spevňovanie, antioxidačná ochrana, antimikrobiálna ochrana (a to na úrovni dezinfekcie aj sterilizácie), sušenie a iné. Vďaka týmto možnostiam môže slúžiť aj ako dobrá platforma pre testovanie jednotkových procesov potrebných pre výskum a vývoj iných podobných a súvisiacich zariadení, na prípravu nových projektov, overovanie návrhov nových procesov, skúšanie nových látok a sústav pre konzervovanie listových materiálov a súborov.

Kľúčové slová: vodné konzervačné procesy, nové konzervačné technológie, subdeformačná impregnácia, masové technológie

¹ Plný text prednášky aj ďalšie informácie o know how, zariadeniach a možnostiach spolupráce sú k dispozícii v STU Bratislava; prosím kontaktujte autorov.

Abstract: We present method and new multifunctional device for jet application conservation substances and water-based mixtures. Functional model device was developed by the STU within the project "Preservation and stabilization of traditional information carriers in Slovakia - Kniha SK". Currently is available in the Technology Centre at the Faculty of Chemical and Food Technology STU in Bratislava. The essence of the device is equipped with robot technology portal nozzles, capable of moving in three planes. The portal is equipped with nozzles for supplying particulate powder materials, used especially in the deacidification of acid paper, hereinafter referred to as a nozzles supplying dry air, usable for cleaning of objects, even usable in scrolling between individual pages of conserved books or other objects bound by book binding. The model device is further equipped with nozzles supplying the liquid (water or other substance) in the form of mist. The device is equipped with a number of other advanced features, which ranks it among the most advanced conservation technologies in the world. The device was developed primarily for the purpose of study and verification of unit processes in the preservation of traditional carriers of information. Is it possible to develop, monitor and optimize processes such as cleaning, sterilization, deacidification, reinforcement, antioxidant protection, antimicrobial protection (at the level of disinfection and sterilization), drying and others. With these options can also serve as a good platform for testing of unit processes required for research and development of other similar and related facilities for the preparation of new projects, verification of the design of new processes, testing new materials and systems for preserving files and sheet material.

Key words: aqueous conservation processes, new conservation technologies, subdeformational impregnation, mass Technologies

1. Úvod

Bežný papier má normálnu hygroskopickú kapacitu absorpcie vody. Avšak, papier vyrobený pred polovicou devätnásteho storočia má ešte vyššiu kapacitu absorpcie vody vďaka väčšiemu množstvu glejiva rozpustného vo vode, používaného vo veľkej miere v tomto ranom období. Napríklad knihy z tohto obdobia môžu absorbovať vodu priemerne až do 80 percent svojej pôvodnej hmotnosti. Okrem toho, papiere z tohto obdobia využívané pri výrobe kníh alebo rukopisov sú vysoko citlivé aj na mikrobiálnu kontamináciu. Je však potrebné pripomenúť aj fakt, že takýto papier prežije celkové ponorenie do vody po dobu dlhšiu ako papier vyrobený po polovici devätnásteho storočia.

Knihy, resp. papiere vyrobené po polovici devätnásteho boli glejené glejivami odpodzujúcimi vodu a absorbujú v priemere „iba“ 60 percent svojej hmotnosti [1].

V súvislosti s napučívaním kníh vložených do vody, hlavná časť poškodenia sa udeje v priebehu prvých ôsmich hodín po namočení.

A pretože blok textu a obal na knihe napučávajú viac ako krycí materiál, produkované napätie spôsobí, že sa chrbát knihy stáva konkávnym a predná hrana konvexnou. Výsledné pnutie spôsobí, že sa kniha buď úplne zdeformuje, alebo môže dôjsť až k rozpadnutiu knižnej väzby.

Dôsledky vystavenia papiera a papierových artefaktov účinkom vody sa prejavujú v:

- zvlnení listov papiera
- zväčšenie objemu kníh
- poškodení väzieb
- a iných efektoch.

Totálne zničenie knihy spôsobí 60-80% absorpcia vody (*600-800 g vody na kilogram papiera*), čo vyjadruje maximálne množstvo vody, ktorý je papier schopný absorbovať pri namočení do vody [2].

Na základe vyššie uvedených skutočností je teda zrejmé a známe, že knihu nemožno „beztrestne“ hodiť do vody a tiež že kniha nemôže byť vystavená dlhodobějšímu účinku vody bez negatívnych následkov.

Riešiteľský kolektív na STU v rámci projektu Kniha SK však vyvinul subdeformačnú vodnú technológiu a zariadenia (SAT)², pomocou ktorých je možné naniesť ľubovoľné množstvo vody na knihu bez toho, aby došlo k jeho poškodeniu. Samozrejme, nie je to také jednoduché, ako by sa na prvý pohľad mohlo zdať a je potrebné použiť niekoľko trikov. V konečnom dôsledku platí to, že vodu je možné použiť ako ekologické lacné rozpúšťadlo a médium, pri ochrane kníh a všeobecne papierových artefaktov.

Podstata subdeformačných vodných konzervačných technológií spočíva [3, 4, 5, 6, 7]:

- v nanosení konzervačnej látky rozpustenej vo vode na povrch papiera
- v ponechaní dostatočne dlhej periódy na to, aby sa táto látka mohla zapíť do polovice hĺbky materiálu a aby nezostala na povrchu
- vo vysušení vody z povrchu a objemu papiera (pasívne a/alebo aktívne), aby bolo možné naniesť ďalšiu dávku.

2. Popis technológie

Unilab S – funkčný model multifunkčného zariadenia pre tryskové nanášanie konzervačných látok a sústav na báze vody.

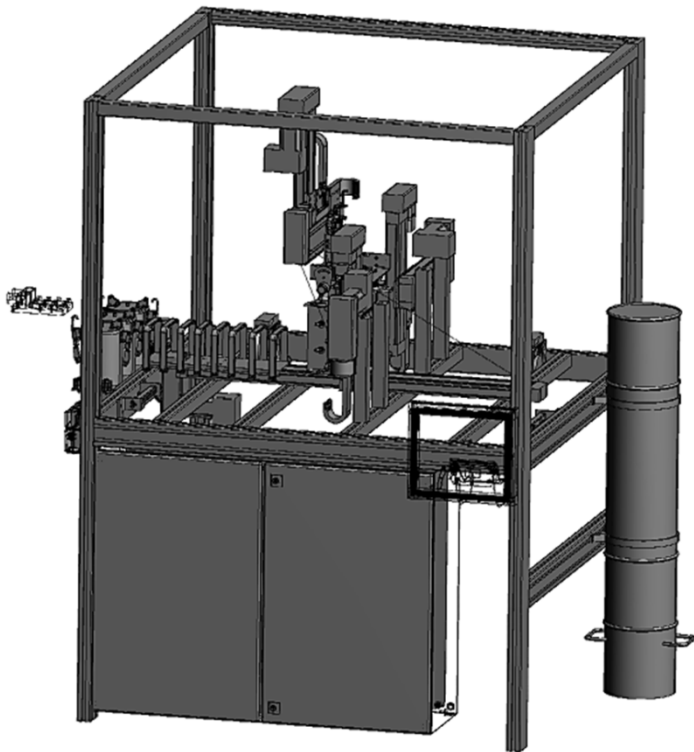
Funkčný model zariadenia využívajúceho kombináciu prášku, vody a vzduchu pre konzervovanie knižných blokov bol na STU vyvinutý a skonštruovaný pre potreby rozvoja konzervačných technológií na báze vody. Samotné zariadenie je postavené na samonosnej konštrukcii z eloxovaného hliníkového rámu, obsahujúcej hlavné moduly:

- rozvodná skriňa
- ovládací panel
- regulácia tlaku vzduchu

² Subdeformation Aqueous Technology

- samohybný vozík pre dopravu súboru kníh do pracovnej komory
- skener profilu súboru kníh na vozíku
- 3D portál s tryskami (pre prášky, vlhkosť a suchý vzduch)
- 3x zásobník práškového materiálu
- filter recirkulovaného vzduchu

Funkčný model je navrhnutý s cieľom testovania a laboratórneho overovania rôznych technológií pre masové ošetrovanie a konzervovanie knižných blokov, s cieľom poskytnúť plnú flexibilitu pri potenciálnom overovaní aj nových, v súčasnosti ešte neznámych technologických postupov. Z toho dôvodu je vybavený ovládacím softvérom, umožňujúcim nastavovať rôzne pracovné režimy, zahrňajúce operácie listovania v knihách pomocou vzduchových trysiek, nanášania suchých práškov, nanášania vlhkosti vo forme hmly a v neposlednom rade aj operáciu sušenia navlhčených knižných blokov.



Obr. 1: Schématické znázornenie funkčného modelu multifunkčného zariadenia pre tryskové nanášanie konzervačných látok a sústav na báze vody na papierové listy, súboru listov a knihy.



Obr. 2: Ovládací panel zariadenia.

Pohyblivé súčasti zariadenia sú poháňané pneumaticky (stlačeným vzduchom – napríklad otváranie dverí) a tiež pomocou krokových motorov s lineárnym vedením. Pracovný priestor zariadenia je zložený z dvoch komôr (obslužnej a procesovej), oddelených hydraulickou prepážkou.

Súbor viacerých knižných blokov sa nakladá v obslužnej komore do košíka umiestneného na samohybnom vozíku, ktorý je po zatvorení dverí a bezpečnom uzamknutí systému po naštartovaní procesu automaticky vedený do procesovej komory.

Pri prechode priestorom prepážky je súbor knižných blokov skenovaný laserovým skenerom z dvoch strán (zboku a zhora) a systém si do pamäti ukladá výsledný tvar celého súboru zloženého z kníh rôznych tvarov a veľkostí.



Obr. 3: Súbor knižných blokov v koši na vozíku zariadenia, umiestnený v obslužnej komore pred zatvorenou prepážkou oddeľujúcou obslužnú a procesovú komoru.

Tento sken je dôležitý pre správne fungovanie hlavnej časti zariadenia – srdca celého systému – multiaxiálneho portálu, vybaveného viacerými druhmi trysiek – klasických vysokotlakových trysiek pre dávkovanie práškov a vzduchu, štrbinových trysiek a atomizéra pre dávkovanie hmly. Portál tvoria 4 nezávislé rampy (vpravo, vľavo, hore a dole), ktoré sú uchytené na krokových motoroch, umožňujúcich im pohyb smerom k, alebo od súboru kníh na vozíku. Pomocou profilu súboru (tvaru mnohostena), získaného zo skenovania počas prechodu cez prepážku, je možné nadefinovať presnú vzdialenosť, z ktorej budú trysky dávkovať modifikačné látky smerom ku knihe. Tzn., že pri vratnom pohybe vozíka v pracovnej komore zariadenia počas pracovného režimu dochádza k niekoľkonásobnému prechodu súboru kníh na vozíku cez priestor portálu, pričom sa jednotlivé rampy portálu približujú ku každej knihe podľa vopred presne nadefinovanej vzdialenosti, zadanej v ovládacom softvéri zariadenia. V konečnom dôsledku systém počas pracovného režimu funguje tak, že pohybujúci sa vozík a nezávisle sa pohybujúce rampy portálu tvoria synchronizovanú sústavu, umožňujúcu efektívny plnoautomatický nános testovaných látok do knižných blokov, bez nutnosti zásahu operátora, ako aj listovanie medzi hárkami knižných blokov tesne pred nánosom modifikačných látok, s cieľom rovnomerného nánosu modifikačných látok vo forme prášku, hmly vodnej suspenzie, prípadne nánosu prášku a podkrytického bezdeformačného navlhčenia papiera.

Ovládací softvér umožňuje operátorovi zariadenia ľubovoľne definovať rôzne pracovné režimy bez nutnosti poznať programovací jazyk. Prehľadné

menu je písané po slovensky, v prípade potreby je možné vytvoriť aj jeho anglickú jazykovú verziu.



Obr. 4: Obsluha multifunkčného zariadenia – vyberanie modelových knižných blokov po absolvovaní konzervačného procesu. Vľavo detail 3 zásobných nádob pre konzervačné látky vo forme prášku.

3. Záver

Bola predstavená metóda a nové multifunkčné zariadenie pre tryskové nanášanie konzervačných látok a a sústav na báze vody. Funkčný model zariadenia bol vyvinutý v spolupráci FCHPT STU a spoločnosti VAS s. r. o. v rámci riešenia projektu „Záchrana a stabilizácia tradičných nosičov informácií v SR – Kniha SK. Momentálne je k dispozícii v Technologickom centre na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU. Podstatou zariadenia je robotická technológia vybavená portálom trysiek, schopných pohybu v troch rovinách. Portál je vybavený tryskami pre prívod tuhých práškových látok, slúžiacich hlavne pri multifunkčnom konzervovaní kyslého papiera.

Súčasťou zariadenia sú aj trysky, privádzajúce suchý vzduch, využiteľný pri čistení objektov, aj pri listovaní v prípade, že sa konzervujú knihy, prípadne iné objekty zviazané knižnou alebo inou väzbou. Zariadenie je taktiež vybavené tryskami privádzajúcimi do zariadenia kvapalinu (vodu alebo iné látky) vo forme hmly. Množstvo ďalších pokročilých funkcií radí tento funkčný model medzi najvyspelejšie konzervátorské technológie na svete.

Zariadenie bolo primárne vyvinuté za účelom štúdia a overovania jednotkových procesov pri konzervovaní tradičných nosičov informácií. Je na ňom možné vyvíjať, sledovať a optimalizovať procesy ako čistenie,

sterilizácia, deacidifikácia, spevňovanie, antioxidačná ochrana, antimikrobiálna ochrana (a to na úrovni dezinfekcie aj sterilizácie), sušenie a iné. Vďaka týmto možnostiam môže slúžiť aj ako dobrá platforma pre testovanie jednotkových procesov, potrebných pre výskum a vývoj iných podobných a súvisiacich zariadení, na prípravu nových projektov, overovanie návrhov nových procesov, skúšanie nových látok a sústav pre konzervovanie listových materiálov a súborov.

Zariadenie sa popri vyššie spomenutých účeloch tiež využíva aj ako didaktická pomôcka v procese vzdelávania na FCHPT STU na laboratórnych cvičeniach, seminároch, overovaní matematických modelov a simulácií, je stabilnou súčasťou riešenia bakalárskych, diplomových a doktorských prác vedených na STU. Táto možnosť je otvorená aj pre iné univerzity, výskumné pracoviská a pre pamäťové a fondové inštitúcie zo SR a zahraničia. STU má záujem o kooperáciu, toto zariadenie ponúka ako jeden z nástrojov pri riešení spoločných projektov.

PodĎakovanie

Autori vyjadrujú poďakovanie za podporu Ministerstvu školstva SR – projekt Štátnej úlohy výskumu a vývoja „Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v Slovenskej republike KnihaSK“ č. 661/2003.

4. Literatúra

1. Waters, P. 1979. Procedures for Salvage of Water-Damaged Library Materials. LC Publications on Conservation of Library Materials, 2nd ea., Washington, DC: Library of Congress. 30 p.
2. McCleary J.P. 1987. Vacuum freeze-drying, a method used to salvage water-damaged archival and library materials: a RAMP study with guidelines/prepared by John P. McCleary/for the/General Information Programme and UNISIST. Paris: Unesco, 1987. vii, 63 p; 30 cm. (PGI-87/WS/7).
3. Katuščáková, G., Katuščák, S., Jablonský, M. 2008. Verfahren zur chemischen Modifizierung von Papierdokumenten. DE200810032639.
4. Katuščáková, G., Katuščák, S., Jablonský, M. 2008. Spôsob modifikácie dokumentov, najmä papierových dokumentov, kníh, archívnych dokumentov a ostatných listových materiálov. SK287856.
5. Kaskötö, M. 2008. Hodnotenie kinetiky impregnácie listových lignocelulóзовých materiálov vodnými sústavami. Diplomová práca. FCHPT STU Bratislava, p. 79.
6. Vizárová K. 2015. Koncepcia rozvoja multifunkčných konzervačných technológií (MCT) na ochranu kultúrneho dedičstva. [http://kniha.chtf.stuba.sk/dav/e-DCP\02_Personel\Vizarova\publikacie \(01.2016\)](http://kniha.chtf.stuba.sk/dav/e-DCP\02_Personel\Vizarova\publikacie (01.2016))
7. Vizárová, K., Fekete, R., Jablonský, M., Tiňo, R., Katuščák, S. 2016. Apparatus and method for conservation objects. US Patent Pending. (02.2016).

Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů

Andrea Volejníková, Jitka Nováková, Jiří Neuvirt

Národní knihovna České republiky; Klementinum 190, 110 00, Praha 1,
andrea.volejnikova@nkp.cz

Abstrakt: *U některých rostlinných esenciálních olejů (EO) byla prokázána antimikrobiální aktivita, která se začíná využívat v zemědělství a potravinářství. V projektu NAKI DF11P01OVV028 řešíme možnost využití EO k ochraně a dezinfekci knihovních sbírek, aby mohly být nahrazeny chemické látky nebezpečné lidskému zdraví a životnímu prostředí. Otestovali jsme fungicidní účinek hlavních složek EO vybraných rostlin (máta, limetka, levandule) proti plísním z rodu *Aspergillus* a *Penicillium*, které patří mezi časté kontaminanty knih. Nejúčinnější směs obsahující složky citral a linalylacetát byla použita pro další testování. Vyhodnotili jsme vliv koncentrace, relativní vlhkosti, infikovaného substrátu a obsahu kyslíku na fungicidní, resp. fungistatickou aktivitu. Praktická využitelnost těchto poznatků je ověřována v modelovém depozitáři (fungistatická účinnost) a v dezinfekční komoře (fungicidní účinnost).*

Klíčová slova: *esenciální oleje, dezinfekce knih, fungicidní účinek, citral, linalylacetát*

Abstract: *Several plant essential oils (EO) proved antimicrobial activity, which starts to be used in agriculture and food industry. Our project NAKI DF11P01OVV028 deals with the possibility of EO use for protection and disinfection of library collections in order to replace chemical substances harmful to human health and environment. We tested the fungicidal activity of main EO components of selected plants (mint, lime, lavender) against fungi *Aspergillus* sp. and *Penicillium* sp., which belong to frequent book contaminants. The most efficient agent, the mixture of citral and linalyl acetate, has been used for current tests. We evaluated the effect of concentration, relative humidity, infected substrate and oxygen content on the final fungicidal, resp. fungistatic activity. The applicability of these laboratory findings is verified in a model depository room (fungistatic activity) and in a disinfection chamber (fungicidal activity).*

Key words: *essential oils, book disinfection, fungicidal effect, citral, linalyl acetate*

1. Úvod

Napadení knih plísněmi představuje vážné riziko při uchovávání knižních fondů. Jsou dvě hlavní příčiny ohrožení knih. První je náhlá událost, při které zateče do depozitáře srážková voda nebo voda z porušeného vodovodního potrubí a nehoda není včas odhalena a vyřešena. Druhou velmi častou příčinou je skladování knih v nevhodných prostorách, které nejsou klimatizovány a dochází v nich k sezónním výkyvům teploty a relativní vlhkosti vzduchu. Příkladem mohou být suterénní prostory starých budov, sloužící jako depozitáře.

Knihy napadené plísněmi musí být dezinfikovány, aby se zabránilo jejich úplnému poškození a šíření plísní do okolí. Používané metody dezinfekce (např. ethylenoxid) jsou účinné, pracuje se však s látkami nebezpečnými pro lidské zdraví či životní prostředí [1]. Hledají se proto alternativy, mezi které patří i rostlinné esenciální oleje (EO). Testovali jsme použití par EO, resp. jejich složek, u kterých byla nalezena při laboratorních testech antimikrobiální aktivita [2]. Vybrali jsme účinnou kombinaci složek citral a linalylacetát v poměru 1:1 a vypracovali soubor testů k posouzení fungicidního a fungistatického působení par EO při ošetření knih. Sledovali jsme možnost dezinfekce kontaminovaných knih i dlouhodobé působení nízkých koncentrací par EO v prostoru modelového depozitáře.

2. Experimentální část

Byly vypracovány postupy pro dezinfekci knih (odd. 2.1) a pro preventivní ošetření knih parami EO v nízkých koncentracích (odd. 2.2). K testům byly použity plísně *Aspergillus brasiliensis* a *Penicillium aurantiogriseum* z České sbírky mikroorganismů (CCM, Masarykova univerzita). Plísně patří do rodů, které spolu s rody *Cladosporium* a *Alternaria* patří mezi nejčetnější kontaminanty vnitřního prostředí [3] i knih [4].

2.1. Testy fungicidního účinku par EO

Testy byly vykonány ve víceúčelové vakuové komoře upravené pro aplikaci par EO [5], ve které se pracuje s téměř nasycenými parami EO a je možné upravit teplotu, relativní vlhkost vzduchu (RV) a složení atmosféry; a v testovací lince, kde je možné regulovat koncentraci par EO, složení atmosféry a relativní vlhkost.

Dezinfekční účinek par EO byl sledován na různých typech porézních (filtrační papír, lepenka potažená plátnem) a neporézních (sklo) materiálů, protože se na nich lišila potřebná doba dezinfekce. Výsledky testů udávají počet řádů, o kolik klesla po dezinfekci životaschopnost spor vzorků oproti kontrole.

Dále byly nakapány spory či založeny papírky se sporami či rostoucí plísní do různých míst knih, aby se sledovalo pronikání par EO do knihy během dezinfekce.

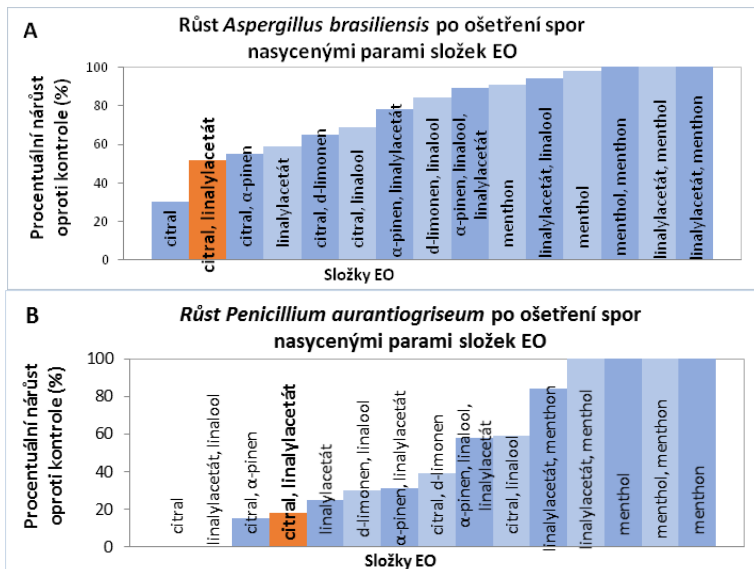
2.2. Testování fungistatického účinku par EO v modelovém depozitáři

Do modelového depozitáře bylo zkonstruováno zařízení, které stabilně generovalo nízké koncentrace par EO (10 – 20 % nasycení) [6]. Fungicidní účinek byl sledován opět pomocí porézních a neporézních vzorků. Fungistatické působení bylo sledováno při testech smočení knih a lepenek. Rozpůlené knihy a lepenky byly minimálně 4 týdny skladovány v modelovém depozitáři a kontrolním prostředí. Poté byly vloženy do PVC obalů (propustných pro páry EO), smočeny, uzavřeny a dále skladovány ve sledovaném prostředí. Byl pozorován pozvolný nárůst plísní (pocházejících z přirozené kontaminace knih a inokulace testovacích spor) po 1, 2 a 3 týdnech. Těmito postupy se maximálně stimuloval růst přítomných plísní, aby bylo možné vyhodnotit vliv par EO. Situace simulovala zatečení vody do depozitáře.

3. Výsledky

3.1. Výběr složek určených k dezinfekci

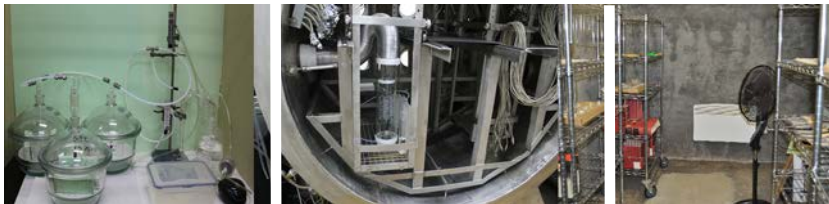
V projektu byla ověřena antimikrobiální aktivita sedmi rostlinných EO. Neaktivnější byl EO z máty, limetky a levandule [2]. Vybrali jsme majoritně zastoupené složky těchto olejů s vysokou těkavostí a otestovali jejich fungicidní účinek. Na základě fungicidní účinnosti, míry oxidace a šetrnosti k plastům jsme vybrali pro další testy kombinaci citral-linalylacetát 1:1 (C-LA, Obr. 1).



Obr. 1: Porovnání fungicidního působení nasycených par složek EO. Nárůst plísní vyhodnocený podle vizuální stupnice byl zprůměrován pro různé časy dezinfekce, aby došlo k názornějšímu rozlišení jednotlivých složek. K totálnímu zahubení spor směsí C-LA došlo u *P. aurantiogriseum* zpravidla do 1 dne a u *A. brasiliensis* do 3 dnů.

3.2. Výběr podmínek dezinfekce

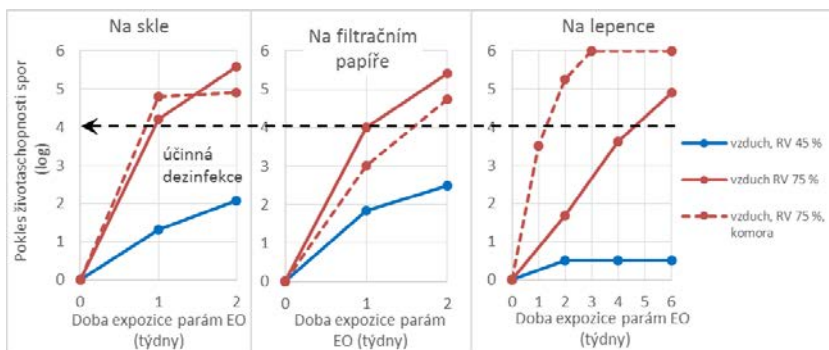
U zvolené směsi složek EO (citral-linalylacetát) byl sledován vliv podmínek dezinfekce na její účinnost, a to ve třech různých prostředích (Obr. 2) – testovací linka pro aplikaci par EO do exsikátorů, víceúčelová vakuová komora a místnost modelového depozitáře (30 m³).



Obr. 2: Různá prostředí pro testování par EO.

Nejúčinněji probíhala dezinfekce za přístupu vzduchu. V dusíku a v CO₂ docházelo k tlumení účinku EO. Obrázek 3 ukazuje závislost dezinfekce na relativní vlhkosti vzduchu na různých substrátech. Optimální podmínky pro aplikaci par EO byly ve vlhkém vzduchu (RV 75 %), naopak v suchém vzduchu (RV 45 %) byla dezinfekce velmi zbrzděna.

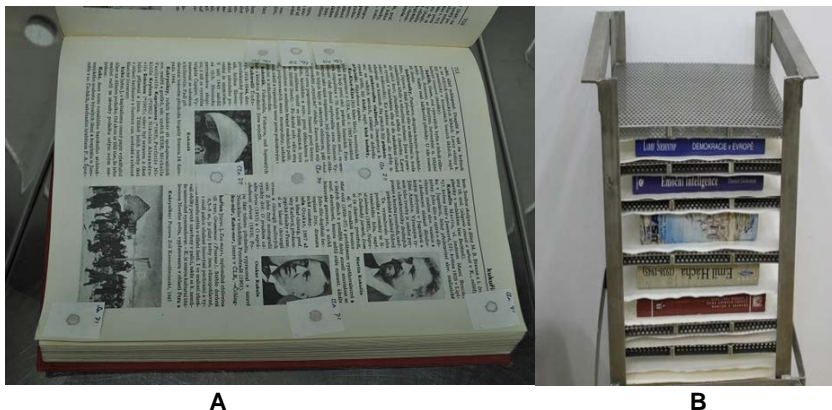
Experimenty probíhaly za laboratorní a mírně zvýšené teploty (20-38°C). Čím vyšší teplota, tím vyšší koncentraci mají nasycené páry a tím se zkracuje doba dezinfekce.



Obr. 3: Porovnání fungicidního účinku par EO na různých substrátech při různé relativní vlhkosti v testovací lince (plná čára; 50 % nasycení EO) a v dezinfekční komoře (přerušovaná čára; téměř 100 % nasycení EO). Hranice úspěšné dezinfekce (pokles životaschopnosti plísňových spor o 4 a více řádů používaná v normách pro dezinfekci) je naznačena černou šipkou.

3.3. Dezinfekce ve víceúčelové vakuové komoře

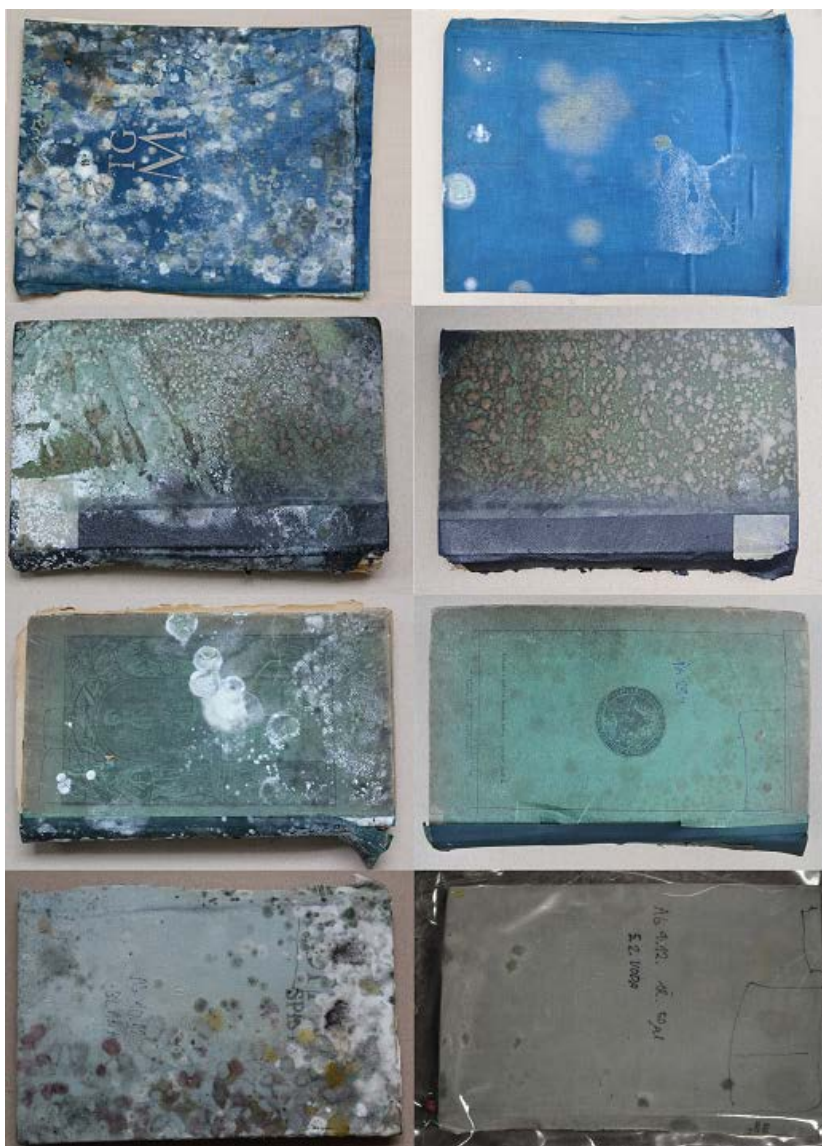
V rámci projektu byla upravena víceúčelová vakuová komora NK pro dezinfekci pomocí par EO a byla vykonána sada testů porovnávající různé dezinfekční podmínky podobně jako v dezinfekční lince. Dezinfekční doba volně ložených vzorků byla obvykle 1-2 týdny, u vzorků v knihách minimálně 2-3 týdny.



Obr. 4: (A) Způsob rozložení vzorků v testovací knize; (B) způsob uložení knih do kontejnerů komory.

3.4. Dezinfekce a fungistatické působení v modelovém depozitáři

V modelovém depozitáři byl pozorován zejména fungistatický účinek u dlouhodobě skladovaných a poté namočených knih a lepenky. U vzorků velice záviselo na jejich původu – s jakými plísněmi se dostaly do styku. V souhrnném hodnocení můžeme říct, že u nich během prvního týdne nedošlo k masivnímu rozvoji plísně na rozdíl od většiny kontrolních vzorků. Některé vzorky vydržely i 2-3 týdny stále jen mírně kontaminované rostoucí plísní, i když byly v prostředí 100 % RV a 20°C (Obr. 5).



Obr. 5: Porovnání růstu plísní po 2 týdnech kultivace na knihách umístěných v kontrolním prostředí (vlevo) a v modelovém deponitáři s parami EO (vpravo).

4. Závěr

Cílem projektu bylo vyhodnocení možnosti uplatnění par EO pro dezinfekci a ochranu knih a navrhnout vhodné postupy pro jejich aplikaci.

Byl vyvinut postup pro aplikaci par EO ve víceúčelové vakuové komoře NK, kterým se dosáhne silného fungicidního účinku a dojde k zahubení nebo silnému zredukování počtů živých spor a plísní. Doba působení par je však minimálně 2 týdny.

Druhou aplikací jsou nízké koncentrace par EO v depozitáři. Mají mírný sporicidní účinek a zpomalují a tlumí rozvoj plísní, pokud nastanou vhodné podmínky pro jejich růst. Růstu plísně zcela nezabrání, ale prodlouží minimálně o 1 týden období, kdy je kniha jen slabě kontaminovaná a lze ji ještě vydezinfikovat a vyčistit.

Poděkování

Výzkum byl podpořen z grantu Ministerstva kultury ČR NAKI DF11P01OVV028 „Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů“.

5. Literatura

1. Sequeira, S., Cabrita, E.J., Macedo, M.F. 2012. Antifungals on paper conservation: An overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 74, 2012, p. 67-86.
2. Křůmal, K., Kubátková, N., Večeřa, Z., Mikuška, P. 2015. Antimicrobial properties and chemical composition of liquid and gaseous phases of essential oils. *Chemical Papers*, vol. 69(8), 2015, p. 1084-1092.
3. Haleem Khan, A. A., Mohan Karuppaiyl, S. 2012. Fungal pollution of indoor environments and its management. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2012, vol. 19(4), p. 405–426.
4. Zyska, B. 1997. Fungi Isolated from Library Materials: A Review of the Literature. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 40, p. 43-51.
5. Úřad průmyslového vlastnictví České republiky. Neuvirt, J., Volejníková, A. 2015. Funkční vzorek. Zařízení na dezinfekci knih v parách složek esenciálních olejů. [online] [cit. 2015-08-20]. Dostupné na internetu: <http://www.nkp.cz/soubory/ostatni/zarizeni_dezinfekce_knih.docx>.
6. Úřad průmyslového vlastnictví České republiky. Neuvirt, J. Užité vzor 27761, 2. únor 2015. Zařízení na řízení dávkování par složek esenciálních olejů odpařovaných z kapalné fáze do uzavřených prostorů k testování jejich desinfekční účinnosti.

Využití nedestruktivních screeningových metod pro průzkum a restaurování uměleckých artefaktů

Olga Grossová, Andrea Nasswetrová, Pavel Šmíra, Soňa Křivánková

Metodické pracoviště sanace dřeva, Vědeckotechnický park profesora Lista,
Kolejní 3093/7, 612 00 Brno,
nasswetrova@thermosanace.eu, krivankova@thermosanace.eu

Abstrakt: Článek představuje současné screeningové metody, které jsou díky své nedestruktivní povaze plně využitelné při průzkumu a restaurování uměleckých artefaktů. Zároveň s přehledem screeningových zařízení článek prezentuje i konkrétní případy použití jednotlivých metod na historických artefaktech sbírkové povahy. Největší pozornost je věnována digitálnímu mikroskopu značky Keyence VHX-S550E jako nástroji pro analýzy vrstev maleb a polychromií. Pro poznání technických a technologických postupů a materiálů, jejich poškození a stanovení míry autenticity uměleckých předmětů, zejména dřevěných soch, deskových maleb ale i maleb na plátně, je jako účinný nástroj představena rentgenová diagnostika. Okrajově jsou v článku zmíněny možnosti využití počítačové tomografie nejen pro zjištění stavu díla před započatím restaurátorské práce, ale především je důraz kladen na využití potenciálu tomografie jako zcela nedestruktivní metody pro dendrochronologické datování dřevěných artefaktů. Závěrem článku jsou jednotlivé metody porovnány a je diskutováno jejich další možné využití v restaurátorské praxi.

Klíčová slova: screeningové metody, digitální mikroskop, počítačová tomografie, rentgenografie, dřevo

Abstract: The article introduces modern screening methods which can be fully used thanks to their non-destructive nature in the survey and restoration of artefacts. In addition to the overview of screening equipment, the article presents specific cases of use of individual methods on historic artefacts of collection nature. The largest attention is paid to the Keyence VHX-S550E digital microscope as a tool for analysing layers of paintings and polychromies. X-ray diagnostics is introduced as an efficient tool for learning about technical and technological procedures and materials, their damage and the determination of the level of authenticity of artefacts, particularly wooden sculptures, panel paintings and paintings on fabrics. Marginally, the article mentions possibilities for the use of computer tomography for the determination of the condition of a work of art before restoration work commencement, but particularly it emphasizes the use of potential of tomography as a completely non-destructive method for dendro-

chronological dating of wooden artefacts. The conclusion of the article compares individual methods and discusses their further use in the restoration practice.

Key words: *screening methods, digital microscope, computer tomography, X-ray technology, wood*

1. Úvod

Mezi nová nedestruktivní zařízení, používaná ke zkoumání historických artefaktů sbírkové povahy, je možné řadit analýzy získané z digitálních mikroskopů. Ty svoji technikou (optikou) dokáží vytvořit jak 2D, tak 3D obraz, který poskytuje úplnou charakterizaci zkoumaných prvků na rozdíl od tradiční fotodokumentace. Poprvé tato technologie byla použita na „punchworku“ středověkého deskového obrazu [1]. Detailními analýzami s využitím mikroskopu se intenzivně zabývá například konzervátorská firma Parma z Chicaga, používající stereo mikroskop, umožňující zvětšení až 40x [2], na rozdíl od digitálního mikroskopu VHX-5000 představeného v tomto příspěvku, který pracuje se zvětšením až 5000x [3]. Mikroskopy, díky svým pokročilým funkcím, umožňují restaurátorům zjistit například techniku tvorby nebo použité materiály na deskových malbách.

Dalším nástrojem, používaným v restaurátorské a konzervátorské praxi, je rentgenová diagnostika, běžně známá z medicínské nebo veterinární praxe [4, 5]. Její aplikace na historické artefakty sbírkové povahy je již běžná. Samotná RTG technika využívá obrazových informací zpracovaných pomocí 2D rovinné transformace a získané rentgenové snímky jsou vyhodnoceny ve speciálně navržených programech. Výsledkem je obrazová předloha deklarující míru poškození, umožňující vidět pod povrch malby a rozpoznat tak anomálie, jako jsou například falešné „craquelere“ a dokonce i zcela skryté kresby [2].

Na tuto screeningovou metodu, aplikovanou v oblasti kulturního dědictví, plynule navazuje diagnostika pomocí výpočetní tomografie (Computed Tomography, CT). Jedná se taktéž o nedestruktivní testovací techniku, schopnou podat morfologické a fyzikální informace o vnitřní struktuře zkoumaného objektu, a proto ji lze uplatnit při zkoumání historických artefaktů sbírkové povahy. Stejně tak jako rentgen, je i výpočetní tomografie známá především z oblasti medicíny, kde slouží k diagnostice širokého spektra poranění a chorob. Limitujícím prvkem lékařského CT zařízení, mimo skutečnost, že je určen výhradně pro medicínské aplikace, je průměr prstence, složeného z rentgenky a detektorů. Proto výzkumné skupiny v orientálním Art Museu v Turíně [7] vyvinuly přístroj, umožňující snímat i velké předměty až do velikosti 2 metrů. Na objekty rozměrů do průměru 50 cm lze aplikovat bez obtíží i moderní lékařský CT přístroj VCT 64 Ligh Speed od firmy General Electric USA [6], který byl použit i v tomto příspěvku.

2. Metodika

Pro provedení analýz prostřednictvím prezentovaných zařízení (digitální mikroskop, RTG zařízení a CT – výpočetní tomograf) byla vybrána desková malba (objekt) o rozměru 220 mm x 330 mm (Obr. 1).



Obr. 1: Fotodokumentace deskové malby.

Při snímání mikroskopem Keyence VHX-5000 byla desková malba rozdělena na sektory (Obr. 2) 1A až 2B pro přehlednost při tvorbě analýz a následném vyhodnocování. Snímky byly pořízeny objektivem mikroskopu, který pracuje se zvětšením 20 až 200.



Obr. 2: Desková malba rozdělená na sektory.

Pro provedení RTG snímku byla desková malba podrobena dvěma expozicím při napětí na rentgence, expozice 1) $U = 40 \text{ kV}$ a el. množství $Q = 10 \text{ mAs}$ z přední (značeno A) i zadní (značeno B) strany (Obr. 16) a při napětí na rentgence, expozice 2) $U = 40 \text{ kV}$ a el. množství $Q = 5 \text{ mAs}$. Velikost RTG pole bylo při obou expozicích vycloněno na celou plochu zkoumaného objektu, tedy na deskovou malbu o rozměru $220 \text{ mm} \times 330 \text{ mm}$, Obr. 1. Vzdálenost ohniska objektu byla 400 mm , přičemž objekt byl umístěn na stole ve výšce 570 mm nad podlahou.

Pro provedení CT snímkování byla použita jedna expozice o celkových parametrech napětí/proud = $140 \text{ kV} / 800 \text{ mA}$. Objekt byl kontinuálně posouván pod řadou keramických detektorů kolmo k jeho podélné ose a pomocí 2D projekce byla měřena absorpce RTG záření. Rotační čas byl v rozmezí do 1 sekundy a získaná tloušťka řezu do 5 mm

2.1. Zařízení použité k experimentu

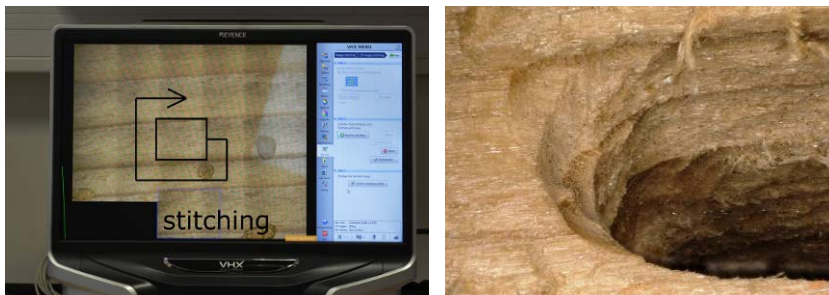
Digitální mikroskop VHX-5000

Digitální mikroskop VHX-5000 od firmy KEYENCE je vysokorychlostní digitální zobrazovací technologie využívaná pro získání vysoce kvalitního obrazu. Kamera mikroskopu dokáže zachytit velké množství obrazových dat (50 snímků za sekundu), v polohách snímkování s různými ohnisky (Obr. 3).



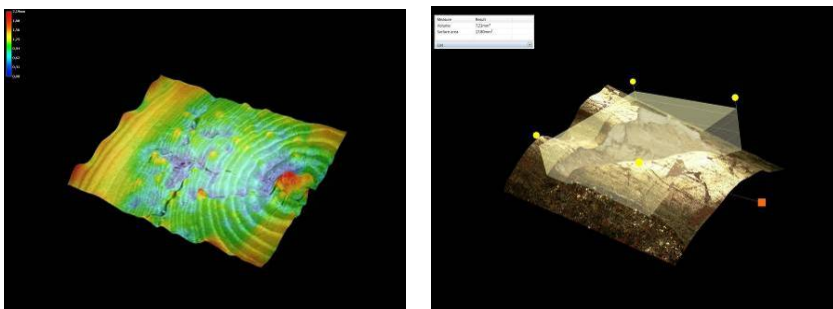
Obr. 3: Digitální mikroskop VHX-5000: 01. LCD monitor, 02. ovládací konzola, 03. kamera, 04. motorizovaná jednotka z-osy, 05. objektiv, 06. otočná a posuvná plocha, 07. stojan, 08. motorizovaná jednotka x, y osy. Hlavu s objektivem je možno natáčet až o 90° .

Díky svým pokročilým funkcím, jako je například vysoké rozlišení HDR, možnost-měřit v hloubkách (vrstvách) obrazu (Obr. 4), skládání obrazové předlohy (Obr. 4) a možné zvětšení obrazu až $5000\times$, je mikroskop vhodným nástrojem pro kvalitní screening. Během několika sekund umožní dosáhnout plně zaostřeného obrazu (vysoká hloubka ostrosti).



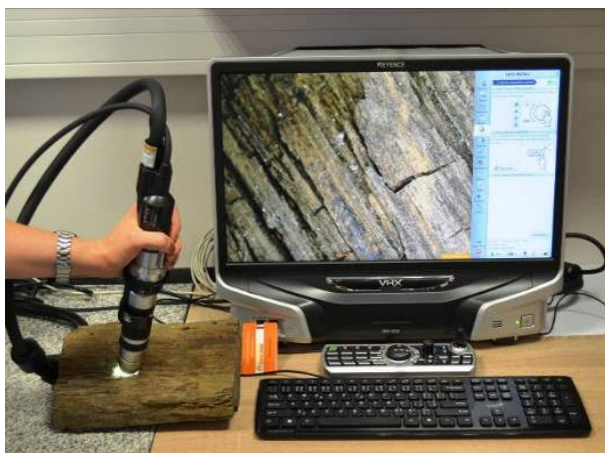
Obr. 4: Vlevo funkce skládání obrazu – STITCHING, vpravo detail hloubky ostrosti.

Měření umožňuje technologie ve 2D i 3D s okamžitou dokumentací snímku (Obr. 5), včetně možnosti vytvářet pokročilé 2D a 3D analýzy.



Obr. 5: Vlevo zachycení nerovností povrch dřeva, vpravo trhлина v rámu deskové malby.

Rychlý přístup k pokročilým funkcím vytváří z digitální zobrazovací technologie rychlý a mobilní nástroj (Obr. 6) i pro měření v krovových konstrukcích objektů v rámci detekce poškození staveb. Deseti metrový optický kabel umožní zobrazení stop biotického napadení přímo v jeho ložisku, aniž by bylo nutné odebírat vzorky. Uvedené zobrazení umožní provést analýzy v kritických místech objektu, které zahrnují i okolní okrajové podmínky vývoje biotické degradace.



Obr. 6: Mobilní detekce biotické degradace.

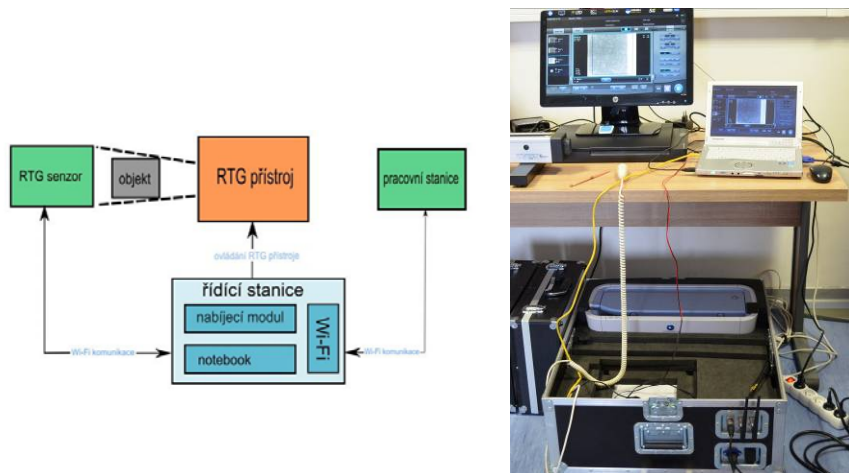
Metodické pracoviště Sanace dřeva využívá mikroskop díky své konstrukci a pokročilým funkcím pro analýzy povrchů historických artefaktů, biotické degradace dané dřevokazným hmyzem i houbami, k analýzám povrchů dřeva i kamene po úpravě suchým ledem, dále pro analýzy povrchu dřeva po požáru [9] apod. Při nerovnosti povrchů (vrstvy maleb, polychromie) je možné dosáhnout díky kompilaci obrazů v různých ohniskových rovinách dané hloubky celkové kompozice snímaného objektu. Motorizovaná jednotka mikroskopu umožňuje pozorování povrchových profilů z požadovaných úhlů (Obr. 7), přičemž samotný pohyb jednotky a dosažení požadovaného obrazu umožňuje ovládací konzola.



Obr. 7: Snímání při polohování motorizované jednotky.

Mobilní technické RTG zařízení s DDR receptorem obrazu

Rentgenové pracoviště (Obr. 8, 9) se skládá z rentgenového přístroje, panelu rentgenového záření a řídicí stanice v transportním kufru, který obsahuje speciální notebook se softwarem pro rychlý náhled RTG snímků, nabíjecí modul pro snímací senzor a WiFi router pro komunikaci s RTG senzorem a pracovní stanicí [10].



Obr. 8: RTG pracoviště.



Obr. 9: Rentgenový přístroj (0,32 mAs, 0 - 40 kV), vpravo RTG snímek.

Vysokofrekvenční RTG přístroj EcoRay HF 1040 má rozsah expozičního napětí 40 – 100 kV a rozsah efektivních dávek (Q) 0,32 – 50 mAs [4,5]. RTG bezdrátový panel Aero DR obsahuje zabudovanou baterii, která umožňuje provést přibližně 120 snímků při plném nabití. Nabíjení se provádí vložením do nabíjecí kolébky, která je součástí transportního kufru (Obr. 8).

Výpočetní tomografie – CT zařízení

Multidetektorový CT přístroj VCT 64 LightSpeed (Obr. 10) má 64 řad (0,625 x 64 - 40 mm) keramických detektorů s rotační rychlostí 0,35 – 1 sekunda a tloušťkou řezu 0,625 – 5 mm [6].



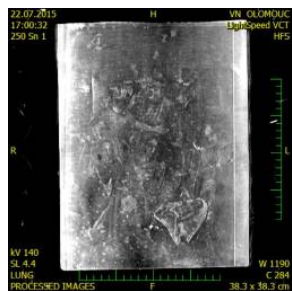
Obr. 10: CT přístroj a prostředí programu pro vyhodnocení snímků.

Objekt je uložen na pojízdný stůl (Obr. 11) a dochází ke snímání zájmových oblastí za současného kontinuálního pohybu snímaného objektu CT zařízením.



Obr. 11: Uložení a snímání objektu v tloušťkách 0,625 – 5 mm.

Zdrojem je rentgenové záření, které prochází vyšetřovaným objektem a na základě různých hustot objektu dochází k částečnému pohlcování záření a toto oslabené záření dopadá na druhé straně na soustavu detektorů. Tato měření jsou provedena okolo celého obvodu, respektive výšky zkoumaného objektu. Celý soubor měření je podroben filtrovaným zpětným projekcím a adaptivní statistické iterativní rekonstrukci za vzniku tomografického obrazu. Výstupem je obrazová informace v DICOM formátu s možností následné konvergence do jiného formátu např. JPG, PNG atd. (Obr. 12).



Obr. 12: Pracovní stanice a snímek ve formátu DICOM a JPG.

2.2. Výsledky

2.2.1. Analýzy z digitálního mikroskopu

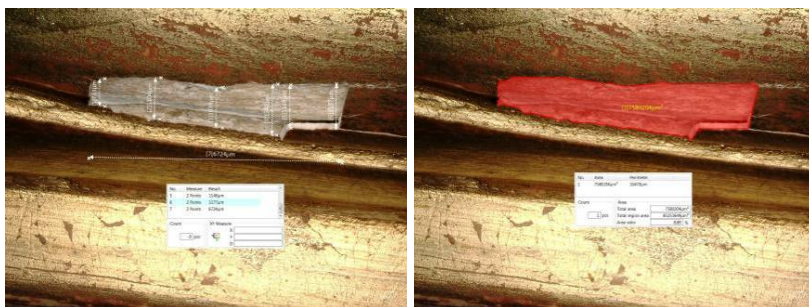
Na obrázku 13 – 15 jsou zobrazeny vybrané detaily zvoleného sektoru, se zaměřením na defekty či anomálie. Na obrázku 16 je uvedena celková 3D analýza s detailním zaměřením hloubky a šířky otvoru, konkrétně defektu v rámu deskové malby.



Obr. 13: Vybrané detaily v sektorech 1A a 1B.

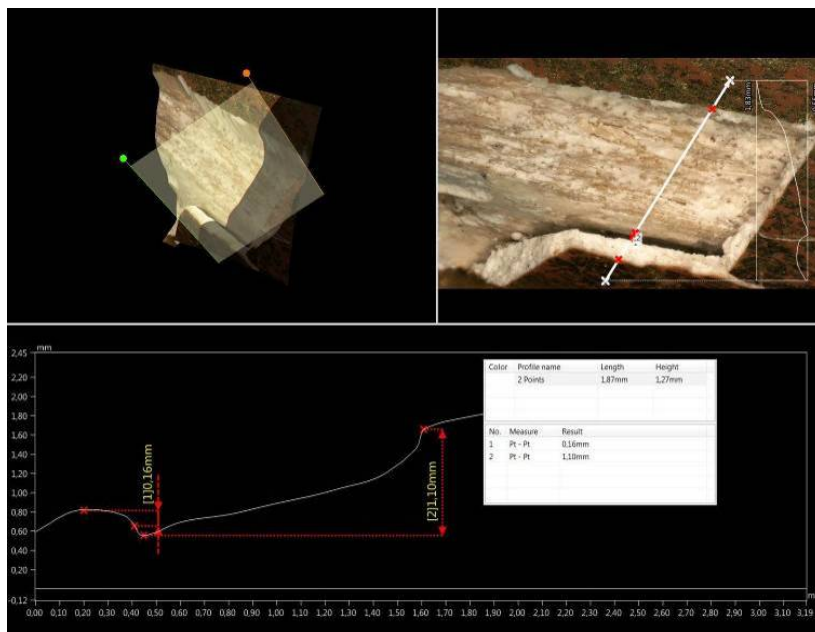


Obr. 14: Vybrané detaily v sektorech 2A a 2B.



Obr. 15: Detail zaměření defektu (otvoru) v rámu deskové malby.

Celková 3D analýza s detailním zaměřením hloubky a šířky otvoru – defektu v rámu deskové malby (Obr. 16).



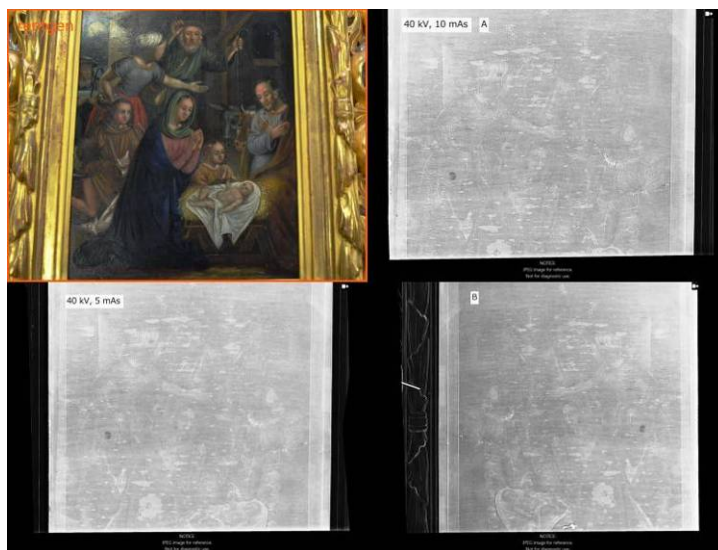
Obr. 16: Měření hloubky a šířky otvoru.

2.2.2. Analýza z RTG a CT zařízení

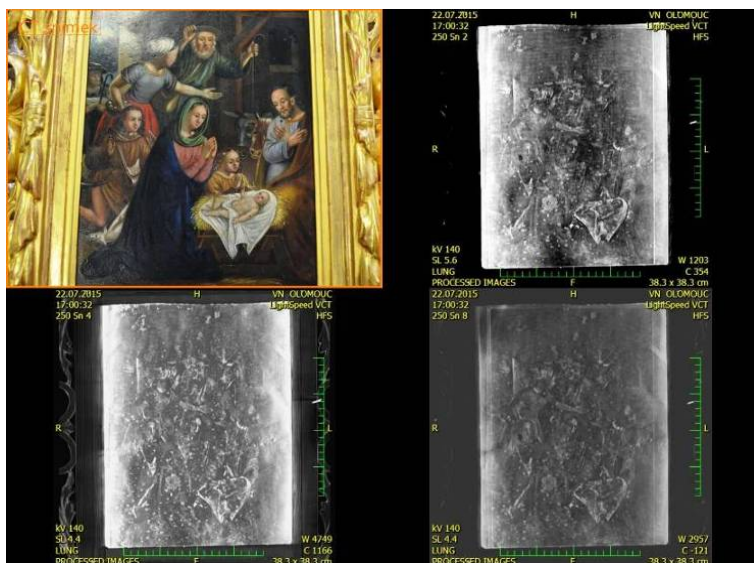
Na obrázku 17 a 18 jsou uvedeny výsledné snímky deskové malby z RTG a CT zařízení. Snímky získané z projekce RTG zařízení jsou provedeny jak ze přední (značeno A), tak i ze zadní strany (značeno B) deskové malby (Obr. 17). Ve srovnání s výsledky z 2D projekce z CT zařízení je zřejmá nižší ostrost získané obrazové informace. Rozdílnost je

dána částečně expozičními parametry (RTG – U = 40 kV, CT – U = 140 kV), ale zejména způsobem získání snímku. Díky soustavě detektorů u CT zařízení a kontinuálního pohybu je dosaženo snímkování v celém objemu objektu, obdobně jako u RTG zařízení, ovšem kruhový pohyb rentgenky a detektorové soustavy CT zařízení umožní snímkování pod různými úhly a tím je získána kvalitní obrazová informace v jednotlivých řezech objektu. U RTG zařízení je svazek záření kolimován pouze v jednom úhlu a v definované vzdálenosti. Získání požadovaného snímku je však u CT zařízení podmíněno nutností najít vhodný řez s danou informací a to v následném zpracování získané informace (post - processing). Na rozdíl od RTG, kde je informace získána téměř okamžitě. I přes uvedené skutečnosti je ze získaného RTG snímku pomocí filtrů možné dosáhnout požadované kvality charakteristických znaků kreseb. Na obrázku 19 je uvedené výsledné srovnání snímku deskové malby z RTG a CT zařízení.

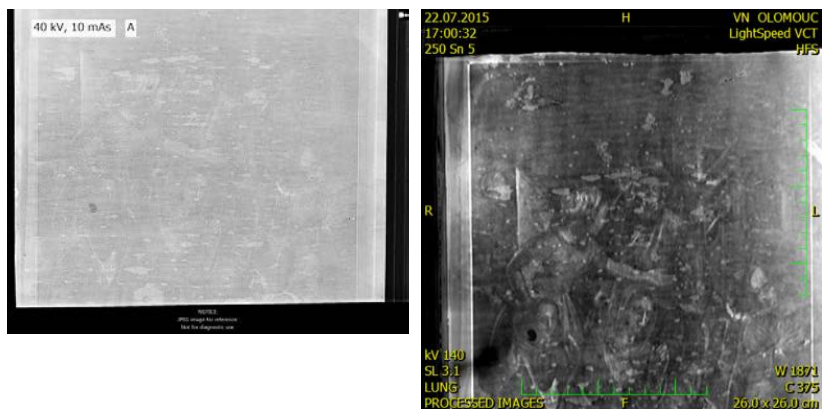
Z výsledků je zřejmé, že uvedený screening artefaktů pomocí RTG, jako dostupnější varianty, je vzhledem k výsledné obrazové informaci dostačující. Náklady na využití CT zařízení, jeho dostupnosti a následného zpracování předlohy je časově i finančně nákladné. Výsledné analýzy z digitálního mikroskopu VHX-S550E (Obr. 13 – 16), otevírají nové možnosti pro restaurátorskou praxi co do kvality a pravosti maleb, měření defektů apod.



Obr. 17: Analýza z RTG zařízení.



Obr. 18: Analýza z CT zařízení.



Obr. 19: Srovnání výsledků z RTG (vlevo) a CT (vpravo) zařízení.

3. Závěr

V předkládaném článku byla analyzována desková malba dostupnými screeningovými metodami a to digitálním mikroskopem VHXS550E, mobilním technickým RTG zařízením s DDR receptorem obrazu a výpočetním tomografem. RTG a CT zařízení, využívající ionizující záření, jsou v článku vzájemně porovnány. Uvedená získaná informace z obou zařízení potvrzuje možnosti jejich využití pro restaurátorskou praxi i pro dendrochronologické datování. CT zařízení je však náročnou technologií

aplikovanou výhradně v medicínské praxi a je tak časově, z hlediska následného zpracování, ale i finančně náročné. RTG zařízení se ukazuje jako dostupnější varianta s dostačující získanou obrazovou informací. Digitální mikroskop VHX-S550E otevírá nové možnosti nejen pro restaurátorskou praxi co do kvality a pravosti maleb, měření defektů, rychlosti a zpracování požadovaných analýz apod.

4. Literatura

1. Cacciari, I., Neri, P., Siano, S. 2015. 3D digital microscopy for characterizing punchwork on medieval panel paintings. *Journal of Computing and Cultural Heritage*. [online] 2015, vol. 7, no. 19 [cit. 2015-21-08]. Dostupné na internete: <<http://www.scopus.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/record/display.url?view=basic&eid=2-s2.0-84924980381&origin=resultslist>>.
2. Conservation and design international. 2015. More than Meets the Eye: Technique and Technology of Conservation Analytics [online] [cit. 2015-21-08]. Dostupné na internete: <http://www.conservation-design.com/newsletter9__analytics.html>.
3. KEYENCE Digital microscope VHX 5000 [online] [cit. 2015-21-08]. Dostupné na internete: <<http://www.keyence.com/ss/products/microscope/vhx5000/>>.
4. O'Halloran, M., Glavin, M., Jones, E. 2010. Channel-Ranked beamformer for the early detection of breast cancer, *Progress In Electromagnetics Research*, PIER 103, 153-168, 2010, Boston, USA.
5. FOMEI: divize RTG. [online] [cit. 2015-21-08]. Dostupné na internete: <<http://radiodiagnostika.fomei.com/veterinari-reseni/veterinari-mobilni-rtg-pristroje.html>>.
6. GE technologie [online] [cit. 2015-21-08]. Dostupné na internete: <http://www3.gehealthcare.com/en/products/categories/computed_tomography>.
7. Morigi, M. P., Casali, F., Bettuzzi, M., Brancaccio, R., D'Errico, V. 2010. Application of X-ray Computed Tomography to Cultural Heritage Diagnostics [online] [cit. 2015-21-08]. Dostupné na internete: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s00339-010-5648-6>>.
8. Fiala, P., Koňas, P., Friedl, Šmíra, P., Dohnal, P., Hanzelka, M., Nasswetrová, A. Combined X-ray Diagnostics of Heterogeneous Biological Material. *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings*, Taipei, March 25–28, 2013.
9. Šmíra, P., Nasswetrová, A., Křivánková, S. 2015. Úprava povrchů suchým ledem. [online] [cit. 2015-09-08]. Dostupné na internete: <<http://stavba.tzb-info.cz/podlahy-pricky-povrchy/12650-uprava-povrchu-suchym-ledem>>.
10. Nasswetrová, A., Šmíra, P., Křivánková, S. 2015. RTG detekce míry poškození dřevěných prvků staveb. [online] [cit. 2015-09-08]. Dostupné na internete: <<http://elektro.tzb-info.cz/12684-rtg-detekce-miry-poskozeni-drevenych-prvku-staveb>>.

Niektoré problémy pri identifikácii historických fotografických techník

Zuzana Machatová, Viera Jančovičová

Ústav prírodných a syntetických polymérov, FCHPT STU v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, zuzana.machatova@stuba.sk

Abstrakt: So znovuobjavením inštitucionálnych i súkromných fotografických zbierok bolo vydaných viacero odborných publikácií, venovaných identifikácii historických fotografických techník. Napriek tomu sa v praxi možno neznedka stretnúť s problémami, ktoré značne komplikujú až znemožňujú presnú špecifikáciu techniky, ktorou bolo konkrétne dielo vytvorené. Tieto faktory možno rozdeliť na primárne – majúce pôvod v technike, ktorou bolo dielo vytvorené (kombinované svetlocitlivé vrstvy, primárne protektívne vrstvy a iné) a sekundárne (napr. lakovanie, kolorovanie, laminácia a iné). Cieľom príspevku je upozorniť na niektoré z týchto faktorov formou prípadových štúdií a modelových systémov, so zameraním na čiernobiele fotografie z konca 19. a prvej polovice 20. storočia.

Kľúčové slová: fotografická technika, identifikácia, FTIR, mikroskopia

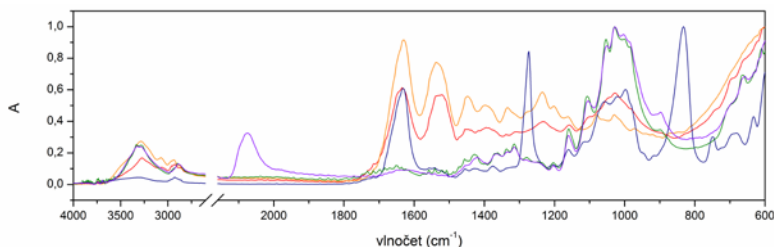
Abstract: As a result of the rediscovery of institutional and private photographic collections, numerous scientific publications devoted to identification of historical photographic processes were published. Nevertheless, conservators frequently come across situations, where specification of the primary photographic technique is complicated or disputable. These problems usually caused by two sources: the primary factors - originating in the techniques that work was created (multi component light-sensitive layers, the primary protective coatings , etc.) and the secondary factors (eg . varnishing, hand-coloring, lamination , etc.). The aim of this study is to draw attention to some of these aspects in the form of case studies and model systems.

Key words: photographic processes, identification, FTIR, microscopy

1. Úvod

Posledné desaťročie prinieslo výrazný nárast záujmu o historickú fotografiu, technológiu prípravy, ako aj materiálovo-technologický prieskum originálov [1, 2, 3, 4, 5]. Bolo vydaných viacero významných publikácií, ktoré významným spôsobom prispeli k lepšej orientácii v problematike identifikácie historických techník a odlišných nárokoch jednotlivých typov na svetelný režim a podmienky uloženia. Najväčší priestor je logicky venovaný fotografickým technikám, ktoré sú v súkromných i inštitucionálnych zbierkach

zastúpené najpočetnejšie (Obr. 1) – technike slaného/soleného papiera, platinotypii a palladiotypii, albumínovému papieru, kyanotypii, kolódiovým fotografickým vrstvám a halogenidostriebornej želatínovej fotografii (DOP – developed-out paper alebo POP printed-out-paper). Napriek týmto pozitívnym zmenám prináša bežná reštaurátorská prax stále dostatok situácií, kedy je základná identifikácia fotografickej techniky problémom, ktorý nie je možné vyriešiť ani s použitím inštrumentálnych metód. Táto práca sa zaoberá rozborom niekoľkých takýchto situácií a ponúka riešenia spojením práce so zdrojmi v dobovej literatúre a infračervenou spektroskopiou modelových systémov.



Obr. 1: FTIR spektrá najbežnejších historických fotografických techník – slaný/solený papier (zelená); albumínový papier (červená); kyanotypia (fialová); kolódiový proces (modrá), halogenidostrieborná želatínová fotografia (oranžová).

2. Použité metódy merania

Na snímání mikrosnímkov bol použitý digitálny USB-mikroskop Gigastone S1-100 s 8Mpx CMOS snímačom (zväčšenie 5 – 200x), digitálny USB-mikroskop DTX 90 s 5 Mpx snímačom (zväčšenie 5 – 200x), na meranie infračervených spektier bol použitý FTIR spektrometer Excalibur Series Digilab FTS 3000 MX.

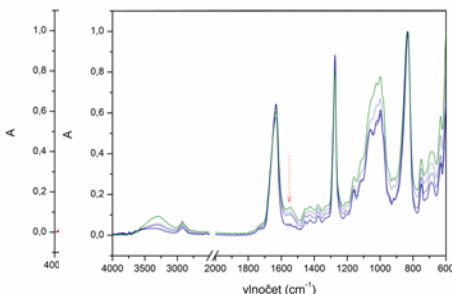
3. Niektoré problémy pri identifikácii historických fotografických techník

S ohľadom na mimoriadnu variabilitu média nie je možné na tomto mieste popísať všetky úskalia procesu identifikácie fotografií. Táto práca sa zaoberá štúdiom originálnych historických fotografií a modelových systémov, vychádzajúcich z dobovej odbornej literatúry [6, 7, 9], z obdobia konca 19. stor. a začiatku 20. stor., ktoré sa vymykajú základnému identifikačnému vzorcu – konkrétne kombinovaným svetlocitlivým vrstvám, problematike lakov na báze nitrocelulózy (NC) a fenoménu autorskej techniky.

3.1. Kombinované svetlocitlivé vrstvy

Svetlocitlivé vrstvy, ktorých príprava zahŕňala ovrstvenie viac ako jednou vrstvou organického polymérneho filmu (želatína, albumín, kolódium), boli bežnou súčasťou fotografickej praxe, hoci sa, väčšinou pre svoju zložitosť, netešili širšiemu uplatneniu. Medzi tieto techniky patrí aj *kolódiovo-albumínový proces podľa Taupenota*, jedna z najstarších suchých kolódiových techník. Taupenotova technika využíva dve scitlivé vrstvy nanesené na sebe – kolódiovú a albumínovú, vyvíjané pomocou kyseliny pyrogalovej. Podobný princíp využíva aj *Fothergillov proces*, kedy má však albumínová dvojrivrstva iba protektívnu funkciu. Kolódiovo-želatínové emulzie sa vyskytujú predovšetkým v dvoch variáciách – ako *Norrisov proces*, kedy sa želatína aplikuje na scitlivú a vypratú kolódiovú vrstvu a tzv. *meta-želatínová technika* (The Metagelatine Process) *podľa Maxwella Lytea*. Táto technika zahŕňa ovrstvenie scitlivej a bromo-iódovej kolódiovej vrstvy vrstvou hydrolyzátu želatíny s prídavkom albumínu. Želatína sa pre tento účel varí s prídavkom kyseliny oxálovej, až sa celkový objem zredukujú na polovicu a následne sa zneutralizujú uhličitanom vápenatým. Po vychladnutí sa číry roztok dekantuje a pridá sa vaječný bielok vymiešaný s vodou. Zmes sa následne opäť privedie do varu a sformované albumináty zvyškových solí je možné odstrániť filtráciou. Mimo vyššie uvedených tradičných polymérnych spojív pre fotografické materiály existujú záznamy o použití iných látok, ako je slad alebo rôzne tanínové úpravy [6, 9].

V infračervených spektrách sa albumínový komponent vrstvy prejavuje pásmi pri 1640 a 1530 cm^{-1} [1, 2, 4], spektrá albumínových vrstiev na papierovom nosiči obsahujú tiež pásy patriace celulóze – 3340, 1160, 1100, 1060 a 1030 cm^{-1} . Infračervené spektrum želatínovej vrstvy obsahuje charakteristické pásy pri 1630 a 1527 cm^{-1} ako aj ostatné amidové pásy charakteristické pre bielkoviny (1435, 1400 a 1336 cm^{-1}). Kolódiová zložka má pásy pri 1633, 1270, 825 cm^{-1} , zvláštny význam pri identifikácii proteínovo-kolódiových emulzií má pás Amid II. ($\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$) a Amid A ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$). Intenzita týchto pásov v spektre závisí od hrúbky vrstvy a jej homogénnosti (Obr. 2). Keďže bielkovinové vrstvy sa uplatnili tiež ako podkladové vrstvy pod bežné kolódiové fotoemulzie, predovšetkým na sklenených nosičoch, je možné v niektorých prípadoch zachytiť vyššie popísané pásy. O poradí vrstiev môže v niektorých prípadoch rozhodnúť optická mikroskopia.



Obr. 2: Vľavo: kolódiovo-albumínová vrstva podľa Taupenota – modelový systém (modrá čiara), historická fotografia (ružová čiara); vpravo: kolódiovo-želatínová svetlomitlivá vrstva podľa Norrisa (šípka naznačuje znižujúcu sa hrúbku želatínovej vrstvy).

3.2. Technológia fotografie a komerčný produkt

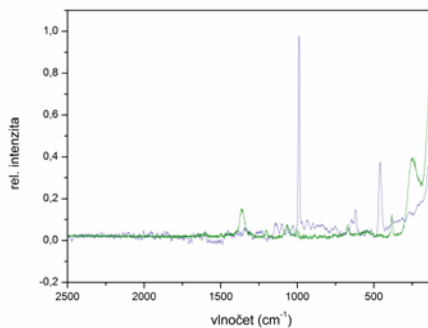
Snaha o komerčný úspech v boji o zákazníka sprevádza médium fotografie už od jej raného obdobia, kedy na európskom trhu prebiehali spory o príslušné patenty a licencie. Štúdiá sa snažili zaujať sofistikovanými povrchovými úpravami, napodobovaním estetiky závesného obrazu, exotických materiálov a kolorovaním. V súčasnosti tieto prístupy evidujeme ako lakové úpravy a farebné vrstvy, v niektorých prípadoch sme schopní identifikovať intenciu autora vďaka dochovaným písomným záznamom, či výrobnej značke. V nasledujúcej kapitole sa budeme venovať technologickým úpravám povrchu fotografií na kolorovanie a niektorým špecifickým formám spracovania – imitácii slonoviny a smaltu.

3.3. Príprava povrchov na kolorovanie

Na prelome 19. a 20. stor. už kolorované fotografie predstavovali nevyhnutnú súčasť portfólia fotografických ateliérov. Zvláštne postavenie mali kolorované pohľadnice typu RP (Real Photo Postcard), ktoré boli komerčne úspešné a na ich výrobu v tisícových sériách boli zamestnávaní profesionálni koloristi. Samotné kolorovanie by nemalo identifikáciu fotografickej techniky nijako komplikovať, pokiaľ autor ponechal časť emulznej vrstvy prístupnú pre pozorovanie a meranie. V dobovej odbornej literatúre, nevynímajúc uznávaný Newmanov manuál [7], sa môžeme stretnúť s radikálnejšími úpravami povrchu fotografie. V prípade použitia olejových farieb sa v referenčnej literatúre nenachádzajú žiadne špeciálne odporúčania, s výnimkou očistenia povrchu zmesou benzénu a toluénu. Pokiaľ bol povrch fotografie skrakelovaný, odporúčalo sa použitie podkladovej vrstvy zo škrobovej pasty s prímiesou gummy. Anilínové farby, prípadne špeciálne farby na fotografie obyčajne obsahovali látku, ktorou sa

fotografia pred kolorovaním celopošne natierala. Základom tohoto média bol väčšinou ľanový olej, napr. v rade Marshall Photo Oils predstavuje toto médium (pod obchodným názvom *P. M solution*) zmes terpentínového a ľanového oleja [8]. V prípade potreby sa odporúčalo použiť ako náhradu riedky roztok želatíny alebo rastlinnej gummy. Iný autor odporúča potretie povrchu čpavkovou vodou (cca 1:8). Na takto upravený povrch sa potom nanáša kolorovacia farba, ktorá sa ihneď po nanosení stiera z povrchu tampónom z hodvábnej tkaniny. Kolorovanie realizované touto technikou bolo odporúčané pre bežnú ateliérovú prax, ale aj pre transfery na sklo výkladov obchodov a prevádzok. Ramanove spektrum povrchu želatínovej fotografie, ktorá bola ovrstvená arabskou gumou pravdepodobne za účelom kolorovania (Obr. 3), vykazuje pásy charakteristické pre arabskú gumu – 1200 – 950 cm^{-1} sú spojené s vibráciami CC a CO, COC vibrácie aldopentózoového kruhu 1362 1446 a 1596 cm^{-1} .

Podľa Newmanovho manuálu mnohí fotografi zvykli fotografie pripravené slaným procesom vypierať vo vriacej vode [7], preto odporúča úpravu náterom pergamenovým glejom s prídavkom kamenca. Je zrejmé, že takáto úprava sa zásadne prejaví v infračervenom spektre a pri identifikácii môže dôjsť k zámene s procesmi, využívajúcimi želatínové svetlocitlivé vrstvy. Keďže boli slané papiere pomerne dlhú dobu prvou voľbou na zväčšovanie, predstavuje identifikácia týchto fotografických techník raných zväčšení osobitný problém.

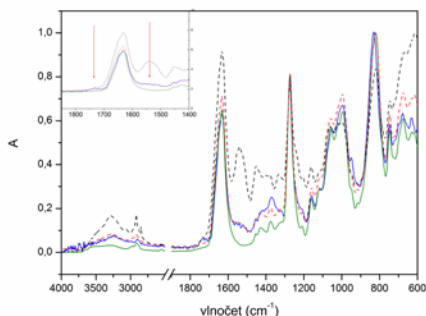


Obr. 3: Ramanove spektrum povrchu želatínovej (DOP) fotografie vyobrazenej vľavo. Modrá čiara – signál barytovej vrstvy, zelená čiara – signál arabskej gummy.

3.3.1. Laky

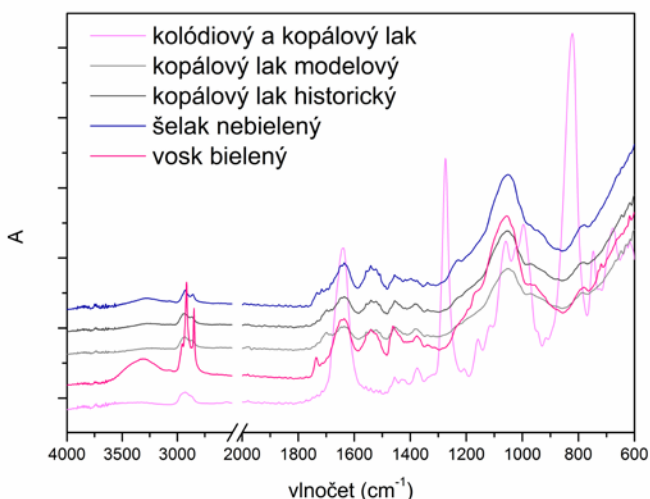
Lakovanie fotografií ideovo vychádza z estetických očakávaní spoločnosti voči novému médiu, ktoré sa v mnohých aspektoch odvolávalo na klasickú maľbu. Je dôvod pochybovať o tom, že by súdobí technológovia aplikovali živicové laky na fotografie na papierových nosičoch výlučne z preventívnych

alebo konzervačných dôvodov, keďže mali dostatok príležitostí sledovať účinok týchto úprav na kresby. Už od polovice 19. stor. boli pre povrchovú úpravu fotografií používané nitrocelulóзовые laky (Obr. 4), ktoré predstavovali silnú konkurenciu pre tradičné prírodné laky na báze živíc rozpustných v alkoholoch a éteroch (šelak, kopálové laky). Na trhu boli dostupné hotové produkty pod komerčnými názvami *Crystalline* alebo *Victoria Varnish*, v odbornej literatúre však nebola núdzna o recepty na individuálnu prípravu. Od r. 1884 sa začal v New Jersey vyrábať tzv. *zaponový lak* (rovnako nitrát celulózy, rozpustený v amylacetáte), ktorý si rýchlo našiel cestu do fotografických ateliérov, bol odporúčaný pre fotografie na všetkých druhoch nosičov. Lak označený v dobovej literatúre ako *milk varnish* predstavuje suspenziu oxidu zinočnatého v amylacetáte a kolódiu. Používal sa na povrchovú úpravu pozitívov na sklenených nosičoch alebo kolorovaných transferoch svetlocitlivých vrstiev na plátených podložkách [7]. Referencie pre používanie lakov na báze nitrátov celulózy v konzerovaní dagerotypov, sa objavujú v literatúre už od začiatku 20 stor. Jednotlivé nitrocelulóзовые laky sa navzájom líšia obsahom živíc a plastifikátorov, avšak na viacvrstvých materiáloch je sledovanie obsahu minoritných zložiek pomocou FTIR spektroskopie pomerne málo efektívne.



Obr. 4: Vľavo – diskolorácia laku na báze nitrocelulózy, zväčšenie 20x. Vpravo FTIR spektrum lakových vrstiev (zelená farba – nestarnutý kolódiový lak, modrá – kolódiový lak zostarnutý urychleným starnutím; čierna – modelový systém lakovanej DOP fotografie; červená farba – historická fotografia s pôvodnou vrstvou kolódiového laku).

Popri nitrocelulóзовých lakoch sa v dobovej odbornej literatúre naďalej vyskytujú odporúčania pre používanie lakov na báze prírodných živíc (Obr. 5), najmä však v súvislosti s povrchovou úpravou kolódiovej fotografie na papierových alebo kovových nosičoch. Významné zdroje, ako *The Practical Ferrotyper* alebo *The Ferrotype and How to make it* uvádzajú receptúry pre laky damarové, jantárové, kopálové (Manila aj Kauri) alebo sandarakové, často s prídavkom kolofónie a kanadského balzámu. Podľa práce C. Rogge [10] sa pri analýze súboru 221 tintypíí pomocou py-GC-MS preukázalo, že napriek odporúčaniam väčšina fotografov používala jednozložkové alebo dvojzložkové šelakové laky, pred ktorými dobová literatúra na viacerých miestach varuje.

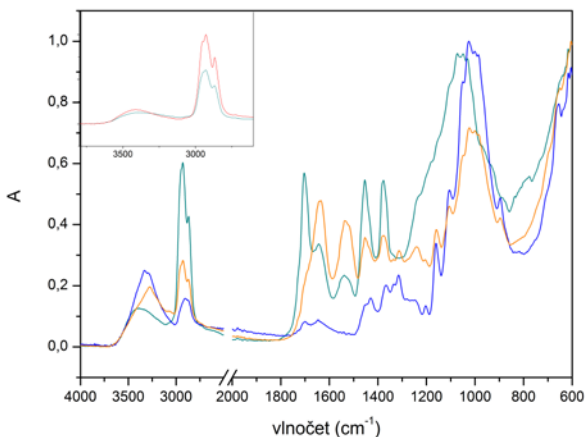


Obr. 5: FTIR spektrá lakových úprav na historických fotografiách (kopálový lak) a modelových systémoch.

3.3.2. Iné povrchové úpravy – imitácia slonoviny a smaltu

Miniaturne portréty na podklade vzhľadu slonoviny sa tešili v druhej polovici 19. stor. veľkej obľube. Pre túto úpravu boli vhodné fotografie vytvorené slaným procesom. Úprava zahŕňala impregnáciu kolorovaného pozitívu bieleným voskom, natieraným zo zadnej strany fotografie a adjustáciou na podkladový kartón vhodnej tonality. Iná metóda spočíva v kolorovaní už impregnovaného pozitívu a prelakovaní mastixovým lakom (Obr. 6). V infračervenom spektre takto upravených fotografií sú významné najmä pásy $\nu(\text{C-H})$ pri 2950, 2930 a 2874 cm^{-1} . Pásky $\nu(\text{C=O})$ eviduje pri 1717 a 1650 cm^{-1} . Pásky C-H vibrácii pri 1454, $\delta(\text{CH}_3)$ 1374 cm^{-1} a $\nu(\text{C=C})$ 1237 cm^{-1} pozorujeme iba ak je mastixový lak nanesený vo vrstve, ktorá je porovnateľná s hrúbkou emulznej vrstvy. Iná triterpenická živica, ktorá bola používaná na prípravu lakov – damara, bola tiež vo fotografických ateliéroch

využívaná, najmä však pre povrchovú úpravu fotografií na kovových nosičoch a skle.



Obr. 6: Mastixový lak nanesený na fotografii vytvorenej technikou soleného papiera (modrá); albumínu (oranžová) a želatínovej DOP fotografie (zeleno-modrá). Menší graf ponúka porovnanie oblasti 3900 – 2500 cm^{-1} pre DOP fotografiu lakovanú bežným damarovým lakom.

V referenčnej literatúre (napr. [6, 9]) je popísaných viacero technologických postupov, ako na fotografiách docieľiť vzhľad podobný smaltu. Technológia predpokladá využitie kolódiových chloridových vrstiev na voskovanom sklenom nosiči. Fotografia je najprv celoplošne ovrstvená želatínou s prídavkom zinkovej bieloby (resp. čínskej bieloby). Po zaschnutí vrstvy je fotografia kolorovaná akvarelovými farbami alebo práškovými pigmentami. Použitiu akvarelových farieb však predchádza ovrstvenie čistým kolódiom. Po ukončení kolorovania je svetlocitlivá vrstva transferovaná zo skleneného nosiča, nalepením papiera s vrstvou želatíny na pohľadovú stranu fotografie. Sklenená podložka je odelená, čím sa exponuje druhá strana svetlocitlivej vrstvy. Výsledkom je fotografia na papierovom nosiči s veľmi hladkým povrchom, pripomínajúcim smalt.

3.4. Technológia vs. autorská technika

Počiatky umeleckej fotografie sú bezprostredne späté s experimentovaním s dostupnými technológiami. Výraznou etapou je v tomto ohľade piktorializmus, kedy dôraz na formu povzbudzoval k hľadaniu technologických možností média. Eminentným príkladom toho prístupu je aj tvorba Alfreda Stieglitza (1864 – 1946). Stieglitzova tvorba bola už od začiatku spojená najmä s platinotypiou. Ako však cena platiny rástla, bol nútený hľadať iné alternatívy – zmiešané platino-strieborné emulzie,

tónované paládiotypie a matné želatínové halogenodostrieborné fotografie, tónované zlatom alebo platinou na papierových alebo sklenených nosičoch. Experimentoval použitím viacerých tónovacích roztokov, ktoré nanášal lokálne – štetcom, nevyhýbal sa ani kolorovaniu a retušovaniu fotografií. Rovnako existujú záznamy, kde spomína lokálnu aplikáciu ortuťnatého zosilňovača [11]. Charakterizácia Stieglitzových diel pomocou röntgenfluorescenčnej analýzy (XRF) prebiehala v 70-tych rokoch v Metropolitan Museum of Art a v rokoch 1981 – 1983 aj v National Gallery vo Washingtone. Preukázala, že k jednotlivým fotografiám je nevyhnutné pristupovať individuálne, keďže každý exemplár je výsledkom osobitého technologického prístupu autora. Samotný autor túto skutočnosť pomenoval vo svojich denníkoch: *“But I try and try until I get what I want... I reject all others – but what I am after is the A.1 – One from each negative”* [11]. Na záver je nutné dodať, že aj napriek tomu, že sú špecifické technologické postupy niektorých amerických piktorialistických fotografov dobre známe, systematický materiálový výskum diel z tohto obdobia dosiaľ nebol publikovaný, dokonca ani u autora natoľko významného, akým je Stieglitz. Bez základných údajov o prvkovom zložení a vlastnostiach emulznej vrstvy nie je možné predvídať svetelnú stabilitu týchto diel pre potreby vystavovania, ani optimálne podmienky uloženia.

4. Záver

Práca sa zaoberá popisom vybraných technologických aspektov spracovania fotografií z konca 19. – začiatku 20. stor., ktoré sťažujú proces identifikácie historických fotografických techník podľa obvyklých vzorcov. Popisuje konkrétne pozorovania na historických origináloch, ako aj modelových systémoch, kedy prostredkami FTIR spektroskopie a optickej mikroskopie možno identifikovať konkrétnu povrchovú úpravu nedeštruktívnym spôsobom. Blížšie sa zaoberá problematikou kombinovaných kolódiových svetlocitlivých vrstiev, úpravy povrchov fotografií pred kolorovaním, lakovým vrstvami na fotografiách a využitím prírodných živíc pre úpravu imitáciu luxusných materiálov. Záverečná kapitola pomenováva problém autorských techník a nutnosť systematického materiálovo-technologického prieskumu fotografií v zbierkach.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená z grantu VEGA 1/0888/15.

5. Literatúra

1. Stulik, D., Kaplan, A. Albumen. The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA. 44 s. ISBN: 978-1-937433-04-8 (online resource).
2. Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M. 1999. Infrared Spectroscopy in Conservation Science: Scientific Tools for Conservation. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA, 1999. 235 s. ISBN 0-89236-469-6.

3. Stulik, D., Kaplan, A. Silver Gelatin. The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA. 44 s. ISBN: 978-1-937433-04-8 (online resource).
4. Ricci, C., Bloxham, S., Kazarian, S. G. 2007. ATR-FTIR imaging of albumen photographic prints. *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 8, Issue 4, s. 387 – 395.
5. Reilly, J. M. 2001. Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints. Kodak Books, 2001. 3. vydanie. 116 s. ISBN 0-87985-365-4.
6. Negretti, Z. 1864. *Practical Photography on Glass and Paper, Part II*. 2. vyd. London: Thomas Piper, Paternoster Row, 1864. 110 s.
7. Carey Lea, M. 1866. *Newman's Manual of Harmonius Coloring*. Philadelphia: Benerman & Wilson, 1866.
8. Hoppe, L. J. 2010. Spectroscopic Analysis of hand-colored photographs and photographic hand-coloring materials. [cit. 2015-9-20] Dostupné na internete: <<http://udspace.udel.edu/bitstream/handle/19716/5489/Hoppe,+Jonathan.pdf.txt;jsessionid=22B1E856F2817E10BEB4FFBF87341A78?sequence=3>>.
9. Jarman, A. A. 1920. Making Cold-process Stripping paper and Plates for Developing or Printing Out by Hand or machine. Part IV. In *The Photographic Journal of America* 57, 1920, č. 3, s. 7 – 11.
10. Rogge, C. 2014. The varnished truth: The recipes and reality of tintype coatings. *Journal of Cultural Heritage* 15 (1), s. 57– 63.
11. Danzing, R. 1991. Alfred Stieglitz: Photographic Processes and related Conservation Issue. *Topics in Photographic Preservation* [online] 4., s. 57 – 59. [cit. 2015-9-20] Dostupné na internete: <<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/topics/v04/pmgt04-006.pdf>>.

Analýza pigmentov kolorovaných albumínových fotografií fondu Príleský-Ostrolúcky pomocou Ramanovej a povrchovo-zosilnenej Ramanovej spektroskopie

Zuzana Jurašeková*/**, Božena Habalová***, Alena Maková***,
Pavol Miškovský*/**

* Katedra biofyziky, Ústav fyzikálnych vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ
v Košiciach, Jesenná 5, 041 54 Košice, zuzana.jurasekova@upjs.sk,
pavol.miskovsky@upjs.sk

** Centrum interdisciplinárnych biovied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ
v Košiciach, Jesenná 5, 041 54 Košice

***Slovenský národný archív, Oddelenie ochrany archívnych dokumentov,
Drotárska cesta 42, 840 05 Bratislava, bozena.habalova@minv.sk,
alena.makova@minv.sk

Abstrakt: V rámci systematického prieskumu zameraného na zmapovanie množstva a fyzického stavu fotografického materiálu 19. storočia nachádzajúceho sa v depozitári Oddelenia starých fondov SNA boli vo fonde Príleský-Ostrolúcky objavené fotografické materiály. Z celkového množstva 120 fotografií a negatívov bolo vybraných na analýzu Ramanovou spektroskopiou 6 vzácných kolorovaných albumínových fotografií. Ramanova spektroskopcia predstavuje citlivú, špecifickú a nedeštruktívnu analytickú techniku. Napriek tomu, analýza takýchto materiálov býva často problematická, keďže kolorovaná fotografia je zložená 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 a svetlocitlivej vrstvy. A hoci detekcia a identifikácia anorganických pigmentov Ramanovou spektroskopiou je dnes už štandardnou technikou, spektrá organických pigmentov je možné často detegovať len použitím povrchovo-zosilnenej Ramanovej spektroskopie. V tejto práci sme sa zamerali na detekciu a identifikáciu rôznych pigmentov na reálnych a príslušných referenčných vzorkách (prípravených podľa štandardných protokolov; bez/s efektom starnutia) kolorovaných albumínových fotografií.

Kľúčové slová: albumínová fotografia, kolorovaná fotografia, pigment, Ramanova spektroskopcia, povrchovo-zosilnená Ramanova spektroskopcia (SERS), detekcia in-situ

Abstract: An unique photographic material belonging to the Príleský-Ostrolúcky fund have been discovered within the systematic examination held at the Slovak National Archives (SNA) and specialized on mapping quantity and quality of 19th century photographic materials found in the depositary of the SNA. From the total number of 120 photos and negatives, six rare colored albumen photographs were selected to carry out their analysis by Raman spectroscopy. Raman spectroscopy is a powerful non-destructive analytical technique which offers very specific and sensitive characterization of the sample. However, analysis of such materials is often problematic since the colored photography consists of several materials and layers. Thus, the obtained Raman spectrum is usually a mixture of individual spectra corresponding to the used pigments, binders and other additives as well as to the employed paper and light-sensitive layers of the paper. Although the detection and identification of the inorganic dyes and pigments by Raman spectroscopy is nowadays a standard analytical technique, the Raman spectra of organic dyes and pigments can be detected only by the use of Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). In the present work we have focused on the detection and identification of different pigments found in real and corresponding reference samples (prepared according to the standard protocols; with or without accelerated aging) of colored albumen photographs.

Key words: albumen photographs, colored photographs, pigment, Raman spectroscopy, SERS, in-situ detection

1. Úvod

Objekty kultúrneho dedičstva predstavujú širokú a rozmanitú skupinu materiálov pozostávajúcich z organických i anorganických materiálov. Materiály historickej fotografie tvoria samostatnú skupinu materiálov a predstavujú kombináciu organických polymérnych materiálov a anorganických látok. Pojem fotografia má svoj pôvod v gréckych slovách *photos* (svetlo) a *graphos* (písať), čo je možné preložiť ako záznam svetlom. Inak povedané, ide o súbor procesov, pri ktorých sa pôsobením svetla zaznamenáva priamo a trvalo optická informácia na svetlocitlivom povrchu. Fotografia zachytáva minulosť aj spomienky, má teda vlastnú dokumentačnú, či historickú hodnotu. Okrem toho má aj vysokú technologickú a v neposlednom rade aj umeleckú a estetickú hodnotu. Aj preto tvorí fotografia jedinečnú časť kultúrneho dedičstva ľudstva.

Prvý stabilný fotografický obraz zhotovený priamym účinkom svetla vytvoril francúzsky amatérsky vedec a vynálezca J. N. Niepce v roku 1822 [1]. Odvtedy prešla fotografia bohatým vývojom, sprevádzaným vedeckým snažením ako v oblasti optiky (napr., vývoj tmavej miestnosti), tak aj v oblasti chémie (štúdium a vývoj fotocitlivých

procesov, podložiek a svetlocitlivých povrchov, atď.). Heliografia, dagerotypia, fotogenické kreslenie, kalotypia, talbotypia, mokry kolódiový proces, použitie tzv. slaných papierov, albumínových papierov, želatínových papierov,... – celé 19. storočie, ale najmä jeho koniec bol bohatý na vývoj a použitie rôznych techník a procesov, za účelom vytvorenia kvalitnejšieho fotografického materiálu, t. j. získania dokonalejšej fotografie [2, 3].

Odhaduje sa, že albumínové fotografie predstavujú 80 % z celkového objemu fotografií vyrobených v 19. storočí. Albumínový proces vynášiel Louise Blanquart-Evrard v roku 1850 a stal sa najpoužívanejším fotografickým procesom na výrobu pozitívov približne do roku 1890. V Európe sa albumínové papiere vyrábali najmä vo Francúzsku, Belgicku a najväčšia fabrika bola v Drážďanoch [4]. Napriek ich vtedy značne rozšírenému použitiu sú dnes mnohé z týchto špecifických objektov kultúrneho dedičstva len málo alebo vôbec zdokumentované, a teda aj málo (z)diagnostikované. Je zrejmé, že albumínové fotografie podliehajú rôznym druhom poškodenia (dôsledok výrobného procesu, nedokonalého spracovania, nevhodného uloženia), ktoré môže byť ďalej ešte podporované a urýchľované vplyvom rôznych faktorov prostredia (teplota, pH, vlhkosť, žiarenie a pod.) [5, 6]. Z hľadiska starostlivosti a ochrany albumínových fotografií je preto dôležité nielen identifikovať použité materiály (podložka, svetlocitlivá vrstva, pigment alebo farbivo, spojivo, atď.), ale aj poznať degradačné procesy a produkty z nich vznikajúce. Dostatok informácií následne umožňuje konzervátorom a reštaurátorom vybrať metódy ošetrovania, ktoré historickému dielu pomôžu a predĺžia jeho životnosť. V konzervátorsko-reštaurátorskej praxi sa vždy uprednostňujú analytické metódy, pri ktorých nie je potrebný odber vzorky, teda metódy nedeštruktívne alebo tiež metódy *semideštruktívne* (resp. *mikrodeštruktívne*), ktoré síce vyžadujú odber vzorky, avšak len v minimálnom rozsahu. Ich vývoj a použitie je dnes ešte stále veľkou výzvou pre vedcov a konzervátorov, čo sa odzrkadľuje aj v stále narastajúcej spolupráci medzi odborníkmi z oblasti konzervovania, reštaurovania a odborníkmi na kvalitatívne a kvantitatívne metódy analýzy chemického zloženia materiálov.

Už pred objavom farebnej fotografie (40. roky 20. stor.) ľudia hľadali spôsoby ako vyfarbiť skutočnosť zachytenú na čiernobielych fotografiách. Riešením bolo kolorovanie čiernobielych záznamov a rôznych typov fotografií, pričom na kolorovanie sa využívali rôzne prírodné a syntetické farbivá a pigmenty. Metóda kolorovania si v každom prípade vyžadovala určitú zručnosť, aj preto sa neskôr stala umeleckou technikou [7]. Medzi najčastejšie používané koloranty patrili *biele* (olovená beloba, zinková beloba), *žlté* (Neapolská žltá, chrómová žltá, indická žltá, kadmiová žltá), *červené* (rumelka, indická červená, kraplak, karmín), *modré* (ultramarín, kobalt, parížska modrá, indigo), *zelené* (kobaltová zelená, chrómová zelená), *oranžové* (chrómová oranžová,

oranžová rumelka, oranžový oker), *hnede* (Vandykova hnedá, umbra pálená, sépia) a *čierne* (bridlicová čierna, indický tuš) [7]. Koloranty boli súčasťou akvarelových, olejových a pastelových farieb.

Fotografia, podobne ako iné kultúrno-historické objekty (obrazy, tkaniny,...), predstavuje komplexný systém, pozostávajúci z viacerých zložiek. Kolorovaná fotografia v najjednoduchšom prípade pozostáva z podložky, ktorú tvorí papier a svetlocitlivá vrstva a z príslušnej farebnej vrstvy, ktorá obsahuje pigment alebo farbivo, poprípade ešte nejaké spojivá a prídavné látky. Analýza takýchto materiálov býva problematická, pretože namerané spektrum je často kombináciou spektier jednotlivých zložiek daného systému, pričom, ako už bolo spomenuté, tie môžu v priebehu času podliehať rôznym degradačným procesom, či určitému druhu kontaminácie. To následne môže viesť k zmenám ich chemickej štruktúry, ktorej prislúcha iná spektrálna informácia, čo tiež sťažuje ich identifikáciu. Na analýzu a identifikáciu kolorantov sa najčastejšie používajú spektrálne metódy (FTIR, UV-Vis a Ramanova spektroskopia), elementárna analýza (XRF) a mikroskopické metódy (napr., SEM-EDS) [2, 8, 9]. Zatiaľ, čo mikroskopické techniky väčšinou vyžadujú extrakciu pre špecifickú prípravu vzorky, t. j. sú deštruktívne, XRF nie je invazívnou analytickou technikou. Problémom je však jej limitované použitie len na určité druhy materiálov. Výhodou spektroskopických techník je najmä ich nedeštruktívny charakter a malé množstvo materiálu potrebného na analýzu. V praxi sa často stretávame s kombinovaným používaním rôznych analytických techník [10-15].

Ramanova spektroskopia, spolu s infračervenou spektroskopiou (IR), predstavuje metódu vibračnej molekulovej spektroskopie. Je nenáročná na prípravu vzorky a poskytuje špecifickú štrukturálnu informáciu na úrovni molekúl, tzv. odtlačok prsta jednotlivých zlúčenín; je založená na fyzikálnom jave rozptylu dopadajúceho svetla od študovanej vzorky, pričom každá molekula rozptyľuje svetlo špecificky. Už niekoľko desaťročí sa úspešne používa v oblasti kultúrneho dedičstva na detekciu minerálov, anorganických farbív a pigmentov, používaných štandardne v maliarstve, na farbenie textílií a tkanín, v hrnčiarstve a pod.; ako aj na identifikáciu rôznych biomateriálov [16]. Jej použitie je však tiež v určitých prípadoch obmedzené – detekciu a identifikáciu prírodných organických pigmentov a farbív komplikujú dva 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 výrazne zmierniť tieto obmedzenia. Povrchovo-zosilnený Ramanov rozptyl (SERS) je technika Ramanovej spektroskopie, charakterizovaná prítomnosťou kovových

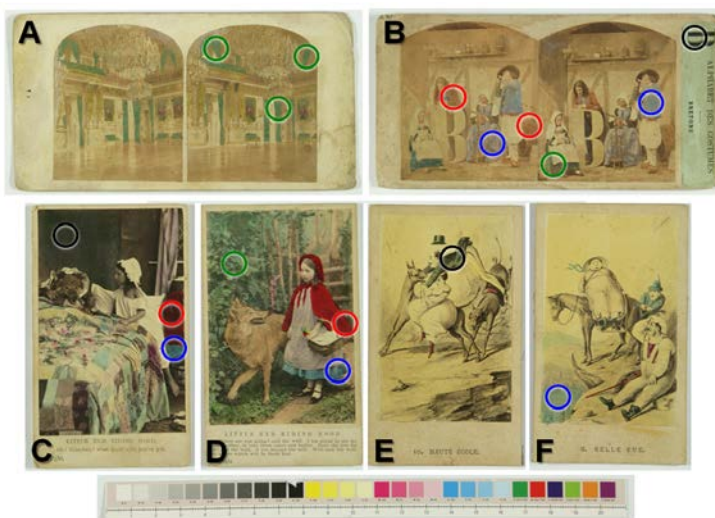
NPs (10 – 100nm) a charakteristická zhášaním fluorescence študovanej látky a vysokou detekčnou citlivosťou. Jej výsledkom je detekcia významne zosilneného Ramanovho signálu [17]. Navyše, SERS, podobne ako Ramanova spektroskopia, poskytuje vibračné spektrum analyzovanej molekuly, ktoré je pre ňu špecifické a odzrkadľuje jej štruktúru, ako aj prípadné chemické zmeny spôsobené počas rôznych degradačných procesov, či vplyv interakcie danej molekuly s jej okolím. Ramanova spektroskopia tak predstavuje významný potenciál práce ako veľmi citlivá a špecifická nedeštruktívna analytická technika. Napriek tomu je jej použitie v oblasti analýzy fotografického materiálu ešte stále málo zdokumentované [2, 3, 18] a pokiaľ je nám známe, doposiaľ nebolo uskutočnené žiadne komplexné a systematické štúdium optimálneho použitia tejto techniky na diagnostiku a analýzu rôznych fotografií a príslušných fotografických materiálov.

2. Kolorované albumínové fotografie fondu Príleský-Ostrolúcky

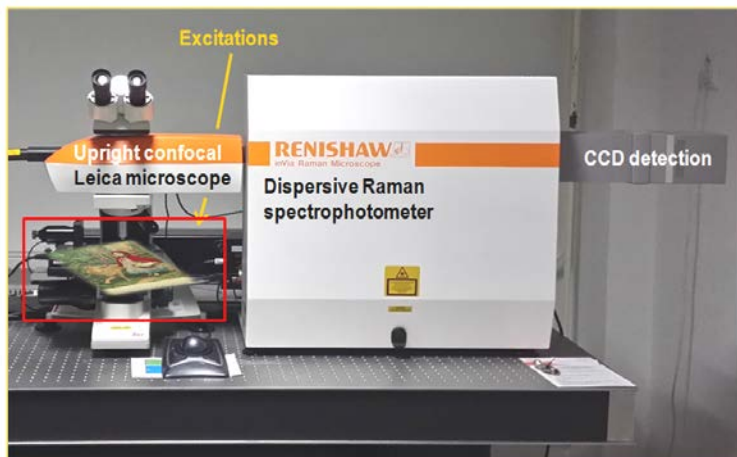
V priebehu rokov 2012 a 2013 prebiehal v Slovenskom národnom archíve (SNA) intenzívny prieskum množstva a zastúpenia jednotlivých fotografických techník z obdobia 19. a začiatku 20. storočia. Fotografické materiály v SNA nie sú uložené samostatne, ale tvoria súčasť jednotlivých fondov a sú uložené v archívnych škatuliach spolu s ostatnými materiálmi alebo sú adjustované v historických fotoalbumoch. Pri prieskume depozitára Oddelenia starých fondov bolo vo fonde Príleský-Ostrolúcky objavených 120 fotografií a negatívov. Pri bližšom prieskume bolo zistené, že sa zbierka skladá z 8 negatívov (jeden sklenený), 12 pohľadníc a 100 pozitívov. Pri identifikácii pomocou optického mikroskopu sa ďalej zistilo, že 15 fotografií je želatínových, 12 kolódiových a zvyšok tvoria fotografie albumínové. Medzi albumínovými fotografiami sa našli aj vzácne kolorované albumínové fotografie [4]. K analýze pigmentov prostredníctvom Ramanovej spektroskopie boli z daného fondu sprístupnené kolorované albumínové fotografie zobrazené na Obr. 1, medzi ktorými sa nachádzajú aj 2 stereofotografie (Obr. 1A a B). Vybrané artefakty potvrdzujú skutočnosť, že okrem portrétov a krajíniek sa zvykli kolorovať aj obrázky zobrazujúce námety z rozprávok, prípadne humorné scény. Tie isté fotografie boli v rámci širšieho štúdia vybraných kolorovaných albumínových fotografií podrobené aj analýze pomocou μ -FTIR spektroskopie a energo-disperznej mikroanalýzy EDX. Výsledky týchto analýz je možné zhladiť a diskutovať inde [4].

Koloranty boli analyzované priamo na fotografiách, *t. j.* neaplikovala sa žiadna príprava, či spracovanie vzorky. Použili sme Ramanov mikrospektrofotometer Renishaw inVia Reflex, ktorý je nainštalovaný v laboratóriu Ramanovej spektroskopie na Katedre biofyziky ÚFV PF UPJŠ v Košiciach (Obr. 2). Fotografie sa vložili priamo na stolík

mikroskopu, do vzorkovej oblasti (Obr. 2 – červený rámček) a pozorovali sa v makro (použitie šošoviek, *resp.* lúp) alebo mikro (použitie objektívov) móde. Použitie objektívov s rôznym zväčšením významne zvyšuje priestorové rozlíšenie merania na vzorke, čo nám umožňuje uskutočniť merania priamo na a z konkrétneho, niekoľko mikrometrov veľkého, zrna pigmentu a pod. Aj preto sa mikro merania ukázali ako efektívnejšia voľba. Vzorky sa excitovali pri vlnových dĺžkach 532 nm a 785 nm, pričom použitý výkon lasera sa pohyboval v intervaloch vždy $\leq 0,5\text{-}1$ mW. Dané hodnoty výkonu boli vyberané najmä s ohľadom minimalizovania pravdepodobnosti možného spálenia, a teda deštrukcie vzorky v miestach detekcie vplyvom aplikovaného žiarenia, pričom každé z týchto miest bolo vizuálne (optickým mikroskopom) skontrolované pred a po meraní. Jednotlivé koloranty boli merané na vybraných farebných plochách (Obr. 1). Kvôli zabezpečeniu reprodukovateľnosti bolo uskutočnených 3 – 5 meraní z blízokých, ale rôznych miest na týchto plochách. Vzhľadom na bohaté kolorovanie analyzovaných fotografií a z toho vyplývajúcej žiadanej minimalizácii meracieho času a príslušného možného post-deštruktívneho pôsobenia lasera, boli aj počty uskutočnených meraní priebežne racionálne minimalizované. Spektrá ilustrované v tejto práci predstavujú spektrá priemerné a reprezentačné pre jednotlivé koloranty, *t. j.* spektrá namerané s relatívne najlepším pomerom signál/šum a s minimálnym nežiaducim pozadím. Spektrá neboli nijako upravované, ani spracovávané.



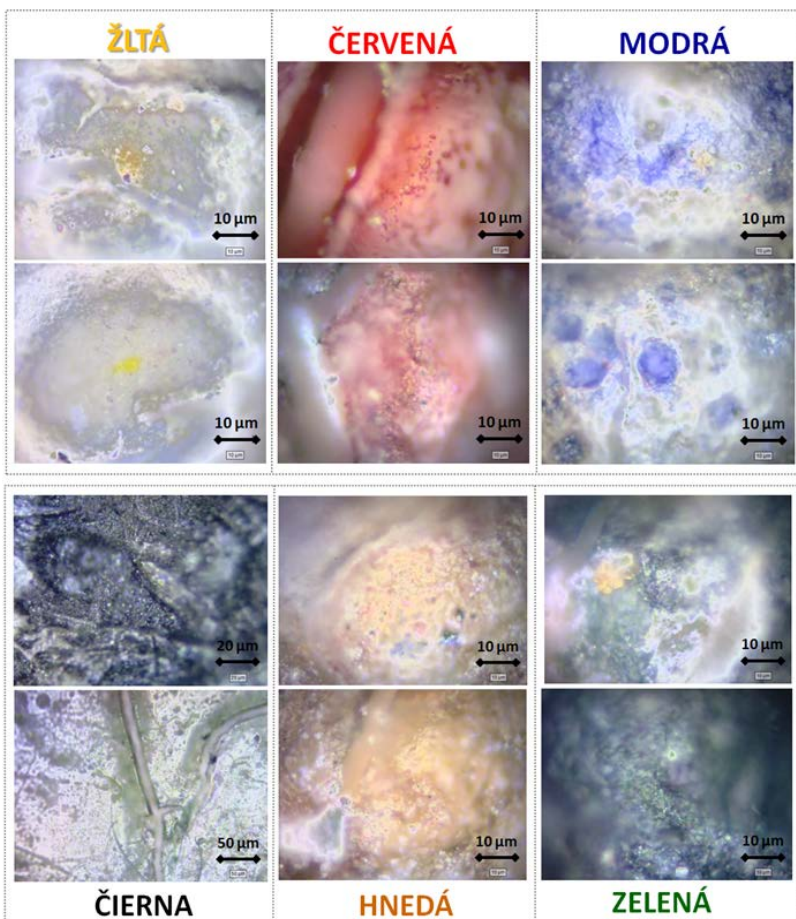
Obr. 1: Kolorované albumínové fotografie fondu Prileský-Ostrolúcky pochádzajúce zo zbierky SNA. Farebné krúžky naznačujú niektoré z vybraných miest uskutočnenej analýzy príslušného kolorantu.



Obr. 2: Fotografia Ramanovho spektrofotometra Renishaw inVia Reflex prepojeného s priamym mikroskopom a inštalovaného na KBF PF UPJŠ v Košiciach. Červený rámček naznačuje vzorkovú oblasť mikroskopu.

3. *In-situ* analýza pigmentov kolorovaných albumínových fotografií

Cieľom práce bolo detekovať a na základe nameraných Ramanových spektier aj identifikovať pigmenty, resp. koloranty použité na kolorovanie fotografií fondu Príleský-Ostrolúcky. Hoci sa jedná len o 6 kusov fotografií, bolo náročné analyzovať všetky fotografie detailne, keďže sú farebne veľmi bohaté. Po prvotnom kontakte s fotografiami a ich vizuálnom zhodnotení, sme uskutočnili aj mikroskopický prieskum našich vzoriek (Obr. 3). Z neho vyplynulo, že pri kolorovaní daných fotografií boli principiálne použité koloranty **žltej, červenej, modrej a čiernej** farby, hoci vizuálne na fotografiách pozorujeme aj plochy zelené, žlté, hnedé, oranžové, bordové a pod. Dá sa predpokladať, na základe skúsenosti z praxe a informácií z bibliografických zdrojov [19, 20], že na kolorovanie bolo použitých len niekoľko základných farieb a ostatné sa získali ich vzájomným miešaním, resp. že farebné odchytky príslušného odtieňa boli spôsobené napr. zmenou lokálneho pH prostredia [21]. Následne sme sa preto zamerali na detekciu a identifikáciu jednotlivých farieb postupne na všetkých fotografiách, pričom Ramanove spektra sme zaznamenávali na vybraných farebných plochách až jednotlivých zrnách pigmentu, rozptýlených na daných plochách (Obr. 1, Obr. 3).



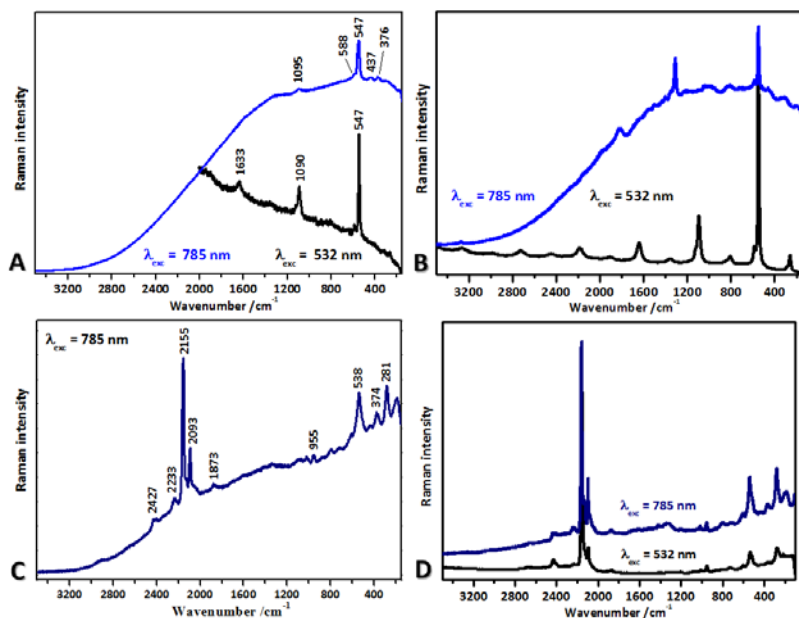
Obr. 3: Mikroskopické fotografie vybraných farebných plôch analyzovaných fotografií.

3.1. Modrá

Prostredníctvom nameraných Ramanových spektier sme zistili, že v analyzovanom súbore kolorovaných fotografií sa vyskytujú dva druhy modrého kolorantu: **ultramarínová modrá** a **pruská modrá**; detekované v niektorých prípadoch súčasne na tej istej fotografii.

Typické Ramanove pásy modrého pigmentu ultramarín (*Lapis Lazuli*, $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$), s vlnočtami 547, 588, 1095 a 1633 cm^{-1} [22, 23], sú jasne viditeľné v Ramanových spektrách, nameraných najmä na stereofotografii zobrazujúcej remeselnú činnosť (Obr. 1B), pri použití oboch

excitácií: 532 nm a 785 nm (Obr. 4A). Prítomnosť ultramarínovej modrej potvrdzuje aj veľmi dobrá zhodnosť týchto spektier s Ramanovými spektrami modrého pigmentu *Lapis Lazuli*, nameraného za rovnakých podmienok na jeho práškovej forme (Obr. 3B). Je zrejmé, že použitie 532 nm excitácie je z hľadiska spektrálneho rozlíšenia a celkovej kvality spektra lepšou voľbou. V každom prípade však nie je možné z nameraných spektier jasne rozlíšiť, či sa jedná o prírodný alebo syntetický materiál. Dalo by sa predpokladať, že ide o syntetický pigment, keďže tento bol dostupný na trhu už od roku 1830 a jeho použitie bolo omnoho lacnejšie ako v prípade tzv. prírodného ultramarínu [24]. Na druhej strane je však nezanedbateľná prítomnosť dvoch spektrálnych pásov, pri 376 a 437 cm^{-1} ; hoci nie veľmi intenzívnych, ale jasne viditeľných v nameraných Ramanových spektrách. Ramanove pásy detekované v okolí 400 cm^{-1} predpokladajú prítomnosť pyritu, minerálu takmer vždy prítomného v prírodnom pigmente *Lapis lazuli* [13].



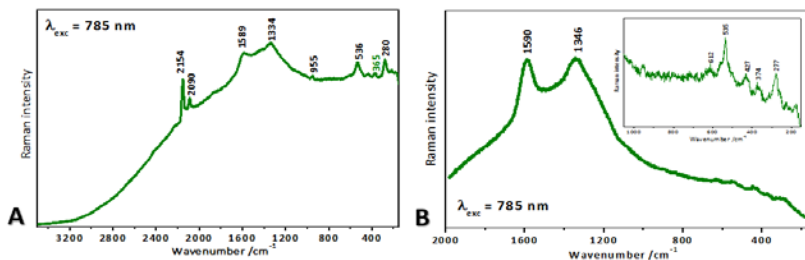
Obr. 4: Ramanove spektrá zaznamenané na modrých plochách analyzovaných fotografií (A a C) a získané meraniami práškových pigmentov ultramarínu (*Lapis Lazuli*) (B) a pruskej modrej (D).

Druhý identifikovaný modrý kolorant, pruská modrá, bol detekovaný na väčšine modrých plôch každej z analyzovaných fotografií. Pruská modrá ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) je pigment, ktorý bol prvýkrát syntetizovaný Diesbachom

v roku 1704 v Berlíne [24]. Komerčne bol dostupný od roku 1727 a je známy tiež pod menami ako parížska modrá a berlínska modrá. Ramanove spektrum tohto pigmentu je spektrálne bohaté a ľahko rozoznateľné, najmä vďaka intenzívnemu pásu prislúchajúcemu valenčnej (*stretching*) vibrácii $C\equiv N$ väzby; tá je v spektre lokalizovaná v oblasti vysokých vlnočtov, konkrétne pri $\sim 2150\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 4C a D). Ďalšie charakteristické Ramanove pásy pruskej modrej, prislúchajúce CN vibračným módom hexakyanoželezitého aniónu, nájdeme pri 2093, 538 a 281 cm^{-1} . Okrem toho sú v spektre modrého kolorantu (Obr. 4C), rovnako ako aj v Ramanovom spektre čistého práškového pigmentu pruskej modrej (Obr. 4D), viditeľné pásy s vlnočtom 2427, 2233, 1873, 955 a 377 cm^{-1} . Prítomnosť pruskej modrej bola na analyzovaných fotografiách potvrdená aj pomocou μ -FTIR analýzy [4]. Pruskú modrú sme namerali na plochách odpovedajúcich aj svetlomodrej (Obr. 1C, F), aj tmavomodrej farbe (Obr. 1B). Detekovali sme ju aj v intenzívne tmavomodrých až modrozelených oblastiach (Obr. 1B), z čoho sa dá usudzovať, že pruská modrá sa používala nielen ako modrý kolorant, ale v kombinácii s neurčeným žltým pigmentom aj ako zelený kolorant. Zaujímavou je otázka, prečo je na jednej fotografii okrem pruskej modrej, ktorá bola použitá na kolorovanie ako modrých plôch, tak aj zelenkavých oblastí, použitý aj ďalší modrý pigment, ultramarínová modrá. Navyše táto detekcia a identifikácia dvoch modrých pigmentov na jednej fotografii sa ukazuje byť skôr výnimkou, ako štandardným postupom kolorovania daného súboru fotografií.

3.2. Zelená

Pri identifikácii zeleného kolorantu sme sa sústredili najmä na analýzu stereofotografie zobrazenej na Obr. 1A, keďže tá je vizuálne bohatá na zelené sfarbenie. Náš predpoklad o použití zeleného kolorantu nie vo forme zeleného chromofóru, ale ako **zmesi modrého a žltého pigmentu**, tieto merania potvrdili. Prítomnosť modrého a žltého pigmentu ako zložiek zmesi zeleného kolorantu je možné tiež pozorovať aj pod optickým mikroskopom ako existenciu jednotlivých pigmentových zŕn rozptýlených na príslušných farebných plochách (Obr. 3).



Obr. 5: Reprezenačné Ramanove spektrá zeleného kolorantu namerané na zelených plochách analyzovaných fotografií: Obr. 1.A (A) a Obr. 1D (B).

V Ramanovom spektre zeleného kolorantu (Obr. 5A) sú jasne viditeľné charakteristické pásy pruskej modrej (Obr. 3D) [3, 25-27]. V spektre tiež identifikujeme intenzitne slabý Ramanov pík s vlnočtom 365 cm^{-1} (Obr. 5A), ktorý je charakteristický pre chrómovú žltú, (PbCrO_4) [24, 28], t. j. žltý pigment s dobrou krycou a farbiacou schopnosťou, a teda často prítomný v umeleckých objektoch len v nepatrných množstvách. Pruská modrá a chrómová žltá sú základné zložky zeleného pigmentu, *chrómová zelená* [20]. Tento zelený pigment bol štandardne a často používaný na maľovanie a farbenie počas celého 19. storočia, a tak je možné vysloviť predpoklad o jeho použití aj na kolorovanie zelených plôch analyzovaných albumínových fotografií. Berúc však do úvahy detailnejšie Ramanove spektrum žltého pigmentu je zrejmé, že v nami nameraných spektrách zeleného kolorantu nepozorujeme žiadne pásy pri $\sim 840\text{ cm}^{-1}$, ktorý je inak najintenzívnejším pásom Ramanovho spektra chrómovej žltej [29]. Hoci je chrómová žltá v čistej forme pomerne stály a odolný pigment, často bolo pozorované aj jej (s)tmavnutie a hneďnutie vplyvom svetla a svetelného starnutia. Štúdie zamerané na degradáciu tohto žltého pigmentu však nepotvrdili žiadne výrazné zmeny v Ramanovom spektre ožiareného, *resp.* zostarnutého pigmentu, vzhľadom na spektrum čistého pigmentu [29, 30]. Preto náš predpoklad o použití chrómovej zelenej ako zeleného kolorantu nemôže byť len na základe Ramanových spektier s istotou potvrdený. Podobne, μ -FTIR analýza uskutočnená na zelených plochách študovaných fotografií potvrdila len prítomnosť pruskej modrej, bez akejkoľvek bližšej špecifikácie žltého pigmentu [4].

V Ramanovom spektre zeleného kolorantu sa okrem už vyššie diskutovaných pásov nachádzajú aj dva široké pásy s vlnočtami 1334 a 1589 cm^{-1} (Obr. 5A). Tieto sú ešte intenzívnejšie (Obr. 5B), ak spektrum meriame na tmavších zelených plochách, ako je napr. oblasť stromov na Obr. 1D. Spektrálny profil daných pásov a ich vlnočty sú charakteristické pre uhlík, *resp.* uhlíkový materiál [31], z čoho usudzujeme, že na získanie tmavšieho odtieňa zelenej farby bol použitý čierny pigment na uhlíkovej báze.

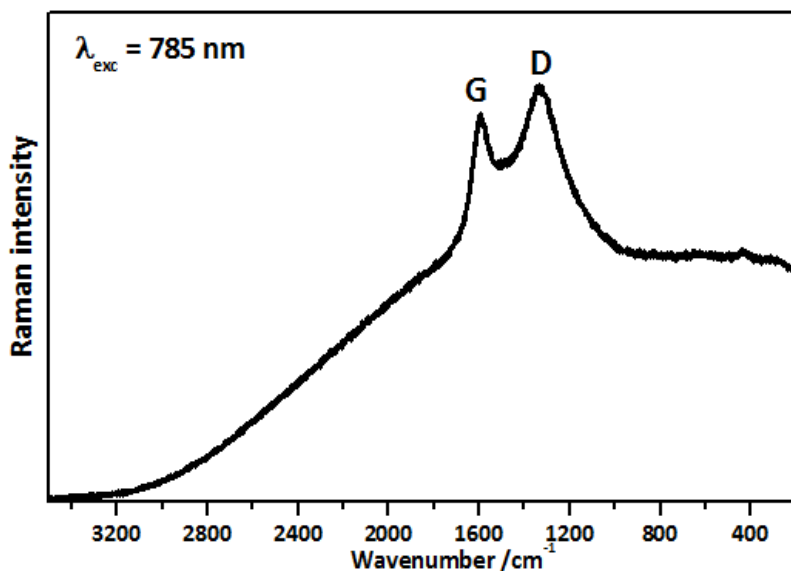
3.3. Žltá

Ako už bolo vyššie spomenuté, na základe výsledkov z Ramanovej spektroskopie a rovnako ani z μ -FTIR analýzy, nebolo možné doposiaľ identifikovať, aký žltý pigment sa použil na kolorovanie študovaných albumínových fotografií. Skutočnosť ešte sťažuje fakt, že plochy intenzívnej žltej na fotografiách vlastne vôbec nepozorujeme. Z mikroskopického prieskumu vyplynulo, že žltý pigment sa na fotografiách nachádza len v nepatrnom množstve, rozptýlený ako pigmentové zrná, či zhluky na príslušných plochách. Navyše, Ramanove spektrá získané z týchto miest sú väčšinou poznačené silným fluorescenčným pozadím (dáta nie sú zobrazené). Preto usudzujeme,

že žltý pigment bol na kolorovanie daných fotografií použitý len v malej miere, pravdepodobne len ako jedna zo zložiek pri získavaní (miešaní) iného kolorantu. Na získanie svetlého, resp. svetložltého pozadia plôch sa využívala skôr prirodzená farba albumínového papiera, ktorá vplyvom času a okolitých podmienok mohla degradovať a nadobudnúť tak tmavší, resp. sýtejší odtieň svetložltej farby [5].

3.4. Čierna

Už pri analýze zeleného kolorantu sme identifikovali prítomnosť **čierneho pigmentu na uhlikovej báze** (Obr. 5). V rámci rôznych čiernych pigmentov sú práve tieto, čierne pigmenty na uhlikovej báze (napr., grafit, lampová čerň, slonovinová kostná čerň, bister, atď.), veľmi rôznorodou skupinou. Ich identifikácia a špecifická detekcia v objektoch kultúrneho dedičstva je ešte stále veľkou výzvou. Ramanova spektroskopia je ideálnou nedeštruktívnou technikou na charakterizáciu rôznych uhľíkových materiálov, pretože je citlivá na typ uhľíkových väzieb. Umožňuje tak študovať aj vysoko neusporiadané systémy, akými čierne pigmenty na báze uhlíka sú.

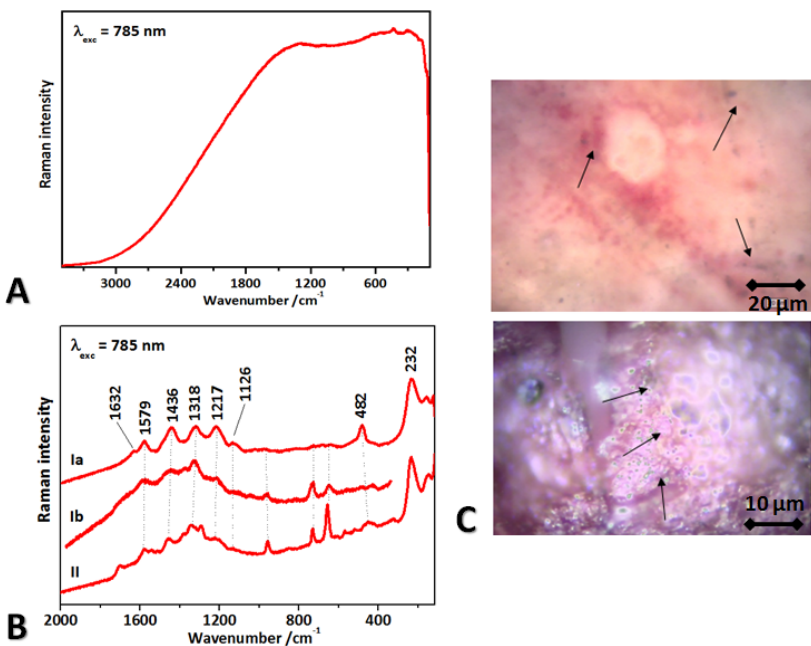


Obr. 6: Ramanove spektrum čierneho kolorantu namerané na písmene „B“ (pravý horný roh) nachádzajúceho sa na analyzovanej kolorovanej albumínovej fotografii: Obr. 1B.

Ramanove spektrum uhlíkových materiálov je charakterizované najmä 2 širokými pásmi s vlnočtami okolo 1350 a 1580 cm^{-1} , tzv. pásmi D (*disorder*) a G (*graphite*) (Obr. 6) [32, 33]. Je zrejmé, že Ramanove spektrá rôznych čiernych pigmentov na uhlíkovej báze sú si navzájom veľmi podobné. Predsa len, prostredníctvom spektrálnych parametrov pásov uhlíka, ako je ich pozícia, relatívna intenzita, polšírka (*fwhm*) a pod., je možné identifikovať o aký typ čierneho pigmentu ide [31]. Na základe predbežných analýz uhlíkových pásov viditeľných v Ramanových spektrách nameraných na študovaných albumínových fotografiách sme dospeli k záveru, že na kolorovanie čiernych plôch a tmavých odtieňov jednotlivých farieb bol použitý čierny pigment **lampová čerň** alebo **slonovinová kostná čerň**. Pre bližšiu špecifikáciu a potvrdenie použitia konkrétneho (jedného) čierneho pigmentu je potrebné v našom prípade zozbierať ešte väčšie množstvo Ramanových spektier, kvôli dostatočnej reprodukovateľnosti a štatistickej výpovednej hodnote; a porovnať ich s dátami získanými pre čisté pigmenty za rovnakých experimentálnych podmienok.

3.5. Červená

Pri identifikácii červených kolorantov sme ako v jedinom prípade okrem Ramanovej spektroskopie použili aj povrchovo-zosilnenú Ramanovu spektroskopiu (SERS). K danému rozhodnutiu sme pristúpili po tom, čo všetky Ramanove spektrá namerané na červených plochách boli poznačené značne silnou fluorescenciou, dokonca aj pri excitácii v blízkej infračervenej oblasti (Obr. 7A). Na základe nameranej fluorescencie a výraznej červenej farby sme usúdili, že na kolorovanie červenou farbou sa pravdepodobne použil nejaký *organický kolorant*. Z bibliografických zdrojov sú známe konkrétne štúdie, keď červené organické pigmenty a farbivá, inak nedetekovateľné Ramanovou spektroskopiou, boli pomocou *in-situ* SERS detekcie úspešne identifikované aj priamo na umeleckých artefaktoch [34-36]. Preto sme sa aj my v tomto konkrétnom prípade rozhodli pre SERS merania. SERS je špeciálna technika Ramanovej spektroskopie založená na použití drsných, *resp.* nepravidelných kovových nanočastíc. Táto technika umožňuje prekonať problémy so silným fluorescenčným pozadím a súčasne výrazne zosilňuje inak slabý Ramanov signál.



Obr. 7: Ramanove spektrum (A) a SERS spektrá (B) červeného kolorantu nameraného priamo na analyzovanej fotografii (Obr. 1B (Ia), Obr. 1D (Ib)) a vo vodnom roztoku (II). Mikroskopická fotografia plochy s červeným kolorantom v miestach aplikácie koloidu (C). Šípky naznačujú prítomnosť/lokalizáciu strieborných nanočastíc.

Strieborný koloid pripravený chemickou redukciou [37] sme kvapli vo veľmi malom množstve (niekoľko μL) na vopred stanovené miesto, pričom pri výbere miesta sme sa riadili podmienkou minimalizácie zásahu do študovanej fotografie. V mieste a počas aplikácie a penetrácie koloidu na/do oblasti červeného kolorantu sme pozorovali rozpúšťanie kolorantu vo vodnom roztoku koloidu, ako aj lokálnu zmenu farby z červenej na tmavočervenú až fialovú. Predpokladáme, že aplikovaním roztoku koloidu mohlo dôjsť k zmene lokálneho pH, čo následne môže viesť k deprotonizácii molekuly pigmentu. Zároveň, na základe týchto pozorovaní predpokladáme, že použité pigmenty sú aplikované len povrchovo, bez ich dodatočnej fixácie, či ochranného prekrytia. Je zrejmé, že SERS technika je v tomto prípade *mikrodeštruktívnou* technikou, ktorá nám však umožňuje získať špecifické vibračné spektrum červeného kolorantu priamo na fotografii (Obr. 7B). Spektrálny profil nameraných spektier nám dovoľuje predpokladať, že ako červený kolorant bol použitý niektorý z antrachinónových pigmentov [38-42]. Detailnejšou konfrontáciou nameraných spektier s už publikovanými

SERS spektrami vybraných antrachinónov usudzujeme, že na skúmaných vzorkách je prítomná **karmínová červená** (*košenila*). Literatúra uvádza charakteristické pásy pre kyselinu karmínovú pri vlnočtoch 1635, 1579, 1448, 1324, 1222, 1069 a 449 cm^{-1} [40, 41]. Navyše, namerané SERS spektrá sú v dobrej zhode s referenčným SERS spektrom karmínovej červenej nameranom na strieborných NPs rozptýlených vo vodnom roztoku (Obr. 7B, II). Pozorované rozdiely môžu byť prisúdené skutočnosti, že získané SERS spektrá neboli namerané za úplne rovnakých experimentálnych podmienok. Navyše, forma pigmentu detekovaného na rôznych miestach na fotografii môže byť rôzna v závislosti od podmienok jej lokálneho prostredia (napr., pH), ako aj od možných interakcií s inými zložkami študovaného systému.

4. Modelové systémy albumínová fotografia-kolorant a ich starnutie

Na základe Ramanových a SERS meraní na skúmaných vzorkách sa nám podarilo identifikovať niektoré z pigmentov, ktoré boli s veľkou pravdepodobnosťou použité na kolorovanie skúmaných albumínových fotografií fondu Príleský-Ostrolúcky: pruská modrá, ultramarínová modrá, karmínová červená a lampová čerň / slonovinová kostná čerň. Keďže vrstvy kolorantu sú na fotografiách veľmi tenké, použitie μ -FTIR spektroskopie bolo vo všeobecnosti dosť problematické. Naopak, v prípade žltého pigmentu sa nepodarilo úspešne aplikovať ani Ramanovu spektroskopiu, a preto sa pristúpilo k použitiu skenovacej elektrónovej mikroskopie s rtg mikroanalýzou SEM/EDS. Táto technika si však vyžadovala extrakciu vzorky. Výsledkom analýzy bolo kompletné prvkové zloženie žltého kolorantu, z ktorého sa vyvodil záver o možnom použití hlinky, *t. j.* žltého okru [4]. Jedným z cieľov tejto práce bolo prispieť ku komplexnému štúdiu stavu albumínových a kolorovaných albumínových fotografií nachádzajúcich sa v SNA, ich možných degradácií a podmienok vedúcich k týmto degradáciám, a tak k determinácii postupov a podmienok (prostredia a prevádzaných experimentov), ktoré by nespôsobovali ich ďalšie poškodenie, *resp.* umožnili by zlepšiť vzhľad a predĺžiť životnosť týchto jedinečných objektov. Aj preto sa pristúpilo k tvorbe a systematickému štúdiu modelových systémov. Navyše, optimalizácia SERS analýzy na modelových systémoch, ako aj štúdium vplyvu rôznych faktorov prostredia na detekciu kolorantov na týchto modelových systémoch prostredníctvom SERS techniky má vysoký potenciál aj z hľadiska úspešnej detekcie, či finálnej konfirmácie zatiaľ neidentifikovaných a/alebo s istotou nepotvrdených pigmentov. Pripravili sa modelové systémy kolorantov, ako aj modelové systémy typu albumínová fotografia-kolorant. Navyše, modelové vzorky, nekolorované aj kolorované nalepené na tvrdom podklade, boli podrobené urýchlenému vlhkému a svetelnému starnutiu s cieľom modelovať starnutie (prihliadajúc na normu ISO 1097) samotnej fotografie a kolorovacej vrstvy. Cieľom bolo sledovať vplyv daných faktorov na farebnú stabilitu vybraných kolorantov

(pruská modrá, karmínová červená a burgundský žltý oker) samostatne i v kombinácii s fotografickou podložkou rôznej optickej hustoty. Výsledky štúdia možného poškodenia albumínovej vrstvy a degradačných zmien obrazovej vrstvy v dôsledku pôsobenia zvýšenej teploty a vlhkosti najmä prostredníctvom FTIR a UV-Vis spektroskopie sú zosumarizované a prediskutované inde [4]. Komplexné Ramanove štúdium týchto modelových systémov, ako aj degradačných procesov v nich umelo navodených ešte stále prebieha a bude zosumarizované v blízkej budúcnosti. V každom prípade sa však už teraz ukazuje, že Ramanova (a najmä SERS) spektroskopie nie je len komplementárnou technikou k infračervenej spektroskopii, ale aj citlivou analytickou technikou umožňujúcou detekovať a sledovať zmeny inak neviditeľné. Významným je dané štúdium aj z hľadiska existencie/evidencie doteraz len ojedinelých prípadov Ramanových štúdií fotografického materiálu.

5. Záver

Prostredníctvom Ramanovej a SERS spektroskopie sme detekovali a identifikovali priamo na 6 vzácných kolorovaných albumínových fotografiách fondu Príleský-Ostrolúcky, pochádzajúcich zo zbierky SNA, prítomnosť niektorých pigmentov: pruská modrá, ultramarínová modrá, karmínová červená a lampová čerň/slonovinová kostná čerň. Ramanova a SERS spektroskopie tak predstavujú aj v oblasti štúdia fotografických materiálov významnú potenciálnu, neinvazívnu, *resp.* mikrodeštruktívnu analytickú techniku, charakterizovanú vysokou citlivosťou a špecifickosťou. Dosiiahnuté výsledky sú základom pre ďalšie (práve prebiehajúce) štúdium modelových systémov kolorovaných albumínových fotografií a optimalizácie *in-situ* Ramanovej/SERS detekcie pigmentov na modelových systémoch kolorovaných albumínových fotografií, ako aj na samotných fotografiách. Predkladaná práca je aj veľkým prínosom z hľadiska vzájomnej spolupráce odborníkov z kultúrnych a zbierkotvorných inštitúcií a akademickými a vedeckými pracovníkmi.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená z grantu APVV-0242-11 a 7. RP EÚ CELIM 316310.

6. Literatúra

1. Coe, B. *The Birth of Photography - The story of the formative years 1800-1900*; Octopus Publishing Group PLC: London, 1989.
2. Marucci, G.; Monno, A.; van der Werf, I. D. Non invasive micro-Raman spectroscopy for investigation of historical silver salt gelatin photographs *Microchemical Journal* 2014, 117, 220-224.
3. Hoppe, J. L., University of Delaware, 2010.
4. Habalová, B., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Bratislava, 2015.

5. Reilly, J. M.; Severson, D. G.; McCabe, C. Image Deterioration in Albumen Photographic Prints *Science & Technology in the Service of Conservation* 1982, 61-64.
6. Gennadios, A.; Weller, C. L.; Hanna, M. A.; Froning, G. W. Mechanical and Barrier Properties of Egg Albumen Films *Journal of Food Science* 1996, 61, 585-589.
7. Jančovičová, V.; Ciglianská, M.; Havlíňová, B.; Krížanová, J.; Machatová, Z., Bratislava 2013; Slovenské národné múzeum; 77-83.
8. Nesměrák, K.; Němcová, I. Dating of Historical Manuscripts Using Spectrometric Methods: A Mini-Review *Analytical Letters* 2012, 45, 330-344.
9. Cattaneo, B.; Chelazzi, D.; Giorgi, R.; Serena, T.; Merlo, C.; Baglioni, P. Physico-chemical characterization and conservation issues of photographs dated between 1890 and 1910 *Journal of Cultural Heritage* 2008, 9, 277-284.
10. Winters, J.; FitzHugh, E. W. *Artists` Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*; Oxford University Press: Oxford, 2007.
11. van der Weerd, J.; Smith, G. D.; Firth, S.; Clark, R. J. H. Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy *Journal of Archaeological Science* 2004, 31, 1429-1437.
12. Arrizabalaga, I.; Gómez-Laserna, O.; Aramendia, J.; Arana, G.; Madariaga, J. M. Determination of the pigments present in a wallpaper of the middle nineteenth century: The combination of mid-diffuse reflectance and far infrared spectroscopies *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 124, 308-314.
13. Bicchieri, M.; Nardone, M.; Russo, P. A.; Sodo, A.; Corsi, M.; Cristoforetti, G.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2001, 56, 915-922.
14. Desnica, V.; Furic, K.; Hochleitner, B.; Mantler, M. A comparative analysis of five chrome green pigments based on different spectroscopic techniques *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2003, 58, 681-687.
15. Rosi, F.; Miliani, C.; Borgia, I.; Brunetti, B.; Sgamellotti, A. Identification of nineteenth century blue and green pigments by in situ x-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy *Journal of Raman Spectroscopy* 2004, 35, 610-615.
16. Vandenabeele, P.; Edwards, H. G. M.; Moens, L. A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology *Chemical Reviews* 2007, 107, 675-686.
17. Bellot-Gurlet, L.; Pagès-Camagna, S.; Coupry, C. Raman spectroscopy in art and archaeology *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, 37, 962-965.
18. Vila, A.; Centeno, S. A. FTIR, Raman and XRF identification of the image materials in turn of the 20th century pigment-based photographs *Microchemical Journal* 2013, 106, 255-262.
19. Vandenabeele, P.; Edwards, H. G. In *Analytical archaeometry: selected topics*; Edwards, H. G., Vandenabeele, P., Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2012, pp 345-360.
20. Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments: A Dictionary of Historical Pigments*; Elsevier Science, 2004.
21. Mortensen, A. Carotenoids and other pigments as natural colorants *Pure Appl. Chem.* 2006, 78, 1477-1491.

22. Osticioli, I.; Mendes, N. F. C.; Nevin, A.; Gil, F. P. S. C.; Becucci, M.; Castellucci, E. Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2009, *73*, 525-531.
23. Clark, R. J. H.; Franks, M. L. The resonance Raman spectrum of ultramarine blue *Chemical Physics Letters* 1975, *34*, 69-72.
24. Vandenabeele, P.; De Paepe, P.; Moens, L. Study of the 19th century porcelain cards with direct Raman analysis *Journal of Raman Spectroscopy* 2008, *39*, 1099-1103.
25. Franquelo, M. L.; Duran, A.; Herrera, L. K.; Jimenez de Haro, M. C.; Perez-Rodriguez, J. L. Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage *Journal of Molecular Structure* 2009, *924-926*, 404-412.
26. Bell, I. M.; Clark, R. J. H.; Gibbs, P. J. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- »1850 AD) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 1997, *53*, 2159-2179.
27. Castro, K.; Pérez-Alonso, M.; Rodríguez-Laso, M. D.; Fernández, L. A.; Madariaga, J. M. On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database) *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005, *382*, 248-258.
28. Vandenabeele, P.; Tate, J.; Moens, L. Non-destructive analysis of museum objects by fibre-optic Raman spectroscopy *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, *387*, 813-819.
29. Gaspard, S.; Oujja, M.; Moreno, P.; Méndez, C.; García, A.; Domingo, C.; Castillejo, M. Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints *Applied Surface Science* 2008, *255*, 2675-2681.
30. Monico, L.; Janssens, K.; Miliani, C.; Brunetti, B. G.; Vagnini, M.; Vanmeert, F.; Falkenberg, G.; Abakumov, A.; Lu, Y.; Tian, H.; Verbeeck, J.; Radepon, M.; Cotte, M.; Hendriks, E.; Geldof, M.; van der Loeff, L.; Salvant, J.; Menu, M. Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Spectromicroscopic Methods. 3. Synthesis, Characterization, and Detection of Different Crystal Forms of the Chrome Yellow Pigment *Analytical Chemistry* 2013, *85*, 851-859.
31. Tomasini, E. P.; Halac, E. B.; Reinoso, M.; Di Liscia, E. J.; Maier, M. S. Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments *Journal of Raman Spectroscopy* 2012, *43*, 1671-1675.
32. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon *Physical Review B* 2000, *61*, 14095-14107.
33. Jawhari, T.; Roid, A.; Casado, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials *Carbon* 1995, *33*, 1561-1565.
34. Jurasekova, Z.; del Puerto, E.; Bruno, G.; García-Ramos, J. V.; Sanchez-Cortes, S.; Domingo, C. Extractionless non-hydrolysis surface-enhanced Raman spectroscopic detection of historical mordant dyes on textile fibers *Journal of Raman Spectroscopy* 2010, *41*, 1165-1171.
35. Chen, K.; Leona, M.; Vo-Dinh, K.-C.; Yan, F.; Wabuyele, M. B.; Vo-Dinh, T. Application of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for the identification of anthraquinone dyes used in works of art *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, *37*, 520-527.

36. Chen, K.; Vo-Dinh, K.-C.; Yan, F.; Wabuyele, M. B.; Vo-Dinh, T. Direct identification of alizarin and lac dye on painting fragments using surface-enhanced Raman scattering *Analytica Chimica Acta* 2006, *569*, 234-237.
37. Jurasekova, Z., UNED, Madrid, 2009.
38. Leona, M.; Stenger, J.; Ferloni, E. Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, *37*, 981-992.
39. Cañamares, M. V.; Garcia-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S. Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles *Journal of Raman Spectroscopy* 2004, *35*, 921-927.
40. Cañamares, M. V.; Garcia-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S. Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid *Vibrational Spectroscopy* 2006, *40*, 161-167.
41. Pozzi, F.; Lombardi, J. R.; Leona, M. Winsor & Newton original handbooks: a surface-enhanced Raman scattering (SERS) and Raman spectral database of dyes from modern watercolor pigments *Heritage Science* 2013, *1*, 1-8.
42. Whitney, A. V.; Van Duyne, R. P.; Casadio, F. An innovative surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) method for the identification of six historical red lakes and dyestuffs *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, *37*, 993-1002.

Ošetrovanie albumínových a kolorovaných albumínových fotografií

Božena Habalová, Alena Maková

Slovenský národný archív, Drotárska cesta 42, P.O.BOX 115, 840 05
Bratislava 45, bozena.habalova@minv.sk

Abstrakt: Príspevok uvádza výsledky štúdie zameranej na možnosti ošetrovania albumínových fotografií pomocou butanolu a 0,5 % etanolového roztoku tetrahydridoboritanu sodného. Ukázalo sa, že okrem použitia albumínu nedochádza k výraznému poškodeniu modelových vzoriek po ošetrovaní danými metódami. Uvedené a diskutované sú zmeny optických vlastností po ošetrovaní danými metódami a po vlhkom starnutí počas 576 hodín.

Kľúčové slová: albumín, fotografia, kolorant, degradácia, žltnutie, dezinfekcia

Abstract: The results of a study aimed at treatment options of albumen photographs by using butanol vapors and 0,5 % ethanol solution of sodium borohydride are summarized in this paper. It has been shown that there is no significant damage in model samples after using these treatment methods. Changes in optical properties after treatment and artificial ageing in humid conditions during 576 hours are mentioned and discussed.

Key words: albumen, photography, colorant, degradation, yellowing

1. Úvod

Albumínový proces vynášiel Louise Blanquart-Evrard v roku 1850. Stal sa najpoužívanejším fotografickým procesom na výrobu pozitívov približne do roku 1890.

Albumín sa vyrábal z vaječných bielkov, ku ktorým sa pridal chlorid sodný alebo amónny. Bielka sa potom vyšľahala na tuhú penu a nechala sa odstáť do druhého dňa. Z tuhej peny sa opäť stala tekutina, ktorú bolo treba pred použitím ešte prefiltrovať cez mušelin, aby sa odstránili prípadné nečistoty. Pred použitím nechávali výrobcovia albumín aj niekoľko týždňov fermentovať, aby sa odstránila glukóza, prirodzene sa vyskytujúca v bielku.

Albumín sa nalial do vhodnej nádoby a na povrch sa opatrne položil hárok tenkého papiera, ktorý na hladine ležal zhruba po dobu jednej minúty. Papier sa následne vytiahol a nechal odkvapkať. Hárok papiera zbavený prebytočného albumínu sa zavesil za roh aby uschol.

Najjednoduchší spôsob ako zabezpečiť koaguláciu bielkov bolo ich prežehlenie pomocou nízkej teploty.

Papier s vrstvou albumínu sa pred expozíciu nechal plávať albumínovou stranou v 10 % roztoku dusičnanu strieborného po dobu 2 – 3 minút. Albumín sa po senzibilizácii dusičnanom strieborným stáva vo vode nerozpustným [1].

Scitlivý papier sa následne exponoval na slnku niekoľko minút alebo hodín, v závislosti od počasia. Obraz vznikol fotolytickou redukciou striebra na povrchu AgCl kryštálov, zakotvených v povrchovej vrstve albumínu. Hotová fotografia sa ďalej vyprala vo vode, ustálila v 15 % roztoku tiosíranu sodného a ešte raz vyprala.

Albumínové fotografie sa ručne kolorovali (Obr. 1) a to najmä portréty a krajinky, no môžeme sa stretnúť aj s obrázkami, zobrazujúcimi námety z rozprávok, prípadne humorné scényky.

Pri kolorovaní sa využívali pigmenty najčastejšie zmiešané s arabskou gumou alebo šelakom, organické farbivá, olejové, anilínové a akvarelové farby, prípadne pastely a farebné ceruzky. Približne v roku 1900 sa na trhu objavili sety na kolorovanie, určené tak pre profesionálnych fotografov ako aj pre amatérov. Medzi prvé komerčne vyrábané sety vo svete patrili napríklad Morton's Photo-Oil Paints, Brady Photo Colors, Roehig's Transparent Oil Photo-Colors alebo Marshall's Oil photo colors.



Obr. 1: Kolorovaná fotografia (zdroj: SNA).

2. Poškodenie albumínových fotografií

Odhaduje sa, že albumínové fotografie predstavujú 80 % z celkového objemu fotografií vyrobených v 19. storočí, pričom tieto fotografie trpia rôznym poškodením, ktoré vzniká ako dôsledok výrobného procesu, nedokonalého spracovania alebo nevhodného uloženia.

Predpokladá sa, že narušenie sekundárnej a terciálnej štruktúry bielkovín pri šľahaní bielkov sprístupňuje sulfhydrylové (tiolové) skupiny [2], ktoré môžu v priebehu spracovania fotografií reagovať so striebornými iónmi, za vzniku organokovových zlúčenín. Zdá sa že, striebro je schopné reagovať okrem sulfhydrylových skupín polyméru aj s atómami kyslíka, dusíka, či inými elektrónovo bohatými bočnými skupinami ovotransferínu. Organokovové zlúčeniny sa v priebehu času rozkladajú a spôsobujú *poruchy obrazu* v miestach s nízkou optickou hustotou. K urýchleniu reakcií dochádza pôsobením svetla a zvýšenej relatívnej vlhkosti.

Fermentácia – proces spojený s prípravou albumínu, vystavuje proteíny vaječného bielka pôsobeniu mikroorganizmov, pričom dochádza k redukcii obsahu glukózy, ktorá sa spája s určitými zmenami farby a rozpustnosti vaječných bielkov [3]. Reakcia karbonylovej skupiny glukózy s aminoskupinou vedie k vzniku konjugovaných dvojitých väzieb, ktoré spôsobujú *žltnutie až hnednutie* albumínu. Tento proces sa nazýva glykozylácia a popisuje ju Maillardova reakcia [3]. Znižovanie obsahu glukózy v priebehu výroby albumínu pomocou fermentácie by teda malo viesť k redukcii žltnutia albumínových fotografií. Okrem reakcií s cukrom a kovmi proteíny reagujú aj na svetlo, čo rovnako vedie k farebným zmenám albumínovej vrstvy.

Zvýšená teplota, zmeny pH a relatívnej vlhkosti tieto degradačné procesy urýchľujú. Bolo dokázané, že zvyšovanie vlhkosti nad 50 % významne ovplyvňuje žltnutie albumínu a stratu detailov v oblasti svetlých tónov [3, 4].

Absorpcia ultrafialového žiarenia môže u bielkovín rovnako spôsobovať viacero degradačných procesov. Fotochemické zmeny zahŕňajú štiepenie vodíkových a disulfidových mostíkov, odštepovanie bočných skupín z peptidového reťazca, či sieťovanie albumínu.

Súčasne prebiehajú ďalšie reakcie, ako oxidácia tiolových skupín vzduchom, či peroxidmi a formácia dvojitých väzieb, ktorá vedie k sieťovaniu polyméru [3, 4].

Typickým poškodením albumínových fotografií je *praskanie* albumínovej vrstvy. Albumín sa v dôsledku vysychania a degradačných chemických zmien, uvedených vyššie, stáva krehkým a náchylným na praskanie. K praskaniu môže dochádzať aj pri nevhodnej manipulácii, napr. pri vystieraní zrolovanej fotografie (paralelne praskliny) alebo v dôsledku pnutia, ktoré vzniká, keď je fotografia spojená s veľmi tuhou podložkou [3].

3. Metódy čistenia pomocou vodných procesov

Snaha prinavrátiť albumínovým fotografiám pôvodný vzhľad a odstrániť zažltnutie albumínovej vrstvy vedie niekedy k využívaniu vodných procesov.

Albumín, podobne ako želatína, rýchlo reaguje na zmeny vlhkosti zmršťovaním alebo napučívaním. Už pri náraste vlhkosti vzduchu o 20 % (hodnota okolo 50 % RV) môže napučívanie spôsobiť na prasklinami (krakelkami) narušenej vrstve zväčšovanie veľkosti ako aj vznik nových prasklín.

Timothy Vitale a Paul Messier vo svojej práci [3] podrobne popísali zmeny, ku ktorým dochádza v albumínových fotografiách po kúpeli v destilovanej vode:

- zmena a pokles lesku albumínovej vrstvy,
- rozširovanie existujúcich krakelkov,
- zvýšenie počtu krakelkov,
- vodné ošetrovanie zvyšuje svetlosť, začervenanie a zažltnutie fotografie,
- celkové vodné ošetrovanie nemá vplyv na zafarbenie fotografie,
- nedochádza k redukcii zažltnutia vo svetlách.

4. Dezinfekcia a sterilizácia albumínových fotografií

V archívnej praxi sa často stretávame s mikrobiologickou kontamináciou uložených materiálov. Materiály ako papier, koža, želatína či albumín sú výbornou živnou pôdou pre rôzne druhy plesní a baktérií.

V súčasnosti sa na dezinfekciu kontaminovaného materiálu používajú prevažne chemické metódy ošetrovania, ako pary butanolu (prípadne etanolu) alebo veľmi účinná etylénoxidová sterilizácia. Etylénoxidová sterilizácia však má karcinogénne, mutagénne účinky a predstavuje riziko vzniku leukémie, či mozgových nádorových ochorení [3]. V poslednom období sa objavujú aj pokusy s použitím rôznych prírodných silíc (éterických olejov) [3] či komerčných chemických zmesí. Gama žiarenie, ďalšia metóda využívaná na dekontamináciu organických materiálov, môže indukovať degradáciu podložky a predstavuje potenciálne zdravotné riziko. Rovnako sa stretávame s pokusmi dezinfekcie pomocou plazmy.

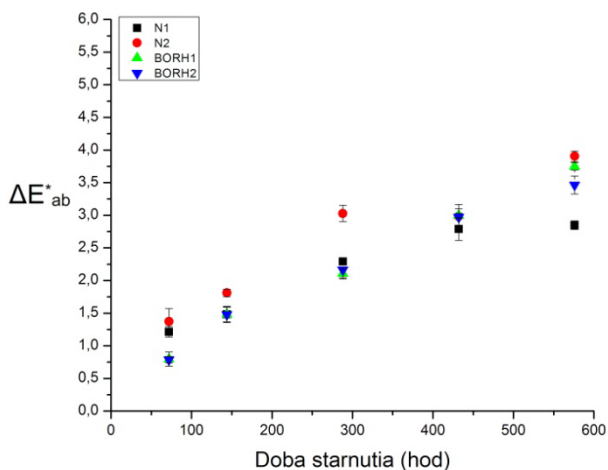
5. Prieskum možností ošetrovania albumínových a kolorovaných albumínových fotografií

V experimente boli testované spôsoby ošetrovania fotografií zamerané na redukcii zažltnutia albumínu pomocou *tetrahydridoboritanu sodného*, možnosti dezinfekcie kontaminovaných fotografií použitím pár *butanolu* a vplyvu týchto metód na vlastnosti albumínovej fotografie ako aj kolorovanej albumínovej fotografie.

6. Použitie tetrahydridoboritanu sodného ako bieliaceho činidla albumínových fotografií

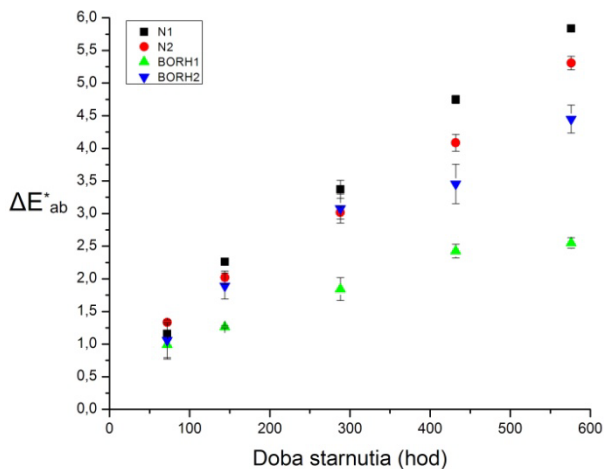
Tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4) sa využíva ako bieliace činidlo pri bielení papiera alebo buničiny. Redukcia konjugovaných aldehydov a ketónov tetrahydridoboritanom sodným vedie vo všeobecnosti k tvorbe nasýtených alkoholov [3].

Pri porovnaní výsledkov zmeny celkovej farbovej diferencie pre vzorky albumínovej fotografie a vzorky albumínovej fotografie ošetrenej 0,5 % etanolovým roztokom tetrahydridoboritanu sodného, môžeme pozorovať podobné správanie sa vzoriek s minimálnou optickou hustotou (Obr. 2). Narastanie farbovej súradnice b^* pre vzorky ošetrené aj neošetrené vypovedá o žltnutí vzoriek.

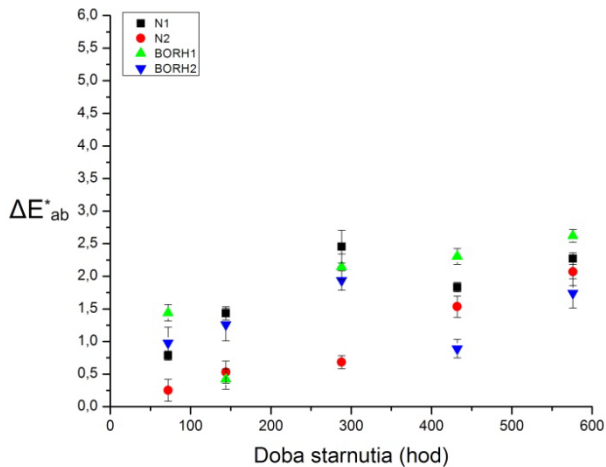


Obr. 2: Porovnanie zmeny celkovej farbovej diferencie pre vzorky základného fotografického obrazu s minimálnou optickou hustotou, neošetrené (N1, N2) a vzorky ošetrenej 0,5 % etanolovým roztokom tetrahydridoboritanu sodného (BORH1, BORH2), v priebehu vlhkého starnutia.

Vo všeobecnosti sa zmeny ΔE^*_{ab} v priebehu starnutia prejavili najmä pri stredných hodnotách optických hustoty, čo potvrdzujú aj výsledky experimentu (Obr. 3). Nárast farbových súradníc L^* , a^* , b^* vypovedá o blednutí a žltnutí vzoriek. Vzorky ošetrenej etanolovým roztokom tetrahydridoboritanu vykazujú o niečo menší nárast celkovej farbovej diferencie ako vzorky neošetrené. Je možné, že po ošetrení sa prejavila redukčná schopnosť tetrahydridoboritanu, kde pohyblivé strieborné ióny Ag^+ mohli byť redukované na nepohyblivé koloidné striebro.

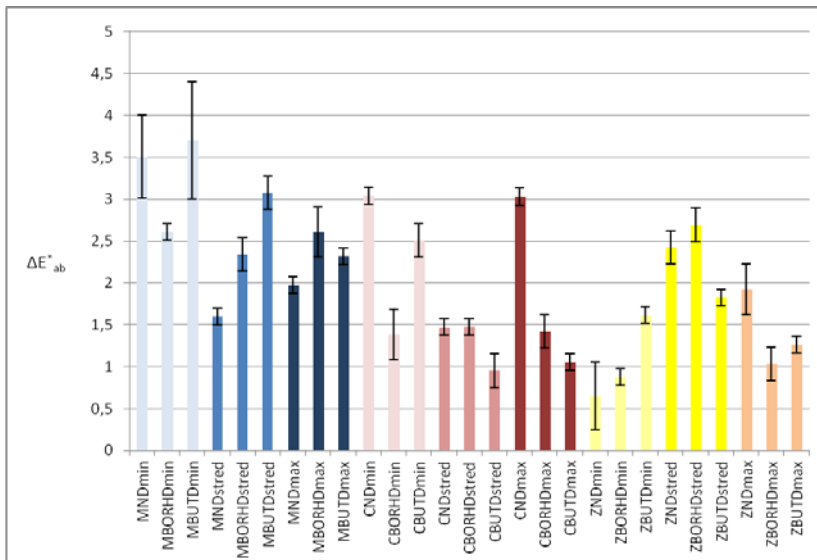


Obr. 3: Porovnanie zmeny celkovej farbovej diferencie pre vzorky základného fotografického obrazu so strednou optickou hustotou, neošetrené (N1, N2) a vzorky ošetrené 0,5 % etanolovým roztokom tetrahydridboritanu sodného (BORH1, BORH2), v priebehu vlhkého starnutia.



Obr. 4: Porovnanie zmeny celkovej farbovej diferencie pre vzorky základného fotografického obrazu s maximálnou optickou hustotou, neošetrené (N1, N2) a vzorky ošetrené 0,5 % etanolovým roztokom tetrahydridboritanu sodného (BORH1, BORH2), v priebehu vlhkého starnutia.

V prípade vzoriek s maximálnou optickou hustotou základného fotografického obrazu nedochádzalo k výrazným rozdielom medzi vzorkami ošetrenými tetrahydridoboritanom sodným a neošetrenými vzorkami (Obr. 4). Maximálna hodnota celkovej farbovej diferencie pre ošetrené vzorky je len 3.



Obr. 5: Porovnanie priemernej hodnoty celkovej farbovej diferencie pre modelové systémy albumínová fotografia – modrý (M), červený (C) a žltý kolorant (Z), pre vzorky s minimálnou (D_{\min}), strednou (D_{stred}) a maximálnou (D_{\max}) optickou hustotou, neošetrené (N), ošetrené tetrahydridoboritanovým roztokom (BORH) a parami butanolu (BUT).

Výsledky získané pri meraní L^* , a^* , b^* súradníc pre modelové systémy albumínová fotografia – modrý, červený a žltý kolorant, sú znázornené na obrázku (Obr. 5).

Ako je možné vidieť, maximálne hodnoty ΔE^*_{ab} dosahujú hodnoty nižšie ako 4, čo znamená, že po ošetrení a starnutí vzoriek dochádza len k minimálnym zmenám.

Na základe uvedených výsledkov celkovej farbovej diferencie je možné konštatovať, že vzorky ošetrené tetrahydridoboritanom sa správajú podobne ako neošetrené vzorky, aj keď môžeme pozorovať významný vplyv nehomogenity testovaných vzoriek, najmä v prípade červeného kolorantu. Dané koloranty sú po ošetrení tetrahydridoboritanovým roztokom farebne stabilné.



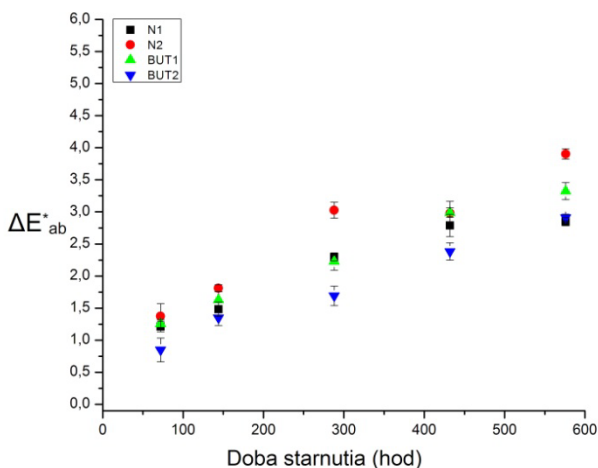
Obr. 6: Historické albumínové fotografie z antikvariátu ošetrené 0,5 % etanolovým roztokom NaBH_4 (pravá strana).

Zaujímavé výsledky boli dosiahnuté pri aplikácii 0,5 % etanolového roztoku na historické albumínové fotografie, pochádzajúce z antikvariátu. Pri tomto experimente bola polovica fotografie natretá roztokom a vysušená na vzduchu. Ako je možné sledovať na obrázku (Obr. 6), miesta ošetrené roztokom tetrahydridoboritanu stmavli v celej ploche. Stmavnutie fotografie v celej ploche je možné vysvetliť tak, že v priebehu scitlivovania albumínovej fotografie dochádza k reakcii medzi funkčnými skupinami proteínov a striebrom, ktoré vedie k vzniku proteín-strieborného komplexu ako uvádza literatúra [3, 4]. K redukcii naviazaného striebra môže dochádzať priamo z komplexu alebo sa redukujú pohyblivé strieborné ióny, ktoré sa mohli v priebehu degradácie uvoľniť z komplexu, prípadne vznikli degradáciou obrazového striebra. Bližší mechanizmus, vysvetľujúci tento dej, zatiaľ nie je známy.

7. Použitie butanolu ako dezinfekčného činidla pre kontaminované albumínové fotografie

Butanové pary sa bežne používajú na dezinfekciu biologicky kontaminovaného materiálu prichádzajúceho na reštaurátorské pracovisko.

Doporučená doba pôsobenia je pri dodržaní koncentrácie 80 až 96 % a teplote 18 °C jeden deň [3]. Samozrejme, pri zvýšenej teplote a dlhšej dobe pôsobnosti je účinok vyšší. Pri použití butanových pár hrozí rozpúšťanie atramentov, lakov alebo farebného zdobenja [3], preto bol v predloženej práci študovaný vplyv tohto činidla na tri rôzne koloranty (pruská modrá, burgundský žltý oker a karmínová červená), ktoré sa bežne používali pri kolorovaní fotografií.

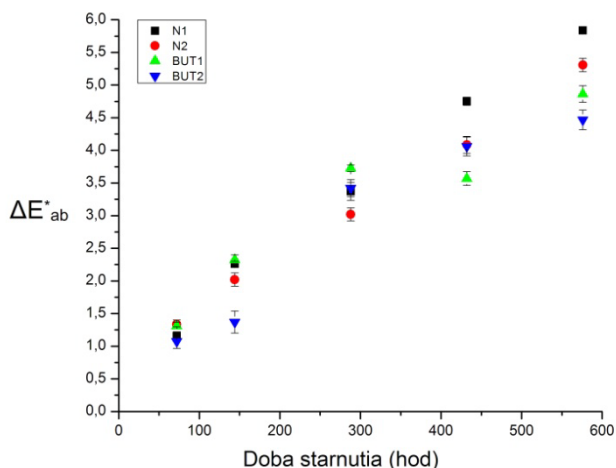


Obr. 7: Porovnanie zmeny celkovej farbovej diferencie pre vzorky základného fotografického obrazu s minimálnou optickou hustotou, neošetrené (N1, N2) a vzorky ošetrené v parách butanolu (BUT 1, BUT2), v priebehu vlhkého starnutia.

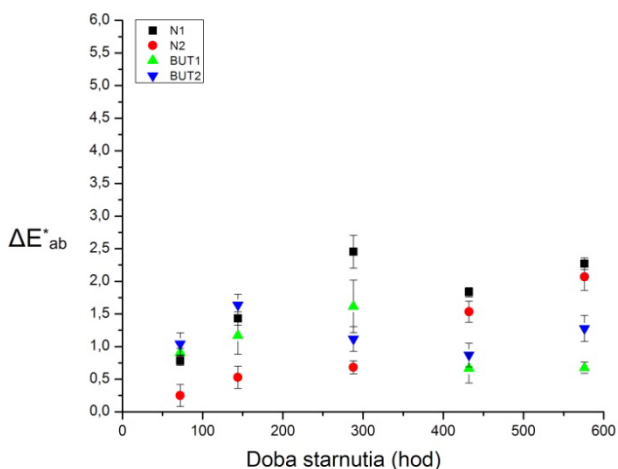
Z porovnania výsledkov celkovej farbovej diferencie pre vzorky albumínovej fotografie neošetrené a ošetrené v parách butanolu vyplynulo, že obe sady vzoriek sa v priebehu vlhkého starnutia správajú rovnako. Najväčšie zmeny boli zaznamenané opäť v prípade vzoriek so strednou optickou hustotou, kde ΔE_{ab}^* dosiahla hodnoty medzi 5 – 6, pričom dochádza k blednutiu a žltnutiu vzorky (Obr. 8). V prípade vzoriek základného fotografického obrazu s minimálnou optickou hustotou sa hodnoty celkovej farbovej diferencie pohybovali v rozmedzí 3 – 4, pričom sa prejavuje žltnutie vzorky (Obr. 7). Pri vzorkách s maximálnou optickou hustotou sa prejavili najmenšie zmeny celkovej farbovej diferencie a nepozorujeme rozdiel medzi vzorkami ošetrenými a neošetrenými (Obr. 9).

V prípade modelových systémov albumínová fotografia – koloranty nedochádzalo v porovnaní so vzorkami neošetrenými butanolom v priebehu starnutia k výrazne rozdielnym zmenám hodnôt ΔE_{ab}^* , obe sady vzoriek sa teda

správali rovnako a nedochádzalo k zmene farebnosti použitých kolorantov v dôsledku pôsobenia pár butanolu.



Obr. 8: Porovnanie zmeny celkovej farebnej diferencie pre vzorky základného fotografického obrazu so strednou optickou hustotou, neošetrené (N1, N2) a vzorky ošetrené v pároch butanolu (BUT 1, BUT2), v priebehu vlhkého starnutia.



Obr. 9: Porovnanie zmeny celkovej farebnej diferencie pre vzorky základného fotografického obrazu s maximálnou optickou hustotou, neošetrené (N1, N2) a vzorky ošetrené v pároch butanolu (BUT 1, BUT2), v priebehu vlhkého starnutia.

Pri sledovaní zmien celkovej farebnej diferencie pre modelové systémy albumínová fotografia – modrý, červený a žltý kolorant, ošetrené v parách butanolu (Obr. 5) je možné konštatovať, že vzorky ošetrené butanolom sa správajú podobne ako neošetrené vzorky, aj keď pozorujeme významný vplyv nehomogenity testovaných vzoriek najmä v prípade červeného kolorantu.

8. Záver

Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že bieliaci efekt 0,5 % roztoku tetrahydridoboritanu sodného na vzorkách s minimálnou optickou hustotou sa neprejavil, avšak stredné tóny vykazujú o niečo menší nárast celkovej farebnej diferencie v porovnaní so vzorkami neošetrenými. Rovnako je možné tvrdiť, že 0,5 % roztok tetrahydridoboritanu sodného nespôsobuje výrazné zmeny farebnosti ani v prípade použitých kolorantov (pruská modrá, karmínová červená a žltý burgundský oker).

Použitie butanolového roztoku pri dezinfekcii modelových vzoriek albumínových fotografií viedlo k záverom, že pary butanolu nespôsobujú zmeny optických vlastností albumínovej fotografie ani modelových systémov fotografia – koloranty, preto je možné využívať ich na dezinfekciu kontaminovaných albumínových materiálov.

9. Literatúra

1. Vitale, T., Messier, P. 1994. Physical and mechanical properties of albumen photographs. *Journal of the American Institute for Conservation*. 1994, vol. 3, p. 279 – 99 [cit. 2014-12-30]. Dostupné na internete: <<http://albumen.conservation-us.org/library/c20/vitale1994.html>>.
2. Mine, Y. et. al. 1990. Thermally Induced Changes in Egg White proteins. *J.Agric. Food Chem.* 1990, 38, s. 2122 – 2125.
3. Stewart, G. F. et.al. 1948. Factors Influencing Rate of Deterioration in Dried Egg Albumen. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1948, 40, 5, s. 916 – 919.
4. Kato, A. et.al. 1993. Improvement of Emulsifying Properties of Egg White Properties by the Attachment of Polysaccharide through Maillard Reaction in a Dry State. *J.Agric. Food Chem.* 1993, 41, s. 540 – 543.
5. Kline, W. et.al. 1948. Glucose-Protein Reaction in Dried Egg Albumen. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1948, 40, 5, s. 919 – 922.
6. Reilly, M. J. et.al. Image Deterioration in Albumen Photographic Prints. [cit. 2015-04-03]. Dostupné na internete: <http://albumen.conservation-us.org/library/c20/reilly1982.html>.
7. Gennadios, A. et.al. 1996. Mechanical and Barrier Properties of Egg Albumen Films. *Journal of food science*. 1996, 61, 3 s. 585 – 589.
8. Loong-Tak. L. et.al. 1998. Translutaminase Cross-Linked Egg White Protein Films: Tensile Properties and Oxygen Permeability. *J.Agric. Food Chem.* 1998, 46, s. 4022 – 4029.
9. Reilly, J. et.al. 1982. Image Deterioration in Albumen Photographic Prints. Washington, 1982. [cit. 2015-04-28]. Dostupné na internete: <<http://albumen.conservation-us.org/library/c20/reilly1982.html>>.

10. Messier, P., Vitale, T. 1994. Effects of Aqueous Treatment on Albumen Photographs. *Journal of the American Institute for Conservation*. 1994, 33, s. 257 – 278.
11. Hanus, J. a kolektiv. 2003. Stanovenie zvyškového etylénoxidu v sterilizovaných papieroch metódami head-space plynovej chromatografie. In zborník z XI. seminára restaurátorů a historiků. Praha: Česká informační společnost, 2003, 268 s. ISBN 978-80-7469-007-5.
12. Bacílková, B., Paulusová, H. 2012. Vliv silic a jejich hlavních účinných látek na mikroorganismy a na archivní materiál. In zborník z XIV seminára restaurátorů a historiků. Praha: Národní archiv, 2012, s. 106 – 115. ISBN 978-80-7469-007-5.
13. Chaikin, W. S. et.al. 1949. Reduction of Aldehydes, Ketones an Acid Chlorides by Sodium Borohydride. *The Journal of Organic Chemistry*. 1949, 71, s. 122 – 125.
14. Komarov, P. V. et. al. 2010. Study of Silver Mercaptide Nanocluster Formation in Cystein-Silver Solution by Atomistic Molecular Dynamics Simulation. *Nanotechnologies in Russia*, 2010, 5, 3-4, s. 165 – 176. ISSN 1995-0780.
15. Bakar, N. H. H. A. et. al. 2007. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in natural rubber. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, 104, s. 276 – 283.
16. Bacílková, B. 2003. Studium účinků par butanolu a jiných alkoholů na plísně. In zborník z konferencie XII. Seminář resaurátorů a historiků. Praha, 2003, s. 156 – 162.
17. Orlita, A. 1992. Nový systém devitalizace plísní na historických písemnostech. In zborník z konferenece VIII. Seminář restaurátorů a historiků. Státní ústření archiv. Praha, 1992, s. 258 – 263.

3NDT – možnosti výskumu umeleckých diel pomocou počítačovej tomografie

Boris Kvasnica

Vysoká škola výtvarných umení Bratislava, Katedra reštaurovania,
kvasnica@me.com

Abstrakt: Cieľom prezentovaného výskumu je fyzikálne skúmanie umeleckých diel metódou štandardného CT ako aj mikro CT snímkovania.

Výskum je rozdelený do troch oblastí. Nástrojom skúmania v prvej oblasti je klasické CT snímkovanie 3D objektov (sôch), v druhej oblasti mikro CT snímkovanie. Pozornosť je zameraná na možnosti skenovania odobratých vzoriek a na skúmanie materiálov, ktoré nie je možné snímať v klasickom CT zariadení (napr. papier, dagerotyp, niektoré druhy textilu a omietky). Analyzujú sa možnosti videného, predovšetkým vnútorná štruktúra 3D objektov, umeleckých diel a ich fragmentov. Samotné snímkovanie sa uskutočňovalo pre každý materiál v identických expozíciách a podmienkach, aby bola možnosť následnej komparácie výsledkov výskumov. Ďalším krokom bolo nájsť vhodný software na prezeranie snímok na ich ďalšie štandardné grafické spracovanie. Komparáciou a analyzovaním klasického CT a mikro CT (HU jednotiek) sa hľadali porovnateľné hodnoty, čo však nebolo pozitívne z dôvodu nekompatibility výstupov. Ďalšia časť sa venuje praktickému využitiu 3D digitálnych záznamov CT snímkovania ako matrice a možnosti reprodukovania originálnych umeleckých 3D objektov v rozličných materiáloch a rozličnými modernými reprodukčnými technológiami.

Kľúčové slová: umelecké diela, mikro CT, snímkovanie, HU jednotky, 3D, röntgenové (rtg) žiarenie, Voxely

Abstract: The aim of the research is exact physical examination of works of art using both common and micro CT scanning. The research is divided into three areas. The research tool used in the first area is common CT scanning focused on 3D objects (statues). In the second area we use micro CT scanning and my interest is focused both on the possibilities of scanning the samples taken as well as on examination of materials which cannot be displayed using common scanning (e.g. paper, daguerreotype, certain types of textile and plaster). In my research I mainly analyse the internal structure of RD objects, works of art and their fragments. The scanning itself was carried out for each material in identical exposures and conditions so that I could subsequently compare the research outcomes. Then I had to find suitable software which would enable viewing the snap shots and their further standard graphic processing. By comparing the common CT and the micro CT I tried to find out what they had in common while analysing them and it convinced me of their incompatibility. In the following chapter I focus

on practical use of 3D digital records of CT scanning in the possibilities of copying original 3D objects in different materials and using various technologies as well as their transport via Internet networks.

Key words: *works of art, CT micro CT scanning, HU units, 3D, X-ray radiation, Voxels*

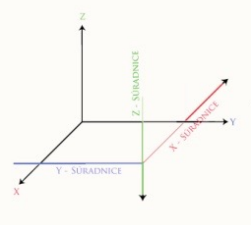
1. Úvod

Cieľom tohto príspevku je predstaviť potenciál využitia počítačovej tomografie v reštaurátorskom výskume a praxi. Dnes je jedným z dôležitých a zároveň už pomerne štandardným diagnostickým vyšetrením v lekárskej praxi vyšetrenie pomocou počítačovej tomografie. Komplexnosť výsledkov a súborov vyšetrení je pri diagnostike pacientov nezastupiteľná. Z pohľadu nedeštruktívneho výskumu sa stali veľkou inšpiráciou aj pre reštaurátorov. Počítačová tomografia je technológia, využívajúca v plnej miere niekoľkoročné skúsenosti výskumu a jeho logistiku v medicíne. V dnešnej digitálnej dobe je transformácia fyzikálnych výskumov a diagnostiky do IT technológii samozrejmosťou. Za nápad zamerať sa na technológiu, ktorou môžeme presne do detailov nedeštruktívne pozorovať fyzický stav diela, autor vďačí MUDr. Jane Moczovej PhD., rádiologičke, ktorá, napriek miestami až chaotickému spôsobu výskumu z jeho strany, bola po odbornej stránke veľkou oporou a inšpiráciou pri výskume klasického CT snímokovania a jeho vyhodnocovania. Hlavne jej zásluhou sa tento výskum mohol uskutočniť.

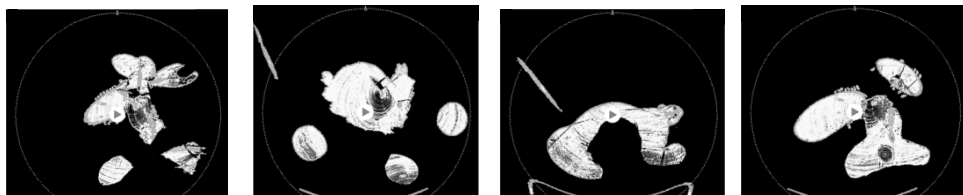
V počiatkoch výskumu bola veľmi dôležitá medziodborová spolupráca v prvom rade doktora, rádiológa a reštaurátora. Veľmi dôležitá z tohto pohľadu je komunikácia a pochopenie možností využitia už zabehnutých procesov, logistiky a hlavne snaha praktického využitia konkrétnej nedeštruktívnej technológie v reštaurátorskej praxi. Využívanie tak sofistikovanej technológie je veľmi inšpiratívne, ale nie tak jednoduché, ako by sa na prvý pohľad mohlo zdať. Jeho implementovanie do praxe je náročné vzhľadom na neexistenciu referenčných databáz, a hlavne diagnostických odborníkov, so špecializáciou na umelecké diela. Na rozdiel od medicíny, v reštaurátorskej praxi vstupuje do výskumu veľká kvantita a kvalita materiálov, používaných v umeleckej praxi, a to v rozpätí niekoľkých storočí.

Počítačová alebo aj kompiuterová tomografia je moderná diagnostická technológia, ktorá využíva röntgenové (rtg) žiarenie. Modernú vyšetrovaciu metódu, založenú na vlastnostiach röntgenového žiarenia, predstavil v roku 1973 anglický inžinier Godfrey Newbold Hounsfield. Metóda umožňuje prechádzanie RTG lúčov ľudským telom a tie sú v rôznej miere pohlcované tkanivami. Prístroj tieto hodnoty zaznamená a dokáže zložitým počítačovým spracovaním vytvoriť rezy alebo priestorové zobrazenie jednotlivých častí ľudského tela. Je to technológia, ktorá využíva spracovanie röntgenových obrazov pomocou IT techniky a vytvára tomografické snímky (virtuálne „rezy“) špecifických oblastí snímaného objektu, čo umožňuje užívateľovi

vidieť dovnútra bez rezania objektu. Je to vlastne matematická rekonštrukcia obrazu získaného z rady röntgenových projekcií z rôznych uhlov. S jej pomocou sa môžu nedeštruktívnym spôsobom zobrazit' jednotlivé časti ľudského tela. Tak identicky sa dajú určiť aj patologické procesy odlišnej hustoty od okolia. Na orientáciu v priestore slúži nasledovný graf (Obr. 1).



Obr. 1: Smery súradníc X,Y,Z orientácia sa pri CT snímkovaní.

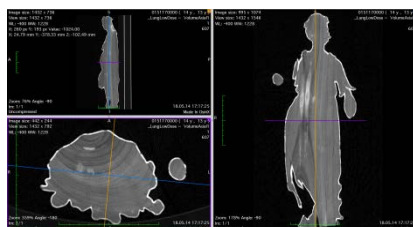


Obr. 2: Rôzne sekvencie animácie CT (a,b,c,d,) – snímkovanie drevenej polychrómovej sochy Sv. Sebastián z 15. storočia (zobrazenie rainbow).

Hounsfieldove jednotky (HU) sú vyjadrením denzity/hustoty (stupeň absorpcie a rozptylu žiarenia) špecifických voxelov. Každý voxel sa získa z nameraných hodnôt absorpcie vypočítaných zodpovedajúcich Hounsfieldových jednotiek HU, ktoré súvisia s rozsahom absorpcie röntgenových lúčov v materiáli. Hodnota absorpcie Voxel (rýchlosť absorpcie a rozptylu žiarenia prechádzajúceho objektom) je vyjadrená jednotkami hustoty – Hounsfieldovými jednotkami [HU]. Konkrétne hodnoty Hounsfieldových jednotiek zodpovedajú špecifickým tónom šedej na snímkach vo všetkých smeroch X, Y, Z. V tomto bode sa pri HU jednotkách vynára potenciál a možnosť neustále sa vracat' k parciálnym výsledkom nedeštruktívneho CT skenovania a kedykoľvek prehodnocovať výskum pred, počas i po reštaurovaní. Dôležitosť a dostupnosť exaktného porovnávania výstupov vo všetkých fázach reštaurovania, vytvára priestor pre doposiaľ neuskutočiteľný výskum porovnávania obsahových, tvarových, štruktúrálnych, konštrukčných i povrchových foriem diela.



Obr. 3: CT sadrového odliatku busty.

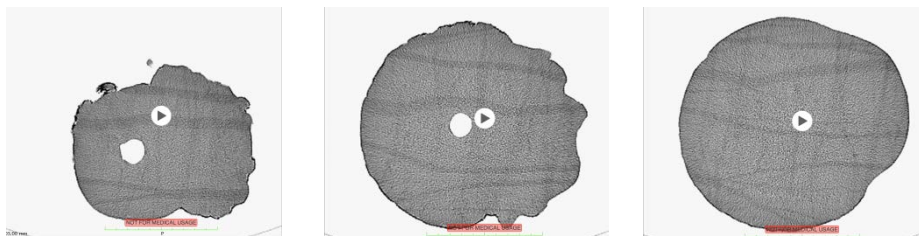


Obr. 4: CT polychróm. sochy Sv. Kataríny.

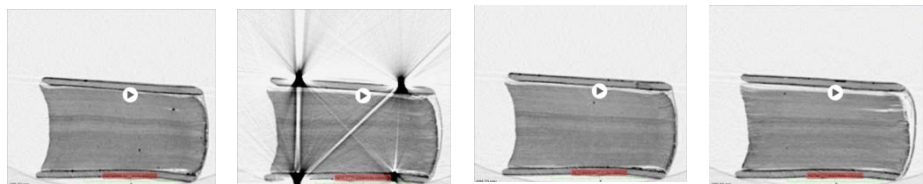


Obr. 5: CT polychróm. sochy Alegória.

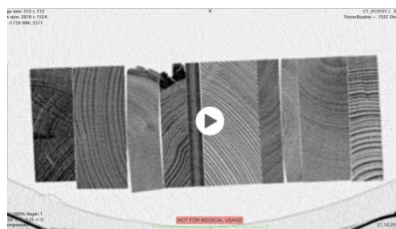
Zoznam diel, ktoré boli použité na experimentálny výskum v oblasti snímkovania počítačovou tomografiou, sa neustále rozrastá. V rámci primárneho experimentálneho výskumu boli doposiaľ skúmané hlavne nasledovné diela: 1. Sv. Mária s Ježiškom 14. storočia. 2. Polychrómovaná socha Sv. Kataríny, 15. storočia (Obr. 5), Minor Bazilika svätého kríža v Kežmarku, Slovensko. 3. Drevená polychrómovaná socha Sv. Sebastiana, 15. storočia, Minor Bazilika svätého kríža v Kežmarku. 4. Sadrový odliatok hlavy, 20. storočia (Obr. 4, 9). 5. Drevená polychrómovaná plastika, 18. storočia, St. Ignác z Loyoly. 6. Kamenná hlava, socha svätého Tomáša, autor rakúsky sochár A. Brandl, proveniencia Nitra (Obr. 6). 7. Stredoveká kniha (Obr. 7). 8. Rôzne referenčné vzorky dreva (Obr. 8). 9. Drevená ozdobná truhlica – Biedermaier. 10. Drevená polychrómovaná socha, 19. storočia, kombinácia materiálov kov, drevo, kaširovaný textil. 11. Čepiec z ľudového kroja – textil, 12. Kabinetná fotografia.



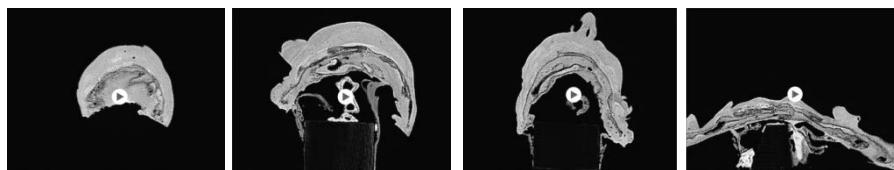
Obr. 6: Rôzne sekvencie CT snímkovania kamennej hlavy sochy svätého Tomáša v grafickej animácii (invert).



Obr. 7: Rôzne sekvencie CT snímkovania stredovekej knihy v graficky spracovanej animácii (invert).



Obr. 8: CT snímkovanie rôznych referenčných vzoriek dreva v graficky spracovanej animácii (invert).



Obr. 9: CT snímkovanie sadrového odliatku – busty v graficky spracovanej animácii.



Obr. 10: Štyri polohy sochy po transformácii do 3D modelu (Prírodovedecká fakulta Masarykovej univerzity, Česká republika).

Ďalšou možnosťou CT snímkovania bolo spracovanie dát na CT na Prírodovedeckej fakulte Masarykovej univerzity, Brno, Česká republika, kde boli zhotovené 3D matrice (Obr. 10). Tie boli následne využité pri reprodukovaní modelov tak v originálnom materiáli z lipového dreva pomocou 3D frézy (spolupráca s Mgr. art. Petrom Machatom, VŠVU v Bratislave), ako aj v modernej tvorbe reprodukcii 3D tlačovou technikou Selective Laser Sintering (SLS). V tejto fáze projektu boli porovnávané kvalitatívne hodnoty ručne vytvorenej kópie so sadrovým odliatkom, transferom 3D digitálnej matrice do

materiálu pomocou frézy do lipového dreva a technikou 3D Selective Laser Sintering (SLS). Ďalej nasledovalo monitorovanie možností grafického zobrazenia, rozhrania a ich využitie v reštaurátorskej praxi.



Ob. 11: Štyri exempláre sochy – originál a tri spôsoby vyhotovenia reprodukcí, slúžiacich na porovnanie výstupov a) originál sochy, b) sadrový odliatok, c) drevo Lipa 3D fréza, d) 3D SLS tlač.

Základným cieľom v tomto projekte však stále zostáva využitie CT technológie pri reštaurátorských výskumoch, ako nástroja priamo počas reštaurátorských realizácií, dokumentácií reštaurátorských procesov.

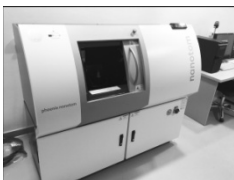
1.1. Klasické CT snímkovanie a jeho vyhodnotenie v bodoch

Klasickým CT snímkaním môžeme presne nedeštruktívne:

1. určiť stav korpusu diela,
2. určiť stav vrstvy podkladu a polychrómie, ich kvalitu spojenia s drevenou hmotou diela,
3. určiť kompletnosť farebnej vrstvy, miesta jej narušenia a všetky sekundárne vrstvy,
4. určiť stupeň napadnutia drevokazným hmyzom,
5. okom identifikovať zmeny vo vnútri diela (deformácie spôsobené vysychaním drevej hmoty),
6. v 3D zobrazíť poškodenia diela a ich presnú 3D grafickú lokalizáciu,
7. určiť veľkosť jednotlivých častí diela, rozmery, uhly, hĺbky,
8. určiť štruktúru a druh hmoty v materiáli (kameň, sadra),
9. spätné vyhodnocovať a porovnávať rozdiely medzi jednotlivými dielami,
10. identifikovať nedostupné materiály a defekty vo vnútri diel,
11. graficky vstupovať do jednotlivých rezov – vyznačovať ich, zvyrazňovať, merať,
12. pomocou software lokalizovať poškodenia v súradniciach 3D,
13. určovať vnútorné deformácie hmoty diela,
14. tvoriť 3D animácie vo všetkých smeroch,
15. generovať 3D dáta na rekonštrukciu objektov, na výrobu kópií a obalov na prevoz diel,
16. vytvárať databázy na identifikáciu materiálov,
17. účinne kontrolovať zásahy po reštaurovaní, porovnávať fyzický stav diel, pred, počas a po reštaurovaní,
18. sledovať humiditu diela a jej rozloženie vo vnútri pamiatky.

1.2. Ďalšou možnosťou ako využiť počítačovú tomografiu je mikro CT

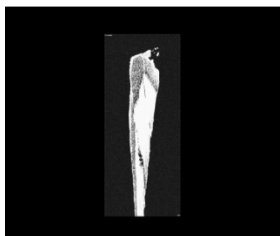
Práce na experimentálnom výskume sa začali realizovať na prístroji mikro CT v rámci projektu Centra aplikovaného výskumu nových materiálov a transferu technológií so SAV v Bratislave, v Ústave materiálov a mechaniky strojov SAV, pod gesciou pána riaditeľa Ing. Karola Iždinského, PhD. a výskumníka, pána Ing. Tomáša Dvoráka, PhD. autora zverejnených podkladov a animácií (foto SAV).



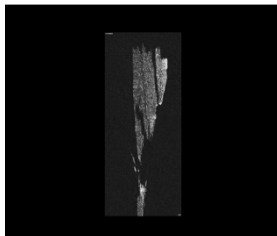
Obr. 12: Mikro CT tomograf. SAV Bratislava.

V počiatkoch výskumu sa stanovil spôsob štandardného odoberania vhodných vzoriek a ich veľkosť. V rámci primárneho experimentálneho výskumu boli skúmané hlavne nasledovné materiály a diela :

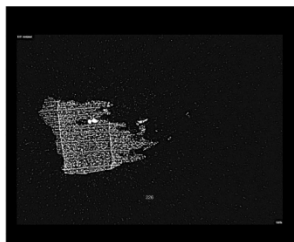
1.3. Mikro CT dreva – rez X, Y, Z



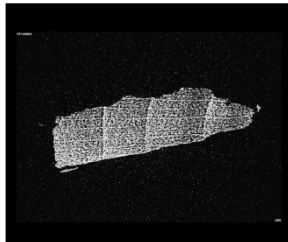
Obr. 13: Rez X, drevo, vzorka č. 1.



Obr. 14: Rez X, drevo, vzorka č. 2.



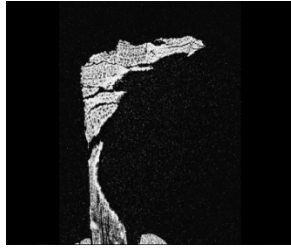
Obr. 15: Rez Z, drevo, vzorka č. 1.



Obr. 16: Rez Z, drevo, vzorka č. 2.

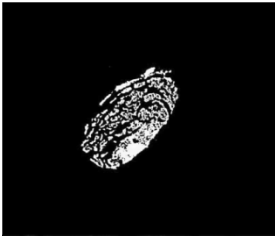


Obr. 17: Rez Y, drevo, vzorka č. 1.



Obr. 18: Rez Y, drevo, vzorka č. 2.
(Obr. 13 – 18 foto SAV)

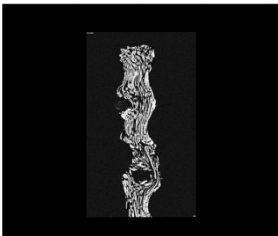
1.4. Mikro CT textilného vlákna – rez X, Y, Z. 3D digitálne spracovanie a digitálna animácia



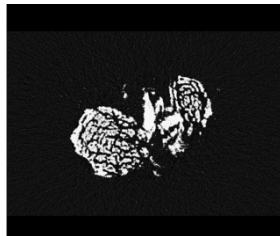
Obr. 19: Rez X, textil, vzorka č. 1.



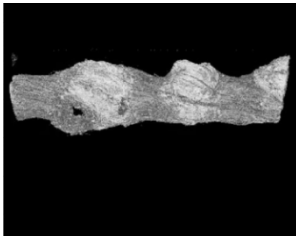
Obr. 20: Textil, odobratá vzorka č. 1.



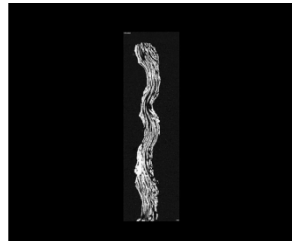
Obr. 21: Rez Y, textil, vzorka č. 1.



Obr. 22: Rez X, textil, vzorka č. 1.



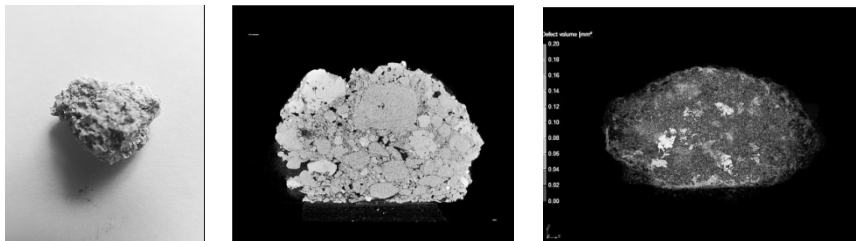
Obr. 23: 3D, textil, vzorka č. 1.



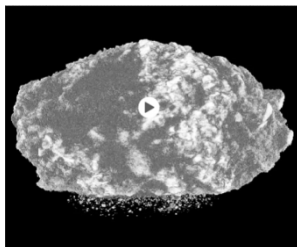
Obr. 24: Rez Y, textil, vzorka č. 1.
(Obr. 19, 21 – 24 foto SAV)

1.5. Vzorka historickej omietky

Mikro CT materiálu omietka bola vykonaná zo vzorky č. 1. Následne bolo vykonané digitálne 3D spracovanie, geometrická animácia s objemovým a farebným rozlíšením hustoty materiálu (Ing. Tomáš Dvorákom, PhDr.).



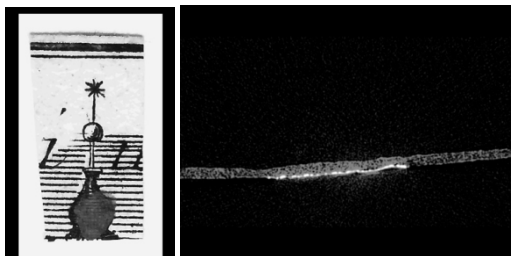
Obr. 25: Vzorka č. 1. **Obr. 26:** Rez X. **Obr. 27:** Animácia, omietka, vzorka č. 1.
(Obr. 26 – 27 foto SAV)



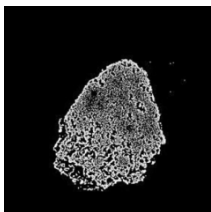
Obr. 28: Animácia, omietka, vzorka č. 1. (foto SAV)

1.6. Vzorka historickej tlače na papieri

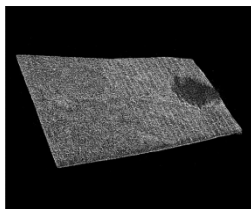
Mikro CT materiálu historická tlač na papieri, mediryt, odobratá vzorka z kolorovaného grafického listu zobrazujúceho mesto Berlín, Nemecko, rok 1757. Grafický list bol vytlačený T. C. Lotterom a nemeckým kartografom a rytcom Matthewom Seutterom. Rozmery: 49,5 x 114 cm, digitálne spracovanie vzorky papiera a separovanie farby ako samostatného 3D objektu.



Obr. 29: Papier, vz. č. 1. **Obr. 30:** Rez X, papier, vz. č. 1. (foto SAV)



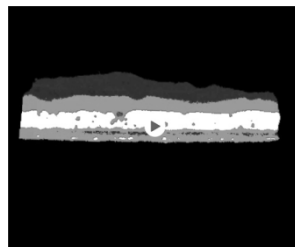
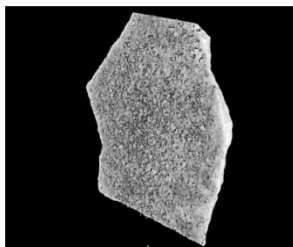
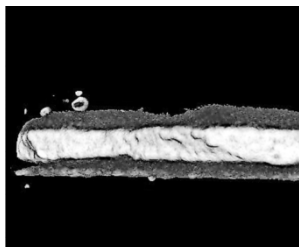
Obr. 31: Softwarovo odseparovaná hmota červenej farby zo vz. č. 1. (foto SAV)



Obr. 32: Povrch 3D vz. č. 1. (foto SAV)

1.7. Ďalšie vzorky

Mikro CT materiálu olejová farba – vzorka, dve vrstvy farby bez podkladu detail – 3D odseparovanie farby, zobrazenie 3D animácie olejovej farby bez plátna, prierez v ose Y, X, Z. Pozorovanie: zo spodnej strany na povrch maľby. V rámci skvalitnenia výstupov boli jednotlivé rezy osobitne graficky spracované, doostrené. Jedine takto môžeme v detailoch pozorovať povrch, pórovitosť a štruktúru farby. Zobrazenie 3D animácie olejovej farby bez plátna prierez v osi X:



Obr. 33: a) Rez X, olejová farba. b) Olejová farba 3D. c) Rez X, animácia, vz. č. 1, (Obr. 33,a,b,c foto SAV)

1.8. Výhľad a vytýčenie ďalších cieľov

Pokračovanie výskumu na VŠVU

a) Klasické CT:

1. Príprava know-how na štandardizáciu snímania v CT zariadení pre jednotlivé materiálové skupiny.
2. Budovanie fyzickej referenčnej databázy vzoriek.
3. Nasnímkovanie referenčnej databázy vzoriek.
4. Vybudovanie referenčnej databázy HU jednotiek z materiálov umeleckých diel.
5. Výroba referenčného software.
6. Porovnávanie a konfrontácia nových a starých vzoriek.
7. Porovnávanie jednotlivých častí výstavby diel pred, počas a po reštaurovaní.
8. Pozorovanie prenikania petrifikácie.

b) Mikro CT:

1. Príprava know-how na štandardizáciu snímania v CT zariadení pre jednotlivé materiálové skupiny.
2. Pokračovanie v základnom výskume v jednotlivých materiáloch.
3. Zameranie sa na základný výskum polychrómie, lakovej vrstvy, fotografie, povrchov papiera, textilu, olejomaľby, ako aj nástennej maľby.

2. Záver

Mikro X-ray CT je vo svojej podstate mikrodeštruktívna technika, to znamená, že musíme fyzicky oddeliť na dobu výskumu vzorku od originálu. Používajú sa vzorky rovnakej veľkosti ako pri mikronábrusoch a nie je potrebné ich fyzicky upravovať (zalievať, opracúvať, brúsiť). Zachovávajú sa nám tak pôvodné okraje vzorky a nedochádza k interakcii s materiálom, v ktorom je vzorka zaliata. Odobratú vzorku môžeme však vrátiť na pôvodné miesto.

Mikro X-ray CT technológiou možno presne do detailov:

- pozorovať 3D fyzický stav mikročastí diela, pred, počas a po reštaurovaní,
- vizuálne potvrdiť výstavbu diela z odobratej vzorky, prepojenie jednotlivých vrstiev farieb, charakter premalieb, ich hrúbku a previazanosť s originálnou maľbou, podkladovú vrstvu polychrómie, štruktúru a charakter deformácií, vlákna a druhy textilu; voľným okom identifikovať defekty vo vnútri diela na mikro úrovni a ich presné lokalizovanie, 3D umiestnenie a zobrazenie, určenie štruktúry a hustoty jednotlivých komponentov hmoty (kameň, drevo, papier, textil, farba); nedeštruktívne identifikovať nedostupné materiály a defekty vo vnútri diel na mikro úrovni, určovať vnútorné dôsledky deformácií hmoty diela, opätovne vykonávať výskumy,
- pozorovať 3D animácie a jednotlivé detaily (napr. použitie farieb stopy po štetci, po dláte, pastóznosť farieb. Otvorené je vytvorenie databáz na identifikáciu materiálov, mikro CT nie je zatiaľ softwarovo kompatibilné s klasickým CT. Výskum je relatívne nedeštruktívny exaktný a presný za pomoci IT technológií.

3. Literatúra

1. Eliáš, P., Máca, P., Neuwirth, J., Válek, V. 1998. Moderní Diagnostické metody. II. díl Výpočetní tomografie. 1. vyd. Adamov: MIKADA, 1998. 84 s. ISBN 80-7013-294-9.
2. Edited Margaret Holben Ellis, Historical Perspectives in the Conservation of Works of Art on Paper, 1. vyd. 2014 J.Paul Getty Trust, Published by the Getty Conservation Institute. ISBN 978-1-60606-432-0.
3. Van Dael, M., Lebotsa, S., Herremans, E., Verboven, P., Sijbers, J., Opara, U. L., Cronje, U. L., Nicolai, B. M. "A segmentation and classification algorithm for online detection of internal disorders in citrus using X-ray radiographs", Postharvest Biology and Technology, 2015. <http://visielab.uantwerpen.be/research/tomography>.
4. Roelandts, T. "Local Prior Knowledge in Tomography", Department of Physics, PhD in Sciences: Physics, 11/2013. <http://visielab.uantwerpen.be/research/tomography>.

Měřicí systém SurveNIR – možnosti využití pro průzkum knihovních materiálů

Magda Součková, Lucie Palánková, Petra Vávrová, Jitka Neoralová, Tereza Jamborová, Bára Benetková

Národní knihovna České republiky, Klementinum 190, 110 00 Praha 1,
Odbor ochrany knihovních fondů, lucie.palankova@nkp.cz,
magda.souckova@nkp.cz, petra.vavrova@nkp.cz, jitka.neoralova@nkp.cz,
jamborova.t@seznam.cz, barabenetkova@gmail.com

Abstrakt: Měřicí systém SurveNIR byl vyvinut jako nedestruktivní metoda pro zjišťování stavu papíru. Skládá se ze spektrometru, počítače a software. Principem je NIR – spektrometrie, kdy změřená spektra papíru jsou srovnávána se spektry z knihovny vzorků a na základě jejich statistického vyhodnocení je stanoven druh měřeného papíru a jeho vybrané chemické a fyzikálně-mechanické vlastnosti – chemometrie.

Systém SurveNIR

- je určen k vyhodnocování stavu papíru ucelených písemných a knižních sbírek. Získané informace umožní kvalifikovaně rozhodnout o způsobu další péče o tyto sbírky, např. o odkyselování.
- lze jej využít i poněkud nestandardním způsobem, jako tomu bylo v případě průzkumu identických inkunábulí, dlouhodobě uložených v depozitářích s různě znečištěným prostředím.
- je využíván i k identifikaci polymerů vyskytujících se v knihovních fondech, při které se využívá upravený software.

Měřicí systém SurveNIR byl zakoupen díky finanční podpoře v rámci projektu „Průzkum, konzervace a péče o novodobé knihovní fondy – materiály a technologie“ (DF13P01OVV004) Ministerstva kultury České republiky.

Klíčová slova: průzkum, novodobé knihovní fondy, SurveNIR, chemometrie

Abstract: The SurveNIR device was developed as a nondestructive method for paper condition detection. It consists of a spectrometer, a computer and software. The device operates on Near Infrared spectrometry which compares measured paper spectra with the spectra of known samples from a software library. As a result of their statistic evaluation, the type of measured paper and its selected chemical, physical and mechanical characteristics are defined (chemometry).

The SurveNIR

- SurveNIR is designed to evaluate the condition of paper in complete written records and book collections. The obtained information can help make a qualified decision on future procedures, e.g. deacidification.
- It can also be used in nonstandard way, such as the survey of identical

depository-stored incunables with varying levels of pollution in the environment.

- *It is used to identify polymers which are often found in library collections, but in this case the software is modified.*

The SurveNIR Measuring system was purchased with financial support from the state-funded project "Survey, conservation and care about modern library collections – materials and technologies" (DF13P01OVV04) of the Ministry of Culture of the Czech Republic.

Key words: *survey, SurveNIR, chemometry, modern library collections*

1. Úvod

Novodobé knihovní fondy v Národní knihovně České Republiky zahrnují více jak dvousetletou knižní produkci na území České republiky počínaje rokem 1801. Tyto fondy mají obrovskou historickou, společenskou a informační hodnotu. Bohužel od roku 1845 dochází ke změnám v technologii výroby papíru, papír je vyráběn z méně kvalitních surovin. To se projevuje na kvalitě části novodobých knihovních fondů. Další charakteristikou těchto fondů je, že jejich množství neustále narůstá a v současné době se v Národní knihovně ČR nachází přibližně 7 miliónů knihovních jednotek. Oproti historickým svazkům, kterých je nepoměrně méně a jejich přírůstek je spíše výjimečný, novodobé knihovní svazky přibývají každým dnem. Z celkového množství knih zaujímají až 96 %. Aby bylo možné mít alespoň částečně přehled o tom, v jakém stavu se fond nachází, je potřeba provést průzkum.

V rámci projektu „Průzkum, konzervace a péče o novodobé knihovní fondy – materiály a technologie“ (DF13P01OVV004) Ministerstva kultury České republiky byl koncem roku 2013 zakoupen měřicí systém SurveNIR. Tento měřicí systém byl vyvinut ve výzkumném projektu SurveNIR, částečně financovaném Evropskou komisí v rámci 6th Framework Programme.

Měřicí systém SurveNIR využívá spektrometrii v blízké infračervené oblasti (NIR), což je oblast vlnových délek 780-2500 nm. Tato oblast z jedné strany navazuje na viditelnou, z druhé pak na střední infračervenou oblast. Absorpce záření v této oblasti je většinou způsobena energetickými přechody mezi vibračními hladinami molekul. Jedná se o kombinační přechody (současná excitace několika vibračních modů – energie příslušného přechodu pak odpovídá součtu energií fundamentálních přechodů příslušných vibračních modů) a svrchní tóny, tzv. overtóny (odpovídají excitaci daného vibračního modu do vyšší excitované hladiny).

Z hlediska kvalitativní analýzy systém využívá naměřená spektra, která statisticky porovnává s knihovnými spekter na základě multivariační analýzy – chemometrie. Systém porovnává celá naměřená spektra se svými databázemi a to na základě metody nejmenších čtverců (PLS). Výsledkem je identifikace měřeného objektu (papír, plast) a v případě papírových objektů

se ještě určí předem vybrané mechanické a chemické vlastnosti, jako je pH studeného výluhu, průměrný polymerační stupeň, obsah ligninu, proteinů a pryskyřic, pevnost v tahu, pevnost v tahu po ohybu a přítomnost optických zjasňujících prostředků.



Obr. 1: Měřicí systém SurveNIR se skládá z vlastního spektrometru, softwaru speciálně vytvořeného pro jednotlivé materiály (papír, plast) a databáze.

2. Průzkum novodobých knihovních fondů

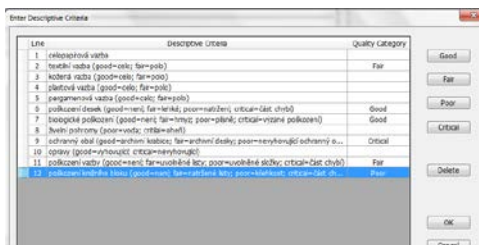
Jak již bylo zmíněno výše, Národní knihovna ČR má rozsáhlé novodobé knižní fondy. Díky takovému množství svazků je absolutně nemožné provádět klasický průzkum jako u historických svazků. Je nutné zvolit zcela jiný přístup, jednou z možností je systém SurveNIR. V průběhu měření systém umožňuje také zaznamenávat další informace o zkoumaném objektu a následně je možné výsledné informace statisticky zpracovávat. Součástí tohoto systému je obsáhlá databáze známých vzorků papírů. Problémem mohou být papíry odkyselené, napadené plísní, transparentní, poškozené ohněm a jiné, jelikož v průběhu vytváření databáze se tyto problematické papíry neřešily. Dalším „omezením“ je, že přístroj identifikuje typy a vlastnosti papíru na základě podobnosti s již naměřenými spektry vzorků se známými vlastnostmi v databázi. Databáze obsahuje 1316 listů především z 19. století, což je poměrně velké množství, ale mohou se vyskytnout i vzorky, které systém SurveNIR neobsahuje. Díky výše zmíněným okolnostem je nutné ještě provést srovnání některých vlastností s klasickými analytickými metodami.

Součástí fondů NK ČR je také Národní konzervační fond, který je sbírkou knihovních jednotek domácí a zahraniční provenience s časovým vymezením od r. 1901 do současnosti. Tento fond má přísně konzervační charakter a knihovní jednotky nejsou běžně přístupné veřejnosti. Zdrojem domácích publikací je především povinný výtisk, případně nákupy a dary. V rámci sbírky existuje i rozsáhlejší soubor mimořádně získaných knihovních jednotek tzv. samizdatů z období 1969 – 1989.

Zdrojem zahraničních publikací je nákup, mezinárodní výměna publikací a dary. Pro náš průzkum jsme si zvolili signaturu 54, která obsahuje širokou škálu publikací od periodik po monografie. Z tohoto fondu bylo vybráno pomocí

náhodného výběru 400 svazků knih, u kterých se provedl fyzický průzkum a knihy byly proměřené také na přístroji SurveNIR. Součástí softwaru je možnost tzv. deskriptivních kritérií, kdy si pracovník může nadefinovat libovolně svůj průzkum. Ten se pak v průběhu vlastního měření vyplňuje pro každou knihu (Obr. 2). Dalším pomocníkem při výsledném statistickém vyhodnocování výsledků je tzv. index kvality, který nám pomáhá rozřadit získaná data u chemických a mechanických vlastností. Na základě našeho průzkumu bylo zjištěno, že přibližně u 43 % se hodnota pH papíru nachází v rozmezí 4,2 – 5,7 jednotek pH a téměř 20 % má hodnotu pH dokonce nižší.

Ze sumarizace popisných kritérií bylo zjištěno, že z hlediska knižního potahu jsou: tři čtvrtiny svazků vázány v textilní, resp. v poloplátěná vazbě a asi 15 % vazeb jsou vazby polokožené. Dále jsme zkoumali stav knižních desek a zjistili jsme, že u třech čtvrtin svazků jsou knižní desky v dobrém stavu nebo se na nich nachází jen mírné poškození (odření hran, lehké natržení). Pouze přibližně 4 % svazků jsou v takovém stavu, že bude potřeba desky opravit.



Obr. 2: Záznam popisných kritérií pro danou knihu.



Obr. 3: Definování indexů kvality a jejich kategorií.

3. Průzkum plastových materiálů

Jednou z databází systému SurveNIR je databáze plastových materiálů, která obsahuje 45 typů plastů. Oproti předchozí databázi, měřicí přístroj SurveNIR v rámci této databáze provádí pouze identifikaci plastu a to opět na základě chemometrie. Možnost identifikace plastu bez nutnosti odebrání vzorku výrazně rozšiřuje možnosti měřicího přístroje SurveNIR a zařazuje ho mezi neocenitelné pomocníky v kulturních institucích. Mnohdy je nemožné

u předmětu odebrat vzorek a neinvazivní průzkum je pak jedinou možností, jak se o složení daného předmětu dozvědět něco bližšího. Na pracovišti Národní knihovny ČR probíhá ověřování přesnosti identifikace jednotlivých typů plastů měřicím systémem SurveNIR, a zároveň se testují postupy, jak nejlépe vzorky měřit. Důvodem je poměrně velká rozmanitost vlastností jednotlivých plastů a jejich složení – výrazný lesk, struktura, příměsi, plniva, barviva, apod. To vše ovlivňuje měření a mohlo by dojít i k nesprávné identifikaci plastů. Výsledkem tohoto testování by měla být metodika měření plastových materiálů.



Obr. 4: Identifikace plastových obálek pomocí měřicího systému SurveNIR.

4. Netradiční využití měřicího systému SurveNIR

Zajímavým a netradičním využitím měřicího systému SurveNIR se zabývali kolegové v rámci projektu "Metodika hodnocení vlivu kvality ovzduší na knihovny a archivní fondy". Kolegové prováděli specifický průzkum identických inkunábulí dlouhodobě uložených v odlišných podmínkách prostředí. Jejich cílem bylo zjistit, do jaké míry se okolní prostředí projevuje na degradaci papíru. Průzkum probíhal ve třech lokalitách: ve sbírkách Národní knihovny ČR v Praze, ve sbírkách Jihočeské vědecké knihovny v Českých Budějovicích (Zlatá koruna) a v knihovně Regionálního muzea v Teplicích. Do přístroje SurveNIR byla pro posouzení možných příčin poškození historického papíru vlivem prachu a znečištěného ovzduší nadefinována doplňková kritéria, týkající se fyzického stavu exempláře. U každého vzorku byla také provedena fotografická dokumentace. Výsledky kvantitativních měření identických inkunábulí dokládají, že čistota okolního prostředí významně ovlivňuje chemické a fyzikálně-mechanické vlastnosti papíru.

5. Závěr

Měřicí systém SurveNIR může být velice užitečným pomocníkem, který může u většího množství objektů dát za velmi krátkou dobu informace o typu materiálu, vybraných chemických a mechanických vlastnostech. Přesto je potřeba brát v úvahu, že se jedná o statistické přiřazování výsledků a tak je také potřeba se získanými výsledky pracovat.

Poděkování

Měřicí systém SurveNIR byl zakoupen z prostředků výzkumného projektu programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI) „Průzkum, konzervace a péče o novodobé knihovní fondy – materiály a technologie“ (DF13P01OVV004) Ministerstva kultury České republiky.

6. Literatura

1. Strlič, M., Kolar, J. 2008. Durability of paper and writing 2: Book of abstracts: 2nd international symposium and workshops, Ljubljana, Slovenia, July 7-9, 2008. Ljubljana: Faculty of Chemistry and Chemical Technology, 2008. ISBN 9789616286978.
2. Siesler, H. Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications. Weinheim: Wiley-VCH, c2002, xiii, 348 s. ISBN 3527301496-.
3. Lichtblau, D. A., Strlič, M., Trafela, T., Kolar, J. a Anders, M. 2008. Determination of mechanical properties of historical paper based on NIR spectroscopy and chemometrics – a new instrument. Applied Physics A [online]. 2008, 92(1): s.191 – 195 [cit. 2015-09-29]. DOI: 10.1007/s00339-008-4479-1.
4. Trafela, T., Strlič, M., Kolar, J., Lichtblau, D. A., Anders, M., Mengicigar, D. P. a Philar, B. 2007. Nondestructive Analysis and Dating of Historical Paper Based on IR Spectroscopy and Chemometric Data Evaluation. Analytical Chemistry [online]. 2007, 79(16) [cit. 2015-09-29] dostupné na internetu: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac070392t> >. s. 6319 – 6323. DOI: 10.1021/ac070392t.
5. Strlic, M. 2008. NIR/Chemometrics Approach to Characterisation of Historical Paper and Surveying of Paper-Based Collections. ICOM-CC Graphic Documents Group, Sborník 15th Triennial Meeting New Delhi, September 2008, s. 22 – 26.
6. SurveNIR [online]. 2008 [cit. 2015-09-25]. Dostupné na internetu: <<http://www.science4heritage.org/survenir/>>
7. Novotný, J., Boldan, K., Součková, M. 2014. Průzkum identických inkunábulí dlouhodobě uložených v odlišných podmínkách prostředí. In Knihovna [online]. 2014, roč. 25, č. 1, s. 5 – 22 [cit. 2015-10-02]. Dostupné na internetu: <<http://knihovna.nkp.cz/knihovna141/141005.htm>>. ISSN 1801-3252.
8. Součková, M., Novotný, J., Boldan, K. 2011. Průzkum identických inkunábulí měřicím systémem SurveNIR. In Fórum pro konzervátory-restaurátory: konference konzervátorů-restaurátorů. Brno: Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace, 2011. s. 67 –71. ISBN 978-80-86413-98-3. ISSN 1805-0050.
9. Vávrová, P., Součková, M., Palánková, L., a další. 2014. Plastics workshop: “From theory to practice”. Místo konání: Národní knihovna České republiky, datum zahájení: 11. 12. 2014, datum ukončení: 12. 12. 2014.
10. Vávrová, P. a kol. 2014. Závěrečná zpráva grantového projektu NAKI Národní knihovny České republiky „Průzkum, konzervace a péče o novodobé knihovní fondy – materiály a technologie“ (DF13P01OVV004). Praha: Národní knihovna ČR, 2014.

Využitie infračervenej spektroskopie a vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie na štúdium modrotlačových textílií

Monika Hanečková-Popovičová*, Juraj Kronek**

* ÚĽUV - Múzeum ĽUV, Dlhá 8C, 900 31 Stupava, popovicova@uluv.sk

** Oddelenie pre výskum biomateriálov, Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Juraj.kronek@savba.sk

Abstrakt: Tento príspevok je zameraný na chemickú analýzu farbív využívajúcich sa na modrotlač a taktiež na analýzu zafarbených vlákien. Na štúdium štruktúry farbív sme použili infračervenú (IČ) spektroskopiu, absorpčnú spektroskopiu a vysokoúčinnnú kvapalinovú chromatografiu (HPLC). Ďalším cieľom bolo sledovanie uvoľňovania farbiva z textílií do práce kvapaliny, v našom prípade do demineralizovanej vody, 2% obj. vodného roztoku detergentu Tinovetin Jun a 0,9% hm. vodného roztoku NaCl. Tieto poznatky nám slúžia na posúdenie vhodnosti uvedených analytických metód pre štúdium vlastností a stálosti modrotlačových textílií. To môže viesť k odhadu správania sa materiálu podľa možného zvoleného ošetrovania – mokrou cestou vo vodnom kúpeli, či pri čistení objektov suchou cestou.

Kľúčové slová: modrotlač, indigo, variamín, infračervená spektroskopia, HPLC

Abstract: This contribution has been focused on chemical analysis of the dyes used in blueprints as well as on analysis of colored fibers. For the dyes structure study we have used infrared (IR) spectroscopy, absorbance spectroscopy and high performance liquid chromatography (HPLC). Another objective was dye release monitoring from the fabric to the washing liquid, in our case, in demineralised water, 2 vol.% aqueous Tinovetin Jun detergent and 0.9 wt.% aqueous NaCl. These knowledge can be used for evaluation of selected methods for the study of blueprint textiles and their stability. It can result in a more specific assumption of the material behavior according to selected treatment - the wet process in a water bath, or the objects cleaning by the dry process.

Key words: blueprint, indigo, variamin, infrared spectroscopy, HPLC

1. Úvod

V posledných rokoch dochádza k opätovnému zvýšeniu záujmu o modrotlač, čo dokumentuje aj organizovanie viacerých výstav alebo početnosť zbierkových predmetov obsahujúcich modrotlačové textilie, nachádzajúcich sa aj vo fondoch Múzea ľudovej umeleckej výroby (MLUV). Základný pojem „modrotlač“ predstavuje pôvodne negatívne vzorované tkaniny farbené indigom [1]. Modrotlačové textilie sa vyznačujú svetlými, prípadne viacfarebnými vzormi na tmavo-modrom podklade (Obr. 1). Daný efekt sa dosiahne vykryvaním požadovaných vzorov a následným máčaním vo farbiacom roztoku. Spôsob výroby prechádzal postupným vývojom a technologickými zmenami a odlišoval sa aj medzi jednotlivými dielňami. Preto je pre možnú ochranu zbierkových predmetov potrebné poznať vývoj technológií a tiež pôvod a datovanie jednotlivých predmetov.



Obr. 1: Detail modrotlačovej tkaniny.

Na Slovensko použitie indiga preniklo v 18. storočí. Spočiatku slúžila výroba meštiackym vrstvám a svojím leskom, ktorý sa dá dosiahnuť záverečnou úpravou – mangľovaním, nahrádzala honosné damaškové tkaniny. Prieběžne boli tieto textilie vytlačené manufaktúrnymi a továrenskými vzorovanými tkaninami a v 19. storočí modrotlač prenikla do vidieckeho prostredia. Modrotlačárske remeselnícke dielne boli v období vrcholnej produkcie koncom 19. storočia roztrúsené po celom Slovensku [2].

Predpoklad kvalitného vyhotovenia textilie podmieňovalo použitie a príprava kvalitného bavlneného, ľanového, prípadne konopného plátna. Na vykrytie požadovaných vzorov rezervou si jednotliví farbiari podľa vlastných

receptúr vytvárali tzv. „pap“. K jeho ingredienciám patrili maliarska hlinka, arabská guma, síran olovnatý, octan olovnatý a modrá skalica. „Pap“ sa nanášal ručne formami, od konca 19. storočia pristúpili mnohí farbiari na Slovensku k modernizácii tlače pomocou mechanického strojového zariadenia – perrotiny. Po dôkladnom vysušení sa plátno farbilo v roztoku indigového farbiva nazývaného „kypa“ [3]. Najstarší známy na Slovensku používaný spôsob bolo farbenie v kvasnej kype. Ako redukčné činidlo sa používala múka, ryža či cukor. Ako zásada sa používala sóda, potaš a vápno. Ďalšími typmi sú: kypa so zinkovým redukčným činidlom a zásadou hydroxid vápenatý alebo hydroxid sodný, kypa s redukčným činidlom zo síranu železnatého so zásadou hydroxidom vápenatým a kypa s hydrosulfitovým redukčným činidlom a hydroxidom sodným [4].

Indigo je pôvodne prírodné farbivo získavané z rastlín rodu indigofera. Najpoužívanejšími sú boryt farbiarsky (*Isatis tinctoria*) a indigovník (*Indigofera tinctoria*) (Obr. 2). Indigovník je tropická rastlina pestovaná v Indii, Číne, Afrike i v Brazílii, s bohatým obsahom farbiva v stvole. Boryt farbiarsky sa pestoval na poliach vo Francúzsku, Nemecku i Holandsku. Listy borytu však obsahujú 30-krát menej farbiva ako indigovník.



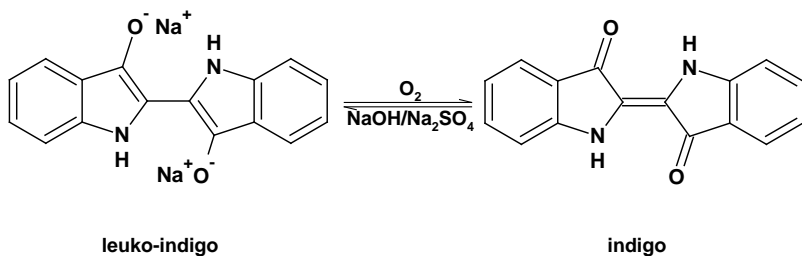
Indigofera tinctoria



Isatis tinctoria

Obr. 2: Rastliny z rodu *Indigofera*, z ktorých sa získava prírodné indigové farbivo.

Farbivá z radu *indigofera* využívané na farbenie modrotlače patria medzi kypové farbivá [5]. Kypovými farbivami sa označujú vo vode nerozpustné farbivá indolového typu, ktoré sa prevádzajú alkalickou redukciou na rozpustné leukozlúčeniny (Obr. 3). Toto rozpustenie sa nazýva „kypovanie“ a alkalický roztok leukozlúčeniny kypového farbiva sa označuje „kypa“ [6]. V 50. rokoch 20. storočia sa radili medzi farbivá s najlepšou stálosťou v praní, v pote, v otieraní i na svetle.



Obr. 3: Transformácia vo vode rozpustného leuko-indiga na nerozpustné indigo.

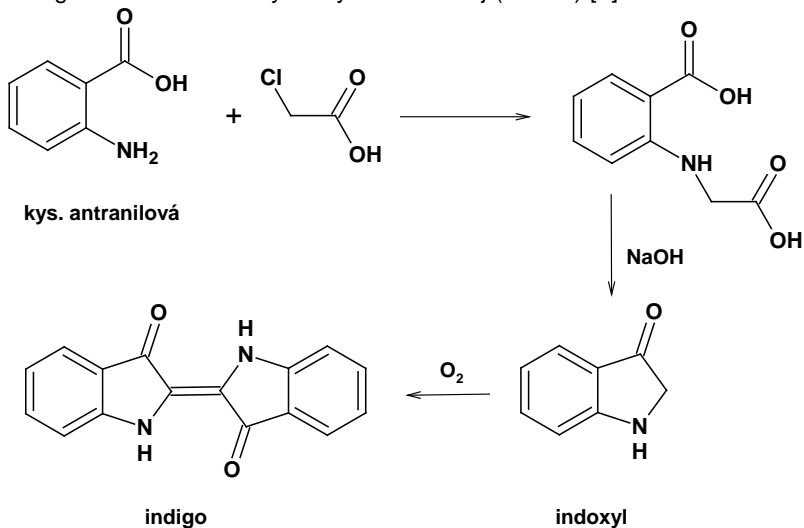
Najlepšiu možnú stálosť je možné dosiahnuť iba správnym postupom pri farbení a dodatočnom spracovaní. Postup výroby modrotlače farbením kypovými farbivami sa vo všeobecnosti skladá z nasledujúcich fáz. Prvou je alkalická redukcia kypového farbiva na rozpustnú leukozlúčeninu, nasleduje adsorpcia sodnej soli leukozlúčeniny kypového farbiva na celulóзовé vlákna, jej difúziou do vlákna a fixáciou vo vláknach. Ďalšou fázou je reoxidácia leukozlúčeniny na pôvodne nerozpustné kypové farbivo vystavením účinku vzduchu (Obr. 4) [5]. Nasleduje odstránenie papu rozleptaním v roztoku kyseliny sírovej a vytvorenie konečnej formy kypového farbiva na vlákne (pranie, neutralizácia), sušenie a konečná úprava zafarbeného plátna mangľovaním, pomocou ktorého sa plátno spevní, vyhladí a získa lesk, čím sa zvýrazia vzory na tmavom podklade [7].



Obr. 4: Proces oxidácie kypového farbiva na tkanine potlačenu rezervou.

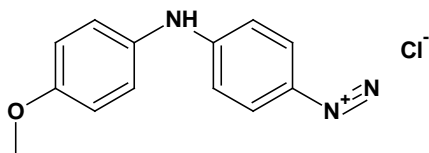
Zvýšený záujem po farbení indigovými farbivami vyústil do vývoja syntetického indiga, pričom v roku 1870 sa podarilo pripraviť indigo chemickou cestou reakciou isatinu s chloridom fosforečným a následnou

reakciou so Zn/CH₃COOH [8]. V súčasnosti sa indigo komerčne vyrába predovšetkým reakciou anilínu s kyselinou chlórctovou alebo analogickou reakciou z kyseliny antranilovej (Obr. 5) [9].



Obr. 5: Schéma prípravy indiga z kyseliny antranilovej a kyseliny chlórctovej.

Špecifikom modrotlačiarских dielní vo vidieckom prostredí boli rôznorodé podmienky na výrobu. Aj napriek nerozpustnosti farbiva, ktorým boli vlákna nafarbené, sa prebytky farby na povrchu textílie mechanicky otierajú a po namočení do vody sa uvoľňujú. V 70. rokoch 20. storočia sa v rámci technologického vývoja na Slovensku, s cieľom zlepšiť vlastnosti farbených textílií, vyskytuje farbenie variamínovou farbou pomocou priemyselných strojov. Je to typ vo vode nerozpustných azových farbív (Obr. 6), ktoré sa vyvíjajú priamo na vlákne a zaručujú stálofarebnosť pri praní. Tým poskytujú vhodnejšie využitie textílií v domácnosti. Tieto textílie sa vyznačujú nie tak sýтым odtieňom modrej, sú bez lesku, ktorý klasicky zhotovovanej modrotlačí prislúcha. V súčasnosti má indigo ako pigment využitie predovšetkým pri výrobe džínsoviny.



Obr. 6: Chemická štruktúra variamínovej modrej.

Hoci už bolo spomínané, že v poslednom období dochádza k zvýšeniu potreby ochrany a ošetrovania modrotlačových textílií, v súčasnosti v literatúre neexistuje zdokumentovaný postup ošetrovania a konzervácie uvedeného typu textílií. Väčšinou sa doteraz používajú všeobecné pravidlá pre konzerváciu historických textílií. Preto sa náš záujem sústredil na štúdium zloženia vlákien z modrotlačových textílií, aj vplyv rôznych chemických faktorov na stabilitu indigového pigmentu v štruktúre vlákna.

2. Experimentálna časť

2.1. Materiál

Na štúdium modrotlače sa využili vzorky zo zbierkových predmetov ML'UV rôzneho typu tkaniny s odlišným datovaním a lokalitou výskytu. Označenie vzoriek je v zhode s katalógovým číslom v ML'UV. Vzorka s označením T04256 bolo vlákno odobrané z modrotlačovej sukne, rok nadobudnutia 1983, miesto používania Detva, vyrobenej okolo roku 1930. Vzorka T07792 bolo vlákno získané z modrotlačového kompletu obsahujúceho sukňu a top, rok nadobudnutia 2012, rok výroby 1980. Vzorka T01101 bolo vlákno z modrotlačovej sukne, rok nadobudnutia je 1956, pochádza z okolia Liptovskej Tepličky a rok výroby okolo roku 1900. Na modelové vypierania sa použili tri typy plátna. Vzorka **a**) originálna modrotlač z neznámej dielne z 30. rokov 20. storočia, vzorka **b**) modrotlač farbená indigom z dielne v Púchove, vzorka **c**) modrotlač farbená variamínovou modrou z dielne v Púchove, obe z 80. rokov 20. storočia. Na IČ, UV/Vis a HPLC merania sa použilo prírodné indigo získané z Indigofera tinctoria (Kremer Pigmente, Nemecko) a syntetické indigo DySTAR. Na vypieranie sa použil neiónový surfaktant Tinovetin Jun HC (Kremer Pigmente, Nemecko) na báze izotridecyl-etoxylátu a chlorid sodný bol zakúpený z Mikrochem (Slovenská republika). Na meranie HPLC sa použil acetonitril pre HPLC (JT Baker) a na UV merania DMSO pre UV spektroskopiu (Sigma-Aldrich).

2.2. Použitie analytické metódy

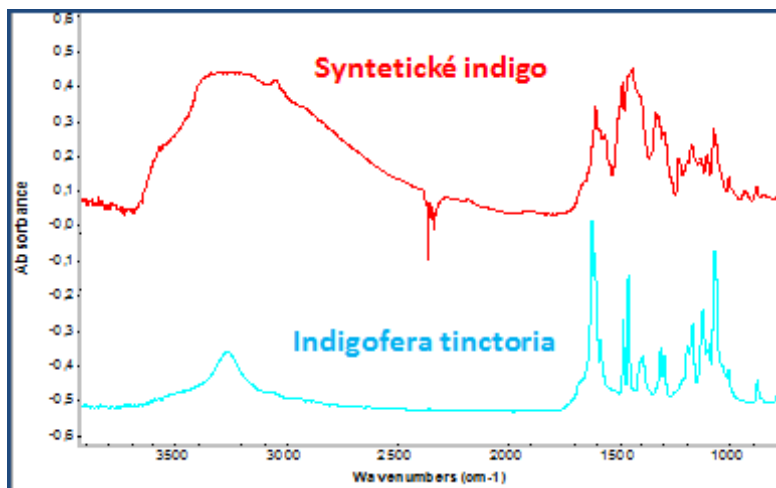
Na získanie IČ spektier bol použitý IČ spektrofotometer NICOLET 8700 s ATR modulom s germániovým kryštálom s rozlíšením 4 cm^{-1} a počtom skenov 128. Vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC) sa stanovila koncentrácia indigového pigmentu v modelových vypieraniach. Kalibračná krivka sa získala meraním roztoku indiga v acetonitrile v koncentračnom rozsahu 0.04-1 mg/ml. Na merania sa použil systém HPLC Agilent 1200 Series obsahujúci izokratickú pumpu, UV detektor v rozsahu 190-600 nm, manuálny 20 μl ventil a C18 kolónu Zorbax Eclipse s rozmermi 4,6x250 mm. Všetky merania sa robili v acetonitrile pri teplote 25 °C. Na UV/Vis absorpčné merania bol použitý spektrofotometer SHIMADZU 1650. UV spektrá sa merali v DMSO pri koncentrácii 0.1 mg/ml v rozsahu vlnových dĺžok 190-800 nm. Snímky vlákien boli získané použitím invertovaného fluorescenčného mikroskopu (Optika Microscopes), vybaveného nástavcom pre fluorescenčnú lampu (mercury lamp), emisným filtrom s priepustnosťou 500 – 600 nm a fotoaparátom Canon 600D pri 30 násobnom zväčšení.

2.3. Modelové vypierania

Na modelové vypieranie boli aplikované tri druhy modrotlačových tkanín: originálna modrotlač z neznámej dielne (a), modrotlač farbená indigom z dielne v Púchove (b) a modrotlač farbená variáminovou modrou (c). Hmotnosť použitých vzoriek bola 0,25 g a vypieranie sa uskutočnilo v 25 ml demineralizovanej vody, 0,9 hm.% vodného roztoku NaCl a 2% obj. vodného roztoku detergentu Tinovetin Jun HC. Množstvo uvoľneného pigmentu sa meralo pomocou HPLC po 24 hodinách vypierania a vyjadriť sa ako percentuálny podiel farbiva vzhľadom na obsah farbiva v tkanine. Pre všetky tkaniny sa táto hodnota získala rozpustením farbiva, naneseného na tkanine v DMSO počas 2 hodín.

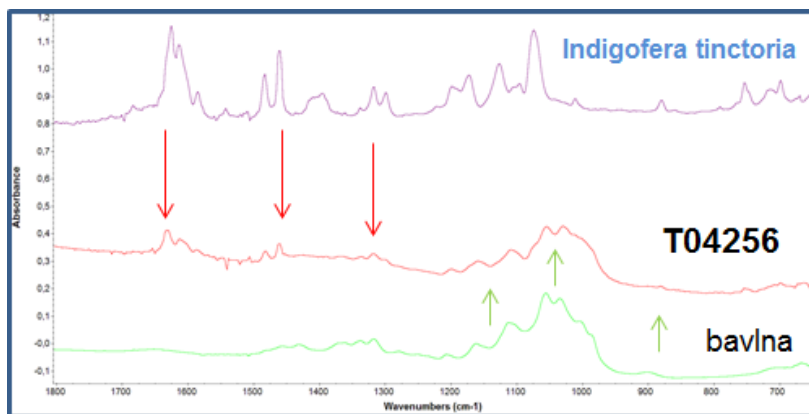
3. Výsledky a diskusia

Naše úsilie bolo zamerané na chemickú analýzu farbív využívaných na modrotlač a taktiež na analýzu zafarbených vlákien. Na štúdium štruktúry farbív sme použili infračervenú (IČ) spektroskopiu, ktorá poskytuje informácie o prítomných chemických väzbách. Jednotlivé typy chemických väzieb majú charakteristický signál, čiže priradením chemickej väzby jednotlivým signálom v spektre možno určiť chemickú štruktúru. V našom prípade sme uskutočnili merania IČ spektrier samotných farbív a vlákien získaných z modrotlačových textílií. Hoci ide v prípade syntetického a prírodného indiga o rovnakú chemickú zlúčeninu, IČ spektrá oboch farbív sa odlišujú (Obr. 7).

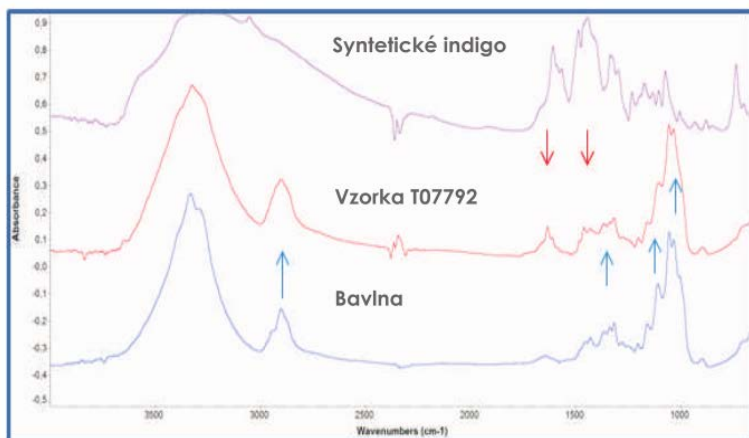


Obr. 7: IČ spektrá syntetického indiga a prírodného indiga zextrahovaného z *Indigofera tinctoria* merané ATR technikou.

V IČ spektre prírodného indiga sa nachádzajú signály s vlnčtom 1624, 1612 a 1584 cm^{-1} , ktoré možno priradiť C=O a N-H väzbám indoxylového skeletu, ktoré navzájom vytvárajú intramolekulovú vodíkovú väzbu. Ďalšie signály sú pri 1486 a 1460 cm^{-1} a zodpovedajú C=C väzbám v aromatickom systéme indiga. Spektrum komerčne dostupného syntetického indiga Dystar sa líšilo od spektra prírodného indiga, hoci chemicky by malo ísť o tú istú chemickú zlúčeninu. Rozdiely sú pravdepodobne spôsobené prítomnosťou ďalších aditív v syntetickom indigu. Porovnaním spektier východiskového farbiva a zafarbeného vlákna sme sa snažili určiť typ použitého farbiva. Na Obr. 8 a 9 sú porovnané IČ spektrá vlákien z dvoch zbierkových predmetov. Prvým predmetom T04256 bola modrotlačová sukňa vyrobená približne v roku 1930. V tomto prípade sa nachádzajú v spektre signály 1624, 1612, 1584, 1486 a 1460 cm^{-1} , ktoré korešpondujú so signálmi v IČ spektre prírodného indiga (Obr. 8).

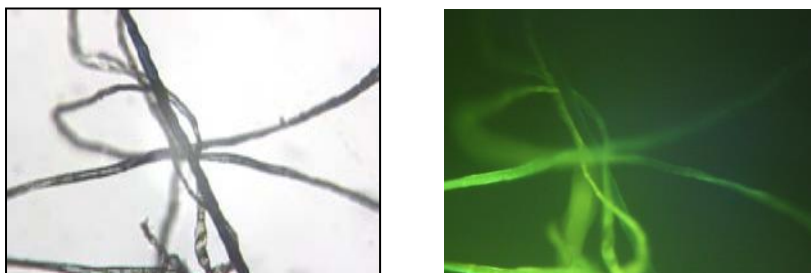


Obr. 8: Porovnanie spektier infračervenej spektroskopie pre indigové farbivo, vzorku modrotlače T04256 a pôvodnej bavlny.



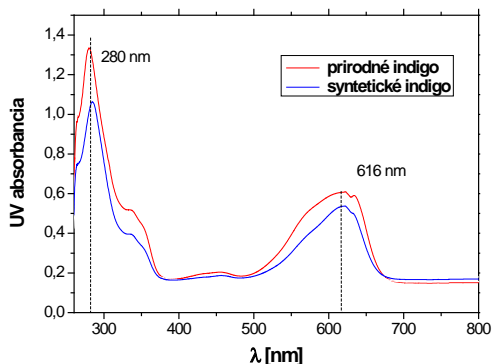
Obr. 9: Porovnanie spektier infračervenej spektroskopie pre indigové farbivo, vzorku modrotlača T07792 a pôvodnej bavlny.

Na Obr. 9 je porovnanie IČ spektier vzorky T07792 a syntetického indiga. V tomto prípade je možné pozorovať zhodu spektier, a prítomnosť syntetického indiga je v zhode s rokom výroby 1983, kedy sa predpokladá použitie syntetického indiga na výrobu uvedenej modrotlačovej textílie. V IČ spektre vzorky T01011 boli pozorované signály typické pre prírodné indigo.



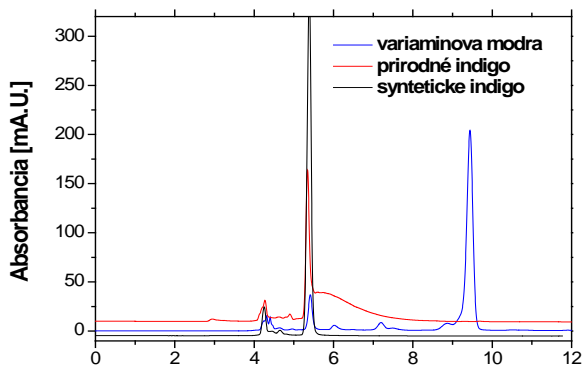
Obr. 10. Obrázky vlákna modrotlačovej tkaniny pomocou optickej (a) a fluorescenčnej mikroskopie (b).

Morfológiu vlákien sme sledovali pomocou fluorescenčnej mikroskopie. Na Obr. 10 je možné pozorovať naviazanie farbiva na vlákno. Porovnaním snímok z optickej a fluorescenčnej spektroskopie je vidno, že nefarbené vlákno emituje fluorescenčné žiarenie, kým na farbenom mieste k emisii žiarenia nedochádza. To značí, že touto metódou je možné určiť stupeň zafarbenia jednotlivých vlákien z modrotlačovej tkaniny.



Obr. 11: UV/Vis absorpčné spektrá pre prírodné a syntetické indigo farbivo merané v DMSO pri koncentrácii 0.1 mg/ml.

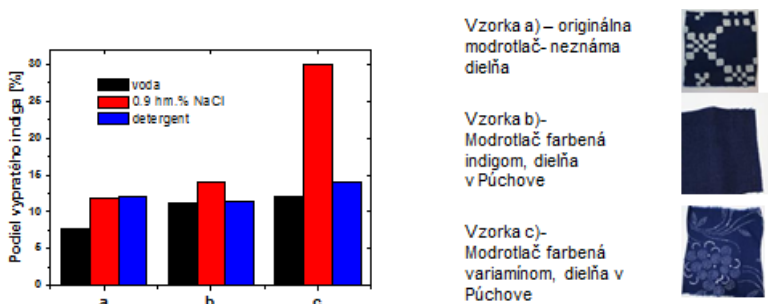
Absorpčné spektrá syntetického a prírodného indiga sa zhodovali a obsahovali dva signály s absorpčnými maximami pri 280 a 616 nm (Obr. 11). Uvedené vlnové dĺžky sa používajú pri HPLC analýze indiga pri použití UV detekcie. Na Obr. 12 sú HPLC záznamy pre obidva typy indigového farbiva a taktiež HPLC záznam variáminovej modrej. Porovnaním výsledkov z HPLC sme zistili, že HPLC signál je pre obidva typy indigových farbív identický, kde elučný čas bol v oboch prípadoch 5,39 min. V prípade variáminovej modrej bol elučný čas hlavného signálu pri 9,43 min.



Obr. 12: HPLC záznam syntetického indiga, prírodného indiga a variáminovej modrej meraný v acetonitrile pri koncentrácii 0,1 mg/ml a prietoku 0,6 ml/min.

Pri ošetrovaní modrotlačových zbierkových predmetov je nevyhnutné poznať vplyv rôznych faktorov na uvoľňovanie indigového pigmentu do roztoku. Ako už bolo spomínané, v procese farbenia tkanín kypovými farbami dochádza k štyrom rôznym dejom, pri ktorých dochádza k oxidácii farbiva a následne k jeho kovalentnému naviazaniu na makromolekuly vlákna. Navyše indigo je vo vode nerozpustné, preto by nemalo nedochádzať k jeho rozpúšťaniu vo vodných roztokoch. Naproti tomu je indigo rozpustné v organických rozpúšťadlách, ako je DMSO, dichlórmetán alebo toluén.

Z literatúry je známe, že na ošetrovanie historických textílií sa používajú organické rozpúšťadlá, destilovaná voda a tiež rôzne prídavné zlúčeniny, schopné rozpúšťať nečistoty, ako napríklad tenzidy. V reštaurátorskej praxi sa využívajú neiónové, aj aniónové alebo kationové tenzidy [10]. V literatúre však bolo uvádzané, že rozpustnosť rôznych typov organických farbív ovplyvňuje aj prítomnosť iónov vo vode. Preto sa pri ošetrovaní textílií odporúča použitie destilovanej vody. Z tohto dôvodu sa pozornosť sústredila na overenie vplyvu prítomnosti solí a detergentov na mieru uvoľnenia farbiva z tkaniny pomocou HPLC analýzy. V našom prípade sme použili Tinovetin Jun, známy tiež pod obchodným názvom Ultravon Jun, používajúci sa na ošetrovanie textilných vlákien. Vplyv prítomnosti iónov na uvoľňovanie molekúl farbiva z vlákien textílie bol tiež študovaný, pričom v tomto prípade ide o vplyv zmeny iónovej sily. V našom prípade sme zvolili 0,9 % hm. roztok chloridu sodného. Na modelové vypieranie sa použili tri druhy modrotlačových tkanín: originálna modrotlač z neznámej dielne, modrotlač farbená indigom z dielne v Púchove a modrotlač farbená variamínom. Hmotnosť použitých vzoriek bola 0,25 g a vypieranie sa uskutočnilo v 25 ml demineralizovanej vody, 0,9 % hm. vodného roztoku NaCl a 2 % obj. vodného roztoku detergentu Tinovetin Jun. Množstvo uvoľneného pigmentu sa merala pomocou HPLC po 24 hodinách vypierania.



Obr. 13: Podiel vypraného indiga pri modelovom vypieraní troch popísaných vzoriek.

Na Obr. 13 je znázornené množstvo vyplaveného farbiva, vyjadrené podielom k množstvu farbiva vo vzorke závislosti od vzorky a od príslušnej vypieracej kvapaliny. Množstvo farbiva v tkaninách sa zistilo rozpustením farbiva v DMSO a následné určenie koncentrácie pomocou HPLC merania. Ako je vidno, vo všetkých prípadoch sa množstvo indiga v prítomnosti soli a detergentu zvyšovalo. Pri dvoch vzorkách bol pozorovaný väčší vplyv prítomnej NaCl a v prípade vzorky farebnej indigom z dielne v Púchove (a) bol väčší vplyv detergentu. Najväčšie vyprané množstvo farbiva bolo pozorované v prípade vzorky (c), farebnej variamínovou modrou pri použití roztoku NaCl, čo bolo spôsobené iónovým charakterom variamínovej modrej, kde zvýšenie iónovej sily roztoku zvýši rozpustnosť organickej soli. Celkovo je však nutné doplniť, že pri vypieraní sa v prvom štádiu vypiera nadbytočné farbivo nedostatočne prichytené k vláknu a dochádza teda k čisteniu modrotlača od prebytočného farbiva. Preto sa stabilita farbiva zistí až použitím cyklického vypierania alebo použitím zvýšenej teploty. Práve tieto dva postupy by sme chceli využiť pre ďalšie štúdium stability modrotlačových textílií.

4. Závěry

Náš príspevok bol zameraný na štúdium modrotlačových textílií najmä použitím infračervenej spektroskopie a vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC). Použitie analytické metódy nám poskytli základné informácie o obsahu pigmentu vo vláknoch modrotlačových vzoriek. Na základe porovnania FTIR spektier východiskového farbiva a zafarbeného vlákna, sme sa snažili odhadnúť typ použitého farbiva, pričom sme využili rozdielne signály syntetického a prírodného indiga v ich IČ spektrách. HPLC analýza sa použila na kvantifikáciu farbiva pri modelovom vypieraní v troch rôznych podmienkach. Mikroskopické metódy možno využiť na vizualizáciu vlákien, kde možno pozorovať poškodenie vlákna, mieru zafarbenia a prieniku pigmentu do štruktúry vlákna. Získané výsledky by sa mohli dať využiť pri určovaní vhodných postupov pre mokré ošetrovanie modrotlačových textílií. V ďalšom období bude výskum zameraný na štúdium metód ošetrovania popísaných pre iné typy textílií.

Podakovanie

Autori ďakujú MĽUV za možnosť využitia zbierkových predmetov z fondu MĽUV a Grantovej agentúre SAV a MŠ za finančnú podporu v projekte VEGA 2/0163/15.

5. Literatúra

1. Botík, J., Slavkovský, P. 1995. Encyklopédia ľudovej kultúry Slovenska. 1.vyd. Bratislava: VEDA, 1995. ISBN: 80-224-0234-6.
2. Danglová, O. 2014. Modrotlač na Slovensku. Bratislava: ÚĽUV, 2014, s. 35 – 49.
3. Danglová, O. 2014. Modrotlač na Slovensku, Bratislava: ÚĽUV, 2014. s. 99 – 109.
4. Furgyík, G. 1962. Poznatky o farbení indigom a jeho derivátmi. Výskumná správa ÚĽUV, MĽUV DF/VS/60.
5. de Graaf, H. J. H. 2004. The Colourful Past. 1.vyd. Riggisberg: Abegg Stiftung, 2004. ISBN 3-905014-25-4.
6. Šrámek, J. 1966. INDEX kypových a indigozolových barviv. Dvůr Králové N.L.: Výzkumný ústav zušlechťovací, 1966.
7. Felix, V. 1956. Chemická technologie textilní – Barvení bavlny a buničinnové stříže. Praha: Státní Nakladatelství Technické Literatury, 1956.
8. Danglová, O. 2014. Modrotlač na Slovensku. Bratislava: ÚĽUV, 2014. s. 111.
9. Faris, R.E. 1979. Natural dyes, Kirk-Otmer Encyclopedy of Chemical Technology. Vol. 8. 3. Vydanie. New York: John Wiley, 1979, s. 351 – 373.
10. Tímár-Balázsy, A., Eastop, D. 2011. Chemical principles of textile conservation. Routledge: New York, 2011, s. 157 – 265.

Cypriánov herbár, materiálovo-technologický a historický prieskum

Katarína Čížová*, Milena Reháková**, Katarína Vizárová*, Jana Uhlířová***, Lukáš Gál**, Michal Čeppan**

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, * Oddelenie dreva, celulózy a papiera, ** Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

*** SNM-Prírodovedné múzeum, Vajanského nábrežie 2, P.O.BOX 13, 810 06 Bratislava

Abstrakt: *Cypriánov herbár patrí medzi najcennejšie zbierkové predmety Prírodovedného múzea SNM v celonárodnom rámci. Má veľký význam z hľadiska botanického, historického a je veľmi zaujímavým objektom aj po stránke rôznorodého materiálového zloženia.*

V príspevku sú uvedené výsledky bádania, približujúce historický a botanický význam Cypriánovho herbára. Materiálový prieskum sprostredkoval poznatky o fyzickom stave objektu, výsledky nedeštruktívnych analýz poskytnú informácie o jednotlivých materiáloch, použitých pri zostavovaní herbára. Získané výsledky boli podkladom pre rozhodovanie o ďalšom spôsobe uchovávaní a sprístupňovania objektu.

Kľúčové slová: *Cypriánov herbár, materiálový prieskum, nedeštruktívne analýzy*

Abstract: *Cyprian's herbarium belongs to a most valuable collection item of Natural History Museum SNM following a national framework. It has botanical and historical importance and is very interesting object because of its various material composition.*

The results of research are involved in submission which approaching its historical and botanical significance. Material composition brought knowledge about physical condition and results of non-destructive analyses found information about various materials used in creation of herbarium. The obtained results were the basis of making decision about its storage and exhibition of herbarium.

Key words: *Cyprian's herbarium, material research, non-destructive analysis*

1. Úvod – význam herbára v historickom kontexte

Cypríanov herbár predstavuje najstaršiu na Slovensku zachovanú zbierku sušených rastlín. Za obdobie jeho vzniku sa najčastejšie považujú roky 1766 – 1771. Autorstvo sa pripisuje mníchovi z rehole kamaldulov Cypríanovi (vlastným menom Franz Ignatz Jäschke, *1724 – †1775), ktorý prežil väčšinu svojho života v Červenom kláštore v Pieninách. Ambíciou herbára bola najpravdepodobnejšie dokumentácia rastlín za účelom ich poznania ako prostriedkov so širokými možnosťami využitia v praktickom živote, a predovšetkým na liečenie. Vznikol zrejme ako učebná pomôcka pre budúcich mníchov, ktorí navštevovali teologické učilište “professorium”, fungujúce v Červenom kláštore v rokoch 1745 – 1772 [Radwańska-Paryska, 1991; Uhlířová 2011, 2014].

Herbár je foliant o rozmeroch 39 x 23 x 9 cm, viazaný v hnedej koži. Úvod herbára tvoria tri listy, medzi prvým a tretím popísaným listom je jeden čistý. Autorom úvodného textu je Cypríán. Na averze tretieho listu je umiestnený incipit, s chronogramom, ukrývajúci predpokladaný rok začiatku práce na herbári. V oslavnej básni, napísanej v latinčine a s množstvom alchymistických značiek, anonymný Cypríánov priateľ vyzdvihuje jeho charakter a všestranné schopnosti [cf. Uhlířová 2014]. Na reverze je umiestnený obrázok zrkadla v ozdobnom ráme, nakreslený pravdepodobne tušom.

Vlastný herbár pozostáva z 97 listov s jednostranne nalepenými rastlinami. Spolu je tu 286 kusov sušených rastlín (285 cievnatých rastlín a 1 lišajník). Herbárové položky sú celoplošne prilepené a ešte prichytené pásikmi rôznofarebných textílií, pripomínajúcich zvyšky zo starých ornátov alebo zostatky pri šití nových. Všetky texty i popisky pri rastlinách sú napísané čiernym atramentom, na ozdobnom titulnom liste je použitý aj karmín.

Názvoslovie nie je jednotné, mená rastlín sú uvedené najmä v latinčine, gréčtine a nemčine. Niekde je pripojené aj poľské meno alebo ľudový názov v goralskom nárečí. Pri viacerých položkách nájdeme aj lokalitu zberu, stručnú charakteristiku stanovišta alebo poznámku, týkajúcu sa úžitkových vlastností, liečivých účinkov, alchymie či mágie. Mnohé z rastlín boli zrejme pestované v kláštorenej záhrade, či už ako zelenina, korenina, liečivka, okrasná trvalka alebo prostriedok proti živočíšnym škodcom, ale väčšinou boli zbierané vo voľnej prírode. Pôvodné druhy a poddruhy flóry Slovenska predstavuje 206 herbárových položiek, pochádzajúcich hlavne z Pienin a východnej časti Tatier, najmä z oblasti priľahlej k Zadným Meďodolom v Belianskych Tatrách [Uhlířová 2011].

Časť s nalepenými rastlinami dopĺňa 5-stranový index väčšinou latinských mien. Na konci herbára je 32 strán nemeckého textu, obsahujúci Cypríanove úvahy z oblasti liečiteľstva a medicíny.

Cypríanov herbár je vzácné slovacikum vysokej kultúrno-historickej hodnoty. Je pozoruhodný najmä z hľadiska histórie botaniky, ale aj farmácie či medicíny. Obsahuje významné botanické doklady, zaujímavé skutočnosti z oblasti dobového liečiteľstva či lekárnictva, ale aj informácie o spôsobe života rádu kamaldulov v Červenom kláštore. Môže poskytnúť bohatý materiál lingvistom pre štúdium ľudových názvov rastlín, prípadne i botanikom pri tvorbe národného názvoslovia.

V snahe zabezpečiť čo najvhodnejšie podmienky pre udržanie dobrého fyzického stavu Cypriánovho herbára a zistiť prípadné možnosti predĺženia jeho životnosti, vznikla zo strany SNM požiadavka na posúdenie súčasného stavu, stupňa zostarnutia či poškodenia tohto vzácneho objektu nášho kultúrneho a prírodného dedičstva. V Prírodovednom múzeu SNM bola vykonaná obhliadka herbára pod odborným dohľadom kurátorky botanického oddelenia. Na mieste sa vykonali niektoré nedeštruktívne analýzy (meranie pH a UV-Vis-NIR), fotodokumentácia a odber vzoriek pre účely následnej FTIR analýzy. Cieľom bolo vykonať materiálový prieskum a získať informácie o fyzickom stave herbára.

2. Experimentálna časť

Vykonalo sa meranie pH na viacerých miestach Cypriánovho herbára (Tab. 1). Meranie prebiehalo pomocou pH papierikov (Macherey-Nagel), určených na meranie povrchového pH papiera v škále 2-9 s krokom 0,5.

Tab. 1: Označenie miest merania pH v Cypriánovom herbári.

Označenie miesta merania	Popis miesta merania pH	Označenie miesta merania
1	Čisté strany herbára	1
2	Atrament použitý ako záznamový prostriedok na papierovej podložke	2
3	Lepidlo na papierovej podložke použité na lepenie rastlín	3
4	Písmo medzi vylisovanými prilepenými rastlinami	4

Z miest, ktoré boli z hľadiska materiálového zloženia zaujímavé alebo sporné, boli odobraté vzorky (Tab. 2), ktoré boli následne podrobené spektrálnej analýze.

Tab. 2: Zoznam odobratých vzoriek.

Číslo vzorky	Popis
CH 1	papier z okolia väzby
CH 2	papier z odlomenej časti listu/strany
CH 3	lepidlo z rôznych strán herbára
CH 4	odlomený kus kvetu zo strany 73 v herbári
CH 5	koreň rastliny zo strany 3 v herbári
CH 6	modré vlákno z textilných prúžkov zo strany 13 v herbári
CH 7	červené vlákno z textilných prúžkov zo strany 12 v herbári

Vzorky odobraté z Cypriánovho herbára boli analyzované na spektrometri DigilabExcalibur FTS 3000MX pri rozlíšení 4 cm^{-1} metódou ATR (Attenuated Total Reflectance). Odčítaným pozadím bol vzduch. Jedno meranie pozostávalo z priemeru 30 skenov v rozsahu $600 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Bola použitá FTIR-ATR technika, ktorou sa merali absorpčné odrazové spektrá.

Reflexné spektrá atramentov sa získali pomocou optovláknového spektrofotometrického systému Ocean Optics, ktorý pozostával zo spektrofotometra HR4000CG, UV-Vis-NIR svetelného zdroja DH-2000-BAL, optických vlákien s kombinovanou sondou a štandardného reflexného nástavca s geometriou merania $45^\circ/45^\circ$. Pre každé meranie sa detektor kalibroval na čistý papier v blízkosti atramentu. Týmto spôsobom sa významne odstránil vplyv podložky.

3. Výsledky a diskusia

Stav podložky

Z obhliadky a nameraných hodnôt pH možno usúdiť, že nosným materiálom herbára je kvalitný ručný papier, silne zglejený, ktorý je aj v súčasnosti v dobrom fyzickom stave. Hodnoty pH sú len v slabo kyslej oblasti (Tab. 3). Z hľadiska mechanického poškodenia papier bol v minulosti na niektorých miestach perforovaný živočíšnymi škodcami.

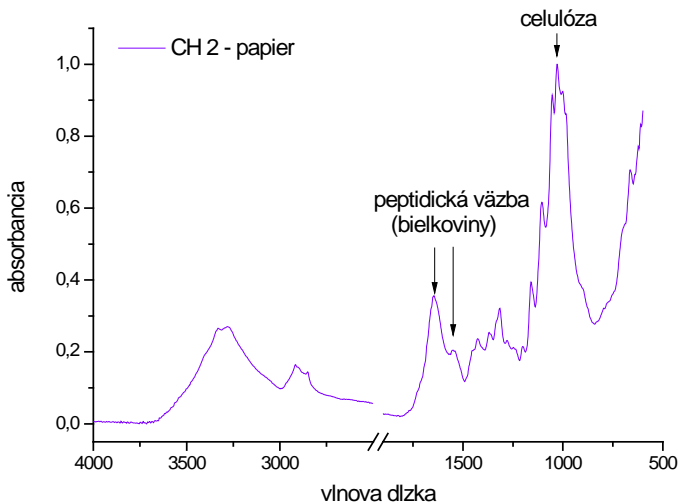
Tab. 3: pH jednotlivých miest Cypriánovho herbára.

Označenie miesta merania	Namerané hodnoty pH
1	5,5 – 6
2	5 – 5,5
3	5,5
4	5,5 – 6

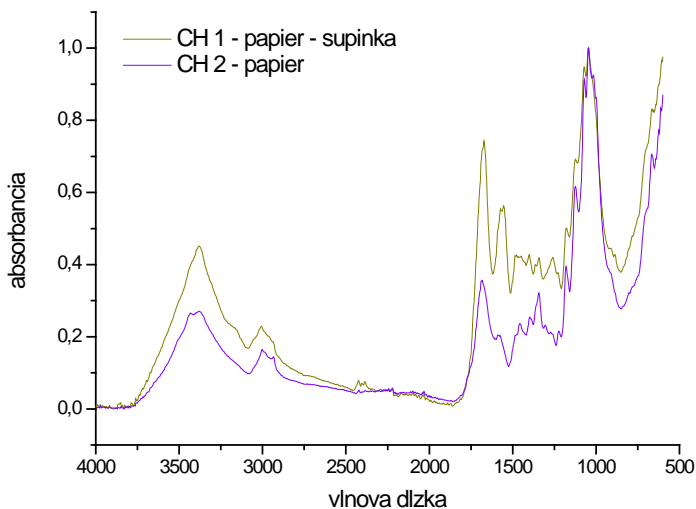
Analýza odobratých vzoriek

Vzorky, ktorých popis je uvedený v Tab. 2 sa podrobili FTIR analýze s nasledovnými výsledkami.

Analýzy vzorky CH 1 a CH 2 (Obr. 1) ukázali, že papier odobratý z herbára je ručný papier vyrobený z handroviny, glejený živočíšnym glejivom. Vzorky papiera boli odobraté z viacerých miest. Keďže ručný papier sa glejil technológiou povrchového glejenia, ktorá spočívala v namáčaní hárkov papiera do nádoby s glejivom (väčšinou kostný glej), vzorky papiera sa líšia obsahom glejiva, čo dokazuje rôzna intenzita absorpčných pásov, prislúchajúcich glejivu a papieru (Obr.2).

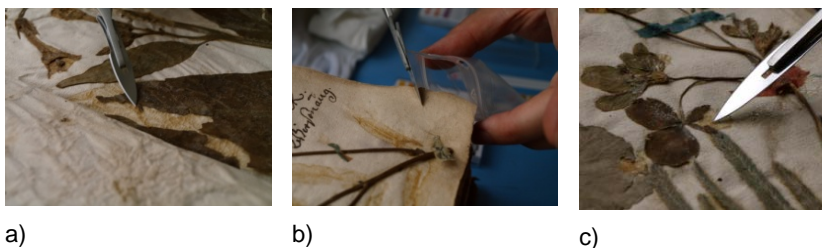


Obr. 1: ATR-FTIR spektrum vzorky CH 2.

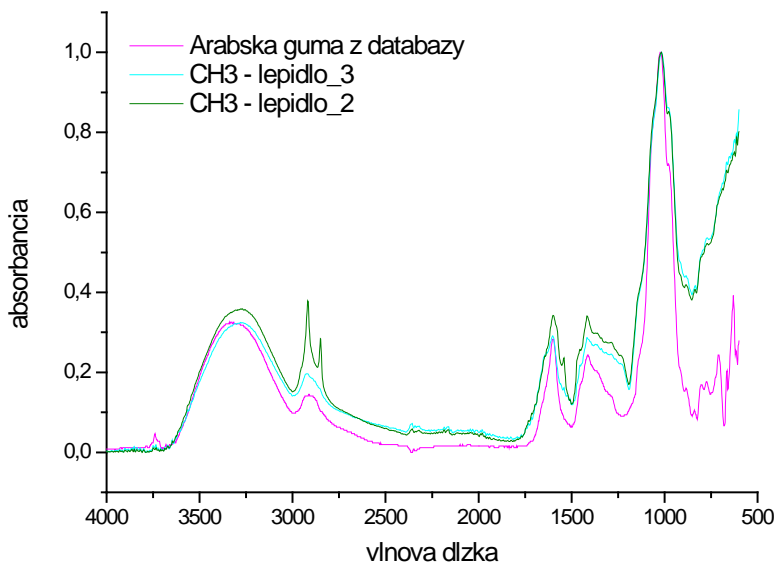


Obr. 2: FTIR spektrá vzoriek CH 1 a CH 2 odlišujúce sa len rozdielnym kvantitatívnym zastúpením glejiva.

Vzorky lepidla (CH 3) boli odobraté z viacerých miest (Obr. 3). Z priložených FTIR spektier vyplýva zistenie (porovnanie spektra vzorky so spektrom z databázy, Obr. 4), že použité lepidlo je na báze arabskej gummy.

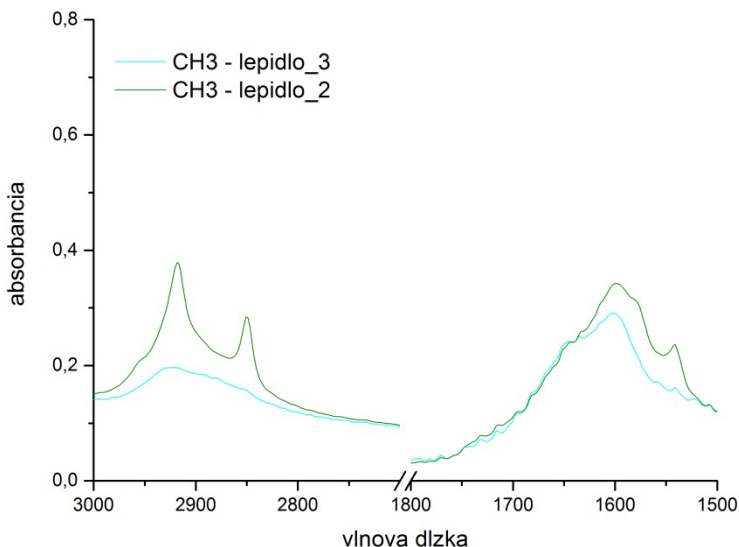


Obr. 3: Miesta odberu vzoriek lepidla z Cypriánovho herbára (a), (b), (c).



Obr. 4: Porovnanie FTIR spektier lepidiel odobratých z herbára so spektrom arabskej gummy.

Podrobným štúdiom spektier lepidiel sa zistilo, že jednotlivé vzorky, odobraté z rôznych miest, čiastočne vykazujú malé odlišnosti, a to najmä v prítomnosti/ neprítomnosti bielkovinovej zložky (Obr. 5). Z toho možno usúdiť, že lepidlá boli pripravované v rôznom čase a hoci aj podľa jednotnej receptúry, mohli sa vzájomne odlišovať pomerom zastúpenia jednotlivých zložiek. Napr. v prípade vzorky „lepidlo_3“ ide o čistú arabskú gumu, zatiaľ čo v prípade vzorky „lepidlo_2“ o zmes arabskej gummy (živcové lepidlo) a živočíšneho lepidla (gleja).

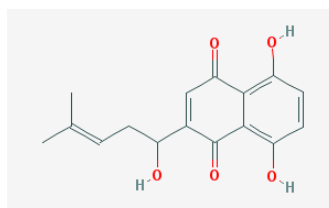


Obr. 3: FTIR spektrá lepidiel – rozdiely sú zjavné pri vlnočtoch 2920-2845 cm⁻¹ a 1550 cm⁻¹.

FTIR analýzou vzorky CH 5 sa potvrdila domnienka, že ide o odtlačok koreňa prezentovanej rastliny rumanice Visianiho (*Onosma visianii*). Farba z koreňa sa odtlačila na viaceré strany dosť výrazne, takže sa predpokladalo, že obsahuje červené organické farbivo. Z dostupnej databázy FTIR spektier (Obr. 7) bolo farbivo identifikované ako CI Natural Red 20, ktorého podstatou je alkanín („shikonin“). Ide o alkanínové farbivo z radu derivátov naftochinónu, ktoré majú štruktúru podobnú farbivu karmín (Obr. 6).

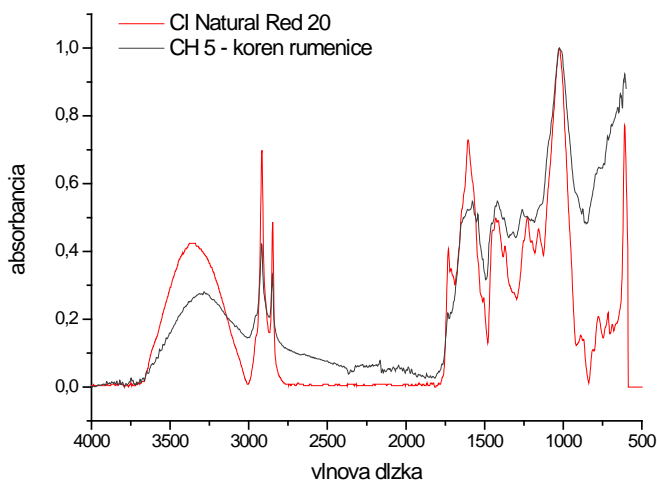


a)



b)

Obr. 4: Odtlačok farby z koreňa (a), štruktúra alkanínu (b).

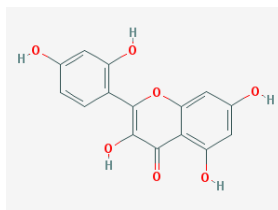


Obr. 5: Porovnanie FTIR spektier vzorky CH 5 a CI Natural Red 20.

Vzorka CH 4 – textilné vlákno jedného z prúžkov použitých na fixovanie rastlín –bola meraná z dvoch strán (Obr. 9). Z dostupnej databázy bolo identifikované farbivo CI Natural Yellow 11, ktorého podstatou je 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-3,5,7-trihydroxychromén-4-ón (morín, aurantica, calico, brazílska žltá, Obr. 8).

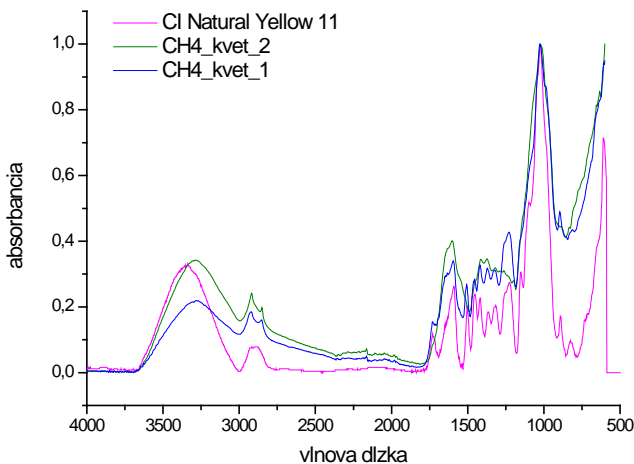


a)



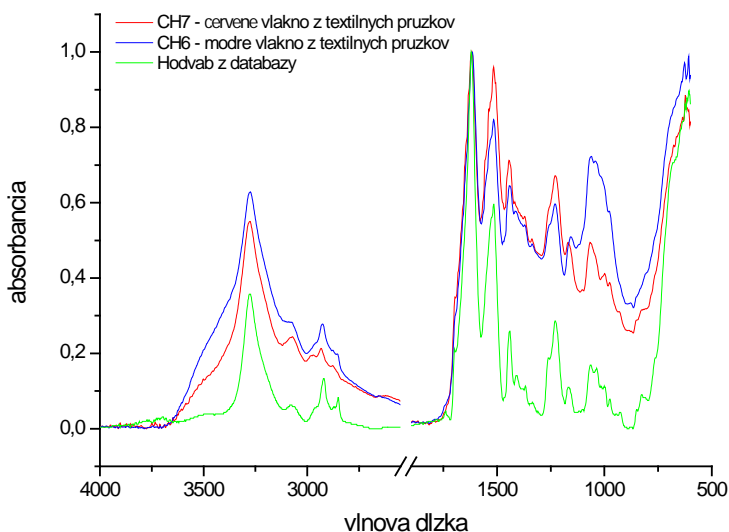
b)

Obr. 6: Červené vlákno z textilných prúžkov použitých na zafixovanie rastlín (a), štruktúra 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-3,5,7-trihydroxychromén-4-ón (b).



Obr. 7: FTIR spektrá vzorky kvetu (CH 4) meraného z dvoch strán a porovnanie s databázou s CI Natural Yellow 11.

Ako posledné vzorky sa pomocou FTIR analýzy študovali vzorky CH 6 a CH 7 (Obr. 8). Na priloženom FTIR spektre vidno (Obr. 10), že červené a modré vlákna odobraté z textilných prúžkov používaných na fixáciu rastlín a herbárii sú hodvábné.

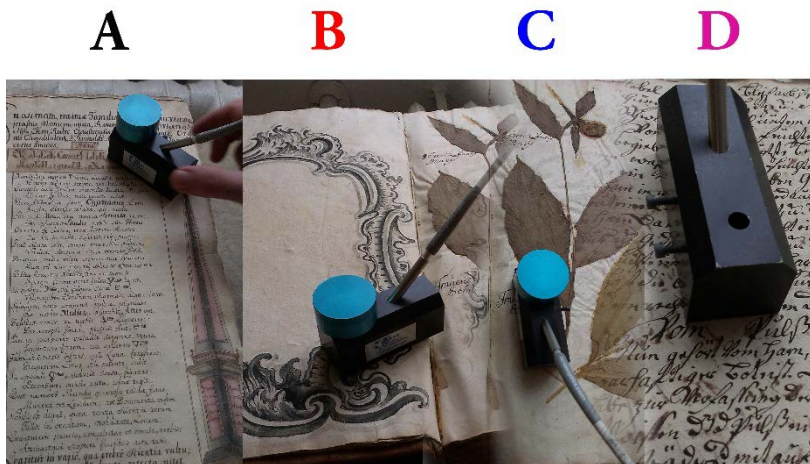


Obr. 8: Porovnanie FTIR spektrier textilných prúžkov s hodvábnom z databázy.

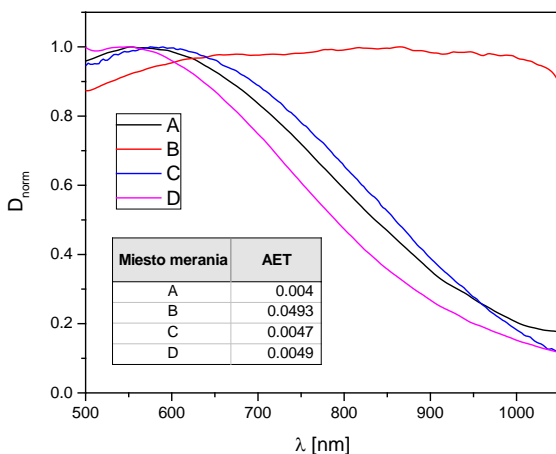
Záznamové prostriedky

Na základe vizuálneho hodnotenia bolo možné predpokladať, že ručné písomné záznamy v herbárii sú zhotovené železozalovými atramentmi, na niektorých miestach prejavujúcimi počiatkové štádium korózie (pretláčanie textu na druhú stranu). Je zrejmé, že texty boli písané v rôznom čase, prípadne rôznymi železozalovými atramentmi. Predpoklady potvrdila spektrálna analýza v oblasti Vis-NIR. Metóda je neinvazívna, preto ju bolo možné vykonať priamo v depozitári a na viacerých miestach.

Na identifikáciu železozalových atramentov v oblasti Vis-NIR sa použila metóda chemometrického detektora [11] založená na terčovej faktorovej analýze (TFA). Na obrázku 11 sú zobrazené miesta herbára, na ktorých boli namerané Vis-NIR spektrá.



Obr. 11: Miesta herbára, na ktorých boli merané Vis-NIR spektrá. Spektrá získané zo štyroch miest herbára sú uvedené spolu s výsledkami TFA na obrázku 12.



Obr. 9: Normalizované Vis-NIR Spektrá získané zo štyroch miest herbára.

Výsledkom TFA analýzy je hodnota AET, ktorej hraničná hodnota pre železozagalové atramenty je 0,004. Hodnoty AET pre spektrá získané z miest A, C a D neprevyšujú zvolenú hraničnú hodnotu. Chemometrický detektor teda naznačuje použitie železozagalových atramentov na týchto miestach. Mierne vyššie hodnoty AET pre miesta C a D môžu byť spôsobené nejakým znečistením meraných miest. Spektrum z miesta B potvrdzuje predpoklad, že na danom mieste bol použitý čierny tuš. Rovnako hodnota AET pre toto miesto prevyšuje hraničnú hodnotu o jeden rád, a teda vieme spoľahlivo potvrdiť, že v žiadnom prípade nejde o železozagalový atrament.

4. Záver

Vykonal sa meranie pH na viacerých miestach Cypriánovho herbára. Vzorky, odobraté zo zbierkového predmetu, boli podrobené FTIR a UV-Vis-NIR analýzám.

Výsledky FTIR analýzy ukázali, že sa jedná o kvalitný ručný papier z handroviny, silne zaglejený, ktorý je aj v súčasnosti v dobrej fyzickej kondícii. Použitie lepidlo je na báze arabskej gummy a jednotlivé vzorky lepidiel sa od seba odlišujú prítomnosťou bielkovinovej zložky, z čoho možno usudzovať, že receptúry na prípravu sa mohli vzájomne odlišovať pomerom jednotlivých zložiek. Odtlačený koreň rastliny rumenica obsahuje farbivo, ktorého podstatou je alkanínové farbivo z radu derivátov naftachinónu a odobratý úlomok kvetu obsahuje farbivo, ktorého podstatou je morín, inak brazílska žltá. Textilné prúžky na fixovanie jednotlivých rastlín v herbári sa taktiež podrobili FTIR analýze, ktorá odhalila, že sú vyrobené z hodvábu.

Taktiež sa vykonala analýza pomocou chemometrického detektora na

identifikáciu železagalových atramentov [11], na základe ktorej je možné predpokladať použitie železagalového atramentu na troch zo štyroch meraných miest. Na základe tvaru spektra získaného z miesta B a hodnoty AET pre toto spektrum môžeme povedať, že na tomto mieste bol použitý s najväčšou pravdepodobnosťou čierny tuš.

Vzhľadom na zistený stav nosného materiálu, knižnej väzby a ostatných materiálov herbára (záznamové prostriedky, rastlinné a fixačné materiály) sa neodporúča žiaden radikálny reštaurátorský zásah. Odporúča sa uchovanie úlomkov rastlinných materiálov, v prípade poznania ich identity ich fixovanie na príslušné miesto pomocou lepidla prírodného pôvodu a dôsledné dodržanie stabilných podmienok uchovávanía a obmedzených podmienok sprístupňovania.

5. Literatúra

1. Milata, V., Segla, P. 2008. Aplikovaná molekulová spektroskopia. STU Bratislava, 2008. 271 s.
2. Ďurovič, M., a kolektiv. 2002. Restaurování a konzervování archiválií a knih. Paseka, 2002. ISBN 80-7185-383-6.
3. Novotná, M., Karhan, J., Pechová, D. 2001. Metody instrumentální analýzy při průzkumu památek. Praha, 2001.
4. Hřebíčková, B. 2004. Chemie a historie výstavných materiálu II, Organické materiály. Praha, 2004.
5. Nikitin, M. K., Melnikova, E. P. 2003. Chemie v konzervátorské a restaurátorské praxi. Brno, 2003. s.60 – 64. ISBN 80-210-3062-3.
6. Schwappe, H. 1993. Handbuch der Naturfarbstoffe. Nikol Verlagsgesellschaft mbH & Co. KG, Hamburg, 1993.
7. Reháková, M., Vizárová, K., Jančiová, D., Valovičová, M., Varga, Š.: Preselection of historical books in the process of their stabilization, in: Proc. Int. Conf. Durability of paper and writing. Ljubljana (Slovenia), Nov. 16-19, 2004. Ed.: Kollar, J., Strlic, M., Havermans, J.B.G.A., ISBN 961-6162-98-5, pp. 68 – 69.
8. Radwańska-Paryska, Z. 1991. Zielnik Brata Cypriana z Czerwonego Klasztoru. Polish Bot. Stud., Guidebook Ser., 5., Polish Academy of Sciences, W. Szafer Institute of Botany, Kraków, 218 s.
9. Uhlířová, J., 2011. Čo prezrádza Cypriánov herbár. Acta Rer. Natur. Mus. Nat. Slov., 57: 31 – 90.
10. Uhlířová, J., 2014: Cypriánov herbár ako okno k poznaniu liečiteľstva v Červenom kláštore. Okno do kláštornej medicíny, kultúrno-historická príloha katalógu 7. ročníka medzinárodného výtvarno-literárneho sympózia ORA ET ARS Skalka 2014: 6 – 15.
11. Gál, L. *et al.* Chemometric tool for identification of iron-gall inks by use of visible-near infrared fibre optic reflection spectroscopy. *Anal Bioanal Chem* (2013). doi:10.1007/s00216-013-7333-z.

Technologické možnosti ochrany pískovcových soch v Novém lese u Kuksu

Petr Kotlík

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

Abstrakt: *Barokní pískovcová Braunova sochařská díla v areálu Nový les u Kuksu představují velmi cenný soubor soch a reliéfů. Největší nebezpečí pro jeho existenci představuje voda – srážková, ale především vztlínající ze země. Nepříznivý vliv mohou mít i některé starší restaurátorské zásahy. Práce shrnuje základní informace o stavu kamenných děl a technologických možnostech jejich ochrany. U jednotlivých zásahů je třeba posuzovat nejen jejich vliv na mechanický stav kamene, ale i na vodní režim v kamenných blocích, na rozšíření vegetace apod. Přírodovědný pohled je v této souvislosti nezbytný. Práce rovněž popisuje možnost biocidní ochrany kamene pomocí alkoholů.*

Klíčová slova: *Braun, Kuks, kámen, biodegradace, biocidní ochrana, vlhkost, alkohol, preventivní ošetření*

Abstract: *M. B. Braun's baroque sandstone works in the Nový les Area near Kuks represent a very valuable collection of sculptures and reliefs. The greatest danger to its existence is water - rainfall, but also rising from the ground. Adverse effect can also have some older restoration activities. The paper summarizes the basic information about the status of stone works and technological possibilities of their protection. For each intervention should be assessed not only by their influence on the mechanical properties of the stone, but also on the water regime in the stone blocks on vegetation distribution, etc. Natural scientific view is necessary in this context. The contribution also describes the possibility of biocide protection of stone using alcohol.*

Key words: *M. B. Braun, Kuks, stone, biodegradation, biocide protection, humidity, alcohol, preventive treatment*

1. Úvod

Jeden z nejvýznamnějších barokních sochařů Českých zemí – M. B. Braun, původem řezbář, je spolu se svojí dílnou autorem řady sochařských děl z kamene, z nichž se většina zachovala do dnešních dnů. Mezi nejznámější díla připisovaná tomuto autorovi a jeho spolupracovníkům patří soubory pískovcových soch Cností a Neřestí a další skulptury stojící u Hospitalu ve východočeském Kuksu. Neméně významný je soubor pískovcových soch

a reliéfů v lokalitě Nový les nedaleko Kuksu. Zde, podél cesty procházející lesním areálem, byl ve 20. a 30. letech 18. století z pískovcových bloků vytvořen soubor významných sochařských děl (původně opatřených polychromií) – socha poustevníka Garina klečícího před jeskyní, dále, rovněž klečící, poustevník Onufrius (viz Obr. 1), ležící socha sv. Jana Křtitele s beránkem a socha sv. Maří Magdaleny (viz Obr. 2). Ústředním dílem, podle kterého je areál znám jako Braunův Betlém, představují reliéfy Příjezd tří králů a Klanění pastýřů (viz Obr. 3), vedle nich potom na vnější stěně umělé jeskyně reliéf Vidění sv. Huberta. Nejbliže směrem k obci Kuks soubor uzavírá sousoší Studně Jákobovy s postavou Ježíše a Samaritánky, tedy ženy ze Samary (viz Obr. 7).



Obr. 1: Socha poustevníka Onufria pod přístřeškem.



Obr. 2: Ležící socha sv. Maří Magdaleny.

Jednotlivá díla byla vysekána většinou z jednoho kusu pískovce pevně spojeného s podložím (z „roslé“ skály), které zde má tloušťku až 15 m. Kámen této oblasti je velmi kvalitní, koncem 18. století byl (i v těsné blízkosti soch) lámán a odvážen do nedalekého Josefova, kde byl používán při stavbě zdejší pevnosti [1]. I dnes se několik kilometrů odtud těží kvalitní pískovec, mimo jiné používáný při opravách Karlova mostu v Praze.

2. Popis areálu

Areál s historickým názvem Nový les (tehdy součást zdejšího panství hraběte F. A. Šporka) je tvořen zalesněným svahem, který se sklání severním směrem do údolí k řece Labi. Již při budování areálu (kromě uvedených soch zde původně byly i dvě poustevny, užitková i okrasná zahrady apod.) bylo pamatováno na odvod vody z pramenů, které na tomto svahu na několika místech vyvěraly. Jak je zřejmé z dobových vyobrazení, voda z nich byla sváděna většinou do kamenných mís, fontán (piscin), v nichž stříkala jako vodotrysk. Byla využívána i pro zalévání zmíněných zahrad, které jsou doloženy na dobových rytinách [1]. Vodní režim této lokality je relativně jednoduchý. Pod propustnou vrstvou pískovců je vrstva fylitů s minimální propustností pro vodu, která funguje jako jakási izolace. Srážková voda (jiná sem nepřitéká), která spadne v této oblasti, proniká propustnou vrstvou pískovce až na svažitě rozhraní pískovce s fylity a dále se pohybuje směrem do údolí. Úzkou souvislost srážek s množstvím vody vyvěrajícím z pramenů dokládá mimo jiné velmi dobrá shoda mezi vydatností studánky u paty reliéfu Klanění pastýřů a množstvím srážek udávaným hydrometeorologickým ústavem pro tuto lokalitu [1].

Jak bylo uvedeno výše, zdejší pískovec je velice kvalitní, objevují se v něm však (většinou vodorovné) praskliny, jež dělí kámen na samostatné, byť dosti velké bloky. Tyto praskliny představují pro vodu velice dobrou cestu, jež je „průchodnější“ než samotný porézni systém pískovce.

V místech, kde kámen vystupuje nad terén (a právě takové bloky byly využity pro zhotovení soch), voda proniká až na jeho povrch. To se projevuje silným a prakticky trvalým vlhnutím kamene soch a reliéfů a následkem je velmi intenzivní porost vegetací – řasami, lišejníky, mechorosty atd. (viz Obr. 3) [1, 2].



Obr. 3: Reliéf Klanění pastýřů porostlý vegetací.

3. Vliv starších zásahů a úprav

V průběhu doby byly vodní cesty postupně omezovány a rušeny změnami terénu, především jako důsledek těžby kamene. Dnes zůstala z původních osmi kamenných mís jediná, bez napojení na zdroj vody (viz Obr. 4).



Obr. 4: Jediná zachovaná kamenná mísa – piscina.

Situace byla ještě dále zhoršována zanedbávanou údržbou (nedostatečné odklízení sněhu, spadaneho listí a větví apod.) a rovněž některými, z dnešního pohledu spornými, restaurátorskými zásahy. Kámen byl při nich v minulosti napouštěn např. voskem, vápennou vodou, vápennou vodou s přídavkem kaseinu, některými blíže nespecifikovanými hydrofobizačními prostředky apod. Byl opakovaně doplňován anorganickým tmelem obsahujícím cement a vápno, a tak byla hornina původně neobsahující uhličitanové složky dotována nestabilním materiálem, jenž může snadno přecházet na nebezpečné vápenaté soli (dusičnan, síran apod.). Přítomnost vápenatých sloučenin dále vytváří příhodné podmínky pro růst vápnomilných organismů, které jinde v této lokalitě na původním kameni nebyly nalezeny [2].

Část vápenatých látek pochází rovněž z malty kamenného žlabu vyzděného nad dočasným přístřeškem (viz dále) [2 – 4]. Dokladem dotace objektu vápenatými látkami byla mimo jiné přítomnost výkvětů šťavelanu vápenatého na povrchu lišejníku porůstajícího v horní části reliéfu Klanění pastýřů [3, 4]. Druhotně uložený kalcit byl identifikován i v některých vzorcích kamene, odebraných z povrchu reliéfu [2].

Z uvedeného je zřejmé, že pro potlačení nežádoucího porostu živých organismů na kamenných dílech je nutno se pokusit zhoršit podmínky pro vegetaci tak, aby byly co nejméně příznivé její existenci. Omezení přístupu světla lze dosáhnout pouze dlouhodobým zakrytím přístřešky. Tento zásah by ovšem výrazně omezoval pozorování chráněného objektu. Je rovněž velmi žádoucí pravidelně odstraňovat organické nečistoty z povrchu kamene (spadané listí, jehličí a drobné větvičky, zbytky kůry, květů či plodů apod.) a tím omezovat „zásobování“ kamene organickou hmotou. Bohužel, tato drobná údržba se provádí pouze občas, chybí pravidelnost. A konečně by bylo žádoucí omezit dotaci kamene vodou z pudy.

4. Starší návrhy ochrany

Poměrně rozsáhlý průzkum tohoto areálu – přírodovědný i umělecko historický (financovaný nadací Research Support Scheme, součástí Středoevropské univerzity, jedné z aktivit G. Söröse) – probíhal v polovině 90. let minulého století [1]. Podstatná část získaných výsledků byla publikována v samostatné knize vydané nakladatelstvím Paseka [5]. Jedním z výsledků tohoto průzkumu bylo potvrzení dříve existujících názorů, že problémy s vodou byly v tomto areálu od samého vzniku soch, a že právě voda představuje velké nebezpečí pro existenci sochařských děl.

Jako zásadní opatření pro odstranění rizika vyvolávaného přítomností vody v kameni bylo doporučeno především obnovit odchod vody vyvěrající z pramenů z této lokality (jak bylo zmíněno výše, jeden z nich vytéká přímo v těsné blízkosti reliéfu Klanění pastýřů).

Dalším řešením navrženým v této zprávě je instalace sezonních přístřešků, které by kamenné objekty chránily v kritickém období listopad až březen před působením povětrnosti. V té době jsou nejčastější situace, kdy

teplota přes den stoupá nad bod mrazu a v noci klesá pod tuto hodnotu. Vlhkému kameni tak hrozí poškození mrazem. Socha poustevníka Onufria je zakryta „provizorním“ přístřeškem od 70. let minulého století (viz Obr. 1), vliv přístřešku je i dnes na soše jasně pozitivní – objekt je viditelně sušší než sousední díla nechráněná.

V roce 1998 byly experimentálně zastřešeny reliéfy v centrální části (viz Obr. 5). Zároveň byl na zadní straně přístřešku vyzděn kamenný žlab, který měl odvádět vodu z jeho zadní strany mimo objekt.



Obr. 5: Dočasný přístřešek nad reliéf v centrální části areálu.

Sledování změn vlhkosti a teploty kamene pod tímto přístřeškem ukázalo, že jeho vliv na vlhkost kamene reliéfů i na existenci vegetace na jeho povrchu je velmi malý. V některých obdobích dokonce omezoval větrání okolí kamenných bloků, vytvářel zvláštní mikroklima a tím ztěžoval jejich vysychání. Pokud jde o vlhkost kamene, jasně převažovala voda vztlínající z půdy nad vodou srážkovou. Z toho vycházelo doporučení experimentální přístřešek odstranit. Byl odstraněn v roce 2002, dodnes však zbyly po něm části konstrukcí kovových podpěr zasazené do kamene v horní části bloku s reliéfem (viz Obr. 6).

Druhým doporučením zmíněné zprávy bylo zpracovat návrh na přístřešky sezonní a instalovat je v kritickém zimním období (viz výše). Tento návrh bohužel dosud nebyl proveden. Nepříznivým zásahem byl i již zmiňovaný kamenný žlab vyzděný za přístřeškem, z něho se srážkovou vodou vyplavovaly vápenaté složky a byly splavovány na kámen reliéfu [3, 4].



Obr. 6: Zbytek konstrukce kovové patky experimentálního přístřešku na centrálním reliéfu.

Určité zlepšení nastalo úpravou terénu v okolí soch, především odtěžením navážky v blízkosti sousoší Studně Jákobovy. Tento objekt, původně stojící v rovině, byl přesunem zeminy při těžbě kamene zahrnut tak, že stál v cca 2 metrové prohlubni (viz Obr 7a). Zde se samozřejmě shromažďovala voda, spadané listí a další zbytky stromů a keřů z okolí a objekt byl přes opakované čištění postupně v prohlubni „utápěn“. Úprava terénu spočívala v odstranění druhotně navezené zeminy, takže v současnosti stojí sousoší opět na rovném terénu bez nebezpečí „utopení“ (viz Obr. 7b). Terén byl mírně snížen i v sousedství ostatních sochařských děl, což poněkud usnadnilo odchod vody z jejich blízkosti. Přesto stále není problematika vody vztlínající z půdy do kamene spolehlivě vyřešena.



Obr. 7a, b: Sousoší Studně Jákobova, vlevo před, vpravo po úpravě terénu.

5. Ochrana před vegetací

V této situaci nezbyvá než se při zápase s vegetací na kameni uchýlit k chemickým prostředkům. Použití chemických prostředků s biocidními účinky (soli některých kovů jako mědi, zinku apod., organické sloučeniny obsahující chlor, „širokospektrální“ kvarterní amoniové soli, některé aminy, chlorfenoly apod.) je však nutno podřídit určitým kompromisním požadavkům. Na jedné straně je vyžadován dostatečný biocidní účinek při jednoduché aplikaci a dostatečně dlouhá doba účinnosti, zároveň na straně druhé i maximální šetrnost k materiálu ošetřovaného předmětu, k provádějícím pracovníkům i k životnímu prostředí. Tak je u biocidů podle potřeby někdy zdůrazňována vysoká účinnost, jindy naopak šetrnost k životnímu prostředí, spočívající v tom, že se použitá látka po relativně krátké době účinkem slunečního záření, vzdušného kyslíku, vlhkosti apod. rozkládá.

V poslední době se pozornost soustředila také na použití nanodisperzí některých kovů (stříbra, zlata, mědi či zinku), u nichž jsou známy baktericidní účinky, v naději, že budou biocidně působit i na vyšší organismy. Bohužel, dosud získané výsledky zatím tyto naděje nenaplnují (příčinou může být nevhodná velikost částic, jejich nedostatečná koncentrace v disperzi, nosné medium, přítomnost balastních látek, které biocidní účinek potlačují apod.) [2].

6. Použití alkoholů pro biocidní ochranu

Naše experimenty, provedené jako součást řešení grantového projektu „Vybrané památkové postupy pro zkvalitnění péče o sochařské a stavební památky“, však ukázaly, že potřebný a zároveň přiměřeně dlouhý biocidní účinek mají i samotné nízké alkoholy, a to i ve zředěném stavu. Byly ověřeny experimentální aplikací 4 nejnižších alkoholů – methanolu, ethanolu, n-propanolu a n-butanolu na kámen porostlý typy řas, lišejníků a mechorostů, běžných pro „kyselé“ substráty (pískovce s vysokým obsahem křemene). Získané výsledky dokládají, že aplikace metanolu, ethanolu atd. působí nejen velmi rychlé zahubení existující vegetace na ošetřeném povrchu, ale působí po určitou dobu i preventivně, a to přesto, že se alkohol z ošetřovaného materiálu relativně rychle odpaří. Teprve cca po 6 měsících se objevovala rekolonizace ošetřeného povrchu živými organismy. Z těchto výsledků jsme vycházeli i při pilotním ověřování technologie dlouhodobé údržby kamene v Novém lese. Část centrálního reliéfu, znázorňující Klanění pastýřů, byla v říjnu loňského roku restaurátory z Fakulty restaurování Univerzity Pardubice mechanicky očištěna, ošetřena směsí peroxidu a amoniaku, důkladně omyta a následně postříkána technickým ethanolom (viz Obr. 8). Kontroly stavu povrchu ukázaly, že na takto ošetřeném kameni se i v podmínkách s vysokým obsahem vody v porézní struktuře objevují zelené řasy a další zástupci vegetace až po cca 6 až 7 měsících. Navrhujeme proto očistit i zbytek reliéfu v centrální části, který je spolu s již dříve očištěnou částí Klanění pastýřů nejvíce napaden vegetací, protože má

největší plochu spojenou s terénem, a tedy největší kontakt se zdrojem zemní vlhkosti. Očištěný povrch kamene navrhujeme následně postříkat technickým ethanolem a toto ošetření opakovat přibližně po 6 měsících, v případě dřívějšího výskytu příznaků rekolonizace vegetací v kratších intervalech.



Obr. 8: Reliéf Klanění tří králů po očištění, uprostřed reliéfu je patrná svislá prasklina procházející prakticky celým blokem.

Nízké alkoholy jsou obecně považovány za nespecifické antimikrobiální prostředky. Působí především denaturaci bílkovin, zejména v buněčných stěnách. Proto dochází k poškození buněčných stěn a k zániku napadených buněk. V bezvodém stavu probíhá tato denaturace pomaleji než v přítomnosti vody, alkoholy obsahující vodu jsou proto účinnější než alkoholy bezvodé. Alkoholy však působí sterilizačně nejen na bakterie, řasy, plísňe apod., ale i na spory, potlačují jejich schopnost klíčení [6].

Podle soukromého sdělení pracovníků Alta Museum (Norsko) jsou postříkem ethanolem pravidelně ošetřovány kamenné bloky s prehistorickými rytinami, jež muzeum spravuje, aby bylo zabráněno porůstání povrchu kamene lišejníky apod. [7]. Páry některých alkoholů, především butanolu, se používají pro likvidaci plísní na papíru a pergamenu v archivářské praxi nebo textilu, především archeologického.

Výhody uvedeného postupu jsou ve velmi nízké toxicitě pro provádějící pracovníky i pro prostředí, v jednoduché aplikaci a nízké ceně. Kratší doba

preventivního působení ve srovnání s běžnými komerčně dostupnými biocidními prostředky je vyvážena právě nízkou cenou a šetností k životnímu prostředí.

Nevýhodou může být určité riziko krátkodobého přesušení povrchu objektu, protože odpařující se alkohol sebou odvádí rovněž vodu. Toto riziko je však velmi malé, protože doba odparu alkoholu je krátká, takže se u ošetřovaného kamene původní rovnovážná vlhkost brzy opět znovu ustaví. Nebezpečí poškození případných zbytků polychromie nebo jiných povrchových úprav prakticky neexistuje, protože doba působení alkoholu před odpařením je velmi krátká a většina např. barevných úprav, které přicházejí v úvahu (pojených rostlinnými oleji), není na přítomnost alkoholu natolik citlivá, aby hrozilo za daných podmínek nebezpečí jejího zbotnění nebo jiného poškození. Navíc je možno konstatovat, že ethanol je často nosným médiem běžných komerčních biocidů nebo konsolidantů, takže je pravděpodobné, že daný objekt byl s alkoholem v kontaktu již dříve.

Poděkování

Práce vznikla jako součást řešení grantového projektu „Vybrané památkové postupy pro zkvalitnění péče o sochařské a stavební památky“ DF11P01OVV027 programu NAKI financovaného MK ČR.

7. Literatura

1. Kotlík, P., Bayer, K., Heidingsfeld, V., Kaše, J., Váňa, J., Vaněček, I., Weber, J. 1995. The Rescue of M. Braun's Area by Kuks. Zpráva vypracovaná pro Research Support Scheme, Open Society Institute, Praha 1995.
2. Halda, J., Kotlík, P., Štaffen, Z. 2013. Biologické napadení kamene soch a reliéfů v Novém lese u Kuksu a možnosti jeho potlačení. In Zprávy památkové péče, 73, 2013, č. 6, s. 536 – 542.
3. Kotlík, P., Heidingsfeld V., 2001. The Results od Research Works in Nový les Area by Kuks 1994-2001. Zpráva vypracovaná pro Státní památkový ústav v Pardubicích, Praha 2001.
4. Kotlík, P., Heidingsfeld, V. 2002. Sledování stavu reliéfů M. B. Brauna v Novém lese u Kuksu. Zpráva vypracovaná pro Státní památkový ústav v Pardubicích, Praha 2002.
5. Kaše, J., Kotlík, P. a kol. 1999. Braunův Betlém. Praha: Paseka, 1999. 282 s. ISBN 80-7185-233-3.
6. Barah F. 2015. Non-antibiotic biocides: An updated review. Dostupné na internetu: < formatex.info/microbiology4/vol1/598-607.pdf> (23. 9. 2015).
7. Tansem K. 2015. Soukromé sdělení pracovnice Alta Museum (Norsko), 2015.

Vliv relativní vlhkosti na degradaci sulfidů železa ve sbírkových předmětech

Michal Novák, Petr Kotlík

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

Abstrakt: Základním cílem výzkumu zabývajícího se problematikou degradace pyritů a markazitů v paleontologických a mineralogických sbírkách je definovat klíčové faktory, které určují, zda, případně jak rychle k degradaci daného sbírkového předmětu dojde. V optimálním případě se podaří nalézt faktory, které budou pro proces degradace klíčové, a současně je bude možné dostatečně efektivně ovlivňovat. První část této práce se zabývá vlivem relativní vlhkosti prostředí na vznik napadení v průběhu dlouhodobého skladování vzorků. Pro účely experimentu byly použity vzorky s definovanou porozitou připravené slisováním mletého pyritu. Druhá část práce se zabývá vlivem změny relativní vlhkosti na rozvoj již vzniklého napadení. K tomuto účelu byly využity silně napadené vzorky získané během dřívějších experimentů. Bylo zjištěno, že neuvážená změna podmínek uložení může mít na sbírkový předmět mnohem negativější účinky než delší vystavení nevyhovujícím avšak stabilním podmínkám.

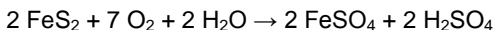
Klíčová slova: pyrit, degradace, relativní vlhkost, stabilita podmínek

Abstract: The main aim of the research focused on the degradation of pyrite and marcasite in paleontological and mineralogical collections is to define the key factors that define whether or how fast will the degradation occur. Optimally, the above mentioned factors will be both pivotal and easy to control. The first part of the paper deals with the influence of environment relative humidity on the occurrence of degradation during long-term storage. Samples with defined porosity were prepared by pressing the ground pyrite into the form of tablets. The second part of the paper deals with the influence of change of environment relative humidity on already developed degradation. For this part, strongly degraded samples from previous experiments were used. It was found that unmediated change of storage conditions may have more negative effect on the object than prolonged storage under unsuited conditions.

Key words: pyrite, degradation, relative humidity, conditions stability

1. Úvod

Pyrit, disulfid železnatý FeS_2 , patří mezi nejčastěji se vyskytující sulfidy železa. Je jedním z velmi běžných fosilizačních minerálů, vzniká v usazených horninách, obsahujících organické zbytky za přispění anaerobních sírných bakterií. Dále může vznikat například magmatickou diferenciací, případně hydrotermálně. Současně s pyritem lze velmi často nalézt i markazit, minerál se stejným chemickým složením, avšak s odlišnou krystalografickou strukturou, jehož odolnost vůči degradaci je ještě nižší, než je tomu v případě pyritu [1, 2]. V přítomnosti kyslíku a vlhkosti pyrit a markazit podléhají degradaci – oxidaci, kterou lze popsat následující chemickou rovnicí:



Tato na první pohled poměrně jednoduchá reakce je však pouze velmi přibližným začátkem celé série dílčích dějů, jejichž konečným výsledkem je více či méně závažné poškození mineralogického či paleontologického nálezu, ve kterém je pyrit nebo markazit přítomen. Jednou ze zásadních obtíží při péči o sbírkové předměty je v současnosti především fakt, že se doposud nepodařilo zcela jednoznačně určit klíčové faktory, které mají na zahájení a následné rozvinutí degradace pyritu (či markazitu) vliv. V optimálním případě se podaří nalézt takový faktor, který má jednak pro průběh reakcí zásadní vliv, jednak je možné jej efektivně ovlivnit a tím zahájení či rozvinutí degradačních procesů prakticky zabránit [1 – 3].

Zřejmě nejčastěji diskutované faktory vyplývají již ze samotné výše uvedené rovnice – přítomnost vody, resp. relativní vlhkosti prostředí a přítomnost kyslíku. Obsah kyslíku v prostředí lze regulovat pouze s určitými obtížemi – je to možné například úpravou atmosféry v prostředí depozitářů (hypoxický vzduch), či v případě uzavření jednotlivých nálezu (či jejich souborů) do speciálních boxů opatřených tzv. kyslíkovým scavengerem (absorbérem) nebo periodicky (či kontinuálně) promývaných inertním plynem. Pro muzejní praxi jsou pak významným negativem těchto opatření především vysoké provozní náklady.

Na rozdíl od obsahu kyslíku lze obsah vzdušné vlhkosti regulovat výrazně snadněji. Zřejmě nejjednodušším řešením může být například použití kondenzačních odvlhčovačů, velmi často je požadována relativní vlhkost udržována současně s teplotou pomocí klimatizačních zařízení. Pro uložení obzvláště citlivých předmětů lze použít celou škálu absorbérů vzdušné vlhkosti, které se vkládají do obalu současně s předmětem. Řadu z lze navíc po nasycení vodní parou určitým způsobem regenerovat pro opakované použití (zmiňme např. silikagel). První část této práce se tedy zabývá vlivem relativní vlhkosti na vznik napadení v průběhu dlouhodobého skladování předmětů.

Jedním z obecných problémů v péči o sbírkové předměty je často neuvážená změna podmínek, kterým je předmět vystaven. Zpravidla je tato

razantní změna motivována akutním zjištěním havarijního stavu předmětu či prostředí (depozitáře, boxu), či je důsledkem přemístění předmětu uchovávaného dlouhodobě v nevyhovujících podmínkách do nových – z hlediska podmínek prostředí dlouhodobě vyhovujících – prostor. S výjimkou stavů, kdy je naprosto jednoznačný silně negativní efekt i krátkodobé expozice předmětu v daném prostředí (kam patří např. stavy po živelných katastrofách, havárie rozvodů či svodů vody, požáry atp.), je nezbytné zvolit vhodný režim změny podmínek. V opačném případě může – zdánlivě paradoxně – dojít k závažnému poškození předmětu, právě v důsledku přemístění do vyhovujícího prostředí. Druhá část této práce se proto zabývá vlivem změny prostředí na již rozvinuté napadení.

2. Experiment

Pro účely první části práce byly použity vzorky získané slisováním rozemletého pyritu. Drúzy pyritu o velikosti krystalů do 5 mm (San Jose de Huanzala, Peru) byly namlety pomocí vibračního laboratorního mlýnu VM4 a přesítovány na vibračním síťovém třídíči Fritsch Analysette 3. Pro přípravu vzorků byla použita frakce s velikostí částic menší než 63 μm . Pro přípravu tablet bylo použito 5 g pyritu. Tablety o průměru přibližně 20 mm byly lisovány pomocí univerzálního zkušebního stroje LabTest 5.250SP1-VM tlakem 250 MPa do válcové formy z korozivzdorné oceli. Jednotlivé vzorky byly uloženy do polystyrenových Petriho misek, aby bylo zamezeno případnému vzájemnému kontaktu vzorků či přenosu degradačních produktů mezi vzorky. Následně byly vzorky umístěny do uzavřených boxů spolu s nádobkami, obsahujícími nasycené roztoky solí, pomocí nichž byla v jednotlivých boxech udržována konstantní relativní vlhkost vzduchu (RH). V každém boxu byly umístěny dva vzorky lisovaného práškového pyritu. Seznam použitých roztoků a odpovídajících relativních vlhkostí vzduchu nad jejich nasyceným roztokem je uveden v tabulce 1. Boxy byly pravidelně otevírány za účelem doplnění nasycených roztoků a kontroly vzorků, která zahrnovala i sledování hmotnostních změn. Vždy po uzavření byla atmosféra v boxu homogenizována po dobu 20 minut pomocí malého ventilátoru, aby došlo k co nejrychlejšímu opětovnému ustálení požadované relativní vlhkosti. Po 100 dnech expozice byl experiment ukončen a byla provedena RTG difrakční fázová analýza za účelem zjištění přítomnosti degradačních produktů.

Tab. 1: Soli použité pro vytvoření požadované relativní vlhkosti.

Sůl	Relativní vlhkost (RH)
Chlorid lithný LiCl	11 %
Chlorid hořečnatý MgCl ₂	33 %
Dusičnan hořečnatý Mg(NO ₃) ₂	54 %
Chlorid sodný NaCl	75 %
Síran draselný K ₂ SO ₄	97 %

V druhé části práce byly použity vzorky po dříve provedených expozičních zkouškách [4]: monokrystaly pyritu ve formě krychlí o rozměrech přibližně 2x2x2 cm (Navajun, Španělsko), drúzy pyritu o velikosti krystalů do 5 mm (San Jose de Huanzala, Peru), drúzy markazitu o velikosti krystalů do 5 mm (Bílina, Česká republika). Vzorky byly uchovávány po dobu jednoho roku obdobným způsobem jako vzorky v první části experimentu. Kromě nasycených roztoků solí však byly v boxech umístěny nádoby obsahující malé množství 30% roztoku peroxidu vodíku pro zvýšení oxidační schopnosti prostředí. V důsledku přítomnosti peroxidu byl obsah kyslíku v boxech přibližně 30 %, současně byly přítomny i páry peroxidu vodíku. Po ukončení předcházející části experimentu byla provedena RTG difrakční fázová analýza produktů degradace, vzorky byly fotograficky zdokumentovány a poté byly přemístěny do otevřeného boxu, umístěného v laboratoři (teplota 20-25 °C, RH = 45-55 %). Změna vzhledu degradačních produktů byla fotograficky dokumentována 24 hodin po umístění do otevřeného boxu a následně po 8 měsících, kdy byla provedena také RTG difrakční fázová analýza.

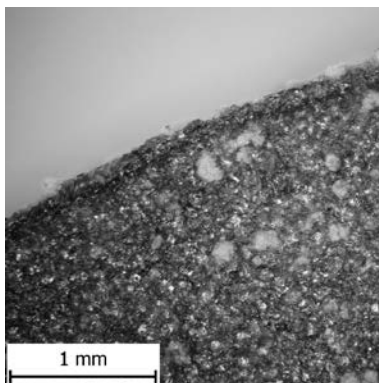
3. Výsledky a diskuse

Vzorky uchovávané při relativní vlhkosti 11 % nevykazovaly po 100 dnech expozice žádné známky degradace. Vznik degradačních produktů nebyl zjištěn ani pomocí RTG difrakční fázové analýzy, nárůst hmotnosti vzorku nepřekročil 1 hm. %.

V případě vzorků uchovávaných při relativní vlhkosti 33 % došlo k prvním viditelným změnám již po jednom dni od zahájení experimentu. Vzorky se začaly postupně rozpadat, po přibližně 10 dnech od zahájení experimentu došlo k úplnému rozpadu tablet. Nedošlo však ke změně hmotnosti vzorků, ani nebyl pozorován vznik degradačních produktů. To bylo následně potvrzeno i pomocí RTG difrakční fázové analýzy, která přítomnost degradačních produktů neprokázala. Vzhledem k tomu, že nebylo možné zcela vyloučit možnou kontaminaci vzorků, či jejich poškození během přípravy experimentu, byla expoziční zkouška opakována. Průběh opakované zkoušky byl zcela shodný. Po ukončení experimentu prokázala RTG difrakční fázová analýza přítomnost velmi malého množství kornelitu ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$) a szomolnokitu ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nárůst hmotnosti vzorků nepřesáhnul 4 %. Příčina rozpadu vzorků slisovaného mletého pyritu uchovávaných při RH = 33 % dosud nebyla uspokojivě vysvětlena. Podobné chování nebylo pozorováno u žádné jiné relativní vlhkosti, ani ve dříve prováděných experimentech, při kterých byly použity shodné vzorky jako v druhé části této práce.

U vzorků uchovávaných při relativní vlhkosti 54 % došlo po 100 dnech expozice k velmi nepatrným změnám vzhledu, pozorovatelným pouze pod světelným mikroskopem. RTG difrakční fázová analýza prokázala vznik malého množství butleritu a parabutleritu ($\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Nárůst hmotnosti se pohyboval pod 4 %.

U vzorků uchovávaných při relativní vlhkosti 75 % byly změny zaznamenány již přibližně po 10 dnech od zahájení experimentu. Nárůst hmotnosti činil téměř 4 %, byl tedy srovnatelný s nárůstem hmotnosti u vzorků uchovávaných při nižší relativní vlhkosti v době ukončení experimentu. Probíhající degradace pyritu byla zřejmá již ze změny zabarvení vzorku. Povrch vzorku získal místy velmi mírný zlatavý nádech, typický pro částečně zoxidovaný povrch pyritových monokrystalů. V průběhu další expozice se vzhled vzorku měnil velmi pozvolna, na povrchu bylo možné pozorovat vznik drobných nerovností a velmi jemných prasklin v povrchových vrstvách vzorku. Bližší průzkum pod světelným mikroskopem ukázal vznik velmi jemných krystalů degradačních produktů, identifikovaných za pomoci RTG difrakční fázové analýzy, jako rozenit ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), viz Obr. 1. Nárůst hmotnosti vzorků se pohyboval mezi 10 a 12 %. Přes viditelné známky degradace byly tablety po ukončení experimentu soudržné.



Obr. 1: Krystaly rozenitu na povrchu tablety pyritu uchovávané při RH = 75 %.

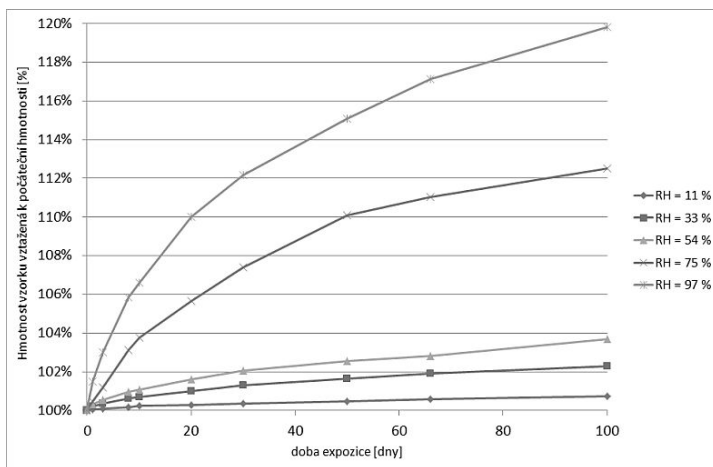
U vzorků uchovávaných při relativní vlhkosti 97 % byly první změny zaznamenány po 50 dnech od zahájení experimentu. Došlo k zabarvení povrchu vzorku podobně jako v předchozím případě a na jeho povrchu se vytvořily zprvu drobné nerovnosti, jejichž velikost postupně rostla, až došlo k mírnému vyboulení celé horní strany vzorku a ke vzniku velmi jemných prasklin (Obr. 2). K další, velmi výrazné změně vzhledu, došlo přibližně o 10 dní později (tj. přibližně 2 měsíce po zahájení experimentu). Povrch vzorku se pokryl sítí širokých prasklin, obsahujících čirý nezabarvený roztok, jehož pH se pohybovalo mezi 0-1 (orientační měření pomocí pH indikačního papírku). Kvalitativní analýzou za použití žluté a červené krevní soli (hexakvanoželeznatan, resp. hexakvanoželezitan draselný, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, resp. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) byla prokázána přítomnost železitých a železnatých kationtů. Množství roztoku v prasklinách se postupně zvyšovalo. V okamžiku ukončení experimentu již vzorky nebyly soudržné, ale měly charakter husté

kaše (suspenze nezoxidovaných částic pyritu), která se při manipulaci rovnoměrně rozlévala po celé ploše dna Petriho misky. Vzhledem k charakteru vzorku nebyla provedena RTG difrakční fázová analýza. Celkový nárůst hmotnosti vzorků dosáhl přibližně 20 %.



Obr. 2: Praskliny na povrchu tablety pyritu uchovávané po dobu 50 dní v prostředí s RH = 97 %.

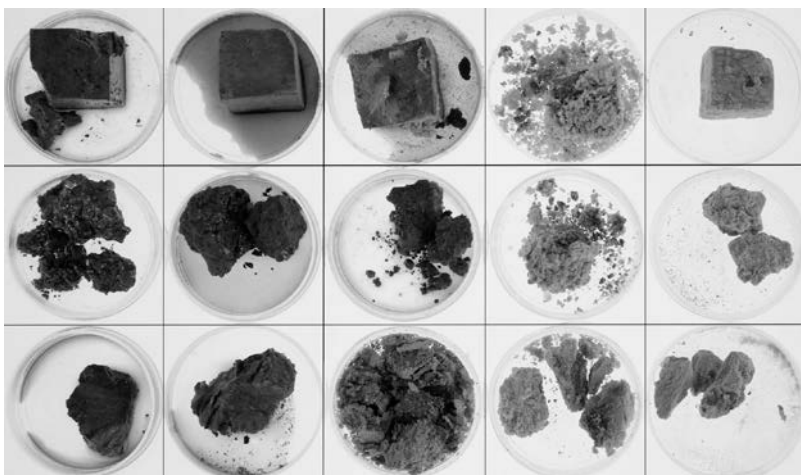
Obr. 3 ukazuje závislost nárůstu hmotnosti vzorků tablet pyritu na relativní vlhkosti (RH) prostředí, ve které byly vzorky uchovávány. Je patrné, že v případě vzorků uchovávaných při relativní vlhkosti 75 % a vyšší, je nárůst hmotnosti významně vyšší, než u vzorků uchovávaných při relativní vlhkosti 54 % a nižší.



Obr. 3: Závislost nárůstu hmotnosti vzorků na relativní vlhkosti (RH) prostředí.

V druhé části práce byly využity exponované vzorky z předchozích experimentů.

Obr. 4 ukazuje sadu vzorků po ukončení předchozí části experimentu bezprostředně po vyjmutí z jednotlivých boxů. Je patrný rozdílný vzhled jednotlivých degradačních produktů. V případě degradačních produktů vzniklých za nižší relativní vlhkosti (pravá část snímku) se jedná převážně o drobné šupinky, či prášek, zatímco v případě vyšší relativní vlhkosti prostředí (levá část snímku) je část degradačních produktů přítomná ve formě zbarveného roztoku. Ten je v případě méně porézních (či méně narušených) vzorků viditelný přímo v Petriho miskách. V případě vzorků s větším množstvím pórů či prasklin je viditelný pouze vlhký povrch vzorku a roztok je obsažen právě v pórech či prasklinách.

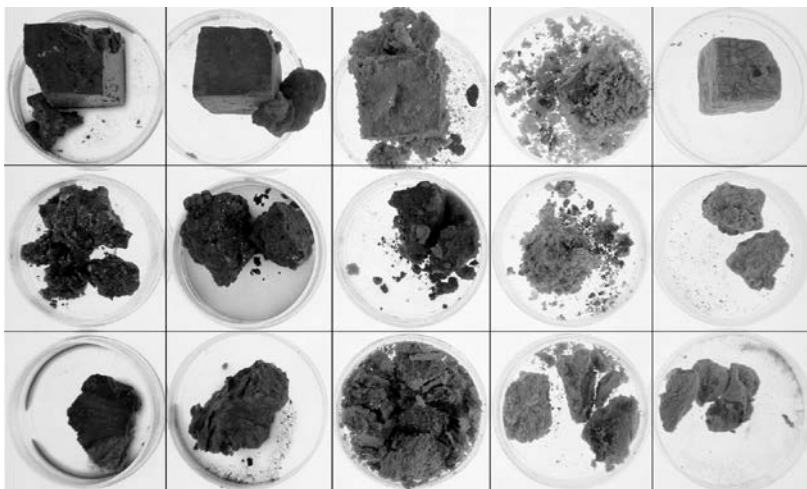


Obr. 4: Vzorky bezprostředně po vyjmutí z boxů: shora pyrit monokrystal, pyrit drúza, markazit drúza, zleva RH = 97 %, 75 %, 54 %, 33 %, 11 %.

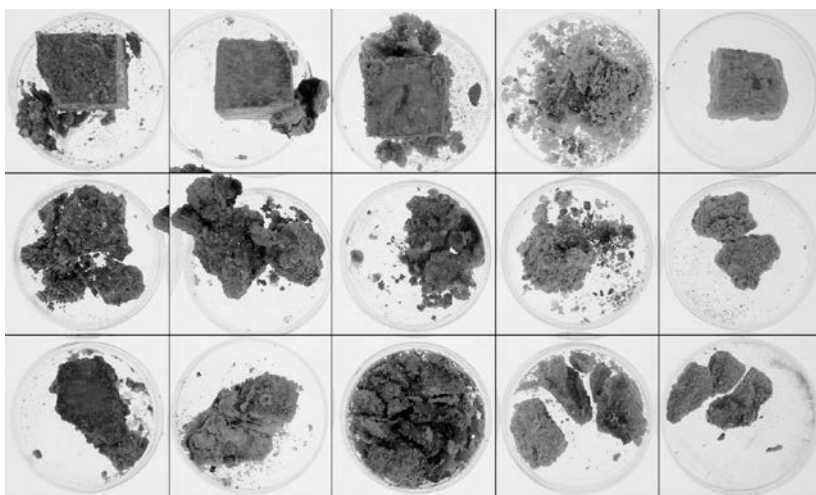
Obr. 5 ukazuje vzorky po ukončení předchozího experimentu, po 24 hodinách od vyjmutí z původních boxů s řízenou relativní vlhkostí a uložení do otevřeného boxu, uchovávaného v běžných podmínkách v laboratoři (teplota 20-25 °C, RH = 45-55 %). Zatímco u vzorků uchovávaných při RH 11 %, 33 % a 54 % nejsou patrné žádné změny, u vzorků uchovávaných při RH = 75 % došlo (především v případě vzorku monokrystalu pyritu) ke krystalizaci produktů degradace z původně přítomného roztoku. Lze usuzovat, že stejným způsobem postupně dochází ke krystalizaci degradačních produktů i v případě ostatních vzorků, které byly po vyjmutí z boxů vlhké. Nicméně změna není na první pohled tak patrná, neboť roztok je z větší části obsažen v pórech a prasklinách.

Po 8 měsících od vyjmutí z boxů jsou pak změny patrné u všech vzorků uchovávaných při RH = 75 % a 97 %. Vzorky jsou rovnoměrně pokryté

degradačními produkty a místy došlo k dodatečnému rozpadu vzorků na fragmenty (Obr. 6). U vzorků uchovávaných při nižší relativní vlhkosti jsou změny pouze nepatrné a prakticky je lze pozorovat pouze na základě srovnání dokumentačních snímků.



Obr. 5: Vzorky 24 hodin po vyjmutí z boxů: shora pyrit monokrystal, pyrit drúza, markazit drúza, zleva RH = 97 %, 75 %, 54 %, 33 %, 11 %.



Obr. 6: Vzorky 8 měsíců po vyjmutí z boxů: shora pyrit monokrystal, pyrit drúza, markazit drúza, zleva RH = 97 %, 75 %, 54 %, 33 %, 11 %.

Změna relativní vlhkosti prostředí je jedním z často diskutovaných problémů při uchovávání pyritů [5]. Řada degradačních produktů (především se jedná o sírany železa) se vyskytuje v závislosti na relativní vlhkosti prostředí v různých krystalických formách, které se od sebe liší počtem molekul krystalové vody. Jednotlivé formy jsou stabilní pouze v určitém rozsahu relativní vlhkosti, mimo tento rozsah dochází ke ztrátě nebo naopak k příjmu krystalové vody.

Po srovnání počátečního stavu vzorků po vyjmutí z boxů se řízenou relativní vlhkostí a jejich stavu po 8 měsících uložení v běžném prostředí laboratoře lze konstatovat, že změna podmínek má výrazně vyšší vliv na vzorky původně uchovávané při relativní vlhkosti převyšující relativní vlhkost běžného prostředí laboratoře. Tento fakt je třeba při práci s napadenými sbírkovými předměty brát v potaz. Prostou logickou úvahou by bylo možné dojít k závěru, že pro sbírkové předměty je rizikové především zvýšení vlhkosti, které může vést ke zvýšení počtu molekul krystalové vody, doprovázenému nárůstem objemu degradačního produktu a k následnému porušení (roztržení) předmětu. Vzhledem k velmi malé rychlosti degradace pyritu při nízké relativní vlhkosti je však celkový objem vzniklých degradačních produktů velmi malý a míra ohrožení sbírkového předmětu je tak poměrně nízká. V případě předmětů uchovávaných při vysoké relativní vlhkosti, jsou degradační produkty zpočátku přítomné ve formě roztoku, ze kterého při snížení relativní vlhkosti prostředí postupně (v některých případech relativně rychle) krystalizují. Vzhledem k vysokému stupni napadení je pak celkový objem degradačních produktů natolik velký, že dochází k bezprostřednímu ohrožení soudržnosti předmětu.

Po porovnání výsledků RTG difrakční fázové analýzy vzorků po předchozích experimentech a výsledků získaných analýzou vzorků po 8 měsících uložení v otevřeném boxu bylo zjištěno, že nelze určit žádnou významnou závislost mezi relativní vlhkostí prostředí, ve kterém byl vzorek původně uchovávan a výsledným typem degradačního produktu. Zatímco u vzorků uchovávaných při nízké relativní vlhkosti byl v některých případech, jak po ukončení první části experimentu, tak po dlouhodobém uložení v otevřeném boxu, nalezen copiapit, tedy bazický síran železnato-železitý, obsahující 20 molekul krystalové vody ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), u vzorků původně uchovávaných při nejvyšší relativní vlhkosti byla zjištěna přítomnost szomolnokitu, síranu železnatého, obsahujícího pouze jednu molekulu krystalové vody ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Obecně byla u všech vzorků nalezena vždy celá řada degradačních produktů, lišících se množstvím krystalové vody, případně i poměrem železnatých a železitých kationtů. V dalších experimentech by bylo samozřejmě vhodné ověřit, zda postupně během dlouhodobého skladování dochází ke změně degradačních produktů a ke vzniku jedné stabilní formy, či zda je typ převažujícího degradačního produktu ovlivněn jiným způsobem (např. charakterem každého konkrétního vzorku).

4. Závěr

Relativní vlhkost pod 54 % je pro dlouhodobé skladování pyritických nálezů pravděpodobně dlouhodobě vyhovující. V případě hodnotnějších sbírkových předmětů, či v případě nálezů z lokalit, známých nízkou odolností pyritu vůči degradaci, lze však rozhodně doporučit pokud možno co nejnižší relativní vlhkost, kterou lze ve výstavních prostorách či depozitářích dosáhnout. Degradace pyritu je ve většině případů relativně pomalu probíhající proces, naprosto nezbytným opatřením je tedy pravidelná kontrola sbírkových předmětů a případný včasný konzervátorský zásah.

V případě již napadených sbírkových předmětů, především pak těch, u kterých došlo k napadení v důsledku příliš vysoké relativní vlhkosti, je nezbytné při akutní konzervaci postupovat obezřetně a s rozmyslem. Zcela nevhodné je okamžité přemístění do prostředí s nižší (z dlouhodobého hlediska vyhovující) relativní vlhkostí, neboť může dojít ke krystalizaci degradačních produktů z jejich roztoků. Přítomnost roztoku nemusí být v případě porézních (či popraskaných) vždy patrná a někdy na ní lze usuzovat pouze na základě pozorování povrchu vzorku, který se může jevit jako vlhký. Je-li roztok na první pohled patrný, je před přemístěním vzorku nezbytné jej vhodným způsobem odsát, např. pomocí buničiny či jiného savého materiálu. Tímto způsobem lze významně snížit riziko dalšího poškození nálezu. V každém případě by však jakékoliv změně podmínek uložení sbírkového předmětu či nálezu mělo předcházet podrobné naplánování všech dílčích kroků konzervačního postupu.

Poděkování

Tento výzkum je součástí projektu Metodika preventivní i akutní konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů (NAKI DF12P01OVV031), za jehož finanční podporu autoři děkují Ministerstvu kultury České republiky.

5. Literatura

1. Ralph, J., Chau, I. 1993-2014. Pyrite: Pyrite mineral information and data [online]. 1993-2014 [cit. 2015-09-29]. Dostupné na internetu: <<http://www.mindat.org/min-3314.html>>.
2. Ralph, J., Chau, I. 1993-2014. Marcasite: Marcasite mineral information and data [online]. 1993-2014 [cit. 2015-09-29]. Dostupné na internetu: <<http://www.mindat.org/min-3314.html>>.
3. Kolesar, P. 1998. Rozklad pyritu a markazitu ve sbírkách a možnosti konzervace. In Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze, 1998, vol. 6, p. 307 – 310.
4. Novák, M., Kotlík, P. 2014. Vliv obsahu kyslíku a relativní vlhkosti na rozklad pyritu a markazitu. In Fórum pro konzervátory-restaurátory, 2014, p. 25 – 27.
5. Newman, A. 1998. Pyrite oxidation and museum collections: a review of theory and conservation treatments. In The Geological Curator, 1998, vol. 6, p. 363 – 371.

Potreba interdisciplinárnej ochrany architektonického dedičstva železiarní

Eva Belláková

Fakulta architektúry STU v Bratislave, Námestie slobody 19, 812 45
Bratislava, eva.bellakova@gmail.com

Abstrakt: Predmetom príspevku je prezentovať identifikované historické železiarske areály na území Slovenska. Na vzorke železiarskeho areálu v Podbrezovej a vo Valaskej – Piesku sú popísané špecifické architektonické a urbanistické znaky. Po dlhé stáročia železiarska výroba prispievala k hospodárskemu i sociálnemu rozvoju obyvateľstva i celých súdobých štátnych útvarov na našom území. Aj keď história tohto výrobného odvetvia na Slovensku je pomerne dobre prebádaná aj publikovaná, prakticky neznáma je architektúra, ktorá hutníctvo železa rámcovala. Súčasný stav ohrozenia historických priemyselných objektov železiarskych areálov v dôsledku ukončenia ich produkcie vedie k znepokojivým otázkam o perspektívach možného zachovania a využitia tohto segmentu priemyselného dedičstva Slovenska. Nevyhnutnou podmienkou pozitívneho vyriešenia týchto otázok je dôkladné poznanie a komplexné vyhodnotenie jeho kultúrno-sociálno-ekonomického potenciálu, čo si vyžaduje interdisciplinárny výskum. Mnohé historické železiarske stavby sú jednak pamäťou pokroku hutníckej výroby ako aj zhmotnením novátorských dispozičných, materiálových i konštrukčných riešení. Vzhľadom na ich vysokú dokumentačnú a technickú hodnotu je opodstatnené ich zachovanie, ktoré je podmienené predovšetkým interdisciplinárnym výskumom.

Kľúčové slová: priemyselné dedičstvo, kultúrom historické hodnoty, historické železiarske areály, ochrana priemyselných pamiatok

Abstract: The subject of this paper is to present identified historic ironworks in Slovakia. Specific architectural and urban features are described on the example of the ironworks in Podbrezová and Valaská – Piesok. During the past centuries, iron production has contributed towards economic and social development of the population and the whole of contemporary state formations in our country. Although the history of this industry in Slovakia is relatively well explored and published, the architectural and urban characteristic of these industrial sites is practically unknown. Status of threatened historic buildings and sites of industrial iron production in Slovakia as a result of the cessation of its production leads to the vexing question of perspectives for conservation and use of this segment of the industrial heritage of Slovakia. A necessary condition for a positive resolution of these issues is thorough knowledge and comprehensive evaluation of its cultural and socio-economic potential, which requires interdisciplinary research. The industrial heritage of iron production is a vivid reminder of former metallurgical production and it also represents innovative dispositional, material and design solutions. High documentation and technical value of industrial heritage supports the validity of its preservation, but that is dependent on interdisciplinary research.

Key words: industrial heritage, historic and cultural values, historical iron and steel plants, protection of industrial sites

1. Úvod

Priemyselné dedičstvo, ako aj sektor železiarstva, predstavuje pozostatky priemyselnej kultúry a má historickú, technologickú, sociálnu, architektonickú alebo vedeckú hodnotu [1]. Je nositeľom komplexných informácií a je preto nebezpečné posudzovať jeho hodnoty a význam mimo poľa interdisciplinárnej spolupráce. Vnímanie problematiky kultúrneho dedičstva je závislé od celospoločenského povedomia o jeho význame. Európa sa postupne zbavuje svojho industriálneho charakteru a väčšinový záujem sa v kontexte globalizácie sveta presúva do sféry vedy a výskumu [2]. S otázkou akceptácie hodnôt priemyselného dedičstva sa stretávame aj na Slovensku, mnohé výrobné stavby a areály nám doslova “miznú” pred očami (Dynamitky, Stein, Cvernovka, železiareň v Novej Maši – Val'kovňa, Stará Maša – Krompachy) a iné sú v ohrození (silo bývalého Ludwigov mlyna, železiareň vo Vlachove, stávajúce budovy bývalej železiarne Union vo Zvolene).

Záchrana technického kultúrneho dedičstva sa tak stáva v súčasnej dobe skutočne prioritou. Priemyselná architektúra je však dnes stále skôr prehliadaným kultúrnym dedičstvom, ktoré je poznamenané radikálnymi transformáciami, zaťažené predsudkami i ohrozené neznalosťou [3].

Napriek tomu, že téma priemyselného dedičstva je u nás aktuálnou už od sedemdesiatych rokov minulého storočia, súčasná odborná literatúra sa nezameriava na identifikáciu a dokumentáciu architektonických prejavov a kvalít architektúry historických výrobných areálov.



Obr. 1: Železiareň vo Vlachove, národná kultúrna pamiatka.

Popisu, obnovy a histórii priemyselnej architektúry sa na Slovensku v nedávnom období venovalo aj niekoľko dizertačných prác (Šimončíčová, K.: Architektonické dedičstvo objektov elektrární na Slovensku; Bartošová, N.: Areál továrne Dynamit Nobel v Bratislave; Ganobjak, M.: Aplikácia nových materiálov pri konverzii vybraných objektov elektrární), tematických čísiel časopisov (napr. Projekt 2/2014, 4-5/2010, Eurostav 10/2013), výstav (Industrial day 1-3, Budovanie Slovenska, Voda a mesto- brownfieldy, Medený hámor v Banskej Bystrici) i workshopov (Workshop pre Ciachovňu v Žiline).

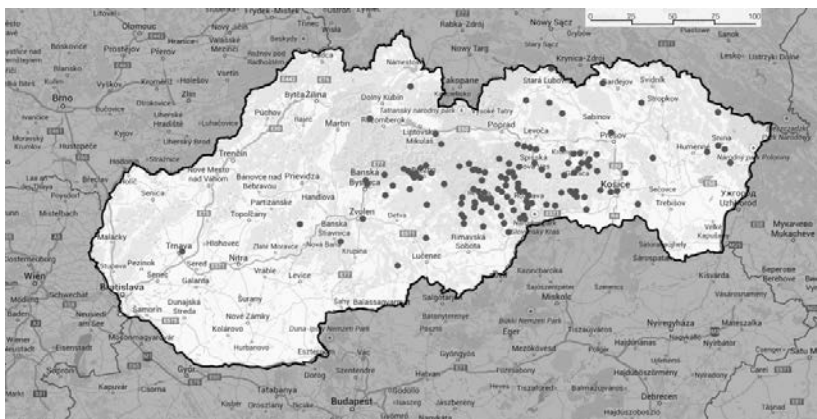
Nedostatok skúseností s obnovou tohto dedičstva ako aj vidina vysokých finančných nákladov „bráni“ overeniu jestvujúcich metodologických postupov konverzie alebo spresneniu jeho legislatívnej ochrany. Pamiatkový úrad SR (PÚ SR) sa v súčasnosti zaoberá spracovaním metodiky kritérií hodnotenia industriálneho dedičstva, čo je jedným z kľúčových momentov v snahe o zachovanie esenciálneho stavebného fondu [2]. V rokoch 2008 – 2010 PÚ SR realizoval celoplošné mapovanie industriálnych pamiatok na Slovensku s cieľom vytýpať stavby priemyselného dedičstva pre vyhlásenie za Národné kultúrne pamiatky a zápis do Ústredného zoznamu pamiatkového fondu na Slovensku. Výstupom tohto mapovania je rozsiahly zoznam terénnych dokumentačných kariet. Na Slovensku však samotná metodika hodnotenia industriálneho dedičstva absentuje a ako píše Zelník, v rámci slovenského kontextu chýba dlhodobá vízia manažmentu industriálneho fondu, špecifiká priorít ochrany. V krajinách kde nie je priemyselné dedičstvo spoločnosťou jasne prijaté ako kultúrna hodnota, hodnotná kultúrna vrstva, je ujasnenie si jeho hodnôt odborníkmi nevyhnutná pre jeho záchranu [4].

Predmetom príspevku je poukázať na úskalia výskumu industriálneho stavebného fondu – konkrétne sektoru železiarstva. Na príklade jedného z najvýznamnejších sídiel železiarskej histórie, mesta Podbrezová spolu s prislúchajúcim závozom vo Valaskej – Piesku, poukázať na opodstatnenosť interdisciplinárneho prístupu k ochrane priemyselného dedičstva.

Ochranu priemyselného dedičstva predchádza výskum, ktorý si vzhľadom na širokú komplexnosť problematiky vyžaduje interdisciplinárny prístup. Ide predovšetkým o dva momenty, stanovenie hodnôt tohto dedičstva a proces realizácie samotnej obnovy. Príspevok sa v závere opiera o modelovú schému interdisciplinárnej spolupráce v procese revitalizácie industriálneho dedičstva, ktorú vo svojej dizertačnej práci uvádza V. Hain [11]. Výsledky potvrdzujú nutnosť interdisciplinárnej ochrany výskumu historických železiarskych areálov.

2. Metodológia

Výskum prebiehajúci v rámci dizertačnej práce (Belláková, E.: Architektúra historických priemyselných areálov na Slovensku v odvetví železiarskej výroby) identifikoval 90 historických železiarskych areálov a 40 významných manufaktúrnych závodov fungujúcich na území Slovenska v rozpätí rokov 1800 – 1948.



Obr. 2: Historické železiarske areály na Slovensku v rokoch 1800 – 1950, lokalizácia.

Zachovaný stavebný fond priemyselných areálov železiarskej výroby na území Slovenska predstavuje rozmanitú škálu objektov z hľadiska typologického druhu, obdobia výstavby i architektonického výrazu. V posledných desaťročiach 19. storočia sa vytvorili podmienky pre zavedenie priemyselnej veľkovýroby v železiarstve. Technický a technologický pokrok v priebehu 19. storočia znamenal pre mnohé malé manufaktúrne podniky zánik alebo postupný prechod k továrenskému spôsobu výroby. Tento vývoj bol a dodnes je sprevádzaný množstvom zmien, prestavieb, asanácií a tiež dostavieb stavebného fondu železiarskeho priemyslu na Slovensku.

Mnohé z historických železiarskych areálov už nejestvujú, mnohé sú v ruinách, iné akoby zastali v čase a sú historickým dokumentom, ktorý ťažko hľadá ďalšie využitie. Nájdu sa však aj také, ktoré boli natoľko adaptabilné, že sa bez väčších zmien využívajú dodnes. Ďalšie areály prechádzali niekoľkonásobnými prestavbami a dnes sa v nich z pôvodného stavebného fondu nenachádza takmer nič. Tento komplikovaný stavebný vývoj je sprevádzaný vývojom architektonických foriem od jednoduchých objektov hámrov, cez prestavby a rozširovania v procese presadzovania priemyselnej revolúcie v slovenskom železiarstve, až po vznik novozałożených i novokoncipovaných výrobných areálov na konci 19. storočia.

Ak chceme priemyselné dedičstvo zachovať, musíme ho najprv identifikovať, určiť jeho kvalitatívne hodnoty, významnosť jednotlivých prvkov, a len na základe objektívneho posúdenia možno navrhnúť následné zakomponovanie v procese ochrany kultúrneho dedičstva [5]. V prípade historického stavebného fondu železiarní na území Slovenska, ako aj priemyselného dedičstva ako celku, chýba samotný prvý krok nutný k úspešnej záchrane priemyselných stavieb – stanovenie hodnôt.

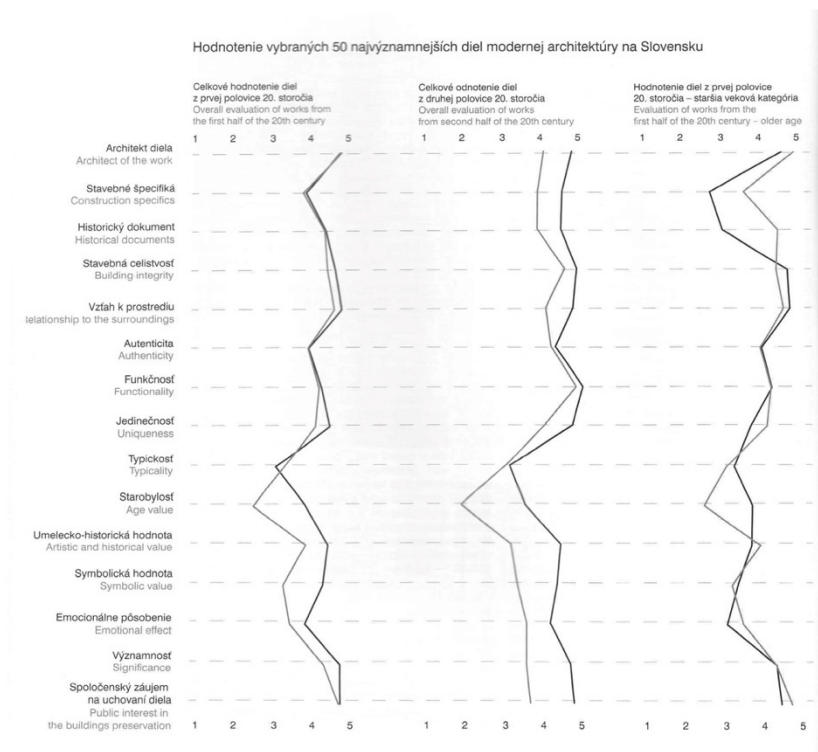
2.1. Proces stanovenia hodnôt

Pre ochranu priemyselného dedičstva je kľúčové stanovenie metodiky hodnotenia. Forma a spôsob hodnotenia je predmetom ďalšieho výskumu. Vychádzajúc z jestvujúcich modelových schém hodnotenia iných typologických druhov objektov či krajinných štruktúr, so zohľadnením špecifických urbanistických a architektonických charakteristík železiarskych areálov na území Slovenska, je možné načrtnúť jeho smerovanie.

Číslo pľacu:						Dátum:			
Názov pľacu:						POČET BODOV SPOLU:		0	
HODNOTENIE KRAJINY						Súčet bodov	Poznámky		
1.	Pôvod domov	1900-1945 (5)	1945-1960 (4)	1960-1989 (3)	1989-2000 (2)	2000-2013 (1)			
2.	Stav domov	veľmi zachovalé (5)	zachovalé (4)	miernie zanedbané (3)	zanedbané (2)	neobývateľné (1)			
3.	Stav dvora, exteriéru	často obhospodarováný (5)	obhospodarováný (4)	občasne obhospodarováný (3)	skôr neobhospodarováný (2)	neobhospodarováný (1)			
4.	Prvky ľudovej architektúry - zachovalosť	80-100% (5)	60-80% (4)	40-60% (3)	20-40% (2)	0-20% (1)			
5.	Pôvodná štruktúra osídlenia - zachovalosť	80-100% (5)	60-80% (4)	40-60% (3)	20-40% (2)	0-20% (1)			
6.	HKS späť s RTO (terasove polia) - zachovalosť	80-100% (5)	60-80% (4)	40-60% (3)	20-40% (2)	0-20% (1)			
HODNOTENIE OBYVATEĽOV						Súčet bodov			
7.	Obývanosť domov	80-100% (5)	60-80% (4)	40-60% (3)	20-40% (2)	0-20% (1)			
8.	Charakter lokálnej komunity	stáli miestni obyvatelia aktívni (5)	stáli miestni obyvatelia s menšinou sezónnych obyvateľov (4)	stáli miestni obyvatelia a sezónny obyvatelia 50:50 (3)	prevažne sezónny obyvatelia s menšinou stálych obyvateľov (2)	len sezónny obyvatelia (1)			
INE						Súčet bodov			
9.	Charakteristiky zvyšujúce významovosť pľacu	5	4	3	2	1			
Poznámky k pľacu:									

Obr. 3: Formulár použitý pri inventarizácii sídelných jednotiek rozptýleného osídlenia v teréne [5].

Formulár metodiky inventarizácie a hodnotenia sídelných jednotiek rozptýleného typu osídlenia je overeným príkladom hodnotenia historických krajinných štruktúr na našom území [5]. Ponúka prehľadnú hodnotiacu schému pridelovania bodov sledovaným významovým aspektom krajiny. Výsledné body sú kľúčom ku kategorizácii významu jednotlivých častí sídelných jednotiek krajiny.



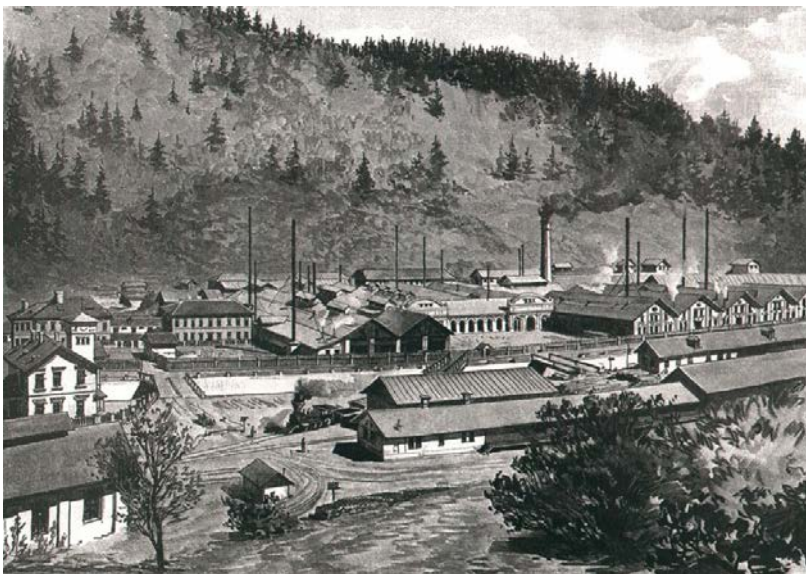
Obr. 4: Časť hodnotiacich kritérií modernej architektúry [6].

Autorský kolektív ÚSTARCH SAV uvádza v článku [6], premiérovu v slovenskom prostredí, komparatívno-evalvačný monitorovací mechanizmus, zameraný na architektúru 20. storočia. Samotné hodnotenie prevádzali dve skupiny odborníkov: pracovníci Oddelenia architektúry ÚSTARCH SAV a PÚ SR. Výsledky naznačujú odlišnosti v hodnotení týchto dvoch rôzne zameraných pracovísk, rôzne zúčastnené odbory sú charakterizované rôznou mierou akceptácie hodnôt sledovaných stavieb. Podobne rôznorodé je aj vnímanie a akceptácia hodnôt v prípade priemyselného dedičstva, preto je nevyhnutné, aby súčasťou jeho hodnotenia, prípadne aj tvorby metodiky hodnotenia, boli viaceré, profesne rôzne zamerané, skupiny či jednotlivci (historik architektúry, urbanista, krajinný architekt a i.).

2.2. Znaky historických železiarskych areálov na príklade

lokality Podbrezová

Vznik železiární v Podbrezovej súvisí s najvýznamnejším železiarskym komplexom polovice 19. storočia v Uhorsku – Hrončiansky železiarsky komplex [7]. Hronec mal výrazný politický, kultúrny a sociálny vplyv v Podbrezovej až do polovice 20. storočia. Následne bol vplyv železiární v Hronci kompletne nahradený vplyvom železiární v Podbrezovej. Podbrezovské železiarne podnikli neskôr ďalší rozvoj celej oblasti Podbrezovej a Valaskej.



Obr. 5: Železiarne v Podbrezovej v r. 1890 [12].

Podbrezová vznikla ako fabrická osada miestnych železiární v rámci tzv. Hrončianskeho komplexu a v tomto previazaní sa vyvíjala celé desaťročia [8]. Lokalizácia nového závodu v Podbrezovej bola podmienená predovšetkým polohou voči rieke Hron, založený bol v roku 1840. Výstavba továrne a okolité obytné budovy rešpektovala topografiu terénu, keďže obec sa nachádza v úzkej riečnej doline na úpätí vrchu Brezová. Zástavba sa teda rozširovala v smere toku rieky Hronu, pozdĺž existujúcej cesty. V čase vzniku železiární v Podbrezovej v jej okolí už existovala roľnícka usadlosť Valaská, Lopej a Štiavnička. Rozvoj týchto usadlostí sa začal postupne spájať s rozvojom Podbrezovej.

Popis špecifických znakov je podkladom pre tvorbu metodiky hodnotenia priemyselného dedičstva v sektore železiarstva. Popis architektonických charakteristík sa sústreďuje predovšetkým na najkompaktnejšie zachovaný

historický železiarsky závod – bývalý Henrichov závod, ktorý je súčasťou priemyselnej zóny Podbrezovej a Valaskej – Piesok.

2.2.1. Špecifické urbanistické znaky

1. Urbanistická stratigrafia

Charakteristickou črtou priemyselných železiarskych areálov je urbanistická stratigrafia (“vrstvenie urbanizmu”), spôsobená neustálym technologickým vývojom výroby, ktorý sa odráža v zmenách zástavby areálov. Ide o mnohé prestavby, dostavby, ale aj asanácie. V prípade závodu v Podbrezovej došlo od jeho založenia v roku 1840 k približne piatim zásadným prestavbám. Dnes sa spoločnosť *Železiarne Podbrezová* skladá z dvoch priemyselných častí: priemyselnej zóny v Podbrezovej (*Železiarne Podbrezová starý závod*) a priemyselnej zóny vo Valaskej, v časti Piesok (*Železiarne Podbrezová nový závod*).

2. Podnet rozvoja sídla

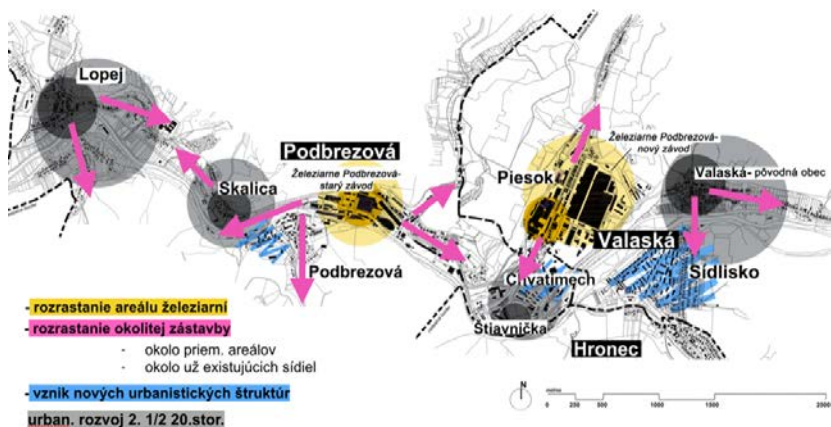
“Výstavba priemyselných areálov neznamena rušivý zásah do osídlenia. Veľmi často boli podnetom pre ich vznik a rozvoj, mesto si ich osvojovalo” [9]. Železiarne v Podbrezovej od svojho založenia podnietili urbanistický vývoj závodu i sídla, sprevádzaný demografickým a socioekonomickým vývojom okolitej zástavby.

3. Sídlna štruktúra “zrastená” so štruktúrou závodu

V prípade historických železiarskych areálov je prepojenosť so sídelnou štruktúrou takmer pravidlom. Napriek tomu, že Železiarne Podbrezová boli založené mimo existujúcej sídelnej štruktúry, ich výstavba bola spojená s výstavbou novej štruktúry sídla v bezprostrednom kontakte so závozom. V súčasnosti tvoria tri rôzne katastrálne územia – Podbrezová, Valaská a Hronec – jednu kompaktnú urbanistickú skladbu prepojenia tovarenskej a sídelnej štruktúry, ktorá je podriadená topografii terénu.

4. Nadväznosť na energetické zdroje

Lokalizácia historických železiarskych areálov, ale aj ich vnútorná skladba, bola v minulosti podmienená nadväznosťou na energetické zdroje. Jedným z dôvodov založenia nového železiarskeho areálu v Podbrezovej bola výdatnosť rieky Hron v úzkej riečnej doline Hrona, blízkosť Hroneckej železiarne a dostupnosť surovín.



Obr. 6: Schéma urbanistického rozvoja sídla Podbrezová.

5. Charakteristická panoráma

Priemysel železa je základnou charakteristikou obcí Podbrezová aj Hronec – ich minulosť sa spája s týmto odvetvím a ono ovplyvňuje život obyvateľov dodnes. Železiarstvo formovalo špecifickú identitu týchto miest a je jasne reflektovaná v podobe charakteristickej panorámy sídla, v kontexte výraznej topografie terénu. Podobne ako tomu bolo v minulosti, aj dnes je pri prechode týmito obcami ohromujúca mierka továrne v porovnaní s príľahlou obytňou zástavbou.

2.2.2. Špecifické architektonické znaky

1. Architektonická stratigrafia

“Továrne sú v podstate krátkodobé stavby, ktoré odrážajú presné okolnosti doby a miesta s istou mierou presnosti” [10]. Charakteristické zmeny zástavby areálov sú viditeľné v závode v Hronci, ako aj v prípade železiarní v Podbrezovej. Závody sú zmesou rôznych stavebných štýlov z rôznych časových období. Bývalá súčasť fabriky – Henrichov závodu na Piesku z roku 1903 je dodnes v prevádzke a reprezentuje pokrok stavebníctva a architektúry svojej doby. Zástavba priemyselnej zóny sa rozširovala a menila a dnes v jeho okolí nachádzame stavby z medzivojnového i povojnového obdobia. Vrstvenie architektonických štýlov ponúka vizuálnu prehliadku stavebnej histórie závodov.



Obr. 7: Henrichov závod zo začiatku 20. stor., Valaská – Piesok.

2. Funkčnosť

“K najcharakteristickejšim znakom architektúry patrí ich funkčnosť (viažuca sa ku konkrétnej výrobe hmotných statkov, vždy druhovo aj časovo odlišnej)” [9]. Výstavba závodných objektov je spravidla podmienená potrebami priemyselnej výroby a pre zachovanie historických stavieb vo fungujúcich závodoch je zas podmieňujúca ich adaptabilita novým technologickým podmienkam. Vďaka tomu môžeme dnes považovať budovy bývalého Henrichovho závodu za najkompaktnejšie zachovaný železiarsky výrobný areál z obdobia monarchie na Slovensku.

3. Kvalitné stavebné materiály a konštrukčné riešenia

Voľba stavebných materiálov bola zastúpená v podobe pokrokových dispozičných a konštrukčných riešení. V prípade bývalého Henrichovho závodu ide o moderný konštrukčný systém z betónu a tehlového muriva v kombinácii s oceľovými nosníkmi a stĺpmi na betónových pätkách. Konštrukčný systém je podobný neskorším železobetónovým modulovým systémom. Strešná konštrukcia sa skladá z drevených väzníkov a oceľových ťahadiel, je ukončená kovovou strešnou krytinou s dlhými strešnými svetlíkmi. Otvorený priestor dispozície, umožňujúci flexibilitu vnútorného priestoru, zabezpečil nepretržité využívanie týchto stavieb dodnes.

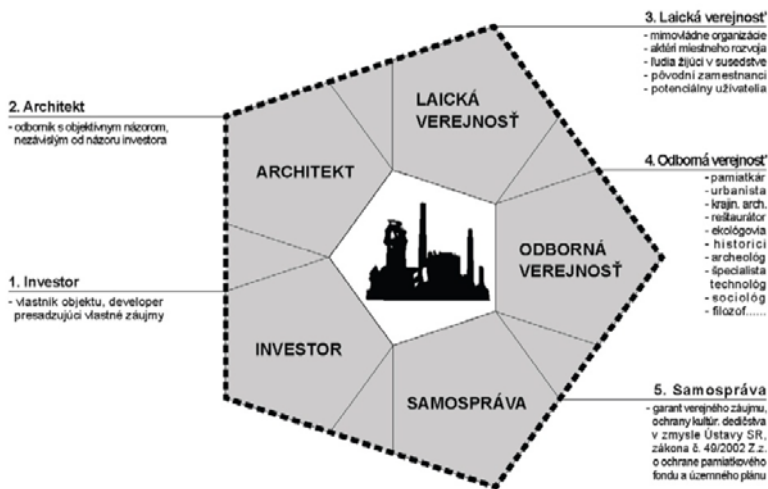
4. Ďalšie špecifické znaky železiarskych areálov

K ďalším špecifickým znakom železiarní naprieč rôznymi stavebnými etapami patrí použitie svetlíkov a veľkopošné zasklenie. Časté je takisto použitie tehlového muriva. Ornamentálnosť je podobne ako pri iných priemyselných odvetviach postupne “vytesňovaná” funkčnosťou aj vo výraze fasády. Budovy bývalého Henrichovho závodu reprezentujú vznik nového priemyselného tvaroslovia, formujúceho sa koncom 19. storočia a sú predzvesťou nástupu funkcionalizmu v neskoršom období.

2.3. Špecifika interdisciplinárnej obnovy priemyselného dedičstva

Proces interdisciplinárnej spolupráce rôznych zainteresovaných strán vstupujúcich do obnovy priemyselného dedičstva popisuje vo svojej dizertačnej práci Vladimír Hain. Definuje tzv. edukačný polygón – optimalizačnú metódu a komunikačný nástroj pre eliminovanie asymetrie informácií počas revitalizácie priemyselného dedičstva. Interdisciplinaritu charakterizuje ako jednu z troch úrovní tímovej spolupráce tímu (popisuje ďalej trans a multidisciplinárnu spoluprácu). Edukačný polygón, optimalizačný proces, je možné využívať v rôznych stupňoch ochrany a obnovy priemyselného dedičstva.

EDUKAČNÝ POLYGÓN AKO OPTIMALIZAČNÁ METÓDA A KOMUNIKAČNÝ NÁSTROJ



PROSTREDIE KTORÉ SI VYŽADUJE TRANSDISCIPLINÁRNY TÍMOVÝ PRÍSTUP

Obnova priemyselného dedičstva je oblasťou, kde je nevyhnutnosťou komplexné uchopenie procesu v celom jeho priebehu.

Metóda pre eliminovanie asymetrie informácií medzi účastníkmi procesu v priebehu revitalizácie priemyselného dedičstva.

Obr. 8: Schéma transdisciplinárnej komunikácie v procese revitalizácie priemyselného dedičstva [11].

Hain definuje päť základných záujmových skupín v procese obnovy priemyselného dedičstva: investor, architekt, samospráva, odborná verejnosť, laická verejnosť. Jeho práca popisuje teda základné záujmové skupiny zúčastňujúce sa procesu ochrany priemyselného dedičstva. Je potrebné podotknúť, že obnova priemyselného dedičstva naráža na množstvo rôznorodých problémov, ktorých úspešné vyriešenie závisí od prítomnosti odborníkov zo špecifických oblastí (tých Hain zaraďuje do záujmovej skupiny "odborná verejnosť"). Medziodborová spolupráca sa prejavuje najmä vďaka tejto záujmovej skupine (napomáhajú pri vyriešení špecifických problematik, ktoré podmieňujú úspešnosť obnovy).

Úspešnosť procesu revitalizácie je teda podmienená zložením tímu zúčastňujúceho sa obnovy, aj stupňom komunikácie medzi nimi (inter-, trans-, multidisciplinárna). Tomu však predchádza vyššie uvedená charakteristika a evalúcia hodnôt sledovaných priemyselných stavieb na poli interdisciplinárnej spolupráce.

2.3.1. Henrichov závod – špecifiká interdisciplinárnej obnovy

Henrichov závod je dodnes využívaný a až na menšie zmeny je jeho stavebná štruktúra autentická. V budúcnosti však bude potrebné, aby tieto stavby prešli revitalizáciou a po úspešnej identifikácii a vyhodnotení ich hodnôt bude nutné pristúpiť k riešeniu týchto otázok.

Pôjde predovšetkým o zhodnotenie a prípadné zlepšenie stavebnotechnického stavu budovy so zachovaním autentického výrazu stavby:

1. oprava unikátnej konštrukcie prestrešenia
2. zlepšenie tepelnoizolačných vlastností obvodového plášťa – výmena okien (so zachovaním pôvodného delenia) alebo zachovanie autentických výplní s pridaním tepelnoizolačného zasklenia z vnútornej strany
3. odstránenie náteru na vonkajšej fasáde – slúžil na konzerváciu muriva, dnes je už nevyhovujúcim riešením (otvára sa otázka jeho odstránenia a vhodnej náhrady)
4. výmena výplní otvorov, prípadne návrh na odstránenie neskorších nevhodných výplní otvorov tak, aby stavba naďalej funkčne slúžila svojmu účelu.

2.4. Ukážky konkrétnych interdisciplinárnych spoluprác pri obnove priemyselného dedičstva na príklade Elektrárne Piešťany

Revitalizácia nevyužívanej budovy bývalej mestskej elektrárne v Piešťanoch bola dokončená na jeseň v roku 2014. Objekt je od roku 1995 národnou kultúrnou pamiatkou. Tento štatút však mimoriadnym technickým dielam nemusí zaručiť zachovanie jeho hodnôt prípadne ani stavby samotnej (ako dokazujú mnohé prípady chátrania či zničenia týchto diel (zničené budovy Uhorskej kráľovskej tabakovej továrne na Mýtnej ulici v Bratislave,

chátrajúce teleso vysokej pece vo Vlachove a stavby Huty Etelka v Nižnej Slanej a i.). Uvedomenie si potenciálu historickej priemyselnej stavby vyplývajúceho z jeho špecifických architektonických charakteristík v prvom rade na strane vlastníka bola pre túto obnovu kľúčovým aspektom. Vlastník, Západoslovenská energetika, a.s., ešte v roku 2008 vyhlásil v spolupráci s Fakultou architektúry STU v Bratislave a design factory, o.z. študentskú architektonickú súťaž „Elektrárňa Piešťany“ za účelom návrhu nového využitia kultúrnej pamiatky Mestskej elektrárne Piešťany z roku 1906. Súťaž vyhrala dvojica študentov Fakulty architektúry STU Michal Ganobjak a Vladimír Hain. Autormi projektu boli v ďalšej fáze okrem vtedajších študentov Ing. arch. Martin Paško a Ing. arch. Zuzana Zacharová z ADOM. M STUDIO, s.r.o. Počas fázy predprojektovej prípravy, projektovej fázy ako aj samotnej realizácie adaptácie stavby spolupracoval tím autorov so spektrom odborníkov podľa charakteru a rozsahu problému, ktorý sa v priebehu prípravy a realizácie obnovy naskytol.

Pre zachovanie a znovu využitie priemyselných stavieb po ukončení výroby je jedným z najdôležitejších aspektov schopnosť zharmonizovať konzervačné princípy a súčasné potreby spoločnosti [13]. Znamená to, že architekt by mal byť akýmsi mediátorom v procese obnovy stavby tak, aby dokázal zharmonizovať požiadavky všetkých zúčastnených strán (vlastníka, spoločnosti, investora, pamiatkového úradu, a i.) s kvalitami a potenciálmi stávajúcej stavby (rešpektom k jej pamiatkovým hodnotám a s ohľadom na zmenu funkčného využitia). Výsledkom môže byť viacero architektonických variant riešenia, spájať ich však bude harmonický kontrast identity pôvodnej stavby a nového funkčného využitia. To sa podarilo splniť vďaka interdisciplinárnej spolupráci aj pri projekte Elektrárňa Piešťany:

1. Prvé a najdôležitejšie spolupráce autorov štúdie súviseli s vypracovaním dokumentu: „Inventarizácia hodnotných autentických architektonických a technologických prvkov a detailov“ stavby. Na vypracovaní inventarizácie spolupracovali s projektantkou pamiatkovej obnovy, doc. Ing. Evou Kráľovou, CSc. a Ing. Jurajom Kubicom, PhD., vtedajším doktorand Fakulty elektrotechniky a informatiky STU. Keďže v stavbe zostali pozostatky pôvodnej technológie nápomocné boli konzultácie aj s ďalšími odborníkmi, medzi nimi aj Ing. Jiřím Kubáčkom, vtedajším riaditeľom Múzea dopravy STM. Vyhodnotenie významu fragmentálne zachovaných častí pôvodnej technológie nie je, bez spolupráce s odborníkmi v technických profesiách, možná.
2. V začiatkoch realizačnej fázy projektu sa zistilo, že podložie a podzemná voda stavby je environmentálne znečistené ropnými látkami. V tom čase nevyužívaná budova elektrárne pôvodne fungovala na princípe dieslového spaľovania. Ako pohonná látka pre pôvodné strojové zariadenie bol využívaný mazut, nízko rafinovaná nafta, ktorá znečistenie spôsobila. Vriešenie tohto problému, odstránenie environmentálnej záťaže, si vyžadovalo zistenie rozsahu a charakteru znečistenia a vypracovanie rizikovej analýzy prostredníctvom firmy ADOM. M

STUDIO s.r.o. a Hydropol – Rudolf Polák, s.r.o. Záverečná správa a teda aj riziková analýza boli schválené dvoma nezávislými oponentmi, následne bol vypracovaný a schválený projekt sanačných prác po odsúhlasení Ministerstvom životného prostredia, Krajským úradom životného prostredia. V porovnaní s ostatnými pamiatkovými druhmi je riziko environmentálneho znečistenia, spôsobeného prítomnosťou špeciálneho strojového vybavenia, neporovnateľne vyššie.

3. Počas celej projektovej aj realizačnej fázy dochádzalo ku komunikácii s Krajským pamiatkovým úradom v Trnave. Takáto spolupráca je v prípade Národných kultúrnych pamiatok povinná a pri projekte Elektrárňa Piešťany bola navyše obohacujúca pre obe strany najmä vďaka metodickému prístupu autorov štúdie a vypracovanému dokumentu inventarizácie. Krajský pamiatkový úrad mal niekoľko výhrad k zámeru obnovy pamiatky, ktoré sa autorom z pohľadu budúceho využitia objektu však javili ako neadekvátne (otázka zachovania železobetónového schodiska z neskoršej vývojovej fázy budovy, otázka prezentácie pôvodných okenných výplní alebo neskoršej vývojovej fázy balkóna a i.). Prostredníctvom osobných konzultácií s Krajským pamiatkovým úradom sa dosiahol konsenzus a touto cestou boli vyriešené všetky sporné otázky voľby prezentácie pamiatkových hodnôt objektu.
4. Fasáda elektrárne, identifikovaná ako pamiatkovo hodnotná, bola pravdepodobne v 60. rokoch 20. stor. natretá nepriepustným náterom na báze plastu, tzv. Dikopolastom. Tento náter zabráňoval voľnému prepúšťaniu vodných pár tehlovej fasády, zadržovaná vlhkosť spôsobovala eróziu tehly v zimných mrazivých mesiacoch. Návrh preto počítal s odstránením nepriehľadného náteru tehlového priečelia. Ukázalo sa, že konvenčný mechanický spôsob odstránenia nebude dostatočný pre dôkladné odstránenie náteru. Skúšky na chemické odstránenie náteru (spolupráca s dipl. Ing. Dušan Fašung, spoločnosť Geschäftsuehrer) sa ukázali ako nevhodné. Preto sa ďalej pokračovalo v skúškach, urobili sa maloplošné vzorky na fasáde s použitím prúdu vody s abrazivom (piesok), doladil sa tlak a veľkosť zrn, avšak aj táto možnosť sa ukázala len ako čiastočne účinná. Nakoniec bol použitý systém využívajúci tlak vzduchu a pieskom na odstránenie väčšej časti náteru pod vedením realizátora stavby – ADOM M Studio s.r.o. Zvyšné časti boli odstránené mechanicky, brúsny kotúčom a manuálne, špachtľou.
5. Ďalšia spolupráca bola nutná pri výstavbe podzemného podlažia pod hlavnou halou Elektrárne. Počas realizačných aktivít boli v hlavnej hale Elektrárne objavené trhliny, tiež sa zistila prívysoká hladina spodnej vody a v súvislosti s polohou pôvodných základov stavby sa rozhodlo o špeciálnom zakladaní prostredníctvom technológie Soilerete – trysková injektáž pre podchyťovanie základov jestvujúcej budovy ako aj pre paženie a tesnenie stavebnej jamy v priepustných štrkových zeminách

[14]. Návrh tohto riešenia priniesla spolupráca s realizátorom základov, s firmou KELLER špeciálne zakladanie spol. s r. o.

Špecifikum ochrany a obnovy technických pamiatok v porovnaní s ostatnými pamiatkovými druhmi je v tom, že si vyžadujú zachovanie objektov spolu s technologickým vybavením [15]. Obidve komplementárne súčasti by mali byť v procese obnovy priemyselného dedičstva identifikované, dokumentované a zachované [16]. Príkladná medziodborová projektu Elektrárňa Piešťany bola nevyhnutná pri riešení špecifických situácií súvisiacich s obnovou priemyselnej pamiatky. Vďaka hľadaniu riešení v kolektíve rôznych profesií je dnes Elektrárňa Piešťany odvážnym dielom vyzdvihujúcim kvality minulosti s jasným pohľadom so budúcnosťou.

3. Výsledky

Vzhľadom na uvedené metodiky hodnotenia modelových schém hodnotenia iných typologických druhov objektov či krajinných štruktúr a so zohľadnením špecifických urbanistických a architektonických charakteristík železiarskych areálov, je nutné konštatovať, že: Pre úspešnú identifikáciu hodnôt a ich následnú objektívnu evalváciu je nutná prítomnosť viacerých profesie rôzne zameraných skupín či jednotlivcov.

Práca prostredníctvom iných výskumov ("Monitorovanie a hodnotenie najvýznamnejších diel modernej architektúry na Slovensku" a "Edukačný polygón") poukazuje jednak na potrebu interdisciplinarít zloženia kolektívu, zúčastňujúceho sa revitalizácie priemyselných objektov, aj na nutnosť koordinácie ich komunikácie (inter/multi/transdisciplinárna). Uvedené sa potvrdzuje aj na príklade špecifik budúceho využívania stavieb bývalého Henrichovho závodu a úspešnej obnovy bývalej mestskej elektrárne v Piešťanoch. Riešenie otázok, spojených s revitalizáciou priemyselných stavieb, si vyžaduje zapojenie viacerých odborníkov so zreteľom na zachovanie vopred stanovených architektonicko-historických hodnôt.

4. Záver

Príspevok popisuje problematiku súvisiacu so zachovaním priemyselného dedičstva. Stanovenie a uvedenie si hodnôt historických priemyselných stavieb je nevyhnutné pre jeho objektívne posúdenie a následnú záchranu. Priemyselné dedičstvo ako nositeľ komplexných informácií je nebezpečné posudzovať mimo poľa interdisciplinárnej spolupráce. Práca sa preto zameriava jednak na popis hodnôt a významov architektúry a na uvedených metodikách hodnotenia demonštruje potrebu interdisciplinárneho prístupu k ich stanoveniu. Ďalej sa venuje náčrtu urbanistických a architektonických hodnôt, ktoré by sa mali stať podkladom pre pochopenie špecifik industriálneho stavebného fondu na príklade železiarskeho areálu v Podbrezovej a vo Valaskej – Piesku. V závere príspevok popisuje samotný proces revitalizácie priemyselného dedičstva prostredníctvom "edukačného polygónu" [11] a upozorňuje na špecifiká industriálnych stavieb, ktoré vyžadujú zapojenie širšieho spektra odborníkov.

5. Literatúra

1. The Nizhny Tagil Charter for the Industrial Heritage – preambula [online]. 2003 [cit. 2015-09-28]. Dostupné na internete: <<http://www.icomos.org/18thapril/2006/nizhny-tagil-charter-e.pdf>>.
2. Zelik, R. 2014. Kritériá a hodnotení priemyslového dedičtvi – jejich aplikace, dizerační práce. Brno: Fakulta architektury, VUT v Brně, 2014. 125 s.
3. Fragner, B. 2011. Úvod. In Industriální topografie, Karlovarský kraj. Praha: VCPD, ČVUT – Fakulta architektury, 2011, s. 7. ISBN 978-80-01-04919-8.
4. Cossons, N. 2012. Why preserve the industrial heritage? In Industrial heritage re-tooled: The TICCIH guide to industrial heritage conservation. Lancaster: Carnegie Publishing Ltd, 2012, p. 6 -16. ISBN 978-1-85936-218-1.
5. Belčáková, I., Pšenáková, Z. 2014. Udržateľnosť špecifických prvkov v krajine. In ALFA - Architektonické listy Fakulty architektúry STU, roč. 19, 2014, č. 2, s. 12 – 19.
6. Moravčíková, H. et al. 2013. Identita a diferencia: Monitorovanie a hodnotenie najvýznamnejších diel modernej architektúry na Slovensku. In Architektúra a urbanizmus, roč. 47, 2013, č. 3 – 4, s. 144 – 169. ISSN 0044 8680.
7. Šarudyová, M. 1989. Topografia železiarní na Slovensku v 19. storočí. Košice: Východoslovenské vydavateľstvo pre Slovenské technické múzeum, 1989. 220 s. ISBN 80-85174-33-2.
8. Alberty, J. a kol. 2008. Podbrezová. Slovenská Ľupča: Tristar Magic, 2008. 275 s. ISBN 978-80-969999-1-0.
9. Husák, V. 2008. Technické pamiatky priemyselnej architektúry. In Prezentácia architektonického dedičstva II. Bratislava: Perfekt, 2008, s. 146 – 157. ISBN 978-80-8046-394-6.
10. Darley, G. 2003. Factory, object series. London: Reaktion Books Ltd., 2003, 226 p. ISBN 1-86189-155-5.
11. Hain, V. 2014. Priemyselné dedičstvo a edukačný polygón. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2014. 250 s.
12. Turčan, T. 2010. Železiarne podbrezová: 170 ročné. Podbrezová: Železiarne Podbrezová a.s., 2010. 191 s. ISBN 978-80-970005-2-3.
13. Tufegdzic, A. 2013. Challenges in industrial heritage tourism planning and development: beer routes through Vojvodina. In CESB13 Central Europe towards Sustainable Building 2013 [online]. Praha: Grada publishing, 2013 [cit. 2016-03-30]. Dostupné na internete http://www.cesb.cz/cesb13/proceedings/2_industrial/CESB13_1248.pdf ISBN 978-80-247-5017-0.
14. Jurík, P., Cápaj, P., Škoda, P. 2014. Piešťany, „Elektrárňa“ a nové využitie jej areálu. In Propagačné materiály firmy Keller [online]. [cit. 2016-04-03]. Dostupné na internete <<http://www.keller-slovakia.sk/listina.php?rok=2012>>.
15. Mlynka, L. 2008. Technické pamiatky. In: Prezentácia architektonického dedičstva II. Bratislava: Perfekt, 2008, s. 132 – 136. ISBN 978-80-8046-394-6.
16. Ganobjak, M. 2014. Aplikácia nových materiálov pri konverzii vybraných objektov elektrární, na príklade použitia aerogélov pri obnove tehlových priečelí. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2014. 226 s.

Potreba interdisciplinárneho pohľadu pri obnove či reštaurovaní historických organov

Andrej Štafura*, Štefan Nagy*, Domenico Pangallo**, Martin Čulík***

*Ústav hudobnej vedy SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava 4,
andrej.stafura@savba.sk, stefan.nagy@savba.sk

**Ústav molekulárnej biológie SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava
4, domenico.pangallo@savba.sk

***Katedra drevených stavieb, Drevárska fakulta TU Zvolen, T. G.
Masaryka 24, SK – 960 53 Zvolen, culik@acoustics.sk

Abstrakt: Každá obnova či reštaurovanie pamiatky využíva konkrétne postupy či techniky, ktoré sú čo najviac reverzibilné a nedeštruktívne voči materiálovej podstate. Postupy pri historických organoch musia ešte spĺňať aj čo najväčšiu zvukovú reverzibilitu. To spôsobuje problémy pri vhodnom výbere postupu a materiálu na obnovu. Vplyv biotických a abiotických činiteľov na zvuk je tak rozsiahly, že výskum v tejto oblasti musí nevyhnutne viesť k interdisciplinárnej spolupráci. Interdisciplinárnosť je tak potrebné zavádzať aj do obnovy a reštaurovania historických organov, pretože mnohé praktické ukážky hovoria o zanedbaní tejto spolupráce, čo následne vedie ku poškodeniu ich zvukových vlastností. Ako príklad môžeme uviesť nezhodnotenie biotických a abiotických činiteľov pri výbere materiálu, použitého na ošetrovanie dreveného píšťalového fondu, čo následne viedlo k jeho infikovaniu mikroskopickými hubami v rozsiahlom štádiu.

Kľúčové slová: organ, zvuk, píšťala, drevo, organový kov, mikroskopické huby, korózia

Abstract: Each reconstruction or restoration of a historical monument employs particular methods and techniques that try to be as reversible and non-destructible against the base material as possible. Furthermore, methods used in restoration of historical organs have to attain also high acoustic reversibility. This presents problems in selecting the right technique and restoration material. The influence of biotic and abiotic factors on sound is so vast that research of this topic inevitably leads to an interdisciplinary cooperation. It is essential to implement the interdisciplinary approach to reconstruction and restoration of historical organs as well. Many examples serve as proofs of lack of this type of cooperation, which consequently leads to deterioration of their acoustic properties. We can show for example failure to take biotic and abiotic factors into consideration when selecting suitable material to treat wooden pipes. This has led to microscopic fungi infection of base wood material of organ pipes.

Key words: pipe organ, sound, pipe, wood, metal, microscopic fungi, corrosion

1. Úvod

Obnova, reštaurovanie historických pamiatok sa v zásade zameriava na hmotné podstaty pamiatok. Jedným z dôvodov takéhoto postupu je strata pôvodných vlastností týchto pamiatok a zreteľ na ich následnú umelecko-estetickú prezentáciu. Najväčší význam má záverečná prezentácia pamiatky s rešpektovaním predošlých fáz obnovy. Práve stanovenie podmienenečnosti jednotlivých postupov obnovy, či reštaurovania, by malo viesť ku zdarnému riešeniu. Z pohľadu historických organov ide síce o hmotnú podstatu a umelecko-estetickú prezentáciu, ale s vrcholom, či dominanciou zvukovej zložky. Tu nastáva veľký rozdiel medzi nazeraním na obnovu „klasickej pamiatky“ a hudobnej pamiatky, v tomto prípade historických organov. Keďže k hudobnej pamiatke, historickým organom, pribudol ďalší rozmer – zvuk, prináša to isté komplikácie, ktoré je potrebné riešiť. Práve preto je potrebné analyzovať historické organy, ich technickú stavbu a jej možné poškodenia, voči výsledným zvukovým vlastnostiam [1].

2. Materiál historických organov

Pre poznanie jednotlivých rizík súvisiacich s obnovou, resp. reštaurovaním historických organov je dôležité najprv správne identifikovať materiál použitý na ich výrobu, a hlavne poznať jeho vlastnosti. Ako príklad uvedieme aspoň drevo, ako najohrozenejší organový materiál a jeho základné charakteristiky a kov, ktorý sa využíva na výrobu daných typov píšťal tiež.

2.1. Drevo

Drevo má pre potreby človeka ideálne vlastnosti, je dostupné, má dobrú opracovateľnosť. Je tzv. teplý materiál, má prirodzenú estetiku danú štruktúrou, spĺňa požadované fyzikálno-akustické a mechanické vlastnosti. Tieto kvality sa prejavili aj pri stavbe hudobných nástrojov, a teda aj historických organov, nielen na území Slovenska. Môžeme hovoriť o zbieraní empirických skúseností zo strany staviteľov organov. Tento proces sa na nami skúmaných nástrojoch prejavil napr. štandardizovaným používaním drevín pre jednotlivé technické časti nástroja. V podstate išlo o vnímanie tvrdosti dreva, pričom organári používali tvrdé a mäkké drevy, respektíve drevy listnaté a ihličnaté. Na základe nami skúmaných organov môžeme povedať, že naši organári používali hlavne nasledujúce drevy:

- smrek obyčajný (*Picea abies L.*), ktorý sa používal najviac na telá píšťal, píšťalnice, lavičky, časti vzdušnic, mechy, skrine nástrojov, klaviatúry a tiahla
- jedľa biela (*Abies alba Mill.*) sa rovnako používala predovšetkým na telá píšťal, píšťalnice, lavičky, časti vzdušnic, mechy, skrine nástrojov, klaviatúry a tiahla. Identifikujeme ju, na rozdiel od smreka obyčajného, podľa neprítomných živých kanálikov
- buk lesný (*Fagus sylvatica L.*) sa používa hlavne na predné dosky píšťal, jadrá píšťal a predkrývky

- dub zimný a letný (*Quercus petraea* (MATTUSCH) LIEBL., *Quercus robur*) sa používajú predovšetkým na predné dosky píšťal, horné labia, jadrá, predkrývky a časti vzdušnic
- eben (*Diospyros ebenum*) sa využíval výlučne na poťah dlhých klávesov klaviatúry
- jaseň štíhly (*Fraxinus excelsior* L.) bol vzhľadom na svoju pružnosť využívaný na časti pedálnice, zároveň sme túto drevinu identifikovali aj pri predkrývkách.

Okrem týchto najpoužívanejších drevín sa v jednotlivých nástrojoch vyskytli aj javor horský (*Acer pseudoplanatus* L.), hruška divá (*Pyrus pyraster*), čerešňa vtáčia (*Cerasus avium*) či buxus (*Buxus* L.). Výnimku predstavuje papierový kartón, z ktorého sa rovnako vyrábali píšťaly [2].

Ku kvalite dreva môžeme poznamenať, že organári používali prekvapujúco hlavne nerezonančné drevo, ktoré obsahovalo množstvo rastových chýb. Vo väčšej miere sme identifikovali tangenciálne a radiálno-tangenciálne priečne rezy dreva, oproti očakávaným radiálnym rezom, ktoré zvyšujú pevnostné charakteristiky dreva, ako aj predpokladané rovnomernejšie „pracovanie“ dreva počas jeho expozície v priestore. Rezonančné drevo sa organári snažili využívať hlavne pri prospektových registroch a ich prvých drevených píšťalách, konkrétne na predných doskách píšťal. Máme zaznamenaný prípad rezonančného dreva, kde u prednej dosky zo smreká obyčajného nachádzame nezvyčajný veľký počet ročných prírastkov 25,3 na 1 cm.

2.2. Kov

Kov sa v organárstve používa od vynájdenia organa, tzv. hydraulosu, ktorého niektoré časti a aj píšťaly sa vyrábali z bronzu [3]. Kov sa v organoch používa v rôznych konštrukčných prvkoch. Predovšetkým tvorí spolu s drevom základný materiál píšťalového fondu. Voľbu konkrétneho materiálu v podstate od začiatku podmieňovali rôzne výrobné požiadavky, predovšetkým požiadavka ľahkej tavitelnosti a hlavne tvarovateľnosti. Tieto požiadavky spĺňal pre organárov aj bronz. Aj keď k tomuto kovu, respektíve k medi, aj keď nie čistej, sa organárstvo dostáva znova až v 20. storočí. Naopak, v celom období návratu organa do západného sveta sa na stavbu píšťalového fondu používal organový kov, ktorý predstavuje zliatina predovšetkým cín a olovo. Ide o nízko tavitelné a ľahko tvarovateľné kovy, čo po technologickej stránke rovnako umožňovalo jednoduché obrábanie. Okrem organového kovu sa približne od 2. polovice 19. storočia začal v organárstve aj z finančných dôvodov používať zinok. Zinok bol totiž lacnejší, ako organový kov a bol ho dostatok. Najväčší rozsah používania tohto kovu v organárstve nastal po 1. svetovej vojne, keď zinkom nahrádzali zrekvirované cínovo-olovené píšťaly. História používania organového kovu na Slovensku doposiaľ nemáme detailne spracovanú, takže táto téma je pre hlbšie bádanie určite zaujímavá. Pre získanie takýchto poznatkov bude ale

nevyhnutné vykonať množstvo analýz jednotlivých kovových registrov od jednotlivých organárov a následnerobiť štúdie o kvalite materiálu a jeho akustických vlastnostiach. Ide o informácie, ktoré sú pre aplikačnú prax veľmi dôležité. Napriek vyššie uvedeným skutočnostiam je potrebné aspoň zhrnúť doterajšie poznatky o tejto problematike, aby sme túto oblasť aj vzhľadom na terajšie možnosti použitia, napr. nanotechnológii, posunuli výraznejšie dopredu. V súvislosti s touto problematikou máme niektoré dobové pramene, ktoré sa vyjadrujú k organovému kovu, a ktoré aspoň z časti dokumentujú, o ktoré kovy, a hlavne, o aké zloženie kovov, mohlo pri stavbe organov ísť. Dobové pramene zachytávajú nielen používanie zliatiny organového kovu, ale aj používanie samotného „čistého“ olova. Rovnako máme zachované aj správy o kontrole čistoty materiálu a najmä o používaní najčistejšieho cínu, z dôvodu, aby nedošlo k oklamaniu objednávateľa [2]. Dominantné postavenie rôznych kovov v tvorbe organového kovu zatiaľ kvôli nedostatočným analýzám nevieme identifikovať. Môžeme sa však domnievať, že výroba organovej zliatiny sa v rôznych obdobiach vyvíjala aj na základe vývoja celkového hospodárstva krajiny. Výkon hospodárstva takto determinoval aj možnosti organárov zadovážiť si kvalitný a drahý materiál. Rozhodujúca však bola kupujúca strana a jej finančné možnosti. Okrem finančných možností do problému vstupovala aj schopnosť jednotlivých výrobcov, respektíve zadávateľov, zadovážiť si spomínaný materiál. Kvôli nedostatku vlastných strategických surovín nemusel byť dostatok týchto kovov na trhu, tak sa musel využiť menej kvalitný materiál. Práve z týchto dôvodov by bolo veľmi prospešné, keby sme vyššie spomínané analýzy mali. Vedeli by sme ich dať aj do historických kontextov s jednotlivými etapami vývoja našej spoločnosti, čím by sme presnejšie vedeli zanalyzovať vývoj nielen organového kovu, ale aj jeho históriu či kontexty stavby organov na našom území v minulosti. Na nami skúmaných nástrojoch sme vykonali aj niekoľko analýz organového kovu. V tejto súvislosti vieme konštatovať, že na nami skúmanom území sme zachytili organový kov prospektu, kde bol použitý 100% cín (16 lotový cín – dobová miera). Vnútorne píšťaly sú približne zo 75% cínu (12 lotového) [4]. Ďalšie analyzované nástroje priniesli výsledky cca 65% cínu a 35% olova, ale aj zliatinu 1:1. Zároveň sme zaznamenali aj prípad kovových píšťal nie historického organa, kde bolo použité len 100% olovo. V organovom kove sa okrem uvádzaných základných kovov nachádzajú aj rôzne prímеси, či nečistoty. Čo sa týka prímеси, zaznamenali sme použitie aj cca 15% vápnika pri jadre píšťaly. To vieme interpretovať ako snahu dosiahnuť pri tvorbe zliatiny lepšiu rozpustnosť materiálu, respektíve dosiahnuť „precipitačné spevnenie olovej zliatiny“ [5], čo vplýva na kvalitu jadra aj po zvukovej stránke. Keďže ide o tvrdší materiál, a teda aj tvrdšie jadro, zvuková stránka píšťaly nadobúda vyššie harmonické zložky. V tomto prípade sa však skôr prikláňame k názoru, že išlo o zabezpečenie bezpečnej rozmerovej stability.

V čase, keď v organárstve absentoval tvrdší materiál a používalo sa viac olova, došlo kvôli absencii cínu k obmedzeniu zvukového spektra píšťal

v oblasti vyšších harmonických tónov. Túto hypotézu je ale nutné preveriť na väčšom množstve vzoriek, a to aj z ohľadu na možné úpravy intonácie píšťal z dôvodu štýlových zmien. Pre všetky vyššie uvedené problémy je najprv nevyhnutné aspoň v základoch poznať jednotlivé kovy, aby sme vedeli lepšie zhodnotiť, akú úlohu zohrával v organárstve ten ktorý kov, respektíve ako možno pri reštaurovaní s jednotlivými kovmi pracovať. Súčasný stav poznania kovových materiálov je na vysokej úrovni, avšak poznatky z ich použitia v hudobných aplikáciách absentujú. Z toho dôvodu je potrebné jednotlivé materiály skúmať (napr. porovnávať hustoty, akustické konštanty, rýchlosť šírenia zvuku, modul pružnosti a pod.), čím získame poznatky pre reštaurovanie poškodených kovov, ale aj možnosti ich náhrady. Do budúcnosti budeme mať veľký problém s organmi, ktoré majú zinkové píšťaly (materiál je veľmi krehký, odlamuje sa na dôležitých zvukovotvorných častiach), respektíve píšťaly vyrobené len z olova. Tieto bude nevyhnutné postupne vymieňať z dôvodu ich aktívnej korózie za nové píšťaly z nových materiálov. Olovo sa stáva nevyhovujúcim materiálom, aj kvôli EÚ smerniciam, a hlavne pre svoje negatívne zdravotné účinky.

3. Vplyv faktorov prostredia a človeka

Vplyvy na historické organy môžeme vnímať z pohľadu antropogénnych zásahov a biotických či abiotických činiteľov. Máme na mysli zmeny, ktoré môžu ovplyvniť stav historických organov, medzi ktoré patria aj technologické postupy pri obnove a reštaurovaní historických organov.

3.1. Antropogénne faktory

Antropogénne faktory boli a vždy budú sprievodcami každej pamiatky, teda majú vplyv aj na stav historických organov. Tieto vplyvy podliehajú štýlovým zmenám, ktoré ľudia presadzujú aj v klasickej hudbe a tým aj v stavbe hudobných nástrojov. Ďalšie vplyvy sa prejavili pri obnovách nástrojov či reštaurovaní. K najvýraznejším ľudským zásahom do historických organov, ktoré sa v minulosti udiali, patria štýlové zmeny. Niektoré menili výrazným spôsobom zvukový charakter nástroja, aj jeho materiállovú podstatu. K takýmto vplyvom možno zaradiť hlavne „romantizáciu“ nástrojov, čiže zmenu intonácie a ladenia na prelome 19. a 20. storočia. Táto zmena sa v materiálnej podobe pri kovových píšťalách prejavila pri ladení v skrátaní dĺžky tela píšťaly alebo nastrihnutím ústia tela píšťaly. Otvorené drevené píšťaly mali telá píšťal od ústia zrezané (Obr. 1).



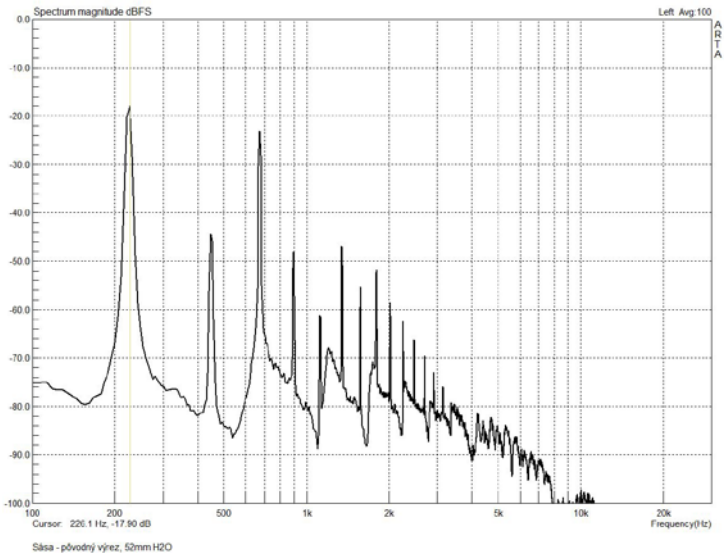
Obr. 1: Pohľad na korekciu ústia píšťal.

Pri intonácii drevených či kovových píšťal došlo k zvýšeniu výšky výrezu, ale aj k zmene tlaku v nástroji (Obr. 2). Táto skutočnosť definitívne zmenila pôvodný zvukový charakter organov.

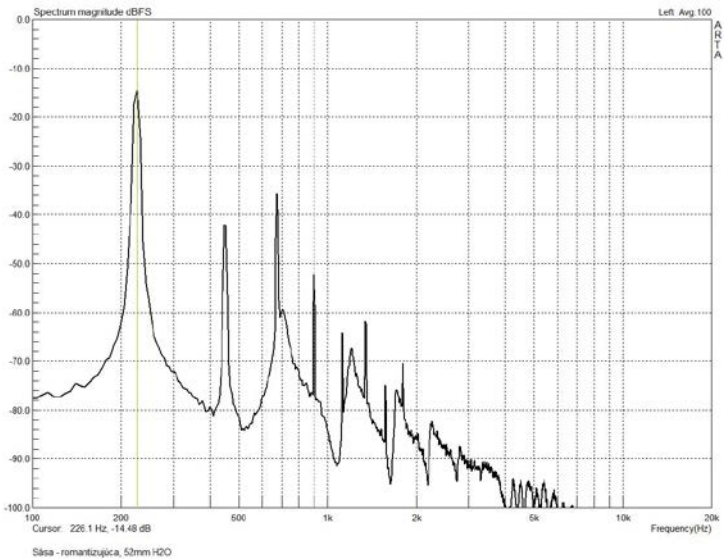


Obr. 2: Vľavo pôvodný a vpravo romantizovaný výrez.

Spätne reštaurovanie má v tomto prípade len charakter pokusu vrátiť späť pôvodné zvukové hodnoty. Ako príklad uvádzame nasledujúce grafy (Obr. 3, 4, 5, 6), ktoré prezentujú frekvenčné spektrá zvuku pri pôvodnom výreze píšťal a výreze píšťal romantizujúcom [1].

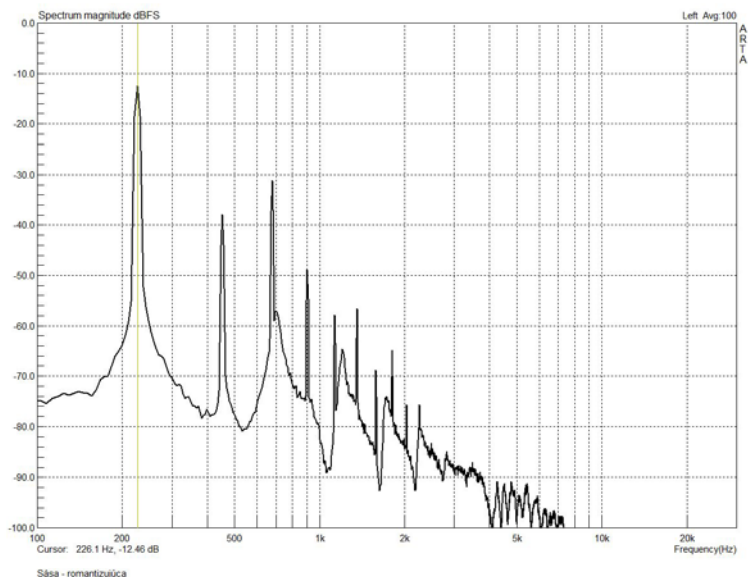


Obr. 3: Frekvenčné spektrum zvuku pre pôvodný výrez píšťaly pri tlaku 52 mm H₂O.

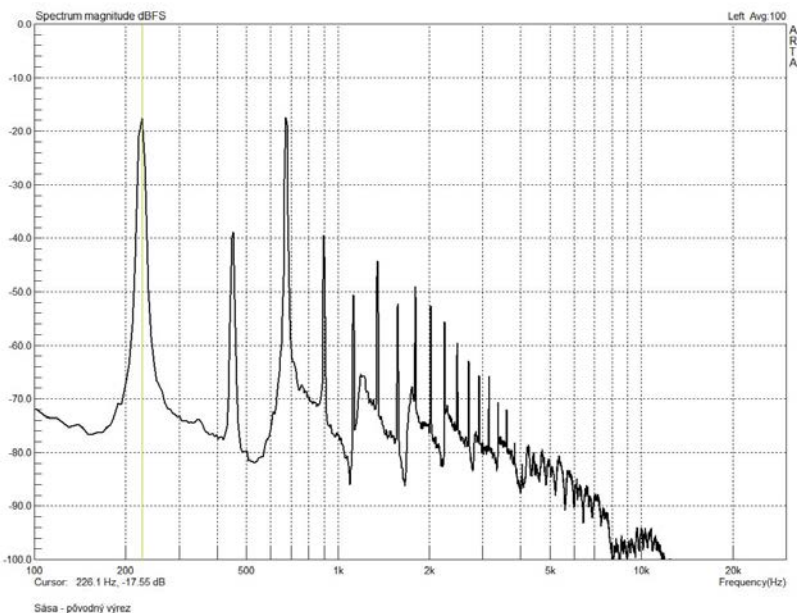


Obr. 4: Frekvenčné spektrum zvuku pre romantizujúcu píšťalu pri tlaku 52 mm H₂O.

Obrázky č. 3 a 4 prezentujú výsledky, ktoré hovoria o tom, že píšťala s pôvodným výrezom pri predpokladanom pôvodnom tlaku má bohaté frekvenčné spektrum zvuku s vysokou úrovňou harmonických zložiek. Dané frekvenčné spektrum tvorí 14 harmonických zložiek. Píšťala s romantizujúcim výrezom stratila 6 harmonických frekvencií. Z toho dôvodu muselo dôjsť k zvýšeniu tlaku v nástroji na 60 mm H₂O. Pri tomto tlaku má však píšťala s pôvodným výrezom tretí harmonický tón (kvintu) v rovnakej úrovni ako základná harmonická zložka (základný tón). Táto skutočnosť sa prejavuje vo zvuku ako „kvintovanie“ tónu. Pri píšťale s romantizovaným výrezom sa oproti pôvodnej píšťale odstránilo aj tzv. pľutie píšťal, čiže výrazný prechodový jav pri nábehu tónu [6].



Obr. 5: Frekvenčné spektrum zvuku pre romantizujúcu píšťalu pri tlaku 60 mm H₂O.



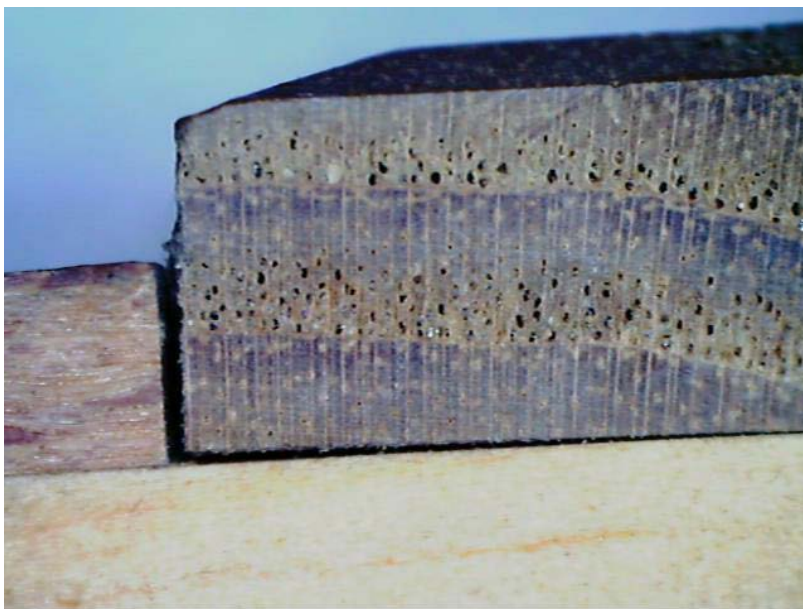
Obr. 6: Frekvenčné spektrum zvuku pre pôvodný výrez píšťaly pri tlaku 60 mm H₂O.

Na základe vyššie uvedených faktov možno povedať, že v súčasnosti majú historické organy v prípade, že došlo k ich prestavbe, výrazne nepôvodný zvuk. Zároveň je prakticky vylúčené pri takýchto zásahoch uviesť píšťalu do pôvodného stavu.

3.2. Abiotické a biotické faktory

Stav abiotických faktorov vplyva na stav historických organov primárne, ale aj sekundárne. Primárny vplyv sa prejavuje predovšetkým prítomnou vlhkosťou či teplotou, ktoré vplyvajú na kvalitu vyššie uvádzaných materiálov. Účinok týchto faktorov môže človek do istej miery meniť, preto je ich potrebné analyzovať, a hlavne reflektovať pri reštaurovaní. V krátkosti môžeme povedať, že stav teploty v meraných sakrálnych priestoroch sa pohybuje v zime od cca 0°C až po letné teploty do cca 25°C. Relatívna vlhkosť vzduchu pri správne udržiavaných kostoloch je od cca 45 % do 65 %, ale máme aj kostoly, kde sa relatívna vlhkosť vzduchu pohybuje aj okolo 85 % a vyššie, čo predstavuje extrémne vysokú relatívnu vlhkosť vzduchu [7]. Okrem týchto faktorov je potrebné vnímať vážne aj rosný bod, pretože vlhkosť pochádza napr. aj zo zrážania sa, ako uvidíme nižšie. V súvislosti s organmi je potrebné podotknúť, že aj pri vyhovujúcich podmienkach v sakrálnych priestoroch dochádza k neustálej tepelnej rozťažnosti materiálu. Pri zmene teploty, najmä v zime, o cca 10°C

(vplyv návštevníkov kostola) dochádza ku zmene výšky ladenia, a následne ku kondenzácii vlhkosti. K zmene výšky ladenia dochádza vplyvom zmeny teploty ovzdušia však celoročne. Zmena teploty o 1°C znamená posun ladenia až o cca 3 centy [6], pričom jeden poltón má hodnotu 100 centov v rovnomernom temperovanom ladení. Pri zmene teploty čo len o 20 °C tak dochádza ku zmene výšky ladenia v priebehu roka o cca 60 centov, čiže niečo cez štvrttón. Ak zoberieme do úvahy aj neustálu rozmerovú zmenu materiálu v dôsledku vlhkosti a teploty (pričom každý materiál reaguje na uvádzaný vplyv rôzne, najmä anizotropné drevo), je prirodzené, že ladenie je od uvedených faktorov prostredia značne závislé. Nehovoriac o tom, že veľká zmena vlhkosti a teploty môže materiál aj poškodiť. V tomto zmysle je potrebné hovoriť aj o aktívnej korózii organového kovu, či už v podobe korózie olova alebo tzv. cínového moru. Tieto vplyvy sú veľmi nebezpečné, pretože ak dôjde ku korózii, v podstate dôjde k úplnému rozpadu samotného materiálu píšťal, príp. iných prvkov. Drevo ako anizotropný materiál negatívne reaguje na zvýšenú vlhkosť prostredia, v závislosti na teplote, a to najviac v jadrovej oblasti píšťal, kde dochádza k materiálovej deformácii predkrýviek, hlavne ak sú rezané tangenciálne (Obr. 7).



Obr. 7: Pohľad na odlepenú predkrývku v dôsledku deformácie – tangenciálna doštička.

Vyššie uvádzané faktory takisto podmieňujú aktivitu biotických škodcov, preto nerešpektovanie vzájomných vzťahov môže viesť k značným škodám na kultúrnom dedičstve.

Z biotických škodcov má veľké množstvo historických organov zásadný problém s drevokazným hmyzom, ktorý je prítomný v sakrálnych priestoroch. Poškodzuje drevené prvky prierezovo, avšak pre zvukovú oblasť je najdôležitejší píšťalový fond. Tu sme zachytili najväčšiu degradáciu pri buku lesnom, ktorý bol použitý na predných doskách a jadrách píšťal.

Mikroskopické huby sa objavili pri organoch, ktoré boli nejakým spôsobom modifikované pri reštaurovaní alebo opravách a mali zároveň priaznivé podmienky v sakrálnych priestoroch pre ich rast. Konkrétne podmienky ich rastu a informácie o drevokaznom hmyze nemôžu byť vzhľadom ku rozsahu príspevku predmetom tejto štúdie.

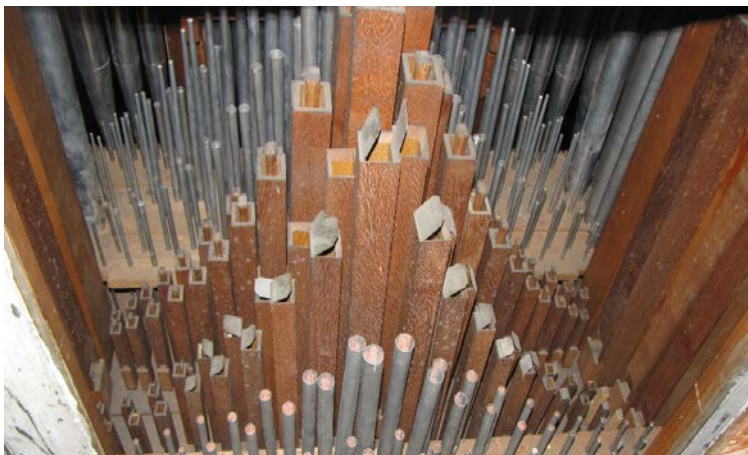
4. Aplikačné problémy

Keďže problematika reštaurovania historických organov je veľmi široká, ako ukážku sme vybrali jednu aplikáciu, kde sa následne po nejakom čase od obnovy nástroja vyskytol problém práve s mikroskopickými hubami [8].

Narazili sme na organ, ktorý mal na drevených prvkoch, a teda aj na drevených píšťalách, viditeľné hýfy plesní (Obr. 8, 9).



Obr. 8: Pohľad na mikroskopické huby (pleseň).



Obr. 9: Pohľad na mikroskopické huby viditeľné na drevených píšťalách.

Vykonalí sme základnú fotodokumentáciu skutkového stavu a urobili obhliadku celého sakrálného objektu. Môžeme konštatovať, že v čase našej obhliadky sme na iných drevených prvkoch (ani na nových), ani na prítomnej knižnici, mikroskopické huby nenašli. Zaujímavosťou bol aj fakt, že sme ich neidentifikovali ani na organovej skrini. Následne sme analyzovali samotný sakrálny priestor, ktorý bol odvodnený ešte pred rekonštrukciou nástroja. Ani v letných mesiacoch sme nezaznamenali vyššiu relatívnu vlhkosť vzduchu (max. 80%). Teplotu sme identifikovali do 23°C. Okrem tohto špecifika nebol v nástroji, ani inde, okrem veľmi drobných nálezísk, nami identifikovaný drevokazný hmyz. Pri obhliadke priestoru sme si všimli veľké bezvytrážové okná po bokoch a zo zadnej strany nástroja, ktoré sú z priehľadného bieleho skla. Zároveň bolo vizuálnou metódou zistené, že drevené píšťaly sú modifikované neurčitým transparentným olejovitým náterom. Po zhodnotení všetkých údajov sme presvedčení, že k vytváraniu mikroskopických húb došlo na základe kondenzačnej vlhkosti.

4.1. Experiment

Na základe vyššie uvedených skutočností, sme prišli k odobrianiu sterov z drevených častí orgána, a teda aj z drevených organových píšťal. Stery sme odobrali z viacerých častí nástroja. Následne sme ich použili na kultiváciu, aby sme zistili o aké plesne ide. Pri mykologických a mikrobiálnych analýzach sme in situ izolovali 6 druhov plesní (*Cladosporium cladosporioides*, *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium* sp., *Aureobasidium pullulans*, *Alternaria tenuissima*) a väčšie množstvo baktérií (zatiaľ bez presnejšej identifikácie). Najnebezpečnejšia pleseň, ktorá sa v danom nástroji nachádza, je *Aspergillus flavus*. Ide o pleseň produkujúcu mykotoxín – karcinogénny aflatoxín.

Okrem zlých hygienických podmienok spôsobených prítomnosťou plesní, sme sa rozhodli skúmať aj ich vplyv na zvukové vlastnosti píšťal. Z toho dôvodu sme

sa rozhodli vytvoriť sériu experimentálnych drevených píšťal, ktorým sme pred naočkovaním plesní (*Aspergillus flavus*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium* sp. a *Alternaria tenuissima*) zmerali frekvenčné spektrum zvuku podľa nami vytvorenej metodiky [1]. Sériu píšťal sme rozdelili na dve skupiny, prvú skupinu predstavujú tzv. kontrolné vzorky, ktoré slúžia pre kontrolu náhodnej kontaminácie píšťal plesňami v priestore ich uloženia. Druhá skupina píšťal, na ktorej bolo prevedené naočkovanie plesní, bola rozdelená na dve podskupiny. Prvú podskupinu tvoria píšťaly, ktoré boli modifikované fermežou (bežne používaný prostriedok v organárstve po napadnutí píšťal drevokazným hmyzom na utesnenie píšťal). Druhá podskupina bola bez modifikácie dreva. Podmienky, za ktorých boli vzorky uložené, boli nasledujúce: Píšťaly boli uložené na troch miestach; na každom mieste boli uložené vzorky píšťal kontrolné, nemodifikované ale naočkované a modifikované s naočkovanou plesňou. Na prvom mieste uloženia bola teplota vzduchu udržiavaná v priemere 23°C a relatívna vlhkosť vzduchu od 40% - 60%. Na druhom úložnom mieste bola teplota vzduchu rovnako 23°C, avšak pri 75% relatívnej vlhkosti vzduchu. Tretie úložné miesto bolo pri teplote 28°C a relatívnej vlhkosti vzduchu nad 80%. Už po dvoch týždňoch sa objavili výrazné hýfy mikroskopických húb pozdĺž lepených spojov, ktoré boli najvýraznejšie na vzorkách v úložnom priestore číslo 1. Ostatné vzorky mali hýfy menej výrazné. Po ukončení cca 1 roka od experimentu, došlo na píšťalách z úložného priestoru číslo 1 k úplnej strate adhézie lepených spojov píšťal (prírodný zajačí glej). Dôsledkom je úplný rozpad lepených spojov píšťal, a tým aj celých píšťal, bez použitia mechanickej sily. Kontrolné vzorky zo všetkých priestorov zostali bez akéhokoľvek narušenia. U naočkovaných vzoriek v priestoroch dva a tri, u ktorých nedošlo k úplnej deštrukcii píšťal, bude nutné vykonať pevnostnú skúšku lepených spojov, a tým upresniť stupeň narušenia lepených spojov píšťal.



Obr. 10: Rozpadnutá experimentálna píšťala po pôsobení plesňami.

Z dôvodu neočakávaného rozpadu píšťal, nebolo vykonané meranie frekvenčného spektra a ani pevnostné skúšky. Najhoršou možnosťou je, že môže dôjsť k takémuto rozpadu píšťal aj in situ, pri vhodnej kombinácii abiotických faktorov. Ďalším závažným rizikom je aj skutočnosť, že pokiaľ pleseň vytvára kyslé pH, môže to viesť ku korózii organového kovu. Tým dochádza k degradácii kovového píšťalového fondu, a následne tak môže dôjsť ku kompletnému zničeniu nástroja [9].

5. Diskusia

Výnimočnosť hudobného nástroja sa skrýva vo veľkej miere v materiáli, z ktorého je vyrobený. Preto je potrebné vybrať materiál, ktorého vlastnosti zodpovedajú účelu jeho využitia. Z toho dôvodu je nevyhnutná spolupráca odborníkov z viacerých oblastí [11].

Predložený experiment otvára mnoho otázok, ktoré je potrebné riešiť na začiatku obnovy, či reštaurovania nástroja. Otázky sa týkajú viacerých vedeckých disciplín, ktoré nachádzajú prienik v organológii hudobných nástrojov. Samotné použitie olejovitého náteru by možno bolo správne za predpokladu určitých abiotických podmienok, v akých je nástroj uložený. Príklad ukazuje na dôležitosť uvedomenia si použitia materiálových vstupov, reštaurátorských techník a ich budúcich vplyvov. Z toho vyplýva, že jedine kvalitný organologický výskum a znalosť problematiky môže viesť ku úspešnej realizácii obnovy, či reštaurovania historických organov. Tak široká odborná problematika sa nemôže zakladať len na skúsenostiach z pohľadu „umeleckých remesiel“, ale na reflektovaní najnovších vedeckých poznatkov. Dôležitý je tak interdisciplinárny, niekedy až multidisciplinárny výskum, ktorý následne generuje nevyhnutné a potrebné vedecké poznatky pre reštaurátorskú prax.

6. Záver

Organologický výskum vyžaduje vzhľadom ku svojej komplexnosti využitie poznatkov viacerých vedných disciplín. V tejto vedeckej štúdii sme predstavili sumarizáciu výstupov založených práve na interdisciplinárnej spolupráci. Výsledkom takejto spolupráce by mala byť komplexná obnova, či reštaurovanie poškodeného nástroja, s prihliadnutím na jeho osobitosti a so zachovaním čo najpôvodnejších zvukových vlastností nástroja. Aj preto je dôležité, aby sa v budúcnosti kládol dôraz na predpisovanie, a hlavne realizáciu organologických výskumov, ktoré musia predchádzať kvalifikovanej obnove či reštaurovaníu historických organov. Tým sa vytvorí potrebný transfer vedeckých poznatkov, nevyhnutných pre zlepšenie stavu a ochrany historických organov na Slovensku. [10].

Pod'akovanie

Príspevok je výstupom grantového projektu VEGA č. 2/0097/15 „*Zvukové vlastnosti historických organov na Slovensku*“, riešeného v Ústave hudobnej vedy SAV. Pod'akovanie patrí aj grantovému projektu Ministerstva kultúry SR „*Organológia v kontextoch III.*“

7. Literatúra

1. Štafura, A., Nagy, Š. 2014. Vplyv umelo vytvorených výletových otvorov na zvukové vlastnosti drevených organových píšťal. In *Nové trendy akustického spektra*. Martin Čulík, Anna Danihelová, Miroslav Němec. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2014. ISBN 978-80-228-2647-1.
2. Mayer, M. A. 2009. Dejiny organa na Slovensku od najstarších čias po súčasnosť. Bratislava: Divis-Slovakia s.r.o., 2009, s. 167 – 168. ISBN 978-80-969354-8-2.
3. Vitruvius, Marcus - Pollius. Deset knih o architektúre. Praha: Arista, 2001, s. 345. ISBN 80 86410-23-4.
4. Štafura, A. 2010. Z nových výskumov historických organov stredného Gemera. In *Musicologica Slovaca*, 2010, roč. 1 [27], č. 1, s. 95. (2010 - RILM, CEJSH). ISSN 1338-2594.
5. Vojtěch, D. 2011. Slitiny olova. In Havlínová, A., Šilhová, A., Selucká, A. (red.). *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně, 2011, s. 528. ISBN 978-80-86413-70-9.
6. Srový, V. 2008. Hudební akustika. Praha: Akademie múzických umění v Prahe, 2008, s. 233, 234, 277. ISBN 978-80-7331-127-8.
7. Štafura, A. 2012. Poznámky k reštaurovaniu historických organov. In *Pramene slovenskej hudby : hudobný nástroj - prameň artificiálnej hudby*, zborník z 31. konferencie hudobných knihovníkov, archivárov a múzejníkov. Kucianová, A., Božeková, M. eds. Martin: Slovenská národná knižnica: IAML, 2012, s. 107 – 113. ISBN 978-80-89301-91-1.
8. Šimončovičová, A., Pangallo, D. 2007. Mikroskopické huby vo vzťahu ku degradácii drevených objektov. Bratislava: ACTA ENVIRONMENTALICA UNIVERSITATIS COMENIANAE, Vol. 15,1 (2007).
9. Chiavari, C., Martini, C., Poli, G., Prandstraller, D. 2004. Conservation of organ pipes: protective treatments of lead exposed to acetic acid vapours. Canberra: National Museum of Australia, 2004.
10. Rioux, V. 2001. Sound Quality of Flue Organ Pipes. An Interdisciplinary Study on the Art of Voicing. Göteborg: Department of Applied Acoustics, Chalmers University of Technology Göteborg University, 2001. ISBN 91-7197-995-6.
11. Čulík, M. 2013. Drevo a jeho využitie vo výrobe hudobných nástrojov. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2013. 93 s. ISBN 978-80-228-2511-5.

Otázky zdieľania informácií z rozličných vedných odborov v procesoch prípravy a realizácie obnovy pamiatok

Eva Kráľová, Michal Ganobjak

Fakulta architektúry STU, Námestie slobody 19, 812 45 Bratislava,
kralova@fa.stuba.sk, ganobjakm@gmail.com

Abstrakt: *Ochrana i obnova kultúrnych pamiatok sú spoločenským javom výrazne multidisciplinárneho charakteru. Ich účinnosť (kvalita) primárne závisí od prierezovej informovanosti všetkých zainteresovaných účastníkov procesu o pôsobení podmieňujúcich alebo limitujúcich faktorov. Kľúčovým (často kolíznym) bodom býva sprístupnenie výsledkov výskumu architektonického dedičstva, ktoré pochádzajú z rôznych vedných odborov a z rôznych pracovísk tak, aby sa umožnil ich operatívny transfer medzi jednotlivými účastníkmi. V uplynulom období bol v prostredí STU riešený a začiatkom roku 2014 úspešne oponovaný projekt KEGA „Vybudovanie základne pre interdisciplinárny transfer výsledkov výskumu architektonického dedičstva“. Využívajúc multidisciplinárne prostredie univerzity, bol projekt zameraný na osvetlenie otázok interdisciplinárnej kooperácie a transferu informácií pri výskume historickej architektúry – ako východiska pre jej efektívnu ochranu i obnovu. Projekt identifikoval tak bariérne situácie, ako aj dosiaľ latentný potenciál pre elimináciu zaužívanej izolácie jednotlivých aktérov procesov obnovy. Výsledkom bol ideový návrh vytvorenia komunikačného nástroja medzi aktérmi obnovovacieho procesu obnov, ktorý by umožnil bezprostrednú on-line prístupnosť parciálnych výsledkov výskumu, ktoré podmieňujú výber realizačných postupov obnovy. Príspevok predstavuje výsledky projektu, ako podnet pre skvalitnenie procesov ochrany pamiatok vrátane ich špecializovaných výskumov.*

Kľúčové slová: *architektonické dedičstvo, prieskum, prenos informácií, informačný bod*

Abstract: *Conservation and restoration of cultural monuments is a social phenomenon of markedly multidisciplinary character. The effectiveness of these processes is primarily dependent on knowledgeability of all the participating parties of the process. The parties should be aware of all the conditioning and limiting factors that affect the processes.*

A crucial and at the same time collisional point is access to research results of a monument. The results may come from different science fields and different research institutions and as a result their operational transfer to the parties may be a problem.

Recently, at the Faculty of Architecture, Slovak University of Technology (FA STU), there was solved and successfully concluded (in 2014) a KEGA project called "Establishment of a basis for interdisciplinary transfer of research results related to architectural heritage." The project used the advantage of the multidisciplinary university environment and solved the topics of interdisciplinary cooperation and transfer of information obtained at monuments research. The transfer of information was considered as starting point for the effective protection or restoration of the monument. The project identified the barrier situations as well as the so far latent potential for elimination of the stereotypical isolation of individual parties of the complex process of protection or restoration. The resulting proposal is a communication tool that would enable on-line accessibility of the partial research acts that condition selection of the best restoration procedure. The following article outlines the project results that can be understood as motivation (stimulus) for making the complex processes of heritage restoration and protection effective.

Key words: *architectural heritage, investigation, transfer of information, information point*

1. Úvod

Získavanie, uchovávanie a cieľené šírenie informácií je oddávna kľúčovým faktorom zachovania života a rozvoja ľudskej spoločnosti. Platí to aj v oblasti ochrany a využívania objektov kultúrneho dedičstva: oni sú totiž hmotným nosičom informácií o živote a schopnostiach našich predkov. Preto záujem o kultúrne dedičstvo¹ je fenoménom, ktorý aktívne pôsobí v celosvetovom hospodárskom aj politickom prostredí.

K procesom starostlivosti o pamiatky patria rozličné špecifické činnosti a postupy, prostredníctvom ktorých sa ochrana realizuje: procesy výskumu a hodnotenia vytipovaných objektov a štruktúr, ich programovania, financovania, údržby a stavebnej realizácie, tiež procesy prezentácie a publicity, manažmentu údržby i využívania. A to všetko v rámci lokálne príslušného legislatívneho prostredia. K operačným štruktúram ochrany pamiatok patria rozhodovacie, usmerňujúce a odborné inštitúcie, ktoré sú korelačne previazané s politickým, legislatívnym a územno-správnym systémom štátu.

Cieľom pamiatkovej starostlivosti je čo najtrvalejšie zachovanie pamiatkových objektov (aj súborov) pre nasledujúce generácie tak, aby zároveň prospešne slúžili i súčasnej generácii. Realizácia tohto cieľa si vyžaduje okrem dostatočných zdrojov finančných prostriedkov aj ústretovú kooperáciu majiteľov, rôznych odborníkov, inštitúcií i verejnosti. Skĺbenie ich spolupráce predstavuje zložitý spoločenský problém, ktorého zvládnutie si vyžaduje operačne optimalizované – systémové – riešenie.

¹ V tomto texte sa prednostne bude sledovať časť architektonické dedičstvo.



Obr. 1: Nekompatibilita odbornej prípravy aktérov ochrany pamiatok spôsobuje komunikačné disfunkcie evokujúce stavbu Babylonskej veže: nesúrodá terminológia, rozličné priority, kritériá hodnôt, očakávania/perspektívy.

2. Charakteristika problému: roztrieštenosť

Na Slovensku sa výskumom aspektov alebo špecifických metodologických otázok pamiatkovej starostlivosti zaoberajú viaceré štátne a verejné inštitúcie rozličnej odbornej profilácie: Slovenská akadémia vied so svojimi ústavmi, múzeá s celoslovenskou i tie s regionálnou pôsobnosťou, Slovenská národná galéria a niektoré regionálne galérie. Výskum otázok ochrany pamiatok neobchádza ani akademický sektor, keď ho realizujú viaceré fakulty z takmer všetkých univerzít na Slovensku. Táto, na pohľad prajná, situácia má rozporuplné dopady:

- na jednej strane je to pozitívne široká škála pohľadov z rôznych odborných hľadísk na faktory ovplyvňujúce kvalitu pamiatkovej starostlivosti,
- na druhej strane neexistuje jedno miesto, kde by sa výsledky týchto odborných výskumov sústreďovali, prístupné pre štúdium, ďalšie výskumy alebo aj pre využitie v praktickej ochrane pamiatkového fondu.

Komercializácia všetkých činností v spoločnosti, vrátane partnerskej spolupráce aktérov vstupujúcich do procesov pamiatkovej starostlivosti, spôsobuje, že sa v dôsledku obmedzenej dostupnosti finančných prostriedkov výskumné inštitúcie správajú konkurenčne – obmedzujú spoluprácu s profílovo príbuznými pracoviskami, limitujú a spoplatňujú

prístup k výsledkom svojich výskumov. To spôsobuje roztrieštenosť poznania, izoláciu partnerov a ich záujmov, nerešpektovanie prierezových princípov pamiatkovej starostlivosti. Výsledkom je správanie zúčastnených aktérov, nekompatibilné s potrebami ochrany a zachovania pamiatok.



Obr. 2: Rezortizmus a individualizácia záujmov sú v pozadí aktuálnej reality: Fragmentácia vstupov i výstupov – Digitalizácia – Virtualizácia – Hypervýber => strata orientácie, Paradox: informácie sa strácajú = nahradzujú → zabúdajú. Aj utajujú (Andy Warhol??).

Na druhej strane, vo verejnosti rastie záujem o ochranu a zachovanie kultúrneho dedičstva. Vzniklo a doteraz vzniká mnoho občianskych združení – mimovládnych organizácií, ktoré pôsobia na poli ochrany a prezentácie kultúrneho dedičstva. Zároveň rastie počet občianskych iniciatív a združení, ktoré formou dobrovoľníckych aktivít dlhodobo a prakticky realizujú ochranu a starostlivosť o architektonické dedičstvo. Sú to nadšenci, ktorí sa z vlastnej iniciatívy, prevažne vo svojom voľnom čase, často na vlastné náklady, venujú štúdiu, dokumentácii, projektovaniu perspektív i realizácii záchrany a nového aktívneho využitia architektonického dedičstva. V rámci svojich aktivít sa zaujímajú aj o širšie súvislosti vzniku objektov dedičstva, aj o kauzálne podmienky ich ochrany a ďalšieho využívania. Spravidla popri tom budujú individuálne alebo miestne zbierky a „úložiská“ svojich informácií, pátrajú po podobných zdrojoch z iných lokalít, informácie aj skúsenosti si vymieňajú –prostredníctvom internetu, ale najmä osobným kontaktom. Takto nazbierané informácie, často závažnej odbornej hodnoty, nie sú systémovo prístupné. Ich využívanie sa šíri spravidla cestou osobných kontaktov, ich „objavenie“ býva vecou náhody.

Všetky tieto situácie ilustrujú už spomenutú roztrieštenosť a systémovú nepreviazanosť zdrojov informácií a ich potenciálnych používateľov. Pre nich a tiež pre všetkých ďalších účastníkov procesov ochrany a spravovania architektonického dedičstva je interdisciplinárny transfer informácií nástrojom zvýšenia efektívnosti a zlepšenia kvality produkovaných výsledkov.

Tab. 1: Procesy ochrany pamiatok majú v každom kroku multidisciplinárny charakter.

Výskum	◀	Technický	Historický	Umelecký	Sociálny	Ekonomický
Hodnotenie	◀	T	H	U	S	E
Vízia	◀	T	H	U	S	E
Realizácia	◀	T	H	U	S	E
Manažment	◀	T	H	U	S	E

3. Projekt KEGA 064STU-4/2011

K tomu, aby sa kultúrny, sociálny a ekonomický potenciál architektonického dedičstva Slovenska efektívne zapojil do rozvoja hospodárstva a spoločnosti, ho treba saturovať permanentným výskumom najmä v oblastiach:

- identifikácia hodnôt a kapacít dedičstva,
- vývoj technológií pre jeho stabilizáciu a dlhodobé zachovanie,
- optimalizácia manažmentu procesov pamiatkovej ochrany a obnovy.

Opätovne je to oblasť s výrazne multidisciplinárnymi vstupmi a interakciami, ktorá si vyžaduje operatívny a efektívny systém prenosu informácií.

Zámerom výskumno-edukačného projektu „Vybudovanie základne pre interdisciplinárny transfer výsledkov výskumu architektonického dedičstva“, ktorého riešenie bolo podporené agentúrou KEGA², bolo vytvoriť východiskovú základňu na zdieľanie informácií pre účastníkov výskumných, riešiteľských aj rozhodovacích procesov, dotýkajúcich sa architektonického dedičstva. Projekt predstavoval vstupnú fázu naplňania cieľovej vízie – vytvorenia technických podmienok na koncentráciu a integráciu výsledkov špecifických výskumov, produkovaných výskumnými a vývojovými pracoviskami z rôznych vedných disciplín i praxe, ktoré aktívne vstupujú do procesov identifikácie, konzervácie a efektívneho využívania hmotného kultúrneho dedičstva Slovenska. Vytvorenie takejto základne sa ukazuje byť podporujúcim predpokladom pre aktiváciu operatívneho a kooperačného transferu výsledkov výskumu a vývoja do spoločenskej praxe a hospodárstva.

Predmetom projektu bol výskum (mapovanie a analýza) podmienok a situácií zberu, ukladania a prístupnosti informácií, týkajúcich sa objektov architektonického dedičstva a ich ochrany. Výskum prebiehal po dvoch

² KEGA = Kultúrna a edukačná agentúra Ministerstva školstva Slovenskej republiky

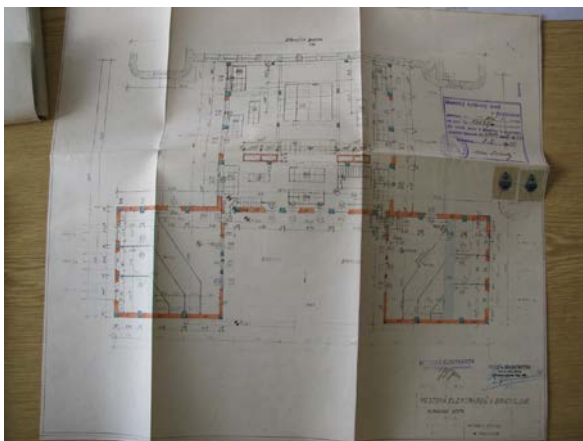
hlavných líniách. Sledovali sa:

- tzv. "klasické" (tradičné) zdroje už dávnejšie vytvorených informácií, tiež zdroje a procesy generovania nových informácií a podmienky ich prístupnosti,
- procesy rozhodovania a kooperácie v štádiu realizácie obnovovacích a revitalizačných zásahov na vybraných objektoch.

Na analytickú časť projektu nadväzovala návrhová časť – vízia, ako by sa zistená situácia mohla optimalizovať.

3.1. Zdroje informácií o pamiatkach

Na dosiahnutie účinnej ochrany i na realizáciu kvalitnej obnovy historických objektov je nutné zhromaždiť viacero druhov informácií. Potrebné informácie sú uložené na rozličných miestach, na rôznych nosičoch, pri rôznych podmienkach prístupnosti, kopírovania, spracovania a ich následného šírenia. Obsahovo ide o informácie z oblasti histórie, legislatívy, metodiky, ale aj historických technológií, stavebníctva, statiky, elektro-energetiky, fyziky, chémie a mnohých ďalších výrobných aj nevýrobných odvetví. Napr. na zhodnotenie významu objektu z hľadiska architektonickej historiografie nestačí sledovať len architektonické znaky, dispozíciu a prevádzku skúmaných objektov, ale je potrebné vnímať a zhodnotiť tiež podmieňujúce faktory, resp. prevádzku objektu, ktorá je podmienená technológiou výroby. Bez jej poznania sa nedá ďalej postupovať, eventuálne hodnotenie nie je korektné a vynaložená práca nedosahuje požadované kvality.



Obr. 3: Jeden archívny dokument môže poskytnúť informácie viacerým rôzne profilovaným odborníkom. Nie vždy sa však všetci dostanú k všetkým vstupným dokumentom.

Limitujúcim faktorom prístupnosti k informáciám často býva okrem obsahovej rôznorodosti vstupujúcich informácií typ a materiálový základ nosiča informácie. Projekt preto zmapoval nielen inštitucionálne zdroje informácií (archívy) a podmienky prístupnosti k v nich uchovávaným dokumentom, ale aj druhy a charakteristiky nosičov informácií – tiež z hľadiska obmedzení ich prístupnosti a využiteľnosti.³

3.2. Kooperačné vzťahy

Koopeácia aktérov procesov ochrany, obnovy a využívania objektov architektonického dedičstva je kľúčovou podmienkou úspešného napredovania a realizácie zámerov. Platí to pre všetky fázy procesu, t. j. tak pre fázu prípravy (vrátane výskumov, programovania I projektovej prípravy), ako aj pre nasledujúcu fázu realizácie stavebného zásahu (opravného alebo obnovovacieho), a napokon aj pre fázu užívania a ďalšej bežnej údržby.

Projekt podrobne analyzoval kooperačné vzťahy neopomenuteľných aktérov rozhodovacích procesov ohľadom využitia takýchto objektov a vyvolaných zásahov do týchto objektov⁴. Potvrdilo sa, že zdieľanie informácií v rámci procesov ochrany pamiatok má charakter komplexného spoločenského problému tak, ako je definovaný v teórii operačného výskumu⁵.

3.3. Platforma na zdieľanie informácií

Dnešnej dobe sa zvykne hovoriť digitálna doba. Všetko, čo človek robí, tvorí či zamýšľa, sa transformuje do digitálnej formy a postupne sa umiestňuje do virtuálneho priestoru informačno-komunikačných technológií. Platí to aj o výtvoroch ľudského umu z minulých období. Čo sa dnes nenájde na internete, to akoby neexistovalo. Okrem prívlastku digitálna, dnešnú dobu zároveň charakterizuje aj ďalší prívlastok – „preinformovaná“. Pôsobí očividný a citeľný explozívny pretlak vznikajúcich, potrebných aj nepotrebných informácií. Paradoxne, nie je ľahké dostať sa ku kvalitným informáciám. Tradičné, historicky overené a dlhodobo zaužívané cesty získavania a vyhľadávania informácií (bádania) sú v zrýchľujúcom sa tempe súčasného života vnímané ako brzdiaci faktor. Nastupujúcej generácii nie sú vžitú, neuznáva ich už ani stredná generácia. Obe ich až programovo ignorujú. Odmietanie tradičných ciest poznania, rovnako ako podceňovanie poznania predošlých generácií, spôsobuje ich opúšťanie a následné zabúdanie. Zabúdanie ciest k starším zdrojom informácií spôsobuje tiež zabúdanie starších informácií a vedie k ich domnelej nedostupnosti – informácie akoby sa úplne stratili. Na druhej strane preinformovanosť (hypervýber informácií) spôsobuje problém – v ponúkanom množstve nájsť relevantné informácie. Existujúce odborné, vedecké či výskumné informácie sú často stratené v enormnom množstve komerčného balastu a je ťažko sa k nim dopracovať v zvládnuteľnom čase.

³ Podrobnejšie pozri: Fialová – Kráľová – Šimončíčová (2014): 19-50

⁴ Podrobnejšie pozri: Hain (2014): 81-94

⁵ De Tombe: Defining complex interdisciplinary societal problems

Ukazuje sa potreba doterajšie poznanie systémovo zverejňovať, sprístupňovať, cielene prezentovať jeho informačný potenciál, oboznamovať o cestách k jeho odkrytiu. Avšak – kde a ako?



Obf. 4: Platforma interdisciplinárneho Transferu Informácií o výsledkoch výskumu architektonického dedičstva – Prierezové úložisko a dolovisko získaných a vyprodukovaných informácií.

Reakciou na vyššie uvedené výskumy ohľadom zdrojov a procesov pôsobiacich na poli ochrany pamiatok, bol ideový návrh vízie novo vytvoreného nástroja na ukladanie a zdieľanie informácií, týkajúcich sa architektonického dedičstva –informačnej platformy, Pri kreovaní vízie bol do nej implementovaný syntetizujúci aspekt získaných poznatkov. Navrhnutá vízia popisala fázy vytvorenia Platformy, naznačila perspektívy úprav autorských práv, užívateľských práv, podmienky prístupu i použitia, otázku spočítania vybraných služieb.

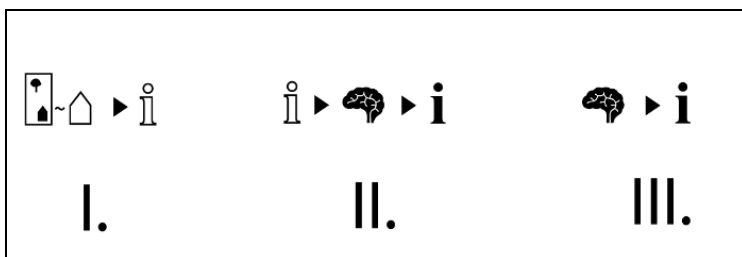
Vízia je podrobnejšie predstavená v publikácii [4].

Z analýzy dostupných typov informácií o historických objektoch sa pre účely zostavenia Platformy dajú informácie klasifikovať podľa ich relevancie k danému objektu/miestu:

Informácie primárneho rádu – pre tento účel sú to informácie, ktoré (sa) čerpajú priamo z miesta, alebo ktoré boli vytvorené pre miesto (priamo na mieste). Informácie tohto rádu predstavujú veľkú zhodu s realitou k danému času, teda skutkovým stavom. Môžu to byť fotografie a zamerania, dokumenty vojenského mapovania, katastrálne mapy, výkresy – zamerania súčasného stavu, textové správy k nejakému konkrétnemu stavu.

Informácie sekundárneho rádu sú informácie, ktoré vznikli odvodením (vytvorením) na základe primárnych informácií. Sú to napr. štúdie, návrhy projektov, návrhy úprav, návrhy na prestavbu za účelom investičných zámerov, ktoré mali byť realizované. Miera zhody s realitou je otázna.

Informácie terciárneho rádu sú tie, ktoré zreteľne vyjadrujú nesúlad s realitou. Sú to početné vízie, súťažné návrhy, ktoré nikdy neboli realizované. Sú tu aj informácie, ktoré nemusia mať priamu väzbu na miesto, ale všeobecne, okrajovo alebo súhrnne sa o mieste/stavbe vyjadrujú.



Obr. 5: Triedenie dostupných informácií podľa zdroja a relevancie. I. Zamerania, mapy, fotografie, II. Návrhy, Projekty, III. Zámery, overovanie štúdie, doplňujúce informácie.



Obr. 6: Vizuálna predstava fungovania Platformy interdisciplinárnej výmeny informácií. Multifunkčný vyhľadávací nástroj informácií o pamiatkových objektoch, využívajúci mapy Google, katastrálne mapy a GIS.



Obr. 7: Miesta s označeným pamiatkovým objektom z ÚZPF (ilustračne) na Platforme. Po kliknutí na konkrétnu parcelu sa zobrazia dokumentačné záznamy. Vpravo hore – formulár pre vyhľadávanie miest/stavieb/parciel.

1. fáza – Zoznam zdrojov a odkazov. Platforma interdisciplinárneho transferu informácií sa začne tvoriť ako jednoduchý zoznam zdrojov a dostupných dokumentov. Záujemca bude mať možnosť požiadať zdroj, v ktorom je dokument uložený, o jeho poskytnutie (v digitálnej forme) s uvedením špecifického účelu a na konkrétne meno. V tejto fáze sa dôraz kladie na označenie a previazanie všetkých dotknutých parciel (aj parciel s objektmi, ktoré majú nejaké hodnoty a nie sú v ÚZPF). Pre návštevníkov Platformy bude vytvorený zoznam potenciálnych zdrojov informácií, odkiaľ si ich môžu čerpať. Zoznam sa bude budovať jednoduchým pridávaním ďalších zdrojov – entít, ktoré s Platformou uzatvoria dohodu o pripojení (o kooperácii). Vytvorením odkazu (adresy) na nájdené a existujúce dokumenty sa zviditeľní ich obsah pre iných záujemcov. Všetky kroky sú už raz vybranými dokumentami, ako aj každá digitálna „návšteva“ dokumentov, budú automaticky digitálne evidované.

2. fáza – Zbierka dokumentov. Po spustení tejto fázy platformy interdisciplinárneho transferu sa vyzvú (oslovia) známe inštitúcie, aby sa prihlásili, či sú ochotné byť potenciálnym zdrojom informácií Platformy a aby určili podmienky prístupu prostredníctvom Platformy k nim uchovávaným informáciám pre danú označenú parcelu (miesto/stavbu). Mechanizmus vyžiadania dokumentu (osobne alebo virtuálne) vytvorí organizovaný prioritný zoznam pre inštitúciu, ktorá dokument vydáva. Inštitúcia, ako účastník Platformy interdisciplinárneho transferu, umiestni vyžiadané a vydané dokumenty na Platformu pri ich vydávaní a/alebo vyzve žiadateľa dokumentov, aby on umiestnil vydané dokumenty (informácie) na Platforme. Postupným budovaním bude Platforma obsahovať kópie dokumentov z rôznych zdrojov (fondových inštitúcií)

alebo autorské výstupy – články, fotografie, zamerania, návrhy; všetko od svojich používateľov.

3. fáza – prepojenie s BIM tvorbou. Platforma prejde do stavu (úrovne) „Platforma interdisciplinárnej spolupráce“ viacerých odborníkov v reálnom čase, čo predstavuje dosiahnutie cieľa – vytvorenie podmienok na rýchly, efektívny a bezprostredný prenos informácií (poznatkov, skúseností) v záujme a na podporu ochrany kultúrnych hodnôt. Dostupné budú všetky informácie z 2. fázy Platformy a databáza sa bude priebežne stále ďalej budovať.



Obr. 8: Vyhľadaná konkrétna parcela. Uvedené identifikačné údaje.

Prehľadná karta zobrazuje, koľko objektov z ÚZPF alebo potenciálnych pamiatkových objektov sa nachádza na parcele. Uvedený je počet nahlásených dokumentov a počet dokumentačných záznamov umiestnených na Platforme. Informácie sú rozdelené do troch tried.

4. Výsledky

Výsledky projektu boli zhrnuté a zverejnené v publikácii s rovnomenným názvom projektu⁶. Už v súčasnosti ich možno aktívne využívať v praxi a vo vzdelávacích programoch relevantných vzdelávacích inštitúcií. Získané poznatky aj návrhy riešenia majú charakter podnetov na zefektívnenie postupu digitalizácie archívnych fondov a ich aktívnejšej využiteľnosti. Publikácia môže byť využitá ako pomôcka pre študentov alebo začínajúcich bádateľov, tiež v činnosti znalcov v oblasti Stavebníctvo.

Vybudovanie Platformy interdisciplinárneho prenosu informácií a výsledkov výskumov o architektonickom dedičstve na prvý pohľad vyzerá ako sci-fi vízia. V skutočnosti jej realizácia nemusí byť v nedohľadne. Už dnes sú k dispozícii digitálne technológie a softvérová vybavenosť, ktoré umožňujú súčasné zdieľanie informácií i súbežnú on-line prácu na

⁶ CD-ROM: Nakladateľstvo STU Bratislava, 2014, tiež na internete: http://issuu.com/evakralova/docs/informacie_v_obnove_pamiatok

spoločnom probléme. Možnosť realizácie platformy je však otázkou viac kultúrno-politickej, než technickej – je transrezortná a podmienená ochotou kooperovať.

5. Záver

Vytvorenie jedného systémovo fungujúceho informačného priestoru – Platformy, predstavuje perspektívny nástroj, umožňujúci operatívny prenos dosiaľ izolovane stabilizovaných informácií. Ide o nástroj „bezbariérového“ interdisciplinárneho prístupu k výsledkom výskumu z partnerských pracovísk, z dotykových vedných disciplín, aj faktorov z externalitne pôsobiacich, na pohľad nezúčastnených, sektorov. Umožní sa tak podpora nezávisle od seba prebiehajúcich procesov, ktoré však svojimi výsledkami môžu podstatne ovplyvniť výsledky spolupracujúcich pracovísk, no predovšetkým výsledok cieľového záujmu – dlhodobé zachovanie a efektívne využívanie objektov architektonického dedičstva.

Autori privítajú akékoľvek ohlasy na názory, poznatky a informácie uvedené v publikácii. Zvlášť sa potešia návrhom, podporujúcim a rozvíjajúcim tu naznačené riešenia. A najviac sa potešia ponuke spolupráce pri konkretizácii tu naznačenej vízie a pri ďalšom rozvíjaní tohto projektu.

PodĎakovanie

Autori ďakujú za korekciu anglického textu PhDr. Danici Brečkovej.

6. Literatúra

1. De Tombe, D. Defining complex interdisciplinary societal problems. Thesis. Dostupné na internete: <http://www.complexitycourse.org/detombe_thesis_compram.html>.
2. Fialová, R., Kráľová, E., Šimončíková, K. 2014. Získavanie informácií v procesoch obnovy objektov architektonického dedičstva. In Kráľová, E. (ed.). Vybudovanie základne pre interdisciplinárny transfer výsledkov výskumu architektonického dedičstva. Nakladateľstvo STU Bratislava, 2014, s. 19 – 50. ISBN 978-80-227-4133-0.
3. Hain, V. 2014. Problémy zdieľania informácií v rámci multidisciplinárnej spolupráce pri ochrane architektonického dedičstva. In Kráľová, E. (ed.). Vybudovanie základne pre interdisciplinárny transfer výsledkov výskumu architektonického dedičstva. Nakladateľstvo STU Bratislava, 2014, s. 81 – 94. ISBN 978-80-227-4133-0.
4. Ganobjak, M., Kráľová, E. 2014. Princípy pre vybudovanie základne interdisciplinárneho transferu informácií o výsledkoch výskumov architektonického dedičstva. In Kráľová, E. (ed.). Vybudovanie základne pre interdisciplinárny transfer výsledkov výskumu architektonického dedičstva. Nakladateľstvo STU Bratislava, 2014, s. 95 – 120. ISBN 978-80-227-4133-0.
5. Curry, Edward et al. 2013. Linking building data in the cloud: Integrating cross-domain building data using linked data. In Advanced Engineering Informatics. Elsevier, 2013, vol. 27, p. 206 – 219. ISSN: 1474-0346,

6. Yang, Wun-Bin, Chen, Min-Bin, Yen, Ya-Ning. 2011. An application of digital point cloud to historic architecture in digital archives. In *Advances in Engineering Software*. Elsevier, 2011, vol. 42, p. 690 – 699. ISSN: 0965-9978.
7. Wander, D. Jeremiah, Rao, Rajesh. 2014. Brain–computer interfaces: a powerful tool for scientific inquiry. In *Current Opinion in Neurobiology*. Elsevier, 2014, vol. 25, p. 70 – 75. ISSN: 1473-6551.
8. Vourvopoulos, Athanasios, Liarokapis, Fotis. 2013. Evaluation of commercial brain-computer interfaces in real and virtual world environment: A pilot study. In *Computers and Electrical Engineering*. Elsevier, 2014, vol. 40, p. 714-729 ISSN: 0045-7906.
9. Zhai, Jinhui et. al. 1997. Study on data storage format of a holographic optical disk. In *Optics Communications* Elsevier, 1997, vol. 143, p. 185 – 188. ISSN: 0030-4018.
10. Wei, Lifei et. al. Zhai, Jinhui et. al. 2014. Security and privacy for storage and computation in cloud computing. In *Information Sciences*. Elsevier, 2014, vol. 258, p. 371 – 386. ISSN: 0020-0255.

Nové trendy v oblasti eliminácie mikrobiologickej kontaminácie pri ochrane objektov kultúrneho dedičstva

Katarína Vizárová*, Jozef Hanus*, Nina Lalíková**, Michal Jablonský*,
Katarína Čížová, Lenka Dubínyová, Michal Hanus***

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9,
812 37 Bratislava

katarina.vizarova@stuba.sk, jozef.hanus@stuba.sk,
michal.jablonsky@stuba.sk, katarina.cizova@stuba.sk,
lenka.dubinyova@stuba.sk

**SNM-Historické múzeum, Podunajské Biskupice, P. O. BOX 13,
810 06 Bratislava, nina.lalikova@snm.sk

***SANOSIL SK, s.r.o. Holekova 1, 811 04 Bratislava,
sanosil@sanosil-slovakia.sk

Abstrakt: Predložená práca prezentuje niektoré výsledky prebiehajúceho dvojiročného spoločného projektu Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Slovenského národného múzea a spoločnosti Sanosil SK, s.r.o. Jeho cieľom je nájsť, otestovať a vyhodnotiť vhodný dezinfekčný systém na akútnu elimináciu mikrobiologickej kontaminácie v depozitároch s rôznymi typmi muzeálnych objektov ako aj v ostatných priestoroch múzea. Zároveň by mal dezinfekčný prostriedok zabezpečovať aj preventívny dlhodobý účinok voči ďalšej potenciálnej mikrobiologickej kontaminácii. Na základe experimentálneho overovania sa v laboratórných i reálnych podmienkach sledovali zmeny optických vlastností vzoriek rôznych druhov materiálov, zastupujúcich vybrané zbierkové predmety nachádzajúce sa v SNM, spôsobené aplikáciou dezinfekčného prostriedku Sanosil Super 25 Ag (S010) vo forme hmloviny vytvorenej zariadením Sanosil Halo a jeho dezinfekčné účinky. 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, pretože pri viacnásobnej aplikácii dezinfekčného systému sa pri silne kontaminovaných zbierkových predmetoch a priestoroch dosiahla účinnosť 95 – 100 %. Z nameraných výsledkov vyplýva, že modifikácia povrchov vzoriek dezinfekčným prostriedkom Sanosil Super 25 Ag (S010) spôsobuje minimálny až akceptovateľný rozdiel z hľadiska celkovej farebnej diferencie pre predmety z dreva, textílií, kože a peria. Môžeme konštatovať, že aplikácia dezinfekčného prostriedku nespôsobuje poškodenie zbierkových predmetov z hľadiska viditeľnej zmeny farby, ani neznižuje ich estetickú hodnotu.

Kľúčové slová: mikrobiologická kontaminácia, dezinfekcia, múzejné objekty a priestory, Sanosil Super 25 Ag (S010)

Abstract: *The work presents some results of the on-going two-year project among the Slovak University of Technology Bratislava, the Slovak National Museum (SNM) and the Company Sanosil SK, Ltd. Its goal is to find, test and evaluate appropriate disinfection system for acute elimination of microbial contamination in the repositories containing different types of museum objects as well as in other areas of the museum. It should also provide disinfectant with long-term preventive effect against other potential microbiological contamination. On the basis of experimental testing in laboratory and real conditions, changes in the optical properties of samples of different kinds of materials representing selected items found in SNM collections, caused by the application of disinfectant Sanosil Super 25 Ag (S010) in the form of the nebula creating by Sanosil Halo Fogger and its disinfection effects were followed. From the obtained results it is possible to evaluate that the proposed disinfection system appears to be effective in removing microbial contamination from objects and the space in which the objects are placed, because after multiple applications of disinfection system at heavily contaminated collection items and areas its efficiency reached 95 to 100 %. The measured results show that the modification of sample surfaces with disinfectant Sanosil Super 25 Ag (S010) caused from the minimal to acceptable difference in terms of total colour difference for the articles of wood, textile, leather and feathers. We can conclude that application of disinfectant neither caused damage to collection items concerning visible colour changes nor reduced their aesthetic value.*

Key words: *microbiological contamination, disinfection, museum objects and premises, Sanosil Super 25 Ag (S010)*

1. Úvod

Ochrana objektov kultúrneho dedičstva je nielen morálnou povinnosťou ľudskej civilizácie, ale má aj silné legislatívne zakotvenie v povinnosti pamäťových inštitúcií v tejto oblasti [1, 2, 3, 4, 5].

Objekty dedičstva starú a podliehajú degradačným zmenám. Mikrobiologická kontaminácia objektov kultúrneho dedičstva môže spôsobovať nielen degradáciu prírodných organických materiálov, ale môže vytvárať aj vážne problémy pri ochrane zdravia pracovníkov i návštevníkov múzeí, galérií, archívov a knižníc pohybujúcich sa v mikrobiologicky kontaminovaných priestoroch. Svedčí o tom aj reálna situácia v mnohých takýchto kultúrnych inštitúciách, najmä v súvislosti s nevhodnými klimatickými podmienkami uloženia mnohých objektov kultúrneho dedičstva. Preto sa vývoju a aplikácii nových metód sterilizácie a dezinfekcie venuje stále veľká pozornosť.

Na základe interdisciplinárnej spolupráce medzi Fakultou chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity (FCHPT STU), Slovenským národným múzeom (SNM) a spoločnosťou Sanosil

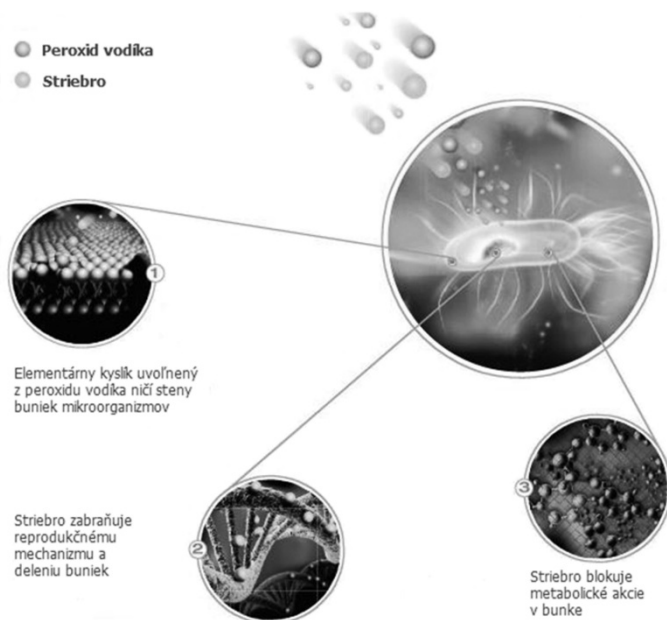
SK, s. r. o. bol v minulom roku iniciovaný dvojročný projekt, založený na požiadavkách SNM práve v tejto oblasti. Jeho cieľom je nájsť, otestovať a vyhodnotiť vhodný dezinfekčný systém na akútnu elimináciu mikrobiologickej kontaminácie, najmä v depozitároch s rôznymi typmi múzejných objektov, ako aj v priestoroch pre verejnosť či pracovniach zamestnancov múzea. Zároveň by mal dezinfekčný prostriedok zabezpečovať aj preventívny dlhodobý účinok voči ďalšej potenciálnej mikrobiologickej kontaminácii. V tomto príspevku prezentujeme niektoré dosiahnuté výsledky v rámci uvedeného projektu.

Dezinfekčné prostriedky Sanosil® spoločnosti Sanosil Ltd. [6] sú založené na synergickom pôsobení dvoch hlavných zložiek – peroxidu vodíka ako silného oxidačného činidla a oligodynamickom účinku striebra. Elementárny kyslík, vznikajúci z peroxidu vodíka, atakuje bunecné steny mikroorganizmov priamym kontaktom. Chemická reakcia kyslíka s molekulami bunecných stien spôsobuje ich denaturáciu a deštrukciu. Tento efekt je posilnený účinkom strieborných iónov, ktoré sa viažu na disulfidové väzby proteínov reprodukčného komplexu ako aj metabolického systému mikroorganizmov, pričom dochádza k ich inaktivácii a zároveň zabráneniu mikrobiologickej rekontaminácii (Obr. 1).

Dezinfekčné prostriedky Sanosil® sú účinné proti patogénnym mikroorganizmom, vírusom, baktériám, kvasinkám, hubám, plesniam, biofilmom [7] a ich účinok je potvrdený vo viac ako 270 štúdiách a testoch účinnosti [8]. Zároveň sú ekologické, pretože peroxid vodíka sa rozkladá na neškodné produkty – kyslík a vodu.

Cieľom práce bolo preskúmať vhodnosť aplikácie účinného dezinfekčného systému pre potreby preventívnej aj akútnej ochrany priestorov a objektov kultúrneho dedičstva a vyhodnotiť:

- účinnosť dezinfekčného systému Sanosil na odstránenie mikrobiálnej kontaminácie z objektov rôznych typov materiálov – drevo, kov, koža, kožušina, textilie, vysušené rastliny a huby, papier, perie, vypreparované zvieratá, farebné vrstvy, knihy;
- pôsobenie dezinfekčného systému Sanosil na uvedené typy materiálov týchto objektov a sledovať možný negatívny vplyv (vedľajšie účinky) dezinfekcie na zmenu ich vybraných (optických) vlastností;
- účinnosť dezinfekčného systému Sanosil na odstránenie mikrobiálnej kontaminácie z prostredia a priestorov, v ktorých sú uvedené objekty umiestnené;
- dlhodobý/preventívny účinok dezinfekčného systému Sanosil na udržanie mikrobiologickej čistoty v sledovaných priestoroch a na sledovaných objektoch.



Obr. 1: Schematické zobrazenie pôsobenia dezinfekčných prostriedkov Sanosil®.

2. Experimentálna časť

2.1. Dezinfekčný systém a jeho aplikácie

Pre experiment bol vybraný dezinfekčný systém Sanosil Super 25 Ag (S010). Roztok s koncentráciou 5% H_2O_2 a 0,010% Ag bol aplikovaný vo forme hmloviny zariadením Sanosil Halo [9].

2.1.1. Laboratórny experiment

Testovanie vedľajších účinkov (zmena farby) dezinfekčného systému Sanosil prebiehalo v laboratórnych podmienkach v digestore formou zmáčania povrchu. Hmlovina s účinnou látkou sa aplikovala do uzavretého digestora na rôznorodé materiály (textil, koža, drevo a farebné vrstvy) po dobu 15 min., následne sa digestor uzavrel a nechal sa aplikovaný systém Sanosil pôsobiť. Počas experimentu boli objekty vystavené kritickým podmienkam formou zmáčania povrchu.

2.1.2. Aplikácia v reálnych podmienkach

Testovanie účinkov dezinfekčného systému vo forme hmloviny sa uskutočnilo v dvoch priestoroch:

- Skladový priestor pracoviska SNM-Historického múzea (SNM-HM) v Podunajských Biskupiciach, ktorý predstavuje extrémne podmienky z hľadiska mikrobiologickej kontaminácie. Dezinfekčný prostriedok

sa aplikoval 20 min. v uzavretej miestnosti v podobe hmloviny a nechal sa pôsobiť 24 hodín.

- Depozitár dreva v hradbách Bratislavského hradu pri Leopoldovej bráne, kde sú nevhodné podmienky na uloženie objektov kultúrneho dedičstva z hľadiska sledovaných hodnôt teploty a relatívnej vlhkosti a podmienok v priľahlých priestoroch. Celkovo prebehlo 6 aplikácií (6 x 15 minút) dezinfekčného systému Sanosil v depozitári muzeálnych predmetov, z ktorých boli odobraté vzorky pre dôkaz prítomnosti mikrobiologickej kontaminácie.

2.2. Vzorky objektov na testovanie farebnej zmeny

Pre experimentálne overovanie boli použité vzorky, ktoré vybrali a pripravili pracovníci reštaurátorského pracoviska SNM-HM, SNM-Prírodovedného múzea, SNM-HM a SNM-Múzei v Martine. Vzorky boli zvolené tak, aby reprezentovali materiálové zastúpenie objektov zo zbierok SNM, ktoré môžu prísť do kontaktu s aplikáciou dezinfekčného prostriedku. Predstavujú nasledovné materiály:

- textil (vlna, bavlna, ľan, hodváb),
- koža (prírodná, farbená, fragmenty odevov a objektov)
- kožušiny (prírodné i umelé) a perie,
- drevo
- vysušené rastliny, machy, huby a vypreparované živočíchy,
- objekty s farebnými vrstvami.

Detailné informácie o použitých testovaných vzorkách sú uvedené v čiastkovej správe projektu [10] a v časti 3.1.

2.3. Vzorky na testovanie dezinfekčných účinkov

Tab. 1: Objekty z dreva.

Názov	Označenie	Popis	Fyzický stav
Jánošík – plastika drevená	E 19054	autor: Viliam Meško Dat.: 1978	poškodené plesňou
Pastier s psíkmi pri nohách – plastika drevená	E 17975	autor: František Horváth Dat.: 1977	poškodené plesňou

Tab. 2: Objekty z kože a kožušín.

Názov	Označenie	Popis	Fyzický stav
Kožuch krátky	K-26594	hnedý, s hnedo-zelenou aplikáciou okolo okrajov a na rukávoch, doplnený výšivkou farebných lístkov, lemovanie čiernou barančinou. Štrba.	poškodené plesňou
Kapsa pastierska	E-47286	kožená v tvare polooválu, zadná časť predĺžená a preložená cez prednú stranu, v dolnej časti zapínanie, na prednej strane malé vrečko, dlhá rúčka z remeňa. Plastická výzdoba na vrchnej časti. Dolné Strháre.	poškodené plesňou
Čižmy ženské	K-33059	čierne s tvrdými vpredu zvýšenými sárami, švík na bočnej strane, zvýšený profilovaný opätok. Nová Dedina.	poškodené plesňou

Tab. 3: Vybrané zbierkové predmety.

Predmet			
Zelená stolička	Fotoaparát	Kuša	Pošva
Štít – farebná vrstva	Hodiny	Bábka – farebná textília	Truhlica
Čelo postele	Fajka	Kolíška	
Meč	Mramor	Košík	

Tab. 4: Vybrané odberové miesta z depozitára dreva v hradbách Bratislavského hradu.

Stena	Stena 1 (pri potrubí)	Polica	Polica 1
	Stena 2 (pri vchode)		Polica 2 (vzadu)
	Stena 3 (zatečená)		Polica 3 (vstup. miest.)
	Stena 4 (vstupná miest.)	Iné	Ventilácia

2.4. Sledované parametre

2.4.1. Zmena optických vlastností

Pri hodnotení farby, farebných vzťahov, rozdielov a zhodnosti, farebných tolerancií má zásadný význam číselné vyjadrenie rozdielov farieb. Na predmetoch sa merali optické parametre CIE L*a*b* [11] a vyhodnotila sa celková farebná diferenciacia ΔE^*_{ab} po aplikácii systému Sanosil vzhľadom na nemodifikovanú vzorku. Na orientáciu farebných tolerancií v hodnotách ΔE^*_{ab} slúži Tab. 5.

Tab. 5: Orientačný opis farebných diferencií v termínoch farebného vnímania [12].

Farebná diferenciacia	
$\Delta E^*_{ab} = 0,5 - 2$	Kritická, práve vnímateľná farebná zhoda
$\Delta E^*_{ab} = 2 - 4$	Farebný rozdiel akceptovateľný aj pri priamom porovnávaní
$\Delta E^*_{ab} = 4 - 8$	Farebný rozdiel akceptovateľný, ak nie je možné priame porovnanie
$\Delta E^*_{ab} > 8$	Výrazný farebný rozdiel

Na zisťovanie zmien sa použilo meracie zariadenie na meranie optických vlastností povrchov materiálov Techkon SpectroDens Advanced Spectro-Densitometer.

2.4.2 Dezinfekčný účinok

Na zistenie mikrobiologickej kontaminácie z vyšetrovanej plochy sa použili testovacie platničky Hygicult® Y&F s rozmermi 20x50 mm. Povrch je z oboch strán pokrytý agarom obsahujúcim maltózu, ktorá podporuje rast kvasiniek a vláknitých húb. Rast baktérií je potlačený prítomnosťou antibiotík a nízkym pH. Odobrané vzorky sa kultivovali v biologickom boxe pri teplote 27°C. Rast mikroorganizmov sa sledoval vždy po siedmych dňoch aj s príslušnou fotodokumentáciou. Vyhodnocoval sa počet kolóniotvorných jednotiek.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1. Vyhodnotenie zmeny optických vlastností testovaním v laboratórnych podmienkach

3.1.1. Textil – nefarbené a farbené tkaniny, kožušiny

Vlna

Modelové vzorky tejto skupiny tvoria vzorky vlnenej priadze, biely a čierny filc a farebná výšivka. Priemerné hodnoty celkovej farebnej diferencie pre textilné objekty z vlny sú uvedené v Tab. 6. Pohybujú sa v rozpätí 0,44 – 3,84, čo predstavuje akceptovateľnú zmenu farby. Nefarbené vzorky T1 (vlnená priadza) a T2 (biely filc) dosahujú priemerné hodnoty farebnej diferencie ΔE^*_{ab} 3,84 a 2,03. Vzorka T3 predstavuje vzorku vlny vo forme bieleho a čierneho filcu. Farebný čierny filc má priemernú hodnotu ΔE^*_{ab} 0,49, čo znamená, že vykazuje stálofarebnosť. Vlnená výšivka na bavlnenom podklade (T4) má celkovú priemernú hodnotu farebnej diferencie 1,72, zmeny pre jednotlivé farby sú uvedené v Tab. 7.

Tab. 6: Priemerná hodnota farebnej diferencie ΔE^*_{ab} pred a po aplikácii Sanosilu v laboratórnych podmienkach sledovaná na vzorkách vlny.

Vzorka		ΔE^*_{ab}
T1	Vlna – priadza	3,84
T2	Vlna – filc (biely)	2,03
T3_1	Vlna – filc (čierny)	0,54
T3_2	Vlna – čierny filc – biela strana	3,16
T3_2	Vlna – čierny filc – čierna strana	0,44
T4	Vlna – farebná výšivka	1,72

Tab. 7: Hodnoty farebnej diferencie pre jednotlivé farby výšivky na vzorke T4.

Farba	ΔE^*_{ab}	Farba	ΔE^*_{ab}
Oranžová	0,58		
Bordová	0,17	Červená	0,27
Tmavožltá	12,82	Čierna	4,56
Tmavomodrá	0,29	Ružová	0,23
Svetlomodrá	0,45	Kaki zelená	1,06
Svetlohnedá	0,27	Svetloružová	0,45
Tmavohnedá	0,69	Biela	0,49

Hodváb

Vzorky T5 – T7 (Tab. 8) svojím materiálovým zložením zastupujú hodváb. Priemerné hodnoty celkovej zmeny farebnej diferencie sa pohybujú sa v rozpätí od 2,69 – 15,08. Farbený modrý hodváb, ktorý tvorí podšívku pod kovovou čípkou má ΔE^*_{ab} 15,08, čo predstavuje výrazný farebný rozdiel pred a po aplikácii dezinfekčného systému. Kovové nite, ktoré sú súčasťou farbeného hodvábu majú akceptovateľnú zmenu farebnosti ΔE^*_{ab} 3,41. Cyklámenový šantung (T7) predstavuje hodvábnu tkaninu s pevnou plátnovou väzbou a s hodnotou priemernej ΔE^*_{ab} 7,95, čo spadá do akceptovateľnej zmeny farebnosti. Hodvábné plátno pongé (T5) má hodnotu priemernej ΔE^*_{ab} 2,69, čo predstavuje akceptovateľný farebný rozdiel aj pri priamom porovnaní.

Tab. 8: Priemerná hodnota farebnej diferencie ΔE^*_{ab} pred a po aplikácii Sanosilu v laboratórnych podmienkach sledovaná na vzorkách hodvábu.

Vzorka		ΔE^*_{ab}	Vzorka		ΔE^*_{ab}
T5	Hodváb	2,69	T6_2	Kovové nite	3,41
T6_1	Hodváb – modrý	15,08	T7	Hodváb – cyklámenový	7,95

Bavlna

Bavlnu zastupujú vzorka T8 (batist) a T9 (tri vzorky farebných vyšívanych tkanín). Zmena farby nefarbenej vzorky je nepatrná ($\Delta E^*_{ab} = 1,6$). U vyšívok predstavujú priemerné hodnoty zmeny farebnosti pre jednotlivé objekty akceptovateľný rozdiel. Zmeny farebných diferencií pre jednotlivé farebné plochy (farbené bavlnené nite) sú uvedené v Tab. 9.

Tab. 9: Priemerná hodnota farebnej diferencie ΔE^*_{ab} pred a po aplikácii Sanosilu v laboratórnych podmienkach sledovaná na vzorkách bavlny

Vzorka		ΔE^*_{ab}	Vzorka		ΔE^*_{ab}
T8	Bavlna – batist	1,6	T9_2	Bavlna (čierno-modrá vyšívka)	7,90
T9_1	Bavlna (veľká farebná vyšívka)	3,89	T9_3	Bavlna (malá farebná vyšívka)	8,64

3.1.2. Koža

Testované vzorky kože a kožušín po aplikácii systému Sanosil nevykazujú výrazný farebný rozdiel (Tab. 10). Priemerné hodnoty farebných diferencií sa pohybujú v rozmedzí 0,57 až 7,92. Najvyššie hodnoty farebnej diferencie vykazovali predmety K2 (opasok) a K9 (prírodná koža), ktoré predstavujú zmeny s akceptovateľným farebným rozdielom. Do tejto kategórie spadá aj farbená koža z čalúnenia.

Tab. 10. Priemerná hodnota farebnej diferencie ΔE^*_{ab} pred a po aplikácii Sanosilu v laboratórnych podmienkach sledovaná na vzorkách kože a kožušín

Materiál		ΔE^*_{ab}	Materiál		ΔE^*_{ab}
K1	Farbená lakovaná koža	3,49	K6	Koža farbená – kabelka	1,78
K2	Kožený opasok, farbená strana	7,92	K7	Koža prírodná	7,54
K3	Koža (teľacia) farbená	0,57	K8	Kus kožušiny	0,70
K4	Koža farbená – kabát	1,49	K9	Koža farbená – čalúnenie	5,50
K5	Koža farbená – obuvnícka	1,07			

3.1.3. Drevo

Testované drevené objekty boli všetky s povrchovou úpravou šelaku, kombinované s ďalšími materiálmi. Testované vzorky po aplikácii systému Sanosil nevykazovali výrazný farebný rozdiel okrem vzorky D4 ($\Delta E^*_{ab} = 12,53$) (Tab. 11).

Tab. 11. Priemerná hodnota farebnej diferencie ΔE^*_{ab} pred a po aplikácii Sanosilu v laboratórnych podmienkach sledovaná na vzorkách objektov z dreva

Materiál		ΔE^*_{ab}
D1	Smrekové drevo s dyhou – šelak	5,60
D2	Rezba – šelak	4,23
D3	Dubové drevo– šelaková rezba + vyplnená farbou	2,81
D4	Profilovaná lišta z dubu – šelak	12,53
D5_1	Čierna politúra	2,44
D5_2	Perleť	3,71
D6_1	Drevená dyha	5,79
D6_2	Kovový kryt	3,34

3.1.4. Farebné vrstvy

Testované farebné vrstvy dodané reštaurátormi SNM-HM sú uvedené v Tab. 12. Tieto objekty sú po vyhodnotení farebnej diferencie najcitlivejšie na pôsobenie dezinfekčného prostriedku. Predmet F5, sklomaľba, vykazoval farebnú diferenciu s hodnotou 7,87, čo je zmena ešte akceptovateľná, ale povrch maľby sa začal olupovať. Farebná

diferencia ostatných predmetov sa pohybovala v akceptovateľnom rozmedzí hodnôt 1,63 – 5,4. Vzhľadom na zložitosť systémov farebných vrstiev sa táto skupina vzoriek (Farebné vrstvy) bude ešte podrobne analyzovať.

Tab. 12. Priemerná hodnota farebnej diferencie ΔE^*_{ab} pred a po aplikácii Sanosilu v laboratórnych podmienkach sledovaná na modelových vzorkách farebných vrstiev

Materiál		ΔE^*_{ab}
F1	Polychrómované drevo – Zlátenie kombinované s technikou „polierweiss“	3,21
F2	Polychrómované drevo – Zlátenie s lazúrou a farebnou kombináciou	5,40
F3	Drevo + krieda + zlato + striebro + farebná vrstva	4,44
F4	Olejový papier + kartón + šelak	2,70
F5	Sklo + akvarelová farba	7,87
F6	Plátno ľanové + olejová farba	1,63
F7	Modelová ukážka zlátenia, striebrenia, metalovania a samostatných vrstiev akvarelovej, olejovej a akrylátovej farby	4,44
F8	Akvarel na papieri Modré farby	1,80
F9	Akvarel na papieri Farebný akvarel	4,41
F10	Tmel	4,41

3.2. Vyhodnotenie zmeny optických vlastností pri aplikácii v reálnych podmienkach

Na testovanie aplikácie dezinfekčného systému v laboratórnych podmienkach, nadviazalo experimentálne overovanie účinku dezinfekčného systému Sanosil v reálnych podmienkach – v depozitári dreva v hradbách Bratislavského hradu pri Leopoldovej bráne, kde sa realizácia aplikácie účinnej látky dezinfekčného prípravku uskutočnila vo forme hmloviny. Celkovo prebehlo 6 aplikácií dezinfekcie s celkovým trvaním 90 min.

Účinnosť dezinfekcie na zmenu farby materiálov sa sledoval na vybraných modelových vzorkách textílií, na ktorých bol uskutočnený laboratórny experiment a na reálnych zbierkových predmetoch s rozličným materiálovým zastúpením.

Meranie zmeny farby materiálov sa neuskutočnilo po každej aplikácii dezinfekčného systému z dôvodu časovej náročnosti merania (zmena farby sa merala po 1., 2. a po 6. aplikácii).

3.2.1. Textil

Pre experiment vykonaný v depozitári boli vybrané vzorky textilných materiálov tak, aby reprezentovali jednotlivé druhy a farebné kombinácie. Tab. 13 zobrazuje namerané priemerné hodnoty farebnej diferencie sledované na textilných vzorkách, ktoré boli umiestnené do depozitára. Všetky vzorky vykazujú akceptovateľné farebné zmeny s výnimkou zmeny farby pre modrý hodváb (T6) [13].

Tab. 13. Priemerná hodnota celkovej farebnej diferencie po jednotlivých aplikáciách Sanosilu v reálnych podmienkach sledovaná na vybraných vzorkách textilných materiálov, vzťahnutá na nemodifikovanú vzorku.

Vzorka		ΔE^*_{ab}		
		1.aplikácia	2.aplikácia	6.aplikácia
T1	Vlna – priadza	6,44	7,79	6,43
T2	Vlna – filc (biely)	3,04	2,00	2,81
T3_1	Vlna – filc (čierny)	0,56	0,50	0,89
T3_2	Vlna – čierny filc – biela strana	1,94	2,85	0,74
T3_2	Vlna – čierny filc – čierna strana	0,96	0,45	0,72
T5	Hodváb	5,56	4,98	7,88
T6_1	Hodváb – modrý	10,03	12,27	4,46
T6_2	Kovové nite	4,38	3,89	3,42
T7	Hodváb – cyklámenový	6,73	3,31	3,50
T17	Zamat – bordový – flitre	1,54	1,15	0,69

3.2.2. Vybrané zbierkové predmety

V depozitári dreva v hradbách Bratislavského hradu boli umiestnené rozličné zbierkové predmety tak, aby tvorili reprezentatívny súbor z pohľadu druhu materiálu, povrchovej úpravy, farebnosti ako aj predmety z kombinovaných materiálov. Hodnoty ich priemernej farebnej diferencie sú uvedené v Tab. 14.

Je možné skonštatovať, že vo všetkých prípadoch – okrem jedného – nedochádzalo k výraznému farebnému rozdielu, hodnoty priemernej farebnej diferencie zbierkových predmetov sa pohybovali v rozmedzí hodnôt do 8, čo predstavuje akceptovateľný rozdiel farieb. Len v prípade zbierkového predmetu – meč bol zaznamenaný výrazný farebný rozdiel, priemerná hodnota farebnej diferencie mala hodnotu väčšiu ako 8. V tomto prípade sú hodnoty ΔE^*_{ab} ovplyvnené neštandardnými podmienkami merania (tvar povrchu), preto je potrebné vykonať ešte ďalšie porovnávacie hodnotenie.

Tab. 14. Priemerná hodnota celkovej farebnej diferencie po jednotlivých aplikáciách Sanosilu v reálnych podmienkach sledovaná na vybraných zbierkových predmetoch, vztiahnutá na nemodifikovanú vzorku.

Zbierkový predmet	ΔE^*_{ab}			Zbierkový predmet	ΔE^*_{ab}		
	1.aplik.	2.aplik.	6.aplik.		1.aplik.	2.aplik.	6.aplik.
Zelená stolička	2,18	2,16	2,17	Fotoaparát	0,72	0,72	0,96
Štít	2,24	2,21	2,19	Hodiny	5,90	7,17	7,28
Čelo postele	0,91	1,57	6,73	Fajka	6,33	9,40	4,14
Meč	9,14	8,95	9,81	Mramor	1,85	2,33	4,41
Pošva	0,84	2,56	1,44	Truhlica	8,05	5,30	6,08
Kuša	2,93	2,83	4,40	Kolíška	4,48	3,47	7,99
Bábika	1,38	11,88	1,74	Košík	2,92	1,91	1,90

3.3. Hodnotenie dezinfekčného účinku

3.3.1. Laboratórne podmienky

Drevo

Pre overenie dezinfekčného účinku boli použité dve drevené plastiky zo zbierok SNM-HM, silne kontaminované plesňami na celom povrchu. Dezinfekčný prostriedok SANOSIL Super 25 Ag (S010) sa aplikoval zariadením Sanosil Halo do digestora s umiestneným objektom tri razy v časových intervaloch počas 3 minút, s prerušením na 5 minút. Po takejto aplikácii hmloviny v digestore nebola zaznamenaná žiadna prítomnosť mikrobiologických organizmov [14].

Koža a kožušina

Účinok dezinfekčného systému sa testoval na troch silne kontaminovaných predmetoch zo zbierok SNM-Múzeí v Martine (čížmy, kapsa a kožuch).

Dezinfekčný prostriedok sa aplikoval v nasledovných modifikáciách (Tab. 15).

Tab. 15. Tri modifikácie aplikácie dezinfekčného systému Sanosil v rôznych režimoch

Modifikácia	Režim modifikácie
1.	10 min M – 10 min P – 20 min M – 10 min P – 20 min M – 10 min P – 20 min M
2.	15 min M
3.	10 min M – 5 min P – 10 min M

M – modifikácia – aplikácia hmloviny Sanosilu; P – prestávka medzi jednotlivými modifikáciami

Stopercentný účinok testovaného systému Sanosil sa dosiahol na vonkajšej strane kožuchu (brúsená koža – useň) po prvej aplikácii. Na vnútornej strane kožuchu sa po druhej modifikácii vyskytoval nízky počet baktérií s hodnotou 15 KTJ/ml, ktoré boli zneškodnené po treťom nanesení dezinfekčného systému.

V prípade kapsy s plastickou výzdobou z hladkej kože sa taktiež prejavila prítomnosť mikrobiologickej kontaminácie vo forme baktérií a plesňových húb. Po prvej modifikácii sa prejavil úplný účinok dezinfekčného prostriedku a totálna eliminácia mikroorganizmov.

V prípade čiernych ženských čižiem sa po prvom cykle prejavila prítomnosť baktérií a plesňových húb. Po druhej modifikácii sa potvrdila už len prítomnosť vláknitých húb v nižšej koncentrácii a 100 % účinok sa dostavil po tretej modifikácii.

3.3.2. Aplikácia v reálnych podmienkach

Pre sledovanie dezinfekčného účinku boli vybrané silne kontaminované skladové a depozitárne priestory SNM-HM s pretrvávajúcimi nevhodnými podmienkami z hľadiska šírenia mikrobiologickej kontaminácie a tým dopadu na zdravie odborných pracovníkov, ako aj fyzického stavu zbierkových predmetov.

V depozitári dreva (hradby Leopoldova brána) boli pred aplikáciou odobrané stery zo stien, polic a povrchov predmetov. Následne sa do priestoru aplikovala hmlovina, podľa odporúčanej dávky účinnej látky na objem miestnosti opakovane, vždy po kontrole prítomnosti MO (Tab. 16). Pre zintenzívnenie účinku sa tretie a štvrté ošetrenie aplikovalo v dvojnásobnej dávke, s prerušením potrebným pre zabezpečenie zmáčania povrchu objektov pod kritickým množstvom vody.

Výsledné hodnoty ukazujú, že pri silne kontaminovaných povrchoch stien a objektov sa po viacnásobnej aplikácii systému Sanosil prejavila 95 – 100% účinnosť aplikácie. Celkovo sa dezinfekčný prostriedok vo forme hmloviny aplikoval po dobu 90 minút.

Tab. 16. Vyhodnotenie dezinfekčnej účinnosti aplikácie systému Sanosil v depozitári v Leopoldovej bráne na Bratislavskom hrade. Rozdiel je vztiahnutý na nemodifikovanú vzorku.

Odberové miesta pred a po aplikácii Sanosilu	Účinnosť [%]				
	Po 1.aplikácii	Po 2.aplikácii	Po 3.aplikácii	Po 4.aplikácii	Po 5. a 6. aplikácii
Koník		91,7	91,7	95,8	100
E20660 (Pleseň)	62,2	84,4	-	97,8	95,6
Vzorky dreva (Jaseň, Jelša)	-	71,4	-	71,4	100
Stena 1 (pri potrubí)	0	6,7	93,3	60,0	100
Stena 2 (pri vchode)	71,4	85,7	100	100	78,6
Stena 3 (zatečená)	50,0	75,0	0	75,0	100
Stena (vstupná miest.)	-	100	-	100	100
Polica 1	80,8	82,2	76,7	91,8	97,3
Bábka (zelený šat)	100	-	85,7	85,7	95,2

- nepočítateľné

4. Záver

Práca prezentuje niektoré výsledky prebiehajúceho dvojročného projektu medzi FCHPT STU, Slovenským národným múzeom a spoločnosťou Sanosil SK, s.r.o., ktorého cieľom je nájsť, otestovať a vyhodnotiť vhodný dezinfekčný systém na akútnu elimináciu mikrobiologickej kontaminácie v depozitároch s rôznymi typmi múzejných objektov ako aj v ostatných priestoroch múzea. Zároveň by mal dezinfekčný prostriedok zabezpečovať aj preventívny dlhodobý účinok voči ďalšej potenciálnej mikrobiologickej kontaminácii.

Na základe experimentálneho overovania sa v laboratórnych i reálnych podmienkach sledovali zmeny optických vlastností a dezinfekčnej účinnosti vzoriek rôznych druhov materiálov, zastupujúcich vybrané zbierkové predmety, nachádzajúce sa v SNM, spôsobené aplikáciou dezinfekčného prostriedku Sanosil Super 25 Ag (S010) vo forme hmloviny, vytvorenej zariadením Sanosil Halo, a jeho dezinfekčné účinky.

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, pretože pri viacnásobnej aplikácii dezinfekčného systému sa pri silne kontaminovaných zbierkových predmetoch a priestoroch dosiahla účinnosť 95 – 100 %.

Z nameraných výsledkov vyplýva, že modifikácia povrchov vzoriek dezinfekčným prostriedkom Sanosil Super 25 Ag (S010) spôsobuje minimálny až akceptovateľný rozdiel z hľadiska celkovej farebnej diferencie pre predmety z dreva, textílií, kože a peria. Môžeme konštatovať, že aplikácia dezinfekčného prostriedku nespôsobuje poškodenie zbierkových predmetov z hľadiska viditeľnej zmeny farby, ani neznižuje ich estetickú hodnotu.

Ukazuje sa, že problematické môžu byť niektoré farbené textílie ako je hodváb a bavlnené nite na výšivkách a v niektorých prípadoch farbená koža. Z tohto vyplýva, že problematickým faktorom nie je druh materiálu, ale jeho povrchová úprava (napr. farbenie, šelaková povrchová úprava).

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 (čistenie).

Okrem akútneho účinku je však veľmi dôležité využitie preventívne – na dezinfekciu priestorov a vzduchotechniky (klimatizácie), ktorá v prípade kontaminovaného prostredia, ale aj mikrobiologického znečistenia samotnej klimatizácie, môže toto znečistenie prenášať aj do vydezinfikovaných čistých priestorov.

Dá sa 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 múzea.

Treba však spomenúť aj vlastnosti samotného dezinfekčného prostriedku Sanosil Super 25 Ag (S010), ktoré sú veľmi dôležité z hľadiska jeho používania. Okrem samotnej účinnosti proti patogénnym mikroorganizmom, vírusom, baktériám, kvasinkám, hubám a plesniam, je to predovšetkým ekologická neškodnosť a jednoduchá a bezpečná aplikácia s minimálnou náročnosťou na obsluhu.

Podakovanie

Táto práca je výsledkom spoločného projektu v rámci Dohody o spolupráci medzi Slovenským národným múzeom a FCHPT STU – SNM-R-INĚ-2014/1572 (07/2014-12/2015) „Výskum v oblasti ochrany materiálov a objektov v špecializovaných múzeách SNM“.

5. Literatúra

1. Deklarácia Národnej rady SR o ochrane kultúrneho dedičstva z 28. 2. 2001.
2. Zákon č. 49/2002 Z. z. z 19. decembra 2001 o ochrane pamiatkového fondu v znení zákona č. 479/2005 Z. z. a zákona č. 208/2009 Z. z.
3. Zákon č. 206/2009 Z. z. z 28. apríla 2009 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.
4. Zákon č. 183/2000 Z. z. o knižniciach, o doplnení zákona Slovenskej národnej rady č. 27/1987 Zb. o štátnej pamiatkovej starostlivosti a o zmene a doplnení zákona č. 68/1997 Z. z. o Matici slovenskej.
5. Zákon č. 395/2002 Z. z. o archívoch a registratúrach a o doplnení niektorých zákonov.
6. <http://sanosil.com/>
7. <http://www.sanosil-slovakia.sk/zoznam-testovanych-patogennych-mikroorganizmov>
8. <http://www.sanosil-slovakia.sk/preh-ad-studii-a-testov-ucinnosti-dezinfekcnych-prostriedkov-sanosil>
9. <http://www.sanosil-slovakia.sk/dezinfekcia-aerosolom>
10. Vizárová, K. a i. 2014. Účinok dezinfekčného systému Sanosil na zbierkové predmety zo zbierok Slovenského národného múzea. Čiastková správa výskumnej úlohy. FCHPT STU Bratislava.
11. CIEL*a*b* – CIE (Medzinárodná komisia pre osvetlenie – *Commission Internationale de l'Éclairage*), L* (svetlosť), a* (červeno-zelená os), b* (žlto-modrá os).
12. Panák, J., Čeppan, M. a i. 2008. Polygrafické minimum. TYPOSET, s. r. o. Bratislava. s. 64, ISBN 978-80-970069-0-7.
13. Blašková, E. 2015. Antimikrobiálna ochrana prírodných polymérnych materiálov v objektoch kultúrneho dedičstva. Diplomová práca, FCHPT STU v Bratislave.
14. Hanus, J., Vizárová, K., Jablonský, M. 2014. Degradácia a ochrana objektov kultúrneho dedičstva na báze lignocelulóзовých materiálov z hľadiska mikrobiálnej kontaminácie. In: Zborník vedeckých konferencií WPP PA Wood, Pulp&Paper Polygrafia Academica, Bratislava 12. – 13. marca 2014, s. 259-264. ISBN 978-80-89597-16-1.

Rýchle metódy detekcie mikrobiologickej kontaminácie

Ondrej Híreš*, Barbora Kaliňáková**,
Nikola Šipošová***, Katarína Vizárová***

* Slovenská národná knižnica: Ochrana fondov – Výskum a vývoj, Námestie
J. C. Hronského 1, 036 01 Martin, ondrej.hires@snk.sk

** Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave:
Oddelenie biochémie a mikrobiológie, Radlinského 1, 812 37 Bratislava

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

Abstrakt: Mikroorganizmy zohrávajú v procese biodeteriorácie knižničných a archívnych dokumentov významnú úlohu. Pre aplikáciu účinnej ochrany je potrebné objektívne určiť rozsah mikrobiologickej kontaminácie. Vzhľadom na veľké množstvo archivovaných dokumentov by mali byť metódy pre detekciu tohto druhu kontaminácie rýchle, efektívne, jednoduché, nedeštruktívne, dostatočne presné a mali by sa dať využiť priamo v prostredí depozitárov archívov, knižníc alebo múzeí. Využívanie takýchto metód v praxi v oblasti ochrany kultúrneho dedičstva vo všeobecnosti nie je známe. Cieľom tejto práce je zhrnúť existujúce metódy detekcie a identifikácie mikroorganizmov. Za týmto účelom existuje mnoho metód, ktoré sa však uplatňujú najmä v oblasti mikrobiológie potravín, životného prostredia, medicíny alebo priemyslu, no pre ich využitie v oblasti ochrany kultúrneho dedičstva sa realizuje len veľmi malý výskum. Hlavným cieľom tejto práce je opísať dve rýchle metódy detekcie a jednu metódu identifikácie mikrobiologickej kontaminácie, ktoré majú veľký potenciál pre ich využitie v oblasti ochrany objektov kultúrneho dedičstva. Popísané metódy sú metóda založená na sledovaní prítomnosti špecifického enzýmu N-acetyl-beta-D-glukózaminidázy (EC 3.2.1.52) využitím fluorescenčne značeného substrátu 4-metylbumbelliferyl-N-acetyl-beta-D-glukozamínu (MUF-NAG); metóda ATP bioluminiscencie a metóda hmotnostnej spektrometrie MALDI-TOF (angl. matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight).

Kľúčové slová: mikrobiologický prieskum, detekcia, MUF-NAG, ATP, MALDI-TOF

Abstract: Microorganisms play important role in biodeterioration of library and archival documents. Objective determination range of microbial contamination is necessary for succesful application of preservation methods. Due to the large amount of archived documents the methods for detection of this type of contamination shoul be fast, efficient, simple,

non-destructive, accurate enough and should be put to use directly in deposition of archives, libraries and museums. Practically using of methods like these in general is not known. The aim of this study is to summarize the existing methods of detection and identification of microorganisms. For this purpose, there are many methods, but are applied mainly in the field of food microbiology, environmental protection, medicine or industry, but for their use in the preservation of cultural heritage has proved little research. The main objective of this paper is to describe two rapid detection methods and one method for the identification of microbiological contamination, which have great potential for their use in the preservation of cultural heritage. The described methods are the method based on detection specific enzyme beta-N-acetylhexosaminidase (EC 3.2.1.52) activity using fluorogenic labeled substrate 4-methylumbelliferyl-N-acetyl-beta-D-glucosaminide (MUF-NAG); the method ATP bioluminescence and the method of mass spectrometry MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight).

Key words: *microbial survey, detection, MUF-NAG, ATP, MALDI-TOF*

1. Úvod

Ochrana archívnych a knižných fondov patrí k hlavným úlohám archívov a knižníc na celom svete. Tieto fondy sú trvalo ohrozované viacerými faktormi, ktorých pôsobenie vedie k postupnej degradácii až deštrukcii daných fondov. Jednou skupinou týchto faktorov sú aj živé organizmy, ktoré sú pôvodcom biologickej degradácie materiálov. Baktérie, huby (*lat. fungi*), lišajníky, hmyz a hlodavce predstavujú v oblasti ochrany písomného kultúrneho dedičstva vážny problém.

Ich význam a úloha v procese degradácie týchto objektov boli dlhý čas podceňované. Situácia sa v posledných desaťročiach zmenila a v súčasnosti je známe, že zo všetkých biologických činiteľov spôsobujúcich poškodenie archívnych a knižničných dokumentov, predstavujú najväčšie riziko práve mikroorganizmy [1]. Svojím fyzikálno-chemickým pôsobením na materiál spôsobujú mikroorganizmy poškodenie prakticky všetkých objektov kultúrneho dedičstva, vrátane archívnych a knižničných dokumentov. Prejavuje sa to najmä výraznými estetickými zmenami, zmenami mechanických vlastností kontaminovaných materiálov a za priaznivých podmienok môže mikrobiologická kontaminácia viesť k úplnej degradácii objektov kultúrneho dedičstva [2, 3]. Navyše zvýšené množstvo mikroorganizmov predstavuje potenciálne riziko pre zdravie ľudí, ktorí prichádzajú do styku s kontaminovanými materiálmi [4].

2. Metódy detekcie a identifikácie mikrobiologickej kontaminácie

Pre aplikáciu účinnej ochrany s cieľom zabrániť mikrobiologickej degradácii je potrebné objektívne určiť rozsah mikrobiologickej kontaminácie po kvalitatívnej resp. kvantitatívnej stránke. Je teda potrebné identifikovať prítomnú mikrofóru, resp. stanoviť jej množstvo alebo detegovať jej prítomnosť. Za týmto účelom existuje mnoho metód detekcie a identifikácie mikroorganizmov, ktoré sa uplatňujú v oblasti mikrobiológie potravín, životného prostredia, medicíny alebo priemyslu, no pre ich využitie v oblasti ochrany kultúrneho dedičstva sa realizuje len veľmi malý výskum.

Všeobecne možno metódy detekcie a identifikácie mikroorganizmov rozdeliť do šiestich skupín:

1. mikroskopické metódy,
2. kultivačné metódy,
3. imunologické metódy,
4. biochemické metódy,
5. chemické metódy,
6. molekulárne (genetické) metódy.

2.1. Mikroskopické metódy

Mikroskopické metódy sú skupinou metód, pri ktorých sa detekcia mikroorganizmov uskutočňuje ich pozorovaním pomocou svetelného alebo elektrónového mikroskopu. Tieto metódy umožňujú vizualizáciu mikroorganizmov a identifikácia mikroorganizmov sa uskutočňuje hodnotením ich mikroskopickej morfológie (tvar, prítomnosť bičíka, morfológia fruktifikačných štruktúr a pod.). Mikroskopické metódy sú veľmi rýchle, ale väčšinou s nízkou citlivosťou a špecifickosťou a pre identifikáciu vyžadujú značné skúsenosti pracovníka. Môžu sa kombinovať s niektorými biochemickými metódami a často sa využívajú pre lepšie vyhodnotenie výsledkov kultivačných metód [5, 6].

2.2. Kultivačné metódy

Princípom kultivačných metód je rozmnoženie prítomnej mikroflóry na vhodných kultivačných pôdach za vhodných podmienok do množstva, ktoré vedie k makroskopicky viditeľným prejavom. Následne sa pozoruje charakter (fenotypický prejav) vyrastených kolónií podľa rôznych kategórií – veľkosť, tvar, povrch, profil, okraje, konzistencia, farba, zápach a iné [5, 6]. Často sa pri vyhodnotení kombinujú s mikroskopickými metódami identifikácie mikroorganizmov. Tieto metódy možno použiť pre kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu mikroorganizmov. Možno pomocou nich určiť charakter prítomných mikroorganizmov aj ich počet v testovanej vzorke, zväčša určením počtu KTJ (CFU) – kolónie tvoriace jednotky (*angl.* Cell Forming Units). Kultivačné metódy sú pomerne citlivé i špecifické, aj keď je komplexná kvalitatívna kultivačná analýza veľmi náročná, pretože iba málo kultivačných pôd je úplne špecifických [6,7]. Nevýhodou týchto metód je fakt,

že sú väčšinou pomalé, pretože kultivácia môže trvať aj niekoľko dní. Okrem dlhšieho času potrebného na dosiahnutie výsledkov a faktu, že tieto metódy sú značne subjektívne, je najväčším nedostatkom kultivačných metód neschopnosť detegovať nekultivovateľné mikroorganizmy. Vo všeobecnosti sa uvádza, že použitím kultivačnej metódy je možné vykultivovať menej ako 1 % prítomných baktérií, v prípade húb je toto číslo na úrovni 70 % [2]. Ďalšie komplikácie pri konečnom vyhodnocovaní počtu KTJ môžu nastať v dôsledku bunkovej agregácie a to najmä pri použití štatistických kultivačných metód. Ďalšie nepresnosti môžu nastať v prípadoch, kedy sa kultivačné metódy realizujú na analýzu exteriérových vzoriek, ktoré sú vystavené vonkajšiemu prostrediu. Následné výsledky nemusia zodpovedať reálnemu stavu vzorky. Napriek týmto faktom sú kultivačné metódy najrozšírenejšími metódami na detekciu mikroorganizmov a v oblasti ochrany objektov kultúrneho dedičstva prakticky jedinými rutinne využívanými metódami. Je to najmä z dôvodu, že doteraz neexistuje ich adekvátne náhrada.

2.3. Imunologické metódy

Imunologické metódy sú založené na reakcii antigénu so špecifickou protilátkou. Ako antigén sa môžu uplatňovať somatické štruktúry mikroorganizmov, ale aj exogénne produkty (napr. toxíny). Reakcia je viditeľná makroskopicky (napr. aglutinácia, latexaglutinácia) alebo je detegovaná ďalšími reakciami (napr. imunofluorescencia, ELISA, Western blot). Väčšinou sú tieto metódy vysoko senzitívne, špecifické a rýchle [7]. V oblasti ochrany objektov kultúrneho dedičstva sa prakticky nevyužívajú.

2.4. Biochemické metódy

Biochemické metódy predstavujú širokú skupinu metód, pri ktorých sa biochemicky sleduje prítomnosť určitej špecifickej látky mikroorganizmov alebo schopnosť mikroorganizmov utilizovať určitú zlúčeninu. Posudzuje sa tak najčastejšie skvasovanie sacharidov, metabolizmus aminokyselín alebo produkcia špecifických enzýmov [6].

2.5. Chemické metódy

Princípom chemických metód je dôkaz chemických látok charakteristických pre detegovaný mikroorganizmus. Táto látka môže byť súčasťou stavby mikroorganizmu (napr. masné a mykolové kyseliny, ergosterol) alebo produkt ich metabolizmu (napr. močovina). Mikroorganizmy produkujú množstvo prchavých zlúčenín – najmä alkoholy, aldehydy, ketóny, aromatické zlúčeniny, amíny, terpény, chlórované uhľovodíky alebo zlúčeniny síry. Viaceré baktérie a huby produkujú pre ne charakteristické spektrum prchavých látok, ktoré môžu byť následne využité pre identifikáciu prítomnej mikroflóry [19, 20, 21]. Tieto metódy sú senzitívne, špecifické aj relatívne rýchle oproti kultivačným metódam, no ich využitie je obmedzené najmä kvôli prístrojovým nárokom. Ide najčastejšie o potrebu GC-MS.

2.6. Molekulárne (genetické) metódy

Molekulárne (genetické) metódy zahrňujú množstvo metód pre identifikáciu mikroorganizmov a charakterizáciu ich biologických vlastností a to zväčša na základe analýzy prítomných nukleových kyselín. Do tejto skupiny metód patrí plazmidová analýza; metóda sledovanie obsahu G+C; sekvenovanie nukleotidov DNA a RNA; separačné techniky (napr. PFGE, DGGE); metódy založené na hybridizácii nukleových kyselín (napr. FISH) a amplifikačné techniky (napr. PCR) [22, 23, 24, 25]. Tieto metódy sa štandardne používajú v molekulárnej biológii, genetike, mikrobiológii, fyziológii, medicíne ako aj v mnohých iných oblastiach biologického výskumu, no ich využitie v oblasti sledovania mikrobiologickej kontaminácie objektov kultúrneho dedičstva je stále len zriedkavé. Je to zapríčinené najmä tým, že v súčasnosti sú náklady spojené s využitím molekulárnych techník stále vysoké v porovnaní s celkovými nákladmi, ktoré sú zvyčajne k dispozícii pre účely konzervovania a reštaurovania.

V posledných rokoch vzrastá záujem o ochranu kultúrneho dedičstva a tým v tejto oblasti vzniká veľká potreba nájsť vhodnú techniku pre sledovanie mikrobiologickej kontaminácie, ktorá bude dostatočne rýchla, efektívna, jednoduchá, nedeštruktívna a bude možné ju využiť priamo v prostredí archívov, knižníc či depozitárov múzeí. Využívanie takýchto metód v rutinnej praxi v oblasti ochrany kultúrneho dedičstva vo všeobecnosti nie je známe. Existujú štúdie o využití ATP luminimetrie v oblasti ochrany umeleckých diel, ďalšie štúdie sa zaoberajú potenciálom využitia tzv. e-nose technológie [9, 21]. Na štúdium mikroorganizmov v tejto oblasti bola aplikovaná aj molekulárna technika využívajúca hybridizáciu nukleových kyselín – technika FISH (*angl.* fluorescence *in situ* hybridisation) [21]. Dochádza aj k adaptácii metód pôvodne vyvinutých pre inú oblasť, na ich využitie v oblasti sledovania mikrobiologickej kontaminácie zbierkových predmetov. V oblasti presnej identifikácie mikrobiologickej kontaminácie sa uplatňujú molekulárne metódy (najmä technika polymerázovej reťazovej reakcie – PCR) [22, 23, 24]. Pri identifikácii mikroorganizmov v oblasti ochrany objektov kultúrneho dedičstva sa začína uplatňovať aj chemická metóda hmotnostnej spektrometrie MALDI-TOF (*angl.* matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight). Avšak v súčasnosti sa v oblasti ochrany objektov kultúrneho dedičstva rutinne využívajú len klasické kultivačné metódy v kombinácii s mikroskopickými alebo jednoduchými biochemickými metódami.

Tento fakt potvrdzuje aj prieskum, ktorý sa vykonal v roku 2014 kontaktovaním viacerých odborníkov pracujúcich v oblasti ochrany písomného kultúrneho dedičstva z 8 krajín Európy (Belgicko, Švajčiarsko, Fínsko, Švédsko, Španielsko, Veľká Británia, Česká republika a Slovinsko). Položili sa im viaceré otázky vrátane tej, aké metódy pre detekciu mikroorganizmov využívajú vo svojej praxi. Z výsledkov vyplýva, že jediné využívané testovacie metódy sú kultivácie vzoriek na živných médiách selektívne pre huby a pre baktérie bez identifikácie ich konkrétnych druhov [27].

Od roku 2014 sa vo vzájomnej spolupráci medzi Slovenskou národnou knižnicou a Fakultou chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej

technickej univerzity v Bratislave vykonáva výskum v oblasti rýchlych metód detekcie mikrobiologickej kontaminácie. Snahou je zaviesť do praxe metódu, ktorá bude predstavovať rýchlejší spôsob detekcie mikrobiologickej, resp. výhradne fungálnej biomasy oproti zdĺhavým klasickým metódam kultivácie.

3. Fluorimetrická metóda sledovania prítomnosti špecifického enzýmu *N*-acetyl-beta-*D*-hexozaminidázy

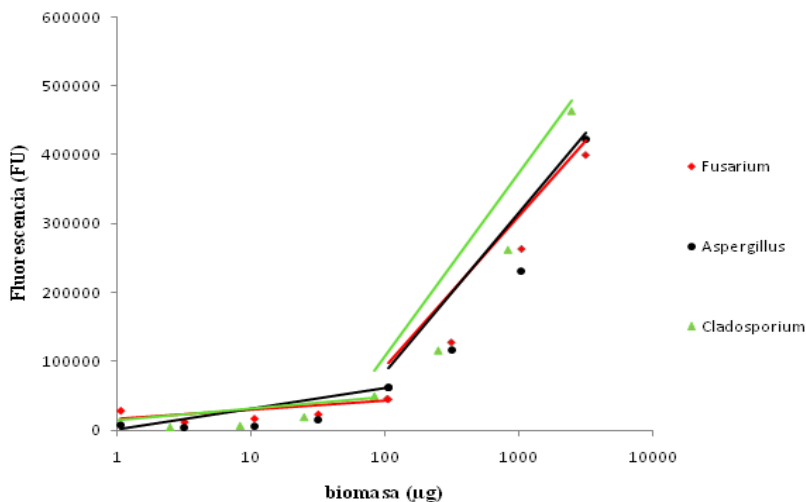
Chitín je vo svojej podstate biopolymér *N*-acetyl-beta-*D*-glukózamín (NAG), ktorý sa nachádza v bunkových stenách húb, ale aj v organizme mnohých bezstavovcov – hlavne hmyzu a niektorých morských živočíchov. Tento polymér musia huby pri svojom raste nepretržite štiepiť enzýmom *N*-acetyl-beta-*D*-glukózaminidázou (EC 3.2.1.52) (NAGáza, *N*-acetyl-beta-*D*-hexozaminidáza; staršie EC číslovanie 3.2.1.30) a následne pretvárať [15, 16]. Tento enzým je jedným z trojice chitináz (*N*-acetyl-beta-*D*-glukózaminidáza, chitobiozidáza a endochitináza), ktoré degradujú chitín. NAGáza je extracelulárny enzým, ktorý sa v prípade húb podieľa na raste hýf a ich vetvení, na tvorbe priehradok (septum) a na klíčení. Úloha tohto enzýmu spočíva v katalyzovaní reakcie hydrolyzy molekuly *N*-acetyl-beta-*D*-glukózamínu z terminálneho neredukujúceho konca chitooligosacharidov.

Metóda založená na sledovaní *N*-acetyl-beta-*D*-glukózaminidázy je tak špecifická metóda detekcie fungálnej kontaminácie, ktorá bola pôvodne vyvinutá pre analýzu fungálnej biomasy v pôdach. Princíp sledovania prítomnosti *N*-acetyl-beta-*D*-glukózaminidázy je vo väčšine prípadov založený na stanovení aglykónu, uvoľneného po reakcii daného enzýmu so špecifickým substrátom. 4-metylbelliferol (MUF) naviazaný na *N*-acetyl-beta-*D*-glukózamín (NAG), tvorí fluorescenčne aktívnu látku 4-metylbelliferol-*N*-acetyl-beta-*D*-glukózamín (MUF-NAG), ktorá môže byť využitá ako substrát pre detekciu NAGázovej aktivity húb. Molekuly MUF odštiepené z MUF-NAG fungálnou NAGázou produkujú detekovateľné množstvo fluorescence pri excitačnej vlnovej dĺžke 377 nm a emisnej 446 nm [15].

Samotná analýza od odberu vzorky po vyhodnotenie trvá menej ako 60 min., vyžaduje relatívne základné laboratórne zručnosti a zariadenie. Výsledky NAGázovej aktivity sú výrazne v korelácii s inými fungálnymi detekčnými metódami (stanovenie obsahu fosfolipidov, ergosterolu a pod.). Citlivosť metódy detegovať fungálnu kontamináciu na papieri je rovnaká alebo prevyšuje úroveň dosiahnuteľnú ATP luminometriou alebo meraním obsahu ergosterolu [17].

Pre zvýšenie reprodukovateľnosti metódy sa sledovala intenzita fluorescence v závislosti od rodov: *Aspergillus niger*, *Fusarium nivale* a *Cladosporium herbarum* a ich typu biomasy – vegetatívneho mycélia a dormantných konídií. Na základe kalibračných kriviek sa odčítal "dvojfázový" lineárny priebeh, pomocou ktorého sa určil detekčný limit 100 µg biomasy pre fázy s vyššou citlivosťou, čo predstavuje v prípade *A. niger* – $1 \cdot 10^7$, *C. herbarum* – $1 \cdot 10^4$ a *F. Nivale* – $1 \cdot 10^4$ konídií. Krivky pre rôzne rody vláknitých húb prejavujú približne totožný priebeh, a teda *N*-acetyl-beta-*D*-hexozaminidáza je v nich zastúpená pomerne rovnako (Obr. 1).

Medzirodové rozdiely vláknitých húb sa zistili iba v prípade dormantných foriem konídií. Sledovala sa aj citlivosť metódy na mŕtve bunky, no výsledky zatiaľ nie sú jasné, a preto v tejto oblasti prebieha ešte ďalší výskum [26].

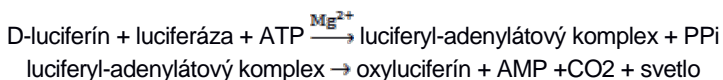


Obr. 1: Kalibračná krivka vyjadrujúca vzťah medzi množstvom sušiny mycélia

4. Metóda ATP bioluminiscencie

Adenozín trifosfát (ATP) je jednou z makroergických zlúčenín. Vyskytuje sa vo všetkých živých organizmoch, kde má ústrednú úlohu v energetickom režime bunky. Hydrolyzu fosfátových skupín zo štruktúry molekuly ATP sprevádza uvoľnenie energie, a tým ATP slúži ako energetická zásoba pre väčšinu metabolických reakcií vyžadujúcich energiu. Po smrti bunky už nedochádza k ďalšej tvorbe molekúl ATP a prítomné ATP sa rýchlo štiepi účinkom prítomných ATPáz [9]. Z týchto faktov vyplýva, že prítomnosť ATP je vhodným nešpecifickým indikátorom životaschopnosti mikroorganizmov a tým aj prítomnosti mikrobiologickej kontaminácie [10].

ATP je možné stanoviť prostredníctvom bioluminiscenčnej reakcie, pri ktorej dochádza k oxidácii luciferínu za prítomnosti enzýmu luciferázy. Mechanizmus bioluminiscencie je viacstupňový proces, ktorý pozostáva z dvoch hlavných krokov. V prvom kroku dochádza účinkom luciferázy na D-luciferín za prítomnosti ATP a horečnatých katiónov Mg^{2+} k tvorbe luciferyl-adenylátového komplexu. Ten sa v následnom kroku za prítomnosti kyslíka oxiduje na oxyluciferín [11]. Emisia fotónov je dôsledok náhleho poklesu energie molekuly oxyluciferínu, ktorý prechádza z excitovaného stavu na stabilnejší stav s nižšou energiou. Rozdiel energii sa vyžiarí vo forme svetla s vlnovou dĺžkou 550 - 570 nm (max. pri 562 nm) a kvantovým výťažkom okolo 90 % [12].



Priebeh reakcie je veľmi rýchly (niekoľko sekúnd) a navyše je intenzita emitovaného svetla, vyjadrovaná v jednotkách RLU (relative light unit), priamo závislá od množstva ATP v testovanej vzorke, a tým od množstva biologickej kontaminácie vo vyšetrovanej vzorke [13].

Najdôležitejším krokom pre úspešnú detekciu biologickej kontaminácie metódou ATP bioluminiscencie je extrakcia molekúl ATP z buniek. Tento krok je kritický a zásadne vplýva na spoľahlivosť metódy. Je známych vyše 40 rôznych metód extrakcie, ktoré sa líšia v podmienkach i extrakčných činidlách (TAE, NaHCO₃, ARb, DMSO, TCA, etanol a i.). Väčšina z nich bola vyvinutá pre baktérie a kvasinky, no niektoré sú vhodné aj pre vlákňité huby [8, 9, 14].

Samotné meranie intenzity bioluminiscencie prebieha pomocou luminometra. V súčasnosti je dostupný značný sortiment prístrojov a ATP bioluminiscenčných kitov pre uskutočnenie tejto metódy. V posledných rokoch sa na trhu objavili aj luminometre vo forme ručných prístrojov, ktoré nedosahujú citlivosť stolových luminometrov, no ich veľká výhoda je ľahká manipulácia, jednoduché a rýchle uskutočnenie samotnej analýzy. Relatívne nedávny pokrok v oblasti detekcie svetla na analytické účely viedol k vzniku tzv. low-light technológie. Zariadenia využívajúce túto technológiu sú založené na snímaní svetla vysoko citlivými kamerami s vysokým rozlíšením. Tieto zobrazovacie zariadenia, tiež známe aj ako luminografy, umožňujú okrem merania intenzity svetla na úrovni jedného fotónu aj vyhodnotenie plošnej distribúcie sledovaného povrchu [10].

Z podstaty tejto metódy vyplýva, že množstvo ATP poskytuje len relatívne hrubú informáciu o biologickej kontaminácii [1]. V niektorých prípadoch môžu byť výsledky zavádzajúce, a teda z nich môžu plynúť nesprávne závery, pretože táto metóda poskytuje informáciu o množstve živých buniek prítomných vo vyšetrovanej vzorke, no nehovorí nič o nebezpečnosti týchto buniek [16]. Môže sa stať, že danou metódou sa stanoví vysoký počet prítomných živých buniek, no v skutočnosti nebudú predstavovať pre daný materiál reálne riziko.

Metóda ATP bioluminiscencie má v súčasnej dobe relatívne široké uplatnenie vo viacerých oblastiach. Využíva sa pri monitorovaní čistoty vzduchu, vody, povrchov a kvalite produktov najmä v potravinárskom, farmaceutickom a kozmetickom priemysle. Obsah ATP môže byť využitý ako parameter mikrobiálnej biomasy na stanovenie rastovej krivky v bakteriálnych kultúrach, pre kontrolu účinnosti čistenia prostredia napríklad vo farmaceutickom a potravinárskom priemysle, na stanovenie citlivosti mikroorganizmu voči antibiotikám, na stanovenie účinnosti biocídnych látok, na stanovenie toxicity vzoriek a za určitých podmienok ako parameter mikrobiálnej biomasy v prirodzených vzorkách – voda alebo pôda [13]. Existuje veľký potenciál pre využitie metódy ATP bioluminiscencie aj v oblasti konzervačnej vedy, no zatiaľ zostáva toto využitie viazané len na prostredie laboratórií. Pre rutinné zavedenie metódy ATP bioluminiscencie do praxe je potrebné ešte ďalší výskum.

5. MALDI-TOF

Metóda MALDI-TOF MS (*angl.* matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry) slúži na identifikáciu proteínov prostredníctvom určenia ich hmotnosti, hmotnosti ich jednotlivých peptidov a ich fragmentov. Získané hmotnostné spektrá sa následne porovnávajú so svetovými databázami hmotnostných spektier proteínov a výsledkom je jednoznačná identifikácia analyzovaného proteínu. Hmotnostná spektrometria MALDI-TOF je pomerne rýchla, dobre reprodukovateľná metóda a pre analýzu je postačujúce minimálne množstvo vzorky. Vyžaduje relatívne vysoké vstupné investičné náklady, ale ďalšie náklady, spojené s prevádzkou a používaním tejto metódy, sú relatívne nízke. Preto sa v súčasnosti stále rozširuje do viacerých klinických laboratórií a v spojení s vhodnou databázou si nachádza uplatnenie aj pri identifikácii mikroorganizmov v prostredí archívov a knižníc.

6. Záver

Táto práca sa venovala problematike metód detekcie a identifikácie mikrobiologickej kontaminácie, ktorá zo všetkých biologických činiteľov predstavuje pre objekty kultúrneho dedičstva najväčšie riziko. Neustále preto vzrastá potreba využívania vhodných metód detekcie a identifikácie mikrobiologickej kontaminácie, ktoré budú časovo, materiálovo a inštrumentálne nenáročné, a zároveň budú dostatočne spoľahlivé a presné. Bližšie sa v tejto práci predstavili tri rýchle metódy, ktoré majú značný potenciál pre rutinné využitie v oblasti ochrany objektov kultúrneho dedičstva – fluorimetrická metóda sledovania špecifického enzýmu *N*-acetyl-beta-*D*-hexóزامinidázy; metóda ATP bioluminescencie a metóda hmotnostnej spektrometrie MALDI-TOF.

7. Literatúra

1. Sterflinger, K. a Piňar, G. 2013. Microbial deterioration of cultural heritage and works of art – tilting at windmills? *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2013, 97.
2. Sterflinger, K. 2010. Fungi: Their role in deterioration of cultural heritage. *Fungal biology reviews*. 2010, 24, s. 47 – 55.
3. Sterflinger, K., Krumbein, W.E. a Rullkotter, J. 1999. Patination of marble sandstone and granite by microbial communities. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*. 1999, 150, s. 299 – 311.
4. Lisalová, M. a Macharíková, M. 2005. Riziko pôsobenia mikroskopických húb v archívoch a knižniciach na zdravie človeka. *KNIŽNICA*. 2005, roč. 6, č. 3, s. 19 – 22.
5. Hudcová, Daniela a Šimkovič, Martin. 2011. *Mikrobiológia*. Bratislava : STU, 2011. ISBN 9788022736008.
6. Perďochová, L. 2005. Detekcia kontaminácie. *KNIŽNICA*. 2005, roč. 6, č. 3.
7. Votava, M. 2001. *Lékařská mikrobiologie obecná*. Podolí : Neptun, 2001. ISBN 80-902896-2-2.
8. Rakotonirainy, M.S. a Arnold, S. 2008. Development of a new procedure based on the energy charge measurement using ATP bioluminescence assay for the detection of living mould from graphic documents. *Luminescence*. 2008, 23, s. 182 – 186.
9. Rakotonirainy, M.S., Héraud, C. a Lavédrine, B. 2003. Detection of viable fungal

- spores contaminant on documents and rapid control of the effectiveness of an ethylene oxide disinfection using ATP assay. *Luminescence*. 2003, 18, s. 113 – 121.
10. Ranalli, G., a iní. 2003. Rapid biodeteriogen and biocide diagnosis on artwork: a bioluminescent low-light imaging technique. *Annals of Microbiology*. 2003, 53.
 11. DeLuca, M. a McElroy, W. D. 1974. Kinetics of the firefly luciferase catalyzed reactions. *Biochemistry*. 1974, 13, s. 921 – 925.
 12. Seliger, H. H. 1989. Some reflections on McElroy and bioluminescence. *Journal of Bioluminescence and Chemiluminescence*. 1989, 4(1), s. 26 – 28.
 13. Prokšová, M., Horváthová, G. a Tóthová, L. 2012. ATP – indikátor mikrobiálneho znečistenia vody. *Hydrochémia*. 2012.
 14. Selan, L., a iní. 1992. Reliability of a bioluminescence ATP assay for detection of bacteria. *Journal of Clinical Microbiology*. 1992, 30, s. 1739 – 1742.
 15. Konkol, N., McNamara, Ch.J. a Mitchell, R. 2010. Fluorometric detection and estimation of fungal biomass on cultural heritage materials. *Journal of Microbiological Methods*. 2010, 80, s. 178 – 182.
 16. Konkol, N.R., a iní. 2012. Early detection of fungal biomass on library materials. *Journal of Cultural Heritage*. 2012, 13, s. 115 – 119.
 17. Miller, M., a iní. 1998. The use of fluorogenic substrates to measure fungal presence and activity in soil. *Applied Environmental Microbiology*. 1998, 64, s. 613 – 617.
 18. Reeslev, M., Miller, M. a Nielson, K.F. 2003. Quantifying mold biomass on gypsum board: comparison of ergosterol and Beta-N-acetylhexosaminidase as mold biomass parameters. *Applied Environmental Microbiology*. 2003, 69, s. 3996-3998.
 19. Magan, M. a Evans, P. 2000. Volatiles as an indicator of fungal activity and differentiation between species, and the potential use of electronic nose technology for early detection of grain spoilage. *Journal of Stored Products Research*. 2000, 36, s. 319 – 340.
 20. Tothill, I.E. a Magan, N. 2003. Rapid detection methods for microbial contaminants. *Rapid and on-line instrumentation for food quality assurance*. 2003, s. 136 – 160.
 21. Canhoto, O., a iní. 2004. Application of electronic nose technology for the detection of fungal contamination in library paper. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2004, 54, s. 303 – 309.
 22. Rolleke, S., a iní. 1996. Identification of Bacteria in a Biodegraded Wall Painting by Denaturing Gradient Gel Electrophoresis of PCR-Amplified Gene Fragments Coding for 16S rRNA. *Applied and Environmental Microbiology*. 1996, 62.
 23. Michaelsena, A., a iní. 2006. Application of molecular techniques for identification of fungal communities colonising paper material. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2006, 58, s. 133 – 141.
 24. Kraková, L., a iní. 2010. Analýza pergamenu: štúdium kontaminujúcich mikroorganizmov a molekulárna identifikácia jeho pôvodu. *Knižnica*. 2010, 11(2-3), s. 76 – 83.
 25. Urzi, C., a iní. 2003. Fluorescent in situ hybridization (FISH) to study biodeterioration. *Molecular Biology and Cultural Heritage*. 2003, s. 55 – 60.
 26. Šipošová, N. 2015. Testovanie biologickej kontaminácie objektov kultúrneho dedičstva: *Bakalárska práca*. Bratislava: FCHPT, 2015, p. 50.
 27. Híreš, O. 2014. Metódy identifikácie biologickej kontaminácie knižničných dokumentov: *Diplomová práca*. Bratislava: FCHPT, 2014, p. 103.

Biologické poškodenie drevených stropov v kaštieli v Rusovciach

Ladislav Reinprecht*, Vladimír Kohút**, Ján Bahna***

* Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, Masarykova 24,
960 53 Zvolen, reinprecht@tuzvo.sk

** PRODIS plus s.r.o., Račianska 71, 831 02 Bratislava, kohut@prodis.sk

*** Hroboňova 6A, 811 04 Bratislava, 0905-474823, jan@bahna.sk

Abstrakt: *Terénny in situ prieskum drevených stropov v kultúrnej pamiatke kaštieľ v Rusovciach sa vykonal v roku 2012. Predbežný vizuálny prieskum sa zrealizoval pre všetky sprístupnené drevené trámy. Vo viacerých trámoch sa identifikovali biologické poškodenia rôzneho stupňa (1 až 4) – hniloby od drevokazných húb *Serpula lacrymans* a *Poria vaillantii*, resp. zriedkavejšie aj požerky od drevokazného hmyzu *Hylotrupes bajulus* a *Anobiidae*. Následne sa vo vytypovaných poškodených trámoch vykonali ich detailnejšie analýzy odporovo-vítacím prístrojom *Resistograph IML-F400*. Nakoniec, vychádzajúc z defektoskopie drevených stropov iz poznania príčin ich biologického poškodenia (defekty v žľaboch i v streche vedúce k vlhnutiu múrov), boli navrhnuté sanačné opatrenia, t. j. odporúčania na výmenu a opravu konkrétnych trámov alebo celých stropov, vychádzajúc aj z ich statického posúdenia.*

Kľúčové slová: *drevené trámy, historické stropy, defektoskopia, poškodenie, sanácia*

Abstract: *In-situ exploration of wooden ceilings in the castle in Rusovce, which is a cultural monument, was conducted in 2012. Preliminary visual survey was made for all available wooden beams. In number of beams were identified biological damages of different levels (from 1 to 4) – brown rot caused by wood decay fungi *Serpula lacrymans* and *Poria vaillantii*, respectively; - and less frequently insect galleries of woodworms *Hylotrupes bajulus* and *Anobiidae*. Subsequently, selected damaged beams were undergone to more detaile analysis using resistance drilling apparatus *Resistograph IML-F400*. Finally, coming out from the defectoscopy of wooden ceilings and from the knowledge of causes of their biological damage (defects on the roof gutters leading to rising the damp of walls) were proposed remedial measures, i.e., recommendations for replacement and repair of more damaged beams and ceiling throughout, coming out also from their static assessment.*

Keywords: *wooden beams, historical ceilings, defectoscopy, damage, restoration*

1. Úvod

Životnosť drevených konštrukcií závisí od viacerých faktorov. K najdôležitejším patrí: (1) výber druhu dreva a jeho ošetrovanie (uprednostniť treba druhy s vysokou prirodzenou trvanlivosťou, resp. vhodné je aplikovať aj zdravotne a ekologicky neškodné chemické ochranné prostriedky), (2) dizajn s cieľom vylúčiť pôsobenie atmosférických činiteľov, najmä vody a UV žiarenia, (3) správna a pravidelná údržba.

Viaceré významné pamiatkovo chránené objekty z dreva, vystavené v exteriéri ale aj v interiéri, boli v priebehu času napadnuté hnilobou od drevokazných húb a požerkami od drevokazného hmyzu. K biologicky poškodeným objektom patrí aj kaštieľ v Rusovciach, v ktorom sú hnilobou a zriedkavejšie aj požerkami poškodené viaceré drevené prvky v krove a v stropoch, ako aj viaceré drevené dvere a okná.

Základom akejkolvek analýzy drevených prvkov v stavebných konštrukciách je ich zmyslový, najmä vizuálny prieskum [1]. Ten je pomerne lacný, keďže nevyžaduje špeciálne technické vybavenia. Realizuje sa iba s pomocou jednoduchých pomôcok – lupy, kladivka, skalpela, fotoaparátu, atď.

Pri detailnejších in situ prieskumoch konštrukčného dreva v miestach podozrenia na výskyt biologických poškodení sa používajú špeciálne prístroje. V historicky cenných objektoch sa odporúča použiť iba nedeštruktívne (NDT) a semideštruktívne (SDT) prístroje, ako je ultrazvuk, termovízia, mikroskopia, videoskopia, mikro-odporové vŕtanie, a pod. [2].

Cieľom defektoskopických analýz drevených stropov v kaštieli v Rusovciach [3], prezentovaných stručne aj v tomto príspevku, bolo preskúmať ich skutkový stav a na ich základe navrhnúť sanačné opatrenia [3, 5].

2. Prieskum drevených stropov v kaštieli v Rusovciach

Kaštieľ v Rusovciach je národná kultúrna pamiatka. Za svoj súčasný neogotický výzor vďaka prestavbe, ktorú na rodovom sídle Zichyovcov uskutočnil gróf Emanuel Zichy-Ferraris v polovici 19. storočia. Po druhej svetovej vojne opustený kaštieľ chátral až do roku 1950, kedy prešiel do majetku Slovenského ľudového umeleckého kolektívu (SĽUK). V rokoch 1982 až 1989 prebehli práce spojené s generálnou opravou kaštieľa. Tie potom pokračovali až po roku 1991, kedy kaštieľ prevzala Slovenská národná galéria (SNG). Už v tomto období sa v rámci rekonštrukčných prác zistili hnilobné napadnutia drevených trámov povalového stropu pod rytierskou sálou. Hnilé časti poškodených trámov sa odfrézovali a na ich miesto sa vlepilo nové zdravé drevo. Spriahnutie pôvodného a pridaného prierezu trámov metódou protézovania sa zabezpečilo okrem lepidla aj pomocou oceľových spriahovacích vrutov.

SNG vlastnila kaštieľ len 3 roky. V roku 1995, po jednoročnom vlastníctve Národnou bankou Slovenska, prevzala kaštieľ Správa zariadení Úradu vlády SR, v roku 2011 transformovaná na Úrad Vlády SR, ktorý ho má v správe dodnes. Pre nové funkčno-prevádzkové využitie objektu pre štátnu reprezentáciu (ubytovanie a stravovanie štátnych návštev, rokovania, recepcie, atď.) bol v rokoch 1995-96 na základe výsledku verejnej architektonickej súťaže

spracovaný v ateliéri profesora Jána Bahnu nový projekt stavby, podľa ktorého sa pokračovalo v prácach do ich prerušenia v r. 2000.

V septembri 2011 bol Krajským pamiatkovým úradom (KPÚ) Bratislava vykonaný opakovaný štátny dohľad k zhodnoteniu stavu a užívaniu národnej kultúrnej pamiatky. Ten klasifikoval súčasný stav kaštieľa z pamiatkového hľadiska ako narušený až dezolátny, resp. z hľadiska stavebnotechnického ako „havarijný“! Na základe objednávky Úradu Vlády bol vypracovaný statický posudok [4], ktorý konštatoval, že existujúce drevené povalové stropy je možné zaradiť do štyroch kategórií:

1. Plocha stropov, kde drevené trámy v uložení na obvodové nosné steny skolabovali – došlo k ich zrúteniu v dôsledku totálnej degradácie drevnej hmoty ich záhlaví.
2. Plocha stropov v havarijnom stave, kde drevené trámy v uložení na obvodové nosné steny sú významne napadnuté drevokaznou hubou – došlo k podstatnému zníženiu účinného statického prierezu a bezprostredne hrozí ich kolaps.
3. Plocha stropov, kde sú drevené trámy povrchovo napadnuté drevokaznou hubou, resp. hmyzom.
4. Ostatná plocha povalových stropov, kde drevo trámov nejaví žiadne známky napadnutia biologickými škodcami.

Teda pred zahájením prieskumu drevených stropov v kaštieli Rusovce roku 2012 boli niektoré z nich už zrútené, pričom niektoré hnilé trámy boli vynesené pred hlavný vchod kaštieľa (Obr. 1).



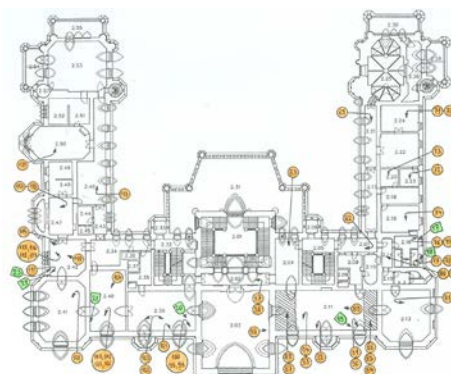
Obr. 1: Kaštieľ v Rusovciach (a) a hnilobou i požerkami poškodené trámy vynesené pred kaštieľ (b).

Prieskum drevených trámov sa vykonal pre stropy na všetkých troch podlažiach objektu (Obr. 2). Ich vlhkosť bola od 8 do 13 %, no v miestach zatečenia zrážkami a zvlhnutia od múrov aj viac v oblasti 20 až 25 %, resp. veľmi ojedinеле aj nad 60 %.

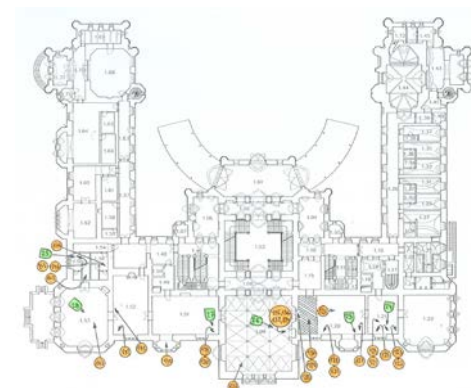
3. NP



2. NP



1. NP



Obr. 2: Pôdorysy stropov (drevených i keramických) v kaštieli v Rusovciach nad 1. až 3. NP, spolu s miestami [3]: fotografií (vyše 100 v žltom krúžku), odporovítacích meraní Resistograph IML-F400 (29 v zelenom rámečku).

2.1. Skutkový stav drevených stropov nad 3. NP

Drevené trámy viacerých povalových (resp. i trámových) stropov nad 3. NP boli lokálne zatečené zrážkovou vodou a v záhlaviach premočené vodou z vlhkých múrov.

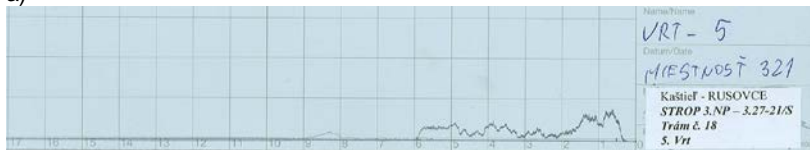
Niektoré drevené stropy sa lokálne prepadli v dôsledku prelomenia vyhnitých trámov. V prvej etape realizácie statického zabezpečenia stropov, t. j. ešte pred ich dendrologickým prieskumom, sa ich havarijný stav riešil podoprením drevených trámov oceľovými stojkami systému DOKA [4].

V rámci prieskumu stropov, vykonaného v roku 2012 [3], sa vo viacerých drevených trámoch zistila aktuálna hniloba od celulózovorných drevokazných húb drevomorka domáca (*Serpula lacrymans*) a pórnatka Vailantová (*Antrodia vaillantii*). Hniloba dreva jednotlivých trámov bola rôzneho stupňa a rozsahu, na čo poukázali vizuálne (Obr. 3) i odporovo-vŕtacie analýzy (Obr. 4).

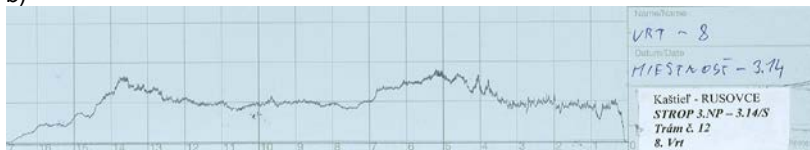


Obr. 3: Ukážky: (a) Strop nad miestnosťou 3.21 – hnilý trám č. 18 s plodnicami huby *Antrodia vaillantii* a vrt č. 5 Resistographom, viď aj obr. 4a; (b) Strop nad miestnosťou 3.10 – hnilé trámy č. 45-47 s plodnicami huby *Serpula lacrymans*.

a)



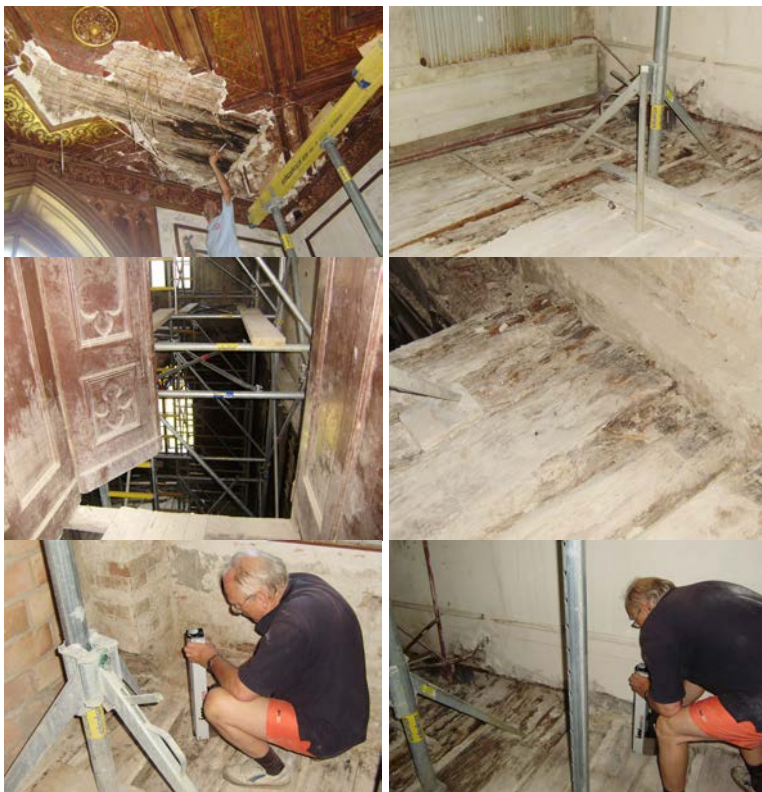
b)



Obr. 4: Záznamy z odporovo-vŕtacieho prístroja Resistograph IML-F400 v smere od spodnej (S) strany trámov: (a) Trám č. 18 nad miestnosťou 3.21 s výraznou vnútornou hnilobou; (b) Trám č. 12 nad miestnosťou 3.14 je pomerne zdravý.

2.2. Skutkový stav drevených stropov nad 2. NP

Stav drevených trámov v stropoch nad 2. NP bol podobný ako trámov v stropoch nad 3. NP. Vo viacerých z nich pôsobila aktívna hniloba od húb *Serpula lacrymans* a *Antrodia vaillantii*, a to najmä v ich záhľaviach, pričom niektoré hnilé trámy boli zo stropov už vypadnuté (Obr. 5).



Obr. 5: Ukážky: (a, b) Strop nad miestnosťou 2.40 – hnilé trámy č. 1-7 skúmané od spodku i zvrchu; (c, d) Strop nad miestnosťou 2.11 – pri vstupe od miestnosti 2.04 silne vyhnité trámy zo stropu už vypadli, pričom susediace trámy boli v záhľaviach výrazne hnilé; (e, f) Stropy nad miestnosťami 2.16 a 2.40 – vrty Resistographom do trámu navonok hnilého a do trámu v blízkosti navonok hnilých trámov.

2.3. Skutkový stav drevených stropov nad 1. NP

Stav drevených trámov v stropoch nad 1. NP, kde tiež pôsobila aktívna hniloba od húb *Serpula lacrymans* a *Antrodia vaillantii*, bol lokálne kritický, pričom niektoré hnilé trámy boli zo stropov už vypadnuté alebo sa uvoľnili z múrov (Obr. 6).



Obr. 6: Ukážky: (a, b, c) Strop nad miestnosťou 1.20 – zjavne hnilé záhlavia trámov č. 1 – 6 s vrtnom do trámu č. 7, pričom hnilé boli aj záhlavia trámov č. 28-32 pri prepadnutej časti stropu, na ktorých od spodku vyrastali plodnice huby *Antrodia vaillantii*; (d) Mokrý múr pri strope nad miestnosťou 1.09 – plodnice huby *Serpula lacrymans* pod pätkami trámov č. 19-24; (e, f) Strop nad miestnosťou 1.21 – hnilé a z múru uvoľnené trámy č. 1 – 6, v ktorých aktívne pôsobila huba *Antrodia vaillantii*.

2.4. Zhrnutie výsledkov prieskumu drevených stropov

V roku 2012 pri prieskume drevených stropov v kaštieli v Rusovciach sa vo viacerých trámoch zistili aktuálne hniloby od dvoch veľmi nebezpečných celulózožravých drevokazných húb: drevomorka domáca (*Serpula lacrymans*) a pórnatka Vaillantová (*Antrodia vaillantii*) [3]. Tieto huby spôsobujú hnedú kockovitú hnilobu dreva, s čím je spojený výrazný pokles pevnosti dreva.

Obidve drevokazné huby boli nájdené nielen v stropoch, ale aj v niektorých prvkoch krovu, v niektorých zárubniach dverí, resp. aj v niektorých v objekte skladovaných krídlach dverí a drevených obkladoch [3].

Identifikované drevokazné huby boli v čase prieskumu vo viacerých miestach objektu aktívne, resp. v miestach terajšej vlhkosti dreva pod hranicou

18 až 20 % zrejme iba prechodne pozastavili svoju degradačnú aktivitu. Výskyt čerstvých plodníc húb a povrazcovitých mycélií typu rizomorf sa zistil v týchto drevených stropoch:

- 3. NP → nad miestnosťami č.: 3.10, 3.14, 3.19, 3.21-3.27, 3.30, 3.34, 3.44
- 2. NP → nad miestnosťami č.: 2.11, 2.38, 2.40, 2.42
- 1. NP → nad miestnosťami č.: 1.09, 1.20, 1.21

Aktuálna hniloba od huby *A. vaillantii* bola identifikovaná predovšetkým na spodnej strane viacerých drevených trámov skúmaných stropov. Jej plodnice sa vyskytovali pomerne častejšie ako plodnice huby *S. lacrymans*, čo však neznamená, že huba drevomorka domáca bola v objekte menej aktívna.

Jednoznačnou príčinou lokálnej havárie niektorých povalových stropov bola totálna degradácia dreva a výrazné zníženie pevnostných charakteristík drevenej hmoty, nachádzajúcej sa v miestach uloženia stropných trámov na obvodovú stenu. Po prerušení stavebných prác v roku 2000 a zanedbanej údržbe došlo k upchatiu dažďových zvodov, v dôsledku čoho dažďová voda pretiekla cez zaatikové strešné žľaby a stekala po fasádach objektu – dlhodobo prenikala cez murivo až k uloženiu (záhlaviam) drevených trámov povalových stropov. Tam sa vytvorili ideálne podmienky pre aktivitu drevokazných húb, ktorej výsledkom bol hnilobný rozpad dreva spojený s ustrihnutím záhlaví nosných trámov [3, 5].

3. Návrhy na sanáciu povalových stropov v kaštieli v Rusovciach

Vplyv zatekania zrážkovej vody do objektu v kaštieli v Rusovciach bol od prerušenia rekonštrukčných prác v roku 2000 trvalo znásobovaný nedostatočným vetraním priestorov objektu, a to ešte výraznejšie pri ich súbežnom temperovaní. Nebezpečenstvo rozvoja aktivity drevokazných húb v drevených stropoch s už ukončenými štukatérskymi detailmi bolo ďalej znásobené tým, že v polohách styku drevených stropov so zatečenými stenami sa stropy zo spodnej strany „zabalili“ do PVAc fólie. Tým sa v nich vytvorili vhodné vlhkosné i teplotné podmienky pre drevokazné huby [2].

V prípade stropov klasifikovaných ako havarijný stav bolo ešte pred vlastným prieskumom v roku 2012 v prvom rade nutné bezodkladne zabrániť ich zrúteniu. Riešilo sa to dočasným podoprením týchto stropov vo vzdialenosti cca 1,0 od uloženia na nosné steny. V dôsledku prítomnosti aktívnej drevokaznej huby v objekte sa odporučilo pre dočasné podoprenie použiť niektorý z kovových lešenárskych, prípadne debniacich systémov. Dodávateľ použil systém DOKA. V prípade ostatných drevených povalových stropov sa odporúčalo doplniť výsledky vizuálneho prieskumu o sondážny prieskum odstránením podlahových vrstiev v páse širokom cca 1 m od uloženia drevených trámov na obvodové steny a vykonať podrobné dendrologické posúdenie [3], ktoré bolo podkladom pre projektovú prípravu 2. etapy zabezpečovacích prác [5].

V rámci sanačných návrhov bola pre drevené stropy, ale aj iné časti kaštieľa s výskytom aktívnej hniloby, navrhnutá dôkladná sterilizácia dreva i okolitých

múrov a následne ich chemická ochrana vhodným biocídnym prostriedkom. Konkrétne sa odporučil tento postup sanačných prác [3]:

1. dôkladne vyčistiť priestory stropov, ale aj krovu, zárubní dverí, vnútorných obkladov i omietok od nečistôt, vrátane hnilého a požerkami poškodeného dreva, ktoré sa z biologicky poškodených konštrukčných celkov drví a inak uvoľňuje,
2. odstrániť zdroje vnikania vody do objektu (oprava žlabov, a pod.) a následne alebo priebežne dôkladne vysušiť múry a vodou premočené alebo navlhnuté trámy stropov i iné drevené prvky,
3. dôkladne sterilizovať v objekte ponechávané trámy stropov i iné drevené prvky a okolité múry v miestach blízkych aktuálnej aktivite drevokazných húb, a to najskôr termickou (teplovzdušnou alebo mikrovlnnou) metódou a následne aj chemicky prípravkom na báze chlórnanu sodného (napr. SAVO),
4. preventívne dlhodobo ochrániť pôvodné vysterilizované trámy stropov i iné drevené prvky, ako aj okolité vysterilizované omietky a múry, a samozrejme aj nové drevené trámy voči drevokazným hubám a hmyzu, a to jednak ich správnu konštrukčnou ochranou a súčasne aj vhodnou chemickou ochranou aplikujúcou zdravotne a ekologicky neškodný alebo len málo škodlivý komerčný biocíd (napr. Bochemit QB, Bochemit Optimal, Lignofix Profi, Lignofix Stabil - Premium, Dřevosan Profi St, no nevylúčila sa aplikácia aj iných biocídov s podobnou skladbou účinných fungicídnych a insekticídnych látok).

Samotný projekt 2. etapy obnovy drevených stropov obsahoval všeobecné zásady a konkrétne opatrenia, v priamom súvisi s: (1) výmenou výrazne poškodených trámov, (2) tesárskymi opravami záhlaví trámov protézovaním, (3) rozsahom a druhom iných sanačných spevení drevených stropov, (4) opatreniami konštrukčnej ochrany stropov, (5) druhom chemických ochranných prostriedkov a technológiami ich použitia, ako aj s tým súvisiacimi bezpečnostnými zásadami [5].

PodĎakovanie

Ďakujeme Ministerstvu kultúry SR a grantovému projektu VEGA 1/0574/12 za podporu pri vypracovaní tejto publikácie.

4. Literatúra

1. Cruz, H., Yeomans, D., Tsakanika, E., Macchioni, N., Jorissen, A., Touza, M., Mannucci, M., Lourenco, P.B. 2015. Guidelines for on-site assessment of historic timber structures. In *International Journal of Architectural Heritage: Conservation, Analysis, and Restoration*, roč. 9, 2015, č. 3, s. 277 – 289.
2. Reinprecht, L. 2008. *Ochrana dreva*. 1. Vyd. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2008. 453 s. ISBN 978-80-228-1863-6.
3. Reinprecht, L. 2012. Dendrologický posudok na krov a stropy v kaštieli Rusovce a návrhy na sanačné opatrenia. *Znalecký posudok č. 7/2012*, 48 s.
4. Kohút, V. 2011. Kaštieľ v Rusovciach; Prieskum a statický posudok havarijného stavu; Ing. Vladimír Kohút, PRODIS plus s.r.o., č. 10/2011.
5. Kohút, V. 2012. Kaštieľ v Rusovciach; Realizačný projekt statického zabezpečenia porušených stropov; zodpovedný projektant: Ing. Vladimír Kohút, č. 11/2012.

Náchylnosť dreva na mikrobiálnu kontamináciu baktériami a plesňami

Zuzana Vidholdová*, Ladislav Reinprecht*, Jana Krokošová**

* Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, T.G. Masaryka 24,
960 53 Zvolen, zuzana.vidholdova@tuzvo.sk, reinprecht@tuzvo.sk

** Nemocnica Zvolen a.s., Kuzmányho nábrežie 28, 960 01 Zvolen,
jana.krokosova@nemzvolen.sk

Abstrakt: *Práca pojednáva o odolnosti dreva rastlého i upraveného rastlinným olejom (buk, čerešňa, dub, jaseň, javor, lípa a orech), resp parením (buk) voči plesňam *Aspergillus niger* a *Penicillium berruicompactum*, ako aj voči baktériám *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*. Na základe rastu mikroorganizmov na povrchu vzoriek boli jednotlivé druhy dreva bez i s patričnou modifikačnou úpravou rozdelené do troch kategórií – (a) odolné, (b) mierne odolné a (c) náchylné na mikrobiálnu kontamináciu.*

Kľúčové slová: *plesne, baktérie, drevený materiál*

Abstract: *The work deals about resistance of natural wood and wood treated with vegetable oils (species: beech, cherry, oak, ash, maple, lime and walnut) and of hydro-thermally treated wood (beech) against moulds *Aspergillus niger* and *Penicillium berruicompactum*, and against bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. Based on the growth intensity of micro-organisms on surfaces of tested wood samples, they were divided into three categories – (a) resistant, (b) moderately resistant, and (c) susceptible to microbial contamination.*

Key words: *moulds, bacteria, wooden material*

1. Úvod

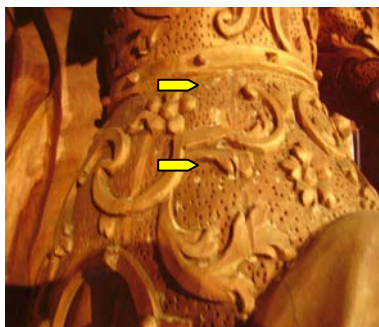
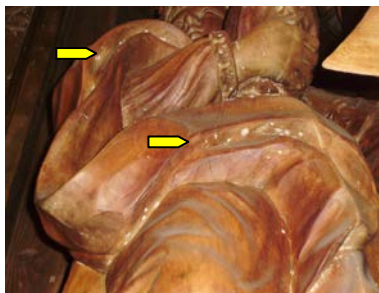
Drevené objekty a umelecké predmety historického významu, ako sú sochy, plastiky, maľby i iné, často podliehajú degradačným aktivitám mikroskopických húb (plesní) a baktérií. Mikrobiálna kontaminácia predmetov a objektov si vyžaduje pozornosť z dvoch významných hľadísk: (a) z hľadiska druhu a rozsahu poškodenia

samotného predmetu a objektu, resp. ochrany pred jeho poškodením, (b) z hľadiska jej vplyvu na zdravie človeka. Sledovanie výskytu plesní a baktérií je dôležitou súčasťou pri preventívnej ochrane predmetov s podielom dreva v depozitároch múzeí, počas ich degradácie, ako aj pri ich reštaurovaní.

Plesne sú organizmy na život relatívne nenáročné. Ich výskyt na drevených predmetoch signalizuje zmenu podmienok prostredia, typické zvýšenie vlhkosti pri narušení vnútornej klímy v miestnosti alebo v celej budove. Zvýšenú vlhkosť spôsobuje najčastejšie zlé vetranie, zatekanie dažďovej vody, vztlínanie vlhkosti v stenách budov, kondenzácia (tepelné mosty) a pod. Životné podmienky plesní sú najlepšie pri zvýšenej relatívnej vlhkosti vzduchu 85 – 99 % a pomerne vyššej teplote 27 – 37 °C [9]. Avšak plesne rastú v širokom rozmedzí teplôt a dokážu si vhodne upraviť aj pH substrátu, v ktorom rastú. Plesne uvoľňujú z rozmnožovacích orgánov veľké množstvo nepohlavných výtrusov (spór), ktoré sa šíria vzduchom a kontaminujú ďalšie priestory a predmety.

Zdrojom znečistenia priestorov plesňami je viacero, no hlavným je vzduch. Podľa viacerých česko-slovenských prieskumov, uskutočnených v ovzduší rôznych obytných i historických objektov a múzeí, ako aj na povrchu samotných drevených predmetov, k najviac vyskytujúcim sa druhom plesní patria zástupcovia rodov *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Stemphylium*, *Epicoccum* a *Botrytis*-[3, 6, 7, 11, 8]. Množstvo spór plesní v ovzduší interiérov je od jari do jesene menšie ako vo vonkajšom prostredí, pričom v zime je, naopak, množstvo spór plesní v interiéroch väčšie. Výskyt spór plesní je okrem iného ovplyvnený aj ich mikrokolóniami, ktoré sa prechodnú dobu objavujú na vlhkom murive, no po začatí temperovania miestností opäť miznú [12]. Prach na podlahách a za nábytkom je tiež veľkým zdrojom rôznych plesní. V 1 g prachu sa nachádza $6 \cdot 10^3$ – $3,2 \cdot 10^6$ životaschopných zárodkov – vrátane spór plesní $4 \cdot 10^4$ – $3,7 \cdot 10^5$, kvasiniek a $1 \cdot 10^4$ – $2 \cdot 10^7$ baktérií [5]. Veľmi významné je aj nebezpečenstvo vnesenia mikroskopických húb s predmetmi ukladanými napr. do depozitárov múzeí. Stáva sa, že predmety nie sú dobre prezreté pred vložením do depozitárov, alebo sa infekcia vnáša na materiáloch, ktoré slúžia iba na dekorovanie vystavených predmetov.

Kontaminácia dreva plesňami sa prejavuje na jeho povrchu, zvyčajne vo forme viditeľných belavých povlakov, tmavších bodiek alebo fľakov. Závisí to od konkrétneho druhu plesne a jej fyziologických prejavov [4]. Napríklad L. Reinprecht skúmal v kostole všetkých svätých v Tvrdošíne na povrchu viacerých častí neskoro-barokového oltára pleseň (Obr. 1), ktorá sa ojedinele vyskytovala aj na maľovanom kazetovom strope, pričom následne odporučil opatrenia na jej likvidáciu. Kontamináciu dreva baktériami však voľným okom nevidíme.



Obr. 1: Výskyt plesne na oltári z lipového dreva v kostole všetkých svätých v Tvrdošíne [10].

Poznámka: Oltár z lipy bol v minulosti ošetrovaný transparentným voskom. Plesneň rástla lokálne v tých miestach, kde vzduch prúdil obmedzene, napr. v záhyboch plastiek.

Plesne a baktérie v neposlednom rade vplyvajú na ľudský organizmus. Dnes poznáme asi 350 toxikogénnych druhov húb, ktoré produkujú 300 mykotoxínov. Z toxikogénnych plesní sú najznámejšie rody *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Stachybotrys*, *Alternaria* [2]. Spóry plesní vyvolávajú u vnímavých jedincov chronickú precitlivosť (alergiu), ktorá sa prejavuje najčastejšie ako priedušková astma alebo alergická nádcha. Najčastejšie sa vyskytujúce spóry plesní v ovzduší z rodu *Cladosporium* a *Alternaria* sú jedným z najvýznamnejších alergénov.

Niektoré druhy plesní do ovzdušia uvoľňujú svoje prchavé metabolity, napr. sekundárny alkohol 1-oktén-3-ol (charakteristický hubovým zápachom), rôzne aldehydy, ketóny, mono- a seskvitérpény, čo sú zvyčajne nepríjemne zapáchajúce látky. Niektoré z týchto látok vyvolávajú bolesti hlavy a pálenie očí [6]. Priamym kontaktom s plesňami dochádza však aj k častým ochoreniam a poškodeniam kože (ekzémy, plesne, psoriáza).

V experimente použitá anaeróbna gram-negatívna baktéria *Escherichia coli* alebo *E.coli* je jedna z najčastejšie sa vyskytujúcich baktérií v tráviacom trakte človeka. *E.coli* je zvyčajne neškodná baktéria, niekedy však môže

zapríčiť infekcie, najmä infekcie močových ciest, zápal pľúc, infekcie krvi a podobne. *Staphylococcus aureus* (zlatý stafylokok) je gram-pozitívna baktéria patriaca do rodu stafylokokov. Je to baktéria prítomná na koži a slizniciach, ktorá sa vyskytuje aj u 20 až 30 % zdravých ľudí. Zvyčajne spôsobuje lokálne kožné infekcie alebo aj infekcie ohrozujúce život – zápal pľúc, infekcie krvi a infekcie v mieste chirurgického zásahu a pod. [1]. Obidve baktérie sa bežne vyskytujú aj na drevných materiáloch, na ktorých sa menej alebo viac aktivizujú v závislosti od ich chemického zloženia i iných faktorov.

2. Materiál a metodika práce

2.1. Vzorky dreva

V experimente boli použité vzorky zo siedmich druhov dreva – buk , čerešňa, dub, jaseň, javor, lipa a orech. Vyhotovili sa z lepených masívnych dosiek, dodaných z Bučina DDD spol. s r.o, ktoré boli natívne alebo úpravené olejovaním, resp. aj parením (buk). Výrobca dosiek použil pri olejovaní špeciálny prírodný systém na báze zmesi prírodného ľanového, sľečnicového a sójového oleja a karnaubského vosku. Ten je teoreticky aplikovateľný aj na oštiepenie drevených artefaktov a prvkov historických drevených konštrukcií.

Vzorky dreva mali tieto rozmery:

- a) 50 x 25 x 8 mm (pozdĺž vlákien x radiálne x tangenciálne) – pre test odolnosti voči plesniam;
- b) 50 x 50 x 10 mm – pre test odolnosti voči baktériám.

Pre každý typ testu sa použili 4 skúšobné vzorky z daného druhu dreva.

2.2. Baktérie a plesne

Pre testovanie odolnosti dreva voči plesniam boli použité kmene plesní *Aspergillus niger* a *Penicillium brevicompactum*. Uvedené plesne patria do Zbierky hubových organizmov, ktoré sa pravidelne preočkávajú v mykologickom laboratóriu KMTD Drevárskej fakulty Technickej univerzity vo Zvolene.

Pre testovanie odolnosti dreva voči baktériám boli použité zbierkové kmene *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli* zo Zbierky mikroorganizmov na Oddelení klinickej mikrobiológie, Nemocnica Zvolen a.s.

2.3. Test odolnosti voči baktériám

Vzorky dreva sa na začiatku testu vsterilizovali v autokláve pri teplote 120 °C. V prvej fáze sa na sterilný povrch vzorky naniesla suspenzia daného druhu baktérií, pripravená štandardným postupom. Použité suspenzie baktérií vo fyziologickom roztoku mali hodnotu 0,5, resp. 1,0 McFarlandovej stupnice zákalu (McF), čo znamená koncentráciu rádovo 10⁸ baktérií/ml. Inkubácia vzoriek dreva s nainfikovanými baktériami v Petriho miskách prebiehala pri teplote 37 °C po dobu 48 hod. V druhej fáze sa sterovou

metódou odobrali sterilnými tampónmi stery z vrchnej plochy vzoriek dreva a jednotlivé tampóny sa vytrepali v tekutej kultivačnej pôde. Po 48 hodinách sa baktérie z tejto pôdy preniesli na selektívne diagnostické pôdy v Petriho miskách, kde sa kvantifikoval aplikovaný druh baktérie.

Povrchová kontaminácia vzoriek dreva baktériami sa hodnotila na získaných diagnostických pôdach podľa stupnice: 0 – bez baktérií, + - slabý rast, ++ silný rast testovanej baktérie.

2.4. Test odolnosti voči plesniam (podľa STN 49 0604)

Vzorky dreva sa na začiatku testu vysterilizovali UV lampou po dobu 2 x 20 min. Suspenzia spór bola pripravená štandardným postupom podľa normy STN 49 0604, z dopestovaných čistých kultúr plesní. Sterilné vzorky dreva sa vkladali na sterilné kovové podložky, uložené na povrchu vytuhnutej Czapek-Doxovej živnej pôdy v Petriho miskách. Infikovanie povrchov vzoriek dreva plesňou sa vykonalo z pripravenej suspenzie spór pomocou štetca. Test odolnosti voči plesniam bol realizovaný pri izbovej teplote 20 až 24 °C po dobu 28 dní. Kontrola porastenia skúšobných telies plesňami sa robila makroskopicky po 7, 14, 21 a 28 dňoch.

Klasifikácia porastenia vrchného povrchu vzoriek dreva plesňami bola vykonávaná na základe vizuálneho posúdenia podľa tejto stupnice: 0 – povrch bez infekcie, 1 – povrch ojedinele infikovaný do 10 % plochy, 2 – povrch slabo porastený plesňou do 25 % plochy, 3 – povrch pravidelne porastený plesňou do 50 % plochy, resp. súvislý porast slabej intenzity, 4 – povrch silne, rovnomerne a súvisle porastený plesňou nad 50 % plochy. Pre každú testovanú sériu vzoriek dreva sa stanovil priemerný stupeň porastenia daným druhom plesne (0 až 4).

3. Výsledky s diskusia

V reálnom živote sa baktérie vyskytujú v širokej škále koncentrácií a s rôznym stupňom infekčnosti. Koncentrácia baktérií rádovo 10^2 baktérií/ml nie je infekčná ani pre dočatá, ktoré majú slabšiu imunitu než dospelý jediniec. Koncentrácia rádovo 10^4 baktérií/ml nie je infekčná pre zdravého dospelého jedinca, ale môže byť infekčná pre oslabeného jedinca. Koncentrácia rádovo 10^8 baktérií/ml je infekčná už aj pre zdravého dospelého jedinca.

Z výsledkov kultivačných testov (Tab. 1) vidieť, že 100 % antibakteriálny účinok pri koncentrácii bakteriálnych roztokov rádovo 10^8 baktérií/ml sa dosahoval len zriedka. Teda kontaminácia povrchov rôznych druhov dreva testovanými baktériami je vysoká.

Výsledky experimentu ukázali, že baktérie *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli* ostávajú na povrchu dreva životaschopné v priebehu ďalších 48 hodín a takýto povrch dreva je zdrojom možnej bakteriálnej infekcie pre zdravého dospelého človeka.

Súčasný monitorovanie povrchov vzoriek dreva ukázalo, že iba povrch jaseňa bez úpravy olejovaním bol schopný odolávať baktériám

Staphylococcus aureus a *Escherichia coli*, ak tie boli aplikované v suspenzii s nižšou koncentráciou 0,5 McF. Po 48 hodinách gram-negatívna baktéria *Escherichia coli* zahynula aj na povrchoch vzoriek z drevíň buk-natur a javor. Pri aplikácii vyššej koncentrácie baktérií (1,0 McF) sa však špecifický efekt druhu dreva už nepotvrdil a v podstatne všetky druhy dreva bez olejovania i s olejovaním boli baktériami vysoko kontaminované. Povrchová úprava dosiek rastlinnými olejmi nemala teda zjavnejší efekt na zvýšenie ich odolnosti voči rastu baktérií. Iba v prípade vzoriek duba s povrchovou úpravou olejovaním bol zistený vysoký antibakteriálny účinok pri nižšej hustote suspenzie baktérií 0,5 McF.

Tab. 1: Kontaminácia povrchov vzoriek dreva baktériami a plesňami.

Drevný material	Kontaminácia povrchov dreva mikro-organizmom											
	<i>S.aureus</i> ¹⁾		<i>E. coli</i> ¹⁾		<i>A. niger</i> ²⁾				<i>P. brevicompactum</i> ²⁾			
	McF				Deň vyhodnotenia							
	0,5	1,0	0,5	1,0	7.	14.	21.	28.	7.	14.	21.	28.
buk natur ^{A)}	+	++	0	+	1,5	2,25	3,25	4	1	3	4	4
buk parený ^{A)}	++	++	+	++	0,25	2	2,5	4	3	3,75	4	4
čerešňa ^{A)}	+	++	+	++	4	4	4	4	2,25	2,75	3,5	4
dub ^{A)}	+	++	+	++	0,75	3	3	3	1	3,5	4	4
jaseň ^{A)}	0	+	0	+	2	2,5	3	3,5	2	3	4	4
javor ^{A)}	+	++	0	++	3,75	4	4	4	2,25	3,5	4	4
lipa ^{C)}	++	++	++	++	3	4	4	4	3	4	4	4
orech ^{A)}	++	++	++	++	4	4	4	4	2,5	4	4	4
buk natur ^{B)}	+	++	+	+	1,75	3	3,75	4	1,25	3,25	4	4
buk parený ^{B)}	+	++	+	++	4	4	4	4	1,5	3,5	4	4
čerešňa ^{B)}	+	+	+	+	0,75	1,5	3,75	3,5	0,25	3	3,5	4
dub ^{B)}	+	++	0	+	0	1,75	3	3,5	0	1	1,25	3
jaseň ^{B)}	+	++	+	++	1	3	4	4	1	1,5	4	4
javor ^{B)}	+	++	+	+	2,5	3,5	4	4	2,5	4	4	4
orech ^{B)}	+	++	+	+	2,5	4	4	4	1	3,75	4	4

Poznámka:

- 1) – kontaminácia povrchov baktériami hodnotená stupnicou: 0 – bez infekcie, + slabý rast, ++ silný rast
- 2) – kontaminácia povrchov plesňami hodnotená stupnicou: 0 – povrch bez infekcie, 1 – povrch ojedinele porastený plesňou do 10 % plochy, 2 – povrch slabo porastený plesňou do 25 % plochy, 3 – povrch pravidelne porastený plesňou do 50 % plochy, resp.

súvislý porast slabej intenzity, 4 – povrch silne, rovnomerne a súvisle porastený plesňou nad 50 % plochy

A) – lepená masívna doska

B) – lepená masívna doska s úpravou olejovaním

C) – masívna doska

Z výsledkov kontaminácie povrchov vzoriek dreva plesňami (Tab. 1) je zrejmé, že najvýznamnejšie rozdiely v raste plesní na povrchu dreva boli na začiatku, t. j. po prvých 7 dňoch testu. Dubové drevo upravené olejovaním dokázalo v danom čase úplne inhibovať rast plesní, zatiaľ čo iné druhy dreva boli plesňou už napádané menšou i väčšou intenzitou. Pri použití oboch plesní, t. j. *Aspergillus niger* a *Penicillium brevicompactum*, sa relatívne nižší priemerný stupeň plesnivenia po 7 a 14 dňoch testu stanovil pre vzorky duba, jaseňa a čerešne, a to najmä v prípade ich úpravy olejovým systémom. Intenzita rastu plesní sa po 14 dňoch vyrovnávala na povrchu rôznych druhov dreva – pričom jednotlivé druhy dreva bez olejovania a s olejovaním boli plesňami zvyčajne významne až silne napádané so stupňom plesnivenia 3 až 4. Olejovaním vzoriek sa síce čiastočne potlačila aktivita plesní, ale po 28 dňoch, t. j. na konci testu, bol protiplesňový efekt olejovania iba minimálny (Tab. 1).

4. Záver

Odolnosť siedmich druhov dreva – buk, čerešňa, dub, jaseň, javor, lipa a orech, ktoré sa v minulosti s obľubou používali a až dodnes sa stále používajú na zhotovenie umeleckých predmetov, ako sú sochy, plastiky, maľby a podobne, sa v prirodzenom i naolejovanom stave ukázala voči plesniam *Aspergillus niger* a *Penicillium brevicompactum* ako aj voči baktériám *Esterichia coli* a *Staphylococcus aureus* v určitej miere rôzna. Na základe rastu mikroorganizmov na povrchu jednotlivých typov vzoriek dreva boli tieto rozdelené do troch kategórií mikrobiálnej kontaminácie.

Odolnosť všetkých druhov dreva sa z pohľadu kontaminácie baktériami ukázala ako veľmi malá až žiadna. Iba pri malých koncentráciách baktérií (odpovedajúcej hodnote 0,5 McF), bolo možné povrch jaseňového dreva považovať za odolný voči baktériám *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*. Podobne, pri buku-natur a javore, ako pri dube s povrchovou úpravou olejovaním, bol zistený úplný antibakteriálny účinok voči baktérii *E. coli*. Vhodné je pripomenúť, že baktérie sa vyskytujú v širokej škále koncentrácií, a tie sú rôzne infekčné pre rôznych jedincov.

Odolnosť jednotlivých druhov dreva bez, ako aj s olejovaním možno z pohľadu počiatočnej kontaminácie plesňami, t. j. po 7 dni testu, rozdeliť do troch kategórií:

(a) – odolné (stupeň plesnivenia 0 až 1) – dub, dub olejovaný, jaseň olejovaný,

(b) – mierne odolné (stupeň plesnivenia 1,25 až 2,5) – buk, buk olejovaný, jaseň, čerešňa olejovaná, javor olejovaný, orech olejovaný,

(c) – vysoko náchylné (stupeň plesnivenia 2,5 až 4) – čerešňa, javor, lipa a orech.

Na konci testu po 28 dňoch však takmer všetky druhy dreva bez, i s úpravou olejom, mali najvyšší stupeň plesnivenia 4 (resp. čerešňa a jaseň aj 3,5), a len dub olejovaný vykázal mierne menší stupeň plesnivenia 3.

Pod'akovanie

Táto vedecká práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0200-12.

5. Literatúra

1. <http://ecdc.europa.eu/sk/eaad/antibiotics/Pages/facts.aspx#sthash.GAGkgBUG.dpuf>
2. Beseda, I. a kol. 2004. Ekotoxikológia. Zvolen: Technická univerzita, 2004. 198 s. ISBN 80-228-1308-7.
3. Búciová, M. 2012. Kontaminácia budov plesňami. Nehnuteľnosti a bývanie, 2012/2, s. 142 –148.
4. Fassatiová, O. 1979. Plísňe a vláknité houby v technické mikrobiológii. Praha: SNTL – Nakladateľství technické literatúry, 1979. 211 s.
5. Korpi, A., Pasanen, A-L., Pasanen, P., Kalliokoski, P. 1997. Microbial growth and metabolism in house dust. International Biodeterioration and Biodegradation 40:19 – 27.
6. Kubátová V. 2012. Houby v našich domácnostech aneb o čem doma víte i nevíte. Živa, Roč. 60 (98), č. 5, 2012, s. 224 – 228.
7. Pangallo, D., Šimonovičová, A., Chovanová, K., Ferienc, P. 2007. Wooden art objects and the museum environment: Identification and biodegradative characteristics of isolated microflora. Letters in Applied Microbiology 45(1):87 – 94.
8. Nováková, A. 2008. Mikroskopické houby v ovzduší bytů v rekonstruovaných a v nerekonstruovaných domech v Českých Budějovicích. In Sborník příspěvků z workshopu MICROMYCO 2008, s. 45-51. ISBN 978-80-86525-12-9.
9. Reinprecht, L. 2008. Ochrana dreva. Technická univerzita vo Zvolene. 453 s. ISBN 978-80-228-1863-6.
10. Reinprecht, L. 2013. Dendrologický posudok na zrubovú koňštrukciu a na drevené časti interiéru gotického kostola všetkých svätých v Tvrdošíne. (Objednávateľ: Akademický sochár D. Hagara), Projekt – Technická univerzita vo Zvolene, 16 s.
11. Šimonovičová, A. 2007. Mikroskopické huby v interiéroch historických budov. In Sborník příspěvků z workshopu MICROMYCO 2008, s. 163 – 168. ISBN 978-80-86525-12-9.
12. Wasserbauer, R. 2000. Biologické znehodnocení staveb ABF, a.s. Praha: Nakladateľství ARCH, 2000, 257 pp.

Ochrana a ošetrovanie zbierkových predmetov pomocou sterilizácie etylénoxidom

Miroslav Slúka

Slovenská národná galéria, Zvolenský zámok, Námestie SNP 594/1,
960 01 Zvolen, miroslav.sluka@sng.sk, www.sng.sk

Abstrakt: naša prezentácia sa zaoberá objasňovaním procesu sterilizácie zbierkových predmetov, jeho dĺžkou a vhodnosťou aplikácie. V práci opisujeme proces vzhľadom na materiálové špecifiká poškodených predmetov a ich účinnosť pri ochrane veľmi osobitých súčastí kultúrneho dedičstva (umeleckých predmetov) v dennej praxi umeleckého múzea.

Kľúčové slová: sterilizácia, ošetrovanie zbierkových predmetov, etylénoxid

Abstract: the presentation is based on clarification of sterilisation process of the collection objects, its duration and appropriateness; describes this process with regard to material specifics of the sick objects and its effectiveness in the protection of the very specific part of the cultural heritage (art works) in daily praxis of the art museum.

Key words: sterilisation, treatment of collection objects, ethylene oxide

V procese ochrany výtvarného diela (zbierkového predmetu) je veľmi dôležitý proces priebežného vyhodnocovania jeho aktuálneho kondičného stavu, čo prebieha predovšetkým pri vykonávaní pravidelného screeningu v depozitároch. K najzávažnejším zisteniam patrí výskyt mikrobiálneho napadnutia zbierkového predmetu (najčastejšie plesňami a hubami), v prípade ktorého hrozí deštrukcia samotnej materiálovej podstaty diela a je preto potrebné dielo okamžite účinne ošetriť, v prvej fáze predovšetkým zničiť všetky živé mikroorganizmy.

Príčiny kontaminácie zbierkových predmetov môžu byť rôzne, k najčastejším patrí deponovanie v nevhodných klimatických podmienkach a dočasné uskladnenie v kontaminovaných depozitároch. Existuje viacero spôsobov, ako riešiť povrchovú kontamináciu plesňami alebo hubami, takisto aj napadnutie hmyzom. Frekventovanou invazívnou metódou ošetrovania je nanosenie aktívnej biocídnej látky na povrch napadnutého predmetu pomocou aerosólu, náterom alebo ponorom do roztoku (sú to prevažne pre zdravotníctvo a priemysel vyrábané prostriedky typu Sanosil Super 25 Ag, Incidur, Bochemit profi, Pregnotit, Ajatín a i.) Uvedené postupy sú v prípade galerijných zbierkových predmetov aplikovateľné iba v obmedzenej miere, a to z viacerých dôvodov. Keďže umelecké diela často pozostávajú z viacerých materiálových skupín, na to, aby sme ošetrili materiálový substrát diela

v úplnosti, potrebujeme biocíd, ktorý dokáže preniknúť celým prierezom a všetkými vrstvami zbierkového predmetu. Zatiaľ najúčinnjšou metódou na ošetrovanie celkovej hmoty diela sa javí ošetrovanie pomocou zaplnenia napadnutého objektu zmesou etylénoxidu a oxidu uhličitého v pomere 10/90 (obchodný názov: Etoxén). Etylénoxid je veľmi účinný biocíd s vysokou schopnosťou prenikať rôznymi materiálmi. Zariadenie, v ktorom prebieha ošetrovanie zbierkového predmetu sa nazýva sterilizátor (fumigačná komora). SNG v rámci projektu *Digitálna galéria* vybudovala vlastné sterilizačné pracovisko, ktoré je súčasťou pracoviska na Zvolenskom zámku a do prevádzky bolo uvedené v roku 2013. K dnešnému dňu bolo pomocou fumigácie ošetrované množstvo archívnych materiálov, grafičiek, kresieb, olejomalieb, jednotlivé kusy vzácnych tabuľových malieb, sôch, ale aj celuloidových pásov, negatívov, tapisérií, gobelínov, nábytku, hudobných nástrojov a iných.

Technológia sterilizácie objektov kultúrneho dedičstva etylénoxidom, jej účinnosť a technologické podmienky a režimy boli študované vo viacerých prácach [1 – 7].

Účinnosť sterilizácie je závislá od viacerých faktorov. Kľúčové sú: samotná teplota prostredia, v ktorom sterilizácia prebieha, tlak plynu a vlhkosť. Kombináciou týchto parametrov je možné dosiahnuť rôznu razanciu sterilizácie pre jednotlivé typy mikrobiálneho napadnutia. Pre potreby realizácie fumigácie najčastejšie napadnutých materiálov používame v Slovenskej národnej galérii nasledovné štandardné sterilizačné programy:

P1: program s teplotou 45,5°C, tlakom plynu 1800 bar, vlhkosťou 40 % RH

Program používame na ošetrovanie zbierkových predmetov s nie príliš razantnou kontamináciou. Ošetrojú sa aj predmety, ktoré sa nachádzali v kontaminovaných priestoroch spoločne s dielami, na ktorých sú už viditeľné známky kontaminácie. Jej prítomnosť je primárne pozorovaná pomocou UV luminescencie (vlnová dĺžka UV-A 380 nm).

P2: program s teplotou 55,5°C, tlakom plynu 2500 bar, vlhkosťou 40 %RH

Program používame pri konkrétnom napadnutí zbierkového predmetu jednotlivými typmi plesní a húb, ako aj hmyzom. Napadnutie je viditeľné pri dennom svetle, je možné pozorovať micéliá, prípadne rôzne vývojové štádiá insektu.

P3: program s teplotou 55,5°C, tlakom plynu 2500 bar, vlhkosťou 60 % RH

Program využívame pri rozsiahlom a intenzívnom napadnutí veľmi odolnými typmi húb a plesní (typu drevomorky – *Serpula lacrymans*).

V súvislosti s potrebou ošetrovania špecifických zbierkových predmetov umelecko-historického charakteru boli pre potreby Slovenskej národnej galérie vyvinuté nové sterilizačné programy, ktoré veľmi citlivo zohľadňujú typ materiálu a jeho kontamináciu v hmote a ich aplikácia zohľadňuje zásadnú požiadavku – zabezpečiť, aby nebola ohrozená objemová, tvarová a farebná stálosť diela. Ide o nasledovné programy:

P4: program s teplotou 35,2°C, tlakom plynu 1600 bar, vlhkosťou 55 % RH

Program sa využíva pri materiáloch, na ktorých je viditeľná mikrobiologická kontaminácia a hmotná podstata diela je citlivejšia na prípadné prudké zmeny teploty a vlhkosti (podložka je z dreva a priemyslovo vyrábaných preglejok, drevotriesok, laťoviek, preglejok a pod.).

P5: program s teplotou 25,4°C, tlakom plynu 3200 bar, vlhkosťou 50 % RH

Program sa využíva pri veľmi citlivých zbierkových predmetoch, ktoré nie sú objemovo a materiálovo stále.

PH20: program s teplotou 40,5°C, tlakom plynu 1800 bar, vlhkosťou 50 % RH

Program sa využíva pri zbierkových predmetoch, ktoré potrebujú po sterilizácii vyrovnať vlhkosť na požadovanú hodnotu (45-48%RH). V tomto programe dochádza po aeráciách k zvlhčeniu materiálu.

K ošetrovaniu pomocou etylénoxidu sa pristupuje po starostlivom zvážení všetkých kladných aj záporných faktorov, ktoré môžu aplikáciou sterilizácie vzniknúť. Po vyhodnotení rizík je zodpovedným reštaurátorom odporúčaný program pre sterilizačný proces. Pre diela moderného umenia, v prípade ktorých býva použité množstvo syntetických materiálov, je potrebné zvažovať použitie programu s čo najmenším tlakom plynu, pretože hrozí riziko chemickej väzby etylénoxidu v týchto materiáloch a predlžuje sa proces odvetrávania. Štandardne prebieha proces odvetrávania v 50 cykloch, no v týchto prípadoch môže počet cyklov geometricky narásť. Indikátorom je koncentrácia nameraná pri ukončení sterilizačného cyklu. Pri rozhodovaní o ošetrovaní takéhoto typu diela je nutné urobiť kontrolný rozbor, či mikrobiálna kontaminácia prešla do hmoty; v prípade pozitívneho zistenia sa pristupuje k ošetrovaniu fumigáciou. Ak je kontaminácia povrchová, pristúpi sa k aplikácii vyššie spomínaných priemyselne vyrábaných prostriedkov.

Celý proces ošetrovania diela začína jeho privezením na pracovisko sterilizácie, kde sú kontaminované diela uskladnené v osobitnom priestore. V tomto priestore sa diela balia do rezného papiera, prípadne papierových škatúl. Na balenie sa používa klasický neimpregnovaný baliaci papier o hmotnosti 80 g/m², ktorého spoje sú prelepené papierovou páskou. Archívne škatule, v ktorých je materiál uložený, je potrebné kvôli manipulácii

previazať hrubším konopným špagátom. Takto zabalený materiál, na ktorom sa nachádza inventárne číslo, prípadne zoznam inventárnych čísel zbierkových predmetov, je následne označený skratkou konkrétneho zvoleného sterilizačného programu. Proces pokračuje aklimatizovaním materiálu v prípravnej miestnosti pred sterilizátorom. Po aklimatizovaní je naložený do obslužného vozíka, v ktorom materiál putuje do priestoru sterilizačnej komory. Obsluha navolí reštaurátorom vybraný sterilizačný program a vypíše protokol sterilizačného cyklu. Vlastný proces sterilizácie začína vákuovým testom, v ktorom sa preverí tesnosť uzavretia sterilizátora. Následne dochádza k odstráneniu povrchovej vlhkosti vákuovaním a zároveň sa materiál zahrieva na predvolenú teplotu procesu. Po humidifikácii (zvlhčení) materiálu na predpísanú vlhkosť sterilizačného procesu dochádza k injekcii plynu do priestoru sterilizátora. Vlhkosť v priestore sterilizátora je počas sterilizácie kontinuálne monitorovaná. Proces po naplnení komory plynom je veľmi prísne monitorovaný jednak samotným sterilizátorom, ako aj obsluhou. Sterilizátor si po celý čas udržiava predvolený tlak plynu. Po ukončení sterilizácie je plyn odsatý do abátora, kde na špeciálnom uhlíkovom lôžku dochádza k rozkladu na dýchateľné zložky ovzdušia. Po odsatí plynu pokračuje proces sterilizácie tzv. praním, teda odvetrávaním materiálu striedaním vákua, nasatím atmosférického vzduchu a jeho vypustením. Proces prania je najdlhšou časťou celého sterilizačného programu. Po skončení celého programu hlási sterilizátor jeho ukončenie a obsluha môže materiál zo sterilizátora vybrať. Následne ošetrovaný materiál putuje do skladu čistého materiálu, kde niekoľko dní po procese sterilizácie ešte odpočíva. Programy sterilizácie sú nastavené tak, aby sa v materiáli po vybratí zo sterilizátora neprekročil povolený limit koncentrácie zvyškového etylénoxidu 1mg/m^3 t. j. 0,55 ppm etylenoxidu vo vzduchu. Úložný priestor je kontinuálne odvetrávaný. Účelom odvetrávania je, aby bolo eliminované prípadné dodatočné uvoľnenie zvyškového etylénoxidu. Plesne, ktoré sa nachádzajú na povrchu, alebo v hmote zbierkového predmetu, sa po ošetrovaní nachádzajú v opticky nezmenenom stave ako pred sterilizáciou. Rozdiel je iba v tom, že všetky mycéliá, spóry a rôzne vývinové štádiá insektu sú neaktívne (mŕtve). Tento fakt výrazne ovplyvňuje a teda pozitívne znižuje zdravotné riziká pri manipulácii, následnom odstraňovaní, ošetrovaní a reštaurovaní zbierkových predmetov.

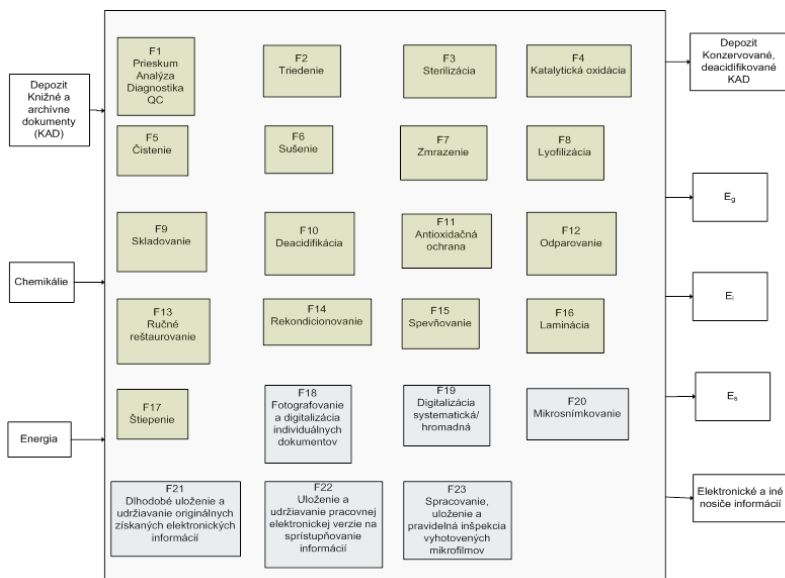
Účinnosť sterilizácie pri všetkých prírodných materiáloch, ktorými sú papier, drevo, koža, textilné vlákna, či už zvieracie alebo rastlinné, ale aj porézne minerálne materiály, je 99,9 %. Syntetické materiály neposkytujú v takej miere podmienky na rozvoj mikrobiálneho napadnutia, ak sa tak však stane, je potrebné najskôr identifikovať o aký typ syntetického materiálu sa jedná a ako sa chová pri exponovaní s etylénoxidom. Zbierkové predmety sú veľmi často zložené z viacerých materiálov. V prípade, že obsahujú neoddeliteľné časti z kovu, je potrebné po sterilizácii tieto časti antikorózne ošetriť.

Obalový materiál, v ktorom sa zbierkové predmety nachádzajú počas sterilizácie, tvorí zároveň ochrannú bariéru pred následnou sekundárnou kontamináciou. Sterilizácia samotná samozrejme preventívne nechráni zbierkový predmet pred následnou sekundárnou kontamináciou. Preventívne opatrenia opätovnej kontaminácie spočívajú predovšetkým v správnom deponovaní zbierkového predmetu vo vhodných – samozrejme nekontaminovaných a na jednotlivú materiálovú skupinu zbierkových predmetov klimaticky vhodne nastavených depozitároch. V súvislosti s nami sledovaným typom ohrozenia zbierkových predmetov je predovšetkým potrebné sledovať hodnoty relatívnej vlhkosti v týchto priestoroch, aby bolo možné včas eliminovať riziká ďalšieho výskytu a rozvoja biologického napadnutia.

Správne aplikovaný proces sterilizácie je veľmi účinný a dokáže v úplnosti zbaviť zbierkový predmet biologickej kontaminácie. Keďže avšak ide o invazívny proces, je dôležité zväziť, kedy k nemu s cieľom záchrany umeleckého predmetu alebo výtvarného diela pristúpiť. Taktiež je potrebné fumigáciu ošetrené objekty kontinuálne monitorovať a vyhodnocovať všetky prípadné zmeny. V tejto súvislosti je potrebné zdôrazniť, že SNG sa rozhodla pre vybudovanie a používanie fumigačnej komory práve s ohľadom na pomerne rozsiahle vlastné skúsenosti s touto technológiou. Minimálne v posledných dvoch desaťročiach (sporadicky aj predtým) totiž úspešne aplikovala ošetrenie mikrobiologicky napadnutých zbierkových predmetov sterilizáciou v zariadení prevádzkovanom Slovenským národným archívom v Bratislave. Uvedené ošetrenie sa týkalo rôznorodých typov objektov zo zbierok papierových nosičov (kresba, grafika, UP), maliarstva aj sochárstva. Priebežným monitoringom neboli na objektoch zaznamenané zmeny (štruktúry, farebnej vrstvy a i.), ktoré by indikovali nežiadúce dôsledky ošetrenia etylénoxidom. V súvislosti so zvýšenou intenzitou (v kvantitatívnom i kvalitatívnom zmysle) skúseností, ktoré prináša používanie vlastného sterilizačného pracoviska a na ňu sa viažúcich odborných personálnych kapacít, počíta Slovenská národná galéria aj s rozšírením a prehĺbením systematického skúmania stavu zbierkových predmetov po ich ošetrení vo fumigačnej komore. Bezpečná likvidácia mikrobiologickej kontaminácie artefaktov umeleckohistorického charakteru totiž predstavuje v kontexte ich odborného ošetrenia iba prvý krok. Odborná ochrana a reštaurovanie zbierok výtvarného umenia je samozrejme oveľa komplexnejší problém, ktorého cieľom je spomalenie – čiže prirodzeného – procesu starnutia a degradácie materiálového substrátu diela a v prípade poškodenia jeho sanácia so zámerom zachovať/prinavrútiť jeho umelecko-historické kvality.

Záverom: V oblasti vedeckej a technologickej bázy ochrany kultúrneho dedičstva prebieha kontinuálny vývoj, pričom hlavným trendom je prechod od monofunkčných technológií k multifunkčným konzervačným technológiám [8 – 11]. Cieľom technologickeho rozvoja je – a vzhľadom na doterajšie

prognózy vedeckého a technologického rozvoja v SR, EU, USA a ďalších krajinách [9 – 13] iste aj v budúcnosti bude – približovať monofunkčné technológie reálnym požiadavkám reštaurátorskej a konzervačnej praxe; požiadavky ochrany kultúrnych objektov ako aj postupy ochrany *jednotlivých* objektov sú totiž vždy multifunkčné. Týmto smerom sa preto budú vyvíjať aj technologické postupy a integrované konzervačné centrá a neskôr aj multifunkčné zariadenia [14 – 18]. Na ilustráciu (Obr.1) uvádzame príklad blokovej technologickej schémy integrovaného konzervačného centra, ktorého súčasťou je aj sterilizačné zariadenie.



Obr. 1: Bloková schéma Integrovaného konzervačného centra [15 – 19].

Literatúra

- Richardin, P., Hanus, J., Bonnassies-Termes, S. 1998. Rétention de l'oxyde d'ethylene dans les documents graphiques et photographiques désinfectés. In Colloque Huilles essentielles et conservation des oeuvres d'art. Musée National des Arts et Traditions Populaires, Paris, 2-3 décembre 1998. Abstracts of presentations, p. 11.
- Hanus, J. 1998. Determination of residual ethylene oxide and its desorption from different types of sterilized papers. Final Report. In Centre de Recherches sur la Conservation des Documents Graphiques, Paris, 100 p.
- Hanus, J., Richardin, P., Bonnassies-Termes, S. 1999. Influence of ethylene oxide sterilisation on some photographic papers. In ICOM Committee for Conservation, 12th

- Triennial Meeting Lyon, 29 August - 3 September 1999, Preprints Volume II, p. 550 – 554.
4. Hanus, J., Richardin, P., Bonnassies-Termes, S.: 1999. Influence of ethylene oxide sterilisation on some photographic papers. In ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial Meeting Lyon, 29 August – 3 September 1999, Preprints Volume II, p. 550 – 554.
 5. Hanus, J., Richardin, P., Bonnassies-Termes, S., Ďurovič, M., Kubelka, V. 1999. Comparison of two different methods by head space gas chromatography for determination of residual ethylene oxide in sterilized papers. In ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial Meeting Lyon, 29 August - 3 September 1999, Preprints Volume II, p. 507 – 512.
 6. Hanus, J., Durovic, M., Bacilkova, B., Minarikova, J. 1997. Influence of ethylene oxide sterilization on some properties of different types of paper. In *La Conservation: Une Science en evolution - Bilan et Perspectives. Actes des troisièmes journées internationales d'études de l'ARSAG*, Paris, 21 – 25 April 1997, p. 193 – 203.
 7. Green, L., Daniels, V. 1987. Investigation of the residues formed in the fumigation of museum objects using ethylene oxide. In *Recent advantages in the conservation and analysis of artefacts*. University of London, p. 309.
 8. Vizárová K. 2015. Koncepcia rozvoja multifunkčných konzervačných technológií (MCT) na ochranu kultúrneho dedičstva. [http://kniha.chtf.stuba.sk/dav/e-DCP\02_Personel\Vizarova\publikacie \(01.2016\)](http://kniha.chtf.stuba.sk/dav/e-DCP\02_Personel\Vizarova\publikacie (01.2016)).
 9. Katuščák, S., Jablonský, M., Holúbková, S. 2012. Chapter: Comparative evaluation of deacidification processes, In *EINE ZUKUNFT FUR SAURES PAPIER, Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie – Sonderbände*, Publisher: Vittorio Klostermann GmbH, 2012, p.149 – 176, ISBN 978-3-465-03728-6.
 10. Smith, D. 2012. Wei t'o paperguard: comprehensively deacidifying, stabilizing, and strengthening paper. In *Research and Technical Studies–Book and Paper Group Joint Discussion Session 2012: Mass Deacidification Today*. In *The Book and Paper Group Annual Vol. 31*, p. 103.
 11. Hubbe, M. 2015. Finishing Deacidification, in *Bioresources*, Vol. 10, Iss.4, p. 6305 – 6309. Altenhoner, R., Bluher, A., Niggemann, E., Potthast, A., Schneider-Kempf, B. 2012. *EINE ZUKUNFT FUR SAURES PAPIER, Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie – Sonderbände*, Publisher: Vittorio Klostermann GmbH, 249 p. ISBN 978-3-465-03728-6.
 12. Altenhoner, R., Mälck, A., Niggemann, E. 2012. 6. Teil. Resümee und Ausblick. Massenentsäuerung in der Deutschen Nationalbibliothek und der Staatsbibliothek zu Berlin: Standortbestimmung und offene Fragen. In *EINE ZUKUNFT FUR SAURES PAPIER, Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie – Sonderbände*, Publisher: Vittorio Klostermann GmbH, p. 221 – 227. ISBN 978-3-465-03728-6.
 13. Johnson, J., Lee, M., Schneider, Ch. 2012. *Research and Technical Studies–Book and Paper Group Joint Discussion Session 2012: Mass Deacidification Today*. In *The Book and Paper Group Annual Vol. 31*, p. 101 – 112.

14. Priebežná správa. 2008. 2003SP200280301. Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v Slovenskej republike (KNIHA SK).
15. Záverečná správa. 2009. 2003SP200280301. Záchrana, stabilizácia a konzervovanie tradičných nosičov informácií v Slovenskej republike (KNIHA SK).
16. Katuščák S., Vrška M., Dugovič J., Vojta A., Bilka J., Hubáček Z., Panagiotis F., Fekete R., Peciar M., Juriga M., Gužela Š., 2008. Projektové podklady na rozvoj TC. Výučbovo-výskumné centrum STU. Súčasný stav, technologické schémy, rozbor procesov a procesy konzervovania a reštaurovania. Bratislava.
17. Hubáček, Z. 2008. Integrace procesů řízené katalytické oxidace a sterilizace do integrovaného konzervačního systému s dalšími konzervačními a digitalizačními technologiemi. Správa.
18. Katuščák, S. 2010. Nové možnosti ochrany tradičných nosičov informácií kultúrneho dedičstva. Centrum vedecko-technických informácií SR. Prednáška.
19. Katuščák, S., Jablonský, M. 2008. Podklady k správe „Integrace procesů řízené katalytické oxidace a sterilizace do integrovaného konzervačního systému s dalšími konzervačními a digitalizačními technologiemi.

Záchrana zbierkových predmetov poškodených požiarom na hrade Krásna Hôrka

Silvia Lörinčíková

SNM-Múzeum Betliar, Kaštieľna 6, 049 21 Betliar
silvia.lorincikova@snm.sk

Abstrakt: Dejiny hradu Krásna Hôrka siahajú do obdobia prelomu 13. a 14. storočia. Hrad do roku 2012, kým ho vážne nepoškodil požiar, patril vďaka takmer v celistvosti zachovanému zbierkovému fondu k najnavštevovanejším kultúrnym pamiatkam na Slovensku. Autorka príspevku popisuje postup prác pri kompletnej evakuácii zbierkových predmetov, ich dočasnom deponovaní a ohodnotení vzniknutých škôd.

Kľúčové slová: požiar, hrad, Krásna Hôrka, evakuácia, záchrana, zbierkový fond, konzervovanie, reštaurovanie

Abstract: The history of the castle Krásna Hôrka dates back to the turn of the 13th and 14th century. Until 2012, when the castle was seriously damaged by fire, belonged to the most visited cultural monuments in Slovakia thanks to its integrity and preserved collections. The author of the article describes the progress of works concerning collection evacuation, their temporary deposition and evaluation of incurred damages.

Key words: fire, castle, evacuation, rescue, collection, conservation, restoration

1. Príčiny požiaru na hrade Krásna Hôrka

Odbornú a prezentačnú činnosť Slovenského národného múzea-Múzea Betliar výrazným spôsobom negatívne ovplyvnil požiar hradu Krásna Hôrka, spôsobený dňa 10. marca 2012 dvoma miestnymi maloletými chlapcami. Požiar suchého trávnatého porastu, šíriaci sa z juhozápadnej časti úpätia hradného kopca nadobudol v priebehu niekoľkých minút obrovské rozmery a zachvátil strešnú konštrukciu hradu. Plamene poškodili predovšetkým renesančnú prístavbu a gotický palác, ktorého expozícia bola v rokoch 2010-2011 modernizovaná a pre verejnosť otvorená koncom apríla 2011. Najmenej poškodené boli tie časti hradu, ktoré mali murované klenby, ako napríklad dolný a stredný hrad s múzeom Františky Andrássyovej. Nasledujúci deň po požiaru, 11. marca 2012, sa požiar v dôsledku silného vetra z tlejúcich pomúrnic opäť vznietil, pričom prevalil štítový múr medzi kaplnkou a stredným hradom. Štítový múr svojou hmotnosťou preboril

murovanú klenbu kongregačnej siene Rákócziho traktu. Pád klenby silno poškodil stôl s renesančnou prikrývkou, pohovku, stoličky, luster a zrkadlo.

Prvé dni po požiari si vyžadovali zabezpečenie prístupu k jednotlivým častiam hradu a ku zbierkovým predmetom—odstraňovaním zvyškov zhorených trávov a sutín z nádvorí a pavlačových chodieb. Evakuácia zbierkových predmetov bola systematická, pričom uprednostnené boli tie časti hradu, kde bola reálna hrozba ďalších devastácií. Baleniu a priebežnému odvozu zbierkových predmetov predchádzala odborná revízia v miestnostiach Rákócziho traktu stredného hradu, pokračovala Františkiným múzeom, priestormi dolného hradu, depozitárov a kaplnky. Od uhasenia požiaru až do evakuácie objektov boli hrad a jeho okolie nepretržite strážené. Zbierkové predmety boli v priebehu štyroch dní evakuované do miestneho kultúrneho domu, do náhradného depozitára v sídle múzea v Betliari a Múzea letectva Slovenského technického múzea v Košiciach. Na záchrane zbierkového fondu sa podieľali dobrovoľníci z obce Krásnohorské Podhradie a kolegovia z múzeí, ako napríklad Banické múzeum v Rožňave, SNM-Múzeum bábkarských kultúr a hračiek na hrade Modrý Kameň, SNM-Múzeum Bojnice, SNM-Múzeum Červený Kameň, SNM-Spišské múzeum v Levoči, SNM-Múzeá v Martine a pracovníci Gemerského osvetového strediska v Rožňave. Prostredníctvom archeológov Krajského pamiatkového úradu v Košiciach a neskôr i vlastnými odbornými pracovníkmi múzea, sa pristúpilo k vyhľadávaniu poškodených zbierkových predmetov v renesančnej prístavbe, gotickom paláci a arkádovej izbe, kde vrstvy popola a sutiny dosahovali miestami hrúbku 10 až 15 cm. Vysoko špecializovanou prácou archeológov bolo začisťovanie fragmentov zvonov, z ktorých jeden ostal čiastočne zatavený do klenby kaplnky. Súčasťou špecializovaných prác bol aj odber vzoriek z požiarom zničených trávov a kovaní z rôznych častí hradu, určených na dendrochronologický výskum.

2. Činnosť komisií, revízia a ohodnotenie zbierkových predmetov

Generálna riaditeľka Pamiatkového úradu v Bratislave zriadila dňa 30. 4. 2012 odbornú komisiu *Ad hoc Krásna Hôrka*, ako poradný orgán Pamiatkového úradu Košice, pracoviska Rožňava. Pracovné stretnutie komisie, zloženej z pracovníkov múzea, Pamiatkového úradu, odborníkov na historické krovky, či statíkov, sa konalo v dňoch 9. a 10. mája 2012 na hrade Krásna Hôrka a v sídle SNM-Múzea Betliar. Cieľom prvého pracovného stretnutia bolo rozhodnúť o type krovu a strešnej krytiny, ktorá by zodpovedala historickým skutočnostiam, ale aj bezpečnostným požiadavkám ochrany kultúrnej pamiatky.

Popri stanovení škôd na vlastnom objekte hradu bolo nevyhnutné stanoviť aj objem poškodenia zbierkových predmetov. Prvým krokom, ktoré Múzeum Betliar realizovalo, bolo vykonanie mimoriadnej odbornej revízie časti zbierkového fondu, ktorý sa nachádzal na hrade Krásna Hôrka. Na zistenie stavu poškodenia zbierkových predmetov bol vydaný príkaz generálneho riaditeľa SNM č. 5/2012, ktorý v súlade s § 11 ods. 2 písm. b) –

ods. 2 Zákona NR SR č. 206/2009 o múzeách a o galériách a o ochrane predmetov kultúrnej hodnoty a o zmene zákona SNR č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov, nariadil mimoriadnu odbornú revíziu zbierok. Samotný príkaz však nestanovoval, aby boli vyčíslené finančné škody na zbierkovom fonde múzea. Termín ukončenia mimoriadnej odbornej revízie bol 30. september 2012.

V čase požiaru bolo na hrade Krásna Hôrka umiestnených celkom 4 229 kusov zbierkových predmetov vrátane zbierkových predmetov, uložených v depozitároch, s počtom 1 063 ks zbierkových predmetov. Rozsah poškodenia zbierkového fondu bol podmienený miestom ich uloženia. Zbierkové predmety v priestoroch s murovanou klenbou neboli poškodené:

- Dolný hrad, s celkovým počtom 377 ks zachránených zbierkových predmetov,
- Múzeum Františky Andrássyovej, s počtom 989 ks zachránených zbierkových predmetov,
- Rákócziho trakt, s počtom 1 117 ks zachránených ZP, 11 ks zničených zbierkových predmetov.

Neporušená ostala aj rodová hrobka s telesnými pozostatkami 16 členov rodu Andrássyovcov a 165 ks zbierkových predmetov a hradná kaplnka s mumifikovanými telesnými pozostatkami Žofie Serédyovej a ďalšími 50 ks zbierkových predmetov a depozitáre, v ktorých sa v čase požiaru nachádzalo 1 063 ks zbierkových predmetov.

Zbierkový fond najviac utrpel v tých častiach hradu, ktoré mali drevený trámový strop zo 60-tych až 80-tych rokov 20. storočia. Ide predovšetkým o zbierkové predmety z horného hradu a renesančnej prístavby, ako zbierka najstarších chladných a palných zbraní, súčasti zbroja (kyrasy, časti brnení, helmy), umelecko-remeselné objekty, mince, razidlá, či zbierkové predmety dokumentujúce požiar hradu v roku 1817. Diela výtvarného umenia boli zadymené a poškodené. Celkovo bolo poškodených a zničených 324 kusov zbierkových predmetov vrátane troch zvonov, z ktorých sa dva menšie v dôsledku vysokej teploty úplne roztavili a jeden sa zatavil do klenby kaplnky. Poisťovňa, ktorej podliehala poisťná udalosť na hrade Krásna Hôrka, osobitne žiadala finančné vyčíslenie škôd na zbierkových predmetoch, vrátane zoznamu všetkých umeleckých zbierok a diel poškodených požiarom, s vyčíslením škôd jednotlivo pre každý zbierkový predmet. Na základe tejto požiadavky vydal dňa 21. 6. 2012 generálny riaditeľ SNM príkaz č. 9/2012, ktorým zriadil mimoriadnu komisiu na finančné ohodnotenie zbierkových predmetov, ktoré boli umiestnené v objekte hradu Krásna Hôrka a poškodené požiarom. Činnosť komisie viedla a koordinovala PhDr. Gabriela Podušelová, námestníčka generálneho riaditeľa SNM pre odborné činnosti. Keďže SNM-Múzeum Betliar nedisponovalo kurátormi – expertmi, ktorí by boli kompetentní a odborne zdatní posúdiť a stanoviť výšku škôd pri všetkých zbierkových predmetoch, boli za členov komisie menovaní aj kurátori z iných špecializovaných múzeí SNM. Komisia na svojom prvom zasadnutí 29. 6. 2012 stanovila postup prác pri vypracovaní finančného ohodnotenia výšky škôd na zbierkových predmetoch. Zároveň

boli stanovené aj povinné údaje pri každom zbierkovom predmete, ktorý bol posudzovaný.

Prvotným podkladom na posúdenie zbierkových predmetov boli predbežné výsledky mimoriadnej odbornej revízie zbierkových predmetov nariadenej príkazom GR SNM č. 6/2012. Poverení odborní zamestnanci po zasadnutí komisie vykonali aj identifikáciu poškodených a zničených zbierkových predmetov, pričom už mali k dispozícii evidenčné záznamy o týchto predmetoch. Pri vypracovaní finančného ohodnotenia a identifikácii jednotlivých zbierkových predmetov slúžili ako základný informačný zdroj práve katalogizačné záznamy o zbierkových predmetoch. Treba oceniť skutočnosť, že záznamy o zbierkových predmetoch boli spracované veľmi dôsledne a ku každému z nich bol pripojený aj obrazový záznam zbierkového predmetu. Tieto informácie poslúžili aj pre následné odborné ošetrovanie – reštaurovanie predmetov.

Na základe komparácie obrazových záznamov zbierkových predmetov pred požiarom so stavom predmetov po požiari, bolo možné určiť aj mieru ich poškodenia, ktorú komisia stanovila percentuálne. Identifikácia poškodených zbierkových predmetov bola mimoriadne náročná. Miera ich poškodenia bola taká rozsiahla, že zo zvyškov nájdených na požiarovisku (amorfné kusy kovov alebo kovových zliatin, roztavené a poškodené zvyšky železných a cínových nádob), bolo ťažko určiť o aký zbierkový predmet ide. Niektoré, najmä drobné predmety – napríklad mince, sa ani nenašli, napriek tomu, že zamestnanci múzea pred vyvázaním popola zvyškov vrstvy dôkladne, niekoľkokrát prehľadávali.

Všetci členovia komisie stanovovali po identifikácii zbierkového predmetu jeho aktuálnu hodnotu pred požiarom, pričom vychádzali z vlastného poznania aktuálnych cien podobných predmetov kultúrnej hodnoty na trhu so starožitnosťami a z cien v dostupných odborných katalógoch z rozličných aukcií. Pri ohodnocovaní sa prihliadalo aj na skutočnosť, že väčšina zbierkových predmetov pochádzala z pôvodného fondu šľachtického rodu Andrassyovcov, čo určuje aj ich jedinečnosť a výnimočnosť. Následne bola vzniknutá škoda stanovená na základe percentuálneho odhadu zachovania a poškodenia jednotlivých zbierkových predmetov. Kurátori, ktorí vykonali finančné ohodnotenie artefaktov, spracovali údaje do sumárnych tabuliek. Zároveň predložili list, ktorý obsahoval vyhlásenie o postupe pri spracovaní finančného ohodnotenia zbierkových predmetov, informačné zdroje, z ktorých vychádzali a konštatovanie, že všetky predmety videli a porovnali ich so záznamami z odbornej evidencie múzea.

Finančné ohodnotenie jednotlivých zbierkových predmetov spracovali členovia komisie podľa svojej odbornej špecializácie:

- Marek Budaj (kurátor SNM-Historické múzeum – špecializácia – numizmatika) – zbierkové predmety z oblasti numizmatiky (mince, razidlá)
- Katarína Malečková (kurátor SNM-Múzeum Bojnice – špecializácia – dejiny umenia, umelecké remeslá) – umelecké remeslo najmä nábytok, časť militárií, ktoré sú v súčasnosti v SNM-Múzeu Betliar

- Ján Papco (kurátor SNM-Múzeum Bojnice – špecializácia – dejiny umenia, staré výtvarné umenie, najmä barok) – diela výtvarného umenia
- Michal Pírek (kurátor SNM-Historické múzeum – špecializácia – vojenská história, militáriá).

Na základe odporúčania Silvie Lörinčíkovej, zodpovednej za odbornú správu zbierok v SNM-Múzeu Betliar, boli na posúdenie zvonov, archeologických zbierok a zbierkových predmetov z iných kovov prizvaní ďalší špecialisti. Finančné ohodnotenie vzniknutých škôd – umelecké kováčstvo, zvonolejárstvo a cinárstvo – spracoval Juraj Gembický, Silvia Lörinčíková a Vladimír Eperješi. Finančné ohodnotenie zbierkových predmetov z archeológie spracoval Juraj Bartík, kurátor SNM-Archeologického múzea.

Na základe výsledkov mimoriadnej revízie zbierkového fondu, ktorý bol uložený na hrade Krásna Hôrka, poškodených a zničených bolo 324 ks zbierkových predmetov.

Celková škoda na zbierkových predmetoch bola vyčíslená na 349 156 eur, na pomocnom inštaláčnom materiáli 79 711 eur. Z archeológie bolo poškodených 7 predmetov, z oblasti kováčstva a cinárstva 43, z umeleckého remesla, historický nábytok – 22 ks. Najviac zničených a poškodených bolo militárií (v celkovej výške 217 711 eur) a predmetov umeleckého remesla – 151 ks. Z oblasti numizmatiky 43 ks (mince a razidlá), výtvarného umenia 55 zbierkových predmetov – išlo zväčša o poškodenie zadymením.

Poisťovňa postup, zvolený SNM pri ohodnocovaní požiarom poškodených a zničených zbierkových predmetov, plne akceptovala a kurátormi stanovenú výšku škody na zbierkových predmetoch uznala, bez požiadavky na ich ohodnotenie súdnym znalcom.

V súčasnosti je už väčšina poškodených zbierkových predmetov odborne ošetrovaná, zreštaurovaná. Svoje odborné – personálne a technické kapacity, finančné zabezpečenie reštaurátorských prác, ponúkli domáce i zahraničné múzeá. SNM-Archeologické múzeum v Bratislave ošetrilo 22 zbierkových predmetov z bronzu, v reštaurátorských dielňach SNM-Historického múzea v Bratislave zreštaurovali renesančnú prikrývku na stôl, poškodenú pri páde klenby paláca Rákócziho traktu. Reštaurátori a konzervátori z Hradného múzea Štefana Dobóa v Jágri (Dobó István Vármúzeum Eger) sa v dvoch výjazdových etapách a čiastočne aj prevozom do vlastných dielní, podieľali na záchrane 21 zbierkových predmetov na báze kovov, 5 ks nábytku a 8 ks textilii (súčasť smútočných šiat Františky Andrásyovej). Maďarské národné múzeum Budapešť (Magyar Nemzeti Múzeum Budapest) reštauruje 12 predmetov, ktoré boli poškodené pri páde klenby paláca Rákócziho traktu. Najväčší počet zbierkových predmetov z fondu militárií s najvyššou mierou poškodenia konzervovaním a reštaurovaním ošetrili v Technickom múzeu, Metodickom centre konzervácie v Brne. Táto skupina zahŕňa palné a chladné zbrane, brenia a ich súčasti v počte 77 ks, na väčšine ktorých sa realizoval materiálový prieskum.

3. Literatúra

1. Podušelová, G., Lörinčíková, S. 2013. Ohodnotenie zbierkových predmetov poškodených požiarom na hrade Krásna Hôrka. In *Múzeum*, 2013, roč. LIX, č. 1/2013. Bratislava: Slovenské národné múzeum, 2013, s. 15 – 16.
2. Lörinčíková, S. 2014. Hrad Krásna Hôrka. Pohľady do minulosti a perspektívy. In *Múzeum*, 2014, roč. LX, č. 1/ 2014. Bratislava: Slovenské národné múzeum, 2014, s. 14 – 16.
3. Selucká, A., Pelíšková, R., Mazík, M., Vaníček P., Lörinčíková, S. 2014. Konzervování-restaurování zbraní z hradu Krásna Hôrka. In *Výzdobné techniky kovů I*. Brno: Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace, 2014, s. 65 – 83.
4. Správy pre poisťovňu a zoznamy zbierkových predmetov na finančné ohodnotenie vzniknutých škôd po požiaroch na hrade Krásna Hôrka, 2012 – 2014. Archív SNM-Múzeum Betliar.

Průzkum a konzervování-restaurování zbraní a zbroje z hradu Krásna Hôrka poškozeného požárem

Alena Selucká, Petr Vaníček, Renata Pelíšková, Michal Mazík

Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace,
mck@technicalmuseum.cz

Abstrakt: Příspěvek shrnuje výsledky a zkušenosti při ošetření předmětů ze zbrojnice hradu Krásna Hôrka, která byla zasažena požárem v roce 2012. Popisuje koncept konzervátorsko-restaurátorského zásahu u vybraných historických zbraní a zbroje. Představeny jsou závěry metalografické studie meče typu Ulfberth z 10. století. Dále je prezentován materiálový a technologický průzkum uherské šavle z 19. století, která byla kompletně restaurována a doplněna replikou pochvy čepele. Následuje ukázka XRF průzkumu zdobení povrchu orientální přilby kulah-chud a jezdecké křesadlové pistole značky Poser. Uvedeny jsou postupy čištění, stabilizace korozních dějů a kompletního restaurování.

Klíčová slova: historické zbraně a zbroj, konzervování-restaurování, korozní produkty, XRF metoda, metalografie.

Abstract: The article summarizes the results and experience in the treatment of the objects from the Armoury of the Krásna Hôrka castle (Slovakia) which was hit by fire in 2012. Describes the concept of conservation-restoration treatment of selected historical arms and armour. It introduces results of metallographic study of the Ulfberht sword dated to the 10th century. Then the material and technological survey of Hungarian Sabre from 19th century is described, including the process of restoration and its completion with a replica of a scabbard. The following interest is focused on an investigation of surface decorating techniques of the Oriental helmet kulah-chud and the Poser flintlock pistol using XRF method. All applied procedures of cleaning, stabilisation of the corrosion processes and a complete restoration are specified.

Key words: historical arms and armour, conservation-restoration, corrosion products, XRF method, metallographic study

1. Úvod

Dne 10. března 2012 došlo na hradu Krásna Hôrka k tragické události. Kompletní střešní konstrukce a části expozic byly zasaženy požárem. Následkem požáru bylo poškozeno 342 kusů sbírkových předmětů. Nejvíce devastovaná byla nově instalovaná expozice zbrojnice, kde byla zaznamenána vážná poškození u 137 kusů zbraní a zbroje. Tato muzejní

sbírka patří k nejrozsáhlejším z 23tisícového sbírkového fondu ve správě Slovenského národného múzea-Múzea Betliar. Zahnuje sbírku děl z 16. století, sbírku modelů malých děl na kolových lafetách ze 17. a 18. století. Mezi palnými zbraněmi se vyskytují výrobky slavných evropských dílen, jakými byli např. Loius Santosa v Madridu, česká dílna Poser nebo německý výrobce Behr. K unikátním předmětům patří raně středověký meč s nápisem +Ulferht+ nebo románský meč s dutou hlavicí a damascénskou čepelí. Různě poškozené byly rovněž další chladné zbraně orientální provenience – jatagany, kilidže, saify a šamširy. Kromě zbraní menších rozměrů byly ohněm zasaženy také vojenské tympány, kompletní brnění nebo součásti zbroje, jako jsou přílby a kyrusy z 16. až 17. století.

V rámci mezinárodní pomoci Metodické centrum konzervace Technického muzea v Brně (MCK TMB) nabídlo ošetření vybraných sbírkových předmětů. Vysoká teplota při požáru, která dosahovala hodnot nad 700 °C (lokálně až o několik set stupňů více), společně s působením zplodin hoření měla za následek nevratné změny materiálů exponovaných předmětů. Díky okamžitému požárnímu zásahu a následnému obětavému úsilí pracovníků ze SNM-Múzea Betliar se podařilo zachránit a dohledat většinu fragmentů poškozených předmětů. Jejich stav se lišil dle charakteru materiálů, ze kterých jsou předměty zhotoveny, a dosahu působení ohně. Slitiny kovů s nižší teplotou tání (např. cínové nádoby) byly roztaveny a jejich tvar kompletně zničen. Některé předměty ze slitin železa byly deformovány působením vysoké teploty a většinou vykazovaly známky aktivní koroze. Deformovány byly též části rukojetí a pochvy mečů ze slitin mědi. Organické materiály, jako jsou dřevěné rukojetě a pochvy mečů, pažby pistolí nebo useň, byly totálně zničeny. Objevilo se i zatečení roztaveného skla z vitrín do hmoty předmětů. Mnohé zbraně byly zdobené různými technikami – rytým a leptaným dekorem, inkrustacemi z ušlechtilých kovů, žárovým zlacením nebo drahokamy či polodrahokamy. Tyto výzdobné prvky byly většinou značně poškozeny, a to v rozsahu od úplného zničení části zdobení inkrustací nebo shoření drahých kamenů, po relativně menší narušení povrchu překrytím korozními produkty.

Záměrem konzervátorsko-restaurátorského zásahu bylo zejména stabilizovat fyzický stav předmětů. Součástí tohoto postupu bylo odstranění okují a dalších korozních produktů při současné fixaci a respektování dochovaného zdobení či jiných technologických částí. K přesné identifikaci různých kovových materiálů byla ve velké míře využita neinvazivní rentgenově fluorescenční spektrometrie (XRF) a další instrumentální metody, např. rentgenologický průzkum nebo elektronová mikroskopie s mikrosondou. Změny ve struktuře kovových slitin byly dokladovány na vybraném příkladu metalografickou studií, která potvrdila teplotu požáru i míru zachování strukturních charakteristik původního výrobního postupu. Nutnou součástí posouzení povrchu ošetřovaných předmětů byl detailní průzkum typických znaků použitých řemesel a jejich správná interpretace v návaznosti na výsledky přírodovědného průzkumu. Tímto způsobem byly lépe posouzeny jednotlivé výzdobné techniky a možnosti jejich zachování.

Konzervátorsko-restaurátorský zásah byl limitován jednak totální ztrátou organických materiálů, jednak velkým počtem poškozených předmětů. V první fázi proto byla pozornost zaměřena na správnou identifikaci jednotlivých dílů předmětů, jejich očištění a povrchovou úpravu proti pokračující korozi. Následně byly vybrané artefakty dále posuzovány pro kompletní restaurování za předpokladu doplňování chybějících částí. V každém případě takto poškozené předměty vyžadují velmi specifický konzervátorsko-restaurátorský zásah, zahrnující zhodnocení změn fyzikálně-chemických, mechanických a estetických vlastností materiálů po požáru, srovnání jejich stavu s původní podobou a navržení reálného postupu ošetření. Pro každý předmět byl pečlivě zvažován a konzultován rozsah optimálního zásahu a to buď v rovině stabilizace stavu a ponechání předmětu jako mementa ničivé události, anebo čištění a odkrytí povrchu se zachováním pouze originálních částí, či doplnění a zhotovení chybějících dílů se snahou obnovit původní podobu a interpretaci exponátu.

Celkově bylo v MCK TMB v letech 2013 až 2015 konzervováno-restaurováno 77 kusů sbírkových předmětů poškozených ohněm. Pro bližší posouzení jsou vybrány ukázky chladných a palných zbraní včetně jedné přilby, které reprezentují realizovaný rozsah materiálového průzkumu a konzervátorsko-restaurátorské práce. Všechny artefakty náleží do sbírky rodu Andrassy Slovenského národního múzea-Múzea Betliar.

2. Metodika průzkumu

U všech ošetřovaných předmětů byla zkoumána jejich materiálová skladba, technologické či řemeslné znaky. Zaznamenány byly rozměry a hmotnost předmětů, přičemž v příspěvku jsou uvedeny naměřené údaje získané po konzervování-restaurování. Chemické složení bylo hodnoceno pomocí rentgenově fluorescenční spektrometrie (XRF) na pracovišti Metodického centra konzervace Technického muzea v Brně. Použit byl ruční spektrometr DELTA Premium (výrobce Innov-X Systems) s budícím proudem rentgenky 200 μ A (napětí rentgenky 40 kV). Jedná se o neinvazivní analýzu chemického složení povrchu zkoumaného materiálu. Výsledky chemického složení povrchové vrstvy mohou být proto ovlivněny korozními produkty, předchozím čištěním nebo technologickým zpracováním. Uvedené výsledky chemického složení analýzy XRF reprezentují vždy mediánovou hodnotu ze tří měření povrchu, s načítacím časem 30 s.

Detektor spektrometru (SDD) je primárně kalibrován do bodu o průměru 3 mm² s proudem rentgenky 200 μ A pro kvalitativně-quantitativní analýzu prvků: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Ag, Sn, Bi, Sb, Hg, Au, Mg, Al, Si, P, S. Sekundární kalibrace odpovídá K_{α} Fe každých 24 hodin.

Vybrané zbraně, u kterých se předpokládala větší míra zeslabení kovového jádra, byly posouzeny na základě rentgenologického (rtg) snímkování ve spolupráci s pracovníky Královopolská a. s. K prozařování bylo použito průmyslového rentgenu firmy Balteau (Baltographe 200) a filmy značky Kodak (Kodak IDUSTRIEX Film T200).

Metalografický rozbor meče byl realizován na Ústavu materiálového inženýrství FSI VUT v Brně. Z odebraných vzorků byly zhotoveny nábrusy standardním způsobem. Zkoumány a dokumentovány byly v neleptaném i leptaném stavu na optickém mikroskopu. K vyvolání mikrostruktury bylo použito 3% nitalu.

3. Konzervování-restaurování

3. 1. Meč románský bez pochvy, zn. Ulfberth

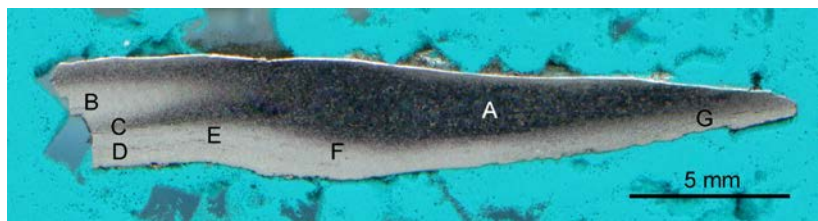
Unikátní meč s identifikačním číslem 1954/1148, Z 185 je datován do druhé poloviny 10. století a patří k nejstarším předmětům ze sbírky zbrojnice. Meč dosahuje celkové délky 940 mm, přičemž délka čepel je 800 mm, délka záštity 145 mm, tloušťka záštity 9 mm, délka rukojeti 135 mm, délka hlavice 40 mm. Nápis +Ulfberth+ je dlouhý 140 mm a široký 17 mm. Těžiště se nachází zhruba ve vzdálenosti 165 mm od záštity. Celková hmotnost zbraně je cca 1 kg. Na základě charakteristických znaků byla určena typologie meče odpovídající čepeli typu 3, rukojeti typu 12 varianty II. Geibigovy typologie.

Na archeologickém artefaktu byly zachovány předchozí korozní vrstvy vytvářející tvar předmětu. Vlivem požáru došlo k pokrytí povrchu dalšími sekundárními korozními produkty i k mírnému zakřivení čepel. Součásti meče jsou pouze kovové části. Organické materiály částí rukojeti nebo pochvy meče nebyly ani před poškozením meče dokladovány (Obr. 1).



Obr. 1: Stav čepel meče Z 185 před ošetřením (vnější strana)

Stav meče byl nejprve zhodnocen pomocí rentgenových snímků, ze kterých byla potvrzena míra zeslabení kovového jádra i nápis na čepeli. Struktura čepelí byla dále zhodnocena metalografickou studií. Za tímto účelem byly odebrány dva kusy vzorků – v horní části, pod záštitou a ve spodní části nad hrotem čepelí. Z výsledků analýzy vyplývají následující závěry, upřesňující technologii zhotovení meče (Obr. 2 – 3).



Obr. 2: Ukázka makrostruktury vzorku čepelí meče Ulfberth, odebraného v horní části čepelí, s vyznačenými místy metalografické analýzy



Obr. 3: Nákres řezu skladby čepelí meče Z 185, černá perliticko-feritická ocel, bílé feritické železo.

Tělo čepelí je tvořeno jádrem a pláštěm. Do pláště čepelí z hypoeutektoidní perliticko-feritické oceli bylo vevařeno železné jádro převážně feritické struktury. Toto jádro má ve svém středu zvýšený obsah uhlíku, přičemž není zcela jasné, jde-li pouze o přirozenou heterogenitu materiálu, nebo o záměr výrobce. Poblíž hrotu bylo na výše popsané tělo čepelí ještě „na tupo“ navařeno ocelové ostří z podobného materiálu, jaký byl použit na plášti. Smysl tohoto kroku a jeho přesné provedení není jasné. Materiál čepelí nenesl po požáru žádné stopy původního tepelného zpracování. Až na zmíněnou anomálii zvlášť navařeného ostří poblíž hrotu jde o poměrně typickou skladbu čepelí s nápisem +Ulfberh+t typu Ulfberth, v různých variantách psaní známou i z jiných evropských lokalit. Na rubové straně čepelí je zdobení ve tvaru příčných a překřížených čar.

Vzhledem k dataci předmětu i rozsahu předchozího korozního poškození nebylo doporučeno čepelí mechanicky vyrovnávat. Z důvodu možné kontaminace zplodinami hoření v korozních vrstvách byl meč nejprve desalinován ve vyměňované demineralizované vodě s úpravou pH na hodnoty pH 8 – 10. Meč byl po stabilizaci vysušen při teplotě 135 °C po

dobu čtyř hodin. Otvory po odběru vzorků byly zatmeleny směsí včelího vosku s damarou, následně upraveny a retušovány vzhledem k tvarovému a barvenému sjednocení povrchu. Povrch zbraně byl impregnován nátěrem roztoku methylmethakrylátové pryskyřice, Paraloidu B72 a opatřen závěrečnou vrstvou včelího vosku. Pro potřeby manipulace i vystavení byl meče nakonec fixován do hliníkového rámu (Obr. 4 – 6).



Obr. 4: Meč Z 185 po konzervování-restaurování



Obr. 5: Meč Z 185 po konzervování-restaurování, detail nápisu na vnější straně



Obr. 6: Meč Z 185 po konzervování-restaurování, vnitřní strana – detail zdobení

3. 2. Šavle husarská, uherská s pochvou

Šavle s identifikačním číslem 1954/1123, Z 168 je jednosečná, zakřivená, v horní části s falešným ostřím. Její záštita má tvar nízkého čtyřbokého jehlanu. Původně kostěná rukojeť chybí, hlavice je oválná. Celková délka zbraně dosahuje 1040 mm, délka čepule 835 mm, šířka čepule 38 mm. Zbraň bez pochvy váží cca 1 kg, hmotnost šavle s pochvou je 1,6 kg. Čepel je zdobena na obou stranách leptaným motivem. Datace šavle odpovídá období 1800 – 1899.

Působením vysoké teploty při požáru vyhořely veškeré dřevěné a usňové části pochvy, včetně kostěné rukojetě šavle. Dále došlo ke značné deformaci čepule a ocelového kování pochvy (Obr. 7).



Obr. 7: Stav šavle Z 168 po požáru, před ošetřením

Kovové součásti zbraně se zachovaly v plném počtu. Čepel a zástita jsou zhotoveny ze slitiny železa, kování pochvy je železné s mosazným závěsem, Tab. 1.

Tab. 1: Výsledky XRF analýzy – chemické složení mosazného závěsu kování pochvy šavle Z 168.

Předmět, inv. č.	Č. měření	Poloha analýzy	Koncentrace prvku [hm %]									
			Fe	Au	Ag	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	P	S
Šavle uherská, Z 168	1	mosazný závěs kování pochvy	0,2	-	-	65	35	-	-	-	0,1	-

Ocelová čepel byla působením ohně vyžíhaná, přičemž došlo ke změkčení materiálu a bylo možné uvažovat o narovnání jejího deformovaného tvaru. Čepel šavle byla vyrovnána za studena pomocí dřevěné palice na dřevěném podkladu. Tím se zamezilo dodatečnému poškození reliéfu na čepeli zbraně. Obdobné vyrovnání bylo provedeno i u všech tří dílů kování pochvy. Všechny ocelové díly byly následně jemně mechanicky očištěny. Přestože povrch byl značně poškozen okujemi, zdobná leptaná část čepele zůstala zachována.



Obr. 8: Šavle Z 168 včetně zhotovené repliky dřevěné pochvy potažené usní, na kterou bylo adjustováno původní kování, po konzervování-restaurování

Podle fotografie zbraně před poškozením a daných rozměrů součástí šavle byla zhotovena replika rukojeti šavle. S ohledem na obtížnost získání obdobného objemu původního kostěného materiálu bylo přistoupeno k výrobě repliky rukojeti z tvrdého dřeva. Vybráno bylo hruškové dřevo, které bylo po opracování a osazení na šavli řádně vybroušeno, natřeno syntetickým lakem v barvě slonové kosti a patinováno šelakovou politurou. Pochva šavle byla vyrobena ze smrkového dřeva ze dvou částí vzájemně slepených a vytvarovaných dle tvaru čepele a zachovalého kování pochvy. Dřevěné tělo pochvy bylo polepeno kozí usní. Useň byla mořena lihovým mořidlem na useň černé barvy. V závěrečné fázi byly nasazeny všechny tři části ocelového kování na pochvu. Mosazná část s měděnými nýty byla jemně mechanicky čištěna a leštěna na látkovém kotouči. Následovala kompletace šavle. Nová rukojeť byla nanýtována na řap šavle, čímž se obnovil kompaktní ucelený stav zbraně. Ocelové části šavle byly ošetřeny mikrokrytalickým voskem Revax a zaleštěny flanelovým klůčkem (Obr. 8).

3. 3. Orientální přilba

Orientální přilba s identifikačním číslem 1954/1038, Z 339, tzv. kulach–chud je zhotovena z jednoho kusu železného plátu. Je opatřena kroužkovým chráničem zátylku a pohyblivým nánosníkem. Ve vrcholu je zdobená skulpturou páva a dvěma tulejkami pro péřovou ozdobu. Výška přilby dosahuje 280 mm, průměr přilby ve spodní části má 180 mm, tloušťka plechu přilbice 3 mm, výška kroužkového chrániče 360 mm, šířka kroužkového chrániče 630 mm. Hmotnost přilby bez kroužkového chrániče je cca 3 kg. Přilba byla datována letopočty 1700 – 1800.

Povrch helmy byl po požáru pokryt hnědo-oranžovými korozními produkty, které zcela překrývaly původní zdobení a povrch přilby (Obr. 9).

Tvar přilby nebyl narušen. Chránič byl k helmici připojen pomocí drátu protaženého otvory na okraji. Toto spojení nebylo původní a muselo být zhotoveno dodatečně. Původně byly kroužky přímo protaženy otvory v helmici. Kroužky nejsou nýtované, ale spojené pouze mechanicky, přitlačení k sobě. Vlivem žáru a postupného chladnutí materiálu došlo k jejich popuštění. Díky tomu jsou velmi tvárné, ale málo pevné a špatně drží tvar. Do některých míst kroužkového chrániče zateklo sklo z roztavené vitríny.

Povrch přilby je zdoben pravděpodobně kombinací černého leptu s rytými motivy. Na některých místech se dochovalo zlacení a stříbření technikou plátování (tabulka 2). V rámci zdobení byla identifikována rovněž mosazná tauzie v horní části přilby (lem krku páva). Pohyblivý nánosník je nastavitelný pomocí šroubu, vsazeného do kovového pásku, přichyceného dvěma mosaznými nýty k přilbě. Po jeho stranách jsou rovněž mosaznými nýty připevněny dvě kovové tulejky pro péřovou ozdobu. V dolní části, po obvodu přilby, jsou otvory od sebe vzdálené 6 mm, sloužící k uchycení a spojení kroužkového chrániče. Kroužkový chránič je zhotoven ze železných kroužků doplněných zdobením z mosazných kroužků (vnější průměr kroužku 6 mm, síla drátu 0,9 mm).



Obr. 9: Stav přilby Z 339 po požáru

Tab. 2: Výsledky analýzy chemického složení zdobení povrchu orientální přilby Z 339 metodou XRF.

Předmět, inv. č.	Č. měření	Poloha analýzy	Koncentrace prvku [hm %]									
			Fe	Au	Ag	Cu	Zn	Pb	Ni	Mn	P	S
Orientální přilba, Z 339	1	spodní okraj – zdobení zlatem	69.5	30	0,4	0,3	-	-	-	-	-	-
	2	spodní okraj – zdobení orientálního písma stříbrem	83	-	11.5	-	-	0,2	-	0,3	2,3	1,1
	3	spodní okraj skulptury páva – mosazná tauzie	19	-	-	64	17	0,3	0,1	0,1	-	-

Záměrem konzervátorsko-restaurátorského zásahu bylo celkové obnovení povrchu přilby, odkrytí původního zdobení, připevnění kroužkového chrániče původní technologií a doplnění chybějících kroužků. Korozní produkty byly odstraněny jemným smirkovým papírem, který byl aplikován společně s minerálním olejem. Povrch byl postupně čištěn stíráním uvolněných korozních produktů a nečistot tampóny.

Kroužkový chránič byl oddělen od přilbice odstraněním nepůvodního železného drátu. Chránič byl uložen na papírovou podložku a postupně správným navlékáním kroužků (systém 4 + 1) byla chybějící místa doplněna novými železnými kroužky, které bylo nutno vyrobit. K jejich výrobě byl zvolen drát o stejném průměru (síla drátu 0,9 mm), který byl navinut na dřevěnou tyčinku, jež odpovídala vnitřní velikosti originálních kroužků. Po té byl drát ve tvaru spirálky sejmout a rozstříhán na jednotlivé kroužky. Pro odlišení původních a doplněných kroužků bylo dokumentováno chemické složení použitých železných drátů. Originální kroužky jsou zhotoveny z měkkého železa s větším obsahem příměsí, zejména fosforu a manganu. Novodobý drát k doplnění chybějících kroužků je z ocelového drátu tř. 11 (ČSN 42 6403). Po celkovém restaurování byl chránič za pomoci špendlíků připevněn k podložce. Očištění od korozních produktů bylo provedeno mikrotryskáním za použití skleněné balotiny. Zbytky nečistot byly odprášeny štětečkem a stlačeným vzduchem. Celý chránič byl odmaštěn v lázni xylenu, do které byl po sejmutí z podložky ponořen. Závěrečná konzervace byla provedena ponorem do lázně 13% roztoku včelího vosku v benzínu. Na závěr byl chránič připevněn na přilbici pomocí kroužků, které byly protaženy původními otvory (Obr. 10).



Obr. 10: Stav přilby Z 339 po ošetření

3. 4. Pistole jezdecká, křesadlová, Poser

Jezdecká křesadlová pistole značená Poser (č. 1972/42, Z 17) je opatřena konstrukcí křesadlového zámku francouzského typu se signaturou výrobce. Její délka hlavně je 351 mm a ráže 14,8 mm. Hmotnost zbraně 1,8 kg. Datace pistole je zařazena do období 1725 – 1735.

Působením ohně při požáru došlo ke zničení dřevěné pažby zbraně. Dále byly poškozeny a částečně nataveny díly z neželezných kovů – hříbetní zrcátko, lučík a hruška, která byla identifikovaná jako nepůvodní součást originálu zbraně. Ostatní ocelové díly byly ohořelé, ale nepoškozené, zlomené patrně již před požárem bylo pero ocilky. Zcela chyběl nabíják a jeho objímka (Obr. 11).



Obr. 11: Poškozené kovové části pistole Z 17 (hlaveň, lučík, hruška není původní součástí zbraně), před ošetřením

V rámci průzkumu byla upřesněna materiálová skladba zbraně (Tab. 3). Hlaveň a části zámku jsou zhotoveny ze svářkového železa. Hlaveň je v horní části cizelovaná, zdobená důlky, u pažby je rytý ornament. Hříbetní zrcátko, lučík a protizámková deska jsou ze zlacené mosazi. Hruška je zhotovena ze slitiny mosazi. Na základě jejího odlišného chemického složení (není zlacená) a technologických znaků zhotovení lze usuzovat, že se nejedná o původní součást zbraně. Hlaveň je zdobena zlatými tauziemi v pěti drážkách, se signaturou Poser. Signatura je provedena dvěma způsoby. Vytvořením předem předrytých kontur, na které je položen zlatý plíšek s vyraženým motivem, dalším použitým typem zlacení je tauzie, kdy je vkládán zlatý drátek do vyrytého tvaru a pak zatepán. Na Obr. 2 jsou patrné uvedené výzdobné techniky – pět okének se zlacením na zdrsňený povrch

a ozdobný proužek tauzie. Muška na hlavní zbraně je zhotovena ze slitiny stříbra (Tab. 3). Dřevěné části pažby se nedochovaly (její replika je z ořešáku královského).

Tab. 3: Výsledky chemického složení materiálů jezdecké pistole, Z 17 metodou XRF.

Předmět, inv. č.	Č. měření	Poloha analýzy	Koncentrace prvku [hm %]											
			Fe	Au	Ag	Cu	Zn	Sn	Pb	Ni	Mn	P	S	Al
Pistole jezdecká, křesadlová, Poser., Z 17	1	zdobení hlavně, zlatá tauzie	4,2	94	1,1	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	hlaveň – stříbrná muška	3,1	0,4	90	6,3	0,2	-	0,3	-	-	-	-	
	3	pažba – mosazná hruška	0,6	-	0,1	73	16	-	1,6	0,2	-	-	-	7,7
	4	pažba – protizámková deska, lícová strana	0,6	18	0,1	60	17	1,8	1,6	0,2	-	-	-	-
	5	pažba – protizámková deska, rubová strana	0,6	-	0,2	76	20	1,4	2,1	0,4	-	-	-	-

Pozn.: Přítomnost hliníku v materiálu nepůvodní mosazné hrušky pažby zbraně nebyla objasněna, pravděpodobně souvisí s povrchovou nečistotou.

Zbraň bylo nutné demontovat na jednotlivé komponenty, které byly dále podrobněji zhodnoceny. Posuzována byla možnost obnovení původního povrchu, v případě chybějících dílů i způsob zhotovení a doplnění nových dílů s ohledem na výpovědní hodnotu a historickou podobu zbraně. Demontovaný zámek a hlaveň byly mechanicky očištěny jemným abrazivem a přešetřeny. Místa zdobená zlacením byla před čištěním překryta lepicí fólií, aby nedošlo k jejich poškození, a poté ručně očištěna od okují zlatnickým hladítkem.

U mosazných dílů garnitury došlo vlivem působení vysokých teplot při požáru k vystoupení měděné složky na povrch součástek. Jemným mechanickým čištěním a přešetřením dílů bylo docíleno sjednocení povrchu bez poškození rytecké výzdoby mosazné garnitury. Bohužel, u mosazného zrcátka hřbetu pažby a lučičku došlo k nenávratnému natavení části těchto dílů.

Podle fotografické dokumentace původního stavu zbraně a rozměrů zachovalých dílů byl navržen nákras přířezu pažby, která byla poté vyřezána z ořešákového dřeva. Následovalo vlastní zapažbení dílů do přířezu v tomto pořadí: hlaveň, zámek, spoušťová deska, spoušť, torzo lučičku. S ohledem na skutečnost, že se nezachovala originální mosazná hruška, byl zhotoven tvar pažby pouze v samotné podobě dřeva. Doplnění nové hrušky, která by kvalitou zpracování nemohla konkurovat originálu, by působilo na zbrani rušivě. Tvarově byla pažba opracována do podoby, odpovídající dodaným fotografiím. Dále byly vyrobeny chybějící díly a to nabiják a přední objímka nabijáku. Nabiják byl vyroben z bukového dřeva, namořen lihovým mořidlem, napuštěn lněným olejem a opatřen šelakovou politurou. Přední díl nabijáku i objímka byly vysoustruženy z mosazné kulatiny.. Po jejich adjustaci byla pažba finálně vytvarována (Obr. 12). Následovala demontáž všech kovových dílů a závěrečné opracování pažby – smirkování, namáčení (opakující se postup 7x), moření vodovým mořidlem a napuštění lněným olejem. Finální povrchová úprava pažby byla provedena šelakovou politurou. Zbraň byla sestavena a kovové díly nakonzervovány vazelínou na zbraně.



Obr. 12: Ukázka fáze kompletace pistole Z 17 na repliku dřevěné pažby

4. Závěr

Vzájemná mezinárodní spolupráce Technického muzea v Brně a SNM-Múzea Betliar poskytla jedinečnou zkušenost při záchraně sbírkových předmětů, zasažených požárem na hradě Krásna Hôrka. V rámci kategorizace jednotlivých exponátů dle jejich charakteru a rozsahu poškození byly stanoveny různé stupně reálného konzervátorskorestaurátorského zásahu. Velkou roli při návrhu konceptu ošetření sehrál

materiálový a technologický průzkum. Bohužel, všechny organické materiály tvořící součást sbírky zbraní a zbroje byly kompletně zničeny. Kovové materiály bylo nutné znovu posoudit, jelikož jejich typické vlastnosti a řemeslné znaky byly pozměněny působením vysoké teploty. Hodnoceno bylo chemické složení – druh slitin a jejich mechanické vlastnosti. Potvrzena byla ve většině případů ztráta původně zakalených či deformačně zpevněných struktur. Ohřevem nad teplotu 700 °C a následným chladnutím ve spáleništi došlo u železných slitin k popuštění materiálu a jeho změkčení. Díky tomu bylo možné některé čepel zbraní vyrovnat za studena. Velká pozornost byla věnována též identifikaci výzdobných technik a povrchových úprav, které se většinou staly hlavním cílem odkrytí při čištění povrchu předmětů od korozních produktů. Kompletní restaurování předmětu do stavu a podoby blízcímu se originálu před poškozením vyžadovalo doplnění replik chybějících dílů z organických materiálů, např. dřevěných pažeb, rukojetí či pouzder čepelí. V této souvislosti se opět potvrdila důležitost pečlivě zpracované předchozí fotodokumentace a popisu sbírkových předmětů včetně rozměrů a charakteristických prvků.

Oboustranná zkušenost, získaná během tohoto mezinárodního projektu, bude dále využita pro metodické a edukační účely konzervátorů-restaurátorů, ale i dalších muzejních pracovníků. Stejně tak budou výsledky prezentovány okruhu profesionálů z hasičských sborů, ale i širší laické veřejnosti. Celkovým posláním realizovaného projektu bylo rovněž přispět ke zlepšení povědomí o významu nenahraditelného evropského kulturního dědictví a rizicích jeho ohrožení. Za tímto účelem vznikla i společná výstava s názvem "Až na kov – záchrana sbírek z hradu Krásna Hôrka", která byla pro veřejnost k vidění od 23. října 2015 do 29. února 2016 v prostorách Technického muzea v Brně, Purkyňova 105, Brno – Královo Pole. Následně byla výstava přesunuta do Slovenského národního muzea.

Poděkování

- PhDr. Gabriele Podušelové, náměstkyni generálního ředitele Slovenského národního muzea za podporu a koordinaci projektu,
- Mgr. Júliovi Barczimu, Mgr. Silvii Lörinčikové, Ph.D. a dalším kolegům ze SNM-Múzea Betliar za odbornou spolupráci při ošetření exponátů ze zbrojnice hradu Krásna Hôrka a realizaci výstavy,
- Ing. Ivo Štěpánkovi, náměstkovi Technického muzea v Brně za podporu a koordinaci projektu,
- Konzervátorům, restaurátorům a dalším kolegům z Metodického centra konzervace Technického muzea v Brně za spolupráci při ošetření poškozených předmětů,
- Bc. Patricku Bártovi za spolupráci při interpretaci použitých výrobních technik a vyhodnocení uvedeného metalografického průzkumu,
- Ing. Pavlu Doležalovi, Ph.D. z Ústavu materiálového inženýrství FSI VUT v Brně za spolupráci při zpracování metalografické studie hodnocených nábrusů a dodání mikrosnímku struktur čepelí zbraní.

Projekt „Mezinárodní spolupráce mezi Technickým muzeem v Brně a Slovenským národním muzeem v oblasti záchrany sbírkového fondu poškozeného požárem na hradě Krásná Hôrka“ byl podpořen z programu Kulturních aktivit MK ČR.

5. Literatura

1. Šach, J., Moudrý, P. 2009. Chladné zbraně období habsburské monarchie 1526–1918. Praha: Aventinum, 2009, s. 13 – 136. ISBN 978-80-7442-000-9.
2. Mudra, M. 2006. Platněřství, výroba zbroje. Praha: Grada, 2006. ISBN 978-80-247-1186-7.
3. Frolec, I. 2004. Kovářství. Praha: Grada, 2004, s. 143. ISBN 978-80-247-0611-3.
4. Kolektiv autorů. 2011. Konzervování a restaurování kovů. Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slití. Brno: Technické muzeum v Brně a Asociace muzei a galerii ČR, 2011. ISBN 978-80-86413-70-9.
5. Pokorný, K., Matoušek J. 2014. Mistři uměleckých řemesel. BB/art s. r. o., 2014. ISBN 978-80-7461-457-6.

Teasovy diagramy – využití při odstraňování vybraných polymerů mikroemulzemi

Anna Fialová, Petr Kotlík

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

Abstrakt: Základním předpokladem pro úspěšné odstranění nežádoucích látek z povrchu předmětů je výběr vhodného rozpouštědla. Takové rozpouštědlo lze vybrat buď experimentálně, nebo v případě, že je známé složení odstraňované látky, teoreticky pomocí porovnání parametrů rozpustnosti. Užitečným nástrojem pro výběr rozpouštědla mohou být Teasovy diagramy s vyznačenou oblastí rozpustnosti pro dané látky. Příspěvek shrnuje výsledky experimentů vedoucích k sestavení Teasových diagramů pro vybrané polymerní systémy, používané v památkové péči. Zároveň byly sledovány změny oblasti rozpustnosti v závislosti na urychleném stárnutí studovaných polymerů. Pro ověření platnosti aditivní parametrů rozpustnosti byly připraveny binární směsi rozpouštědel, jejichž účinnost při odstraňování polymerních filmů z neporézního podkladu byla porovnána s účinností čistých rozpouštědel s podobnými parametry rozpustnosti. Použité binární směsi byly připraveny také ve formě vodných mikroemulzních systémů, jejichž účinnost byla porovnána s účinností čistých směsí rozpouštědel.

Klíčová slova: odstraňování polymerů, Teasovy diagramy, parametry rozpustnosti

Abstract: The choice of a right solvent is the key to successful removal of undesirable substances from an object's surface. There are two ways to select the solvent – experimentally or, provided the composition of the substance being removed is known, theoretically by solubility parameters comparison. Teas diagrams with marked substance solubility region are an effective tool for the selection. The experiments resulting in the creation of Tease diagrams describing some polymer systems used in monument conservation industry will be presented.

Special attention was paid to the shifts in the solubility region depending on accelerated aging of examined polymers. Specially prepared binary mixture solvents were used to perform validation of the solubility parameters additivity. The solvent mixtures efficiency during removal of polymer films from non-porous surface was compared with the efficiency of pure solvents with similar solubility parameters. The used binary mixtures were also applied in the form of aqueous microemulsion systems whose efficiency was compared with the pure solvent mixtures efficiency.

Key words: polymer removal, Teas diagrams, solubility parameters

1. Úvod

Polymerní materiály nacházejí v restaurátorské praxi značné možnosti uplatnění, v závislosti na vlastnostech mohou být jednotlivé polymery aplikovány například jako konsolidanty, laky, ochranné prostředky a adheziva. Používání polymerů ale není zcela bez rizika, v důsledku jejich nedostatečné fyzikálně-chemické stability dochází v průběhu stárnutí k nežádoucím jevům, jako jsou například změny fyzikálně-chemických vlastností, žloutnutí či ztráta adheze k podkladu. Všechny tyto změny negativně působí na povrch ošetřeného předmětu, urychlují jeho degradaci a bez včasného zásahu může dojít až ke kompletní destrukci objektu [1 – 3]. Proto je odstraňování degradovaných polymerních vrstev považováno za jeden z nejdůležitějších kroků v rámci restaurátorského zásahu [4].

Základním předpokladem pro úspěšné odstranění nežádoucích látek z povrchu je výběr vhodného rozpouštědla. Takové rozpouštědlo lze vybrat buď experimentálně, nebo v případě, že je známé složení odstraňované látky, teoreticky pomocí porovnání parametrů rozpustnosti. Prvně byl parametr rozpustnosti definován pány Hildebrandem a Scottem jako odmocnina z hustoty kohezní energie [5, 6]. V dnešní době se pro odhad rozpustnosti polymerů používají spíše Hansenovy parametry rozpustnosti, které vycházejí z předpokladu, že celková kohezní energie molekuly se skládá z několika příspěvků daných různými typy interakcí probíhajících v organických materiálech. Celkový parametr rozpustnosti je pak funkcí tří dílčích parametrů – disperzního (δ_D), polárního (δ_P) a parametru vodíkových vazeb (δ_H). Hansenovy parametry rozpustnosti lze stanovit i v případě směsí, u kterých jsou dílčí parametry směsi lineární funkcí objemového zlomku a dílčích parametrů jednotlivých složek. Předpokladem pro platnost tohoto vztahu je nulová změna objemu při směšování složek [6, 7]. Aditivita parametrů umožňuje použití čistícího systému s požadovanými parametry rozpustnosti, bez nutnosti použít příliš toxická nebo z jiných důvodů nevhodná rozpouštědla.

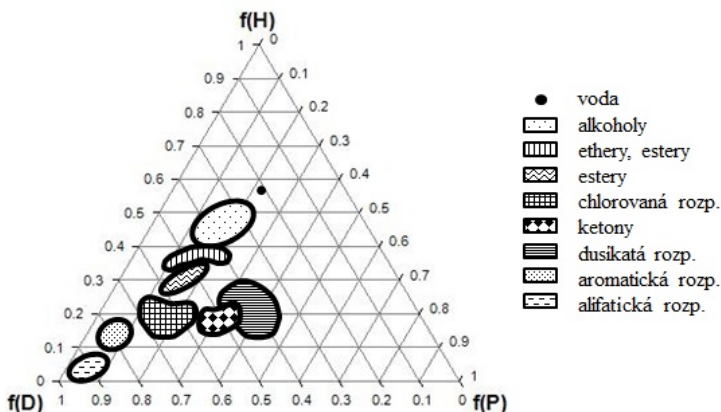
Ačkoliv mají Hansenovy parametry rozpustnosti značné uplatnění v různých oborech, v praxi je jednodušší orientace v jejich grafickém znázornění pomocí Teasových diagramů. K sestavení těchto planárních diagramů je nejprve nutné převést Hansenovy parametry na redukované parametry rozpustnosti podle vztahu

$$f_x = \delta_x / (\delta_D + \delta_P + \delta_H)$$

kde f_x je redukovaný parametr zvoleného dílčího parametru rozpustnosti δ_x a δ_D , δ_P a δ_H jsou dílčí parametry rozpustnosti. Vynásobeny stem udávají redukované parametry rozpustnosti procentuální příspěvek jednotlivých sil k celkové interakci mezi molekulami rozpouštědla [8, 9].

Jelikož součet redukovaných parametrů rozpustnosti dává vždy celek (1 nebo 100), lze s jejich pomocí sestavit ternární diagram, jehož vnitřní body jsou dány třemi souřadnicemi – třemi dílčími redukovanými parametry

rozpuštěnosti. Do takto vzniklého planárního diagramu lze na základě hodnot dílčích parametrů rozpuštěnosti vynášet jednotlivé látky (ať už polymery, nebo organická rozpouštědla) a jednoduše porovnávat jejich podobnost [8, 9]. Pro ilustraci byly do Teasova diagramu vyznačeny oblasti odpovídající jednotlivým typům rozpouštědel (Obr. 1).



Obr. 1: Teasův diagram s vyznačenými oblastmi jednotlivých typů rozpouštědel.

Na základě znalostí interakce vybrané polymerní látky s různými rozpouštědly může být v Teasově diagramu vyznačena oblast rozpustnosti polymeru, tj. oblast hraničních hodnot redukovaných parametrů rozpustnosti, které musí rozpouštědlo splňovat, aby bylo schopné rozpustit daný polymer.

Tato práce shrnuje výsledky experimentů vedoucích k sestavení Teasových diagramů pro tři vybrané polymerní systémy, používané v památkové péči. Zároveň byly sledovány změny oblasti rozpustnosti v závislosti na urychleném stárnutí studovaných polymerů a jejich případný posun v diagramu směrem k více či méně polárním rozpouštědlům. Pro ověření platnosti aditivity parametrů rozpustnosti byly připraveny binární směsi rozpouštědel tak, aby jejich parametry rozpustnosti odpovídaly přibližnému středu rozpustnosti daného polymerního systému. Jejich účinnost při odstraňování polymerních filmů z neporézního podkladu byla porovnána s účinností čistých rozpouštědel s podobnými parametry rozpustnosti. Použité binární směsi byly připraveny také ve formě vodných mikroemulzních systémů, jejichž účinnost byla porovnána s účinností čistých směsí rozpouštědel.

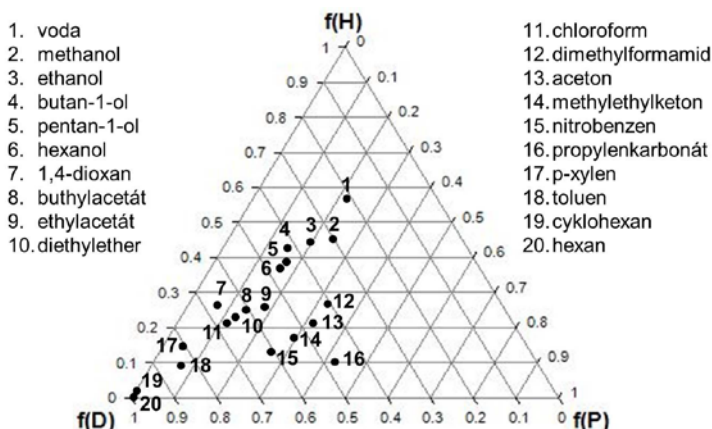
2. Sestavení Teasových diagramů

Teasovy diagramy byly sestaveny pro tři komerční polymerní systémy s různým složením. Jednalo se o Paraloid B72, Mowilith DM 510 E1 a Duvilax BD 20, podrobnější informace v tabulce 1. Polymery Paraloid B72 a Duvilax BD 20 byly vybrány jakožto zástupce akrylátových, potažmo vinylacetátových polymerů. Mowilith DM 510 E1 byl vybrán proto, že díky svému smíšenému složení propojuje obě výše uvedené skupiny polymerů.

Tab. 1: Charakteristika vybraných polymerních systémů.

	Paraloid B72	Mowilith DM 510 E1	Duvilax BD 20
složení	kopolymer methylakrylát/ethylmethakrylát	směs kopolymerů, základem vinylacetát a ester kys. akrylové	disperze na bázi polyvinylacetátu s obsahem diisobutylftalátu
aplikační forma	roztok v toluenu	vodná disperze	vodná disperze
výrobce	Rohm&Haas	Celanese	Den Braven Czech and Slovak a.s.

Pro sestavení diagramů byly použity dvě experimentální metody. První spočívala ve vizuálním pozorování interakce polymerů s dvaceti různými rozpouštědly, druhá metoda byla založena na porovnání tvrdosti polymerních tablet před a po aplikaci rozpouštědel. Použitá rozpouštědla a jejich pozice v Teasově diagramu znázorňuje Obr. 2.



Obr. 2: Teasův diagram s vyznačenými pozicemi použitých rozpouštědel.

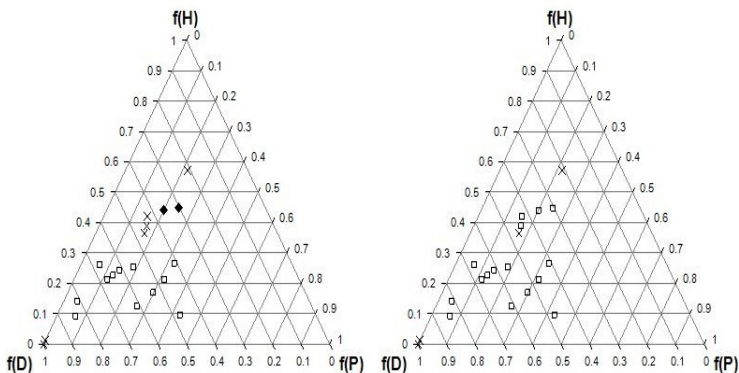
2.1. Vizualní hodnocení

Pro tuto metodu byly připraveny vzorky polymerních filmů ve dvou variantách – nestárnuté a vzorky podrobené umělému stárnutí, které probíhalo 21 dní při teplotě 40 °C, 100 % RV a osvětlení UV zářením o intenzitě 1 W.m⁻². K připraveným vzorkům bylo přidáno konstantní množství rozpouštědla a po 24 h byl vizuálně zhodnocen stav vzorku. Podle stavu polymerního filmu byl vliv rozpouštědla zařazen do jedné ze čtyř kategorií (Tab. 2).

Tab. 2: Charakterizace vlivu testovaných rozpouštědel na vybrané polymerní systémy, značky jednotlivých kategorií použité v Teasových diagramech.

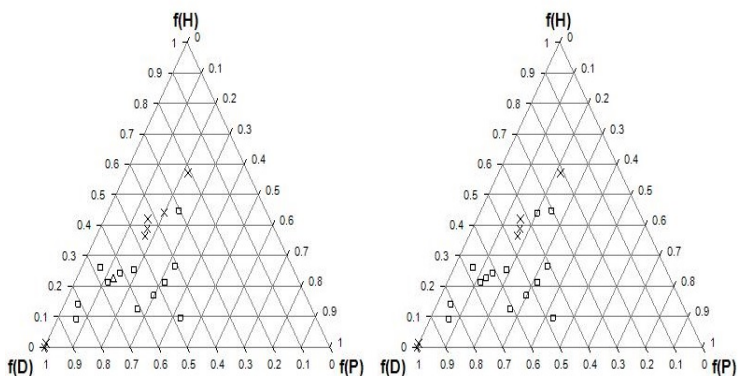
rozpuštěný polymer	□	Po 24 h polymerní film zcela rozpuštěný, na dně vialek žádné zbytky.
zbotnalý polymer	◆	Po 24 h okem viditelný nárůst objemu polymerního filmu.
změna optických vlastností filmu	△	Po 24 h patrný zákal polymerního filmu, bez viditelné změny objemu.
beze změny	x	Po 24 h film bez pozorovatelné změny.

V případě nestárnutého Paraloidu B72 lze v Teasově diagramu pozorovat poměrně širokou oblast rozpustnosti a také oblast botnání polymeru, které bylo vyvoláno působením methanolu a ethanolu (Obr. 3a). U stárnutých vzorků došlo k rozšíření oblasti rozpustnosti i do prostoru Teasova diagramu, ve kterém se vyskytují alkoholy (Obr. 3b). Výjimku v tomto případě tvoří hexanol, který neměl na stárnuté vzorky žádný vizuálně pozorovatelný vliv.



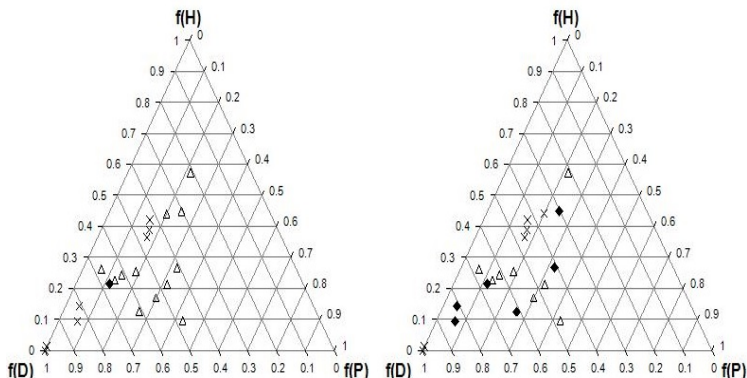
Obr. 3: Teasův diagram Paraloidu B72, vlevo nestárnutý polymer (a) a vpravo polymer po umělém stárnutí (b).

Mowilith DM 510 E1 má oblast rozpustnosti (Obr. 4a) velmi podobnou Paraloidu B72, což je pravděpodobně dáno obsahem kyseliny akrylové. Jediná pozorovatelná změna je v oblasti alkoholů, kdy ethanol nemá na nestárnutý polymer vizuálně patrný vliv a methanol jej rozpouští, nikoliv pouze botná. Podobnost s Paraloidem B72 je patrná i u stárnutých vzorků (Obr. 4b), pouze skupina alkoholů schopných rozpustit MowilithDM 510 E1 není tak početná. Ve srovnání s nestárnutými vzorky došlo u MowilithuDM 510 E1 pouze k nepatrné změně oblasti rozpustnosti.



Obr. 4: Teasuv diagram Mowilithu DM 510 E1, vlevo nestárnutý polymer (a) a vpravo polymer po umělém stárnutí (b).

Duvilax BD 20 vykazoval při styku s rozpouštědly odlišné chování, k rozpuštění polymerního filmu nedošlo po aplikaci žádného rozpouštědla, botnání polymeru se projevilo pouze v přítomnosti chloroformu (Obr. 5a). Poměrně značnou oblast diagramu zaujímají rozpouštědla, jejichž působení na polymer se po vizuální stránce projevilo pouze mléčným zakalením původně transparentního filmu. Tento jev se projevilo i v oblasti silně polárních rozpouštědel (voda a nízkouhlikaté alkoholy), což mohlo být způsobeno přítomností aditiv přidávaných do disperze pro její stabilizaci. Vzorky Duvilaxu BD 20 vystavené umělému stárnutí poskytovaly mírně odlišný diagram, ve kterém narostl počet rozpouštědel schopných účinně nabotnat polymerní film (Obr. 5b). Jejich rozmístění v diagramu ovšem nevytváří souvislou oblast.



Obr. 5: Teasův diagram Duvilaxu BD 20, vlevo nestárnutý polymer (a) a vpravo polymer po umělém stárnutí (b).

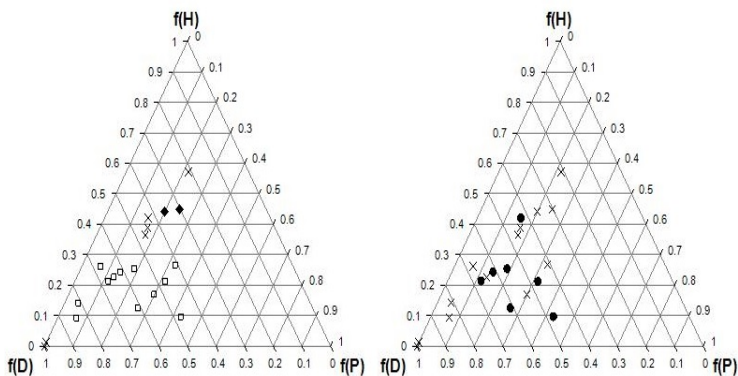
2.2. Změna tvrdosti polymerních tablet

Tvrdost připravených polymerních tablet byla měřena tvrdoměrem Shore A před aplikací rozpouštědel a ihned po ní, rozpouštědla byla na tablety aplikována po dobu 15 min v podobě obkladu z nasyceného Arbocelu (celulosová drť) separovaného netkanou textilií. Jednotlivá rozpouštědla byla hodnocena na základě toho, zda po jejich aplikaci došlo k měřitelné změně tvrdosti polymerních tablet nebo ne. Označení vlivu rozpouštědel v Teasově diagramech viz tabulka 3.

Tab. 3: Označení vlivu rozpouštědel na tvrdost polymerních tablet v Teasových diagramech.

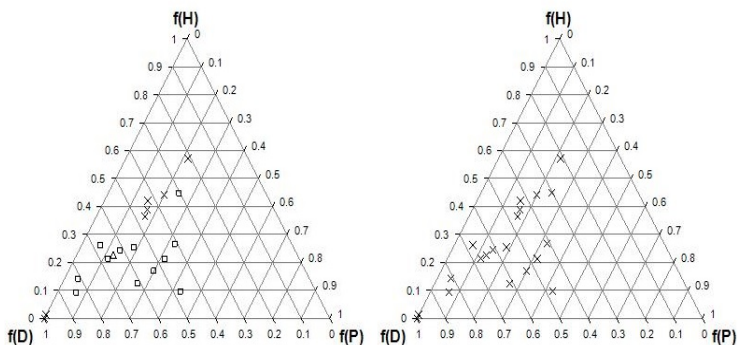
měřitelná změna tvrdosti polymerních tablet	●
neměřitelná změna tvrdosti	x

Při měření tablet Paraloidu B72 nebyla získána data, ze kterých by šlo sestavit Teasův diagram s jednoznačně vyznačenou oblastí rozpustnosti (Obr. 6). Rozpouštědla, která jsou schopná způsobit měřitelný pokles tvrdosti polymerních tablet, neodpovídají početně a v některých případech ani polohou v diagramu rozpouštědlům, která jsou schopna Paraloid B72 rozpustit.



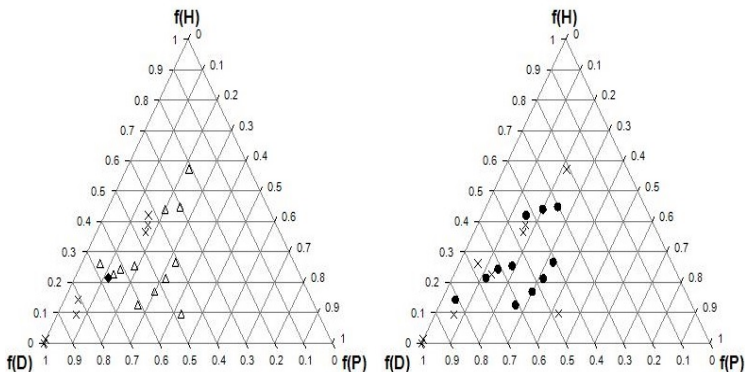
Obr. 6: Srovnání Teasových diagramů Paraloidu B72 sestavených pomocí vizuálního hodnocení (vlevo) a pomocí měření tvrdost (vpravo).

V případě Mowilithu DM 510 E1 se měření tvrdosti ukázalo jako zcela nepoužitelná metoda, nezávisle na typu použitého rozpouštědla nešlo získat měřitelný pokles tvrdosti polymeru (Obr. 7). Možnou příčinou může být silná lepkavost povrchu vzorků vyvolaná aplikací rozpouštědel, kterou není schopná pružina v tvrdoměru překonat a kvůli které by pak hrot tvrdoměru zůstal příliš dlouho v kontaktu se vzorkem.



Obr. 7: Srovnání Teasových diagramů Mowilithu DM 510 E1 sestavených pomocí vizuálního hodnocení (vlevo) a pomocí měření tvrdost (vpravo).

Nejlépe dopadlo měření tvrdosti u Duvilaxu DB 20, ale ani zde se nepodařilo získat diagram zcela odpovídající diagramu získanému na základě vizuálního pozorování (Obr. 8). Ani v tomto případě není v diagramu patrná pouze jedna souvislá oblast, ve které došlo k měřitelnému poklesu tvrdosti polymerních tablet.



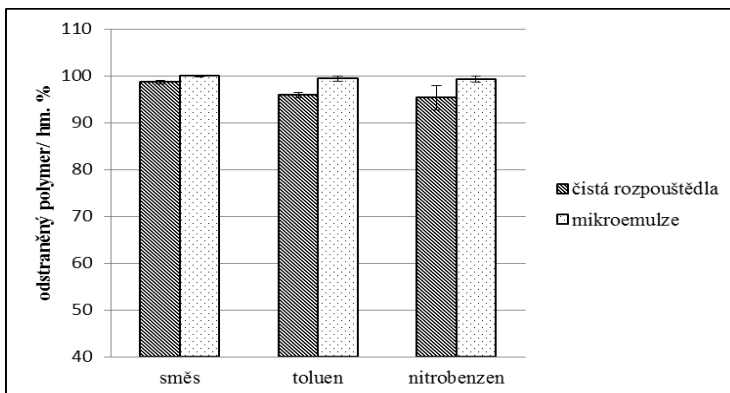
Obr. 8: Srovnání Teasových diagramů Duvilaxu BD 20 sestavených pomocí vizuálního hodnocení (vlevo) a pomocí měření tvrdost (vpravo).

3. Ověření platnosti aditivity parametrů rozpustnosti pro binární směsi

V této části práce se vycházelo z Teasových diagramů sestavených na základě vizuálního pozorování. U těchto diagramů byl určen přibližný střed oblasti rozpustnosti, čímž byly určeny požadované parametry rozpustnosti pro připravovanou binární směs a pomocí diagramu byla vybrána taková dvojice testovaných rozpouštědel, aby bylo možno těchto parametrů jejich smícháním dosáhnout. Takto připravené směsi byly aplikovány na nestárnuté polymerní filmy nanesené na skleněnou podložku jak samostatně, tak jako součást vodné mikroemulze, která kromě směsi rozpouštědel obsahovala dodecylsírán sodný (anionaktivní surfaktant) a pentan-1-ol (ko-surfaktant). V obou případech byla použita aplikace v podobě obkladu z nasyceného Arboceľu separovaného netkanou textilií, doba působení byla 60 min. Po opláchnutí destilovanou vodou a usušení vzorků byl sledován gravimetrický úbytek polymeru. Pro porovnání účinnosti směsí rozpouštědel byla na polymerní filmy stejným způsobem aplikována dvě vybraná rozpouštědla, a to jedno rozpouštědlo ze směsi a dále jedno z testovaných rozpouštědel, jehož parametry rozpustnosti byly co nejbližší parametrům testované směsi.

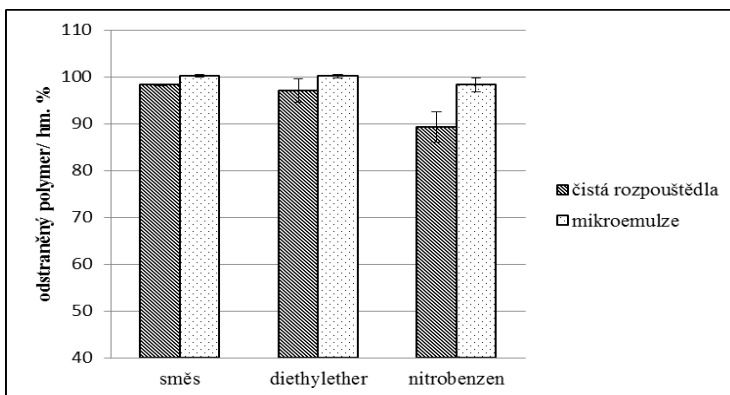
Pro odstraňování filmů Paraloidu B72 byla připravena směs obsahující 39,1 obj. % dimethylformamidu a 60,9 obj. % toluenu, účinnost této směsi byla porovnávána s účinností toluenu a nitrobenzenu. Všechny tyto čisticí prostředky vykazovaly vysokou účinnost, nezávisle na tom, jestli byly aplikovány v čisté formě nebo v podobě mikroemulze, byly schopné odstranit více než 90 hm. % polymerního filmu (Graf 1). Rozdíly v účinnosti jednotlivých systémů byly poměrně malé, ale dá se říct, že testovaná směs rozpouštědel vykazovala nejvyšší účinnost. Všechna použitá rozpouštědla vykazovala vyšší účinnost, pokud byla aplikována ve formě mikroemulze.

Graf 1: Hmotnostní úbytek Paraloidu B72 po aplikaci rozpouštědlových systémů.



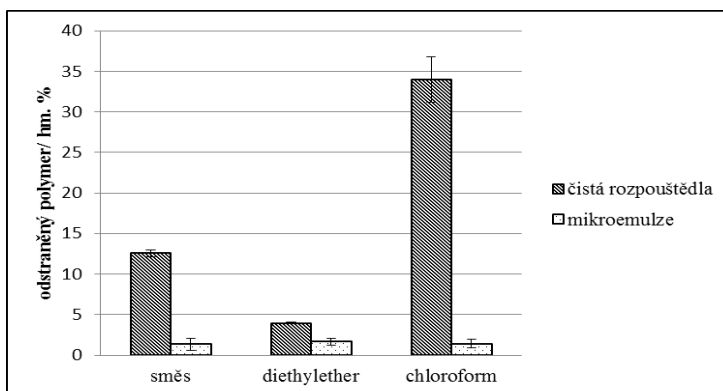
Směs navržená pro odstraňování Mowilithu DM 510 E1 obsahovala 58,95 obj. % diethyletheru a 41,05 obj. % methylethylketonu, jako srovnávací rozpouštědla byl vybrán diethylether a nitrobenzen. Při odstraňování tohoto polymeru nelze jednoznačně říct, jestli je účinnější směs rozpouštědel nebo diethylether, nejméně účinný byl nitrobenzen (Graf 2). I v tomto případě se jako účinnější ukázala rozpouštědla aplikovaná ve formě mikroemulze. Kromě vzorků, na které byl aplikován nitrobenzen, lze úbytek polymerního filmu srovnat s úbytkem Paraloidu B72.

Graf 2: Hmotnostní úbytek Mowilithu DM 510 E1 po aplikaci rozpouštědlových systémů.



Jelikož se Duvilax BD 20 nerozpouštěl v žádném testovaném rozpouštědle, nešlo u něj stanovit střed oblasti rozpustnosti. Pro přípravu směsi tak byly použity parametry rozpustnosti čistého chloroformu, který jako jediný byl schopen tento polymer zotbnat (Obr. 4a). Výsledná směs obsahovala 15,32 obj. % p-xylenu a 84,68 obj. % diethyletheru, pro srovnání účinnosti byly na polymerní filmy aplikovány diethylether a chloroform. V případě Duvilaxu BD 20 nebyla aditivita parametrů rozpustnosti potvrzena v takové míře, jako u předchozích polymerních systémů. Připravená směs ani zdaleka nedosahovala účinnosti čistého chloroformu, ale v čisté formě byla téměř třikrát účinnější než čistý diethylether (Graf 3). Po aplikaci rozpouštědel ve formě mikroemulzí byl hmotnostní úbytek polymeru výrazně menší a pro všechny tři použité systémy velmi podobný. Ve srovnání s Paraloidem B 72 a Mowilithem DM 510 E1 prokázal Duvilax BD 20 výrazně vyšší odolnost vůči testovaným rozpouštědlům.

Graf 3: Hmotnostní úbytek Duvilaxu DB 20 po aplikaci rozpouštědlových systémů.



4. Závěr

Teasovy diagramy se ukazují jako užitečná pomůcka pro posouzení rozpustnosti polymerů v různých rozpouštědlech. S jejich pomocí lze snadno sledovat změny rozpustnosti polymerních systémů vyvolané jejich stárnutím. Pro sestavení Teasových diagramů lze úspěšně použít metodu vizuálního hodnocení interakce polymer – rozpouštědlo. Metoda měření tvrdosti polymerních tablet se v tomto experimentálním provedení ukázala nepříliš účinná a to především u polymerů s obsahem kys. akrylové.

Aditivita Hansenových parametrů rozpustnosti byla v zásadě potvrzena. Výrazně lépe se projevila u polymerů s obsahem kys. akrylové, ale patrná byla i v případě polyvinylacetátového Duvilaxu BD 20. Lze tedy říci, že pomocí vhodně zvolené směsi rozpouštědel se lze vyhnout použití účinných, ale toxických rozpouštědel.

Při srovnání účinnosti různých způsobů aplikace rozpouštědel záleží na typu odstraňovaného polymeru. V případě polymerů s obsahem kys. akrylové se jako účinnější ukázala aplikace rozpouštědel ve formě vodné mikroemulze, u polymerního systému založeném na polyvinylacetátu byla naopak účinnější aplikace čistých rozpouštědel.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. DF11P01OVV012 programu NAKI financovaného Ministerstvem kultury ČR.

5. Literatura

1. 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*, roč. 19, 2003, s. 7867 – 7872. DOI: 10.1021/la034757q.
2. Baglioni, P., Berti, D., Bonini, M., Carretti, E., Dei, L., Frantini, E., Giorgi, R. 2014. Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage. In *Adv. Colloid Interface Sci.*, roč. 205, 2014, s. 361 – 371. DOI: 10.1016/j.cis.2013.09.008.
3. Grassi, S., Favaro, M., Tomasin, P., Dei, L. 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*, roč. 10, 2009, č. 3, s. 347 – 355. DOI: 10.1016/j.culher.2008.10.003.
4. Baglioni, M., Giorgi, R., Berti, D., Baglioni, P. 2012. Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience. In *Nanoscale*, roč. 4, 2012, č. 1, s. 42 – 53. DOI: 10.1039/C1NR10911A.
5. Meissner, B., Zilvar, V. 1987. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha, 1987.
6. Hansen, Ch. 2000. *Hansen Solubility Parameters*. CRC Press, 2000. ISBN 978-0-8493-1525-1.
7. Berti, D., Lo Nostro, P. 2013. Cleaning I: Solvents and Solutions. In Baglioni, P., Chelazzi, D. (ed.). *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. 2013, s. 93 – 123. ISBN 978-1-84973-566-7.
8. Carretti, E., Dei, L. 2013. Cleaning I: Application. In Baglioni, P., Chelazzi, D. (ed.). *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. 2013, s. 124 – 146. ISBN 978-1-84973-566-7.
9. Fardia, T., Stefanisa, E., Panayiotou, C., Abbott, S., van Loon, S. 2014. Artwork conservation materials and Hansen solubility parameters: A novel methodology towards critical solvent selection. In *Journal of Cultural Heritage*, roč. 15, 2014, č. 6, s. 583 – 594. DOI: 10.1016/j.culher.2013.11.006.

Archeologické textilie – nálezové okolnosti, exkavace, konzervace, odborné zpracování a uložení

Helena Březinová

Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 4, 118 01 Praha,
brezinova@arup.cas.cz

Abstrakt: Příspěvek přináší obecné shrnutí problematiky spojené s archeologickými nálezy textilních pozůstatků, se zaměřením na nálezové okolnosti, způsob vyzvednutí, laboratorní ošetření, odborné vyhodnocení a následné dlouhodobé uložení. Obecné zásady jsou doplněny praktickými zkušenostmi s komplexním zpracováním objemného souboru textilií z archeologických výzkumů z Nového Města v centru Prahy.

Klíčová slova: archeologické textilní nálezy, konzervace textilií, textilně technologický průzkum, analýzy barevnosti

Abstract: The work presents a general overview of the issues connected with archaeological finds of textile remains, with a focus on find context, extraction method, laboratory processing, professional evaluation and the subsequent long-term storage. The general principles are supplemented with practical know-how on the comprehensive processing of a large textile assemblage from archaeological excavations conducted at Nové Město in the centre of Prague.

Key words: archaeological textile finds, textile conservation, technological-textile, examination, colour analyses

1. Úvod

Fragmenty textilií vyzvednuté během archeologických výzkumů patří mezi nejkřehčí a nejohroženější archeologické památky, kterým je nezbytně nutné věnovat okamžitou pozornost a specializovanou odbornou péči. Důležitá je zde spolupráce mezi archeology, konzervátory a textilními specialisty, jejichž vzájemná dobrá kooperace zvyšuje výpovědní hodnotu textilních nálezů, výrazně posiluje jejich interpretační možnosti a přispívá k záchraně těchto nálezů a umožňuje jejich dlouhodobé uchování, průzkum a prezentaci.

2. Nálezové kontexty archeologických textilií

Pozůstatky pravěkých nebo středověkých textilií se v archeologických nálezech objevují v několika různých formách – jako samostatné fragmenty, jako pozůstatky dochované na kovovém předmětu nebo jako otisky na

keramice či jiném materiálu. Stupeň a kvalita zachování, a tedy i výpovědní hodnoty textilie, závisí na mnoha okolnostech a podmínkách, z nichž nejdůležitější je právě forma dochování, druh materiálu předmětu, na němž je textilní zbytek dochován, charakter prostředí v náleзовé situaci a také druh textilních vláken, z nichž byla textilie zhotovena.

Samostatné textilní fragmenty se dochovávají ve dvou typech půdního prostředí – ve vlhkém a v suchém. Vlhké prostředí umožňuje zachování organických materiálů díky konstantní vlhkosti, nepřístupu vzduchu a působení půdních kyselin. Takovéto podmínky se vyskytují především v bažinatých a rašeliništních půdách, zejména v oblastech severní Evropy [1], a rovněž v odpadních jímkách a studních, které jsou zkoumány na značném počtu středověkých lokalit a odkud také pochází největší množství středověkých textilních nálezů [2, 3]. Kromě optimální vlhkosti je důležitým faktorem pro zachování textilie také skutečnost, zda je zhotovena z textilní suroviny rostlinného nebo živočišného původu. Rostlinná vlákna, jejichž základ tvoří celulóza a polysacharidy, se lépe zachovávají v zásaditém prostředí (např. ve vápenatých půdách), v prostředí s vysokou kyselostí se rychle rozpadají. Živočišná vlákna, tvořená především bílkovinami, jsou vůči kyselinám odolná, v dobrém stavu se dochovávají v prostředí s velkým obsahem půdních kyselin. Nejodolnější ze všech textilních materiálů je ovčí vlna, takže největší počet dochovaných středověkých textilií představují právě vlněné tkaniny. Textilie vyzvednuté z vlhkého půdního prostředí si zachovávají kromě barvy všechny své původní vlastnosti, vyžadují však velice rychlé ošetření, neboť ve změněném prostředí s přístupem vzduchu po vyzvednutí ze země rychle podléhají zkáze (Obr. 1).



Obr. 1: Vlněná tkanina z odpadní středověké vrstvy, Praha.
Foto: Z. Kačerová

Suché prostředí pouští a polopouští, kde bývá obvykle vysoké procento salinity a tím i minimální bakteriální aktivita, je ideální pro zachování textilií ze všech druhů textilních surovin. Vyzvednuté suché textilní zbytky jsou sice velice křehké, ale jinak si zachovávají všechny své původní vlastnosti, takže umožňují velice dobrou manipulaci a plnohodnotný průzkum (Obr. 2). Ideální podmínky pro nálezy takových textilií představují lokality z období starověkých civilizací, např. z Egypta [4]. Suché nálezové prostředí podpořené pravidelnou cirkulací vzduchu se objevuje také v zásypech kleneb a podlah v historických stavbách, takže i v těchto podmínkách dochází k zachování nálezů textilní povahy [5].



Obr. 2: Lněná tkanina obalující mumii, Abúsír, Egypt.
Foto: H. Březinová.

Velice často jsou malé fragmenty textilií dochovány na kovových předmětech, nejčastěji ze železa, bronzu či stříbra, nebo v jejich těsné blízkosti [6, 7]. Na bronzových a stříbrných předmětech bývá textilní zbytek pokrytý vrstvou patiny, která obaluje a fixuje textilní vlákna, ale neporušuje jejich vlastní buněčnou strukturu. Ve většině takových případů je tak možné zjistit použitou textilní surovinu, dobře určitelné bývají také ostatní textilní parametry. Jiná situace je u železných předmětů, jejichž koroze textilní vlákna nejen pokryje, ale zcela prostoupí. Zůstane tak sice zachována dobře patrná původní struktura tkaniny, ale vlastní buněčná podstata jednotlivých vláken je zničena a nahrazena neorganickými sloučeninami korozních prvků. Největší procento textilií zachovaných díky přítomnosti kovového předmětu představují drobné pravěké a raně středověké textilní fragmenty, dochované

na kovových předmětech z výbavy kostrových hrobů, které ležely v těsné blízkosti pohřbeného jedince, a tedy i textilií z jeho oblečení (Obr. 3).



Obr. 3: Železná břitva s vrstvou prokorodované tkaniny, Mikulčice. Foto: H. Březinová

Středověké textilní nálezy na kovech nejsou příliš časté, objevují se v podstatě pouze spolu s nálezy mincí, kdy jsou pak interpretovány jako pozůstatek jejich látkového obalu (Obr. 4).

Důležitou zásadou, spojenou s textilními zbytky na povrchu kovových nálezů, je nutnost provedení dokumentace a textilně-technologického rozboru před konzervací kovu, protože během konzervačních procesů dochází ke zhoršení zřetelnosti textilní struktury. V moderní konzervátorské praxi je jednoznačný požadavek na zachování textilních pozůstatků jako nedílné součásti předmětu, na jehož povrchu jsou zachovány. Konzervátor kovů volí takový postup konzervace, který minimalizuje poškození nebo úplné zničení textilních fragmentů [8].



Obr. 4: Depot mincí zabalených v tkanině, Luby u Opatova. Foto: H. Březinová

Důležitou skupinou textilních nálezů, obzvláště přínosnou pro studium dobové módy, střihů, vzorů a obchodu s luxusními textiliemi, představují hrobové textilie, zachované v uzavřených hrobkách a tumbách, spojených nejčastěji s představiteli panovnického, šlechtického a církevního prostředí (Obr. 5) [9]. Tyto převážně hedvábné, často bohatě vzorované tkaniny, jsou spojeny s nejsložitějším restaurátorským a textilním průzkumem, který se musí vyrovnávat s rizikem mikrobakteriálního napadení textilií, souvisejícího s rozložením tkání mrtvého těla.

Textilní pozůstatky ve formě otisků se nejčastěji objevují na keramických výrobcích (nádobách nebo kachlích) a na hrudkách nevypálené hlíny (mazanici). Textilní struktura nebývá na otiscích dobře zřetelná, takže jejich rozbor a vyhodnocení nebývají příliš přínosné, jsou však velice důležité jako doklady nejstarších textilií, které jsou v této podobě zachovány.



Obr. 5: Hedvábná vzorovaná tkanice, Praha Hrad.
Foto: H. Březinová

Ojedinelou skupinu nálezů tvoří zmrzlé a zuhelnatělé textilie. Bohaté nálezy celých oděvů nebo jejich součástí, dochované ve velmi dobrém stavu díky trvalému působení mrazu, skýtají severské oblasti Skandinávie a Asie [10]. Naopak, zuhelnatělé textilie, pocházející ze spáleništních vrstev, patří k nejkřehčím nálezům, které se rychle rozpadají na prach [11].

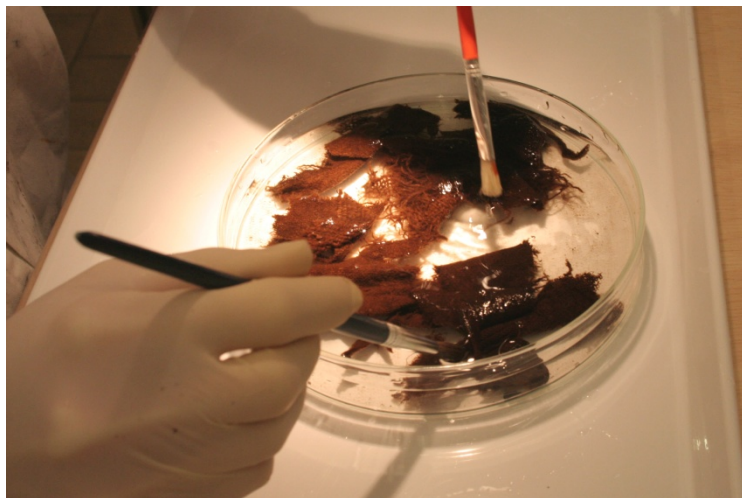
3. Vyzvednutí textilií během archeologického výzkumu

Proces vyzvednutí křehkých textilních fragmentů při terénním výzkumu představuje značné riziko, protože nálezy projdou prudkou změnou dosavadního mikroklimatu, v jehož podmínkách přečkaly dlouhá staletí. V momentě objevení a vyzvednutí z nálezového kontextu jsou tedy nálezy vystaveny značným výkyvům v teplotě, vlhkosti i světelných podmínkách, které mohou mít negativní vliv na degradaci nebo rozklad dochovaného materiálu. Pro zpomalení nežádoucích degradačních procesů je nezbytné

zajištění odpovídajícího uložení textilních nálezů a rychlé zabezpečení odborné konzervátorské péče ve specializované laboratoři. Pro uložení vyzvednutých textilií je nutné použití inertních obalových materiálů, které nemohou nijak textilní vlákna kontaminovat – vhodné jsou PE sáčky, PE bubliny, allobal, PE fólie, plastové boxy, nekyselý papír [12]. Základní zásadou je snaha o udržení obdobných podmínek, v nichž se textilie dosud nacházely, čemuž napomůže vyzvednutí textilií i s částí okolního materiálu (zeminy) a uložení do prostředí s obdobnou teplotou a stupněm vlhkostí. U textilií pocházejících z vlhkého a hrobového nálezového prostředí, u nichž je největší riziko rychlého postupu degradace materiálu, je možné přistoupit k dočasnému zamrazení, které nežádoucí procesy pozastaví. Již během fáze terénního výzkumu a vyzvedávání nálezů je velice užitečná spolupráce s textilními specialisty, konzervátory a mikrobiology, která minimalizuje riziko poškození nebo zničení textilního nálezu. Samozřejmou součástí terénního výzkumu je i dokumentace, která obrazem i slovem podrobně zaznamenává způsob a stav zachování textilie [13].

4. Očištění a konzervace textilií

Stěžejním úkolem restaurátora archeologického textilu je šetrné očištění materiálu (suché, mokré nebo se zvlhčením), jeho stabilizace a omezení nežádoucích degradačních procesů (Obr. 6).



Obr. 6: Jemné mokré čištění textilních fragmentů.
Foto: J. Bureš Víchová.

Jednoznačným trendem v moderním konzervování textilií jsou minimální zásahy do vlastní struktury materiálu. Volené postupy vycházejí ze stavu zachování a náleзовých okolností jednotlivých fragmentů, které respektují jejich odlišnosti a zvláštnosti [14, 15, 16].

Důležitou součástí restaurátorského průzkumu je odběr vzorků na analýzy. Odebrané vzorky nesmějí být kontaminovány novodobým materiálem a musí být správně uloženy, nejlépe do plastových odběrových zkumavek vhodných rozměrů.

5. Hygiena práce

Při manipulaci s archeologickými textiliemi je nutné dodržovat pravidla hygieny a bezpečnosti práce. Textilní fragmenty, především ty z hrobových a novověkých kontextů, mohou obsahovat patogenní mikroorganismy (bakterie, kvasinky, plísně, viry), které mohou způsobit závažné zdravotní obtíže. Při terénním i laboratorním výzkumu textilních pozůstatků z archeologických výzkumů je tak nezbytné používat osobní ochranné pomůcky (gumové jednorázové rukavice, respirátory či roušky, plastové brýle, pracovní oblečení, antibakteriální mýdlo), při práci nikdy nejíst, nepít a nekouřit, textilie podrobit mikrobiologickému průzkumu a na jejich základě použít odpovídající dezinfekční prostředky [17]. Dodržování uvedených zásad přispívá jak k ochraně lidského zdraví, tak chrání textilie před nežádoucí kontaminací např. lidským potem, zbytky jídel nebo popelem.

6. Odborné zpracování textilních nálezů

Základem zpracování textilních nálezů je provedení textilně-technologického průzkumu každé jednotlivé nalezené textilie, jehož výsledky, které nás informují o použitých surovinách a textilních technikách, jsou důležité především pro poznání úrovně a způsobu zhotovování tkanin a jiných textilií v různých obdobích [18, 19]. Kromě těchto technologických údajů poskytují analýzy textilních nálezů (a zejména jejich početnějších souborů) informace o původní barevnosti a použitých barvivech, střízích a konstrukcích oděvních součástí, nebo umožňují interpretaci způsobů a variant využívání jednotlivých textilních výrobků [20, 21]. Kvůli fragmentárnosti nalézaných textilií a také poměrně malé četnosti jejich výskytu v archeologickém materiálu, se však takovéto poznatky mohou získat jen u malého procenta z celkového objemu textilních nálezů.

V rámci technologického rozboru textilního fragmentu se v optimálním případě popisuje stav dochování textilie, typ textilie, počet dochovaných fragmentů a jejich rozměr, použitá textilní surovina, současná barva, původní barevnost a použitá barviva, tkalcovská vazba, dostava, zákrut a tloušťka nití, přítomnost pevných okrajů, u vlněných tkanin přítomnost nebo absence valchování, evidence výzdobných prvků, stehů, šicích nití apod. Všechny tyto údaje je možné určit jen u velmi dobře, nejčastěji

samostatně dochovaných tkanin. U otisků nebo zmineralizovaných textilií bývá většinou určení všech potřebných hodnot problematické.

Nedílnou součástí průzkumu textilie je detailní dokumentace (fotografická, kresebná) celého nálezu i všech pozoruhodných detailů. Průzkum i dokumentace jsou prováděny za pomoci optické a elektronové mikroskopie.

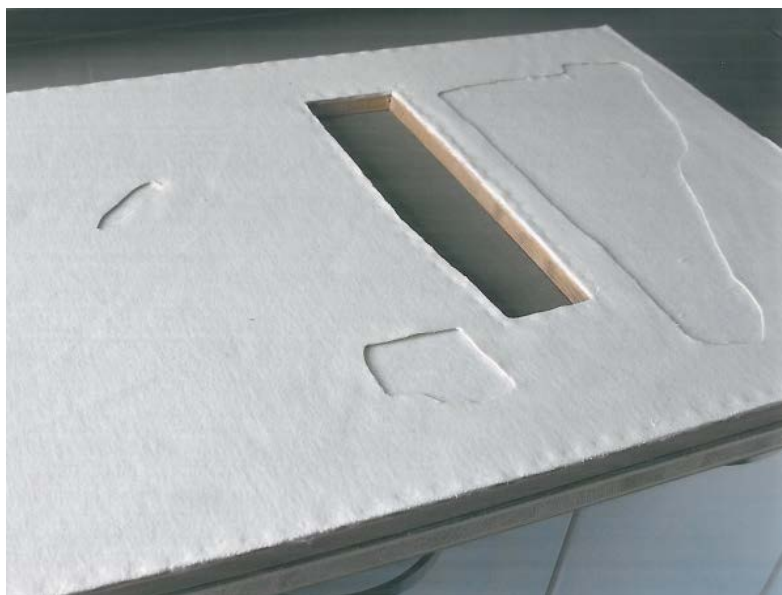
7. Dlouhodobé uložení textilií a jejich adjustace

Pro dlouhodobé zachování archeologických textilií je naprosto zásadní způsob jejich uložení a charakter okolního prostředí. Optimální doporučené hodnoty v depozitárních i výstavních prostorách jsou: teplota 10-20° C (bez velkých teplotních výkyvů), relativní vlhkost vzduchu 55% ± 5%, nízká intenzita osvětlení (max. 70 lx, u hedvábí max. 50 lx), bezprašnost a pravidelná sanace proti hmyzu. Důležitý je rovněž výběr obalového materiálu, který by neměl s textiliemi nijak reagovat ani je kontaminovat (polyethylenové obaly, nekyselé papír, nekyselé kartón, polyesterová fólie, sklo, aluminiová fólie, pěnové polyethylenové desky). Optimální adjustace drobných archeologických textilních fragmentů je na plocho v jedné vrstvě, u ojedinelých nálezů celých soudržných oděvních součástí pak trojrozměrná adjustace na figuríně [22, 23].

8. Příklad odborného zpracování souboru archeologických středověkých textilií z Prahy

Objemný a v našich podmínkách unikátní soubor stovek textilních fragmentů pochází ze záchranných archeologických výzkumů vstupních šachet kolektorů v centru Prahy, na Novém Městě pražském (ulice Jungmannova, Vodičkova a Školská), které probíhaly v letech 2004-2008. Během výzkumu zde bylo prozkoumáno mocné souvrství organického původu, které je pozůstatkem smetiště, sloužícího pro domovní odpad z blízkých parcel a pro vývoz stavebních sutí při přestavbách domů v období 14. a 15. století, a které přineslo neobyčejně velké množství předmětů z organických materiálů – textilu, dřeva a kůže [24].

Textilní fragmenty byly po vyzvednutí ze země předány do textilní restaurátorské a konzervátorské dílny V. Otavské. Během několikaleté spolupráce se podařilo prodloužit mezi vyjmutím materiálu a jeho předáním do konzervátorské dílny zkrátit z několika měsíců na několik dnů. Postupně byl optimalizován i postup prací, takže později vyzvednuté fragmenty již nebyly čištěny archeolog, ale až konzervátorkou na vybaveném pracovišti. Tam byly fragmenty šetrně očištěny několikanásobným propláchnutím v lázních z chladné demineralizované vody bez čisticího. Vyrovnané a pomalým přirozeným procesem vysušené fragmenty byly uloženy na speciální, měkce potažené dřevěné desky (laťovka z nepryskyřičnatého dřeva s dýhou z tropického netečného dřeva na povrchu, lepeno za studena lepidlem bez formaldehydu) se zahlubbenými lůžky pro jednotlivé fragmenty (potah z měkké bavlněné tkaniny bez barviv, škrobů a aviváže a svrchní tkaniny z bavlny nebo ze směsi bavlny a lnu; Obr. 7).



Obr. 7: Konstrukce desek pro uložení textilních fragmentů.
Foto: V. Otavská.

Desky jsou překryté skleněnými tabulemi, které díky měkkým vrstvám potahu a mírnému zahloubení fragmentů nepůsobí na textilie velkým tlakem a nedeformují je, zároveň však brání jejich volnému pohybu a poškozování při manipulaci s deskami. Tato montáž umožňuje snadnou vizuální kontrolu stavu textilií. Při dodržení doporučených podmínek dlouhodobého uložení představuje tento způsob uložení drobných textilních fragmentů jednu z variant uložení, která, na rozdíl od ostatních používaných úprav (např. vložení do různých typů paspart nebo krabic z vhodných materiálů), je i dobře uzpůsobena k případnému vystavení. V jisté (omezené) míře též tlumí nežádoucí výkyvy klimatických podmínek [25]. Varianta dřevěných, měkce potažených desek se skly, má však i své nevýhody. Jejich výroba je finančně i časově velmi náročná (pro dosažení dobrého efektu musí být přesně dodržen technologický postup) a manipulace s těžkými deskami je obtížná. Při úvahách o způsobu konzervování i dalšího zpracování a uložení textilních fragmentů je vždy třeba vycházet z konkrétní situace, především ze stavu textilií a z podmínek, v nichž budou přechovávány (Obr. 8).



Obr. 8: Uložení textilních fragmentů na speciálně vyrobené desce o rozměrech 50x80 cm. Foto: Z. Kačerová.

Celý soubor čítá 1592 fragmentů, které zahrnují 919 typů různých textilií – tkanin, tkanic, plstí, kroucených šňůrek, provázků, koňských žíní, samostatných nití a nezpracovaných živočišných vláken. Naprostou většinu všech dochovaných tkanin představují vlněné tkaniny v plátnové a keprové vazbě, tři čtvrtiny z nich nesou stopy po původním valchování.

Cennou část souboru představuje 32 monochromních, nebo barevně vzorovaných hedvábných textilií, se složitějšími vazbami a vzory (samitum, damašek, atlas), v některých případech i s pozůstatky kovových nití, v podobě pozlacené membrány z živočišného materiálu nebo tenké kovové lamelky ovinuté kolem lněné či hedvábné duše (Obr. 9).



Obr. 9: Vzorovaná hedvábná textilie ze středověké odpadní vrstvy, Praha.
Foto: Z. Kačerová.

Pozůstatky textilního materiálu z vláken rostlinného původu jsou následkem jejich menší odolnosti při dlouhodobém uložení ve vlhkém prostředí v zemi zachovány v 50 případech pouze v podobě zbytků šicích nití a kroucených šňůrek.

Stěžejní část celého souboru tvoří tkaniny zhotovené na tkalcovském stavu v různém provázání. Zastoupeny jsou však i jiné textilní techniky, zejména tkanice vyrobené na destičkovém stavu a bezprošlupovém stavu, dále různě stáčené šňůrky a provázky, čtené je také zastoupení plstí z jehněčí a kůzlečí vlny.

Dochované textilie pocházejí ze smetištých vrstev, jedná se tedy o většinou drobné fragmenty, které již pozbyly svou funkci, a která dnes není interpretovatelná. Nejsou tak dochované ani rekonstruovatelné žádné oděvní součásti nebo jiné konkrétní výrobky, identifikovatelné jsou pouze samostatné klíny nebo díly. Na řadě fragmentů jsou však patrné díry po stezích, šicí nitě, pevné boční okraje, začištěné okraje, okraje s ozdobnými prostřihy, obšité knoflíkové díry, uzly nebo copy.

Dobrá stav dochování fragmentů a odpovídající způsob konzervace jsou významným předpokladem pro provedení podrobného textilně technologického rozboru, pro odběr vzorků a provedení širokého spektra analýz. S pomocí optické a elektronové mikroskopie, kapalinové chromatografie s detekcí hmotnostní spektrometrie a rentgenové fluorescence je stanovována morfologie textilních vláken, původní barevnost, mořidla, barviva a barvicí zdroje [26].

Výjimečné dochování objemného souboru více než 1500 středověkých textilních fragmentů z centra Prahy představuje v našem prostředí naprosto ojedinělou možnost detailně, moderními analytickými metodami prozkoumat

významný soubor produktů textilní výroby a sledovat tak používané techniky a postupy textilního a barvířského řemesla.

9. Shrnutí

Archeologické textilní nálezy představují bezprostřední doklad o produktech textilních řemesla, které vždy byly nedílnou součástí dobové hmotné kultury. Správný způsob jejich vyzvednutí při archeologickém výzkumu, šetrné ošetření, odborné vyhodnocení a optimální způsob uložení, jsou důležitými předpoklady pro dlouhodobé uchování těchto křehkých artefaktů. Jejich vypovídací hodnota zahrnuje jak poznatky o technické stránce textilní produkce (surovina, technika, nástroje, náčiní, vzhled, vlastnosti), tak o dobové módě, úrovni textilního řemesla, obchodních kontaktech nebo způsobech využití textilních výrobků.

Poděkování

Příspěvek byl vypracován s podporou grantového projektu GA ČR 14-06451S „Středověké textilní a barvířské technologie – archeometrie textilních nálezů“.

10. Literatura

1. Hald, M. 1980. *Ancient Danish Textiles from Bogs and Burials*. Copenhagen.
2. Březinová, H. 2007. *Textilní výroba v českých zemích ve 13. – 15. století. Poznání textilní produkce na základě archeologických nálezů*. *Dissertationes Archaeologicae Brunenses/Pragensesque* 2. Praha – Brno.
3. Crowfoot, E. – Pritchard, F. – Staniland, K. 1992. *Textiles and clothing (c. 1150–c. 1450). Medieval finds from excavations in London*. London.
4. Vogelsang-Eastwood, G. 2000. *Textiles*. In Nicholson, P. T. – Shaw, I. (eds.). *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge, 268 – 298.
5. Nutz, B. 2013. *Bras in the 15th Century? A Preliminary Report*. In Banck-Burges, J. – Nübold, C. (eds.). *NESAT XI. The North European Symposium for Archaeological Textiles*. Leidorf, 221 – 225.
6. Peška, J. – Králík, M. – Selucká, A. 2006. *Rezidua a otisky organických látek v korozních produktech mědi a jejich slitin. Památky archeologické XCVII*, s. 5, 38.
7. Březinová, H. 2013. *Finds of textile fragments and evidence of textile production at a major excavation site of the Great Moravia in Mikulčice (South Moravia, Czech Republic)*. In Banck-Burges, J. – Nübold, C. (eds.). *NESAT XI. The North European Symposium for Archaeological Textiles*. Leidorf, s. 193 – 196. ISBN 978-3-86757-002-7.
8. Kol. autorů 2011. *Konzervování a restaurování kovů. Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin. Technické muzeum v Brně*, s. 420, 616 – 617.
9. Bravermanová, M. 2005. *Hroby knížat, Hroby králů, Hroby českých patronů, Hroby významných církevních činitelů. Die Gräber der Fürsten, Die Gräber der Königen, Die Gräber von Heiligen Böhmischen Ursprungs, Die Gräber bedeutender Vertreter des Geistlichen Standes*. In Tomková, K. (ed.). *Pohřbívání na Pražském hradě a jeho předpolích. Castrum Pragense 7, díl I. 1. Praha*, s. 47 – 140.

10. Østergård, E. 2004. Woven into the Earth. Textiles from Norse Greenland. Aarhus.
11. Březinová, H. 2010. Tablet-woven and Tabby-woven braids from the Czech late medieval archaeological findings. In: Fasciculi Archaeologiae Historicae. From Studies into Ancient Textiles and Clothing. Fasciculus XXIII. Łódź, 47 – 51.
12. Gillis, C. – Nosch. M. B. (ed.) 2007. First aid for the excavation of archaeological textiles. Oxford.
13. Bravermanová, M. – Březinová, H. – Urbanová, K. 2011. Metodika výzkumu archeologických textilních nálezů. Zprávy památkové péče 71/2. Praha, s. 97 – 104.
14. Flury-Lemberg, M. 1988. Textile conservation and research. Abegg-Stiftung, Bern.
15. Gillis, C. – Nosch. M. B. (ed.) 2007. First aid for the excavation of archaeological textiles. Oxford.
16. Bravermanová, M. – Březinová, H. – Urbanová, K. 2011. Metodika výzkumu archeologických textilních nálezů. Zprávy památkové péče 71/2. Praha, s. 97 – 104.
17. Bravermanová, M. – Březinová, H. – Urbanová, K. 2011. Metodika výzkumu archeologických textilních nálezů. Zprávy památkové péče 71/2. Praha, s. 97 – 104.
18. Guelton, M. H. 2006. Vocabulary of Technical Terms. Fabrics. CIETA. Lyon.
19. Bravermanová, M. – Březinová, H. – Urbanová, K. 2011. Metodika výzkumu archeologických textilních nálezů. Zprávy památkové péče 71/2. Praha, s. 97 – 104.
20. Kania, K. 2010: Kleidung im Mittelalter. Materialien, Konstruktion, Nähtechnik, Ein Handbuch. Köln.
21. Graaf, J. H. 2003. The Colourful Past: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs. London.
22. Flury-Lemberg, M. 1988. Textile conservation and research. Abegg-Stiftung, Bern, 56 – 71.
23. Gillis, C. – Nosch. M. B. (ed.). 2007. First aid for the excavation of archaeological textiles. Oxford, 16 – 21.
24. Selmi Wallisová, M. – Otavská, V. 2006. Útržky textilu z „Jámy“ na Novém Městě pražském. Archaeologica Pragensia 18. Praha, s. 184 – 191.
25. Otavská, V. 2015. Restaurátorské zprávy. Textilní fragmenty z archeologických výzkumů středověkých odpadních vrstev v Praze 1 – Novém Městě. Uloženo v archivu ARÚ AV ČR Praha, v. v. i. pod číslem TP-2015-2921.
26. Kohout, D. – Březinová, H. 2015. An Assemblage of Medieval Archaeological Textiles from Prague: a Study of Current and Original Colours. In Grömer, K., Pritchard, F. (eds.). Aspects of the Design, Production and Use of Textiles and Clothing from the Bronze Age to the Early Modern Era. NESAT XII. Archaeolingua Main Series 33. Budapest, 229 – 238.

Dokumentácia a konzervácia archeologického nálezu dreveného suda z pivnice biskupského paláca z Nitrianskeho hradu

Peter Bednár, Eva Fottová, Ján Hamaj, Petra Smetanová

Archeologický ústav SAV, Akademická 2, 949 01 Nitra
peter.bednar@savba.sk, nraufott@savba.sk, nraujham@savba.sk,
petra.smetanova@savba.sk

Abstrakt: Archeologické nálezy organického pôvodu spravidla podliehajú deštrukčným procesom hneď po vyzdvihnutí zo zeme. Našou úlohou je zabezpečiť ich primárne ošetrovanie, stabilizovanie a uloženie tak, aby nestratili na svojej kultúrnej hodnote. V tejto práci prezentujeme príklad práce archeológa a konzervátora na záchrane dreveného suda, rámcovo datovaného do 19. až začiatku 20. storočia, ktorý sa našiel v roku 2013 pod podlahou pivnice biskupského paláca na Nitrianskom hrade. Na jeho dokumentáciu bol využitý laserovým 3D skenerom Romer Arm a 3D fotogrametria.

Kľúčové slová: archeologický nález, drevo, konzervovanie, rekonštrukcia, novovek, 3D dokumentácia

Abstract: Organic archaeological finds usually succumb to destruction processes right after their excavation. Our aim is to secure their primary handling, stabilization and deposition in way, in which they don't lose their cultural value. In this study, we present the example of archaeologist's and conservator's work on a wooden barrel dated roughly from the beginning of 19th to beginning of 20th century, found in year 2013 under the floor of bishop's palace basement in Nitra castle. Laser 3D scanner Romer Arm and 3D photogrammetry was used for its documentation.

Key words: archaeological find, wood, conservation, reconstruction, modern period, 3D documentation

1. Úvod

Archeologický výskum v suteréne západného krídla biskupského paláca Nitrianskeho hradu sa uskutočnil v rokoch 2012 – 2013 ako záchranný výskum v súvislosti s pripravovanou obnovou tohto priestoru. Suterén tvorili dve pivnice v rôznych úrovniach, prístupné schodiskom z prízemnia západného krídla paláca (Obr. 1). V roku 2012 sa preskúmala južná pivnica a v roku 2013 menšia severná. Pôvodne sa predpokladalo, že menšia

pivnica je súčasťou jadra gotického paláca z konca 12. až prvej pol. 13. storočia (Bednár 2011). Archeologickým a stavebno-historickým výskumom v rokoch 2012 – 2013 sa zistilo, že v priestore oboch suterénov stála rozsiahlejšia románska stavba, ktorá bola postupom času prebudovaná na pivničné renesančné priestory.

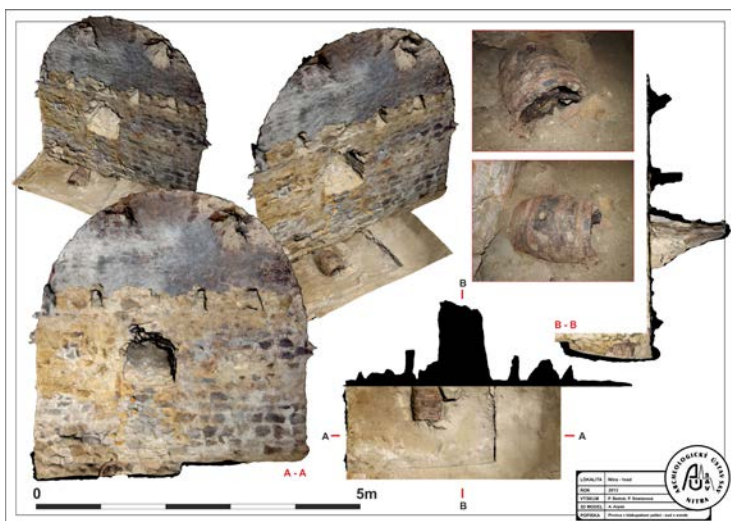


Obr. 1: Fotogrametricky spracovaný suterén západného krídla biskupského paláca spojený s geodetickým meraním (A. Arpáš, B. Balžan, M. Bartík).

2. Nálezové okolnosti

Výskum v menšej severnej pivnici sa realizoval formou zisťovacej sondy s rozmermi 1,6 x 2,2 m umiestnenej v rohu južnej a západnej steny. Podlahu pivnice tvorila udupaná vrstva hliny a prachu. Pri jej odstraňovaní, v hĺbke 5 cm od povrchu, bol zachytený kompletný drevený sud. Uložený bol v nejasne sa rysujúcom výkope a zo severnej strany ho podopierali veľké kamene. Kultúrnu vrstvu, ktorou bol sud prisýpaný a ako aj vrstvu, na ktorú bol uložený, vieme vymedziť len rámcovo, medzi 17. až 20. storočie.

Sud ležal orientovaný kolmo na západnú stenu pivnice. Mal klasický súdkovitý tvar. V hornej časti na maximálnom vydutí bol zazátkovaný otvor. Telo sa skladalo z 19 dúh a dvoch kruhovitých čiel. Východné čelo, bolo čiastočne poškodené a prepadnuté dovnútra, skladalo sa z troch kusov. Západné čelo bolo zachované na pôvodnom mieste a skladalo sa zo štyroch kusov. Telo bolo spevnené šiestimi železnými obručami. Sud bol opatrne odkrytý zhruba po maximálnu vydutinu. Vnútorň priestor bol dutý, materiál sa počas odkrývania javil ako suchý a na povrchu sa objavovali trhlinky. Hrozilo, že pri jeho celom odkrytí dôjde k rozpadnutiu, preto sa už v tejto fáze pristúpilo k detailnej dokumentácii nálezovej situácie. Vyhotovená bola fotografická dokumentácia a následne bol sud zameraný elektronickým teodolitom Leica TCR 407. Bežnú dokumentáciu nálezu sme doplnili priestorovou 3D fotogrametriou nálezu spracovanou v programe PhotoScan od firmy Agisoft (Obr. 2; realizovali: A. Arpáš, B. Balžan AÚ SAV v Nitre).

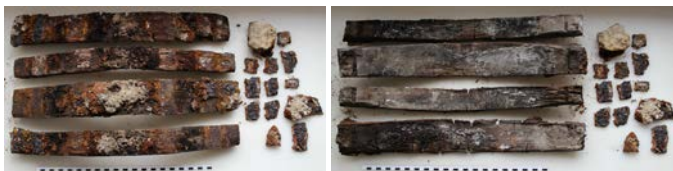


Obr. 2: Priestorová 3D fotogrametria nálezovej situácie v severnej pivnici (A. Arpáš, B. Balžan).

Mechanicky nahrubo očistený sud sme chceli vyzdvihnúť na pripravenú dosku. Nemohli sme ho vyberať v kompaktnom bloku in situ, pretože materiál, ktorý ho obklopoval, bol sypký. Preto sme okolitý zásyp opatrne odstránili. Napriek tomu praskli značne skorodované kovové obruče a sud sa začal rozpadáť. Jednotlivé nestabilné časti sme oddelili, očíslovali v smere hodinových ručičiek a samostatne balili. Pred zabalením sme ich ešte ošetrili dezinfekčným postrekom (Ajatin). Následne boli jednotlivé kusy umiestnené do potravinárskej perforovanej fólie. Takto pripravené sa odovzdali do konzervátorských laboratórií AÚ SAV v Nitre.

3. Práce v konzervátorskom laboratóriu

Nález bol do času konzervovania uložený v klimaticky upravenej miestnosti, aby sa čo možno najviac zabránilo vysychaniu a skrúcaniu dreva. Archeobotanická analýza (J. Mihályiová, AÚ SAV) potvrdila, že ide o nález, ktorý bol vyhotovený z dubového dreva. Pri prevzatí bol sud rozdelený na desať častí. Stupeň poškodenia dreva bol rôzny, v niektorých prípadoch dosahoval mieru ohrozujúcu kompaktnosť hmoty. Havarijný stav drevnej hmoty bol hlavne zo spodnej časti suda, na ktorej ležala celá váha hmoty počas uloženia v zemi. V tých miestach bolo drevo nahnité a značne zdeformované, až takmer rovné (Obr. 3). Na povrchu nálezu sa nachádzala zaschnutá vrstva hliny s prímiesou piesku a miestami sa vyskytovali vápenné krusty. Hmota dreva bola z vnútornej strany napadnutá plesňou.



Obr. 3: Dúhy zo spodnej časti dna pred zásahom a/vonkajšia strana, b/vnútorná strana.

Obruče na sude boli polámané, nesúdržné a výrazne skorodované. Hlavne na spodnej časti pôvodne ležatého suda boli kovy bez zdravého jadra (Obr. 3a). Na sude boli badateľné stopy textilu (Obr. 4b) a kože. Koža sa nachádza na čelách suda. Zachytená bola z jeho vonkajšej strany a zasahovala aj na priľahlé okraje tela. Je možné, že slúžila na utesnenie dna, aby nedochádzalo k úniku kvapaliny, nachádzajúcej sa vo vnútri. Textil sa vyskytol na vrchnom vydutí suda, kde sa nachádzal otvor s dreveným kolíkom. Vo vnútri, a miestami aj na povrchu, sa zistili škvrny rubínovo červenej farby a na vnútornej strane bielo-žltý povlak (Obr. 4a).



Obr. 4: a/Dúhy z vnútornej strany s bielo-žltými a červenými fľakmi, b/textil prikorodovaný na obruči a dreve.

Čistenie fragmentov dreva pozostávalo z odstraňovania hliny, piesku a vápenatej krusty. Jednotlivé časti suda sme položili na podložku z buničitej vaty, namočenej v destilovanej vode (Obr. 5a). Týmto sme chceli spomaliť proces prirodzeného schnutia dreva. Drevo tak pri čistení nasakovalo vyparujúcu sa vlhkosť z podložky. Nánosy piesku a hliny, nachádzajúce sa na drevnej hmote, sa čistili za pomoci vlasových štetcov rôznej hrúbky, liehom riedeným v destilovanej vode (pomer 1:1), kefkami so syntetickými štetinami a skalpelom. Na dezinfekciu a odstránenie plesní sa používal čistý lieh, nanášaný štetcom vo viacerých vrstvách. Povrch bol následne stieraný vatovými tampónmi, nasiaknutými liehom. Rovnaká aplikácia liehu bola použitá aj na kožu a textil. Postupné odstraňovanie nečistôt z častí suda ukázalo, že na východnom čele je vyryté číslo 508 a nachádza sa tu tiež korkový špunt, uzatvárajúci v poradí druhý otvor.



Obr. 5: Východné čelo – a/základné čistenie, b/po napustení PEG a vyčistení, c/voskovanie.

Na povrchu zachovaného textilu sa nachádzali pevné hlinité zhluky. Čistili sa vlasovými štetkami, ktorými sa odstránila povrchová nečistota (piesok, hlina), špáradlami s ostrým hrotom na odstránenie menších kamienkov, skalpelom na väčšie a pevnejšie držiace kamienky. Pri ich odstraňovaní bol použitý aj lieh a destilovaná voda (v pomere 1:1) aby sa zhluky odmočili. Na fragmenty kože bola použitá destilovaná voda, ktorá sa nanášala vlasovými štetkami na povrch. Zmývali sa z nej nečistoty piesku. Po tomto úkone bol použitý lieh ako dezinfekčný prostriedok. Po základnom mechanickom očistení materiálu sa zobrali vzorky dreva, textilu a kože, určené na analýzu.

Fragmenty kovových obručí boli veľmi zničené. Čistenie bolo možné len za predpokladu, že na niektorých častiach zostane zachovaná hrdza. Pri práci s kovovými fragmentmi bol použitý skalpel a oceľové kefky, ktorými sa odstraňovali vrastené kamienky, hlina a piesok. Fragmenty sa namáčali do destilovanej vody, aby sa nečistoty ľahšie odstraňovali z prekorodovaného povrchu. Na miestach, kde sa nachádzal textil, sa použili vlasové štetce, namáčané v destilovanej vode. Štetkami sa tak vymývali usadeniny piesku a kamienkov. Po očistení bolo potrebné nechať kovové časti poriadne uschnúť. Uvoľnené fragmenty boli po hrubom očistení opieskované. Kusy železa, ktoré držali na drevených dúhach, sa dodatočne prečistili a preleštili pomocou elektrickej brúsky. Na túto etapu dočisťovania sa použili fréžky s mosadznými kotúčikmi na stopke. Tie sa dostali aj na menej dostupné miesta. Pretože hrdza zostala na niektorých častiach kovu zachovaná, bola potrebná dokonalá stabilizácia povrchov.

Na dreve sa už pri jeho objavení začali vyskytovať praskliny, preto sme po základnom vyčistení nálezov pristúpili k aplikovaniu petrifikačného roztoku – polyetylénglykolu (PEG). Časti dreva sme uložili do kadi z tvrdého plastu. Na nálezy sa pomaly nalievala impregnačná látka PEG. Tá bola zriedená s destilovanou vodou na 20% a aplikovala sa za horúca (pri teplote 60°C). Proces napúšťania trval od 2 do 4 týždňov. Počas tejto doby sa kontrolovala hladina PEG v kadiach a priebežne sa doplňal objem roztoku, tak, aby bolo drevo neustále ponorené v kvapaline.



Obr. 6: a/Petrifikácia PEG roztokom, b/po napustení PEG roztokom a vyčistení povrchu.

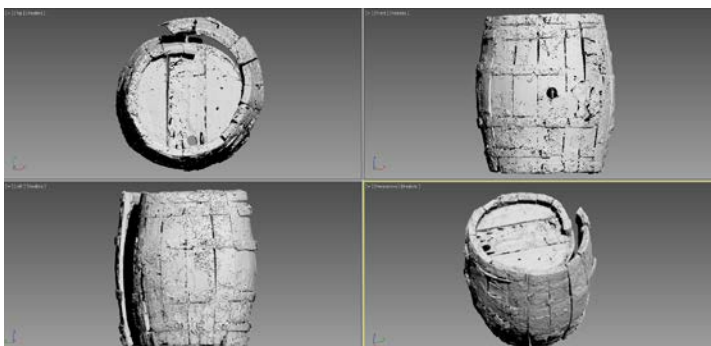
Po uplynutí dostatočného času na dokonalé napustenie sa drevo z kúpeľa vybralo von a prebytočný PEG roztok, ktorý sa nachádzal na povrchu materiálu, sa odstránil pomocou destilovanej vody, kefiiek a štetcov. Ďalej bolo potrebné, aby nasiaknuté drevo dostatočne uschlo. Úkon schnutia trval 14-20 dní. Následne sa prešlo k opätovnému mechanickému dočisťovaniu povrchu od zvyšných nečistôt. Na lepenie pásov dreva uvoľnených a odpadnutých častí kovu sa používalo dvojzložkové epoxidové lepidlo (QUICK-CURE™ EPOXY). Drevené dúhy sa skladali späťne podľa čísel, ktoré im boli pridelené v teréne počas rozoberania nálezu.

Vzhľadom k prirodzenému pracovaniu hmoty dreva, vplyvom zmeny prostredia, a aj konzervátorským zásahom, došlo na dreve k objemovým zmenám. Pri rekonštrukcii suda nebolo možné zlepíť niektoré kusy dohromady. Po vyčistení vznikli medzi dúhami medzery a tie zmenili celkový tvar a priemer pôvodného nálezu. Z toho dôvodu sa pristúpilo k rozdeleniu suda na dve polovice (Obr. 7a).



Obr. 7: a/Dve reálne zrekonštruované polovice suda pred zavoskovaním, b/voskovanie.

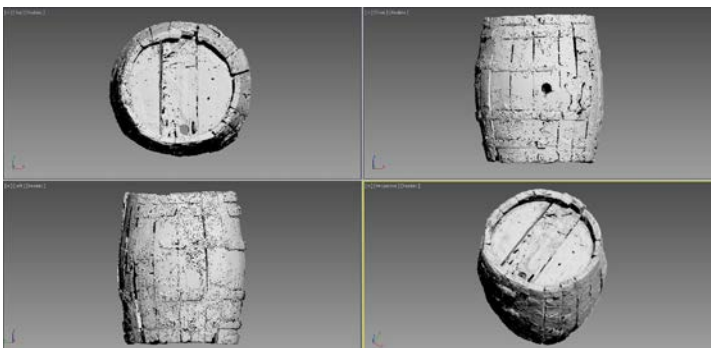
K záverečnému konzervovaniu nálezu sa použil včelí vosk rozpustený v terpentíne (na každých 15 g včelieho vosku pripadalo 100 ml terpentínu). Konzervačný prípravok bol rovnomerne nanášaný za tepla pomocou štetca. Vosk sa lepšie dostal do hĺbky dreva a vytvoril tak film, ktorý dokonale konzervuje nález. Aplikácia voskovania bola vykonaná na všetky drevené časti suda, na kožu, kov, textil, drevený kolík a korkový špunt. Po ukončení záverečného voskovania bolo potrebné, aby voskový náter na náleze dostatočne vytvrdol, vyzrel a vyschol.



Obr. 8: 3D sken laserovým skenerom Romer Arm. Reálny sken (AÚ SAV).

4. Reálna rekonštrukcia a deponovanie nálezu

V snahe získať ideálny obraz pôvodného dreveného suda sa laboratórne reálne zrekonštruované polovice pred fázou voskovania skenovali laserovým 3D skenerom Romer Arm (D. Furuglášová, AÚ SAV). Dáta boli spracované v programoch Polyworks a 3D max (Obr. 8). Laboratórnou rekonštrukciou získaný tvar suda bol počítačovými úpravami zrekonštruovaný do svojej pôvodnej podoby (Obr. 9, A. Arpáš).



Obr. 9: 3D sken laserovým skenerom Romer Arm. Rekonštrukcia do pôvodnej podoby (AÚ SAV).

Citlivosť materiálu si vyžadovala špeciálne deponovanie predmetu. Na vnútornú stranu sme vyhotovili kovové obruče (pr. 3 mm., oceľ), ktoré sú pripravené o drevo dvojzložkovým epoxidovým lepidlom, a to v pôvodných okrajových drážkach, slúžiacich na upevnenie bočných čiel. Ich úlohou je stabilizovať telo konzervovaných a zlepených dúh. Na dve zlepené polovičky suda boli vyrobené podložky zo smrekového dreva. Do neho sa vyfrézovali okrajové profily oboch polovic, tak, aby jednotlivé

časti suda do nich zapadli (Obr. 10). Nález je deponovaný v klimaticky upravenej tmavej miestnosti s vlhkosťou 55% a teplotou 15 °C. Proti prachu je zabezpečený prikrytím PE fóliou.



Obr. 10: a/Reálna laboratórna rekonštrukcia nálezu – konečná fáza, b/uloženie nálezu na drevenej podložke.

Nález dreveného suda prešiel všetkými odbornými zásahmi potrebnými na jeho záchranu. Od zdokumentovania v teréne, cez čistenie a stabilizovanie zachovanej hmoty, po jeho reálnu a ideálnu rekonštrukciu.

PodĎakovanie

Práca vznikla s podporou grantu VEGA 2/0186/11 a projektu „Centrum výskumu najstarších dejín Podunajska“ (ITMS: 26220120059) v rámci OP „Výskum a vývoj“ spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a Štátneho rozpočtu SR.

5. Literatúra

1. Bednár, P. 2011. Palác a vnútorná zástavba hradu. In Kolíska kresťanstva na Slovensku: Nitriansky hrad a Katedrála sv. Emeráma v premenách času. Nitra 2011, s. 174 – 183.

Raně středověký šperk z pohřebiště Lumbeho zahrada na Pražském hradě. Archeologická a technologická studie

Jan Frolík, Estelle Ottenwelter, Ludmila Barčáková

Archeologický ústav AV ČR, Praha, v.v.i., Letenská 4, 118 01 Praha 1,
frolik@arup.cas.cz, ottenwelter@arup.cas.cz, barcakova@arup.cas.cz

Abstrakt: *V rámci vyhodnocení nálezů z raně středověkého pohřebiště Lumbeho zahrada na Pražském hradě byl studován také soubor šperků z jednotlivých hrobů. Získány byly poznatky o technologii vytváření šperků a důmyslném využívání vlastností slitin stříbra a zlata nebo stříbra a mědi. Rentgenografický průzkum odhalil železné nože mající, v našem prostředí, ojedinělý typ výzdoby. Zhotovení replik šperků korigovalo některé hypotézy o postupech při jejich výrobě a sledovalo časovou a materiálovou náročnost jejich vytváření. To má význam pro archeologickou interpretaci četnosti jejich výskytu.*

Klíčová slova: *Pražský hrad, pohřebiště, šperk, technologie*

Abstract: *Within the assessment of the artefacts retrieved from the early medieval cemetery of the Lumbe's Garden at the Prague Castle, a set of jewels recovered from the individual graves was studied. Knowledge about technology in manufacturing the jewels was acquired and sophisticated exploitation of the properties of silver-gold alloys or silver-copper alloys was evidenced by detailed archaeometallurgical research. X-radiography revealed iron knives having, in our environment, a unique type of decoration. The manufacturing of replicas of the jewels corrected some hypotheses about the processes of their manufacture and allowed us to monitor both the manufacturing time and material consumption. These data are important for the archaeological interpretation of frequency of the jewels occurrence.*

Key words: *Prague Castle, cemetery, jewels, technology*

1. Úvod

Pražský hrad je místem, kde je archeologický výzkum prováděn jako vědecký projekt již od roku 1925. Během této dlouhé doby bylo prozkoumáno také několik raně středověkých pohřebišť s několika sty hrobů. Mezi nimi vyniká pohřebiště v Lumbeho zahradě (též za Jízdárnou nebo v Bažantnici). Zkoumáno bylo v letech 1972 až 1976 s malým doplňkem v roce 1987. Předběžné vyhodnocení ukázalo jeho význam [10, 11, 12],

příčemž zpracování probíhalo za značné pozornosti, věnované nejen konzervaci, ale také uložení získaných nálezů.

Závěrečné vyhodnocení však proběhlo až v letech 2012 až 2014 v rámci projektu, podpořeného Grantovou agenturou České republiky [5, 6]. Analýza nálezů, jejich vyhodnocení a zařazení do historických souvislostí prokázala, že na pohřebišti pohřbívala sociálně vysoko postavená komunita, která měla nejspíše blízko ke knížeti (členové a rodinní příslušníci členů knížecí družiny). Tato komunita měla možnost získat šperky z drahých kovů (zlato, stříbro, event. pozlacené) v míře, kterou z ostatních pohřebišť na Pražském hradě neznáme (51 hrobů z celkových 148). Pohřebiště bylo používáno od konce 9. století až do počátku století 11. Objevené typy šperků (hrozničkovité a bubínkové náušnice, gombíky) ukazují na úzké styky s velkomoravským prostředím, především v době počátků pohřebiště. V dalším období pravděpodobně působila na Pražském hradě šperkařská dílna, vycházející ze znalostí velkomoravských technik. Postupně je však přetvářela do vlastních motivů a produktů, které na Velké Moravě neznáme. Je pravděpodobné, že šperkaři přišli na Pražský hrad z Velké Moravy, snad v době jejího zániku. Dílna na Pražském hradě zřejmě působila až do konce 10. století. Usuzujeme, že šperkaři se přesunuli do Polska, kde se objevují podobné typy šperků a jsou zde vytvářeny až do 12. století (na rozdíl od Čech) [4].

Již v době probíhajícího archeologického výzkumu v 70. letech 20. století byly postupně objevované soubory nálezů (šperků) konzervovány na tehdejší restaurátorském pracovišti Archeologického ústavu za použití tehdy standardních metod. Podle dobových zvyklostí však nebyly vytvářeny restaurátorské zprávy (či podobné elaboráty), takže dnes je povědomost o užívaných postupech (např. aplikace alkalických kyanidů) zprostředkována osobním svědectvím tehdejších konzervátorů. Konzervované předměty byly uloženy tehdy obvyklým způsobem a uchovávány téměř bez manipulace v trezoru se stabilním prostředím. Výjimku tvořil malý soubor nejluxusnějších šperků, využívaný pro výstavní účely.

V souvislosti s výše zmíněným projektem byla kromě archeologického vyhodnocení provedena rekonzervace celého nálezového souboru. Nejprve byl pomocí optické stereomikroskopie a rentgenografie detailně posouzen stav jednotlivých předmětů. Následovalo odstranění korozních produktů, z nichž část se vytvořila od konzervace v 70. letech. Očištěné šperky dovolily studovat postup jejich vytváření, který byl následně zpracován formou kresebných diagramů, které dávají představu o počtu použitých komponent a pracovním postupu. Následovala chemická mikroanalýza očištěných šperků (jednotlivých komponent) i pájených spojů pomocí SEM/EDS. Tím byla získána velmi podrobná představa o složení jednotlivých částí šperku [3, 8, 9]. U silně poškozených či rozpadlých šperků byly dostupné zlomky použity pro metalografickou analýzu [7]. Ta se mohla týkat jenom omezeného počtu předmětů. Studium jednotlivých komponent a pracovních stop posléze vedlo k vytvoření replik vybraného souboru šperků s cílem pochopit způsob jejich zhotovování, sledovat náročnost pracovních postupů

a také dobu, potřebnou pro jejich vytvoření [1, 14, srovnej též 2]. Závěrečnou fází práce představovalo uložení všech šperků v podmínkách odpovídajících dnešním nárokům na jejich další uchovávání (boxy se stabilními podmínkami, chemicky neutrální obaly). Celý nálezový soubor byl následně předán do sbírek Pražského hradu (Správa Pražského hradu – Oddělení uměleckých sbírek), kde by měly být uloženy v depozitáři s příslušnými podmínkami.

Během projektu bylo získáno velké množství informací o raně středověkém šperku, jeho vytváření a vlastnostech. Předkládaný text představuje úzký výběr z nich.

2. Náušnice H53-2

Náušnice H53-2 představuje zástupce velkomoravského šperku v jednom z velmi bohatě vybavených hrobů. Jedná se o bubínkovou náušnici se šesti bubínky, z nichž 4 jsou navlečeny na spodní oblouk náušnice a zbylé dva připojeny kolmo k ose spodního oblouku poutkem. Bubínky jsou bohatě zdobeny granulací, která vytváří podobu řeckých (maltézských) křížů. Řady granulak také překrývají místa spojů jednotlivých bubínek [9].

Náušnice byla jako jeden z mála šperků podrobena v 80. letech minulého století rentgenfluorescenční analýze [12, 13]. Zjištěno bylo nižší zastoupení zlata než v identických či obdobných špercích z velkomoravských center (např. Rajhradu). Vedlo to až k hypotéze, že nižší zastoupení zlata bylo záměrné a že mimo Velkou Moravu se dostávaly „méně kvalitní“ šperky. Skutečnost, že pracnost při vytváření šperků by zůstávala stejná, nebyla uvažována.

Nové analýzy provedené elektronovou mikroanalýzou převážně prokázaly vyšší zastoupení zlata, než které bylo zjištěno při původním měření. Rozdíly je možné vysvětlit především odlišnostmi mezi použitými metodami. Rentgenfluorescenční analýza vyhodnocuje mnohem větší plochu povrchu a nedovoluje vyhodnotit samostatně jednotlivé komponenty šperku. Proto je ve výsledcích zahrnuto i chemické složení pájky, která (vždy) vykazuje vyšší obsah mědi a stříbra. Jiným zdrojem rozdílných výsledků bylo měření povrchu, pokrytém korozními produkty stříbra. Korozní produkty stříbra obsahují i korozní produkty mědi [8]. Pak není překvapivé, že analýzy zjišťují větší obsah mědi a stříbra, a zároveň menší obsah zlata v porovnání se skutečným složením slitiny.

Nová měření ukázala na rozdíly jiného druhu. Jednotlivé komponenty párové náušnice H53-1 byly zhotoveny z binární slitiny Ag-Cu s obsahem mědi 3 až 5,1%. Výjimku představuje horní oblouk náušnice, který byl zhotoven ze zlata o vysoké ryzosti (90,2%) s příměsí 9,8% stříbra. Spodní oblouk náušnice, překrytý bubínky je zhotoven z mnohem tenčího drátu (náušnice H53-2) nebo dokonce z několika tenčích kousků drátu [9]. Šperkař tím ušetřil drahý kov.

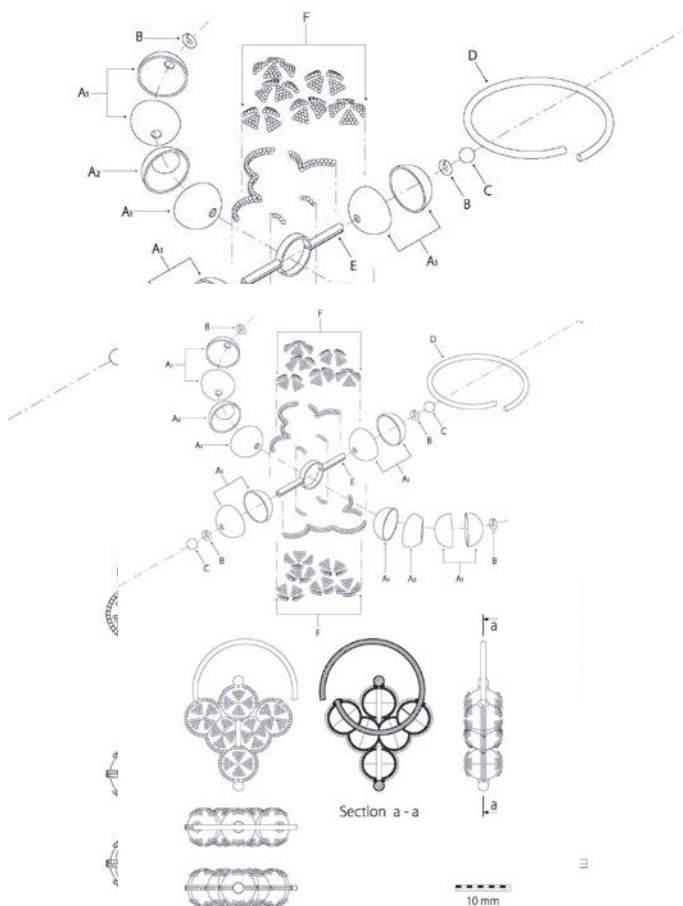
Tab. 1: Chemické složení bubínkové náušnice H53-1.

Jednotlivé části bubínkové náušnice H53-1	Chemické složení [%]			
	Au	Ag	Cu	Hg
Horní oblouk (A)	90,2	9,8	-	-
Filigránový kroužek, vrstva zlacení (B)	85	5,5	-	9,5
Bubínek, vrstva zlacení (A)	88,1	7,3	-	4,6
Bubínek, základní kov (A)	14,7	80,2	5,1	-
Malá granule, vrstva zlacení (F)	83,4	4,1	0,6	11,9
Malá granule, základní kov (F)	-	95,6	4,4	-
Velká granule, základní kov	-	96,7	3,3	-
Poutko, základní kov (E)	3,3	92	4,7	-

Analýzy v 80. letech nedokázaly rozlišit, zda byla náušnice z kompaktní slitiny zlata nebo zda je na povrchu homogenní vrstva pozlacení. Při pozorování v elektronovém řádkovacím mikroskopu byly odhaleny trhliny v jinak kompaktním (ale mírně hrbolatém) povrchu. Přítomnost rtuti potvrdila žárové pozlacení. Měření v trhlínách prokázalo vysoký obsah stříbra. Šperk byl zhotoven ze stříbra s příměsí mědi (4 %) a žárové pozlacen. Zajímavé je, že horní oblouk náušnice, kde by bylo možné nejlépe zkoušet bez poškození kvalitu kovu, byl zhotoven z masivního zlata s 10% příměsí stříbra. Obě náušnice představují velmi kvalitní produkty a promyšleným postupem jejich zhotovování a precizním provedením jednotlivých detailů.



Obr. 1: Náušnice z hrobu 53. A – náušnice H53-2; B – rentgen náušnice H53-2. Spodní oblouk je sestaven v několika odřezků drátu; C – rentgen náušnice H53-1. Spodní oblouk je z jednoho kusu drátu.

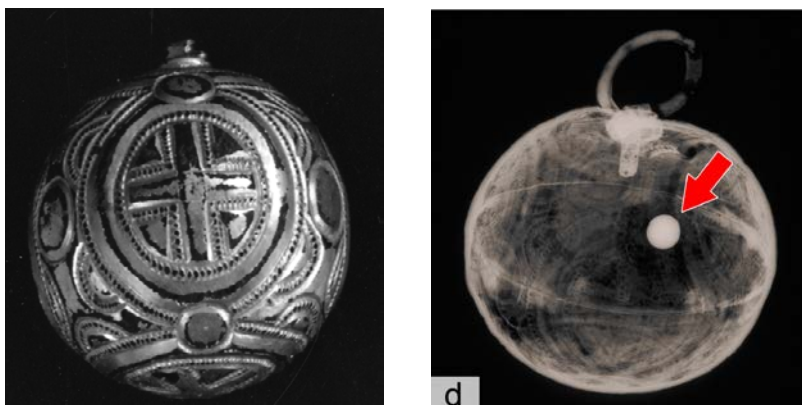


Obr. 2: Rozkreslení jednotlivých komponent, z nichž je náušnice H53-2 sestavena (kresba G. Plítková).

3. Gombík H104-4

Gombík z hrobu H104 (předmět H104-4) je ukázkou šesti párů gombíků, které byly vyrobeny ze dvou spájených polokoulí, při čemž do horní byl dodatečně vložen tříprvkový závěsný systém [9]. Výzdobný motiv tvoří tři kříže v medailonech. Gombík má průměr 30 mm. Gombík se dochoval kompletní. Vnitřek byl zkoumán pouze rentgenem, který ukázal, že před spájením obou polokoulí byla dovnitř vložena malá kulička. Analýza prokázala, že gombík byl vytepán z plechu z téměř čisté mědi. U prvků závěsného systému byla zjištěna příměs cínu a olova. Gombík byl žárově pozlacen. Prohlídka gombíku pod stereomikroskopem ukázala, že v místech,

kde je vrstva pozlacení narušena, prosvítá stříbro, místy ve zdánlivě větších ploškách. Metalografická analýza a rentgenový snímek potvrdily, že stříbro se nachází pouze v místech pájených spojů a bylo součástí částí pájky, která kontaminovala jejich okolí. Poměr stříbra a mědi v pájce se blížil eutektickému složení (ideálně 28,1 % mědi, analýzou zjištěno 33,2 % mědi). Tepaný vzor na gombíku byl proveden pečlivě a precizně a gombík H104-4 je výtvozem vynikajícího šperkaře. Stejným postupem jsou vyrobeny také dva gombíky s motivem tří listovců z téhož hrobu. Provedení gombíku H104-3 je nízké řemeslné úrovně, ale na tomto gombíku byla zjištěna dvakrát až třikrát silnější vrstva zlacení [9].



Obr. 3: Gombík H104-4. A – fotografie gombíku; B – rentgenový snímek.

Uvnitř patrná kulička a pájka rozteklá po okolí spoje mezi oběma polokoulemi; C - schématické znázornění jednotlivých komponent rozložené sestavy gombíku (kresba G. Plítková).

4. Nůž H111-1

Specifickou skupinu nálezů tvoří předměty ze železa. Nejvíce je mezi nimi nožů (55 kusů), nalezeny byly také ostruhy, miniaturní sekery, kování hole/standarty a tyčinky, interpretované jako šatní spínadla. Většina železných předmětů se dochovala ve velmi fragmentárním stavu a většina z nich byla plně mineralizována. Tomu odpovídala i konzervace ze 70. let minulého století. U většiny konzervovaných předmětů byly odstraněny korozní vrstvy a výsledkem byl rozměrově menší předmět, event. jeho fragmenty. U části předmětů však byly korozní vrstvy stabilizovány a překryty lakem.

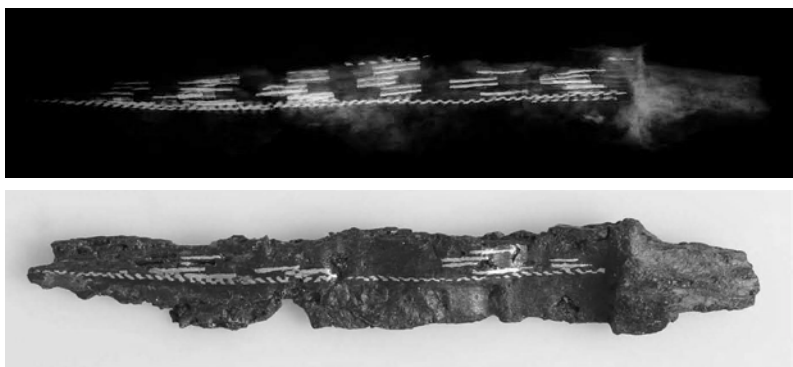
Rekonzervace těchto předmětů znamenala zpřesnění informace o jejich tvaru a interpretaci. V případě tří nožů přinesla překvapení. Ve vrstvě korozních produktů se dochovala neobvyklá výzdoba. Na noži H47-1 se dochovaly na jedné straně tři a na druhé straně pět pásků tautie z mědi a stříbra. Nevelký fragment tautování (dva pásky na jedné straně z mědi

a stříbra) byl identifikován také na noži H65-1. Nejbohatší výzdoba se dochovala na noži H111-1. Na obou stranách se dochovaly vždy čtyři pásky z mědi nebo ze slitiny stříbra (91%), zlata (5,5%) a mědi (3,5%) [9]. Na tomto noži je také vidět, že některé pásky tautzie vznikly tor dováním dvojice pásků/drátů – jednoho z mědi a druhého ze stříbra. Pro uvedenou výzdobu se na železných předmětech z našeho prostředí zatím nepodařilo nalézt analogii.

Dochování výzdoby pouze v korozních vrstvách naznačuje, že se mohla původně nacházet na více předmětech. Razantnější konzervace by tuto vrstvu odstranila, včetně pozůstatků tautzie.

Tab. 2: Chemické složení pásků tautzie nože H111-1 (v procentech).

Tautzie	Cu	Au	Ag	Fe
Bílé pásky	3,5	5,5	91	-
Červené pásky	97,6	-	-	2,4



Obr. 4: Nůž H111-1. A – rentgenový snímek s patrnými páskami tautzie; B – nůž po rekonzervaci.

5. Gombík H115-7

Zcela jiný postup byl spojen s konzervací/rekonzervací gombíků z hrobu H115. V tomto hrobě byly nalezeny celkem 4 gombíky (dva páry), všechny destruované a dochované v podobě menších či větších, zčásti deformovaných zlomků. Jeden pár nesl výzdobný motiv rozet, druhý motiv ptáka (páva?) vsazeného do kosočtverce. Předměty dochované ve zlomkovité podobě dovolily poznat i jejich původní vnitřek. Gombík 115-7 byl vytepán ze stříbrného plechu s malou příměsí mědi (2,6 %). Všechny gombíky byly zdobeny tepáním. Dokladem opatření proti deformaci gombíku při jeho tepání je zjištěná přítomnost

smoly na vnitřní straně gombíku H115-8. Tento gombík byl vyroben z měděného plechu a následně pozlacen. Gombíky byly rekonstruovány včetně narovnání deformovaných zlomků a připevněny na kulovitý podklad.

Tab. 3: Chemické složení gombíku H115-7 (v procentech).

	Ag	Cu
polokoule	97,4	2,6
ouško	100	-
kroužek	98,1	1,9
poutko	97,7	2,3

Zkušenosti ze studia originálních zlomků, pracovních stop a z vytváření replik vedly k závěru o odlišném postupu při vytváření tepaných gombíků, než se dosud soudilo. Předpokládaný postup s vytvořením gombíku vytepáním dvou polovin do dřevěné formy/matrice s negativním vzorem jejich následným spájením naráží na absenci podobných matric v archeologických nálezech. Tento postup též předpokládá vytvoření většího počtu identických gombíků. Studium párových gombíků však prokázalo existenci nevelkých rozdílů v dekoru zdánlivě stejných exemplářů.

Tento stav by nemohl vzniknout při uvedeném postupu. Známe také gombíky s téměř identickým vzorem, ale rozdílnou velikostí. To by předpokládalo existenci většího počtu negativů.

Vzhledem k zjištění určité nepravidelnosti velikostí jednotlivých částí dekoru párových gombíků bylo usuzováno, že gombíky byly zhotoveny ručně. Stopy po nástrojích napovídají, že bylo používáno technik tepání a vytlačování. Pozorování a zjištění, že výzdoba na některých gombících byla vytlačována zevnitř, vede k závěru, že jako polotovary se vytepávaly pouze nezdobené polokoule, a to na jamkownicy. Výzdobný motiv byl pravděpodobně předrysován na připravenou polokouli a následně vytepáván či vytlačován. Po dokončení výzdoby byly obě poloviny spojeny (spájeny) a vzniklý svar často překryt doplněním výzdoby [1, 14]. (Před doplněním výzdoby v pájeném spoji bylo nutné gombík vyplnit nějakou smolou, aby při práci nebyl deformován. U jiných tepaných gombíků je zdobení provedeno následovně: na hladké spájené polokoule vylité smolou a je vynecháno tvarování z vnitřní části polokoulí.)



Obr. 5: Gombík H115-7. A – dochované zlomky před rekonzervací a rekonstrukcí gombíku; B – restaurovaný gombík, uložený odpovídajícím způsobem; C – replika gombíku.

Podobný postup neplatí pro gombíky, na jejichž povrch se připojovala další výzdoba (filigrán, granulace, páska a pod.). I zde základní tvar vznikl vytepáním polokoule na jamkovnici a jejich spojením. I zde je každý gombík individuálním výtvořem.

Zhotovené repliky poskytují určitou představu o čase potřebném na jejich zhotovení. Naměřené hodnoty nelze přímočaře přenášet do podmínek práce raně středověkého šperkaře. Lze předpokládat, že současný šperkař má podstatně lepší podmínky (osvětlení, teplo) pro svou práci. Přesto by měl být zachován poměr mezi časem na zhotovení jednoduchého a složitějšího šperku. I jednoduchý šperk (záušnice s očkem, esovitě záušnice) vyžadovaly několik hodin práce (experiment trval 4 hodiny). Při stoupající náročnosti na vytvoření šperku stoupá i počet hodin potřebný ke zhotovení, a to v sestavě záušnice – perly – hrozníčkovitá náušnice – bubínková náušnice – kaptorga – gombík. Nejnáročnější na čas byly gombíky s tepaným dekorem s velkým průměrem (až 45 mm) a velmi tenkým plechem (0,2 – 0,3 mm), jak doložila replika gombíku H115-6 (119 hodin). Velká časová dotace a individualizovaný způsob vytváření vysvětluje, proč jsou některé náročné typy šperků zastoupeny jen málo exempláři.

6. Závěr

Pohřebiště v Lumbeho zahradě je díky příznivým podmínkám pro archeologický výzkum a relativně příznivým podmínkám pro uchování bohaté výbavy místem, na němž můžeme v prostředí Pražského hradu nejlépe rekonstruovat prostředí sociálně vysoko postavené skupiny. Přispělo k tomu i detailní studium šperku s využitím škály moderních metod. Zpracování tohoto jedinečného celku bylo odloženo o několik desetiletí od doby vyzdvižení ze země. Paradoxně právě tato dlouhá doba dovolila aplikovat a kombinovat postupy, které nebyly v době výzkumu, 70. letech minulého století, dostupné či známé. Dovolilo zatím nejpodrobnější pohled do dílny raně středověkého šperkaře a umožnilo lépe vysvětlit některé archeologické problémy. Lze doufat, že se podobného zájmu dočkají šperky také z dalších dříve zkoumaných raně středověkých pohřebišť (Stará Kouřim, Libice).

7. Literatura

1. Barčáková, L. 2014. Experimentální výroba velkomoravského šperku naleziště v Lumbeho zahradě na Pražském hradě – Production of Early Medieval Jewellery from the Lumbe Garden Cemetery at the Prague Castle. In Frolík, J. a kol., s. 311 – 418, 439 – 441.
2. Čáp, P., Macháček, J., Špaček, J. 2011. Tajemství výroby velkomoravského šperku. Archeologický experiment – Grossmährischen Schnuck – das Geheimnis dessen Herstellung. Ein archäologisches Experiment. Praha 2011.
3. Děd, J., Ottenwelter, E., Šejvlová, L. 2015. Early Medieval silver pearl from Lumbe's garden cemetery at Prague Castle: Composition, manufacture, deterioration, and conservation. In Studies in Conservation, DOI 10.1179/2047058414Y.0000000160.

4. Frolík, J. 2014. Pohřebiště v Lumbeho zahradě Pražského hradu. Analýza, chronologie, význam – Cemetery in the Lumbe Gardens of the Prague Castle. Analysis, Chronology, Significance. In Frolík, J. a kol., s. 5 – 128, 431 – 434.
5. Frolík, J. a kol. (ed.) 2014. Pohřebiště v Lumbeho zahradě na Pražském hradě. Díl II. Studie. *Castrum Pragense* 12/2. Praha, Archeologický ústav AV ČR, Praha, v.v.i. 2014. ISBN 978-80-87365-80-9.
6. Frolík, J., Smetánka, Z. 2014. Pohřebiště v Lumbeho zahradě na Pražském hradě. Díl I. Katalog, *Castrum Pragense* 12/1. Praha, Archeologický ústav AV ČR, Praha, v.v.i.. ISBN 078-80-87365-73-1.
7. Kolářová, K., Děd, J., Ottenwelter, E. 2014. Metallographic Examination of Silver Jewellery from „Lumbe's Garden“ Cemetery. . In Frolík, J. a kol., s. 289 – 310, 439.
8. Ottenwelter, E. 2014. Cleaning of silver Great Moravian Jewellery by potentiostatic reduction. In *Forum pro Konzervátory-Restaurátory* 2014. Brno, s. 77 – 81.
9. Ottenwelter, E., Děd, J., Barčáková, L. 2014. Technical Study of „Lumbe's Garden“ Cemetery Jewellery. In Frolík, J. a kol., s. 163 – 288, 435 – 439.
10. Smetánka, Z., Hrdlička, L., Blajerová, M. 1973. Výzkum slovanského pohřebiště za Jízdárnou na Pražském hradě (Předběžná zpráva) – Ausgrabung eines slawischen Gräberfeldes unweit der „Jízdárna“ (Reitschule) auf der Prager Burg. In *Archeologické rozhledy*, roč. 25, s. 265 – 270.
11. Smetánka, Z., Hrdlička, L., Blajerová, M. 1974. Výzkum slovanského pohřebiště za jízdárnou Pražského hradu v roce 1973. Předběžná zpráva. – Die Ausgrabung des slawischen Friedhofs hinter dem Reithaus (Jízdárna) der Prager Burg 1973. Vorbericht. In *Archeologické rozhledy*, roč. 26, s. 386 – 405, 433 – 438.
12. Smetánka, Z., Staňa, Č. 1996. Velká Morava a Praha (Rentgenfluorescenční analýza zlatých šperků z Velké Moravy a jejich vztah k Pražskému hradu). In Kurnatowska, Z. (ed.), *Slowiańszczyzna w Europie*, Vol. 2. Wrocław, s. 137 – 142.
13. Smetánka, Z., Štverák, B. 1992. X-Ray fluorescent analysis of gold and gilded jewels from the cemetery in Lumbe Gardens at Prague Castle, Preliminary Report. In *Archeologické rozhledy*, roč. 44, s. 418 – 430.
14. Šejvllová, L., Ottenwelter, E., Frolík, J. 2014. Zhotovení repliky stříbrných gombíků z raně středověkého pohřebiště v Lumbeho zahradě na Pražském hradě – Herstellung von Repliken von Silberknöpfen vom frühmittelalterlichen Gräberfeld im Lumbe-Garten auf der Prager Burg. In *Archaeologia Historica*, roč. 39, 2014, s. 273 – 283.

Interdisciplinarita v retrospektívnom hľadani príbehu reštaurovaného diela

Danica Stojkovičová*, Milena Reháková**, Zuzana Ludiková***

*Vysoká škola výtvarných umení, Hviezdoslavovo nám. 18,
811 02 Bratislava, stojkovicova@vsvu.sk

**Slovenská technická univerzita, FCHPT, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, milena.rehakova@stuba.sk

***Slovenská národná galéria, Kollárovo nám. 10, 811 07 Bratislava,
zuzana.ludikova@sng.sk

Abstrakt: *Príspevok sa venuje problematike a významu rereštaurovania (opakovaného reštaurovania v rôznych časových obdobiach). Príklad reštaurovania Portrétu princa Eugena Savojského v správe SNM-Historického múzea poukazuje na význam spolupráce interdisciplinárneho tímu tvoreného historikom umenia, reštaurátorom a prírodovedcom, ktorí vzájomnou súčinnosťou dokážu aplikovať najnovšie poznatky zo svojich oblastí nielen s cieľom opodstatnenej výtvarnej intervencie, ale aj spoznania skutočnej histórie a materiálového zloženia reštaurovaného diela. Príspevok tiež poukazuje na význam dôslednosti pri vypracovávaní sprievodnej dokumentácie aplikovaných reštaurátorských zásahov.*

Kľúčové slová: *reštaurátorský prieskum, UV iluminácia, technologická výstavba, stratigrafia, rentoaláž (dubláž)*

Abstract: *The paper is devoted to the issue and the importance of re-restoration (restoration repeated at different times). Restoration survey of the easel painting Portrait of Prince Eugene of Savoy from the collection of the Museum of History – Slovak National Museum enhances the importance of interdisciplinary collaboration of art historian, restorer and conservation scientist who jointly can apply the latest knowledge from their fields, not only to determine the artistic intervention, but also in order to know the true history of the work of art and the materials used to create it. The paper emphasizes also the importance of the consistency in drafting accompanying documentation, i.e. Conservation Survey and Conservation Treatment.*

Key words: *conservation survey, UV illumination, technology, stratigraphy, lining*

1. Úvod

V roku 1993 Slovenské národné múzeum zakúpilo do zbierok Historického múzea závesný obraz s názvom *Portrét neznámeho muža*. V súčasnosti je dielo prezentované v stálej expozícii obrazárne bratislavského hradu. Súdiac podľa jednej dochovanej fotografie z roku 1993, prešla maľba mnohými

úpravami a zmenami, ktorých charakter a rozsah nebol známy. Rozsiahla reštaurátorská intervencia v roku 1995 históriu diela ani z hľadiska umelecko-historického vyhodnotenia ani z hľadiska chemicko-technologického prieskumu neobjasnila, reštaurátorský zásah nebol zdokumentovaný a obraz naďalej ukrýval tajomstvo svojho príbehu a svojej materiálovej podstaty. Impulz k hľadaniu časových súvislostí, chronológie zásahov, charakteru a rozsahu intervencií paralelne s nevyhnutnosťou poznania materiálového zloženia diela a materiálov, použitých pri predchádzajúcich reštaurátorských intervenciách, iniciovala a na reštaurovanie diela určila kustódka zbierok výtvarného umenia Historického múzea PhDr. Hana Kližanová, ktorá v roku 2013 určila portrétovaného ako Eugena Savojského (1663 – 1736). V priebehu reštaurátorského prieskumu historičky umenia PhDr. Hana Kližanová a Mgr. Zuzana Ludiková nezávisle od seba konštatovali, že hypotetická rekonštrukcia parochne nad pravým plecom portrétovaného, riasenie rúcha či smerovanie pravej ruky, sú nesprávne tvarovo rekonštruované, nezodpovedajú dobovej grafickej predlohe a otázný je aj samotný formát diela.

Model je prezentovaný z mierneho podhľadu. Hlava je naklonená smerom vzad. Z podhľadu maľované portréty vznikali väčšinou so zámerom inštalovať ich do výšky. Na pozadí sa javí aj oblúk, takže obraz mohol byť pôvodne zamýšľaný, či rovno prezentovaný i v medailónovej forme. Redukovaná forma obrazu, vyjadrenie spoločenského postavenia subjektu a formálne riešenie dávajú tušiť, že maľba vznikla ako dekoratívny článok, umiestnený najskôr do výšky. Z toho možno usudzovať, že pôvodne mohla slúžiť ako interiérová dekorácia, možno obraz vložený do zrkadla ozdobnejšej supraporty. Spracovanie námetu vzbudzuje dojem neúplnosti. Nedopovedané zostali časti najmä v pravých partiách postavy. Chýba jasné zadefinovanie objemu hrudníka, ale aj spád lokní parochne. Celkom nejednoznačné zostalo uzatvorenie partií na pravej spodnej časti. Iracionálne záhyby viditeľných častí drapérie na plášti v popredí dodávajú len čiastočne dojem priestorovej ilúzie. Celkom nelogicky je výrez ukončený v spodnej zóne s neartikulovanou pravou stranou postavy.

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že k nesprávnym interpretáciám hypotetických rekonštrukcií a nevhodným intervenciám dochádzalo v minulosti v dôsledku neexistujúcich alebo limitovaných možností prieskumu, nepoznania technologickej výstavby, vrátane materiálového zloženia, nedostatočnému dialógu a absencii interdisciplinárnej spolupráce na úrovni doby.

2. Reštaurátorský prieskum

2.1. Zmeny obrazu

Jediným existujúcim záznamom z minulosti vôbec bola v archíve Historického múzea k dispozícii čiernobiela fotografia z roku 1993, zachytávajúca stav diela po zakúpení do zbierok múzea (Obr. 1).



Obr. 1: Stav diela v roku 1993.

Jediným východiskovým zdrojom hľadaných informácií bolo v priebehu reštaurátorského prieskumu dielo samotné. Úvodné porovnanie diela s grafickou predlohou od Matthäa Meriana ml. – Gerarda Valcka s názvom Eugen Savojský¹, zviditeľnilo tvarové nezhody, súvisiace s poslednou hypotetickou rekonštrukciou z roku 1995 (Obr. 2).



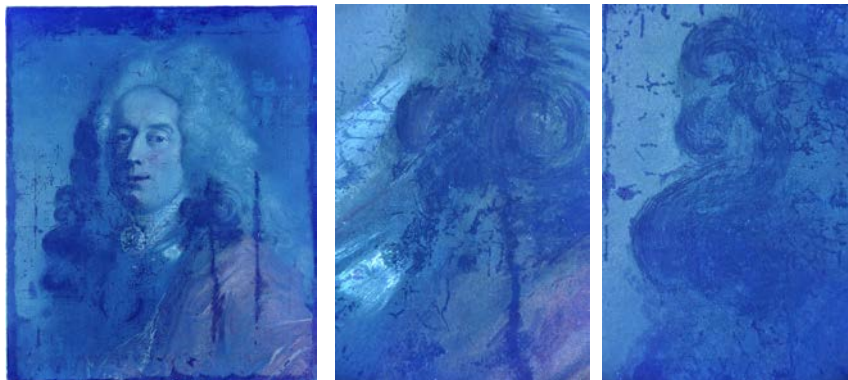
Obr. 2a: Stav diela v roku 1995, hypotetická rekonštrukcia. **Obr. 2b:** Grafická predloha obrazu (farebne modifikovaná, horizontálne preklopená)

Obr. 2c: Porovnanie diela s grafickou predlohou.

¹ Merian, Matthäus – Valck Gerard: Portrét princa Eugena Savojského (Serenissimo Principi Eugenio Francisco, Principi Sabaudiae...). Lisabon, Národná knižnica Portugalska (Biblioteca Nacional de Portugal), inv. č. cota E-588-A. Medirytina, akvaforta, 55,6 × 40 cm.

2.2. Neinvazívne metódy prieskumu

Optickou neinvazívnou metódou – UV ilumináciou sa zviditeľnil rozsah a charakter výtvarnej intervencie pri predchádzajúcej reštaurátorskej realizácii v roku 1995 po celej ploche maliarskej vrstvy (obr. 3a – 3c – tmavé ťahy štetca).



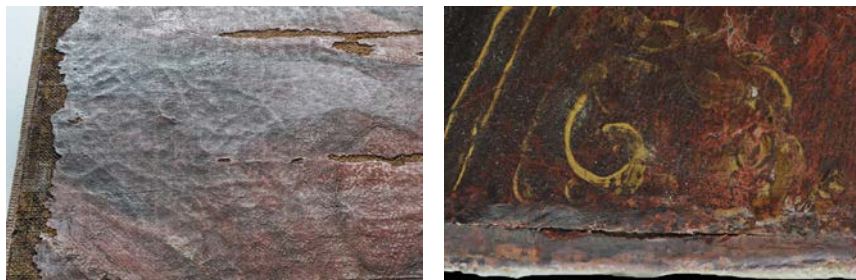
Obr. 3: Obraz v UV svetle; a – celkový záber, b, c – detaily.

Neinvazívna metóda RTG snímkovania poskytla informáciu o vrstvách obrazu, maliarskom rukopise a zviditeľnila retušami prekryté pôvodné tvaroslovie dnes už problematických miest maľby. S využitím farebných úprav RTG snímkov bolo možné veľmi zreteľne pozorovať dispozície pôvodnej maliarskej vrstvy a presne zadefinovať už spomenuté otázne tvaroslovie.



Obr. 4: RTG snímok obrazu; a – celkový záber, b, c – detaily.

Vizuálny prieskum odhalil vyrezanie diela z väčšieho formátu (Obr. 5). Hypoteticky možno predpokladať, že sa dielo stalo obeťou frekventovanej snahy napasovať väčšie plátno do menšieho dekoratívneho rámu, prípadne mohlo ísť o kauzu umeleckej licencie, podľa ktorej bolo v minulosti klasickou požiadavkou na reštaurátora umiestniť portrétovaného do stredu kompozície.

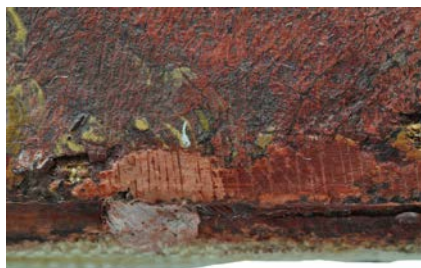


Obr. 5a, 5b: Orežanie originálneho plátna po obvode, detail.

Bolo by ideálne, keby pri reštaurátorských intervenciách boli použité rovnaké alebo aspoň vlastnosťami podobné materiály, ako na pôvodnom umeleckom diele. V opačnom prípade sa reštaurovanému dieľu darí veľmi zle, čo bolo možné v našom prípade pozorovať aj voľným okom na detailoch, dokumentujúcich stav maľby, zapríčinený predchádzajúcimi reštaurátorskými intervenciami (Obr. 6). Vybrané detaily dokumentujú spôsoby poškodenia: predratie farebnej vrstvy, sploštenie pastóznych nánosov maliarových ťahov štetca, stratu adhézie farebnej retuše k podkladovej vrstve a diskoloráciu retuší. Vo všeobecnosti platí, že retuše reštaurátora sú podstatne tenšie vrstvy, než pôvodné farebné vrstvy, a preto sú náchylnejšie negatívne reagovať na účinky svetla, zviditeľňujúc tak farebný posun voči originálu. Zábery, dokumentujúce sondážny prieskum, zachytávajú charakter maľby pod retušou, subtilnosť ťahov štetca na kaderiach parochne (Obr. 7a) a odhaľujú tri farby tmelov – okrový, biely a červenohnedý (Obr. 7b).



Obr. 6: Poškodenie maliarskej vrstvy, detaily.

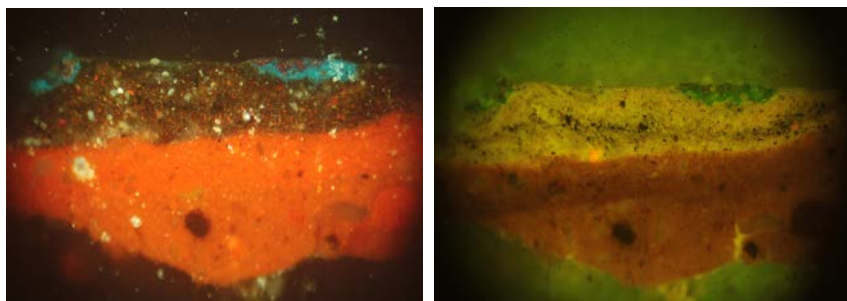


Obr. 7: Sondážny prieskum, detaily; a – charakter maľby pod retušou, b – prítomnosť rôznych druhov tmelov.

2.3. Invazívne metódy prieskumu

2.3.1. Optická mikroskopia

Optickou mikroskopiou mikronábrusov bolo možné zafinovať technologickú výstavbu celej stratigrafie diela a mikrochemické testy, realizované na odobratých vzorkach pigmentov, určili zloženie a pôvod pigmentov.

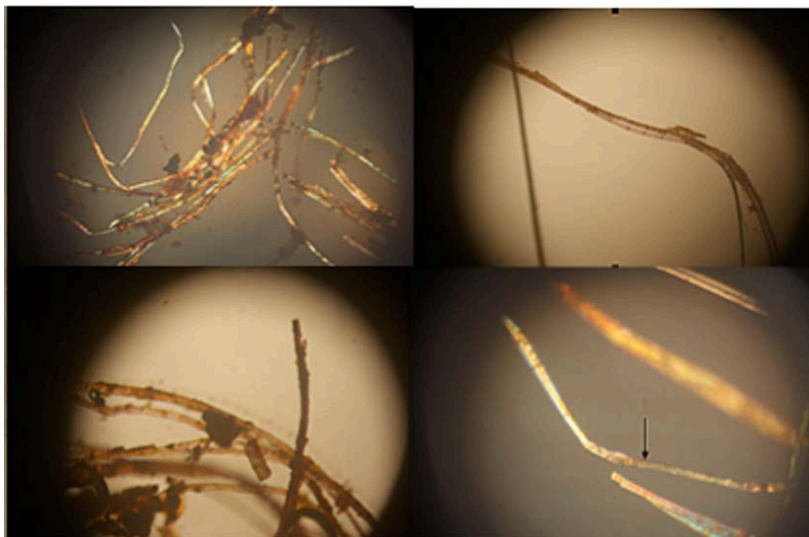


Obr. 8: Mikronábrus zhotovený z drapérie pravého pleca; a – vo viditeľnom svetle, b – v modrom svetle, zväčšenie 200-násobné.

Zo zadnej strany diela bolo možné vizuálne zhodnotiť a dokumentovať len sekundárne plátno a novodobé papierové štítky bez akejkoľvek relevantnej informácie (Obr. 9 a). Na sekundárnom plátne sa našli a následne analyzovali časti, na ktorých sa nachádzalo lepidlo (Obr. 9 b). Z uvoľneného okraja originálneho plátenného nosiča boli odobraté vzorky vertikálneho a horizontálneho vlákna. Rozbor optickou mikroskopiou pri dopadajúcom a prechádzajúcom svetle v Sutermeisterovom, Herzbergovom a Graffovom roztoku C potvrdil, že vlákna originálneho plátenného nosiča sú ľanového pôvodu (Obr. 10).



Obr. 9: Zadná strana obrazu; a – celkový pohľad, b – detail adhezíva použitého pri sekundárnom zásahu .

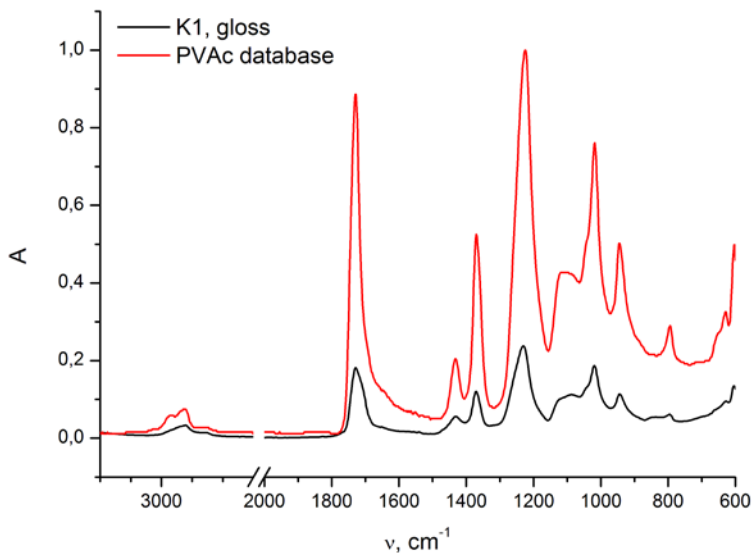


Obr. 10: Mikroskopické snímky analyzovaných textilných vlákien; a, b, c – zväčšenie 100-nás., d - 200-nás.

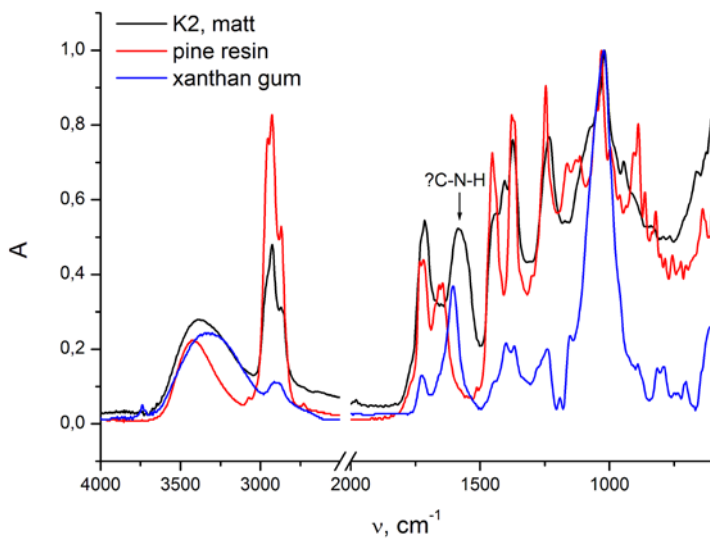
2.3.2. FTIR spektroskopia

FTIR metódou boli analyzované materiály, použité pri predchádzajúcich reštaurátorských intervenciách a priniesli zaujímavé zistenia a informácie, doplňujúce hľadaný príbeh. Analyzovanými vzorkami boli matná i lesklá strana adhezíva, použitého pri dubovaní (rentoaláži) – pravdepodobne v roku 1995 – a tri druhy tmelov líšiace sa farbou, zložením a dobou aplikácie.

Namerané spektrum adhezíva z lesklej strany vzorky (dotýkajúceho sa nového dubovacieho plátna) vykazovalo úplnú zhodu s polyvinylacetátom z komerčnej databázy (Obr. 11). Meraním matnej strany vzorky (dotýkajúcej sa originálneho plátna), spektrá preukázali obsah zmesi polyvinylacetátu, borovicovej živice a polysacharidickej zložky, prislúchajúcej pravdepodobne niektorému druhu prírodnej gummy (napr. xantánovej alebo arabskej). V spektre bol pozorovaný aj absorpčný pás pri vlnovke 1550 cm^{-1} , ktorý svedčí o prítomnosti bielkovinovej zložky (gleja), avšak ďalší absorpčný pás peptidickej väzby pri 1650 cm^{-1} , prislúchajúci vibráciám C=O, nebol jasne rozlíšiteľný (Obr. 12). Namerané spektrá potvrdili hypotézu o vykonaní dvoch rentoaláží (dubláží), a to pred rokom 1993, čo dokazuje použitie adhezíva na báze tradičnej historickej receptúry a po roku 1993, kedy bol na dubláž použitý čistý syntetický polymér PVAc (napr. Duvilax).

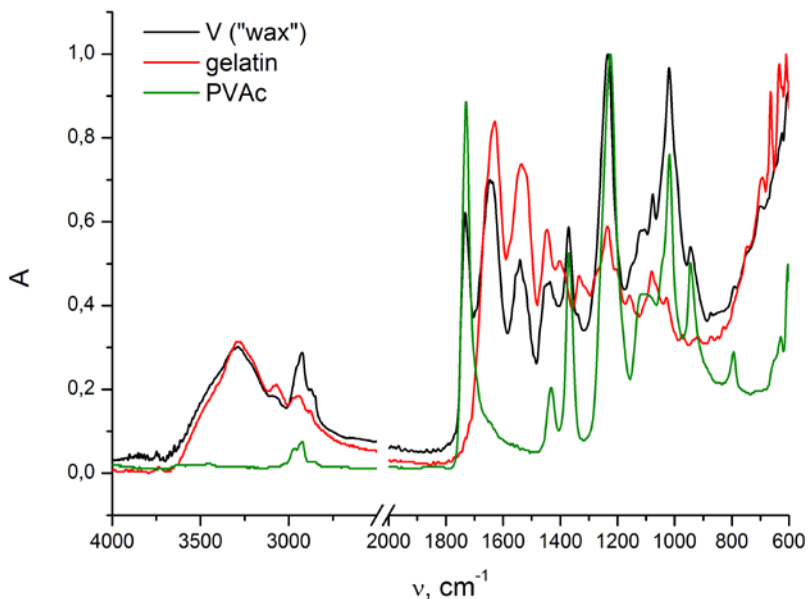


Obr. 11: FTIR spektrum adhezíva (lesklá strana vzorky) a polyvinylacetátu z databázy.



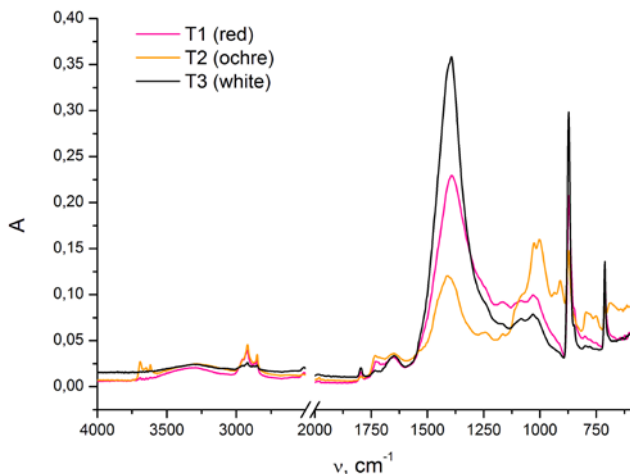
Obr. 12: FTIR spektrum adhezíva (matná strana vzorky) a možných prítomných zložiek.

Na Obr. 13 je FTIR spektrum „voskového“ tmelu, preukazujúce prítomnosť rezíduí z prvej i druhej rentoláže.



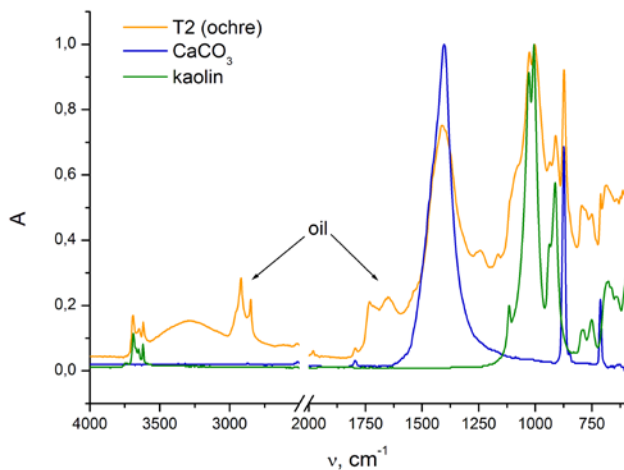
Obr. 13: FTIR spektrum voskového tmelu (V) a možných prítomných zložiek (želatína, PVAc).

Materiálová analýza tmelov, odobratých z rôznych miest obrazu, potvrdila prítomnosť viacerých druhov tmelov (Obr. 14). Svojím zložením sa od ostatných dvoch – bieleho a červenohnedého – odlišoval najmä okrový tmel.



Obr. 14: FTIR spektrá okrového (ochre), bieleho (white) a červenohnedého (red) tmelu.

Detailným štúdiom FTIR spektra okrového tmelu (Obr. 15) sa okrem prítomného CaCO_3 zistila prítomnosť kaolínu (absorpčné pásy $-\text{OH}$ typického tvaru pri vlnočtoch $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$). Vo vzorke sa dokázali aj ďalšie funkčné skupiny, ktoré svedčia o prítomnosti mastných kyselín (vibrácie $-\text{CH}$ skupín pri $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ a $\text{C}=\text{O}$ pri 1730 cm^{-1}). Prítomnosť olejov potvrdil aj laboratórny orientačný penový test.



Obr. 15: FTIR spektrá okrového tmelu a možných prítomných zložiek.

3. Diskusia

Na Obr. 16 je znázornené členenie skúmaného diela na pravdepodobne prítomné vrstvy, originálne i sekundárne, vrátane ich materiálového zloženia. Uvedená schéma, ako aj zhrnutie poznatkov z interdisciplinárneho výskumu Portrétu Eugena Savojského, viedli k stanoveniu hypotézy o realizácii reštaurátorských zásahov z hľadiska časového i z hľadiska použitia materiálov.



Obr. 16: Pravdepodobné členenie obrazu na jednotlivé vrstvy.

Po roku 1720 bola vytvorená maľba neznámych rozmerov a tvaru, ktorá sa skladala z plátennej podložky, hnedočervenej podkladovej vrstvy, farebnej maliarskej vrstvy a ochrannej lakovej vrstvy. Po namaľovaní bola maľba z neznámych dôvodov vyrezaná z pôvodného formátu a dubovaná na tzv. klajster podľa tradičnej dobovej receptúry, s použitím gleja a živice. V tomto bode sa hypoteticky domnievame, že z obdobia tejto úpravy pochádzajú aj voskové tmely okrovej farby, na ktorých sa nachádzala

celoplošná premalba, dokumentovaná na fotografii z roku 1993. Pri reštaurátorskom zásahu v roku 1995 bola celoplošná premalba odstránená, staré dublovacie plátno odlepené a staré adhezívum odstránené mechanicky prípadne chemicky, napr. vodou, zmäkčovadlom. Vo vláknach plátna zostali rezidúá starého adhezíva. Po odstránení celoplošnej premalby pri reštaurátorskom zásahu v roku 1995 boli niektoré staré, ale vyhovujúce voskové tmely okrovej farby ponechané, prípadne povrchovo upravené a maľba bola opäť dublovaná na plátno väčšieho formátu, ktoré umožnilo prezentáciu celej zredukovanej plochy maľby v jej autentickej podobe. Materiálová analýza adhezíva z roku 1995 potvrdila použitie syntetického polymérneho materiálu. Pri potvrdení používania a trendov v dostupnosti polyvinylacetátových polymérov v súvislosti s dublovaním závesných obrazov na konci 20. storočia v domácom prostredí, je možné sa opierať len o nezverejnené databázy, diskusie s reštaurátormi a osobnými prostrehmi. Rozšírenými materiálmi na báze polyvinylacetátu používanými v reštaurátorskej praxi boli komerčne dostupné lepidlá zn. Ponal a Herkules.

4. Záver

Výsledky výskumu Portrétu Eugena Savojského zistili nové skutočnosti o intervenciách, ktorým maľba čelila v priebehu dvoch storočí od svojho vzniku, strácajúc zakaždým zlomok svojej originálnej substancie. Interdisciplinárna spolupráca priniesla nové poznatky, týkajúce sa histórie umeleckého diela, chronológie jednotlivých intervencií, prehĺbila poznanie o materiálovom zložení samotného diela, pôvode i chemickom zložení materiálov použitých v minulosti pri predchádzajúcich reštaurátorských zásahoch. Dôležitou informáciou je, že prieskum potvrdil predpoklady formulované historičkou umenia Mgr. Zuzanou Ludikovou o nesprávne zadefinovanej hypotetickej rekonštrukcii, realizovanej v roku 1995, a na základe materiálovo-technologického prieskumu, s využitím dostupných analytických metód, poskytol materiálovú analýzu historických i moderných materiálov, vedúcu k poznaniu materiálovej podstaty diela a jeho súčasného stavu. Potvrdilo sa tiež, že len na báze detailného poznania každého umeleckého diela a pri dôslednom vypracovaní sprievodnej dokumentácie všetkých reštaurátorských zásahov, je možné voliť optimálny spôsob ochrany, prípadne sekvencie budúcich konzervačných zásahov.

PodĎakovanie

Úprimné poďakovanie za spoluprácu, pomoc a odborné rady pri interdisciplinárnom reštaurátorskom prieskume patrí PhDr. Hane Kližanovej, Ing. Daniele Cebecauerovej a Mgr. art. Zuzane Machatovej. Práca bola podporená projektom VEGA 0888-15.

5. Literatúra

1. Nieden, D. 2002. Matthäus Merian der Jüngere (1621–1687). CUVILLIER Verlag, 2002. ISBN 3-89873-573-7.
2. Papco, J. 2003. Rakúsky barok a Slovensko. Nové nálezy, atribúcie. Bojnice, SNM-Múzeum Bojnice, 2003. 66 s.
3. Stoner, J. H., Rushfield, R. 2012. Conservation of Easel Paintings, Routhedge Taylor & Francis Group, London and New York, 2012, 497 s. ISBN 978-07506-8199-5.
4. Bomford, D., Leonard K. 2004. Issues in the Conservation of Paintings – Readings in Conservation, The Getty Conservation Institute, 2004, s. 291, ISBN 0-89236-781-4.
5. May, E., Jones, M. 2006. Conservation Science, Heritage Materials, RSC Publishing, 2006, ISBN 987-085404-659-1.
6. Milata, V., Segľa, P. 2007. Vybrané matódy molekulovej spektroskopie. Bratislava: Vydavateľstvo STU v Bratislave, 2007. 413 s. ISBN 978-80-277-2618-4.
7. Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J.M. 1999. Infrared Spectroscopy in Conservation Science. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999, 238 p. ISBN 0-89236-469-6.

Podmalby na skle – průzkum, nové poznatky a jejich využití v restaurování

Dana Modráčková

Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Jiráskova 3, Litomyšl
Dana.Modrackova@upce.cz; danamodrackova@seznam.cz

Abstrakt: Příspěvek shrnuje typické i méně typické způsoby poškození podmaleb na skle. Zdůvodňuje destrukci a korozi skla, poškození malované plochy a poškození dřevěných rámečků, které adjustují podmalby. Na praktických ukázkách demonstruje různé možnosti restaurování podmaleb na skle. V závěru shrnuje dosavadní zkušenosti a poznatky v restaurování lidových obrázků na skle.

Klíčová slova: restaurování, podmalba, amalgámová vrstva, adjustace, lepení

Abstract: This paper summarizes the typical and less typical ways to damage paintings on glass. Justifies the destruction of a glass corrosion, damage painted surfaces and damage of wooden frames that adjusts underpainting. The practical examples demonstrating various options for restoring paintings on glass. The conclusion summarizes experience and knowledge in the restoration of folk paintings on glass.

Key words: restoration, underpainting, amalgam coating, packaging, bonding

1. Úvod

Malba na skle je velmi stará technika a její kořeny sahají až do dob Starého Egypta, kde bylo také sklo údajně vynalezeno. Egypťané malováním zdobili například malé lisované skleněné nádoby, které jsou dnes součástí archeologických nálezů. Předchůdcem podmaleb na skle mohou být drobné skleněné medailonky, které se skládaly ze dvou skleněných čoček, mezi něž byly vkládány ozdobné výjevy, obvykle vytvořené rytím do kovové fólie. Tyto medailonky byly vyráběny v antickém období již v 1. století př. n. l.

V období 14. století dosáhla technika malování na skle největšího rozkvětu v Itálii v Benátkách. Odtud se v průběhu 15. a 16. století znalost malby na skle rozšiřovala dále do ostatních zemí, hlavně do Německa a Francie. Do Zemí Koruny české se tato technika zušlechťování skla dostala z Německa.

Malíř vytvářel své dílo na spodní – rubové straně skla, a proto se v odborné literatuře toto dílo nazývá podmalbou. Jedná se o techniku tzv. „malby za studena“. Vzhledem k tomu, že se malovalo na rubové straně skla, musely být po dokončení kontur nejprve pokryty barvou ty části, které byly divákovi oku nejbližší. Oči dříve než obličej, ozdoby na šatech a stíny záhybů dříve než šaty. Poté se malba zdobila květinovým ornamentem, a na závěr se celá plocha natřela barvou, která tvořila pozadí, a zároveň ji částečně chránila. Výsledná malba pak byla na skle opakní (neprůsvitná).

Na rozdíl od malby provedené emailovou technikou tzv. „malbou za tepla“, nebylo u tohoto postupu uplatněno vypalování barev. Barevná plocha nebyla nijak fixována, v rámci celistvosti díla byly podmalby adjustovány do dřevěných rámečků a ze zadní strany převážně kryty dřevěnými deskami, papírovými kartony, lepenkami nebo deskami z dýhy (tzv. loubky). Toto krytí mělo malované ploše zajistit její stálost a ochranu.

Kolem poloviny 18. století v souvislosti s nárůstem obliby podmaleb v lidovém prostředí narůstala jejich produkce a výroba lidovými tvůrci. Tento proces byl ovlivněn několika faktory – především se zlevnila výroba skla, které se tak stalo cenově dostupné i pro širší vrstvy obyvatelstva. Zlepšovalo se ekonomické postavení vesnického obyvatelstva, což vedlo ke zvýšené poptávce po ozdobných a náboženských předmětech. Svou roli sehrálo hledání nových odběratelů ze strany provinčních malířů, kteří se přizpůsobovali lidovému vkusu a pracovali pro lidový trh. Většina produkce lidových obrázků na skle probíhala tzv. dílenským způsobem – na výrobě jedné podmalby v jednotlivých fázích, od překreslování kontur až po závěrečnou malbu a zarámování hotového výrobku, bylo zapojeno několik autorů – malířů, tovaryšů a pomocných sil.

Vznik středisek výroby podmaleb byl podmíněn několika faktory – patřila k nim zejména blízkost skláren vyrábějících tabulové sklo. Výhodou byla i blízkost poutního místa, kde poutníci zajišťovali odbyt hotových výrobků. V některých oblastech si obyvatelé také museli hledat vedle zemědělských prací i další doplňkový způsob obživy, a tak nikoliv náhodou vznikala střediska výroby podmaleb v méně úrodných oblastech, v nichž se místní obyvatelé zapojovali nejen do výroby podmaleb, ale i do jejich distribuce a prodeje. A právě důvody vzniku těchto předmětů, jejich výroba, použité materiály a následné používání v běžném životě, jsou určujícími faktory, které se přímo vztahují k degradaci a korozi těchto předmětů.

2. Rozdělení podmaleb podle způsobu zhotovení

Základní malovaný typ – barvy byly nanášeny způsobem typickým pro zhotovení podmalby (viz text výše) a někdy byly ještě doplněné zlatými, stříbrnými a kovovými fóliemi, které částečně nahrazovaly malbu a byly ke skleněnému podkladu přilepeny.

S amalgámovým (zrcadlovým) pozadím – Amalgámové pozadí krylo malbu a tvořilo zrcadlovou vrstvu. K položení zrcadlového pozadí z cínového

amalgámu (roztok cínu a rtuti) používali tvůrci podmaleb zvláštní stoly. Jejich sklopná deska byla nakloněná tak, aby přebytečná rtuť mohla odtékat speciálními drážkami. Tento úkon prováděli specializovaní pracovníci i samotní malíři. Amalgamová vrstva byla velmi náchylná na korozi, především vlivem vzdušné kofisavé relativní vlhkosti vzduchu a teploty. První známky koroze se projevují tmavnutím a šednutím zrcadlové plochy. Amalgamová vrstva je tvořena pevnou krystalickou a kapalnou fází, struktura této vrstvy se postupem času pomalu mění. Jednotlivé krystaly se zvětšují a objem kapalné fáze tvořené převážně rtutí se snižuje. V současné době jsou amalgamové plochy z velké části degradované – projevuje se na nich viditelná koroze, která má za následek degradaci barevné vrstvy (odpadává) a i zrcadlové pozadí postupně tmavne a slepne (viz. *Mgr. Dana Modráčková: Rekonzervace podmalby na skle s využitím nového způsobu „lepení“*. Příbram, 2008). Často byla skla, kterým měla být pozadí upravena amalgámem, před malováním zdobená broušením, které tvořilo součást kompozice obrazu.

Eglomisé – jednalo se o rytinu do stříbrné nebo zlaté folie, která byla přilepena ke sklu ze zadní strany. Přes tuto fólii byla nanesená černá barva pro kontrast obrazu.

3. Druhy poškození podmaleb

Restaurováním podmaleb na skle se zabývám již téměř 30 let. Za tuto dobu jsem se setkala s celou řadou různých poškození jak malované plochy, tak lícové skleněné plochy a v neposlední řadě i dřevěných rámečků, které podmalby adjustují.

V průběhu restaurování a s ním souvisejícím průzkumem jsem došla k poznatkům, že na podmalbách bývá nejvíce poškozená barevná vrstva. Je to dáno především tím, že tento typ malby nebyl fixován proti následnému otěru a dalšímu možnému poškození. Barvy byly nanášeny přímo na skleněný povrch, který mohl být nedostatečně odmaštěný, a tudíž barva špatně přilnula ke skleněnému povrchu hned při vlastním zhotovení obrázku. Dalším důvodem poškození barevné vrstvy bylo použití typů barev. Malíři převážně používali temperové barvy s klišovým pojivem, kaseinové tempéry nebo kaseinovo-olejové tempéry. Méně často pak používali olejové barvy převážně s lněným olejem, který ovšem pomalu vysychá. V době největší konjunktury měly některé dílny denní produkci i okolo stovek výrobků, a proto musely do svých barev přidávat sikativa (v té době byla velmi oblíbená olovnatá běloba), aby barvy rychleji schnuly. K přípravě barev používali malíři zejména podomácku vyráběné barvy z hlinek (hlinky roztírali skleněnými palicemi či plochými kameny, tzv. běhouny, na paletách, kamenných či skleněných deskách, a rozpouštěli v terpentýnu). Černou barvu získávali rozpouštěním sazí v terpentýnu a k výrobě bílé barvy s nazelenalým odstínem používali nehašené vápno. Do barev byla někdy přimíchávána i volská žluč kvůli lepší přilnavosti k podkladu. V průběhu 19.

století spolu s kvantitativním nárůstem produkce jednotlivých dílen vzrostl i podíl kupovaných, průmyslově vyráběných barev.

Pojiva v temperových barvách postupně vysychaly, a proto jsou dnes tyto barvy značně zdegradovány – práškují, puchýřkují a oddělují se od skleněné podložky. Čím větší je poškození vlastní adjustace podmalby (dřevěný rámeček je rozbitý, velmi poškozený nebo chybí docela), tím větší je i poškození barevné vrstvy. Pokud není adjustace funkční, barevná vrstva podléhá nejenom vysychání pojiv, které byly použity v barvivech a

pigmentech, ale je zároveň značně znečišťována prachovými polutanty. V minulosti byly podmalby znečišťovány polutanty, které obsahovaly značné množství sazí a mastnoty, které byly přítomny v místnostech, kde se tyto předměty velmi často nacházely. Převážně se jednalo o kuchyně, kde se odehrával veškerý společný život rodiny. V kuchyních měly rodiny vyhrazený koutek s cennými předměty a dokumenty, které ukládaly do speciálních skříňek tzv. koutnic, probíhaly tady pravidelné rodinné modlitby, a právě zde byly nad koutnicemi pověšeny podmalby na skle s liturgickými motivy.

Z lícové strany byly podmalby poškozovány také prachovými polutanty, které se usazovaly především v okolí rámečků, kde tvořily silné nánosy zatvrdělého filmu (ostatní plocha byla občas zbavena prachu v rámci pravidelných úklidů domácností). Také byly skleněné plochy znečišťovány doteky lidských rukou, kdy pot obsahuje aminokyseliny, mastné kyseliny, kyselinu mléčnou, močovinu – všechny tyto látky působí při zvýšené vlhkosti jako korozní produkty skla. Sklo degradovalo a korodovalo také působením zvýšené teploty a relativní vlhkosti okolního prostředí, ve kterém se předměty nacházely. Rychlost těchto procesů byla přímo úměrná chemickému složení skla. Dalším degradujícím projevem, který se projevil na skle, byla solarizace. Jedná se o změnu barvy u novověkého skla vlivem slunečního záření, resp. UV složkou tohoto světla. Dále může být lícová skleněná strana podmaleb zasažena i korozí způsobenou biologickými škůdci – mikroskopické vláknité houby se uchyťují na prasklinách ve skle, které vznikly již při jeho výrobě a šíří se po těchto prasklinách. Metabolity těchto organizmů produkují organické kyseliny, které sklo silně korodují. Sklo je také narušováno výkaly živočichů (mouchy), které za přítomnosti zvýšené vlhkosti, kdy dochází k jejich rozkladu, způsobují degradaci skla.

Negativním dopadem na současný stav podmaleb na skle je nefunkčnost anebo úplná absence původních dřevěných rámečků. Tyto rámečky byly velmi často vyrobeny z měkkého dřeva, které bylo povrchově upraveno tenkou vrstvou lazury, která neměla překrývat letokruhy dřeva. Vzhledem k původně použitému materiálu jsou často poškozené biologickými škůdci, nebo zasažené plísní, polámané, rozlepené apod. Při vlastním restaurování často vyvstává problém, jak zachovat původní rámeček, pokud je výsledná adjustace podmalby příliš objemná (podmalba byla při restaurování lepena a k tomu bylo použito podložní sklo), pak je nutné na rámeček nalepit pomocné lišty, anebo zhotovit zcela nový. Vždy je ovšem nutné dbát na to, zachovat pokud možno původní rámeček.

Dříve se velmi často pro zadní krytí při adjustáži používaly dřevěné desky. Tyto desky se během let a změnou relativní vlhkosti okolního prostředí deformovaly, a to také způsobovalo polámání skla podmalby. Také nešetrné zacházení anebo nevhodné uložení podmaleb mělo často za následek jejich rozbití.

Dalším poškozením bývá i nevhodný zásah člověka v minulosti, který chtěl předměty zachránit – obnovit, opravit. Ten ve snaze slepit střepy podmaleb, velmi často použil lepicí pásku, kterou aplikoval přímo na malovanou plochu. Barva téměř okamžitě do této pásky transferovala a dnes se již ve většině případů nedá vrátit zpět. Nebo bývaly rozbité podmalby slepovány na lícové straně papírovými páskami nebo izolepou. Na skle zůstávají po odstranění pásek často stopy, které lze pomocí chemikálií odstranit. Na opravu rozlámaných podmaleb nepoužívali pouze papírové a textilní pásy, ale střepy lepili pomocí různých typů lepidel, které ve velké míře dnes již nelepí. Pokud nejsou střepy již oddělené, rozpadají se po zvednutí podmalby z podložního skla. Na okrajích střepů pak zůstávají stopy po lepidlech. V horším případě jsou okraje střepů degradované dříve použitým lepidlem. U polámaných podmaleb dochází i ke ztrátě střepů, kdy je nutné se rozhodnout, jak tento defekt odstranit. Je možné použít několik variant. Doplnit chybějící střep umělou pryskyřicí – u této metody je nevýhodou, že projevy stárnutí pryskyřice jsou odlišné od projevů stárnutí skla. Pryskyřice mění barvu – žloutne (sklo má při stárnutí různé barevné odstíny – modré, zelené, žluté, apod.) a objevují se v ní paprskovité praskliny, její spoj se sklem se může uvolnit. Další možnou metodou je doplnění novým sklem. I tady je ovšem řada negativních projevů. Nové sklo má jiný povrch i odlišné složení oproti původnímu sklu. Pokud si zhotovíme pro doplnění nové sklo za využití historických metod, nebude v tomto novém skle nastartován proces degradace jako je již u původního skla podmalby, a tak se bude každý kus skla projevovat ve svém stárnutí odlišně. Z výše uvedených důvodů bych doporučovala nedoplňovat sklo, ale zafixovat pouze zbývající střepy po obvodu a chybějící malbu (pokud to lze z etických důvodů a pokud nechybí především části postav) doplnit na pomocný podložní papír.

Dalším negativním jevem nešetrných zásahů v minulosti byla špatná aplikace retuší při restaurování. Ty byly nanášeny přímo na vyčištěný povrch bez použití fixace zachovalých barev. Retuše byly zafixovány až následně, společně s původní malbou. Barevnost těchto retuší se mnohdy časem změnila a dnes je velmi obtížné při rekonzervaci oddělit retuše od původních barevných ploch, aniž by došlo k poškození původní malby. Někdy byly retuše nanášeny na podložní papír, který se po aplikaci na zadní stranu podmalby přilepil vlivem nedostatečného vyzrání použitých barev na původní malovanou plochu, která nebyla separována od doplňků. Mnohdy byly na fixování – konzervaci malovaných ploch použité nevhodné fixační roztoky, které jsou velmi obtížně odstranitelné anebo již poškodily malovanou plochu. Dnes jsou tyto nešetrné zásahy společně s historickým

poškozením podmaleb velmi problematické v průběhu nového restaurování. Vždy je nutné ke každému předmětu přistupovat individuálně a každý zásah konzultovat s investorem a s odborníky.

4. Praktické ukázky různých druhů poškození podmaleb na skle a jejich restaurování

Transformovaný podkladový papír na barevnou vrstvu podmalby

Podmalba na skle – Svatý Jiří v boji s drakem

Podmalba je součástí sbírek Městského muzea a galerie v Hlinsku. Byla získána koupí od pana Josefa Juna z Vortové u Hlinska v Čechách v roce 1935. Je vedena pod evidenčním číslem H 968, pochází ze Slezska a byla zhotovena ve 2. polovině 19. století. Na podmalbě je vyobrazen Svatý Jiří v boji s drakem.

Rozměry: 18 x 28 cm.

Použitý materiál: tabulové sklo, temperové barvy, novinový papír, dřevěná dýha.

Popis poškození barevné vrstvy a průzkum

Zadní stranu podmalby kryl přilepený novinový papír, který přesahoval celý obvod rámečku. Při sondáži se objevily další noviny, které byly přilepené k desce ze slabé dýhy, která byla vyrobena ze tří tenkých pruhů o nestejně výšce, takže nekryla celou podmalbu. Byla ovšem přilepená k malované ploše i s částí novin, které kryly její zadní stranu.

Z lícové strany v detailu se objevily identické stopy malby, která byla na vlastní podmalbě. Zbytek kresby na podmalbě, který se zachoval, vykazoval již při vizuální prohlídce z lícové strany podmalby značné poškození.

Použitý výtisk novin byl týdeník Československého legionáře ze dne 14. prosince 1923 a byla jím z části obalena dřevěná podložka, na které byl obtisknutý částečně výjev Sv. Jiří z podmalby. Novinový papír byl klížený, a proto se přilepil vlivem kolísavé vzdušné vlhkosti. Dřevěná podložka s částečnou kresbou vyplňovala místa, kde barva chyběla, ovšem i ta se přilepila k podmalbě, jak bylo zjištěno při následné demontáži. Novinový papír byl silně překyselený a zkrěhlý, v minulosti napadený biologickými škůdci a na některých místech protřzený.

Vzhledem k tomu, že byla malba bez funkční ochranné adjustace, byla silně znečištěna prachovými polutanty. Na lícové straně byla znečištěna v krajích masným prachem a na ploše otisky lidských rukou. Jednoznačně největší poškození, jak už bylo výše popsáno, utrpěla vlastní malba, která byla z větší části setřená, anebo transferovaná na

novinový papír nebo na dřevěnou podložku. Zbytek zachovalé malby se silně sprašoval. Obrázek byl rozbitý na dva kusy.

Restaurátorský zásah

Podmalba byla demontována. Noviny ze zadní části byly po malých částech odstraňovány tak, aby se co nejméně manipulovalo s dřevěnou podložkou, která se nacházela pod nimi. Po odstranění novinového krytí byla opatrně odstraňována dřevěná podložka, která byla v místech slepení s podmalbou provlhčována terpentýnem, až dřevo podložky, které tvořila tenká dýha, zvláčnělo a zároveň změkla i temperová barva a podložku bylo možné oddělit. Ovšem při oddělování dřevěné podložky došlo k jejímu polámání s ohledem na maximální zachování původní malované plochy. Tato podložka nemohla být zachována, pouze byla fotograficky zdokumentována.

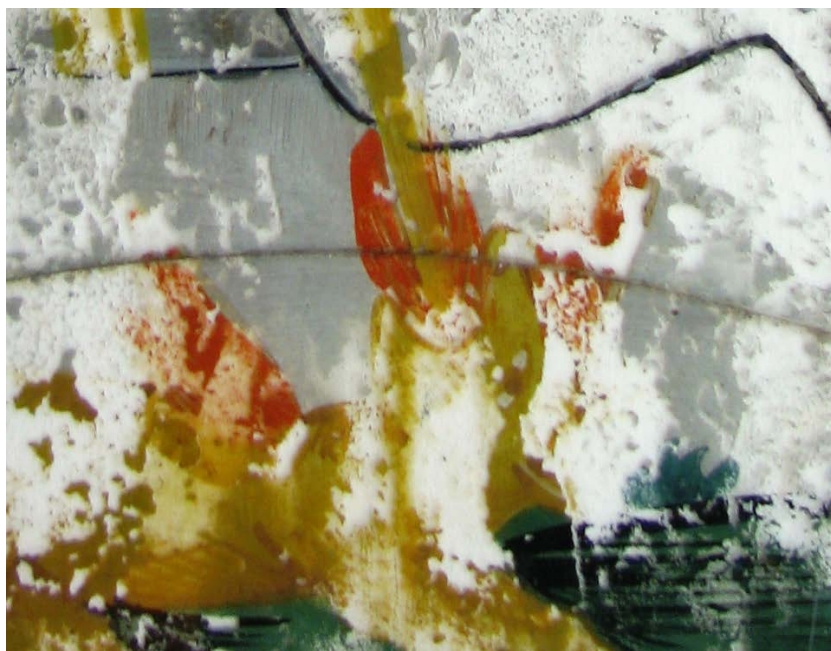
Poté bylo přistoupeno k oddělování další vrstvy novin z malby. Tyto noviny byly opět provlhčovány terpentýnem a opatrně skalpelem oddělovány od malované plochy. Na některých místech byla bohužel barva tak spojená s novinovým papírem, že pokud neměly být ještě více poškozeny zbytky barvy, bylo rozhodnuto, že novinový papír bude na některých místech ponechán a zafixován společně s podmalbou. S ohledem na nestálost barev, které se silně sprašovaly, byla malovaná plocha očištěna mechanicky pouze od největších nečistot a fixována damarovým lakem.

Následně byla vyčištěna lícová strana. Černé okraje, které byly znečištěny mastným prachem, byly vyčištěny mechanicky velmi jemnou brusnou houní (s označením OO) a poté byla celá plocha dočištěna 70% vodným roztokem izopropylalkoholu a na závěr ošetřena demineralizovanou vodou. Tím byly z povrchu skla odstraněny nejen všechny volné nečistoty, ale i mastné skvrny, které byly původem od lidských rukou. V takto znečištěných místech by mohlo později dojít ke korozi skla anebo k napadení plísní.

Po oddělení podložky a papíru od malby bylo zjištěno, že původní malby zůstalo na skle pouze 70 %. Větší poškození vykazovala dolní část, která byla rozbitá a při tomto poškození došlo zřejmě i k postupnému setření malby.



Obr. 1: Svatý Jiří v boji s drakem – stav před restaurováním



Obr. 2: Svatý Jiří v boji s drakem – detail stavu před restaurováním.

Po zafixování původní malby byly prováděny retuše přímo na sklo na damarový podklad pomocí temperových barev. Ty byly použity z důvodu snadného případného odstranění, pouze za pomoci vody. Pokud bude v budoucnosti přikročeno k odstranění retuší, bude původní barevná vrstva chráněna damarovým lakem, i když budou temperové retuše odstraňovány vodou. Předlohou pro retuše byla fotografická dokumentace původního stavu podmalby.

Po provedení retuší byla podmalba ošetřena voskopryskyčnou směsí (50 g včelí vosk, 60 g terpentýnu, 6 g damary), kvůli dokonalé ochraně před možným budoucím poškozením prachovými částicemi, zvýšenou vlhkostí apod.



Obr. 3: Svatý Jiří v boji s drakem – detail stavu po restaurování.

Poté bylo přistoupeno k lepení obrázku. Na prosvětlovací pult bylo položeno nové čisté sklo o síle 2 mm, které bylo uříznuto přesně podle rozměrů sesazené podmalby. Na sklo byl sestaven rozbitý obrázek malovanou plochou nahoru tak, aby se okrajové plochy střepeů maximálně dotýkaly. Sestavená podmalba byla přenesena z prosvětlovacího pultu na pracovní desku s měkkým povrchem, která umožnila dobrou manipulaci s předmětem při vlastním lepení.

Takto připravený obrázek byl zatížen malými závažími, která byla předtím obalena jemným papírem. I přesto, že byla tato závaží vyrobena z nerezové oceli, byla obalena papírem, aby se kov nedotýkal již ošetřené strany podmalby a hrany závaží nepoškodily jedolitou vrstvu voskopryskyřičné směsi. Pokud závaží leží přímo na malované ploše, lze velmi pohodlně kontrolovat jednotlivé střepey v průběhu lepení. Pokud by došlo k jejich posunu, lze je ještě vrátit zpět, a tak docílíme dokonalých spojů.

Na vlastní lepení bylo použito proužků japonského papíru, který má dlouhé vlákno, přibližně o gramáži 11 g – papír řezeme napříč vláknem, tím se docílí jeho větší pevnosti. Proužek papíru byl položen na lepenou hranu s mírným přesahem přes okraj čelní hrany tak, aby se jednotlivé rohy mírně překrývaly a tím byly pevnější.

Jako lepidlo bylo použito hustého rýžového škrobu, který má dobrou přilnavost ke sklu, menší viskozitu a dobrou odstranitelnost. Škrob byl připraven v poměru 1 díl suchého škrobu a 3 díly destilované vody, suspenze byla provařena a po uvaření volně ochlazena, aby se nevytvořily hrudky. Škrob byl na japonský papír nanášen pomocí tenkého štětečku na hranu podmalby a hranu podložního skla. Je nutné postupovat velmi pomalu a pečlivě, aby se škrob nedostal na malovanou plochu. Po oblepení všech čtyř stran a dokonalém zaschnutí škrobu, byl přebytečný japonský papír oříznut pomocí technického nože krátkými tahy od malované plochy směrem ke sklu, přitom bylo třeba dbát na to, aby nebyla poškozena malba. Po uříznutí zůstává japonský papír přichycen ke sklu pouze v místech, kde byl natřen škrobem.

Rámeček byl zbaven mechanicky hrubých nečistot. Následně byl dle potřeby doklizen glutinovým klijem. Z rubové strany byly odstraněny zbytky původního lepidla a ostatní nečistoty, které nebylo možné odstranit mechanicky, pomocí skalpelu a acetonu. Při manipulaci bylo dbáno na to, aby se nepoškodila celistvost dřeva na rámečku. Proti případným škůdcům byl ošetřen lignofixem TOP-Profi. Nakonec byla rubová strana rámečku napuštěna roztokem solakrylu BMX a xylenu v poměru 1 : 20, umožňující optimální nasycení povrchové vrstvy. Výletové otvory po červotoči a poškozené rubové části byly dotmeleny voskem. Následně byl rámeček dle potřeby mořen na původní odstín vodou rozpustným coloxylovým mořidlem. Závěrečná povrchová úprava byla provedena pomocí voskopryskyřičné směsí (včelí vosk : karnaubský vosk : damara = 2,5 : 1,5 : 1 – vše bylo rozpuštěno v terpentýnu).

Podmalba byla zkompletována a zadní strana podmalby byla překryta alkalickou lepenkou. Toto krytí zajistilo sklo proti rozbití a zároveň bude lepenka schopná eliminovat krátkodobou zvýšenou vlhkost bez poškození vlastní malované plochy.



Obr. 4: Svatý Jiří v boji s drakem – stav po restaurování.

Použitá papírová páska na malované ploše podmalby

Podmalba na skle – Svatá Josefa

Jedná se o podmalbu na skle s motivem Svaté Josefy. Malba pochází ze Severovýchodních Čech. Dílna není určena. Datována do cca 1. třetiny 19. století. Podmalba je součástí sbírek Muzea Vysočiny v Třebíči, inv. č. 1 12 49.

Rozměry: vnitřní 27 x 17,5 cm; vnější 33 x 23 cm.

Použitý materiál: tabulové sklo, temperové barvy, dřevo rámečku, papírová páska.

Materiálové zkoušky

Materiálové zkoušky na složení použitých barev a jejich pojiv nebyly zadavatelem požadovány. V době vzniku podmalby používaly umělci převážně temperové barvy, které si připravovali sami doma pro svou potřebu. Pigmenty nebo barviva míchali převážně klišovými pojidly, kaseinem, lněným olejem nebo vaječnými žloutky. Byla provedena zkouška rozpustnosti původních barev na terpentýn a xylem, které se používají na čištění podmaleb a přilepení krakel zpět k podkladovému sklu, obsahují je také damarový lak a voskopryskyřičná směs, které se používají ke konzervaci malby. Zkouška rozpustnosti vyšla negativně – barvy se nerozpouštěly.

Popis poškození a restaurátorský průzkum

Podmalba byla zarámovaná v jednoduchém hladkém dřevěném rámu. Povrchovou úpravu rámečku tvořila černá barva, která byla pouze minimálně poškozená. Na lícové straně byly patrné výletové otvory po červotoči, které byly jasně staršího původu. To bylo známkou toho, že v minulosti bylo dřevo napadeno biologickými škůdci, kteří jsou již neaktivní. Z reversu byl rámeček téměř celý zakrytý papírovou páskou, která jistila zadní krytí podmalby. Po demontáži pásky byly zjištěny staré výletové otvory po červotoči. Podmalba byla rozbitá na 3 kusy a byla z lícové strany adjustována dalším sklem. Při demontáži bylo zjištěno, že je podmalba slepená velmi nešetrně lepicí páskou v oblasti malované plochy. Z lícové strany skleněné plochy byla podmalba znečištěna prachem, v okrajích byl usazen mastný prach.

Restaurátorský zásah

Podmalba byla demontována. Rámeček byl zbaven mechanicky hrubých nečistot. Následně byl dle potřeby doklizen glutinovým klišem. Z rubové strany byly odstraněny zbytky původního lepidla a ostatní nečistoty a staré přelepy, které nebylo možné odstranit mechanicky, pomocí skalpelu a acetonu. Při manipulaci bylo dbáno na to, aby se nepoškodila celistvost dřeva na rámečku. Z preventivních důvodů proti případným škůdcům byl ošetřen lignofixem TOP-Profi. Výletové otvory po červotoči a poškozené rubové části byly dotmeleny voskem. Závěrečná povrchová úprava aversu rámečku byla provedena pomocí voskopryskyřičné směsi, jejíž složení bylo: včelí vosk, karnaubský vosk a damara v poměru 2,5 : 1,5 : 1 – vše bylo rozpuštěno v terpentýnu.

Podmalba byla rozbitá na 3 kusy, které k sobě byly slepeny z rubové strany papírovou páskou, která se na některých místech odchlípovala společně s barvou. Tato páska byla provlhčována xylenem a opatrně oddělována. Bohužel i přesto došlo ke značnému poškození původní barvy, která již byla transferována do papírové pásky.

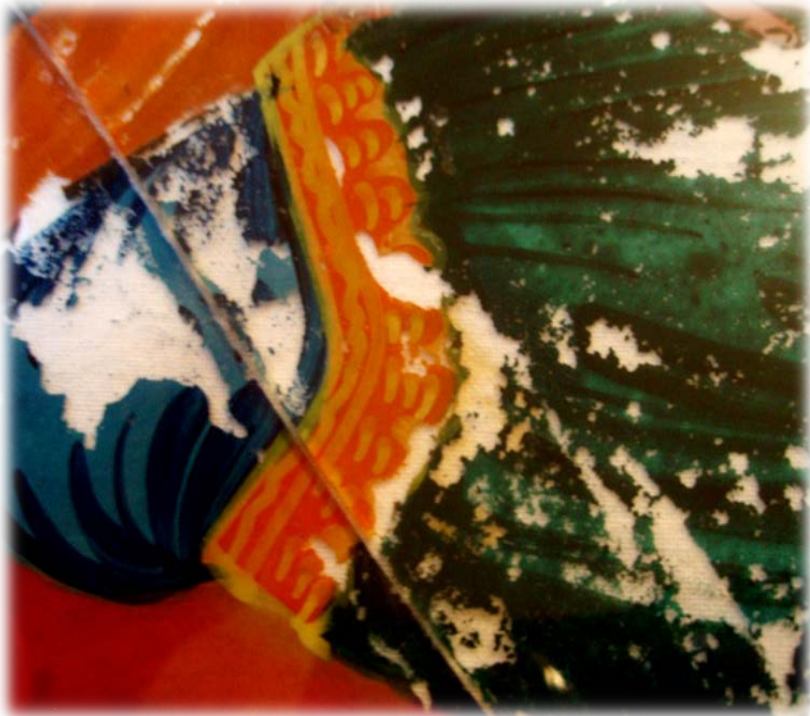


Obr. 5: Svatá Josefa – stav před restaurováním – avers.



Obr. 6: Svatá Josefa – demontáž – revers – přelepy papírovou páskou.

Po demontáži a odstranění původního lepení byly všechny střepty velmi opatrně zbaveny mechanicky hrubých nečistot pomocí jemných štětců. Barva na střepech byla velmi silně poškozená – částečně zpráškovatělá, zpuchýřovatělá a zkrakelovatělá. Byla přichycena k podkladu pomocí tepelné špachtle a tamponu namočenému v xylenu. Pak následovalo dočištění tampóny vlhčenými v xylenu.



Obr. 7: Svatá Josefa – poškozená barevné vrstvy papírovou páskou – detail.

Okraje lícové strany podmalby byly mechanicky zbaveny mastného prachu velmi jemnou brusnou houní (tovární označení OO) a poté byla celá plocha dočištěna 70% roztokem izopropylalkoholu v destilované vodě. Tím se plocha dokonale zbavila všech přelepů a nečistot, včetně skvrn, které byly způsobeny dotykem lidských rukou při manipulaci s podmalbou. Tyto nečistoty by mohly způsobit následnou korozi skla. Při čištění pomocí vodných roztoků bylo nutné dbát na to, aby se použítá voda nedostala na malovanou plochu, aby ji nepoškodila. Po dokonalém vyčištění byly jednotlivé střepty z rubové strany ošetřeny damarovým lakem (xylen : damara, v poměru = 2 : 1). Tento lak zabrání dalšímu působení vlhkosti a prachových polutantů z okolního prostředí na původní malbu a jejímu dalšímu poškození. Po zaschnutí a vyzrání vrstvy damarového laku byly provedeny retuše pomocí temperových barev. Ty byly

použity z důvodu možného případného odstranění, pouze za pomoci vody. Pokud bude v budoucnosti přikročeno k odstranění retuší, bude původní barevná vrstva chráněna damarovým lakem, i když budou temperové retuše odstraňovány vodou.

Po provedení retuší byla podmalba napuštěna voskoprskyřičnou směsí (50 g včelí vosk, 60 g terpentýnu, 6 g damary), kvůli ochraně retuší před možným budoucím poškozením prachovými částicemi, zvýšenou vlhkostí apod. Pro kompletaci – lepení podmalby bylo použito postupu kompletace střepů bez použití lepidla na plochy střepů (viz. předešlý text).



Obr. 8: Stav po restaurování – před adjustací.

Na závěr byla podmalba adjustována do zrestaurovaného původního rámečku. Na zadní krytí byla použita alkalická lepenka. Toto krytí zajistí sklo proti rozbití a zároveň je lepenka schopná eliminovat krátkodobou zvýšenou vlhkost bez poškození vlastní malované plochy. Je také pružná, a proto nehrozí opětovné rozbití podmalby z důvodů dlouhodobého tlaku na malované sklo.

Uložení podmaleb

Obě podmalby byly po kompletaci uloženy do obalů, které byly vyrobené z alkalické lepenky. Podmalbám zaručují ochranu před rozbitím, omezují jejich znečištění prachovými polutanty a zamezují vlivu UV záření. Bylo doporučeno podmalby uchovávat za teploty 18 – 22 °C při relativní vlhkosti vzduchu 45 - 50 % s ohledem na různorodé materiály, které se na podmalbách vyskytují. Nejsou přípustné větší výkyvy teploty a vlhkosti. Pokud by byly podmalby dlouhodobě uloženy v prostředí s relativní vlhkosti vzduchu nad 70 %, mohlo by dojít k růstu plísní na ploše ošetřené voskopryskyřičnou směsí i na dřevěném materiálu rámečku. Tato plíseň by následně poškodila malovanou plochu a původní rámeček podmaleb.

V případě prezentace je nutné brát ohled na křehkost podmaleb. I při prezentaci by měla být dodržována teplota a relativní vlhkost doporučená pro uložení. Nesmí být vystavené přímému slunečnímu svitu, kdy by mohlo dojít k solarizaci skla, a tím ke změně jeho barevnosti. Je nutné dbát na to, aby UV záření při případné prezentaci předmětů nepřesáhlo krátkodobě 150 luxů. Při delším osvětlení může být nastartován proces degradace barevných vrstev.

5. Charakteristika použitých materiálů

Damara – pryskyřice damarová je získávána z jehličnatého stromu *Dammara orientalis* z rodu *Dipterocarpaceae*. Je to měkká, průsvitná pryskyřice, lehce nažloutlá, někdy bezbarvá. Měkne při teplotě 75 °C a při 150 °C se přeměňuje na jasnou řidkou kapalinu. Špatně se rozpouští v lihu, proto se do lihových laků skoro nepoužívá. Velké užití má v lacích olejových. Rozpouští se poměrně snadno v étherických olejích a terpentýnu.

Xylen – je bezbarvá hořlavá kapalina s aromatickým zápachem. Vyskytuje se ve třech izomerech. Podle polohy substituentů (skupina –CH₃) benzenového jádra se rozlišuje orto- (1,2), meta-(1,3) a para-(1,4) xylen. Technický xylen je směs těchto tří izomerů, které se vyskytují v různém poměru, přičemž meta-xylen je obvykle zastoupen v největším množství (60 – 70 %). Jednotlivé izomery mají různé vlastnosti. Technický xylen obvykle obsahuje také příměs ethylbenzenu a dále se v této směsi může vyskytovat menší množství toluenu, trimethylbenzenu, fenolu, thiofenu, pyridinu a nearomatických uhlovodíků. Xyleny jsou jen nepatrně rozpustné vodě, v nepolárních rozpouštědlech jsou rozpustné dobře. Patří mezi téžavé organické látky (VOC), tenze par při 20 °C je 680 Pa.

Terpentýnem se označuje surový pryskyřičný olej z konifer, zvláště různých druhů borovic (*Pinus palustris* aj.). Většinou se však terpentýnem nazývá terpentýnový olej, který se destilací této suroviny oddělí od pryskyřic (kalafuny nebo se získá při výrobě celulózy).

Paraloid B 72 – Akrylátová pryskyřice na bázi kopolymeru, etylmetakrylát – metylakrylát, středně tvrdý, termoplastický, čistý akrylát, odolný proti UV záření, po zaschnutí nelepivý, nešpiní se, odolává kyselým dešťům, netvoří vedlejší produkty narušující stavební materiál, rozpustný v xylenu, toluenu, izopropylalkoholu.

Škrob (*amylum*) je makromolekulární látka (konkrétně směs polysacharidů glukanu) syntetizovaná rostlinami. Je to bílý prášek bez chuti a vůně, nerozpustný ve studené vodě. Jedná se o konečný produkt fotosyntézy rostlin.

Isopropylalkohol – systematický název propan-2-ol; též znám jako 2-propanol, *isopropanol* (tento název je sporný, protože neexistuje isopropan), izopropylalkohol, *izopropanol*, iso, isopro, IPA) je organická sloučenina se sumárním vzorcem C_3H_8O . Je to nejjednodušší příklad sekundárního alkoholu, kde je alkoholový uhlík vázán se dvěma dalšími uhlíky. Společně s 1-propanolem je izomerem propanolu. Jedná se bezbarvou, hořlavou, silně páchnoucí kapalinou.

Solakryl BMX – roztoková akrylátová pryskyřice, kopolymer butylmetakrylátu s metylmetakrylátem rozpuštěným v xylenu.

Karnaubský vosk – získává se z listů brazilské palmy *Copernicia prunifera*. Název podle INCI je *Copernicia Cerifera* (carnauba) wax, v potravinářství se značí E 903. Jeho hlavními složkami jsou estery mastných kyselin (80-85 %), mastné alkoholy (10 – 16 %), kyseliny (3 – 6 %) a uhlovodíky (1 – 3 %). Charakteristický je pro něj obsah glykolů (zhruba 20 %), hydroxylových mastných kyselin (okolo 6 %) a kyseliny skořicové (asi 10 %). Bývá používán v kombinaci s včelím voskem.

Lignofix TOP-Profi – přípravek má preventivní účinek na dřevo před dřevokazným hmyzem, dřevokaznými houbami (včetně dřevomorky domácí), dřevozbarvujícími houbami (modráni dřeva) a plísněmi a zároveň likviduje dřevokazný hmyz (červotoč, tesařík), včetně všech jeho vývojových stádií (larvy, vajíčka). Vzhledem ke své koncentraci je vhodný pro kutily pro ošetření menších ploch.

6. Shrnutí dosavadních poznatků a zkušeností v oboru restaurování podmaleb

Jednoznačně se osvědčil způsob lepení pomocí proužků japonského papíru a rýžového škrobu. Tento způsob byl experimentálně ověřen v roce 2006 se svolením soukromníka na jeho podmalbě, a potom uveden do praxe v rámci přednášky a příspěvku ve sborníku na mezinárodní konferenci v Příbrami v roce 2008. V průběhu používání byl tento způsob ještě dále zdokonalován. Praxí bylo zjištěno, že není nutné řezat pomocné sklo (podložní) o něco větší (jak bylo zpočátku doporučováno), protože spoj drží

dostatečně a není tak namáhán, jak je tomu u skleněných negativů (odkud je metoda převzata). Také je lepší uzpůsobit velikost podložního skla rozměrům podmalby proto, aby mohl být pro závěrečnou adjustaci použit původní rámeček.

Osvědčilo se používání temperových barev při retuších. Jednak velmi dobře přilnou k podkladu ošetřeným damarovým lakem, a také jsou velmi dobře v případě potřeby odstranitelné. Jsou upřednostňovány před akvarelovými barvami, které jsou řidké, špatně přilnavé k podkladu a při stárnutí způsobují mapy (osobní zkušenost autorky – v počátcích své praxe použila pro retuše akvarelové barvy, později musela podmalbu rekonzervovat).

Zpočátku autorka ošetřovala povrch malby damarovým lakem a voskoprskyřičnou směsí přesně bez překrytí chybějících barevných míst. Časem se jí osvědčilo ošetřit nejdříve celý povrch vyčištěné podmalby damarovým lakem, pak nanést retuše na damarový lak a nakonec celou podmalbu překryt voskoprskyřičnou směsí. Dělá to s ohledem na to, aby byl celý povrch jednolitý bez případných neošetřených míst, kterými by se později mohla dostávat na malbu vlhkost. Tento postup se velmi dobře osvědčil u podmaleb s amalgámovým pozadím, kde voskoprskyřičná směs brání další korozi této vrstvy. V roce 2008 na konferenci v Příbrami odprezentovala svá pozorování a závěry možných korozních produktů amalgámových vrstev na podmalbách. Ověřila si vhodnost použití voskoprskyřičné směsi na amalgámové vrstvě. Pokud je tato směs nanesena dostatečně, pak nebyl prokázán další postup koroze. Toto bylo ověřeno v rámci rekonzervace podmalby, kterou byla původně konzervována – restaurována v roce 1987 a následně přerestaurována v roce 2008.

Na překrytí zadní strany je nevhodnější alkalická lepenka, která kryje podmalbu, která je povrchově ošetřena voskoprskyřičnou směsí. Alkalická lepenka je pružná, a proto šetrná ke starému sklu podmalby a dále vyrovnává případné krátkodobé zvýšení vlhkosti v okolí podmalby. Autorka praxí zjistila, že pokud byla podmalba v minulosti přikrytá papírem nebo polokartonem a malba nebyla fixována, při zvýšené vzdušné vlhkosti barva na podmalbě nabobtnala a oddělila se od podkladu nebo se přilepila ke krycí desce. Tzn., že největší poškození jsou dnes právě na podmalbách, které byly takto kryty. Také krytí dřevěnými deskami dnes už nejsou funkční. Buď se časem vlivem vlhkosti, nebo stárnutí zvlhly, anebo se polámaly a podmalby jsou dnes ve většině případů silně znečištěny prachovými polutanty. Také není vhodné vracet tyto dřevěné krycí desky po zrestaurování zpět, protože použité sklo na podmalby je křehké, nerovné a poškozené stárnutím, a proto by mohlo dojít k jeho rozbití.

7. Literatura

1. Drahotová, O. (ed.). 2005. Historie sklářské výroby v českých zemích. I. Díl. Od počátků do konce 19. stol. Praha, 2005.
2. Slánský, B. 2003. Technika malby, díl I. Malířský a konzervační materiál. Paseka, 2003.
3. Kafka, L. 2009. Dárek z pouti a poutní a poutové umění. Praha, 2009.
4. Kafka, L. 2013. Lidové podmalby na skle za sbírek Národního muzea. Praha, 2013.
5. Lidové obrázky na skle z jižních a západních Čech. 1. vyd. Sušice: Muzeum Šumavy, 1998.
6. Staňková, J. 1987. Lidové umění z Čech, Moravy a Slezska. 1. vyd. Praha: Panorama, 1987.
7. Pišútová, I. 1983. Maľovaný Sen: Slovenská ľudová Maľba Na Skle V, 20. storočí. 1. preprac. vyd. Bratislava: Tatran, 1983.
8. Vjačková, G., Modráčková D. Výzkum technologií používaných při restaurování a konzervování podmaleb na skle v ČR. In Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře konaného ve dnech 2. – 4. 10. 2001 v Českých Budějovicích, s. 29 – 36.
9. Modráčková, D. Rekonzervace podmalby na skle s využitím nového způsobu „lepení“. In Sborník z konference konzervátorů-restaurátorů konaného ve dnech 9.-11.9.2008 v Příbrami, s. 54 – 57. ISBN 978-80-86413-49-5.
10. http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_2.pdf
11. <http://www.benackova.cz/cs/historie-podmaleb>

Monitoring stavu drevených chrámov v slovenskej časti Karpatského oblúka, zapísaných do zoznamu UNESCO

Zuzana Sejková*, Emília Rudinská**

*Chemicko-technologické oddelenie, Pamiatkový úrad Slovenskej republiky,
Cesta na Červený most 6, 814 06 Bratislava,
zuzana.krivosikova@pamiatky.gov.sk

**Oblasťný reštaurátorský ateliér, Pamiatkový úrad Slovenskej republiky,
Cesta na červený most 6, 814 06 Bratislava,
emilia.rudinska@pamiatky.gov.sk

Abstrakt: Na základe rozhodnutia výboru svetového dedičstva UNESCO v kanadskom Quebecu bolo v roku 2008 do Zoznamu svetového kultúrneho a prírodného dedičstva UNESCO zapísaných 8 drevených kostolov a jedna drevená zvonica Karpatského oblúka s výnimočnou celosvetovou hodnotou. Tento súbor ôsmich drevených chrámov je výnimočným príkladom európskej drevenej sakrálnej architektúry, ktorý ilustruje obdobie 16. a 18. storočia. V priebehu rokov vplyvajú na chrámy viaceré faktory, či už vonkajšie alebo biologické, a preto podliehajú degradáciám. Pre zachovanie stavu jedinečnej svetovej hodnoty aj pre ďalšie generácie je preto nevyhnutné tieto pamiatky neustále monitorovať. Chemicko-technologické oddelenie Pamiatkového úradu Slovenskej republiky (PÚ SR) uskutočňuje v rámci plnenia plánu hlavných úloh PÚ SR zadaných Ministerstvom kultúry SR (C. Svetové kultúrne dedičstvo UNESCO) od roku 2011 raz ročne monitoring stavu drevených chrámov zapísaných do zoznamu UNESCO. Okrem Chemicko-technologického oddelenia bol minulý rok do monitoringu zapojený aj Oblasťný reštaurátorský ateliér v Bratislave (PÚ SR). Digitalizáciu pamiatok uskutočnilo Oddelenie digitalizácie a grafickej dokumentácie (ODGD) PÚ SR.

Kľúčové slová: UNESCO, drevené chrámy, monitorovanie, poškodenia, pozitívny prínos

Abstract: Following the decision of UNESCO World Heritage Committee in Quebec, Canada, in 2008 eight wooden churches and one wooden belfry of the Carpathian arc with unique worldwide value were added into the UNESCO World Cultural and Natural Heritage List. This set of eight wooden churches is an outstanding example of the European sacral architecture which truly illustrates the period of the 16th and 18th centuries. Over the years, several factors have been affecting the temples, either external or biological, and therefore the temples are subject to certain degradation. Thus, for the conservation of the unique universal value for future

generations it is therefore necessary to constantly monitor these sites. Chemical and Technological Department of the Monuments Board of the Slovak Republic, as part of the fulfillment of the plan of main tasks of the Board assigned by the Ministry of Culture (C. UNESCO World Cultural Heritage), since 2011 has been carrying out annual monitoring of the state of wooden churches inscribed onto the UNESCO list. Besides the Chemical and Technological Department, the Regional restoration studio in Bratislava was involved in monitoring last year. Digitization of monuments was done by the Department of Digitization and Graphic Documentation of the Board.

Key words: UNESCO, Wooden Temples, monitoring, damages, positive contribution

1. Úvod

Drevené chrámy na Slovensku patria medzi najcennejšie kultúrne a duchovné pamiatky Slovenska, a zároveň sú považované za svetový unikát. Podľa historických záznamov bolo na Slovensku viac ako 300 drevených kostolov, v ktorých sa štýlovo prelínali prvky západnej, najmä rímskej a východnej byzantskej kultúry. V súčasnosti sa zachoval len zlomok z nich. Na našom území sa nachádza do 50 takýchto sakrálnych pamiatok, pochádzajúcich zo 16. - 18. storočia. Ich jedinečnosť pritom spočíva v tom, že boli postavené výlučne z dreva a bez použitia jediného klinca [1].

Použitie dreva v týchto stavbách pritom nie je náhodné. Predurčili ho k tomu samotné prírodné podmienky Slovenska a dostupnosť tohto materiálu ako základného stavebného prvku. Drevo sa tak využívalo nie len na stavbu obytných domov či hospodárskych budov, ale aj na stavbu sakrálnych stavieb. Tým sa ako jedným z mála stavieb podarilo zachovať v pomerne dobrom stave až do súčasnosti. Ako už bolo spomenuté, Slovensko ako jedna z mála krajín disponuje takýmto kultúrnym dedičstvom.

2. Zapísanie drevených chrámov do zoznamu UNESCO

V roku 2008 na zasadnutí v kanadskom Quebecu bolo spomedzi množstva drevených kostolov na našom území vybraných osem a jedna samostatne stojaca zvonica, ktorým bola následne uznaná výnimočná celosvetová hodnota. Zapísali sa tak do Zoznamu svetového dedičstva UNESCO ako „Drevené chrámy slovenskej časti Karpatského oblúka“ pod poradovým číslom 1273. Ide o súbor deviatich samostatných, územne rozptýlených objektov. Patria sem rímsko-katolícké kostoly sv. Františka z Assisi v Hervartove a Všetkých svätých v Tvrdošíne, evanjelické artikulárne kostoly v Kežmarku, Leštínách a Hronseku so samostatne stojacou zvonickou, grécko-katolícké chrámy východného obradu sv. Mikuláša v Bodružali, sv. Michala Archanjela v Lodomirovej a sv. Mikuláša biskupa v Ruskej Bystrej. Práve tieto splnili prísne podmienky UNESCO,

medzi ktorými boli kritériá ako: autenticita, to, či slúži objekt svojmu účelu, je stavba na pôvodnom mieste, v akom stave je jej vnútorné zariadenie, či nedošlo k narušeniu integrity pamiatky dostavbami a mladšími úpravami, ako aj zastúpenie rôznych vierovyznaní [2].

Slovenská republika zároveň pristúpila k medzinárodnému Dohovoru o ochrane svetového dedičstva a prevzala na seba záväzok ako „svoju povinnosť zabezpečiť označenie, ochranu, zachovanie, prezentáciu a odovzdávanie budúcim generáciám kultúrneho a prírodného dedičstva nachádzajúceho sa na svojom území“ [3].



Obr. 1: Drevené chrámy zapísané do zoznamu UNESCO.

3. Faktory pôsobiace na degradáciu drevenej hmoty

Aj spomenutý historický vývoj a súčasný počet pamiatok však poukazuje na špecifickosť dreva ako stavebného materiálu a nevyhnutnosť ochrany týchto pamiatok. Drevo, vo všeobecnosti, nie je natoľko trvanlivý materiál, ako kameň alebo pálená tehla, predsa však, v podmienkach primeranej ochrany a údržby môže vydržať i niekoľko storočí. Dôkazom toho sú práve dosiaľ zachované drevené chrámy [3]. Drevené kostoly sú totiž neustále vystavené abiotickým (slnečné žiarenie, dážď, vietor) a biotickým činiteľom (drevokazný hmyz, plesne, drevokazné huby). Vplyv týchto faktorov sa podpisuje na ich degradácii, preto je nevyhnutné tieto objekty pravidelne kontrolovať a sledovať ich stav, čo je zároveň aj jedna z podmienok vstupu do Zoznamu UNESCO – zabezpečiť ochranu a zachovať hodnotu kultúrneho dedičstva aj pre ďalšie generácie.

Monitoring drevených chrámov je zaradený do plánu hlavných úloh Pamiatkového úradu vydaných Ministerstvom kultúry SR. Od roku 2011 tento monitoring vykonávajú pracovníci Chemicko-technologického oddelenia PÚSR a to raz ročne. Kontrola týchto pamiatok sa však uskutočňovala už v minulosti. Zhruba od začiatku sedemdesiatych rokov minulého storočia realizovali kontrolu vybraných chrámov pracovníci Chemicko-technologického oddelenia, patriaceho k Štátnym reštaurátorským ateliérom. Monitoring v rámci plánu hlavných úloh bol doteraz vykonaný celkovo päťkrát, t. j. od roku 2011 do 2015. Prvé tri roky

sa monitoring uskutočňoval v jesenných mesiacoch, od roku 2014 sa realizuje na jar. Dôvodom tejto zmeny boli napr. iné klimatické podmienky v kostoloch po zime ako po lete, ako aj iné vývojové štádium červotoča. Okrem Chemicko-technologického oddelenia je od roku 2014 do monitoringu zapojený aj Oblastný reštaurátorský ateliér v zastúpení reštaurátorky Emílie Rudinskej. Monitoring spočíval v sledovaní tých faktorov, ktoré pôsobia na zapísané objekty, a ktoré môžu ohrozovať ich samotnú podstatu. V rámci monitoringu bol skontrolovaný stav drevnej hmoty zrubových konštrukcií, doskových obložení, strešnej krytiny a mobiliáru z hľadiska degradácie, biologického napadnutia (či už napr. drevokaznými hubami, drevokazným hmyzom), ako aj celkový stav chrámov v interiéri a exteriéri. Jednou z hlavných úloh v rámci monitoringu bolo meranie relatívnej vzdušnej vlhkosti. V každom z objektov bola zameraná relatívna vzdušná vlhkosť, ako aj teplota v exteriéri a interiéri bezdotykovým vlhkomerom.

4. Meranie vlhkosti a pozorovanie jej vplyvov

Relatívna vzdušná vlhkosť bola meraná v interiéri, na viacerých miestach objektu a to cca vo výške 30 cm nad úrovňou podlahy a na empórach. Na každom mieste bolo nameraných niekoľko hodnôt, z ktorých bol vypočítaný priemer. Vlhkosť nameraná v kostoloch sa tento rok pohybovala v rozmedzí od 53%H do 72%H. Namerané hodnoty sú porovnateľné s hodnotami z minulého roku (apríl 2014). Najnižšie hodnoty relatívnej vlhkosti boli tento rok namerané v evanjelickom artikulárnom kostole v Hronseku (52,9%H) a najvyššie v grécko-katolíckom chráme sv. Michala Archanjela v Ladamirovej (72,4%H). Celkovo sú namerané hodnoty vlhkostí v kostoloch v norme, pričom rozdiely medzi jednotlivými rokmi sú ovplyvnené vonkajšou vlhkosťou vzduchu, počasím a ročným obdobím. Aktuálne navlhčenie bolo pozorované v evanjelickom kostole v Leštínach. Kostol je umiestnený na svahu, v minulosti boli robené drenáže, izolácie okolo architektúry, upevnenie odkvapového systému. Avšak za silného nepretržitého dažďa, vlhne drevo chrámu na južnej stene, aj v interiéri. Na tomto mieste sú umiestnené Zmeškalovská a Hviezdoslavova lavica, ktorým navlhčianím už zaniká povrchová farebná úprava. V minulosti vplyvom zavlhčania došlo k poškodeniu maliarskej výzdoby stropu aj stien. Okrem Leštín sa nástenná maľba na dreve vyskytuje aj v kostole v Kežmarku, v Tvrdošíne a v Hervartove. V priebehu rokov sú maľby monitorované a fotograficky zaznamenávané.

Strešné krytiny sú pomerne v dobrom stave, len ojedinele sa vyskytovali uvoľnené šindle (gr.-kat. chrám Sv. Michala Archanjela v Ladamirovej) a výnimočne chýbajúci šindel (kostol Všetkých svätých v Tvrdošíne). V priebehu rokov sa strešná krytina kostolov ošetruje.

5. Biologické poškodenie drevnej hmoty

V rámci monitoringu sa ďalej uskutočnila vizuálna obhliadka exteriéru aj interiéru objektov so zameraním na poškodenie drevnej hmoty a jej biologického napadnutia drevokaznými organizmami (hmyzom, hubami, plesňami).

Najvýraznejšie poškodenie drevnej hmoty drevokazným hmyzom s pokročilým stupňom napadnutia sme pozorovali najmä v exteriéri evanjelického artikulárneho kostola v Hronseku (spoje šikmých trámov) a v doskovom obložení grécko-katolíckeho chrámu sv. Mikuláša Biskupa v Ruskej Bystrej. V interiéri kostola sv. Michala Archaniela v Ladamirovej je značne degradovaný nosný trám ikonostasu a južná stena presbytéria. Stopy po aktívom drevokaznom hmyze s frakciami požerkov boli pozorované na viacerých miestach interiéru rímsko-katolíckeho kostola sv. Františka z Assisi v Hervartove a v grécko-katolíckom chráme sv. Mikuláša v Bodružale. Počas monitoringu v máji 2015 sme mali možnosť vidieť dospelých jedincov drevokazného hmyzu a potvrdiť tak ich aktivitu v jednotlivých kostoloch.

Drevokazná huba sa podľa výsledkov monitoringu v posledných piatich rokoch nevyskytovala v žiadnom z kostolov, ale podľa záznamov z minulosti boli touto hubou napadnuté niektoré trámy zrubovej konštrukcie v Kostole všetkých svätých v Tvrdošíne. Na tieto zistenia poukázali v roku 1982 pracovníci chemicko-technologického oddelenia. Aj na ich základe boli v kostole tieto trámy vymenené za nové.

Ďalším sledovaným biologickým napadnutím boli plesne. Najrozsiahlejší výskyt plesní bol počas monitorovania pozorovaný v kostole Všetkých svätých v Tvrdošíne. Napadnutý bol oltár, kazateľnica a lokálne aj maľovaný kazetový strop. Mycélium sa nachádza aj na hlavnom oltári v kostole sv. Františka z Assisi v Hervartove a obojstrannej zástave umiestnenej v priestoroch evanjelického artikulárneho kostola v Leštínách.



Obr. 2: Oltárna socha v Tvrdošíne, vľavo – rozsiahle napadnutie plesňami (stav pred reštaurovaním), vpravo – odplesnenie (stav po reštaurovaní).

6. Pozitívne prínosy monitoringu

Počas monitorovania kostolov bolo v priebehu piatich rokov zaznamenaných viacero pozitívnych zmien. V roku 2014 bola napríklad zrealizovaná kompletná sanácia spomínaného rozsiahle zaplesneného starodávneho oltáru i architektúry v Tvrdošíne. Momentálne je pamiatka v dobrom stave, avšak pre jej trvalé zachovanie je nevyhnutné vyriešiť otázku pravidelného vetrania. Keďže práve nedostatok čerstvého vzduchu má za následok zrážanie vlhkosti v interiéri a tvorbu plesní. Systém prieduchov a pravidelného vetrania by mal zabezpečiť zamedzeniu ich výskytu do budúcnosti.

Ďalší závažný problém, na ktorý sme v rámci monitorovania poukázali, bol nevyhovujúci stav elektroinštalácií v kostole sv. Františka z Assisi v Hervartove. Následkom skratu na elektrických rozvodoch oborelo drevené obloženie v interiéri, v babinci pri vstupných dverách. Našťastie boli miestni veriaci v čase skratu v objekte, zabránili rozšíreniu požiaru. V súčasnosti je už problém vyriešený. V kostole sú nové elektrické rozvody a elektroinštalácia. Nedávno došlo aj k výmene požiarneho zabezpečovacieho systému a bleskozvodu.

Grécko-katolícky chrám sv. Michala Archanjela v Ladomirovej sa môže pochváliť novou dláždenou prístupovou cestou a tiež informačnou tabuľou. V budúcnosti sa plánuje ďalšie zveladenie okolia kostola (napr. výstavba parku). Okenné rámy sú ošetrené náterom hnedočervenej farby, okná v exteriéri sú chránené malými šindľovými strieškami. V minulom roku bola očistená strešná krytina, opláštenie chrámu, zvonica a oplatenie. V blízkej budúcnosti majú byť ošetrené vhodným farebným náterom.



Obr. 3 – 4: Grécko-katolícky kostol sv. Michala Archanjela v Ladomirovej.
Vľavo – stav pred očistením, apríl 2014, vpravo – očistené oplatenie
a opláštenie kostola a zvonice, máj 2015.

V evanjelickom artikulárnom kostole v Kežmarku bola v roku 2011 v čase obhliadky menená strešná krytina na sedlovej streche severovýchodnej strane kostola. Počas ďalších rokov došlo k výmene a následne povrchovému ošetreniu strešnej krytiny (šindľov) malých bočných striešok na juhozápadnom, severozápadnom a severovýchodnom rohu. Zvláštnosťou

tohto kostola je, že zrubová konštrukcia je po celom obvode omietnutá hlinenou mazanicou, ktorá je prekrytá vápenno-cementovou omietkou s bielym povrchovým náterom. Lokálne vyskytujúce sa trhliny v omietke boli minulý rok šetrne zacelené.

V priebehu monitorovania došlo v evanjelickom artikulárnom kostole v Hronseku k oprave bleskozvodu a protipožiarnym opatreniam. Neďaleká fara, ktorá je tiež súčasťou ochranného pásma, prešla rozsiahlou rekonštrukciou.



Obr. 5: Zreštaurovaná nástenná maľba na severnej stene lode v grécko-katolíckom chráme sv. Mikuláša v Bodružale.

Porovnávanie vlhkosti a monitorovanie stavu pamiatok zapísaných v UNESCO je prospešné aj pre ich interiérové zariadenie, nástenné maľby a hnutelné pamiatky: oltáre, ikonostasy, mobiliár. Ich stav sa postupne sleduje a fotograficky zaznamenáva. V minulosti boli reštaurované pamiatky v Hronseku, Kežmarku, Ladomirovej a Tvrdošíne. Momentálne prebieha reštaurovanie ikonostasu v Bodružali, na ktorom sa poškodila farebná vrstva v dôsledku pôsobenia slnečného žiarenia. V minulosti bola zreštaurovaná nástenná maľba na severnej strane lode. Staré okná boli vymenené za nové, s ochrannou UV fóliou. V Ruskej Bystrej je podaný projekt, v rámci ktorého sa bude reštaurovať ikonostas a mobiliár. V Kežmarku boli na nástenných maľbách na dreve viditeľné sondy po očistení povrchových

nečistôt, v budúcnosti sa budú reštaurovať. Aj keď sa pamiatky postupne reštaurujú, rokmi pribúdajú aj nové poškodenia. Keďže sú to plnohodnotné súčasť funkčného, užívaného sakrálneho objektu, v ktorom oltáre, ikonostas a jeho mobiliár plnia svoje funkcie kultové, a aj pamiatkové, kultúrno-spoločenské.

Ako prax ukazuje, aj na základe výsledkov pravidelného monitoringu sa darí realizovať opravy niektorých poškodení, a tým zachovávať kultúrne pamiatky v čo najlepšom stave.

7. Literatúra

1. <http://www.muzeum.sk/dostol/>
2. <http://www.po-kraj.sk/sk/kraj-ponuka/pamiatky/unesco-pamiatky/drevene-kostoliky/>
3. PÚSR, Manažment plán súboru pamiatok drevené chrámy v slovenskej časti Karpatského oblúka, Bratislava: Hervartov, 2011.
4. Pavlovský, F. 2007. Drevené gréckokatolícke chrámy na východnom Slovensku. Martin: PETRA, n.o., 2007. ISBN 978-80-8099-009-1.
5. Dudáš, M., Gojdič, I., Šukajlová, M. 2007. Kultúrne krásy Slovenska, Drevené kostoly. 1. vydanie. Bratislava: DAJAMA, 2007. ISBN 80-89226-14-0.
6. Dudáš, M., Jiroušek, A. 2013. Drevené kostoly chrámy zvonice na Slovensku. 2. vydanie. Košice: JES SK, s.r.o., 2013. ISBN 978-80-88900-56-6.
7. Dvořáková, V. 2009. Cultural Heritage of Slovakia, World Cultural Heritage UNESCO. 1. vydanie. Bratislava: DAJAMA, 2009. ISBN 978-80-89226-77-1.

Reštaurátorský prieskum na obraze Zvestovanie doplnený o výskum na modelovom systéme

Barbora Križalkovičová*, Zuzana Machatová**

*Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Katedra reštaurovania,
Drotárska cesta 44, 811 02 Bratislava, baska@krizalkovic.com

**Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Oddelenie polygrafie
a aplikovanej fotochémie ÚPM, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
zuzana.machatova@stuba.sk

Abstrakt: Príspevok, informáciami získanými z kvalitatívnej analýzy smaltu ako degradovaného material, odkazuje na chemicko-technologický prieskum závesného obrazu Zvestovanie. Charakterizuje vzniknutý technologický problém a pomocou použitých metód (FTIR spektrometria, UV-Vis spektroskopia, kolorimetria, optická mikroskopia) popisuje výskum originálnej farebnej vrstvy a výskum modelového system, využívajúceho urýchlené svetelné starnutie. Rozborom výsledkov poukazuje na nepriaznivé zmeny funkčných vlastností študovaného materiálu spôsobené degradačnými procesmi.

Kľúčové slová: smalt, degradácia, reštaurátorský výskum, urýchlené svetelné starnutie

Abstract: By information obtained from a qualitative analysis of smalt as a degraded material, the article refers to the chemical-technological research of the oil painting depicting the Annunciation. It characterizes the technological issue and through the methods used (FTIR spectroscopy, Uv-Vis spectroscopy, colorimetry, optical microscopy) it describes the research of the original paint layer as well as the research of the model system using accelerated aging. The results analysis points to adverse changes of the material features caused by degradation processes.

Key words: smalt, degradation, restoration research, accelerated light aging

1. Úvod

Smalt v celej svojej „genealógii“ predstavuje dlhodobú tradíciu výroby a používania, prisudzovanú rôznym obdobiam a lokalitám. Modrý smaltový pigment súvisí s ťažbou a spracovaním kobaltovej rudy. Rozmanitá technológia produkcie ovplyvňuje jeho vlastnosti, od ktorých závisí vhodnosť a spôsob využitia. Ako maliarsky pigment je známy svojou nestálou povahou; degraduje, diskoloruje a spôsobuje dramatické zmeny vo i na farebnej vrstve.

Z dôvodu existencie diela v čase je ťažké zabrániť jeho degradácii, ale dodržaním optimálnych podmienok, podložených reštaurátorským prieskumom, je možné predísť prudej reakcii materiálu s okolím a predĺžiť jeho životnosť.

Reštaurátorský prieskum prevedený na obraze Zvestovanie, ktorý sa využívaním svetla v rôznych vlnových dĺžkach zaoberal identifikáciou, analýzou a stavom umeleckého diela, bol doplnený o výsledky vykonaných analýz (optická mikroskopia, mikrochémia, infračervená spektroskopia, elektrónová mikroskopia) a porovnaný s výsledkami výskumu na modelovom systéme. Pri simulovaní podmienok urýchleného svetelného starnutia bol materiál (suché vzorky merané v piatich časových intervaloch), imitujúci stratigrafiu maliarskej vrstvy nášho obrazu, vystavený zvýšenej teplote a vlhkosti s cieľom dosiahnuť efekt prirodzeného starnutia a objasniť mechanizmus degradácie. Zámerom bolo upozorovať dva hlavné parametre: zmenu štruktúry povrchu vrstvy smaltu a zmenu jeho koloritu (dekolorácia na periférii častíc).

2. Zvestovanie

2.1. Charakter diela a závery reštaurátorského prieskumu

Nesignované dielo (Obr. 1) o veľkosti 174 x 117 cm je v správe SNM-Historického múzea v Bratislave, ktoré ho získalo od rímsko-katolíckeho úradu v Kremnici v roku 2006, v čase stavebnej rekonštrukcie interiéru bývalého kláštorného komplexu sv. Františka z Assisi. Odôvodnením reštaurátorského zásahu bol stav artefaktu, nezodpovedajúci jeho umeleckej hodnote a statusu ako zbierkového predmetu. Samotnej intervencii predchádzal reštaurátorský prieskum, ktorého výsledky a analýzy sú v súlade a vzájomne sa dopĺňujú: Dielo bolo adjustované v nepôvodnom a neproporčne tenkom ráme s výpadkami pozlátenej výzdoby na uvoľnených ozdobných lištách. Obraz prešiel sekundárnymi úpravami (12 záplat, premalby). Najmarkantnejším problémom bolo jeho napnutie na neprofilovaný a neklinovací podrám, ktorý stratil nosnú funkciu a skrútenými lištami od zvýšenej fluktuácie vlhkosti spôsobil na nosiči najväčšie perforácie, zasahujúce aj maliarsku plochu. Ako dôsledok požiaru absentovali marginály podrámu aj nosiča. Pretlačenie líst spolu s opakujúcimi sa predratiami plátna a lokálnymi výpadkami maľby bolo doplnené krakelážou. Plátno bolo slabé, skrehnuté a lokálne zvlnené. Zhoršenú čitateľnosť maliarskej plochy spôsobil aj celoplošný nános depozitu.

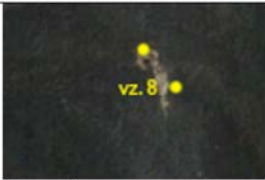

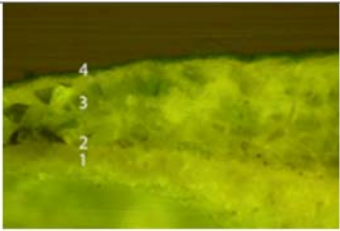
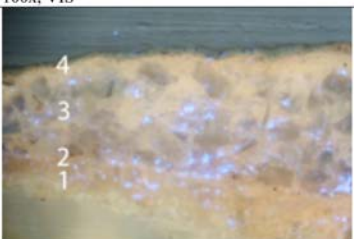
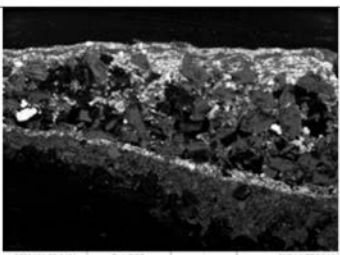
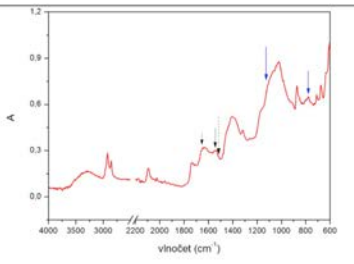
Stratigrafia jednotlivých vrstiev nerovnomerne nanesej maľby na miestami úplne absentujúcej podkladovej vrstve potvrdila prítomnosť zdegradovaného laku, horskú kriedu s prímiesou sadry v podklade. Poskytla informácie o použitých pigmentoch (organické, anorganické) a potvrdila sekundárne premalby (50%). Najviditeľnejšou estetickou vadou bol technologický defekt v podobe krúst na maforiu Panny Márie (Obr. 2), kde vďaka interakcii smaltu, olejového média, prostredia (požiar), ale tiež iných faktorov, došlo k strate kohéznych a adhézných vlastností maľby. Skutočnosť dokazuje výber z analýz vzoriek realizovaný v tabuľke 1 (Obr. 3).



Obr. 1: Stav pre reštaurovaním – averz, reverz.



Obr. 2: Technologický defekt modrej na origináli.

<p><i>Tab. 1</i></p> <p>Vzorka č. 8 – modré maforium</p> <p>Stratigrafia farebnej vrstvy? Luminiscencia v UV?</p> <p><u>Analyza:</u> Optická mikroskopia, Mikroskopia v UV, SEM, FTIR</p>	 <p>Miesto odberu</p>
 <p>100x, VIS</p>	 <p>100x, modré svetlo</p>
 <p>200x, UV</p>	 <p>SEM HV: 30.0 kV Det: BSE SEM MAG: 500 x WD: 15.28 mm 100 µm BRAS TESCAN © 0116A</p> <p>SEM</p>
 <p>FTIR normované spektrum farebnej vrstvy vzorky z miesta defektu</p>	<p>Stratigrafia podľa SEM:</p> <p>4 - sekundárna modrá vrstva /olovená bieloba, prímes permanentnej bieloby (síran bárnatý), prímes zinkovej bieloby, pruská modrá</p> <p>3 - SMALT (kobaltové sklo), prímes arzénu, olovená bieloba</p> <p>2 - olovená bieloba, prímes sadyr, zemitý pigment</p> <p>1 - nažltlý podklad /horská krieda - dolomitický vápenc, prímes sadyr/</p> <p>FTIR - modré šípky /kobaltové sklo/, čierne šípky /degradačné produkty kobaltového skla/, prerušované šípky /olovnaté karboxyláty/</p> <p>- luminiscencia v UV - optická vada objektívu, stopy po glyceríne, spofarcý!</p> <p><u>Poznámky:</u></p> <p>- pred SEM anlyzou vzorky naparené uhlíkom</p> <p>- FTIR - priemer fragmentov /oblasť vzoriek 7, 8, 11/ z maliarskej vrstvy</p>

Obr. 3: Analýza vzorky č. 8.

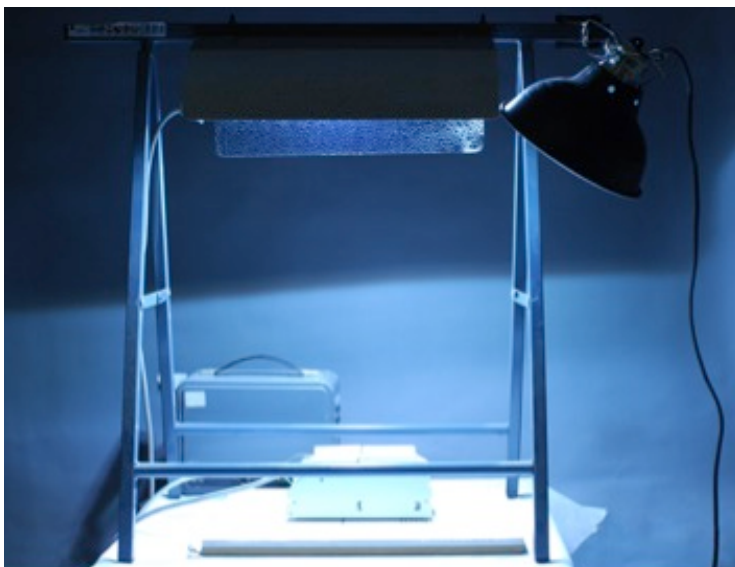
3. Urýchlené starnutie modelových systémov

3.1. Príprava vzoriek a testovacia komora

V prirodzených podmienkach boli pripravené tri série vzoriek pre dlhodobý test štúdia starnutia smaltu (tmavý, svetlý). Rovnaký postup, rovnaké materiály a spôsob nanášania umožnili obdobné výstupy. Každú z troch sérií vzoriek (1 – kriedový podklad, smalt, olovená bieloba, pruská modrá, 2 – smalt, olovená bieloba, pruská modrá, 3 – smalt, pruská modrá), urobených podľa stratigrafie obrazu, sme vyhotovili v šiestich kusoch, o rozmeroch 3 x 3 cm. Poradia vrstiev boli vybraté účelovo (kriedový podklad nebol nanesený na celej ploche obrazu a olovená bieloba sa vrstve smaltu nachádzala len lokálne).

Suché vzorky boli umiestnené do zariadenia na urýchlené svetelné starnutie (Obr. 4), pozostávajúce z metalhalogenidovej (MH) výbojky (400 W). Priemerná teplota zariadenia sa pohybovala okolo 55 ± 5 °C, relatívna vlhkosť $35 \pm 5\%$, svetelný tok 32000 lm, vzdialenosť exp. lavice od zdroja 0,45 m. Expozičné časy boli 3 dni, 7 dní, 14 dní, 28 dní a 32 dní.

Počas starnutia bol materiál pravidelne kontrolovaný a namerané hodnoty zaznamenávané. Kvôli logickej závislosti prebiehalo spektroskopické meranie na rovnakých bodoch (3 na recte, 1 na verse vzorky).



Obr. 4: Zariadenie na urýchlené svetelné starnutie.

3.2. Použité metódy a inštrumentácia

IČ spektrá boli merané pomocou infračerveného spektrometra s Fourierovou transformáciou EXCALIBUR Series DIGILAB, FTS 3000 MX a ATR nástavcom v rozsahu od $4000 - 600$ cm^{-1} a spracované v programe Origin 6.1. Spektrá vrstiev, ktoré obsahovali podkladovú vrstvu, boli

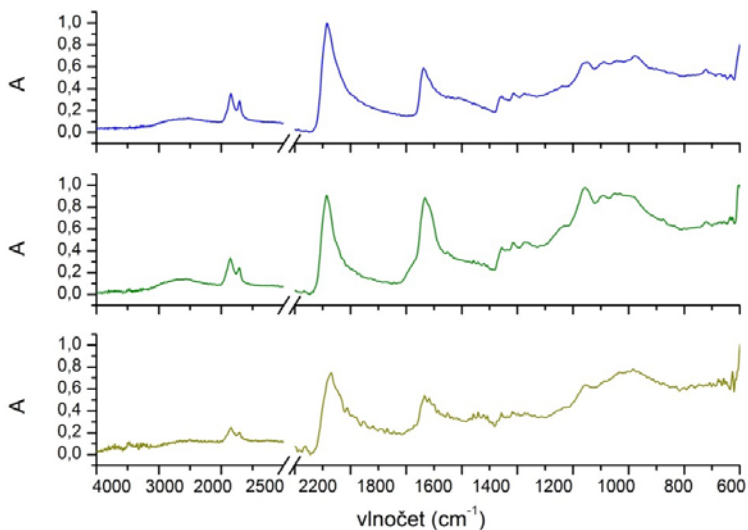
normalizované na vnútroňý štandard, séria vzoriek bez podkladu bola normalizovaná [0,1]. UV-Vis spektrá a kolorimetria boli merané na prístroji CECIL CE 3000 v rozsahu od 200 – 800 nm. Celková farebná odchýlka bola vypočítaná podľa rovnice CIE 2000. Na optickú mikroskopiu bol použitý mikroskop Nikon Japan s halogénovou žiarovkou 12 V a 100W, Nikon Super High Pressure Mercury Lamp Power Supply 100W s UV žiarovkou 100W a USB mikroskop Discovery Deluxe model veho VMS – 004.

3.2.1. FTIR

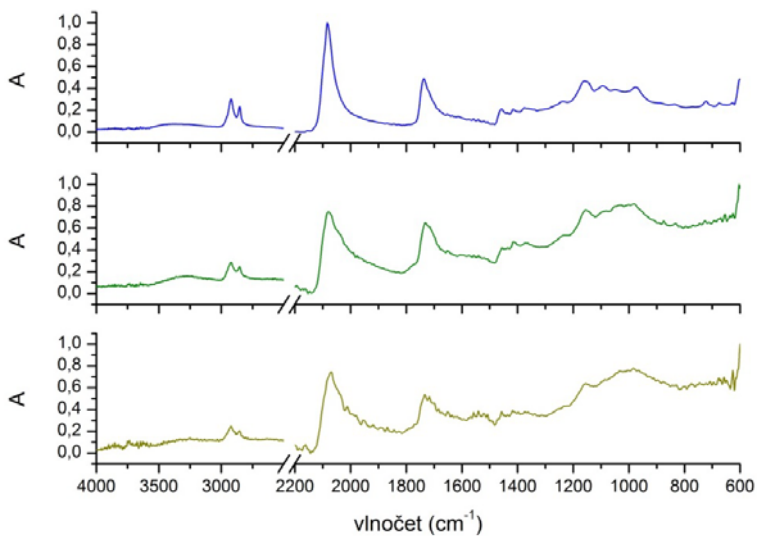
Infračervené spektrum samotného nestarutého smaltového pigmentu sa vyznačuje hlavne širokým pásom valenčných vibrácií Si-O väzieb v oblasti 900 – 1200 cm^{-1} , ν_s Si-O-Si pri 1040 – 1080, ν_{as} Si-O-Si pri 780 . 800 cm^{-1} . Infračervené spektrum ľanového oleja, v ktorom bol smaltový pigment dispergovaný obsahuje pásy pri ~721 cm^{-1} (C-H), 1160 - 1165 cm^{-1} (C-O), 1239 cm^{-1} (C-O), 1461 cm^{-1} (C-H), 1379 cm^{-1} (C-H), 1743 cm^{-1} (C=O), 2850 cm^{-1} (CH_2), 2924 cm^{-1} (CH_2). V priebehu starnutia dochádza k rozšíreniu a štiepeniu pásu karbonylov (Obr. 5 – 7). Od pásu pri 1743 cm^{-1} ktorý je typický pre estery, odstupujú pásy pri 1710 a 1780 cm^{-1} , dobre vyznačené v derivačných spektrách už po siedmich dňoch starnutia. V polčase urýchleného starnutia dochádza tiež k relatívnemu nárastu pásu karbonylov, čo môže súvisieť so vznikom medziproduktov, ktoré v druhom polčase vstupujú do reakcií (napr. s kationmi kovov). Pás pri 1780 cm^{-1} môže súvisieť s prítomnosťou anhydridov a laktónov (van der Weerd, van Loon a Boon 2005). Schnutie olejového spojiva a do určitej miery aj jeho degradácia, sa prejavuje aj v poklese výšky pásov (aj plochy pod pásmi) valenčných vibrácií CH_2 skupín pri 2855 a 2928 cm^{-1} . Spolu s vplyvom ostatných zložiek systému klesá i pás valenčných vibrácií hydroxylových skupín (3030 – 3500 cm^{-1}).

V priebehu starnutia sa formuje a kontinuálne narastá pás pri 1530 cm^{-1} (1581 – 1484 cm^{-1}). Poloha zodpovedá asymetrickým valenčným vibráciám karboxylátov. Tento pás je často ďalej rozčlenený na ramená pri 1557, 1539, 1520 cm^{-1} . Pás pri 1550 – 1570 cm^{-1} , ktorý sa objavuje až v neskorších fázach starnutia, je možné spojiť s prítomnosťou draselných mydiel kobaltového skla (Spring n.d.). Toto pozorovanie je v dobrom súlade s referenciami a môže súvisieť s uvoľnením draselných kationov zo smaltových zrn a s reakciou s karboxylovými kyselinami spojiva.

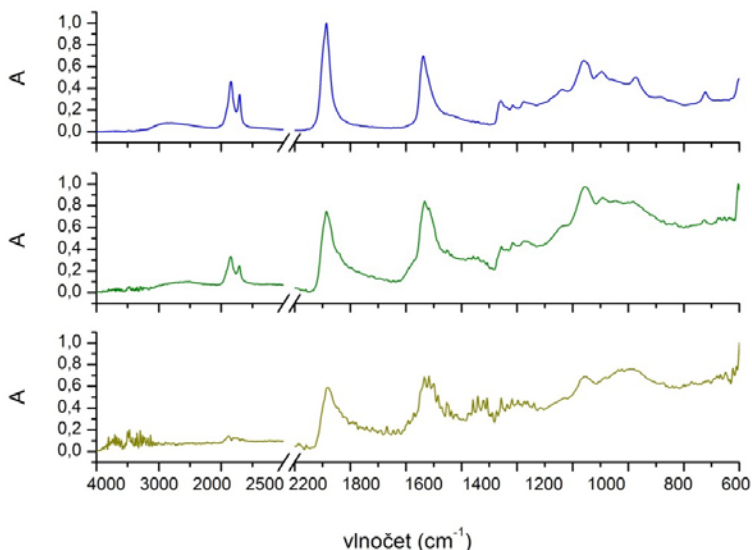
Nárast tohoto pásu pozorujeme vo všetkých troch sériách vzoriek. V prípade pruskej modrej dochádza v priebehu starnutia ku kontinuálnemu poklesu výšky pásu pri 2078 cm^{-1} , pri prepočte na plochu pod pásom však tento pokles nie je taký významný. Účinok olovenej bieloby na celkovú stabilitu modelových systémov nie je úplne zrejmý. V spektrách modelových systémov sa olovená bieloba pred starnutím prejavuje príspevkom k pásu karbonátov (1210 - 1450 cm^{-1}), pásom $\nu(\text{OH})$ pri 3540 cm^{-1} a slabým pásom ν_4 (CO) vibrácií pri 675 cm^{-1} v spektrách *série 1*. Rameno pásu pri 1510 – 1520 cm^{-1} , ktoré sa formuje po 14 dňoch starnutia série, možno pripísať olovnatým karboxylátom.



Obr. 5: Sériá 3 – nestarnutá vzorka (modrá), zostarnutá 14 dní (zelená), zostarnutá 32 dní (žltozelená).



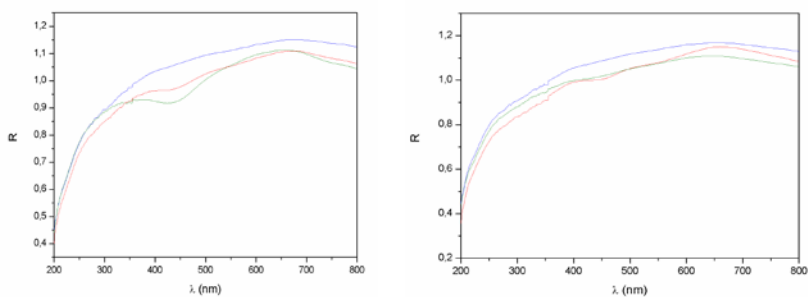
Obr. 6: Sériá 2 – nestarnutá vzorka (modrá), zostarnutá 14 dní (zelená), zostarnutá 32 dní (žltozelená).



Obr. 7: Sériá 1 – nestarnutá vzorka (modrá), zostarnutá 14 dní (zelená), zostarnutá 32 dní (žltozelená).

3.2.2. UV-Vis spektroskopia

Všetky charakteristiky študovaných vzoriek (na plátennom nosiči a podložnom sklíčku) boli zmerané pred urýchleným starnutím a po jeho ukončení pomocou integračnej sféry voči bielemu štandardu, v oblasti 200 – 800 nm. Charakteristiky jednotlivých sérií sú zachytené na Obr. 8. UV-Vis spektroskopia vzoriek na plátennom nosiči nepreukázala počas starnutia žiadne špecifické zmeny, pozorujeme však celkový pokles reflektancie. Rovnaké závery priniesli aj merania farebnej vrstvy na sklíčkach.



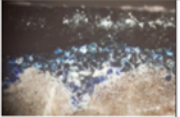
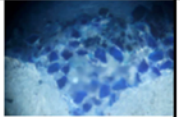
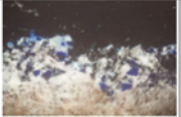



Obr. 8: UV-Vis spektrum pred starnutím (vpravo) a po starnutí (vľavo) vzoriek série 1 (modrá čiara), série 2 (zelená čiara) a série 3 (modrá čiara).

3.2.3. Kolorimetria

Namerané hodnoty celkovej farebnej odchýlky ΔE pred starnutím a po 32 dňoch svetelného starnutia sú veľmi nízke – *séria 1* 1,07, *séria 2* 2,58; *séria 3* 0,77. S ohľadom na degradáciu zŕn smaltu farebnej vrstvy môžeme predpokladať, že zachytené štrukturálne zmeny nie sú dostatočne výrazné na to, aby sa prejavili na farebnej vrstve so smaltom s vysokým prebytkom draselných katiónov (SEM).

3.2.4. Optická mikroskopia

Reakcia vzoriek sa opticky prejavila zmenou štruktúry jej povrchu. Bodové detaily a nehomogenity vystúpili do popredia už po 7 dňovom urýchlennom starnutí. Maximálna nameraná veľkosť pigmentových častíc sa mení, v sérii 2 a 3 sa vrstva smaltu takmer vytráca. Na povrchu vzoriek, ktoré starli dlhšie ako 14 dní, sa manifestuje diskolorácia pigmentových zŕn. Po okrajoch vzorky série 3 dochádza k tvorbe krúst. Pri pozorovaní v UV je jav sprevádzaný slabou červenou luminiscenciou pigmentových zŕn (tiež série 1 a 2). Po 28 dňoch starnutia vzorky tmavne jej povrch, ktorý vykazuje v prvej z troch sérií stopy po štiepných plochách a výraznú oranžovo-červenú luminiscenciu v tej nasledujúcej. Jedna z tabuliek zobrazujúca zmenu koloritu sprevádzanú zmenou veľkosti pigmentových častíc, zmenu štruktúry povrchu vrstiev, zmena luminiscencie vrstvy a tvorbu krúst (Obr. 9):

č. vz.	pred starnutím /séria E - smalt, pruská modrá / 0 dní	č. vz.	po starnutí /séria D - smalt, pruská modrá / 14 dní	fyzikálne vlastnosti	
3E	 <p>VIS 100x</p> <p>tmavá modrá</p> <p>max 72 μm min 8 μm</p> <p>nic</p>	 <p>UV 200x</p> <p>tmavá modrá</p>	3D	 <p>VIS 100x</p> <p>nie</p> <p>áno</p> <p>áno</p>	 <p>UV 100x</p> <p>zmena: <input type="checkbox"/> áno/nie <input type="checkbox"/> ako</p> <p>farba</p> <p>veľkosť častíc</p> <p>luminiscencia</p> <p>charakter povrchu</p>
	 <p>VIS 60 x</p> <p>- zelenomodrý - tmavá pruská modrá bez výrazných stôp smaltu - matný, drsný, viditeľná štruktúra nosiča</p>		 <p>VIS 60 x</p> <p>áno</p> <p>- šedomodrý - tmavá pruská modrá bez viditeľných stôp smaltu - matný /šedý?/, v strede plochší, po okrajoch krusty, viditeľná štruktúra nosiča</p>		

Tab. 2: Charakteristika série 3 – nestarнутá vzorka a vzorka s expozičným časom 14 dní

Obr. 9: Mikroskopická analýza vzoriek pred a po 14 dňovom urýchlennom starnutí.

4. Diskusia

Prepojením reštaurátorského prieskumu s výskumom na modelovom systéme sme získali poznatky o dielenských praktikách a použitej technológii. Interdisciplinárna pozitívne ovplyvnila aj samotné reštaurovanie. Pochopenie príčin znehodnotenia diela prispelo k stanoveniu vhodnejšieho a rýchlejšieho spôsobu reštaurátorského zásahu. Pomyselné obdobie pred interakciou originálnej maliarskej vrstvy s okolím a stavom diela, vyžadujúcim reštaurátorský zásah, dalo priestor hypotézam o pôvodnej farebnosti, sýtosti a technike maľby. Poznanie chemických dejov na pozadí procesu zabezpečilo lepšie chápanie súvislostí a naučilo klásť presné otázky reštaurátora, vyžadujúce zrozumiteľné odpovede chemika. Pomocou metód FTIR spektroskopie, UV-Vis spektroskopie, kolorimetrie a optickej mikroskopie sme určili možné príčiny degradácie smaltovej vrstvy, ktoré sa rozčlenili na otázku tmavnutia, diskoloráciu pigmentu, degradáciu laku, degradáciu média, degradáciu pigmentu a tvorbu krúst.

FTIR spektroskopía dosvedčila prítomnosť karboxylových kyselín, ktoré sú prekurzorom ďalších degradačných produktov. Počas urychleného starnutia (migrácia draslíka) dochádza k nárastu pásu karbonylov a karboxylátov, čo môže nasvedčovať prítomnosti draselných mydiel smaltu. Ich reakcia s karboxylovými kyselinami média (ľanový olej) spôsobuje jeho degradáciu a urýchľuje degradáciu lakovej vrstvy, ktorá je takému prostrediu vystavená. Podľa UV-Vis spektroskopie zodpovedá za tmavnutie vzoriek pokles transparentnosti prúskej modrej. Zistené rozdiely v kolorimetrii sú nízke a zachytené zmeny sa na vrstve so smaltom dostatočne neprejavujú. Výsledky optickej mikroskopie potvrdili tmavnutie vzoriek a demonštrujú matnosť a s ploštenosť všetkých starnúcich vzoriek. Zelenomodrý kolorit sa mení na modrošedý až bezfarebný (zmena molekulovej koordinácie migrujúceho draslíka, spôsobujúca zánik modrého komplexu) a po obvede niektorých vzoriek dochádza k tvore krúst (migrácia draslíka na povrch).

Všetky opísané zmeny sa prejavili pri miernych podmienkach urychleného svetelného starnutia, bez prítomnosti polutantov, a to i napriek vysokej stabilite smaltu vyrobeného v súčasnosti.

5. Záver

Cieľom prieskumu modelovej farebnej vrstvy bolo overenie hypotézy vzniku defektov farebnej vrstvy na reštaurovanom diele. Boli pripravené tri série vzoriek na plátenom nosiči – vzorky s podkladovou vrstvou (plavená krieda a želatína) s vrstvou olovenej bieloby, prúskej modrej v olejovom spojive, vzorky bez podkladovej vrstvy s farebnou vrstvou smaltu a prúskej modrej v olejovom spojive a séria vzoriek s podkladovou vrstvou, s farebnou vrstvou smaltu a prúskej modrej v olejovom spojive. Koloranty boli navyše podrobené starnutiu na podložných sklíčkach. Pre štúdium modelových systémov boli použité inštrumentálne metódy (optická mikroskopía, spektroskopía, kolorimetria), ktoré by bolo vhodné doplniť o podrobnejšiu štúdiu zmien farebnej vrstvy pomocou SEM-EDS, najmä zmien v periférnych častiach zrn smaltu.

Po urýchlenom starnutí vzoriek modelového systému sme zaznamenali vznik pásov (môžu súvisieť s formovaním draselných karboxylátov - najmä pás pri 1550 cm^{-1}), ktorý evidujeme u všetkých troch sérií vzoriek i pri starnutí smaltu s lanovým olejom na sklíčkach (tiež na vzorkách z reštaurovaného diela). Predpokladáme, že výskyt karboxylátov bezprostredne nesúvisí s prítomnosťou olovenej bieloby alebo prúskej modrej, ich podiel však môže tvorbu urýchľovať, podobne ako kontakt s polutantmi ovzdušia. Stupeň degradácie smaltu totiž závisí aj od prostredia, ktorému je objekt vystavený.

PodĎakovanie

Ďakujeme fakulte chemickej a potravinárskej technológie STU, Katedre reštaurovania VŠVU a Fakulte reštaurovania v Litomyšli. Samostatné poďakovanie Zuzany Machatovej za odborné vedenie a možnosť využívať inštrumentálne metódy patrí oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémie ÚPM.

6. Literatúra

1. Spring, M. Insight into the chemistry of deteriorated smalt pigment through analysis of samples from paintings in the National Gallery London. Extended Abstract. Dostupné na internete: <http://www.eu-artech.org/files/Ext_ab/Spring.pdf>. (2.6.2013)
2. Van Der Weerd, J., Van Loon, A., Boon, J. J. FTIR Studies of the effect of pigments on the aging of the oil medium. *Studies in Conservation*, 50. p. 1–20.
3. Kirby, J., Saunders, D. 2004. Fading and Colour Change of Prussian Blue: Methods of Manufacture and the Influence of Extenders. *National gallery technical bulletin*, Vol. 25. London: Yale University Press, 2004, p. 73 – 99.

Výskum a reštaurovanie sakrálnych textílií zo zbierok SNM-Historického múzea v Bratislave

Jana Želinská*, Lenka Vrbiková *,
Sylvia Birkušová**, Ľubomíra Abrahámová**

*Chemicko-technologické oddelenie, Pamiatkový úrad Slovenskej republiky,
Cesta na Červený most 6, 814 06 Bratislava

jana.zelinska@pamiatky.gov.sk, lenka.vrbikova@pamiatky.gov.sk

**Ateliér reštaurovania textilu, Katedra reštaurovania, Vysoká škola
výtvarných umení, Drotárska 44, 811 02 Bratislava
sbirkusova@gmail.com, lubka.abraham@gmail.com

Abstrakt: Štúdia je venovaná výskumu a reštaurovaniu sakrálnych textílií zo zbierkových fondov SNM-Historického múzea v Bratislave. Výskum prebiehal v spolupráci Chemicko-technologického oddelenia PÚ SR s Katedrou reštaurovania VŠVU v Bratislave v rámci prideleného Grantu Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR KEGA 001 VŠVU-4/2014 „Reštaurovanie a výskum súboru sakrálnych textílií 18. a 19. storočia zo zbierkového fondu SNM – Historického múzea v Bratislave“. Analýza kovových nití a ozdôb bola uskutočnená nedeštruktívnou metódou röntgenfluorescenčnej spektrometrie pomocou XRF spektrometra (zapožičaného na základe Zmluvy o výpožičke hnutelného majetku štátu č 12/2014/ZZ z majetku SNK v Martine) a metódou SEM EDS skenovacím elektrónovým mikroskopom. Výsledkom tejto spolupráce je vyhodnotenie výskumov a výstup vo forme výsledných správ, ktoré sú súčasťou reštaurátorských dokumentácií dvoch reštaurovaných pluvžiálov a siedmich kazúl z Historického múzea SNM v Bratislave. Reštaurátorské postupy sa odvíjajú od výsledkov reštaurátorských výskumov a potrebných analýz.

Kľúčové slová: sakrálna textília, XRF spektrometria, SEM EDS spektrometria, reštaurovanie

Abstract: The study deals with research and restoration of sacral textiles from the collections of SNM - Museum of History in Bratislava. The research was realized in collaboration the Chemical and Technological Department at the Monuments Board of the Slovak Republic with the Department of Conservation and Restoration at the Academy of Fine Arts and Design in Bratislava within the assigned grant of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic KEGA 001 VŠVU-4/2014 "Restoration and research of sacral textiles from the 18th and 19th centuries from the collections of SNM-Museum of History in Bratislava" ("Reštaurovanie a výskum súboru

sakrálnych textílií 18. a 19. storočia zo zbierkového fondu SNM-Historického múzea v Bratislave"). The analysis of the metal threads and decorations was carried out by non-destructive method X-ray fluorescence spectrometry using XRF spectrometer (The Loan agreement of movable property of the state No. 12/2014/ZZ from property of SNK in Martin) and SEM EDS scanning electron microscopy. The result of this collaboration is to evaluate researches and final reports which are a part of the restoration documentation of two restored pluvials and seven chasubles from the Museum of History SNM in Bratislava. The restoration process depends on the results of restoration researches and other necessary analysis.

Key words: *sacral textiles, X-ray fluorescence spectrometry, SEM EDS spectrometry, restoration*

1. Úvod

Počas zimného semestra školského roku 2014 – 2015 prebiehala spolupráca Chemicko-technologického oddelenia Pamiatkového úradu SR s Ateliérom reštaurovania textilu Katedry reštaurovania VŠVU v rámci prideleného Grantu Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR KEGA 001 VŠVU-4/2014 „Reštaurovanie a výskum súboru sakrálnych textílií 18. a 19. storočia zo zbierkového fondu SNM-Historického múzea v Bratislave“ (Obr. 1A a 1B).



Obr. 1A: Celkové pohľady reštaurovaných diel (pluviály).



Obr. 1B: Celkové pohľady reštaurovaných diel (kazule).

Hlavným cieľom projektu je spresnenie a systematické definovanie termínov, tvoriacich súčasť bádania a štúdia historických textílií so zameraním na sakrálné textílie. Vytvoriť súbor špecifických poznatkov o materiálovo-technologickvej zložke historických textílií.

Z fondov historických textílií SNM-Historického múzea bol v rámci grantu vybraný súbor textílií, ktorý odráža slohovú, výtvarnú, typologickú a materiálovo-technologickú rôznorodosť sakrálnych textílií daného fondu a tým čiastočne aj obdobia 18. a 19. storočia. Súbor obsahuje 3 dalmatiky (UH 08224 , UH 14718, UH 14713/3), 3 pluviály (UH 8744, UH 14718, UH 14717), 9 kazúl (UH 15 055, UH 08227, UH 14987, UH 14994, UH 14721, UH 14810, UH 14725, UH 2142, UH 08743) a 1 prikrývku na krstiteľnicu.

Na vybraných sakrálnych textíliách sa postupne podrobne realizuje a spracúva reštaurátorský výskum: fotografická dokumentácia predmetov – celkov a detailov, základná identifikácia textílie, analýza a dokumentácia strihu textílie, makro a mikroskopická analýza stavu textílie a predbežné určenie rozsahu jej poškodenia, analýzy druhov textilu (tkaný a pletený textil), z ktorých je textília zostavená, mikroskopické analýzy materiálov, príprava vzoriek na identifikáciu špecifických materiálov (kovové vlákna,

farbivá), umelecko-historický popis textílie, vypracovanie reštaurátorského zámeru vybraných textílií. Na základe komplexného reštaurátorského výskumu prebieha reštaurovanie vybraných textílií v Ateliéri reštaurovania textilu KR VŠVU. Celý priebeh a proces reštaurovania je spracovaný v záverečnej reštaurátorskej dokumentácii.

Na analýzu kovových vzoriek bolo počas zimného semestra školského roku 2014 – 2015 v spolupráci s Chemicko-technologickým oddelením Pamiatkového úradu SR vybraných 9 zbierkových predmetov, z toho 6 kazúl, 1 palla a 2 pluvliály.

Kovové nite, vlákna a drobné komponenty boli použité na zdobenie textílií vybraných zbierkových predmetoch nasledovne:

a) Kovové nite, vlákna a kovové lamely zapracované pri samotnom zhotovení tkaniny – ako nite útku tkaniny: UH 8744 pluvliál z ružového ripsu, brožovaný a lancovaný kovovými a hodvábnymi niťami, vzorovaný kvetinovými motívmi. Po obvode lemovaný kovovými tkanicami. Datovanie: 1. tretina 18. storočia, získaný kúpou v roku 1976 z Hronského Beňadiku (Obr. 2) a UH 14717 pluvliál z dvoch druhov tkanín pretkávaných kovovými a farebnými hodvábnymi niťami. Zadná časť je z béžového saténu s veľkými kvetinovými motívmi, štít a pás predného dielu sú z ružového saténu s motívom malých kvietkov, lemovaný je kovovými bortňami. Datovanie: okolo roku 1850, získaný v roku 1991 prevodom z kostola sv. Kataríny v Kremnici (Obr. 3).



Obr. 2: Detail pluvliála UH 8744 s tkaninou pretkávanou kovovými niťami. (foto Ľubomíra Abrahámová)



Obr. 3: Detail pluvliála UH 14717 s tkaninou pretkávanou kovovými niťami. (foto Ľubomíra Abrahámová)

b) Kovové nite, vlákna a lamely použité pri zhotovení ozdobných častí textílií: bortne, lemovky a čipky: UH 14987 kazula s ikatovou tkaninou použitou v bočných poliach, zdobená mnohopárovou paličkovanou čipkou z kovových vlákien a lamiel. Datovanie: 18. storočie, získaná v roku 1995 zo Spišskej Novej Vsi (Obr. 4), UH 14721/1 kazula zošitá z troch pásov, zdobených jemnou retiazkovou výšivkou z farebných hodvábných nití. Stredová časť je z ružovo-červeného hodvábu, bočné časti sú zo svetlomodrého hodvábu. Jednotlivé diely a obvod kazuly sú lemované

tkanou bortňou z kovových nití z kovových nití. Datovanie: prelom 18. a 19. storočia, získaná prevodom v roku 1990 z kostola sv. Kataríny v Kremnici, z tej istej kolekcie bola analyzovaná aj palla UH 14721/2 (Obr. 5) a UH 14725 červeno-zelená kazula zdobená 2 druhmi kovovej paličkovanej čipky. Stredový pás je z červeného damasku, bočné pásy sú zo zeleného ripsu s moiré efektom. Datovanie: 2. polovica 18. storočia (Obr. 6).



Obr. 4: Detail kazuly UH 14987 s ikatovou tkaninou použitou v bočných poliach, zdobená mnohopárovou paličkovanou čipkou z kovových vlákien a lamiel. (foto Zuzana Oravcová)

Obr. 5: Detail kazuly UH 14721 zdobenej jemnou retiazkovou výšivkou a bortňami z kovových nití.



Obr. 6: Detail červeno-zelenej kazuly UH 14725. zdobenej 2 druhmi kovovej paličkovanej čipky. (foto Veronika Galášová)

c) Kovové nite, vlákna, lamely, boulliónky, flitre, fólie, použité na povrchové zdobenie textílie: výšivky a aplikácie: UH 8743 kazula z hodvábanej tkaniny pretkáwanej kovovými lamelami, zdobená výšivkou kovovými niťami, fóliami, flitrami a boulliónkami. Datovanie: posledná tretina 18. storočia, získaná kúpou v roku 1976 z Hronského Beňadiku (Obr. 7)

a UH 14994 kazula zhotovená zo zeleného hodvábného damasku so stredovým vyšívaným pásom. Výšivka je prevedená technikou maľby ihlou – veľké kvetinové vzory s vyplneným pozadím z kovových nití. Datovanie: 1. polovica 18. storočia, získaná darom v roku 1995 zo Spišskej Novej Vsi (Obr. 8).



Obr. 7: Detail kazuly UH 8743 z hodvábnjej tkaniny, pretkáwanej kovovými lamelami, zdobenej výšivkou kovovými niťami fóliami flitrami a boulliónkami. (foto Zuzana Oravcová, Aldona Jedrusik)



Obr. 8: Detail zelenej hodvábnjej kazuly UH 14994 so stredovým vyšívaným pásom. (foto Ľubica Galajdová a Radoslava Janáčová)

Maľba a zlátenie na hodvábnom podklade kazuly UH 2142 z červeného hodvábného ripsu, zdobenej maľbou a zlátením, doplnenej kovovými bortňami, datovanie: okolo 1700, do múzea získaná pred rokom 1945 (Obr. 9).



Obr. 9: Detail zlátenej kazuly UH 2124 s kovovými bortňami. (foto Aldona Jedrusik)

2. Analýza vzoriek

Spolupráca sa týkala analýzy 21 kovových nití a 10 kovových ozdôb metódou SEM EDS skenovacím elektrónovým mikroskopom (JEOL JSM-6060LA) a XRF analýzy XRF spektrofotometrom (X-MET 5100, Lightweight, hand-held XRF Analyzer), zapožičaného na základe Zmluvy o výpožičke hnutel'ného majetku so SNK v Martine.

Výsledkom tejto spolupráce je vyhodnotenie výskumov a výstup vo forme výsledných správ, ktoré sú súčasťou reštaurátorských dokumentácií dvoch reštaurovaných pluvíalov, šiestich kazúl a jednej pally zo SNM-Historického múzea v Bratislave.

3. Prístrojové vybavenie

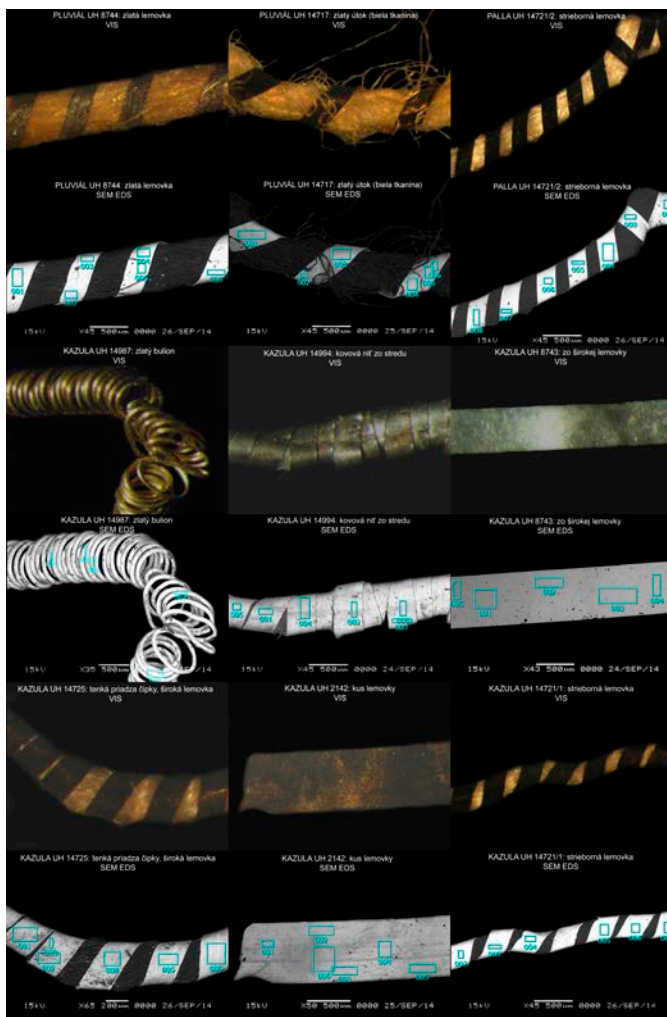
Na určenie prvkového zloženia kovových nití a ozdôb bola použitá metóda SEM EDS. Fotografie jednotlivých vzoriek boli uskutočnené polarizačným mikroskopom (Carl Zeiss JENAPOL) s fotoaparátom (Canon EOS 700 D) a skenovacím elektrónovým mikroskopom (JEOL JSM-6060LA) s energo-disperzným spektrometrickým analyzátorom (EX-23000BU, podmienky merania: tlak 15 Pa, urýchľovacie napätie 15 kV, pracovná vzd. 10 mm, BEI-compo). Analýza bola tiež uskutočnená nedeštruktívnou metódou röntgenfluorescenčnej spektrometrie pomocou XRF spektrofotometra (X-MET 5100, Lightweight, hand-held XRF Analyzer) zapožičaného na základe Zmluvy o výpožičke hnutel'ného majetku so SNK v Martine a namerané výsledky boli graficky znázornené v programe OriginLab OriginPro 8.1.

4. Príprava vzoriek

Vzorky 21 kovových nití a 10 kovových ozdôb zo zbierok SNM-Historického múzea v Bratislave boli upevnené na uhlíkovú pásku a podrobené SEM EDS analýze. Na základe týchto meraní bolo stanovené semikvantitatívne a kvalitatívne zastúpenie jednotlivých kovov v zliatine. Prvkové zloženie vybraných meraní bolo zdokumentované graficky, pričom pri každej vzorke sú znázornené miesta a podmienky meraní.

5. Namerané výsledky

Predmetom výskumu bolo určiť prvkové zloženie kovových častí sakrálnych textílií. Prvotnú analýzu 9 sakrálnych zbierkových predmetov sme uskutočnili metódou röntgenfluorescenčnej spektrometrie, keďže táto screeningová metóda je využívaná v rôznych odvetviach pri analýze kovov a ich zliatin. XRF spektrometrom sme urobili kvalitatívnu analýzu na 33 vybraných miestach skúmaných textílií. Metódou SEM EDS sme v 31 vzorkách kovových nití a kovových ozdôb stanovili kvantitatívne a kvalitatívne zastúpenie kovov v zliatine.



Obr. 10: Vzorky odobraté na SEM EDS analýzu, miesta a podmienky meraní.

Fotografie jednotlivých analyzovaných vzoriek kovových nítí a kovových ozdôb boli uskutočnené polarizačným mikroskopom s fotoaparátom a skenovacím mikroskopom (Obr. 10).

V tabuľkách sú uvedené miesta odberu vzoriek na SEM EDS analýzu a miesta XRF meraní 2 pluvialov (Tab. 1), 6 kazúl a 1 palla (Tab. 2), spolu s výsledkami kvalitatívnej analýzy.

Vo vzorkách pluvialiú UH 8744 bolo stanovené čisté striebro a striebro so zlatom. V pluvialié UH 14717 boli prítomné kovové nite s obsahom medi a zinku alebo s obsahom medi a striebra.

Prvkové zloženie kazúl a pally bolo podobné ako u pluvialiúv. Vo vzorkách z textílií palla UH 14721/2, kazula UH 14721/1 a kazula UH 8743 bolo stanovené čisté striebro. V kovových nitiach a ozdobách z kazule UH 14987 bolo okrem striebra analyzované aj zlato. Vzorky kovových častí z kazúl UH 14725 a UH 2142 obsahovali striebro a zlato, v niektorých vzorkách bola prítomná meď. Kazula UH 14994 sa svojím zložením od ostatných kazúl líšila tým, že vo vzorkách sme stanovili meď so striebrom alebo meď so zinkom.

Tab. 1: Výsledky SEM EDS a XRF analýz pluvialiúv.

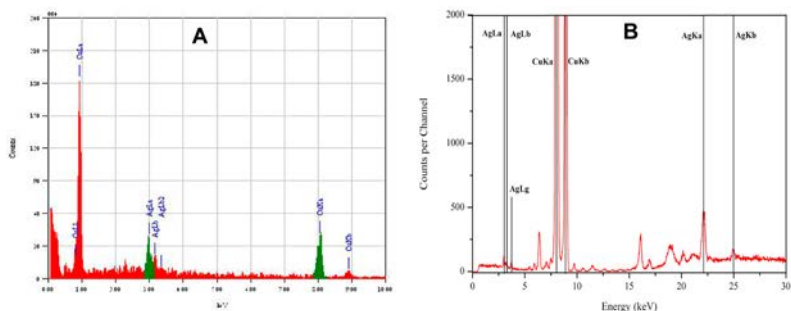
Tkanina	Miesta odberu vzoriek na SEM EDS analýzu	Miesta meraní XRF	Výsledky merania SEM EDS	Výsledky merania XRF
Pluvialiú UH 8744	T01/2014 – zlatá lemovka	Zlatá lemovka – zlátená ľavá strana v hornej časti oblúku	Ag, Au	Ag, Au
		Zlatá lemovka – ošúchané zlato, druhý rovnobežný pruh v ľavej časti		Ag, Au
	T03/2014 – zlatý útok (vlnkový)	Zlatý útok – frisé, ľavá strana, zoskupenie zlatých kvietkov	Ag, Au	Ag, Au
	T04/2014 – strieborný útok (vlnkový)	Strieborný útok – frisé, pravá strana, pod pozdĺžnym pruhom	Ag	Ag
	T05/2014 – strieborný útok	Strieborný útok – rovný, ľavá strana, v strednej časti cípu	Ag	Ag
		Spona		Cu, Zn, Au
Pluvialiú UH 14717	T06/2014 – zlatá lemovka	Zlatá lemovka – zlátené	Ag, Au	Ag, Au
	T08/2014 – zlatý útok (rovný)	Zlatý útok na ružovej tkanine	Cu, Zn	Cu
	T09/2014 – zlatý útok, lamela		Cu, Zn	
	T10/2014 – strieborný útok (rovný)		Ag, Cu	
	T11/2014 – strieborný útok, lamela		Ag, Cu	
	T12/2014 – zlatý útok (biela tkanina)	Zlatý útok na bielej tkanine	Cu, Zn	Cu, Zn
	T14/2014 – zlaté vlákno („očko“)		Ag, Au, Cu	

Tab. 2: Výsledky SEM EDS a XRF analýz kazúl.

Tkanina	Miesta odberu vzoriek na SEM EDS analýzu	Miesta meraní XRF	Výsledky merania SEM EDS	Výsledky merania XRF
Kazula UH 14987	Zlatý boulión	Zlatý boulión, ľavá strana zadný diel	Au, Ag	Au, Ag
	Fliter, predný diel	Flitre	Au, Ag	Au, Ag
	Strieborný boulión, predný diel	Strieborné boulióny, krúžky	Ag	Ag
	Fólia na papieri, predný diel	Strieborné boulióny na striebornej fólii	Ag	Ag
	Kovová niť z tkaniny, predný diel	Tkanina – zadný diel	Ag	Ag
	Strieborný fliter, predný diel	Strieborné flitre – predný diel, horná časť	Ag	Ag, Au
Kazula UH 14994		Kovová výšivka dolná časť – pod kvetom		Cu, Ag, Au
	Kovová niť zo stredu	Kovová výšivka stredná časť – predný diel	Cu, Ag	Cu, Ag
	Kovová niť – krk	Kovová výšivka pravá časť – výstrih	Cu, Ag	Cu, Ag
	Kovová niť z lemovky	Zlatá lemovka stredná časť – v ľavej časti výstrihu	Cu, Zn	Cu
		Výšivka zelený kvet v spodnej časti		Fe
		Výšivka oker pravá časť – v hornej časti predného dielu		Cu, Ag
Kazula UH 8743	Z úzkej lemovky	Úzka lemovka	Ag	Ag
	Zo širokej lemovky	Široká lemovka, okraj	Ag	Ag
	Vlákno z tkaniny	Vlákno z tkaniny	Ag	Ag
Tkanina	Miesta odberu vzoriek na SEM EDS analýzu	Miesta meraní XRF	Výsledky merania SEM EDS	Výsledky merania XRF
Kazula UH 14725	Hrubá priadza čipky, lemovka	Hrubšia niť – ľavá strana, široká paličkovaná	Ag, Au	Ag, Au

		čipka		
	Tenká priadza čipky, lemovka široká	Tenká niť – ľavá strana, široká paličkovaná čipka	Ag, Au	Ag, Au
	Tenká priadza čipky, lemovka úzka	Tenká niť – ľavá strana, úzka paličkovaná čipka	Ag, Au, Cu	Ag, Au, Cu
	Lemovka pri krku	Lemovka výstrihu	Ag, Au	Ag, Au
Kazula UH 2142	Kus lemovky	Zlatá lemovka – predný diel, vodorovná časť hore	Au, Ag	Au, Ag, Cu
		Zlatá maľba – predný diel, ľavá časť		Au, Cu
	Fliter	Zlaté flitre – predný diel, ľavá spodná časť	Ag, Au, Cu	Au, Cu
Kazula UH 14721/1	Strieborná lemovka	Strieborná lemovka – v dolnej pozdĺžnej časti, pravá strana	Ag	Ag
Palla UH 14721/2	Strieborná lemovka	Strieborná lemovka – v strede krížika	Ag	Ag

Prvkové zloženie analyzovaných sakrálnych textílií bolo zdokumentované graficky a je súčasťou výsledných správ, ktoré sú potrebné pre reštaurátorské dokumentácie. Na obrázku 11 je na porovnanie graficky znázornený výsledok SEM EDS a XRF analýzy kovovej nite zo stredy z kazule UH 14994, ktorá obsahovala striebro a meď (Obr. 11).



Obr. 11: Spektrá SEM EDS (A) a XRF (B) analýzy vzorky kovovej nite zo stredy z kazule UH 14994.

6. Záver

Vo vzorkách zlatých nití z pluvíalov bola zistená prítomnosť striebra s povrchovou úpravou zlata, strieborné nite a medené nite s prímесou zinku. Analýzou sme zistili, že kovové ozdoby zo sakrálnych kazúl obsahovali najmä striebro, buliony striebro so zlatom alebo meď so zinkom, kovové nite meď so striebrom alebo striebro, zlato a prímес medi. Prítomnosť týchto prvkov bola potvrdená XRF analýzou. Metóda SEM EDS je semikvantitatívna, ale jej nevýhodou je to, že je potrebné urobiť zásah do analyzovaného predmetu. Veľkou výhodou XRF spektrometrie je, že metóda je nedeštruktívna, rýchla, univerzálna, presná, citlivá, šetrná voči životnému prostrediu, ale len kvalitatívna. Preto XRF analýza kovových nití a ozdôb zo sakrálnych textílií má veľký význam pre reštaurátorské postupy. Okrem zvolenia vhodných reštaurátorských a konzervátorských postupov môže samotné zloženie a spracovanie kovových vlákien pomôcť pri datovaní textílií.

7. Literatúra

1. Schreiner, M., Vetter, W. 2010. Non-invasive determination of painting materials by X-ray fluorescence analysis (XRF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the reflection mode. Příběh umění – proměny výtvarného díla v čase. In Sborník 3. mezioborové konference ALMA, Praha: Břevnovský klášter, 2010, s. 39 – 42.
2. Hradil, D., Hradilová, J., Švarcová, S., Bezdička, P., Čermáková, Z., Bartlová, M. 2012. Gotická malířská výzdoba na hradním ochozu v Lidzbarku Warmińském – česká stopa v severním Polsku II: Materiálové provenienční znaky. Znalost a praxe ve výtvarném umění – cesta od poznání materiálů k technologickému uplatnění. In Sborník 4. mezioborové konference ALMA, Praha: Strahovský klášter, 2012, s. 59 – 78.
3. Klockenkämper, R., von Bohlen, A., Moens, L. 2000. Analysis of pigments and Inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. In X-Ray Spectrometry, roč. 29, 2000, č. 1, s. 119–129.
4. Lal, U.S., Rao, B.S., Kumar, V. 2011. Identification of fake gold coins by micro XRF system. In Conservation of Cultural Property in India, roč. 39, 2011, s. 24 – 25.
5. Mantler, M., Schreiner, M. 2000. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. In X-Ray Spectrometry, roč. 29, 2000, č. 1, s. 3 – 17.
6. Quattrini, M.V., Ioele, M., Sodo, A., Priori, G. F., Radeglia, D. 2014. A seventeenth century Japanese painting: Scientific identification of materials and techniques. In Studies in Conservation, roč. 59, 2014, č. 5, s. 328 – 340.
7. V príspevku sú použité čiastočné výsledky výskumov Chemicko-technologického oddelenia PÚ SR: Želinská J., Vrbiková L.: Analýza vzoriek pluvíálu UH 8744 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 12; Želinská J., Vrbiková L.: Analýza vzoriek pluvíálu UH 14717 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 12; Želinská J., Vrbiková L.: Analýza vzoriek kazule UH 14987 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 12; Želinská J., Vrbiková L.: Analýza vzoriek kazule UH 14994 z VŠVU v Bratislave,

- 2014, s. 10; Želinská J., Vrbíková L.: Analýza vzoriek kazule UH 8743 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 8; Želinská J., Vrbíková L.: Analýza vzoriek kazule UH 14725 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 10; Želinská J., Vrbíková L.: Analýza vzoriek kazule UH 2142 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 7; Želinská J., Vrbíková L.: Analýza vzoriek kazule UH 14721/1 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 4; Želinská J., Vrbíková L.: Analýza vzoriek pally UH 14721/2 z VŠVU v Bratislave, 2014, s. 4.
8. Hasalová E., Piatrová A. 2015. Paramenty – liturgické textílie, katalóg výstavy. Bratislava: SNM-Historické múzeum, 2015.
 9. Timár-Balázs Á., Eastop, D. 1998. Chemical Principles of Textile Conservation, 1998.
 10. Jedrusik, A. Reštaurátorská dokumentácia, Kazula UH 2142, 2015.
 11. Oravcová, Z., Jedrusik, A. Reštaurátorská dokumentácia, Kazula UH 8743, 2015.
 12. Oravcová, Z. Reštaurátorská dokumentácia, Kazula UH 14987, 2015.
 13. Hanečková, M: Reštaurátorská dokumentácia, Dalmatika UH 8224, 2014.
 14. Abrahámová, Ľ. Reštaurátorská dokumentácia, Pluviál UH8744, 2015.

Sanácia, analýzy a adjustácia renesančnej kovovej čipky z Divína

Eva Fottová, Kristína Kučeráková, Jana Vaneková

Archeologický ústav SAV, Akademická 2, Nitra,
nraufott@savba.sk, kristina.kucerakova@savba.sk, nraujvan@savba.sk

Abstrakt: V roku 2013 sa počas archeologického výskumu pri kostole Všetkých svätých v Divíne (okr. Lučenec) našiel hrob ženy vyššieho spoločenského postavenia so zvyškami textilu. Ide o kovovú paličkovanú čipku, fragmenty textilu a kovové časti živôtika. Tento nálezový celok datujeme do 17. storočia. Práca prezentuje postup konzervátorských prác počnúc nálezovými okolnosťami, cez čistenie, analýzy až po uloženie materiálu.

Kľúčové slová: archeologický nález, renesancia, hrobový textil, paličkovaná kovová čipka

Abstract: In 2013, grave of a woman of higher social status with remains of textiles was unearthed during the research excavation at the Church of All Saints in Divin (dist. Lučenec). It is metallic bobbin lace, fragments of textile and metallic parts of bodice. This assemblage is dated back to the 17th century. Contribution presents conservation procedures starting from archaeological context, through cleansing, analysis up to deposition.

Keywords: Archaeological Find, Renaissance, Burial Textiles, Metallic Bobbin Lace

1. Úvod

Textil patrí na archeologických výskumoch k menej častým, ale o to vzácnejším hmotným prameňom. Jeho nadobudnutie súvisí na jednej strane s vhodnými špecifickými podmienkami prostredia, v ktorom je uložený, ale aj so správne zvolenou metodikou výskumných prác a s tým spojenou následnou manipuláciou nálezu.

Spravidla vysoká pravdepodobnosť zachovania textilu in situ súvisí s hrobovými nálezovými situáciami a tzv. hrobovým textilom (Bravermanová/Březinová/Urbanová 2011, 100).

V roku 2013 sa uskutočnil archeologický výskum pri kostole Všetkých svätých v Divíne. Kostol pochádza zo 14. storočia. Súčasná podoba je výsledkom výrazných stavebných aktivít zo 17. a 18. storočia. Táto architektúra patrí k tzv. opevneným kostolom. V 17. storočí bol ohradený obranným múrom s nárožnými baštami. Okolo kostola sa už v období neskorého stredoveku pochovávalo. Počas archeologického výskumu sme odkryli časť príahľého neskorostredovekého a novovekého cintorína.

V jednom z hrobov (hrob 2) sa našiel zaujímavý súbor nálezov paličkovanej čipky z kovovej priadze so zvyškami textilu.

2. Nálezové okolnosti a prvotná manipulácia s nálezmi

Hrob 2 (Obr. 1) bol umiestnený v priestore zaniknutej bočnej kaplnky (Fottová/Kučeráková – v tlači). Nachádzala sa v ňom žena vo veku nad 30 rokov, s predpokladanou výškou $159 \pm 4,49$ cm. Jej skelet bol dobre zachovaný, okrem rebier a kostí rúk (Šáliová 2014). Žena bol uložená v hrobovej jame s orientáciou v smere západ-východ. Pôvodne ležala v drevenej rakve. Z nej sa zachovalo už len niekoľko kúskov dreva roztrúseného medzi kosťami a náznakov bočných stien okolo hornej polovice tela. Podľa archeobotanickej analýzy (realizuje ju Ing. J. Mihályiová, Archeologický ústav SAV) ide o fragmenty dreva z jedle bielej.



Obr. 1: Divín, Kostol Všetkých svätých – hrob 2 po odkrytí.

V hrobe boli objavené viaceré kovové artefakty a kovové nite so zvyškami textilu, čomu zodpovedá aj zelené zafarbenie kostí na niektorých miestach skeletu – sternálna časť ľavej kľúčnej kosti a ľavá strana lebky nad výčnelkom processus mastoideus (Šáliová 2014).

Na dne hrobu pod kosťami sa nachádzala tmavohnedá hlinitá vrstva, ktorá kopírovala tvar tela od hrdla po chodidlá nôh. Išlo pravdepodobne o rozložený textil (Obr. 4).

Na kostiach boli torzá kovových čipiek miestami so zachovanou tkaninou. Na hrudi sa v dvoch zvislých líniách našli kovové súčasti šnurovačky živôtika a na ľavej strane hrude textilný medailón s rastlinným motívom (Obr. 2). V priestore ľavej panvovej kosti, na mieste uloženia pravej dlane, sa našiel zlatý prsteň.

Tento hrob patril žene, ktorá bola vzhľadom na osobnú výbavu, ale aj umiestnenie v interiéri bočnej kaplnky, spoločensky vyššie postavená. Zlatý prsteň zdobený troma rubínmi, emailom a rytou výzdobou v podobe kvetov zaraďujeme k renesančným šperkom, ktoré sa objavujú v 16. a v priebehu 17. storočia (Drenko 1982, 113, Obr. 16: 2 – 5).

2.1. Popis nálezovej situácie textilných fragmentov

Pri začisťovaní hrobu sa priamo na kostiach začali objavovať kovové nite, koncentrované výraznejšie v dvoch úsekoch. V oblasti trupu a v spodnej časti nôh (Obr. 4). Nálezy boli krehké, preto sa začisťovali veľmi opatrne, aby nedošlo k ich poškodeniu. Nachádzali sme sa len 100 cm od pôvodného povrchu terénu a okolitá pôda tu bola mierne vlhká. Na začisťovaní a vyberaní hrobu sa pracovalo v dňoch 2. – 3. 9. 2013. Dni boli polooblačné s teplotami 20 – 24 °C.

Najvýraznejšie sa rysovali kovania, sústredené takmer v rovných líniách pozdĺž chrbtice (Obr. 2) z pravej (12 ks) a ľavej strany (13 ks). Išlo o figurálne zvieracie kovania v tvare štylizovaného morského koníka s háčikom na jednom konci a dvomi dvierkami na druhom konci. Háčiky boli vo funkčnej polohe otočené smerom hore. Kovania boli prostredníctvom dvoch dierok pôvodne prišité k okrajovému lemu živôtika. V teréne boli od lemu mierne posunuté smerom k chrbtici, v niektorých situáciách zoskupené na sebe a v dvoch prípadoch priamo na leme. Ten sa torzovite zachoval po oboch stranách, sledujúc líniu háčikov (na pravej strane v dĺžke 15 cm a ľavej strane v dĺžke 20 cm). Okraj lemu tvorila pomerne hutná kovová čipka a pod ňou sa dali rozpoznať zvyšky textilu.



Obr. 2: Hrob 2 – horná časť skeletu so zachovanými čipkami a medailónom.

Výraznejšia koncentrácia čipky bola zaznamenaná od ľavej kľúčnej kosti po ľavú stranu lebky (Obr. 2). Opäť išlo o pomerne dobre zachované kúsky čipky, vytvárajúce oblúkovité motívy. V teréne sa zdalo, že boli prepojené s torzovitejšou a krehkejšou časťou, zachytenou medzi ľavou ramennou kosťou a príľahlými zvyškami rebier. Tieto sa tiahli od kľúčovej kosti v dĺžke 20 cm a v šírke 5 - 8 cm. V mieste rebier čiastočne prekryvali lem živôtika. V priestore nad ľavým predlaktím sa nachádzal zhluk s rozmermi 8 x 8 cm. Išlo o veľmi jemnú spleť zrejme rozpadnutej čipky. Na pravej strane tela sa pod kľúčnou kosťou koncentrovala pomerne hutná vzorka čipky s rozmermi

10 x 10 cm, ktorá čiastočne prekryvala lem živôtika. Bola veľmi podobná čipke na ľavej strane tela a nachádzala sa približne v tej istej úrovni (Obr. 4). Pokračovala pozdĺž lemu nad zvyškami rebier v dĺžke 10 cm. Pod predlaktím pravej ruky v smere ku pravej strane krížovej kosti boli zvyšky jemnej čipky. Javili sa skôr ako samostatné nite, len s náznakom neurčitého vzoru.



Obr. 3: Hrob 2 – dolná časť skeletu so zachovanými čipkami.

V dolnej časti skeletu sa zistila výrazná, ale veľmi krehká čipka. Išlo o tenké kovové pásy, na ktorých boli navlečené kovové čipky (Obr. 3). Na ľavej nohe začínali okolo kolena a pokračovali nad holennou kosťou. Ďalej sa rozkladali na pravej strane kosti, pričom rešpektovali rozsah tmavohnedej vrstvy na dne hrobu. Úsek ich výskytu na ľavej strane bol dlhý 40 cm a široký 10 – 15 cm. Na pravej nohe začínali čipky 15 cm pod kolenom a pokračovali k pravému členku v dĺžke 20 cm a šírke 10 - 20 cm. Tu prekryvali kosť a zasahovali po oboch stranách kostí na dno hrobu. V oboch prípadoch išlo o zhluk kovovej čipky, usporiadanej v nepravidelných niekoľkonásobných horizontálnych líniiach, vo väčšine takmer kolmo na os dlhých kostí. Zdá sa, akoby lemovali spodnú časť nejakej zásterky, resp. sukne (Obr. 4). Uloženie kovových pásov, a teda aj línia čipky, zodpovedá zriadeniu tejto časti odevu po uložení tela do rakvy.



Obr. 4: Terénna dokumentácia nálezovej situácie.

Po začistení nálezov sme prešli k fotografickej a kresbovej dokumentácii. Hrob sa kreslil v mierke 1:10 na milimetrový papier (Obr. 4). Na kresbe sme zachytili všetky súčasti hrobu (kosti, drevá, textil, vrstvu pod skeletom, iné kovy). Pri odoberaní sa nálezy priebežne evidovali a ich prírastkové čísla (p. č.) sa doplnili do plánu. Textil sa predbežne rozdelil na fragmenty nájdené na pravej strane tela (p. č. 74) a na ľavej strane (p. č. 75). Keďže sa museli vybrať spolu s časťou hliny a na mieste nálezu sa zdalo, že sú aj vzájomne poprepletané, zobrali sa v celku p. č. 73 horná časť a dolná časť a p. č. 74 horná časť a dolná časť. Zo zeme sa vybrali dňa 3. 9. 2013 a následne boli uložené v priestore Obecného úradu v Divíne. Uložili sme ich na pevné vrchnáky z papierových krabíc a prikryli potravinárskou fóliou. Tým sa zabezpečila čiastočná priedušnosť nálezov, a zároveň sa zabránilo ich prípadnej kontaminácii. Na záver boli uložené vo veľkých papierových vreckách, aby sa nachádzali v tmavšom prostredí. Dňa 10. 9. 2013 boli odvezené do konzervátorských laboratórií Archeologického ústavu SAV v Nitre.

3. Konzervátorské práce a analýzy

Hrobový textil sa do laboratórií dostal v podobe veľkých zhlukov vzájomne prepletených fragmentov označených p. č. 73 a 74. Materiál bol prevzatý v suchom stave. Znečistený bol zvyškami stvrdnutej hliny, uschnutého hmyzu a listov (Obr. 5). V zhlukoch sa dali rozpoznať ornamenty čipky, lesklé dostriebista sfarbené nite a tmavohnedý textil. Pred zásahom sa nálezy fotograficky zdokumentovali.

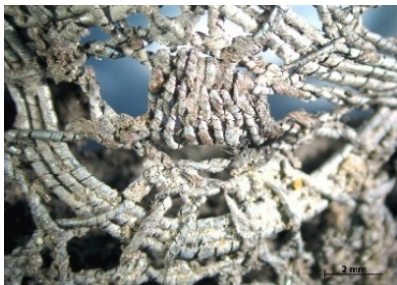


Obr. 5: Čipka p. č. 73 – z ľavej dolnej časti skeletu pre začiatím konzervátorského zásahu.

3.1. Prvotná analýza

Pri prvotnej analýze sa zo zhlukov podarilo vyčleniť 23 rôzne veľkých a rôzne zachovaných fragmentov, ktoré sa označili p. č. 73/1-10 a 74/1-13 (Obr. 4). Drobné zlomky čipky a kovových pásov zo spodnej časti skeletu boli sústredené spolu pod p. č. 73/11-12 a 74/14. Kovania živôtika sú evidované samostatne – p. č. 50, v počte 23 kusov. Dva zostávajúce kusy sa nachádzali prikorodované o lem živôtika na ľavej strane (súčasť p. č. 73/1).

Na základnú analýzu sme využili stereolupu (Zeiss Discovery V12), stereomikroskop (Nikon SMZ1270) a spektrometer (NITON XL3t 980 GOLDD+). Na základe týchto analýz sme zistili, že ide o nite skladajúce sa z vnútornej priadze, okolo ktorej je omotaná tenká kovová fólia (Obr. 6a), čím sa vytvorila tzv. kovová niť (Belanová/Birkušová/Zajonc 2005, 132). Metalografická analýza vybraných vzoriek ukázala, že ide o strieborné fólie. Tie boli v celku dobre zachované a na mnohých miestach kompaktné. V niektorých prípadoch mali povrch krehký a pri manipulácii s nimi dochádzalo k uvoľňovaniu jemných povrchových vrstiev. Vlákno vo vnútri bolo pri mnohých vzorkách zachované dobre. Pri niektorých fragmentoch sa zistili len sporadické zvyšky, alebo sa nezachovalo. V troch prípadoch sa pri kove zistili aj zvyšky textilu (Obr. 6b). Praktické skúsenosti s konzervovaním takého druhu materiálu sme v našich laboratóriách nemali. Preto sme požiadali o osobnú konzultáciu Doc. Mgr. art. S. Birkušovú (Katedra reštaurovania VŠVU Bratislava), s ktorou následne spolupracovala naša konzervátorka J. Vaneková.



Obr. 6: Čipka 74/1 z lemu živôtika pred čistením – a/kovové nite mikroskop Zeiss 10xzvčšenie, b/ so zvyškom textilu na povrchu čipky – stereomikroskop Nikon SMZ1270.

3.2. Čistenie fragmentov

Hlina a špina na povrchu skúmaných fragmentov vysušujú a deštruujú jemné kovové nite a zvyšky textilu. Preto sme sa v prvom rade zamerali na ich základné očistenie. Skúškou pevnosti materiálu na malých vzorkách a ich priebežnou kontrolou cez stereomikroskop sa ukázalo, že väčšinu nálezov môžeme čistiť kombináciou suchej a mokrej cesty. Niektoré fragmenty stačilo čistiť len mechanickým spôsobom pomocou dreveného špáradla, tenkej ihly, skalpelu, jemného vlasového štetca

alebo za pomoci chirurgickej odsávačky (Vega 28210 GIMA). U paličkovanej čipky, kde boli veľmi pevné tvrdé zhluky hliny sa využilo už ultrazvukové pero (ProPowerUltraLED) s jemnou ultrazvukovou koncovkou, cez ktorú pretekala destilovaná voda. Mokrý spôsob čistenia sa realizoval hlavne za pomoci sklenenej podložky, na ktorú sa ukladali jednotlivé fragmenty a postupne sa preplachovali destilovanou vodou, pričom sa mechanicky jemne dočisťovali. Použitím mokrého spôsobu čistenia nám čipka zmäkla, čím sa dala jej hmota jemne formovať. Musela sa tvarovať, resp. vyrovnávať po častiach tak, že sa dodatočne lokálne namáčala v destilovanej vode (Obr. 10, 11). Niektoré fragmenty boli natoľko zdeformované, a zároveň krehké, že nemohlo dôjsť k ich vyrovnávaniu, pretože tu hrozilo polámanie. Preto sa ponechali v pôvodnom stave (Obr. 13).

V prípade fragmentov 73/1, 74/1, 74/2, na ktorých sa zachoval aj textil, sa pristúpilo k mechanickému očisteniu povrchu od hliny a hmyzu. Následne sa vzorky preplachovali destilovanou vodou a jemným štetcom sa čistil ich povrch. Dobrý stav dochovania textilu a kovovej čipky dovoľoval pristúpiť k ich vyrovnávaniu. Čipky sa po navlhčení destilovanou vodou vložili veľmi opatrne medzi dve sklá. Sklo bolo po okrajoch mierne podložené, aby povrch čipky a textilu nestláčalo, ale len pridržalo. Takto sa nechali fragmenty voľne usušiť (Obr. 7, 8).



Obr. 7: p. č. 74/1 – pravý lem živôtika, pôvodný textil so zahnutím zachovaný pod čipkou (druh I) – po vyčistení a vysušení.



Obr. 8: p. č. 74/1 – čipka (druh I) na pravom leme živôtika – po vyčistení a vysušení.

3.3. Analýza

Vyčistené čipky prešli základnou analýzou, ktorá je východiskom pre ďalšie odborné spracovanie nálezov. Pri jednotlivých fragmentoch bolo spravené základné rozdelenie, zaznamenaná hmotnosť, rozmery, analýza kovov, stručný popis a technologické prvky.

Čipky boli rozdelené do troch rôznych druhov na základe porovnania kompozície ornamentov (I – Obr. 7, 8, II – Obr. 10, 11, III – obr. 13). Jednotlivé fragmenty boli vážené na digitálnej laboratórnej váhe. Zaznamenané rozmery predstavujú veľkosti jednotlivých vyrovnaných fragmentov alebo rozsah zhlukov, tak ako sa zachovali po vyčistení. U niektorých, s výrazne rozpadnutou kompozíciou vzoru, sa rozsah neurčoval. Pri každom fragmente sa röntgenovo-flourescenčnou /XRF/ analýzou pomocou spektrometra zisťovalo zloženie kovovej fólie. Vo vzorkách sa nachádzal výrazný podiel striebra od 90 % vyššie s nízkou prímесou medi (do 1 %). Pri troch fragmentoch sa objavilo malé percento zlata, čo môže znamenať, že strieborné fólie boli na povrchu pozlátené (Tab. 1). Túto indíciu bude nutné v budúcnosti preskúmať detailnejším a viacnásobným meraním na jednotlivých fragmentoch.

Pri stručnom popise jednotlivých fragmentov sa sledovalo pôvodné miesto ich uloženia v hrobe. Na základe mikroskopického pozorovania (Nikon SMZ1270) sa zisťovalo, či sa vo vzorke zachovalo vlákno, tkaný textil, či sú na textile viditeľné stopy po šití, prípadne boli zaznamenané iné pozorovania.

Tab. 1: Prehľad výsledkov základných analýz fragmentov čipiek.

vzorka	druh čipky	hmotnosť/ g	rozmer/ m	kovový pásik zloženie ¹
73/1	I	3,570	13x2,5	91 % Ag, 0,6 % Cu
73/2	II	1,052	20,5x2,5	93 % Ag, 0,5 % Cu
73/3	III	0,797	11x2,5	93 % Ag, 0,5 % Cu
73/4	II	1,085	20,5x2,4	93 % Ag, 0,5 % Cu
73/5	III	1,320	13x2,5	94 % Ag, 0,5 % Cu
73/6	II	0,470	8,5x4	91 % Ag, 0,5 % Cu
73/7	II	1,379	20x3	93 % Ag, 0,4 % Cu
73/8	III	0,938	11x2	93 % Ag, 0,5 % Cu
73/9	III	1,082		94 % Ag, 0,5 % Cu
73/10	II	0,240	6x2,5	96 % Ag, 0,4 % Cu
73/11	III	4,793		98,8 % Ag
73/12	III	2,994		97 % Ag, 0,4 % Cu
74/1	I	3,904	22x2,5	91 % Ag, 0,6 % Cu
74/2	II	1,994	20x2,8-2,9	94 % Ag, 0,6 % Cu
74/3	III	2,053	16x2,5	94 % Ag, 0,4 % Cu
74/4	III	0,898	9x2,5	93 % Ag, 0,4 % Cu

¹ Merania realizovala E. Scholzová v dokumentačno-analytickom laboratóriu AU SAV v Nitre s použitím röntgenovo-flourescenčnej /XRF/ analýzy.

74/5	III	4,373	21x2	90 % Ag, 0,5 % Cu
74/6	III	1,743	12x2,5	92 % Ag, 0,5 % Cu, 0,1 % Au
74/7	III	0,851	7x2,5	95 % Ag, 0,5 % Cu
74/8	III	0,990	6x2	94 % Ag, 0,4 % Cu, 0,2 % Au
74/9	II	0,357	7x3	89 % Ag, 0,3 % Cu
74/10	III	0,654	7	91 % Ag, 0,4 % Cu
74/11	III	1,6	11x1,5	94 % Ag, 0,4 % Cu
74/12	III	0,685	6x2	95 % Ag, 0,4 % Cu, 1,2 % Au
74/13	II	0,439	8x2,5	90 % Ag, 0,4 % Cu
74/14	III	15,027		99,4 % Ag

Druh čipky – I:

uložená na hrudnom koši vľavo (p. č. 73/1) a vpravo (p. č. 74/1). Ide o dva fragmenty lemu živôtika (Obr. 4, 8). Tvoria ich kovová čipka s dobre zachovaným vnútorným vláknom. Zistili sa tu dve hrúbky kovovej priadze (0,03 cm, 0,07 cm; Obr. 9a). Pod čipkou sa nachádzal textil (farba tmavohnedá, z vonkajšej strany pôsobí ako zamat), ktorý mal na vnútornej strane stopy po prišití strieborných kovaní (6 ks na ľavej a 11 ks na pravej strane, Obr. 9b). Vzdialenosti medzi nimi sa pohybovali od 1,5 do 1,8 cm. Na vonkajšom okraji ľavostrannej čipky boli pririodované dve kovania, pričom na jednom sa zistila šnúrka obtočená okolo háčika, ktorá mohla predstavovať šnúrku šnurovania živôtika.

Obidva fragmenty mali na vnútornej strane textilu zahnutý okraj so šírkou 0,8 cm (Obr. 9b). Na hornej strane pravého lemu s čipkou sa zachoval neporušený okraj živôtika (Obr. 7). Okrem zvyškov textilu z pôvodného živôtika, sa na vonkajšom líci čipky p. č. 73/1 nachádzal sekundárne priložený kus iného textilu z jemnejšej a redšej tkaniny s rozmermi 5x2 cm hnedej farby (Obr. 6b).



Obr. 9: p. č. 73/1 (druh I) – a/predná strana – čipka, b/ zadná strana – tkanina so stopami po prišití kovania živôtika a zahnutím okraja (Nikon SMZ1270, zväčšenie 6x).

Druh čipky – II:

uložená v hornej časti tela vľavo (p. č. 73/2, 4, 6, 7,10) a vpravo (p. č. 74/2, 9, 13). V úsekoch okolo kľúčnych kostí sa nachádzali dobre zachované fragmenty, u ktorých bude možné zrekonštruovať vzor (Obr. 10, 11). Okolo predlaktí rúk boli čipky rozpadnuté. Na zadnej strane vzorky p. č. 74/2 sa zachoval kus tkaniny so zahnutím (1,5 x 2 cm, hnedá; Obr. 11, 12b). Kovové nite sú pri všetkých fragmentoch rovnakej hrúbky (0,03 cm, Obr. 12a) a vnútorné vlákna sa zachovali len na niektorých miestach.



Obr. 10: Čipka p. č. 74/2 (druh II) – predná strana po vyčistení a vyrovnaní.



Obr. 11: Čipka p. č. 74/2 (druh II) – zadná strana so zachovanou tkaninou.



Obr. 12: Čipka (druh II) a/p. č.73/2; b/p. č. 74/2 detail tkaniny na zadnej strane čipky pred vyčistením (NikonSMZ1270)

Druh čipky – III:

uložená v dolnej časti tela od kolien po členky – okolo ľavej nohy (p. č. 73/3, 5, 8, 9, 11,12) a pravej nohy (p. č. 74/3-8, 10-12, 14). Išlo o čipky ktoré sa skladali z dvoch dlhých tenkých kovových pásov (š. 0,14 cm, hr. 0, 01 cm) na ktorých boli navlečené čipky z kovovej priadze (Obr. 13). Tento druh čipky je najpočetnejší, ale zároveň aj najviac poškodený. Kovové nite mali jednotnú hrúbku (0,03 cm, Obr. 14). Vnútorne vlákno sa tu nachádzalo skôr ojedinele. Vzor sa dá na základe niektorých fragmentov dobre rekonštruovať. Spektrálna XRF analýza kovov doložila na troch fragmentoch tohto druhu čipiek nepatrnú prítomnosť zlata. Na základe ich uloženia v teréne je pravdepodobné, že boli umiestnené v horizontálnych líniách, resp. línii.

3.4. Konzervovanie a adjustácia

Nálezy boli po vyčistení pomerne dobre zachované, preto sa nepristúpilo k iným konzervačným povrchovým úpravám. Stabilizáciu nálezov riešime hlavne vhodným spôsobom uloženia. Keďže základnú konzervátorskú manipuláciu plánujeme doplniť ešte aj technologicko-kompozičnou analýzou, prípadne reštaurovaním pre potreby múzejnej prezentácie, predmety sú uložené v ľahko manipulovateľných, na mieru vyhotovených úložných boxoch.



Obr. 13: Čipka p. č. 74/3 (druh III) z prednej strany po očistení.

Pevnú nepohyblivú časť tvorí pevné puzdro s vytiahnutými bočnými okrajmi, zlepené z nekyslého kartónu. Do neho je vložená biela penová PE (polyetylenová) podložka s jemne vhlbenými obrysami jednotlivých fragmentov. Povrch podložky je potiahnutý ľanovým plátnom. Priľnutie plátna na podložku zabezpečilo disperzné lepidlo Duvilax. Povrch je prikrytý bublinkovou fóliou, ktorá chráni nálezy zvrchu. Jednotlivé PE podložky s nálezmi sú ľahko vyberateľné z puzdra. Puzdrá sú poskladané na seba a uložené v kartónovej krabici s predným a vrchným otváraním. Označenie fragmentov je pofoliované a nalepené na podložke z prednej a bočnej strany puzdra. Nálezy budú uložené v klimatizovanej tmavej miestnosti s udržiavanou teplotou 20°C a vlhkosťou

45 %. K jednotlivým vzorkám sme na PE podložky umiestnili silikagelové guľičky s indikátorom vlhkosti.



Obr. 14: Čipka p. č. 73/8 (druh III) strieborné fólie bez vnútorného vlákna (NikonSMZ1270).

Po ukončení analýz budú kartónové boxy premiestnené na miesto konečného uloženia do novovybudovaného depozitára v Nitre na Martinskom vrchu. Ide o sklad s nastaviteľnou a kontrolovanou klímou (teplota 15°C, vlhkosť 46 %). Uzavreté budú v bezpečných posuvných regáloch, kde bude zabezpečená tma a cirkulácia vzduchu.



Obr. 15: Čipka p. č. 74/1 (druh I) detail na vnútorné vlákno (Zeiss Discovery V12, zväčšenie 20x)

4. Záver

Archeologické nálezy hrobového textilu sú špecifickým materiálom. Pozorným odkrytím, dobrým zdokumentovaním nálezovej situácie, opatrnou manipuláciou pri odberaní z terénu a vhodne zvolenou metódou čistenia a stabilizácie sa dajú zistiť jedinečné informácie o textilnej výrobe a odievaní v minulosti. V prípade tu prezentovaného hrobu ženy z vyššej spoločenskej triedy sa nám podarilo získať kolekciu striebornej paličkovanej čipky troch druhov, ktoré boli viazané s rôznymi časťami oblečenia (lem živôtika, horná, zatiaľ bližšie nešpecifikovaná časť oblečenia a okraj sukne). Počas laboratórneho spracovania nálezov sa objavili aj fragmenty minimálne dvoch druhov tkanín na čipkách živôtika a v hornej časti odevu. Na jednom malom zvyšku striebornej čipky z okraja sukne sa zachoval kúsok pleteniny. Vhodný spôsob adjustácie nálezov dáva možnosti na ďalšie analýzy a vyhodnotenia interdisciplinárneho charakteru.

PodĎakovanie

Príspevok vznikol s podporou grantu VEGA 2/0189/12 a projektu „Centrum výskumu najstarších dejín Podunajska“ (ITMS: 26220120059) v rámci OP „Výskum a vývoj“ spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a Štátneho rozpočtu SR. Za konzultácie ďakujem Doc. Mgr. art. S. Birkušovej (Katedra reštaurovania VŠVU Bratislava), PhDr. J. Zajoncovi CSc. (Ústav etnológie SAV) a Mgr. T. Belanovej, PhD. (Zentrum für Baltische und Skandinavische Archäologie, Stiftung Schleswig-Holsteinische Landesmuseen Schloss Gottorf, Schleswig, Germany).

5. Literatúra

1. Fottová E., Kučeráková, K. (v tlači). Archeologický výskum Rímskokatolíckeho kostola Všetkých svätých v Divíne, In Archeologické nálezy a výskumy na Slovensku v roku 2013, AU SAV.
2. Šáliová, S. 2014. Antropologický posudok Rímskokatolíckeho kostola Všetkých svätých v Divíne. Výskumná správa AÚ SAV 2014.
3. Belanová, T., Birkušová, S., Zajonc, J. 2005. Dva príklady rekonštrukcie na základe archeologického nálezu: výšivka a paličková čipka. In Kotorová-Jenčová, M. (ed.). Experimentálna archeológia a popularizácia archeologického bádania v múzejnej a školskej praxi. Zborník referátov z konferencie. Hanušovce nad Topľou: Vlastivedné múzeum v Hanušovciach nad Topľou 2005, s. 123 – 148.
4. Bravermenová M., Březinová H., Urbanová K. 2011. Metodika výskumu archeologických textilných nálezů. In Zprávy památkové péče, ročník 71, 2011, č. 2, s. 97 – 104.

Boli to plesne – interdisciplinárna spolupráca pri záchrane štyroch obrazov z kaštieľa Veľké Leváre

Hana Klizanová*, Ľudmila Krištofiková**, Katarína Vizárová***

* SNM-Historické múzeum, Bratislavský hrad, P. O. Box 13,
810 06 Bratislava, Klizanova@snm.sk

** Oddelenie biochemickej technológie ÚBP, Fakulta chemickej
a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, ludmila.kristofikova@stuba.sk

*** Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Ústav prírodných a syntetických
polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, katarina.vizarova@stuba.sk

Abstrakt: *V rámci interdisciplinárnej spolupráce medzi SNM a STU v Bratislave boli zachránené a reštaurované štyri barokové obrazy z 18. storočia. Obrazy boli kontaminované mikroorganizmami, ktoré boli identifikované ako vláknité huby patriace do rodu Aspergillus. Mikrobiálna kontaminácia bola odstránená v sterilizačnej komore odborného pracoviska Slovenského národného archívu v Bratislave, následne boli obrazy reštaurované a v súčasnosti sú prezentované v Hradnej obrazárni, výstavných priestoroch Bratislavského hradu.*

Kľúčové slová: *olejomalba, plesne, baktérie, reštaurovanie*

Abstract: *Within interdisciplinary cooperation between SNM and STU in Bratislava four baroque paintings from the 18th century were saved and restored. The paintings were contaminated with microorganisms, which were identified as filamentous fungi from the order Aspergillus. The microbial contamination was removed in sterilization chamber of scientific workplace of Slovak national archive in Bratislava. The paintings were afterwards restored and in the present day they are presented in the Pinakothek, the exhibition space of Bratislava castle.*

Key words: *oil painting, fungi, bacteria, restoration*

1. Štyri obrazy z kaštieľa vo Veľkých Levároch

Jednou z najnovších akvizícií SNM-Historického múzea je konvolút umeleckých diel z kaštieľa vo Veľkých Levároch. Medzi nimi sa nachádza kolekcia štyroch obrazov z 18. storočia, vytvorených v technike olejomalby na plátne. Tvoria ju štýlovo jednotné dvojice. Prvou sú dva obrazy emotívne poňatých poprsí svätého Petra a svätého Pavla, datované do prvej polovice 18. storočia, na základe vizuálnych komparácií pripísané Paulovi Trogerovi?

(1698 – 1762)¹, druhou je dvojica kabinetných obrazov svätých detí, svätého Jána Krstiteľa a Krista, Salvatora mundi komponovaných v profilovaných kartušiach s kvetinovými girlandami a ovocím, v centre figurálnej časti kompozície značené iniciálami CM.²

Objavené boli v kaplnke spomínaného kaštieľa a ako ojedinelý nález 90. rokov 20. storočia bol celý súbor Pamiatkovým úradom navrhnutý na vyhlásenie za kultúrnu pamiatku SR.³ Aj keď už v minulosti tieto konkrétne štyri obrazy boli reštaurované, do zbierky múzea sa dostali takmer nečitateľné, pokryté neznámym povlakom. Napriek tomu už pri kúpe bolo evidentné, že ide o vzácne, umelecky kvalitné maľby, ktoré je nevyhnutné zachrániť (Obr. 1 až Obr. 4). Po získaní sa dlhší čas nachádzali separované od ostatných zbierok v špeciálnom depozitári múzea v Pezinku.

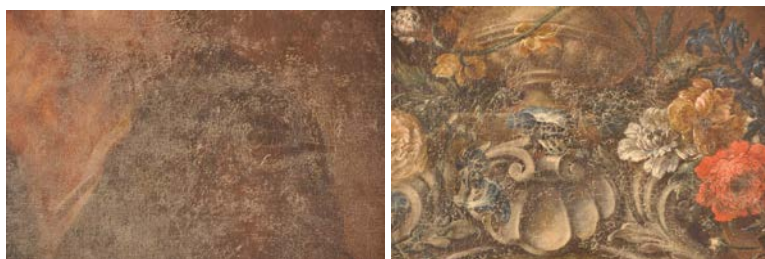


Obr. 1, 2: Pohľad na uložené obrazy v špeciálnom depozitári múzea celoplošne pokryté povlakom.

¹ V zbierkach výtvarného umenia SNM-Historického múzea sú evidované pod evidenčnými číslami Svätý Pavol UH 12609, rozмеры 94,5x74 cm a Svätý Peter UH 12611, rozмеры 97,5x75,5 cm.

² V zbierkach výtvarného umenia SNM-Historického múzea sú evidované ako Kristus ako Salvator Mundi – dieťa, evidovaný pod evidenčným číslom UH 12607, rozмеры 75x100 cm, Svätý Ján Krstiteľ, dieťa, evidovaný pod evidenčným číslom UH 12608, rozмеры 75x100 cm.

³ Rozhodnutím MKSR č. MK-2394/2000-400 z 11.5.2000 bol celý súbor vyhlásený za národnú kultúrnu pamiatku a v ÚZPF zapísaný pod č. 11356/1-32.



Obr. 3, 4: Detailný záber na plátno obrazu pokryté povlakmi. Krakeláž maľby zvýraznená neznámym povlakom.

2. Izolácia mikroorganizmov z obrazov uložených v depozitári v Pezinku⁴

Pre voľbu vhodného spôsobu reštaurovania bolo potrebné najskôr zistiť pôvod povlakov. Preto boli urobené stery z predmetných obrazov (UH 12607, UH 12608, UH 12609 a 12611) a podrobené mikrobiologickému vyšetreniu. Stery boli zhotovené sterilnými gázovými štvorčekmi (3x3 cm). Štvorčky gázy sa pred sterom zvlhčili fyziologickým roztokom a po stere sa umiestnili do 10 ml fyziologického roztoku v 50 ml Erlenmayerovej banke so sklenenými guľôčkami. Obsah baniek sa pretrepával na trepačke 30 min., potom sa z roztoku pripravili riedenia a 1 ml príslušného riedenia sa v P. miske zalial kultivačným médiom (živný agar č. 2, Czapek-Doxov agar, sladínový agar a Sabouraudov agar). P. misky boli uložené do termostatu. Inkubácia prebiehala pri 30 °C do vyrastenia kolónií.

Zistilo sa, že povlak na obrazoch je mikrobiálneho pôvodu. Izolované boli baktérie a vláknité huby (plesne), pričom baktérie boli zistené len na obraze UH 12609. Vlákňité huby (Obr. 5 až Obr. 8) sa nachádzali na všetkých štyroch obrazoch a podľa makrobiologických a mikrobiologických znakov izoláty patrili do rodu *Aspergillus*, ktorý patrí k veľmi rozšíreným v prírode. Identifikované boli druhy *A. fumigatus*, *A. restrictus*, *A. flavus*, a *A. oryzae*.

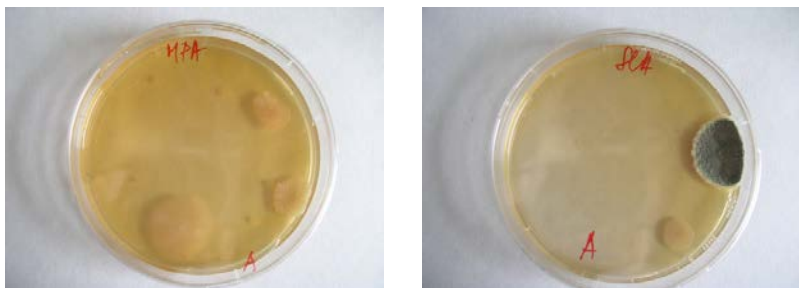


Obr. 5: Vyrastené kolónie izolovaných mikroorganizmov z obrazu UH 12607.

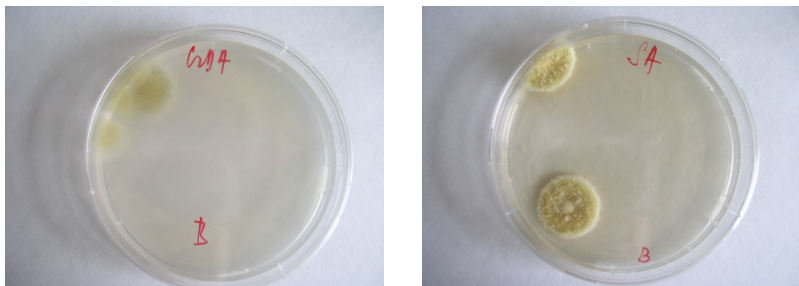
⁴ Biologickú kontamináciu olejomalieb identifikovali Ľudmila Krištofiková, Michal Rosenberg a Katarína Vizárová. Dokumentácia uložená v SNM-Historickom múzeu.



Obr. 6: Vyrastené kolónie izolovaných mikroorganizmov z obrazu UH 12608.



Obr. 7: Vyrastené kolónie izolovaných mikroorganizmov z obrazu UH 12609.

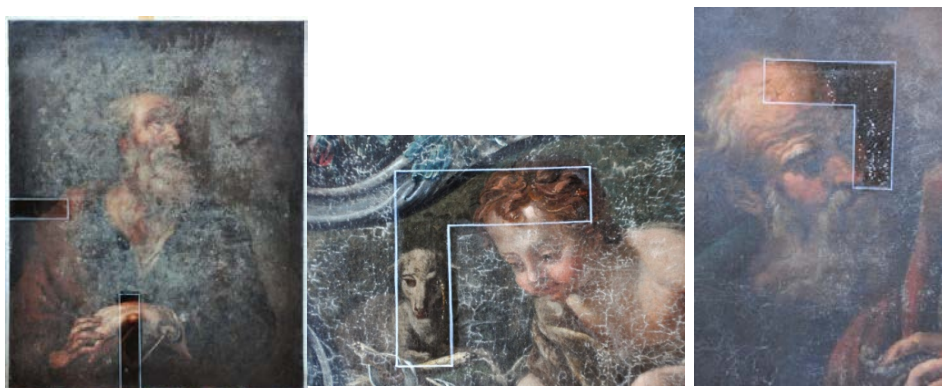


Obr. 8: Vyrastené kolónie mikroorganizmov z obrazu 12611.

3. Ošetrenie

Po identifikovaní povlakov v laboratóriách STU, bolo treba obrazom zabezpečiť profesionálne odstránenie biologickej kontaminácie. Celý proces musel byť realizovaný takým spôsobom, aby nedošlo k nezvratnému poškodeniu diel, napríklad k zmene farebnosti, materiálu, prípadne štruktúry maľby a podobne. Skúsenosti s riešením podobných problémov pri vzácnych tlačiarach má Slovenský národný archív a na základe vzájomnej

dohody boli obrazy dovezené na ich odborné pracovisko, kde boli plesne a baktérie zničené (Obr. 9) v sterilizačnej komore etylénoxidom (C₂H₄O).⁵



Obr. 9: Povlaky mikrobiálneho pôvodu ošetrené v sterilizačnej komore so sondážnym prieskumom.

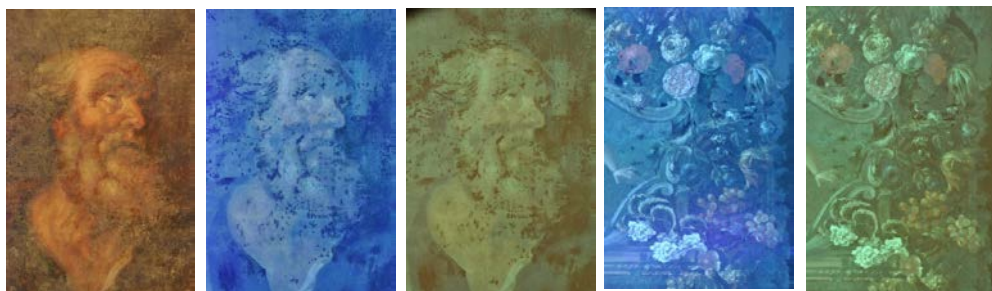
4. Reštaurovanie

Vďaka získaniu dostatočných finančných prostriedkov z nadácie VUB, sme mohli zabezpečiť obrazom reštaurovanie,⁶ v rámci ktorého bol realizovaný aj ďalší výskum stavu malieb v rôznych svetelných rozhraniach (VIS, UV luminiscencia s filtrom a bez filtra) (Obr. 10), pod mikroskopom (štruktúra plátna, krakely, detail maľby) (Obr. 11), prostredníctvom ktorých bol analyzovaný stav diel a rozsah sekundárnych zásahov. Potvrdila sa dobrá kondícia diel len s minimálnymi úpravami v minulosti. V chemicko-technologických laboratóriách Pamiatkového úradu pokračoval výskum materiálov obrazov, zloženia pigmentov a stratigrafická analýza výstavby maliarskej vrstvy,⁷ ktoré umožnili bližšie datovať obrazy do prvej polovice 18. storočia. (Obr. 12)

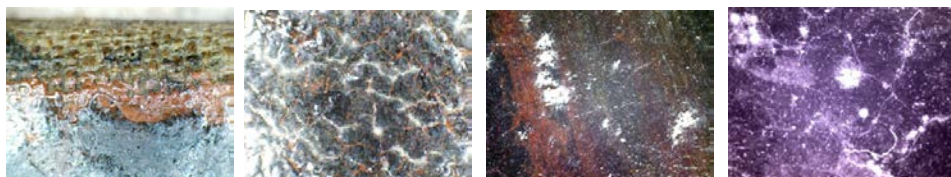
⁵ Sterilizácia bola vykonaná v oddelení ochrany archívnych dokumentov, ktoré vedie Alena Maková, Alena.Makova@minv.sk, Slovenský národný archív, Drotárska cesta 42, 840 05 Bratislava.

⁶ Kližanová, H. Projekt Nadácie VUB, Bratislava, 2011. Umelecké diela reštauroval akad. mal. Miro Bezák, reštaurátor, mirobezak@gmail.com. Celý priebeh reštaurovania je podrobne zachytený v reštaurátorskej dokumentácii, uloženej v dokumentačnom oddelení SNM-Historického múzea, viď. bližšie: Bezák, M., Kližanová, H. Reštaurátorská dokumentácia, Bratislava, 2012.

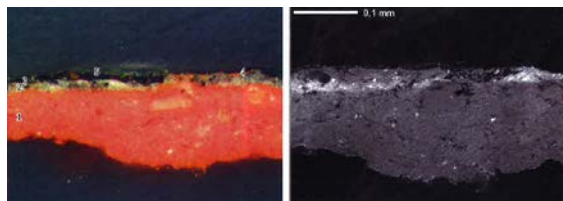
⁷ Pamiatkový úrad Slovenskej republiky, Cesta na Červený most 6, 814 06 Bratislava, Chemicko-technologické oddelenie, vedúca Jana Želinská, jana.zelinska@pamiatky.gov.sk. Priebeh výskumu je zachytený v dokumentácii uloženej v dokumentačnom oddelení SNM-Historického múzea.



Obr. 10: Skúmanie malieb v rôznych svetelných rozhraniach.



Obr. 11: výskum malieb pod mikroskopom - štruktúra plátna, krakely, detail maľby.



Obr. 12: stratigrafická analýza výstavby maliarskej vrstvy.

5. Záver

V súčasnosti sú diela predstavené návštevníkom Historického múzea v novej Obrazárni Bratislavského hradu. (Obr. 13 až 14). Všetky štyri obrazy z kolekcie, ktorým sa podarilo vrátiť umelecko-historickú hodnotu aj vďaka interdisciplinárnemu prístupu k ich ošetrovaniu a reštaurovaniu, patria v múzejnej zbierke k tým dielam prvej polovice 18. storočia, ktoré svojou kvalitou presahujú regionálny význam. Dá sa predpokladať, že celý konvolút s tematicky, štýlovo i kvalitatívne pestrým zastúpením umeleckých diel poukazuje na históriu kaštieľa vo Veľkých Levároch. Niektoré z nich môžu pochádzať zo zbierok rodín vlastníacich kaštieľ – Koloničovcov a Wenckheimovcov a časť diel súvisí s rádom Uršulínok, ktoré sa tu na určité obdobie aj so svojim majetkom v 19. storočí usadili a začiatkom 20. storočia presťahovali z Bratislavy.



Obr. 13: Stav po zreštaurovaní.



Obr. 14: Stav po zreštaurovaní.

Zmeny vlastností pauzovacieho papiera po aplikácii laminačnej fólie

Zuzana Hafková

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

Abstrakt: Široká škála plánov a výkresov na pauzovacom papieri sa stala súčasťou zbierok v rôznych inštitúciách, archívoch, múzeách a v knižniciach. Tieto diela sú dodnes zdrojom informácií a slúžia ako často vyhľadávané podklady pre ďalšie štúdium a výskumy. Vďaka technickému pokroku je v dnešnej dobe možné vizuálnu podobu diela zdigitalizovať, čím sa uchováva informácia o dokumente, ale dielo samotné to zachrániť nedokáže. Pauzovací papier je veľmi krehký materiál, ktorý postupom času žltne, krehne a začne sa lámať. Reakcia pauzovacieho papiera na vonkajšie prostredie, poškodenie vzniknuté zlou manipuláciou a skladovaním, nás prinútili zaoberať sa jeho ošetrovaním a konzervovaním. Zvláštnu pozornosť sme venovali metódam na spevnenie pauzovacieho papiera pomocou laminačnej fólie, ktorej zloženie a výrobu sme prispôbili našim podmienkam. Počas testovania sme sledovali zmeny pevnostných a optických vlastností pauzovacieho papiera, pauzovacieho papiera s aplikovanou fóliou aj fólie samotnej pri urýchlennom starnutí. Spevnenie pauzovacieho papiera laminačnou fóliou pomocou Klucelu G nebolo doposiaľ predmetom výskumu.

Kľúčové slová: pauzovací papier, stabilizácia papiera, laminačná fólia

Abstract: A wide range of plans and drawings on tracing paper became a part of the collections in various institutions, archives, museums and libraries. These works have been a source of information, and have served as a frequently searched material for subsequent studies and research. Due to a contemporary technical progress, it is possible to digitalize visual identity of the work, thus to keep information about the document, however, the document itself is unable to be saved. Over the time, this very brittle material yellows, becomes fragile and begins to break. Its reaction on the external environment as well as the damage caused by bad handling and storage forced us to deal with its treatment and preservation. Special attention was given to the methods for stabilization of the tracing paper using the lamination foils, which composition and production have been adapted to our conditions. The prepared sheets of foils themselves so as the foils applied to the tracing paper were tested. We followed / examined their changes in strength and optical properties during the accelerated aging. The stabilization of the tracing paper using the lamination foil with Klucel G has not been the subject of research.

Key words: tracing papers, paper stabilization, lamination foil

1. Úvod

Potreba vytvoriť kópie architektonických kresieb existuje skoro tak dlho ako potreba vytvoriť originál [1]. S rozvojom architektúry a zložitosťou jednotlivých stavieb bolo nevyhnutné vytvárať kópie plánov a výkresov a to tak pri stavebných a architektonických ako aj pri umeleckých prácach. Transparentnosť, jednoduchosť výroby a relatívne nízka cena pauzovacieho papiera prispeli k jeho širokému využitiu. Recepty na jeho výrobu sa objavili v manuáloch aj encyklopédiách, pričom táto bola popísaná už v pätnástom storočí [1].

Architektonické pauzovacie papiere pochádzajú z polovice 19. storočia. Prvý patent na chemické spracovanie transparentného papiera bol udelený v roku 1846 vo Francúzsku a proces bol komerčne vyvinutý firmou Warren de la Rue v Londýne (na základe patentu Gains v r. 1857) [2].

Pauzovací papier sa stal dostupným po zavedení jeho priemyselnej výroby. Buničina na jeho výrobu sa rozvláknila v holendri. Papiere vytvorené po zlisovaní rozvláknenej buničiny sú takmer bez medzier, v dôsledku čoho sa dopadajúce lúče svetla na povrchu neodrážajú ani nerozptyľujú, ale prechádzajú priamo cez papier a tým sa zdá byť pauzovací papier transparentný. Priehľadnosť takto vytvoreného papiera je možné dosiahnuť impregnáciou olejmi a živícami (napr. kanadský balzam, damara a ľanový olej) [3].

Pauzovací papier má výborné transmisné vlastnosti. Väčšina priesvitných papierov z devätnásteho storočia je vyrobená zo 100 % handroviny alebo z chemickej buničiny. Takto vyrobené papiere sa upravujú na jemnejšiu štruktúru s cieľom dosiahnuť priesvitnosť [4].



Obr. 1: Architektonické pauzovacie papiere.



Obr. 2: Poškodené pauzovacie papiere.

Starnutím a vplyvom vonkajšieho prostredia sa zhoršujú jeho pevnostné a optické vlastnosti. Pri ošetrovaní pauzovacích papierov, vychádzajúc z histórie výroby a zloženia týchto materiálov, sa dáva prednosť použitiu nevodných systémov ošetrovania, a to hlavne kvôli citlivosti pauzovacieho papiera na vlhkosť.

Pri výbere vhodnej metódy na ošetrovanie pauzovacích papierov je treba dbať na jej reverzibilitu, znášanlivosť materiálov, jednoduchosť aplikácie, bezpečnosť a celistvosť objektu. Medzi spôsoby ošetrovania pauzovacieho papiera patria impregnácia, náter, laminovanie a podlepopovanie. Systémy používané pre spevnenie pauzovacieho papiera sú: vodné, organické a s použitím syntetických adhezív (termoplastické alebo rozpúšťadlom aktivované).

Obvykle veľmi úspešne a často používaný materiál na ošetrovanie pauzovacieho papiera je japonský papier s adhezívom pšeničného škrobu a/alebo metylcelulózy.

Ďalšou účinnou metódou pre spevnenie pauzovacieho papiera je použitie úzkych, teplom aktivovaných prúžkov celulózy s akrylovým adhezívom (tzv. „Heat-set tissue“). Táto metóda bola vyvinutá Kongresovou knižnicou (Library of Congress) v USA [2, 5].

Judith Hofenk de Graaff v Maltechnik – Restauro 3 (1982) pri testovaní spôsobov a systémov spevnenia pauzovacieho papiera usúdila, že ošetrovanie papiera impregnáciou nie je účinná metóda, keďže použité adhezíva nepenetrujú do hustej štruktúry papiera. Nevhodná voľba procesu konzervovania potom vedie k nenávratným škodám a ku zničeniu dokumentov. Podobne neúspešný experiment bol pri použití náterov: E1210 (epoxidová živica) a Mowilith DMC2 (PVA emulzia, Farbwerke Hoechst).

Hofenk de Graaff testoval Filmoplast P, ktorého výhodou je, že pri aplikácii nie je potrebné použiť rozpúšťadlá, ani teplo. Jeho nevýhodou zase zložitá aplikácia pri veľkoplošných nákrsoch a vysoká cena [6].

2. Experiment

Na experiment sa použil pauzovací papier (63,39 g/m²) a japonský papier (11,77 g/m² z 50. rokov, BB TYCOON, hair setting paper, Japan). Lamináčna fólia sa pripravila už zo spomínaného japonského papiera s 3 % vodným roztokom Klucelu G (Klucel G – Hydroxypropylcelulóza⁷) v laboratórnych podmienkach.

Na fóliu Melinex*401 sa pomocou štetca nanieslo vo vrstvách 0,1 cm³/100 cm² Klucelu G. Na povrch sa priložil japonský papier a nechal 24 hodín vysušiť. Po vysušení sa Klucelová lamináčna fólia odstráni z Melinex fólie, priloží na pauzovací papier a aktivuje sa etanolovým postrekom. Následne sa takto pripravený papier s fóliou krátko zalisuje.

Pripravené fólie a papiere s fóliou sa podrobili umelému starnutiu podľa STN ISO 5630 - 3, pri teplote 80 °C a 65 % relatívnej vlhkosti v klimatizačnej komore (Heraeus Vötsch HC 0020) 0, 3, 6 a 36 dní.

Cieľom práce bolo sledovať degradačné zmeny pauzovacieho papiera a laminovaného pauzovacieho papiera v procese starnutia meraním pevnostných vlastností, počtu dvojohybov, optických vlastností a pH vodného extraktu.



Obr. 3: Laminačná fólia – japonský papier s 3 % vodným roztokom Klucelu G.

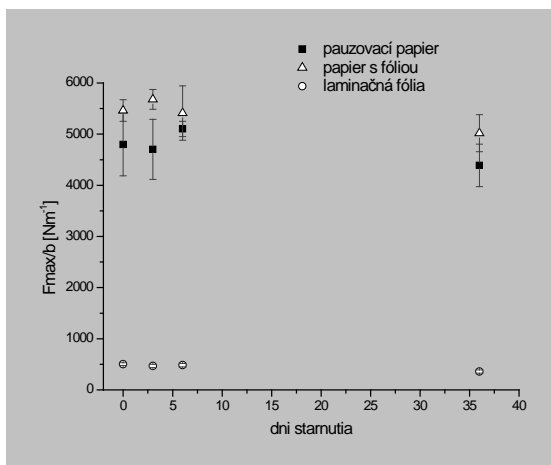


Obr. 4: Pomôcky na prípravu laminačnej fólie.

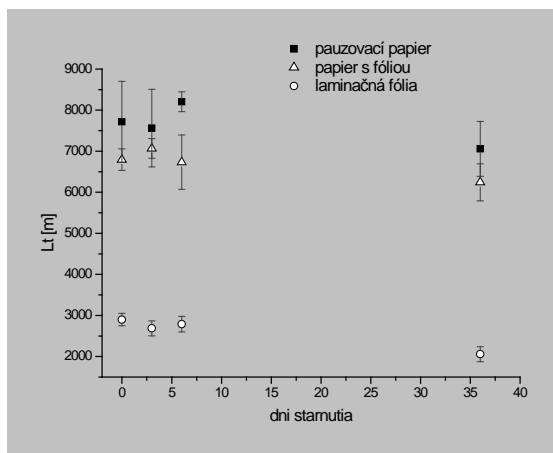
3. Výsledky a diskusia

Zmena pevnostných vlastností pauzovacieho papiera, laminačnej fólie a pauzovacieho papiera s fóliou v čase urýchleného starnutia (pri 80 °C a relatívnej vlhkosti 65 %) je znázornená na nižšie uvedených obrázkoch 5, 6, 7, 8 a 9. Merania sa robili na univerzálnej trhačke INSTRON 1122, podľa normy STN ISO 1924-1 (500340) (Papier a lepenka. Určenie ťahových vlastností) na FCHPT STU, Ústave prírodných a syntetických polymérov, oddelení dreva, celulózy a papiera. Tu boli merané aj ostatné mechanické vlastnosti.

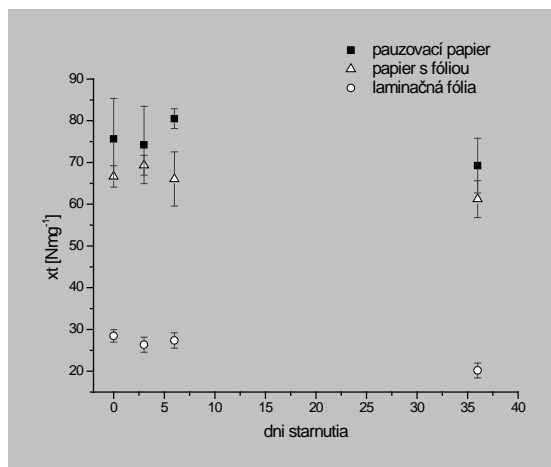
Z nameraných hodnôt vyplýva, že parametre pevnosti v ťahu: tržné zaťaženie (F_{max}/b) (Obr. 5), tržná dĺžka (L_t) (Obr. 6) i index pretrhnutia (x_t) (Obr. 7) pre testované papiere a fóliu sú pomerne málo ovplyvnené urýchleným starnutím. Pauzovací papier a laminovaný pauzovací papier si po 36 dňoch urýchleného starnutia uchovali vyše 90 % pôvodnej pevnosti, vzorky z laminačnej fólie len okolo 70 % pôvodnej pevnosti. Po 36 dňoch urýchleného starnutia má laminovaný pauzovací papier o 14,3 % vyššie hodnoty tržného zaťaženia než nelaminovaný pauzovací papier. Čo znamená, že i po starnutí došlo k určitému mechanickému spevneniu laminovaného pauzovacieho papiera (Obr. 5).



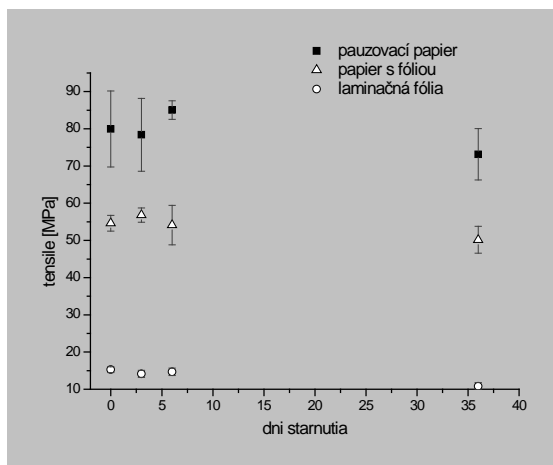
Obr. 5: Zmena hodnoty tržného zaťaženia na jednotku šírky meranej vzorky počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 %RV pre referenčný pauzovací papier, laminačnú fóliu a papier podlepený s fóliou. Hodnoty sú znázornené so smerodajnou odchýlkou.



Obr. 6: Zmena hodnoty tržnej dĺžky počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 %RV pre referenčný pauzovací papier, laminačnú fóliu a papier podlepený s fóliou. Hodnoty sú znázornené so smerodajnou odchýlkou.



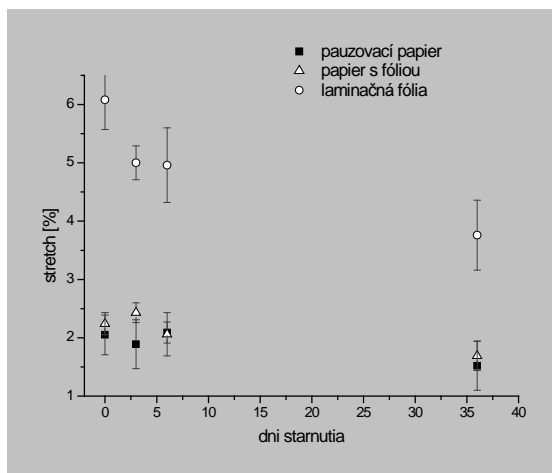
Obr. 7: Zmena hodnoty indexu pretrhnutia počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 %RV pre referenčný pauzovací papier, laminačnú fóliu a papier podlepený s fóliou. Hodnoty sú znázornené so smerodajnou odchýlkou.



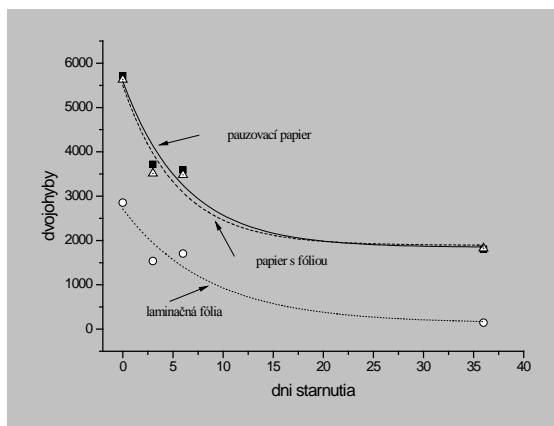
Obr. 8: Zmena hodnoty pevnosti v ťahu počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 %RV pre referenčný pauzovací papier, laminačnú fóliu a papier podlepený s fóliou. Hodnoty sú znázornené so smerodajnou odchýlkou.

Zmeny hodnôt pevnosti v ťahu počas urýchleného starnutia sú znázornené na obrázku 8. Táto hodnota je ovplyvnená faktormi ako pevnosť, dĺžka, smer a väzba vlákien. Pri hodnotách pevnosti v ťahu počas starnutia pauzovacieho papiera a starnutia laminovaného papiera nedochádza k výraznej zmene.

Hodnoty ťažnosti pri pretrhnutí (Obr. 9) pre vzorky pauzovacieho papiera a papiera s fóliou sú s miernym rozdielom na rovnakej úrovni. Namerané hodnoty predĺženia v momente pretrhnutia laminačnej fólie, naťahovanej pri podmienkach definovaných v metóde skúšania, majú vyššiu hodnotu i počas urýchleného starnutia, čo je spôsobené vlastnosťami prítomného Klucelu G, ktorý na povrchu japonského papiera vytvára elastický film.



Obr. 9: Zmena hodnoty ťažnosti pri pretrhnutí počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 %RV pre referenčný pauzovací papier, laminačnú fóliu a papier podlepený s fóliou. Hodnoty sú znázornené so smerodajnou odchýlkou.



Obr. 10: Zmena hodnôt počtu dvojohybov počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 %RV pre referenčný pauzovací papier, laminačnú fóliu a pauzovací papier spevnený s fóliou.

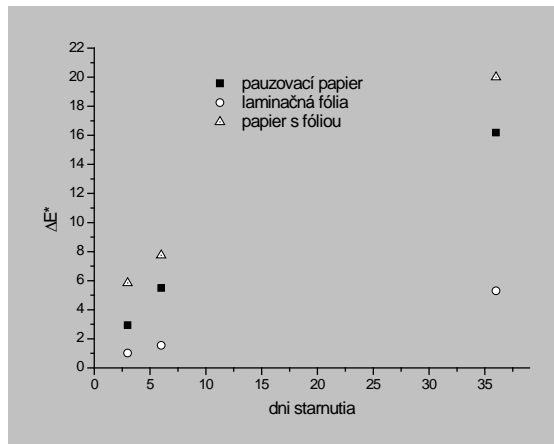
Grafická závislosť zmeny počtu dvojohybov jednotlivých vzoriek počas urýchleného starnutia je znázornená na obrázku číslo 10. Meranie počtu dvojohybov sa uskutočnilo na prístroji MIT, podľa normy STN ISO 5626:1999 (Papier. Určenie odolnosti proti prehýbaniu.).

Vzorky pauzovacieho papiera a papiera s fóliou vykazujú takmer rovnaké hodnoty pevnosti v ohýbaní. Stálosť odolnosti proti prehábaniu meraná ako rýchlosť poklesu odolnosti proti prehábaniu v závislosti od času starnutia pri teplote 80 °C, a relatívnej vlhkosti 65 %, to znamená stálosť nelaminovaného pauzovacieho papiera a papiera s fóliou, je takmer rovnaká. Spôsob laminovania s použitím fólie Klucel G nezvyšuje odolnosť proti prehábaniu ani stálosť odolnosti pauzovacieho papiera proti prehábaniu.

Tab. 1: Krajné hodnoty pH pred a po mokrom starnutí (0 – 36 dní) pre pauzovací papier, laminačnú fóliu a papier podlepený fóliou.

Vzorka	pH pred degr.	pH po degr.
Pauzovací papier	5.7	5.3
Laminačná fólia	5.4	5.2
Papier s fóliou	5.6	5.3

V tabuľke 1 sú uvedené namerané hodnoty pH podľa STN ISO 6588 (50 0381) pred a po starnutí. Meranie sa uskutočnilo na digitálnom pH metri 5310 Jenway. Hodnoty pauzovacieho papiera s fóliou sa pohybovali v rozmedzí od 5.7 pred starnutím po 5.3 po starnutí.



Obr. 11: Celková farebná diferencia počas urýchleného starnutia pri 80 °C, 65 % RV pre referenčný pauzovací papier, laminačnú fóliu a pauzovací papier spevnený s laminačnou fóliou.



Obr. 12: Pauzovací papier (a) a pauzovací papier podlepený s fóliou (b) počas starnutia 0, 3, 6 a 36 dní.

Urýchlené starnutie ovplyvnilo optické vlastnosti jednotlivých vzoriek (Optické vlastnosti sa merali s prístrojom: Spektrodensitometer, firmy TECHKON — SpectroDens.). Celková farebná diferenciacia počas starnutia je znázornená na obrázku číslo 11, kde hodnoty ΔE^* vzrastajú u všetkých testovaných vzoriek. Miera nárastu hodnôt pauzovacieho papiera a papiera spevneného laminačnou fóliou má podobný priebeh.

4. Záver

V experimente sa sledovala degradácia pauzovacieho papiera, pauzovacieho papiera podlepeného fóliou a samotnej laminačnej fólie, pomocou merania pevnostných vlastností, zmeny farby a pH vodného extraktu.

Parametre pevnosti v ťahu sú len mierne ovplyvnené urýchleným starnutím, výsledky ukázali, že papier s fóliou si zachoval vyše 90 % svojej pôvodnej pevnosti v ťahu.

Počas urýchleného starnutia sa hodnoty dvojohybov jednotlivých vzoriek prudko znižujú u pauzovacieho papiera a tiež papiera s fóliou. Spôsob laminovania s použitím fólie Klucel G nezvýšil odolnosť proti prehýbaniu ani stálosť odolnosti pauzovacieho papiera proti prehýbaniu.

Pôvodné hodnoty pH vodného výluhu papiera boli v kyslej oblasti. Po 36 dňoch urýchleného starnutia došlo len k miernemu poklesu pH. Aplikácia laminačnej fólie prakticky nemení hodnoty pH, ani stálosť pH pri tepelne indukovanom urýchlenom starnutí.

Celková farebná diferenciacia sa zvyšuje u všetkých vzoriek s predlžujúcim sa časom urýchleného starnutia. Farebné zmeny pred a po starnutí sú viditeľné aj voľným okom.

5. Literatúra

1. Lois Alcott Price, Line, Shade and Shadow: The Fabrication and Preservation of Architectural Drawings (Oak Knoll Press and the Winterthur Museum, 2010) 46-47.
2. Bachmann, Konstanze. 1983. The treatment of transparent paper: a review. The Book and Paper Group Annual, 2:3-13.
3. Page, Susan. 1997. Conservation of nineteenth-century tracing paper: a quick practical approach. The Book and Paper Group Annual 17:67-73.

4. Van der Reyden, Dianne, Christa Hofmann, and Mary Baker. 1993. Effects of aging and solvent treatments on some properties of contemporary tracing papers. *Journal of the American Institute for Conservation* 32(2):177-206.
5. Abraham A. Schechter, *Basic Book Repair Methods* (Westport, CT: Libraries Unlimited, 1999).
6. Hofenk de Graaff, Judith H. and Charlotte E. M. Wolff. "Eine Methode, um Transparentpapier zu kaschieren." *Maltechnik-Restauro* 3(1982):198-203.
7. Hercules BV, Klucel. 1981. *Hydroxypropylcellulose: Chemical and Physical Properties*, 1981.

Vplyv spojív na degradáciu kyseliny karmínovej

Dominika Vorčáková, Martin Vaculka, Zuzana Machatová, Viera Jančovičová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie ÚPM,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
dominika.vorcakova@gmail.com

Abstrakt: *Kyselina karmínová, ktorá je súčasťou farebného extraktu z červca nopálového, patrí medzi antrachinónové farbivá. Využívala a využíva sa v rôznych maliarskych technikách, spolu so spojivami, najčastejšie však s arabskou gumou. Príspevok informuje o štúdiu fotochemickej stability modelových systémov zložených z kyseliny karmínovej a arabskej gummy pomocou UV-Vis spektroskopie. Arabská guma má nepriaznivý vplyv na fotochemickú stabilitu kyseliny karmínovej v roztoku, nakoľko jej prítomnosť urýchlila priebeh degradácie farbiva. Metódou UV-Vis spektroskopie sa taktiež preštudoval aj vplyv hodnoty pH roztoku kyseliny karmínovej na tvar jej UV-Vis spektra. Hodnota pH výrazne ovplyvnila farbu roztoku.*

Kľúčové slová: *kyselina karmínová, arabská guma, degradácia, UV-Vis spektroskopia*

Abstract: *Carminic acid which is present in the color extract of cochineal (*Dactylopius coccus*) belongs to anthraquinone dyes. It was used and it is still being used in various painting techniques together with binders but most often with gum arabic. Contribution informs about studying the photochemical stability of model systems composed of carminic acid and gum arabic by UV-Vis spectroscopy. Gum arabic has an adverse effect on the photochemical stability of carminic acid in the solution as its presence accelerated the process of degradation of the dye. By UV-Vis spectroscopy was also studied the influence of the pH value of the carminic acid solution on the shape of UV-Vis spectra. The value of pH strongly affected the color of the solution.*

Key words: *carminic acid, gum arabic, degradation, UV-Vis spectroscopy*

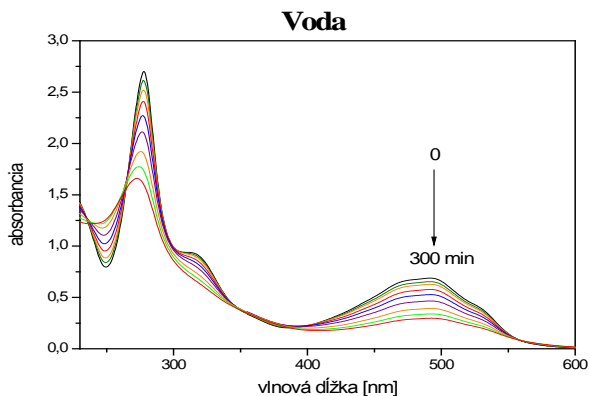
1. Úvod

Snaha človeka esteticky skrášľovať svoje okolie siaha hlboko do histórie ľudstva. Prvé zmienky v podobe jaskynných malieb, ktoré boli nájdené v jaskyni El Castillo v Španielsku, pochádzajú už z doby 40 tisíc rokov pred naším letopočtom. Farby mali teda pre človeka už od nepamäti svoj jedinečný a symbolický význam, ktorý pretrval až dodnes. Jedným z predmetov, kde sa prejavila túžba vniesť radosť z farby, je aj fotografia. Na kolorovanie čiernobielych fotografií sa využívali aj využívajú rôzne prírodné organické farbivá, medzi ktoré radíme aj kyselinu karmínovú.

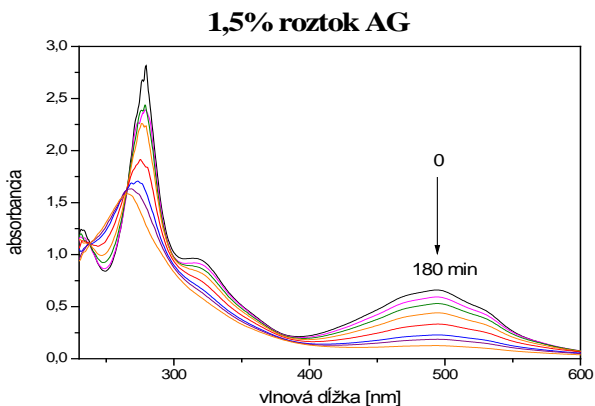
Kyselina karmínová, ktorá z hľadiska chemického zloženia patrí medzi antrachinónové farbivá, je súčasťou farebného extraktu z červca nopálového, žijúceho na niektorých druhoch kaktusov. Samička tohto hmyzu sa usmrť horúcou vodou alebo parou a usuší sa. Po homogenizácii sa farbivo extrahuje z tela hmyzu v roztoku uhličitanu vápenatého alebo amoniaku (tzv. amoniakálna košenila). Farbivo sa môže použiť bez ďalšej úpravy na farbenie morených textílií alebo precipitovať za vzniku komplexu – lakového pigmentu. Najčastejšie používanými substrátmi pre zrážanie boli síran hlinito-draselný, soli cínu alebo želatína [1, 2]. Najstaršia zmienka o používaní kyseliny karmínovej v Európe pochádza z roku 1518. V prírodnej podobe sa vyrába dodnes, zatiaľ čo jej syntetická výroba je veľmi náročná [3]. Pri jej aplikovaní v maliarskych technikách, ale aj v rôznych priemyselných odvetviach, je dôležité poznať jej vlastnosti. Jednou z dôležitých je aj svetlostálosť. Blednutie lakov kyseliny karmínovej vo farebnej vrstve môže nezvratne zmeniť kolorit maľby. Známym prípadom je portrét kontesy Anny z Albermarle (1760), ktorého autorom je Joshua Reynolds [4]. Štúdium degradácie kyseliny karmínovej tak môže napomôcť zadefinovať podmienky bezpečného uchovávaní a vystavovania artefaktov s košenilovými lakmi.

2. Degradácia roztokov kyseliny karmínovej

Kyselina karmínová ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), rozpustená vo vode s daným obsahom arabskej gummy (AG, 0-1,5 hm.%), bola exponovaná strednotlakovou ortuťovou výbojkou. Doba expozície bola 300 minút pre roztok kyseliny karmínovej vo vode bez arabskej gummy a vo vode s 0,5 hm.% arabskej gummy a 180 minút pre vodný roztok kyseliny karmínovej s 1,0 hm.% a 1,5 hm.% arabskej gummy. V čase prerušenia expozície boli merané UV-Vis spektrá, na ktorých bol sledovaný pokles absorpcie v oblasti absorpčného maxima (493 nm). S rastúcou dobou expozície bolo možné sledovať odfarbovanie vzorky v dôsledku fotochemickej degradácie kyseliny karmínovej. Príklady nameraných UV-Vis spektrí niektorých vzoriek sú zobrazené na Obr. 1 a Obr. 2.



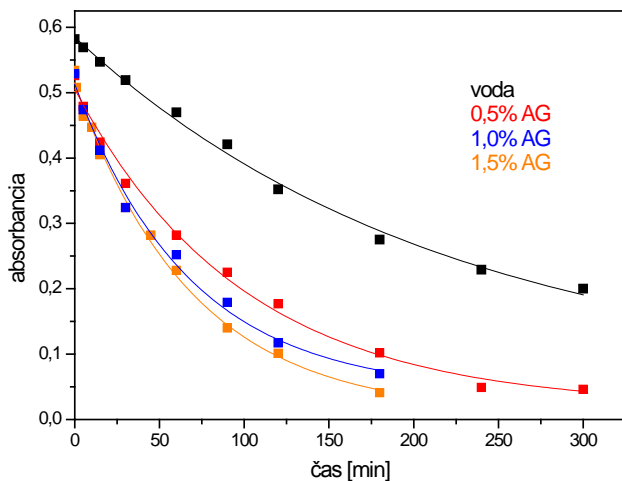
Obr. 1: Zmeny v UV-Vis spektrách kyseliny karmínovej vo vode bez AG v dôsledku jej expozície strednotlakovou ortuťovou výbojkou.



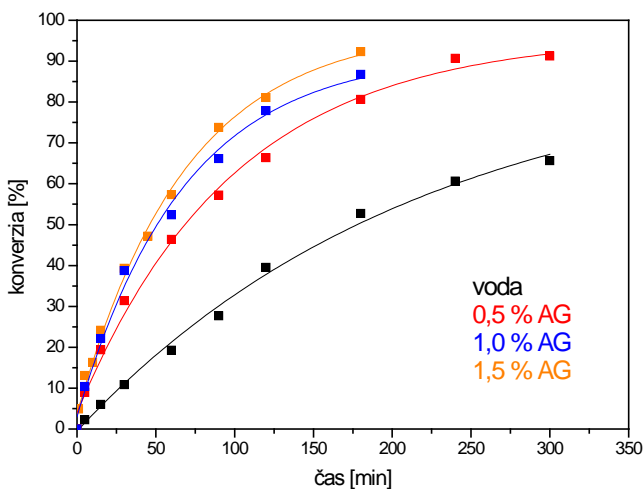
Obr. 2: Zmeny v UV-Vis spektrách kyseliny karmínovej v 1,5% roztoku AG v dôsledku jej expozície strednotlakovou ortuťovou výbojkou.

Pre názornejšie porovnanie priebehu degradácie v jednotlivých vzorkách bola spracovaná závislosť absorbancie od času (Obr. 3). Následne boli pomocou rovnice (1) prepočítané hodnoty absorbancie v jednotlivých časoch $A(t)$ na konverziu $X(t)$. Veličina $A(0)$ predstavuje hodnotu absorbancie vzorky pred expozíciou (v čase $t = 0$).

$$X(t) = 1 - A(t)/A(0) \quad (1)$$



Obr. 3: Závislosť absorbanie jednotlivých vzoriek od doby expozície.



Obr. 4: Závislosť konverzie jednotlivých vzoriek od doby expozície.

Ako je zrejmé z Obr. 3 a Obr. 4, prítomnosť arabskej gumeny vo vodnom roztoku kyseliny karmínovej urýchlila priebeh jej degradácie, pričom rýchlosť degradácie rástla so zvyšujúcim sa obsahom arabskej gumeny. Prítomnosť arabskej gumeny má teda negatívny vplyv na fotochemickú stabilitu kyseliny karmínovej (Tab. 1).

Tab. 1: Porovnanie priebehu degradácie v roztokoch kyseliny karmínovej s rôznym obsahom AG.

Obsah AG [%]	λ_{\max} [nm]	A_0 [-]	$A_{60\text{min}}$ [-]	$X_{60\text{min}}$ [%]	$t_{10\%}$ [min]	$t_{50\%}$ [min]
0,0	492	0,582	0,470	19,2	27	170,5
0,5	493	0,526	0,282	46,4	6,2	70,7
1,0	493	0,529	0,252	52,4	4,9	54,8
1,5	493	0,534	0,228	57,3	3,5	49,0

λ_{\max} – vlnová dĺžka s maximom absorbcie

A_0 – absorbcia v čase 0 min

A_{60} – absorbcia po čase 60 min

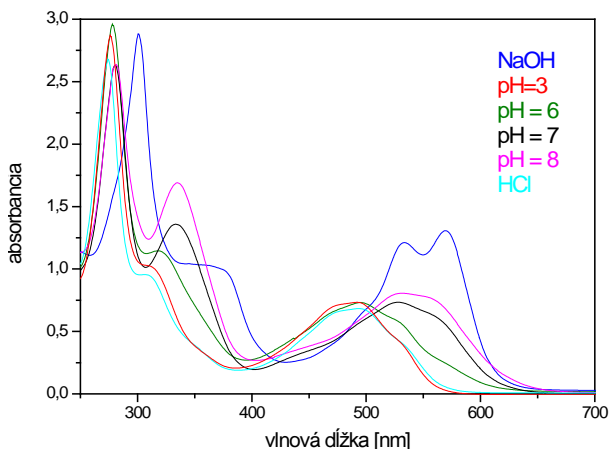
X_{60} – pokles absorbcie po čase 60 min (konverzia)

$t_{10\%}$ – čas, v ktorom poklesla absorbcia o 10 %

$t_{50\%}$ – čas, v ktorom poklesla absorbcia o 50 %

3. Deprotonizácia kyseliny karmínovej

Pomocou UV-Vis spektroskopie boli odmerané spektrá roztokov kyseliny karmínovej pri rôznom pH (Obr. 5). Farba roztoku kyseliny karmínovej aj tvar UV-Vis spektra významne závisia od pH roztoku (Obr.6). Požadované pH bolo zabezpečené tlmivými roztokmi. Na základe UV-Vis spektier sme stanovili konštanty pKa kyseliny karmínovej.

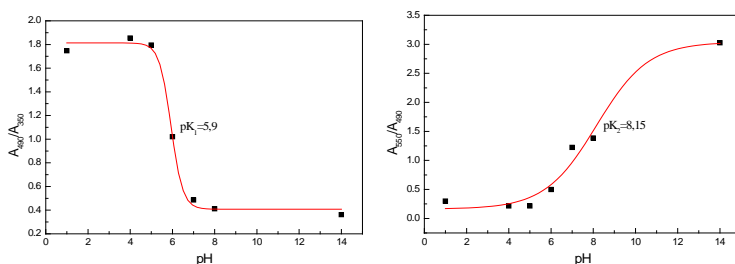


Obr. 5: UV-Vis spektrá kyseliny karmínovej v NaOH, HCl a príslušných tlmivých roztokoch.



Obr. 6: Roztok kyseliny karmínovej s pH = 3 (naľavo) a pH = 8 (napravo).

Stanovenie konštanty pKa kyseliny karmínovej nie je jednoduché, nakoľko sa jedná o zložitú molekulu, ktorá obsahuje okrem $-\text{COOH}$ skupiny aj $-\text{OH}$ skupiny a tie tiež môžu podliehať deprotonizácii. Preto ani v UV-Vis spektrách nemôžeme identifikovať jeden izosbestický bod, ale viac priesečníkov, a teda systém je charakterizovaný viacerými konštantami. V práci [5] je popísaná metóda stanovenia disociačnej konštanty na základe pomeru absorpcie pri dvoch vlnových dĺžkach v roztokoch s rôznym pH. Po vynesení tohto pomeru voči pH sa získa krivka a hodnota pK sa stanoví z inflexného bodu. Z pomerov absorbancií pri rôznych vlnových dĺžkach je možné vypočítať pre jednu zlúčeninu aj viac hodnôt. Pomocou pomeru absorbancií pri 490 a 350 nm (A_{490}/A_{350}) a pri 550 a 490 nm (A_{550}/A_{490}) boli vypočítané hodnoty $\text{pK}_1 = 5,9$ a $\text{pK}_2 = 8,15$. Na základe hodnôt uvedených v práci Favara [6] predpokladáme, že pK_1 prislúcha $-\text{OH}$ skupine, ktorá je na C6 (táto je najviac vzdialená od $-\text{COOH}$ skupiny), zatiaľ čo pK_2 $-\text{OH}$ skupine na C3 alebo C8 (obr. 7).



Obr. 7: Stanovenie pK_1 (napravo) a pK_2 (naľavo) z UV-Vis spektrier kyseliny karmínovej.

4. Záver

Metódou UV-Vis spektroskopie sme preštudovali vplyv arabskej gummy na jej spektrálne vlastnosti a fotochemickú stabilitu. Dokázali sme, že poloha absorpčného maxima nie je závislá od obsahu arabskej gummy, nakoľko absorpčné maximum vo viditeľnej oblasti sa nachádza pri vlnovej dĺžke 492-494 nm v jej vodnom roztoku, aj v roztokoch s rôznym obsahom arabskej gummy. Maximum v UV oblasti sa nachádza pri vlnovej dĺžke 278 nm.

Preštudovaním vplyvu arabskej gummy na degradáciu roztoku kyseliny karmínovej bol zistený nepriaznivý dopad jej prítomnosti na fotochemickú stabilitu tohto farbiva, nakoľko prídavok arabskej gummy urýchlil jeho degradáciu približne trojnásobne.

Priebeh degradácie kyseliny karmínovej je komplikovaný a na jeho detailnejší popis by bolo potrebné využiť ďalšie metódy. Fotochemická degradácia kyseliny karmínovej prebiehala v prítomnosti vzdušného kyslíka, preto možno predpokladať, že v daných podmienkach počas excitácie farbiva vznikajú aj reaktívne formy kyslíka, ktoré môžu spôsobovať fotooxidačné poškodenie molekuly farbiva paralelne prebiehajúcimi reakciami. Rozpusťnosť molekule kyslíka, ako aj stabilita individuálnych reaktívnych foriem kyslíka, sú výrazne závislé na zložení systému.

Rýchlosť a priebeh degradácie kyseliny karmínovej môže byť teda ovplyvnený aj ostatnými zložkami kompozície, ako je arabská guma. Táto okrem toho pri expozícii strednotlakovou ortuťovou výbojkou tiež degraduje a jej degradačné produkty taktiež môžu ovplyvniť priebeh degradácie kyseliny karmínovej.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená z grantu VEGA 1/0888/15 Stabilita a degradácia farebných vrstiev objektov kultúrneho dedičstva.

5. Literatúra

1. Slánský, B. 2003. Technika malby I. 2. vydanie. Praha: Paseka, 2003. 416 s. ISBN 80-7185-624-X.
2. Burnstock, A. 1988. The Fading of the Virgin's Robe in Lorenzo Monaco's „Coronation of the Virgin“. In National Gallery technical Bulletin 12, 1988, s. 58 – 65. ISSN 0140-7430.
3. Šimůnková, E., Bayerová, T. 1999. Pigmenty. 1 vyd. 127 strán. Praha: STOP, 1999. ISBN 80-902668-1-9.
4. Saunders, D., Kirby, J. 1994. Light-induced Colour Changes in Red and Yellow Lake Pigments. National Gallery Technical Bulletin Volume 15, 1994, s. 79 – 97. ISSN 0140-7430.
5. Reijenga, J., Van Hoof, A., Van Loon, A., Teunissen, B. 2013. Development of Methods for the Determination of pKa Values. Analytical Chemistry Insights. 2013, 8, s. 53 – 71.
6. Favaro, G., Miliari, C., Romani, A., Vagnini, M. 2002. Role of protolytic interactions in photo-aging processes of carminic acid and carminic lake in solutions and painted layers. Journal of the Chemical Society. 2002, 2, s. 192 – 197.

Štúdium svetelnej a tepelnej stability arabskej gummy pomocou UV-Vis spektroskopie, viskozimetrie a FTIR

Martin Vaculka, Dominika Vorčáková, Zuzana Machatová,
Viera Jančovičová

Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Ústav prírodných a syntetických polymérov FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, martinvaculka@gmail.com

Abstrakt: *Arabská guma je zmes heteropolysacharidov, ktorá je veľmi často využívaná ako emulgátor a spojivo vo farbách pre rôzne umelecké techniky. Jej stabilita závisí od rôznych vonkajších fyzikálnych faktorov, ako sú napríklad teplo a svetlo. V snahe zistiť, ako vonkajšie faktory ovplyvňujú reologické a spektrálne vlastnosti tejto rastlinnej gummy, používame meracie metódy ako sú viskozimetria, FTIR či UV-Vis spektroskopia. Na degradáciu arabskej gummy má výrazný vplyv vysoký podiel UV žiarenia, pričom dochádza k jej štrukturálnym zmenám, spojeným nielen so vznikom oxidačných produktov, ale aj k sieťovaniu, ktoré sa prejavilo prudkým nárastom viskozity roztokov.*

Kľúčové slová: *arabská guma, degradácia, FTIR spektroskopia, UV-Vis spektroskopia, viskozimetria*

Abstract: *Gum arabic is a mixture of heteropolysaccharides, which is frequently used as a colour emulsifier and a binder in various art techniques. Its stability depends of multiple physical factors such as heat and light. In order to establish the impact of the external physical factors on rheological and spectral properties of this natural gum, we use measuring techniques such as viscometry, FTIR or UV-Vis spectroscopy. The UV light has a significant impact on degradation of gum arabic, while some structural changes, relative to formation of the oxidation products and crosslinking, are taking place. This results in an increase of viscosity of the solutions.*

Key words: *gum arabic, degradation, FTIR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, viscometry*

1. Úvod

Rastlinné gummy patria medzi najčastejšie používané súčasti emulzných spojív v histórii technológie maľby. Popri gumách z ovocných stromov sa aj na našom území používala arabská guma, už v technologickej príručke Valentina Boltza (r. 1526) *Illuminierbuch* bola zaradená medzi najdôležitejšie

spojivá iluminácii. Plní však aj funkciu emulgátora a stabilizátora v temperových farbách a našla využitie aj ako adhezívum. Hoci sa v niektorých častiach Európy využíva už od 3. stor. n. l. [1], používa sa aj dnes ako súčasť akvarelových, gvašových a niektorých temperových farieb. Naša uplatnenie aj vo viacerých grafických a fotomechanických technikách, napr. litografii a gumotlačí. Pre svoje výborné emulgačné vlastnosti sa využíva aj v potravinárskej technológii.

Pre celkovú stabilitu farby sú vlastnosti spojiva kľúčové, preto má výskum vlastností spojiva v priebehu starnutia pre štúdium stability farebných vrstiev veľký význam. Práca sa zaoberá spektroskopickou a viskozimetrickou charakterizáciou arabskej gummy a štúdiom jej svetelnej a tepelnej degradácie.

2. Arabská guma

Vo všeobecnosti môžeme po chemickej stránke arabské gummy (ďalej ozn. ako AG) charakterizovať ako komplexné heteropolysacharidy, ktoré sú zložené z 1,3,- β -D-galaktopyranosylových zvyškov substituovaných na O-2, O-4 a O-6 a 1,6,- β -D-galaktopyranosylových bočných reťazcoch. Tieto nesú α -arabinosylové, β -glukoronylové a iné zvyšky. Terminálnymi jednotkami sú hlavne β -D-galaktopyranosylové a 4-O-metyl- β -D-galaktopyranosylové zvyšky. Až 59,5 % cukrov obsahuje tieto zvyšky ako koncové jednotky [2]. Prírodná arabská guma obsahuje okrem polysacharidov aj iné látky, napr. vápenaté, horečnaté a draselné soli kyseliny arabovej ($C_5H_8O_4$)_n [3]. Malú časť jej integrálnej štruktúry tvorí aj proteín – použitím hydrofóbnej chromatografie môže byť AG rozdelená na tri frakcie: komplex arabinogalaktán-proteín (AGP) s vysokou molekulovou hmotnosťou, glykoproteín (GP) a arabinogalaktán (AG) [4], [5]. Treba však brať do úvahy fakt, že existuje niekoľko stoviek druhov arabskej gummy, preto jej štruktúra nie je presne definovaná. Zmeny pozorujeme pri štruktúre sacharidov, obsahu dusíka či molekulovej hmotnosti. Aj obsah aminokyselín zastúpených v jej štruktúre je rozdielny, v závislosti od konkrétneho druhu. Prekvapivo je ale u všetkých druhov v najväčšom počte zastúpený hydroxyprolín, serín a prolín, a to takmer v rovnakom pomere [6].

3. Metodika práce a inštrumentácia

3.1. Príprava vzoriek

3.1.1. Príprava roztokov arabskej gummy

Roztoky (5%^{hm.} alebo 10%^{hm.}) sme pripravili rozpustením potrebného množstva AG (0,5 g alebo 1,0 g) v deionizovanej vode (hmotnosť výsledného roztoku bola 10 g), pričom boli miešané po dobu 10 minút na magnetickom miešadle. Na charakterizáciu vzoriek pomocou viskozimetrie sme tento roztok postupne riedili na požadované koncentrácie.

3.1.2. Príprava filmov arabskej gummy

Na testovanie svetelnej a tepelnej stability sme pripravili filmy naliatím 3 ml 10% roztoku AG do sklenených Petriho misiek s priemerom 5 cm a nechali ich vysušiť pri laboratórnej teplote. Po odparení vody sme v priebehu 24 hodín získali transparentné krehké fólie určené na ďalšie merania.

3.1.3. Príprava filmu arabskej gummy na hliníkovej platničke

Pripravili sme si 1,5%^{hm.} vodný roztok AG, ktorý sme naniesli na hliníkovú platničku. Vzorku sme nechali vysušiť pri laboratórnej teplote po dobu 5 dní.

3.2. Techniky urýchleného starnutia a degradácie

3.2.1. Suché tepelné starnutie v multifunkčnej sušiarňi

Tenké, priehľadné filmy, ktoré vznikli z 10% vodného roztoku AG, sme podrobili urýchlenému starnutiu v multifunkčnej sušiarňi ATP Line series s regulátorom (Binder) pri teplote 100°C. Vzorky sme nechali zostarnuť po dobu 1 dňa, 3 dní a 7 dní.

3.2.2. Svetelné starnutie v komore Q-SUN

Rovnako pripravené filmy sme vložili do svetelnej komory Q-SUN Xe-1-S. Intenzitu žiarenia sme nastavili na 1,68 W.m⁻², teplota čierneho telesa bola 63°C. Starnutie prebiehalo podľa normy STN ISO 4892-2:2013. Použili sme zdroj simulujúci denné svetlo. Vzorky sme nechali exponovať po dobu 1 dňa, 3 dní a 7 dní.

3.2.3. Svetelné starnutie pod UV lampou

Petriho misky s priehľadnými filmami sme vložili pod strednotlakovú ortuťovú výbojku bez luminofóru a bez fokusácie a vo vzdialenosti 18 cm od zdroja nechali ožarovať po dobu rôznych časových intervalov (1 hod; 1,5 hod; 2 hod a 3 hod). Rovnako sme ožarovali vzorku nanesenú na hliníkovej platničke. Pomer intenzity ožiarenia UV-A:UV-B:UV-C bol 78:125:111 W. m⁻².

3.2.4. Degradácia arabskej gummy v roztoku na optickej lavici

Na strednotlakovej ortuťovej výbojke sme vo vzdialenosti 20 cm od zdroja žiarenia exponovali 2 ml 0,5% roztoku AG v kremennej kvete. Výbojka bola sfokusovaná, bez luminofóru a využívajúca kremennú optiku. Vzorku sme nechali v tmavej komore exponovať po dobu vopred určených časov (5 min; 15 min; 30 min; 1 hod; 1,5 hod; 2 hod; 3 hod; 4 hod a 14 hod). Intenzita UV žiarenia v pomere UV-A:UV-B:UV-C bola 31:40:22 W.m⁻². (Pozn.: Spektrum oboch výbojok je rovnaké, rôzne intenzity žiarenia sú spôsobené rozdielnou vzdialenosťou vzorky od zdroja žiarenia. Rôzny pomer v intenzite ožiarenia je spôsobený absorpciou časti žiarenia kremennou šošovkou na optickej lavici.)

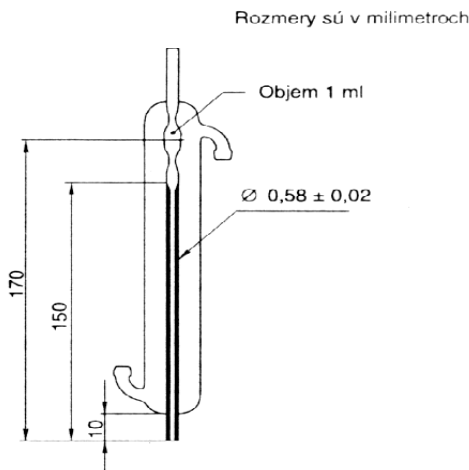
3.3. Použité experimentálne metódy

Na meranie FTIR spektier vzoriek AG po degradácii v rozsahu od 4000 do 600 cm^{-1} sme použili prístroj EXCALIBUR Series DIGILAB, FTS 300 MX s nástavcom pre KBr tabletky. Ako referenčná vzorka (pozadie) bola použitá čistá KBr tabletky bez obsahu AG. Pri každom meraní bol počet skenov 30 a citlivosť 1,5.

Vzorky arabskej gummy vo forme filmu na hliníkovej podložke sme merali bez ďalšej úpravy metódou jednoduchého odrazu (rozsah merania 4000 – 600 cm^{-1} , počet skenov 30, citlivosť 16).

Na merania UV-Vis spektier sme použili 2 ml 0,5% roztoku AG vo vode. Merania sme robili na prístroji CECIL CE 3055.

V prípade viskozimetrie sme používali vzorky AG rozpustené v deionizovanej vode. Na meranie sme použili prietokový viskozimeter (Obr. 1).



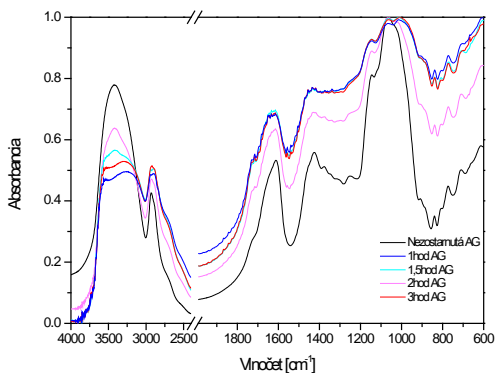
Obr. 1: Parametre prietokového viskozimetra.

4. Výsledky a diskusia

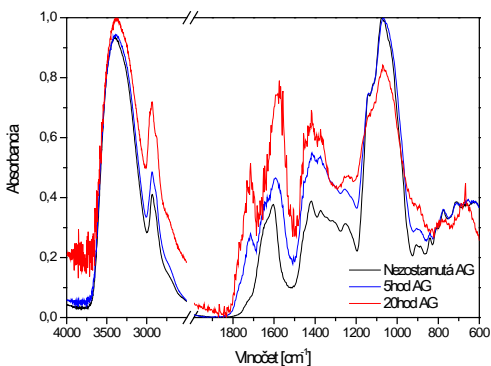
Na charakterizáciu vzoriek a štúdium ich degradácie sme využili FTIR spektroskopiu, UV Vis spektroskopiu a viskozimetriu.

Pomocou **FTIR spektroskopie** vzoriek arabskej gummy sme identifikovali pásy v oblasti 1000-1200 cm^{-1} , ktoré sú typické pre polysacharidy. Najvýraznejšie zmeny v spektrách v dôsledku degradácie AG nastali pri expozícii UV lampou bez luminofóru (Obr. 2 a Obr. 3). Zaznamenali sme rozdiely spektrálnych pásov v oblasti 3600 – 3200 cm^{-1} , čo naznačuje zmeny v oblasti OH skupín, ďalej rozšírenie pásu smerom k 1640 cm^{-1} indikujúce vznik dvojítych väzieb a v prípade UV lampy aj zmeny v oblasti 1720 cm^{-1} v dôsledku tvorby karbonylov [7].

Na Obr. 3 môžeme vidieť, že v prípade vzorky, nanesej na hliníkovej platničke, viedla dlhodobá expozícia UV žiarením k vzniku výrazného pásu karboxylových kyselín pri 1716 cm^{-1} , ako aj pásu iných karboxylových zlúčenín, napr. esterov pri 1766 cm^{-1} a pri 1230 cm^{-1} . Nové pásy prislúchajúce karboxydom na Obr. 3 sú výraznejšie, ako pri predchádzajúcich vzorkách meraných vo forme KBr tabletiiek (Obr. 2), nakoľko pri meraní odrazových spektier priamo z povrchu vzorky na platničke (Obr. 3) sme merali len povrch zostarutých vzoriek, zatiaľ čo pri meraní spektier vo forme KBr tabletiiek sme na prípravu tabletiiek použili AG z celého objemu, a teda aj spodné vrstvy, ktoré pravdepodobne vplyvom UV žiarenia degradovali menej alebo nedegradovali vôbec. Toto dobre korešponduje aj s vizuálnym pozorovaním zostarutej arabskej gummy, konkrétne s faktom, že jej povrch po expozícii významne zhnedol. Na základe porovnania spektier môžeme povedať, že degradácia AG vplyvom UV žiarenia prebieha hlavne v povrchovej vrstve.



Obr. 2: FTIR spektrá fólií pripravených z AG zostarutých pomocou UV lampy, merané vo forme KBr tabletiiek.

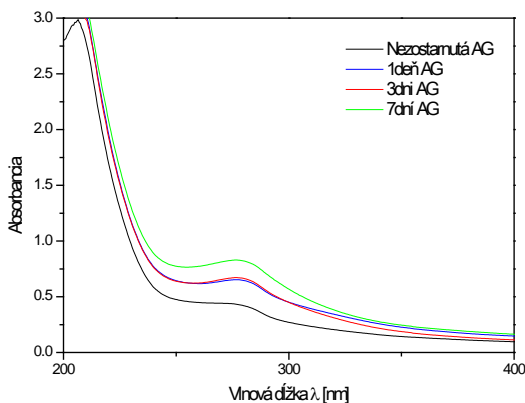


Obr. 3: FTIR spektrá AG zostarutej na hliníkovej platničke pomocou UV lampy, merané technikou jednoduchého odrazu.

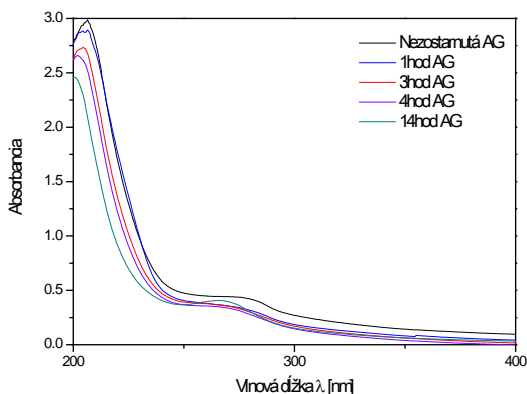
Pomocou **UV-Vis spektroskopie** sme preštudovali UV-Vis spektrá fólií pripravených z AG, ktoré sme nechali zostarnúť rôznymi typmi starnutia. Vzorky sme po starnutí rozpustili v deionizovanej vode a odmerali sme spektrá (Obr. 4 a Obr. 5). Absorpčné maximá AG sa nachádzajú v oblasti okolo 205 a 270 - 290 nm.

Pri všetkých typoch urýchleného starnutia pozorujeme nárast absorpcie v oblasti 265 – 275 nm. Tento nárast je spôsobený degradačnými produktami, vznikajúcimi počas starnutia, ktoré boli pozorované aj v FTIR spektrách. Keďže FTIR spektrá naznačujú, že tieto degradačné produkty môžu obsahovať dvojité väzby a karbonylové skupiny, je nárast absorpcie v tejto oblasti opodstatnený. Významnejší nárast absorpcie bol pozorovaný v prípade tepelného starnutia (Obr. 4), čo možno pripísať pravdepodobne faktu, že tepelná degradácia prebiehala v celom objeme vzoriek, pričom svetelná len na ich povrchu. Zmeny v UV Vis spektrách pozorované na vzorkách zostarnutých svetelne boli menšie, aj tu sa však prejavil významnejší vplyv UV žiarenia oproti viditeľnému, výsledky dobre korelujú s výsledkami FTIR spektroskopie.

Pre porovnanie sme exponovali aj 0,5% roztok arabskej gummy strednotlakovou ortuťovou výbojkou na optickej lavici (Obr. 5). Počas 14-hodinovej expozície dochádza k vzniku nového absorpčného pásu pri 270 nm.



Obr. 4: UV-Vis spektrá AG zostarnutej termicky pomocou multifunkčnej sušiarne.



Obr. 5: UV-Vis spektrá AG zdegradovanej na optickej lavici v roztoku.

Na štúdium reologických vlastností AG sme využili **viskozimetriu**. Zostarnuté vzorky sme rozpustili v deionizovanej vode tak, aby nám vznikol 5% roztok a prietokovým viskozimetrom popísaným v časti 3 sme namerali ich prietokové časy.

Najdeštruktívnejšou metódou bolo starnutie UV lampou, nakoľko časy prietoku sa so zvyšujúcou sa dobou expozície výrazne predlžovali, 3 hodiny exponovaná vzorka pretekala viskozimetrom viac ako 15 minút. Zaujímavosťou je, že jedine takto zostarnutá AG začala po styku s vodou viditeľne napučiať, zbledla a veľmi zle sa rozpúšťala. Vznikol preto vysokoviskózný roztok, ktorý nebolo možné úplne zhomogenizovať ani po 1 hodine od jeho prípravy. Tuhé čiastočky mohli upchávať meracie zariadenie, čo mohlo spôsobiť aj vysoké prietokové časy. Tento roztok mal silný zápach. Namerané údaje sú zaznamenané v Tab. 1.

Tab. 1: Reologické vlastnosti AG zostarnutej pomocou UV lampy.

Vzorka	τ_1 [s]	τ_2 [s]	τ_3 [s]	$\bar{\tau}$ [s]
nezostarnutá AG	84,5	86,4	87,0	86,0 ± 1,3
15 min AG	83,3	85,0	84,7	84,3 ± 0,9
30 min AG	98,0	99,2	97,1	98,1 ± 1,1
1 hod AG	180,2	173,4	165,4	173,0 ± 7,4
1,5 hod AG	193,8	193,7	201,0	196,2 ± 4,2
3 hod AG	922,2	-	-	922,2

Pri ostatných typoch starnutia sme sa s podobnými zmenami nestretli. Z nameraných údajov usudzujeme, že v dôsledku svetelného aj tepelného starnutia dochádza k zmenám v štruktúre AG, ktoré sú najmä v prípade expozície lampou s vysokým podielom UV žiarenia spojené so sieťovaním, pravdepodobne v dôsledku reakcie radikálových medziproduktov vznikajúcich v priebehu

degradácie. Pri starnutí v komore Q-sun s nižším podielom UV žiarenia sieťovanie neprebíha alebo prebieha len minimálne. Aj v prípade tepelného starnutia (7 dní pri 100 °C) bol pozorovaný oveľa nižší nárast viskozity ako pri starnutí UV lampou.

5. Záver

Práca bola zameraná na štúdium svetelnej a tepelnej stability arabskej gummy, ktorá tvorí významnú zložku viacerých typov farieb používaných v rôznych maliarskych technikách. Na štúdium sme využili viskozimetriu, FTIR a UV-Vis spektroskopiu.

Prípravou tenkých a krehkých filmov z 10% roztoku AG sme získali vzorky, ktoré boli podrobené tepelnému a dvom typom svetelného starnutia.

Zistili sme, že degradáciu AG spôsobuje najmä UV žiarenie. Nárast absorpcie v UV-Vis spektrách pri 270 nm naznačuje, že degradačné produkty obsahujú dvojité väzby a karbonylové skupiny, čo bolo potvrdené aj meraniami FTIR spektier (rozšírenie pásu k 1640 cm^{-1} , zmeny v oblasti 1720 cm^{-1} alebo zmeny spektrálnych pásov v oblasti 3600 – 3200 cm^{-1} naznačujúce zmeny v oblasti OH skupín). Degradačné produkty vznikajú najmä na povrchu vzoriek.

Z výsledkov usudzujeme, že v dôsledku svetelného aj tepelného starnutia dochádza k zmenám v štruktúre AG, ktoré sú spojené so sieťovaním. Najviac deštruktívne zmeny boli pozorované najmä v prípade expozície lampou s vysokým podielom UV žiarenia. Viskozimetrické merania nám tieto tvrdenia iba potvrdili.

Podakovanie

Táto práca bola podporená z grantu VEGA 1/0888/15 Stabilita a degradácia farebných vrstiev objektov kultúrneho dedičstva.

6. Literatúra

1. Bonaduce, I., Brecoluki, H., Colombini, M. P., Lluveras, A., Restivo, V., Ribechini, E. 2007. Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted Works of art. *Journal of Chromatography A*, 1175 (2007) 275 – 282.
2. Shao-Pong, N. et al. 2013. A further amendment to the classical core structure of gum arabic (*Acacia Senegal*). *Food Hydrocolloids*, 2013, 31, p. 42 – 48.
3. Slánský, B. 2003. Malířský a konzervační materiál. *Technika malby*, 2003, 1. Praha: Nakladatelství Paseka, 2003. 299 s. ISBN 80-7185-610-X.
4. Randall, R. C., Phillips, G. O., Williams, P. A. 1988. The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 1988, 2, p. 131 – 140.
5. R Randall, R. C., Phillips, G. O., Williams, P. A. 1989. Fractionation and characterization of gum from *Acacia-senegal*. *Food Hydrocolloids*, 1989, 3, p. 65 – 75.
6. Osman, M. E., et al. 1993. *Agric. Food Chem.*, 1993, 41, 71.27.
7. Milata, V. a kol. 2008. Aplikovaná molekulová spektroskopie. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2008. 602 s. ISBN 978-80-227-2960-4.

Vliv vybraných složek esenciálních olejů na mechanické a optické vlastnosti lignocelulózových materiálů

Ondřej Mikala, Miloslav Milichovský, Jan Gojný, Matěj Hájek

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru, Studentská 95, 532 10 Pardubice, ondrej.mikala@gmail.com

Abstrakt: Tato práce byla zaměřena na možnost použití par vybraných esenciálních olejů, nebo jejich složek, k ochraně lignocelulózových materiálů před biologickým napadením. Byl zkoumán vliv nasycených par esenciálních olejů na mechanické a optické vlastnosti lignocelulózových materiálů. Pro testování byly vybrány složky esenciálních olejů s nejvyšší baktericidní účinností a do nasycených par těchto složek byly umístěny lignocelulózové materiály na předem stanovenou dobu. Následně byly měřeny mechanické vlastnosti (index přetržení) a optické vlastnosti (barvová odchylka ΔE).

Klíčová slova: esenciální oleje, lignocelulózové materiály, tržný index

Abstract: This work is focused on the possibility of using vapours of the selected essential oils or their components to protecting archival materials against biological attacks. There was researched the influence of saturated vapours of essential oils on mechanical and optical properties of lignocellulose materials. For testing were chosen ingredients of essential oils, that showed the highest bactericidal activity. Saturated vapours of these components act on selected cellulose and lignocellulose materials for a predetermined time. From the mechanical properties was measured tensile strength. Optical properties are represented by the colour difference ΔE .

Key words: essential oils, lignocellulose materials, tensile index

1. Úvod

Antimikrobiální účinky některých bylin či koření jsou známy už od starověku. Esenciální oleje jsou přírodní látky extrahované z rostlin. Jedná se o složité směsi látek, tvořené nejčastěji terpeny a terpenoidními deriváty, uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, ketony a karboxylovými kyselinami. Antimikrobiální účinek některých esenciálních olejů je využíván i v potravinářství. Jako konzervační přísada může sloužit například *Thymus vulgaris* (tymián) či *Ocimum basilicum* (bazalka) [1]. Značné inhibiční účinky esenciálních olejů z oregana byly prokázány při aplikaci na bakterie *Listeria*

innocua, *Staphylococcus aureus* a *Salmonella enteritidis* [2]. Baktericidní účinky složek EO z eukalyptu (eucalyptol, α -pinen, p-cymen a limonen) byly detekovány na *Staphylococcus aureus* [3]. Bakterostatickou a baktericidní aktivitou EO ze dvou druhů šalvěje (*Salvia officinalis*, *Salvia triloba*), rostoucích v jižní Brazílii, se věnuje studie [4], hlavními složkami těchto EO jsou eucalyptol, camphor, borneol a β -pinen. Použití esenciálních olejů k ochraně archiválií na bázi celulózy se jeví jako ekologická varianta péče o knihy, které jsou skladovány v nevhodných podmínkách [5, 6, 7]. Pro pochopení principu stárnutí celulóзовých a lignocelulóзовých materiálů je nutné znát mechanismy jejich degradace. Jedná se o kyselou hydrolyzu, oxidaci, fotooxidaci, fotolýzu, anebo také může dojít k mikrobiologickému napadení. Degradace celulózy je spojena se změnou mechanických, optických či chemických (např. změna polymeračního stupně celulózy) vlastností papíru. [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Mikrobiální napadení celulóзовých a lignocelulóзовých materiálů je závislé především na vzdušné vlhkosti prostředí a množství zkonzenované vody v pórech papíru. Konkurenční absorpční mechanismy kondenzace vody a esenciálního oleje v pórovité struktuře papíru jsou popsány v práci [5]. Cílem této práce bylo sledovat změny pevnosti a změny optických vlastností papíru po aplikaci par 3 čistých účinných baktericidních látek. Pevnosti papíru byly posuzovány na základě výsledků pevnosti v tahu. Optické vlastnosti jsou prezentovány barvou odchylkou ΔE .

2. Experimentální část

2.1. Lignocelulóзовé materiály

K testování pevností papíru a optických vlastností byly vybrány buničiny běžně používané k výrobě papíru a také vzorky historického papíru z roku 1909.

1. SaL – sulfátová listnáčová buničina z Ružomberku, stupeň mletí 25 SR
2. SaJ – sulfátová jehličnanová buničina ze Štětí, stupeň mletí 25 SR
3. Si – sulfitová buničina z Biocelu Paskov, stupeň mletí 25 SR
4. RP – surovina pro výrobu ručního papíru z Velkých Losin, složena z 60 % bavlněných línů a ze 40 % buničiny ze lnu, stupeň mletí 28 až 29 SR
5. DS – suchá dřevovina s přídavkem 10 % sulfitové buničiny popsané výše
6. HP – historický dřevitý papír z roku 1907 kniha „Cesta do Itálie“, kterou napsal Milota Zdirad Polák. Byla vydána nakladatelstvím v Praze.

2.2. Esenciální oleje

Pro testování byly vybrány 3 čisté látky z esenciálních olejů s nejvyšší baktericidní účinností (Tab. 1). Účinnost těchto látek byla testována na mikroorganismech *Aspergillus brasiliensis*, *Penicillium aurantiogriseum ex-niger* a *Cladosporium cladosporioides*, což jsou mikroorganismy, které nejčastěji napadají materiály na bázi papíru. [15]

Tab. 1: Použité složky esenciálních olejů.

Označení	Složka EO
E	eukalyptol
L	limonen
O	ocimen

2.3. Popis aparatury

Vzorky byly nejdříve klimatizovány při relativní vlhkosti $50 \pm 2 \%$ a teplotě $23 \pm 1^\circ\text{C}$ po dobu dvou týdnů. Následně byly umístěny do exsikátoru s nasycenými parami účinné látky a s relativní vlhkostí prostředí 75% , které v exsikátoru udržoval nasycenný roztok NaCl. Páry účinné látky byly vypařovány z hladiny 2,5 ml chemikálie v petriho misce. Po uplynutí 30 dnů expozice byly vzorky proměřeny a srovnány se vzorky vystavenými pouze působení 75% relativní vlhkosti.

2.4. Stanovení pevnosti

Listy papíru o plošné hmotnosti přibližně 400 g m^{-2} byly nařezány na testovací vzorky o rozměru $100 \times 15 \text{ mm}$. Byla vypočtena přesná plošná hmotnost a změřena tloušťka vzorků. Pro měření pevnostních vlastností po aplikaci par byl zvolen parameter index přetržení (TI). Měření bylo provedeno podle normy ISO 1924-2 na přístroji TIRAtest 27025. Použity byly čelisti č. 5044 s roztečí 100 mm. Index přetržení se vypočítá podle rovnice 1.

$$TI = F_{max} / BW \cdot b \quad (1)$$

Kde F_{max} je maximální změřená síla než došlo k přetržení vzorku, BW je plošná hmotnost a b je tloušťka vzorku.

2.5. Stanovení optických vlastností

Optické vlastnosti byly proměřeny na spektrofotometru Elrepho od firmy Lorentzen & Wettre. Vzorky byly proměřeny vždy před a po expozici v nasycených parách vybrané účinné látky. Změřeny byly souřadnice $L^*a^*b^*$, z nichž byla vypočtena barvová odchylka ΔE^* dle rovnice 2.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2)$$

3. Diskuze

Pevnostní vlastnosti při namáhání v tahu byly změřeny u srovnávacích vzorků (SR – blank) po 30 dnech při 75% relativní vlhkosti, a zároveň byly tyto tahové zkoušky provedeny u vzorků exponovaných po stejnou dobu v nasycených parách účinných látek při 75% relativní vlhkosti (viz Tab. 2). Působení EO na papírovou hmotu, tvořenou sulfátovou bělenou buničinou z listnáčů, se statisticky významně neprojevovalo na pevnostních vlastnostech.

Pouze za přítomnosti eukalyptolu došlo mírnému poklesu indexu přetržení a zvýšila se křehkost materiálu. U materiálu ze sulfátové jehličnanové buničiny došlo ke statisticky významnému poklesu pevnosti po expozici v nasycených parách eukalyptolu a limonenu, přičemž páry ocimenu tyto vlastnosti nezměnily. Přítomnost par ocimenu neměla vliv ani na pevnostní vlastnosti sulfitové bělené buničiny. Zvýšená křehkost tohoto materiálu se projevila po expozici v eukalyptolu a limonenu. U suroviny pro výrobu ručního papíru došlo v přítomnosti par eukalyptolu k jistému, ale statisticky nevýznamnému snížení pevnostních vlastností. Zdá se však, že páry limonenu a ocimenu toto chování papírové hmoty mírně, tj. statisticky nevýznamně, zlepšují. Přítomnost EO po dobu 30 dní neměla vliv na materiál z dřevoviny. Historický papír z roku 1909 reagoval na expozici v parách esenciálních olejů zvýšením křehkosti po aplikaci eukalyptolu. Páry limonenu statisticky významně pevnost papíru zvyšují. Přítomnost ocimenu zachovává původní mechanické vlastnosti historického papíru a navíc statisticky významně zvyšuje jeho pevnost.

Tab. 2: Hodnoty indexu přetržení srovnávacích vzorků (SR) a exponovaných vzorků (EO).

	SR 30 SaL	EO 30 SaL eukalyptol	EO 30 SaL limonen	EO 30 SaL ocimenu
TI (N.m/g)	25,37	20,07	23,89	24,29
var. koef. (%)	1,3	9,6	5,1	2,7
	SR 30 SaJ	EO 30 SaJ eukalyptol	EO 30 SaJ limonen	EO 30 SaJ ocimenu
TI (N.m/g)	26,62	23,56	22,73	25,93
var. koef. (%)	4,9	8,2	5,5	5,4
	SR 30 Si	EO 30 Si eukalyptol	EO 30 Si limonen	EO 30 Si ocimenu
TI (N.m/g)	23,56	23,56	27,03	27,64
var. koef. (%)	3,3	3,7	9,8	8,9
	SR 30 RP	EO 30 RP eukalyptol	EO 30 RP limonen	EO 30 RP ocimenu
TI (N.m/g)	13,42	12,89	13,86	14,11
var. koef. (%)	2,1	2,6	1,5	3,1
	SR 30 DS	EO 30 DS eukalyptol	EO 30 DS limonen	EO 30 DS ocimenu
TI (N.m/g)	15,22	14,02	14,43	14,61
var. koef. (%)	7,2	6,2	4,2	5,0
	SR 30 HP	EO 30 HP eukalyptol	EO 30 HP limonen	EO 30 HP ocimenu
TI (N.m/g)	25,61	24,14	28,37	29,89
var. koef. (%)	7,5	9,7	7,1	7,0

Změny optických vlastností po expozici v EO byly sledovány pomocí hodnot ISO bělosti a především barvové odchylky ΔE od původního neexponovaného vzorku. Papír vyrobený ze sulfátové listnáčové buničiny projevil stabilitu po expozici v parách eukalyptolu a limonenu. Nasycené páry ocimenu měly však významný vliv na změnu odstínu tohoto materiálu (viz Tab. 2). Ocimen měl významný vliv na materiály ze sulfátové jehličnanové buničiny, sulfitové bělené jehličnanové buničiny a také na materiál určený k výrobě ručního papíru, barvová odchylka byla rozeznatelná pouhým okem. Působení eukalyptolu se projevilo vyšší barvou odchylkou pouze u vzorků z dřevoviny.

Tab. 2: Barvová odchylka ΔE .

Látka	30 dní SaL ΔE	30 dní SaJ ΔE	30 dní Si ΔE	30 dní RP ΔE	30 dní DS ΔE
eukalyptol	0,30	0,29	0,17	0,21	1,46
limonen	0,12	0,74	0,60	0,38	0,25
ocimen	4,18	2,08	2,61	3,75	0,80

4. Závěr

Vliv složek EO na chování a vlastnosti papírové hmoty je indikovatelný, neboť je spojen s jejich absorpcí a případnou interakcí i reakcí s povrchovými složkami stěn pórovité papírové hmoty. Páry a jednotlivé složky EO ovlivňují molekulárně-povrchové vlastnosti stěn pórů těchto hmot. Jako reaktivní se jeví zejména nenasyčené aldehydy typu citralu a ocimen s konjugovaným systémem dvojných vazeb, podléhajících zejména radikálovým reakcím.

Působení nasycených par eukalyptolu, limonenu a ocimenu se statisticky významně na poklesu pevnosti a mechanických vlastností papírové hmoty neprojevuje, kromě limonenu, který způsobí úplnou revitalizaci houževnatosti papírové hmoty z dřevoviny, sulfátové bělené buničiny z listnáčů a ze suroviny pro výrobu ručního papíru. Na druhé straně za přítomnosti par limonenu se zhoršila houževnatost a v přítomnosti par eukalyptolu pevnost papírové hmoty z bělené sulfitové buničiny. Za pozornost však stojí aplikace par ocimenu při uchovávání historického papíru, který významně zvyšuje jak pevnost, tak i houževnatost tohoto papíru.

V případě těchto tří látek, tvořících páry EO, jejich aplikace vyvolá viditelný pokles bělosti a zvýšení žlutosti dřevité papírové hmoty při působení eukalyptolu a ocimenu v případě celulózových (SaL, SaJ, Si) papírových hmot a ručního papíru.

Pokud by se přistoupilo k reálné aplikaci par účinných složek z esenciálních olejů do archivu s knihami, páry by byly samozřejmě mnohokrát zředěny. Je prokázáno, že naabsorbované páry námi vybraných látek v materiálech na bázi papíru, fungují jako retardér mikrobiálního napadení.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory MK ČR v projektu NAKI DF11P01OVV028 "Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů".

5. Literatura

1. Bagamboula, C. F., Uyttendaele, M., Debevere, J. 2004. Inhibitory effect of thyme and basil essential oils, carvacrol, thymol, estragol, linalool and p-cymene towards *Shigella sonnei* and *S. flexneri*, *Food Microbiology* 21, 2004, p. 33 – 42.
2. Royo, M., Fernández-Pan, I., Maté, J. I. 2010. Antimicrobial effectiveness of oregano and sage essential oils incorporated into whey protein films or cellulose-based filter paper, *J Sci Food Agric* 90, 2010, p. 1513 – 1519.
3. Elaissi, A., Hadj Salah, K., Mabrouk, S., Larbi, K. M., Chemli, R., Harzallah-Skhiri, F. 2011. Antibacterial activity and chemical composition of 20 *Eucalyptus* species' essential oils. *Food Chemistry* 129, 2011, p. 1427 – 1434.
4. Delmare, A. P. L., Moschen-Pistorello, I. T., Artico, L., Atti-Serefini, L., Echeverrigaray, S. 2007. Antibacterial activity of the essential oils of *Salvia officinalis* L. and *Salvia triloba* L. cultivated in South Brazil. *Food Chemistry* 100, 2007, p. 603 – 608.
5. Češek, B., Milichovský, M., Gojný, J. 2014. Mutual Competitive absorption of Water and Essential Oils Molecules by Porose Ligno-Cellulosic Materials. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, Vol. 5, No. 2, 2014.
6. Gojný, J., Češek, B., Milichovský, M. 2013. Vliv esenciálních olejů na vlastnosti lignocelulózového materiálu. X. international symposium, September 11-13, 2013, Ružomberok Zvolen. Technical University in Zvolen, 2013, s. 98 – 108. ISBN 978-80-228-2534-4.
7. Gojný, J., Češek, B., Milichovský, M., Křumal, K., Večeřa, Z. 2014. Ochrana lignocelulózových materiálů aplikací par esenciálních olejů – posouzení vlivů těchto látek na jejich vlastnosti. *Papír a celulóza*. 69 (2), 2014, s. 93 – 97.
8. Bansa, H. 2002. Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. *Restaurator*. 23(2), 2002, p. 106 – 117.
9. Calvini, P., Gorassini, A. 2006. On the Rate of Paper Degradation: Lessons From the Past. *Restaurator*. 2006, p. 275 – 290.
10. Kačík, F., Kučerová, V., Výbohá, E., Kirschnerová, S. 2007. Hodnotenie starnutia papiera metódou gélovej permeačnej chromatografie. *Acta Facultatis Xylogologiae*. Zvolen. XLIX. (1). s. 27 – 34. ISSN: 1336 – 3824.
11. Čabalová, I., Kačík, F., Sivák, J. 2011. The changes of polymerization degree of softwood fibers by recycling and ageing process. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, Zvolen, 53(1). 2011, p. 61 – 64.
12. Čabalová, I., Kačík, F., Geffert, A., Kačíková, D. 2011. The effects of recycling and its environmental impact, In: Elżbieta Broniewicz (ed.). *Environmental management in Practice*. INTECH. 2011, p. 329 – 350.
13. Čabalová, I., Kačík, F., Briškárová, A. 2013. Tržná délka a makromolekulové vlastnosti papírov v historických knihách. *Acta Facultatis Xylogologiae*. 55(1). 2013, s. 61 – 70.
14. Milichovský, M., Češek, B., Filipi, M., Gojný, J. 2013. Cellulose Aging as Key Process of Paper Destruction. *Przegląd Papierniczy*. 69. 2013, p. 291 – 298.
15. Ďurovič, M. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. 1. vyd. Praha: Paseka, 2002, s. 38 – 48.

Vliv vybraných dezinfekčních a odkyselujících prostředků na hypermolekulární vlastnosti lignocelulózových materiálů

Matěj Hájek, Miloslav Milichovský, Michaela Filipi, Ondřej Mikala

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru, Studentská 95, 532 10 Pardubice, matej.hajek@student.upce.cz

Abstrakt: V této studii byl sledován vliv vybraných dezinfekčních a odkyselujících prostředků na hypermolekulární vlastnosti lignocelulózových materiálů. Pro experiment byly vybrány čtyři nejčastěji používané buničiny v papírenském průmyslu. Ve spolupráci s Národním archivem v Praze byly tyto materiály ošetřeny vybranými typy dezinfekcí a odkyselujících prostředků. Po tomto ošetření byly měřeny hypermolekulární vlastnosti metodou parní kondenzace, kdy byla sledována kinetika navlhání a kinetika absorpce par organických kapalin. Zaznamenává se přírůstek hmotnosti na době navlhání. Pomocí matematického modelu MMF byly získány důležité konstanty. S pomocí těchto konstant byly vypočítány strukturní a povrchové vlastnosti lignocelulózových materiálů.

Klíčová slova: dezinfekce, odkyselení, lignocelulózové materiály

Abstract: The influence of selected disinfectants and deacidification substances on hyper-molecular properties of lignocellulose materials was studied in this paper. For the experiments were selected four the most common pulps used in the paper industry. These materials were treated by selected types of disinfectants and deacidification substances in cooperation with the National Archive in Prague. For the determination of the hyper-molecular properties after this treatment was used method steam condensation, when is monitored moistening kinetics and kinetics of absorption of the vapour of organic liquids. Weight gain was recorded for samples depending on the time of moistening. We were obtained important constants using the mathematical model of the MMF. With the help of these ones were calculated structural and surface properties of the lignocellulose materials.

Key words: disinfection, deacidification, lignocellulose materials

1. Úvod

Z povrchu i objemu papíru v případě jejich mikrobiálního napadení se dezinfekcí eliminují přítomné mikroorganismy. Máme několik způsobů provedení dezinfekce. Vzorky můžeme do dezinfekčního prostředku ponořit anebo dezinfekční látku na vzorky natřeme či nastříkáme. Další způsob je, že necháme působit páry dezinfekční látky nebo vzorek vložíme mezi filtrační papíry, které jsou napuštěny dezinfekčním prostředkem [1].

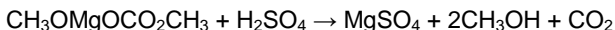
Abychom se vyvarovali vzniku rezistence mikroorganismů na dezinfekční prostředky, je nutné přesně dodržovat postup nanášení (doba působení, koncentrace).

Mechanismus působení dezinfekčních přípravků má buď fyzikální charakter, nebo se mikroorganismy likvidují přímou chemickou reakcí s přípravkem. Významnými chemickými dezinfekčními přípravky jsou alkoholy (metanol, etanol, butanol, amylalkohol, ...), dochází k denaturaci proteinů mikroorganismů. Alkoholy jsou účinné i ve formě par za přítomnosti vody. Použité množství vody vytváří vhodnou vlhkost prostředí i pro oživení sporulujících mikroorganismů (80% relativní vlhkost prostředí je optimální) [1].

Plynný ethylenoxid je dalším významným dezinfekčním prostředkem, který proniká porézními materiály. Kvůli jeho výbušnosti se používá směs 10 % ethylenoxidu a 90 % oxidu uhličitého, která se dodává v zásobních lahvách pod komerčním názvem ETOXEN. Má i sterilizační účinky, proto dokáže usmrtit veškeré živé i sporulující mikroorganismy. Účinek ethylenoxidu je okamžitý a usmrcená mycelia i zárodky plísní je nutné odstranit.

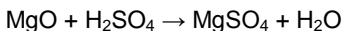
Mimo dezinfekce se často provádí i odkyselování vzorků. K odkyselování se nejčastěji používají sloučeniny hořčíku. Hořečnaté ionty zpomalují oxidační degradaci celulózy a mají pozitivní vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti lignocelulóзовých materiálů. A proto jsou v současnosti velmi používané odkyselující prostředky-hydrogenuhličitany hořčíku a vápníku. Ale tyto dva hydrogenuhličitany neutralizují pouze aktuální kyselost a nevytváří alkalickou rezervu do budoucna.

Pro hodně poškozené papíry je nutné použít bezvodé prostředí. Organické sloučeniny hořčíku poskytují depozit v podobě hydrogenuhličitanu resp. hydroxidů hořečnatého. Často používaným prostředkem je metanolový roztok methoxymagnesiummethylkarbonát, který je odolný vůči vodě obsažené ve vzorku. Tento roztok s kyselinami reaguje podle rovnice:



Vznikají těkavé produkty a neutrální soli. Přebytkový MMMK zreaguje se vzdušným oxidem uhličitým na uhličitán hořečnatý. Roztok zanechává potřebnou alkalickou rezervu způsobenou uhličitánem hořečnatým a hodnoty pH po ošetření se pohybují v rozsahu 8 – 9.

Technologie Bookkeeper je vhodná pro hromadná odkyselení. Jedná se o disperzi MgO v perflourheptanu a odkyselení probíhá postupně za přítomnosti vlhkosti dle rovnice:



Agregaci částic disperze se zabráňuje přidáním vhodného tenzidu [2].

Pro použití v praxi je důležité znát strukturální a molekulárně-povrchové vlastnosti celulózových materiálů. Rychlost navlhání a schopnost porézního materiálu absorbovat vodní páru je ovlivněna řadou faktorů. Hlavními faktory ovlivňujícími tento proces jsou teplota, tlak a relativní vlhkost okolního prostředí. Proces navlhání nám popisuje matematicky model MMF:

$$y = (a \cdot b + c \cdot x^d) / (b + x^d)$$

kde y je přírůstek vlhkosti vzorku ($y = y_s - y_0$, y_s značí skutečnou vlhkost vzorku, y_0 pak počáteční vlhkost vzorku), x je doba uložení vzorku ve stanovených podmínkách. Parametr d charakterizuje rychlost ustavování rovnovážné vlhkosti, c charakterizuje hygroskopičnost materiálu a jeho rovnovážná vlhkost je pak $y_r = c + y_0$. Ukazatelem rychlosti navlhání na počátku procesu je poměr $100 \cdot c / (1 + b \cdot 100^d)$ [3, 4].

2. Experimentální část

2.1. Materiály

U nás často používanými lignocelulózovými materiály v papírenském průmyslu jsou:

- 1) sulfitová buničina z Biocelu Paskov (Si; stupeň mletí 25 dle Schopper Rieglera (SR))
- 2) buničina pro výrobu ručního papíru z Velkých Losin (RP; 60 % bavlněných líntrů a 40 % lnu, stupeň mletí 28 – 29 SR)
- 3) sulfátová listnáčová buničina z Ružomberku (SaL; stupeň mletí 25 SR)
- 4) sulfátová jehličnanová buničina ze Štětí (SaJ; stupeň mletí 25 SR)

Z těchto vybraných vzorků vláknin byly připraveny aršíky o přibližné plošné hmotnosti $400 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ a byly vystaveny třem různým dezinfekcím (butanol, ethylenoxid a γ -záření) a třem odkyselujícím roztokům (Bookkeeper, HERCO a MMMK). Tyto prostředky byly aplikovány na vzorky v laboratořích Národního archivu v Praze.

2.2. Dezinfekce

Na dezinfekce γ -zářením (Gamma) bylo použito záření o intenzitě 2,2 kGy. Dezinfekce butanolem (ButOH) byla provedena parami 96% butanolu v prostředí o teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a při 80% relativní vlhkosti vzduchu po dobu expozice 48 hodin. Materiál určený k dezinfekci ethylenoxidem (EtOX) byl umístěn do papírových porézních obalů (krabice, pytle, apod.), narovnan volně do speciálních kontejnerů s drátěnými stěnami (snadný přístup plynu)

a umístěn do komory. Před dezinfekcí byla do komory zavedena vodní pára, až se dosáhne 80% relativní vlhkosti vzduchu. Důvodem byla potřeba oživení sporulujících mikroorganismů, které byly posléze likvidovány. Do komory byl zaveden EtOX, byl vytvořen tlak 160 kPa při teplotě 30 °C a dezinfekce probíhala přibližně 16 hodin. Poté byl plyn odčerpán z komory, katalyticky spálen a kontejner s dezinfikovaným materiálem byl umístěn do tunelu, ve kterém probíhalo odvětrání zbytkového EtOX. EtOX má schopnost se vázat na povrch materiálu, z kterého se postupně uvolňuje. Tato uvolňující se zbytková množství mohou být pro lidi nebezpečná, proto bylo nutné odvětrání za kontrolního měření koncentrace ethylenoxidu v ovzduší. Teprve po dokonalém odstranění EtOX byla možná manipulace s materiálem.

2.3. Odkyselení

Odkyselení roztokem HERCO (vodný roztok hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého) bylo provedeno ponorem vzorku do tohoto roztoku po dobu 20 minut. Hlídána byla jeho vodivost ($2,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) a pH (6,79). Odkyselení roztokem methoxymagnesiummethylkarbonát (MMMMK) o koncentraci 0,8 % bylo provedeno ponorem na 1 minutu, poté byl vzorek volně vysušen v digestoři. Odkyselení roztokem Bookkeeper (Bookk; výrobce Preservation Technologies, USA) bylo provedeno oboustranným postříkem na vzorky.

2.4. Hypermolekulární vlastnosti

Vzorky o velikosti 5 x 3 cm byly na určitou dobu (většinou 14 dní) umístěny do exsikátoru se silikagelem, aby došlo k vyrovnání jejich počáteční vlhkosti před vlastním měřením. Poté byly vloženy do skleněných váženek o známé hmotnosti. Před začátkem navlhání byla váženka se vzorkem společně zvážena, a tím zjištěna počáteční hmotnost vzorku.

Exsikátory byly naplněny nasycenými roztoky solí k zajištění požadované relativní vlhkosti prostředí ($\text{KNO}_2 - 49 \%$, $\text{NaCl} - 75 \%$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - 97 \%$). Do exsikátorů byly vloženy váženky se vzorky. Před každým vážením byla váženka uzavřena víčkem a zvážena. Ke zjišťování hmotnosti byly použity analytické laboratorní váhy. Vážení vzorků bylo prováděno tak často, aby byl zachycen rovnoměrný průběh přírůstků hmotnosti v závislosti na čase, až do dosažení rovnováhy. Všechna měření byla prováděna v klimatizované místnosti při teplotě $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $50 \pm 2 \%$.

Naměřené hodnoty hmotnostních přírůstků byly přepočteny na gram přírůstku vlhkosti vztážené na gram suchého porézního materiálu [g/g]. S použitím těchto dat byly vytvořeny grafické závislosti přírůstků vlhkosti na době navlhání. Vyhodnocením těchto závislostí pomocí matematického modelu MMF, v programu Origin Pro 7.0 byly získány konstanty a , b , c , d . Pomocí těchto konstant a dalších parametrů, jako je objemová hmotnost nebo hustota buničiny, byly vypočteny následující veličiny: celková pórovitost ε , rychlost navlhání na počátku navlhání porézního vzorku v_n^0 , rovnovážná

vlhkost y_r , tzv. mokrá pórovitost ε_r , tj. pórovitosti ε_i , ε_j , ε_k , zaplněné zkondenzovanou vodou při daných relativních vlhkostech 49, 75 a 97 %.

Při stanovení kinetiky absorpce par organických kapalin byly použity stejné vzorky, jako při stanovení kinetiky navlhání. Postup měření byl stejný jako u měření kinetiky navlhání, organickými kapalinami byly toluen a methylethylketon.

Opět byl použit matematický model MMF a byly získány konstanty a , b , c , d . Použitím těchto konstant a dalších parametrů (objemové hmotnosti, ploše pórovitého materiálu, atd.) byly vypočteny rychlost adsorpce par na počátku navlhání v_h^0 , celkové povrchové napětí stěn pórů γ_s , jeho polární a disperzní složky (γ_p , γ_d), adhezivní napětí systému vzorek-voda σ_T , relativní zastoupení disperzní ($d=\gamma_d/\gamma_s$) a polární složky ($p=\gamma_p/\gamma_s$), bazické (γ) a kyselé složky (γ') polární části povrchového napětí.

3. Výsledky a diskuze

Pórovitostní vlastnosti studovaných vzorků, tj. celkovou pórovitost ε a pórovitosti ε_k , ε_j a ε_i jsou uvedeny v Tab. 1 – 3, rychlosti navlhání na počátku procesu v_h^0 pak na Obr. 1 a 2.

Při vzájemném porovnání vzorků je struktura vzorků méně uzavřená, proto je pórovitost těchto vzorků velká. Z naměřených hodnot ε lze usuzovat, že u všech vzorků dochází vlivem ošetření ke změně struktury.

U vzorků po dezinfekci celková pórovitost u vzorků Si, SaJ a RP mírně klesla, což naznačuje mírné smrštění pórů materiálů. Vlivem dezinfekce došlo u vzorku RP ke změně velkých pórů, které se projevilo poklesem parametru ε_k . Celková pórovitost u SaL vzrostla, což naznačuje strukturální změny velkých pórů, příčinou je kondenzace vody ve větších pórech, jak naznačují hodnoty ε_k .

Tab. 1: Absolutní hodnoty (původních vzorků) celkové pórovitosti a pórovitosti zaplněné zkondenzovanou vodou při relativních vlhkostech ovzduší 49 % (i), 75 % (j) a 97 % (k) po ošetření.

Vzorek	ε [%]	ε_k [%]	ε_j [%]	ε_i [%]	vzorek	ε [%]	ε_k [%]	ε_j [%]	ε_i [%]
Si	54,98	16,89	5,87	3,58	SaL	59,85	13,78	5,26	3,22
SaJ	63,18	14,91	5,31	2,85	RP	67,8	19,64	3,76	1,78

Tab. 2: Relativní hodnoty (ošetřený vzorek k původnímu) celkové pórovitosti a pórovitosti zaplněné zkondenzovanou vodou při relativních vlhkostech ovzduší 49 % (i), 75 % (j) a 97 % (k) po dezinfekci.

vzorek	dezinfekce	ε	ε_k	ε_j	ε_i
Si	ButOH	0,952	1,051	1,032	0,963
	EtOX	0,967	1,015	0,955	0,911
	Gamma	0,949	1,124	1,019	0,922
SaJ	ButOH	0,931	1,019	1,032	1,036

SaL	EtOX	0,92	0,963	0,984	0,957
	Gamma	0,903	1,015	1,032	1,076
	ButOH	1,076	1,019	0,924	0,74
	EtOX	1,055	1,033	0,847	0,635
RP	Gamma	1,059	1,097	0,868	0,764
	ButOH	0,941	0,66	1,092	0,978
	EtOX	0,918	0,656	1,006	1,098
	Gamma	0,933	0,691	1,024	1,083
	původní	1	1	1	1

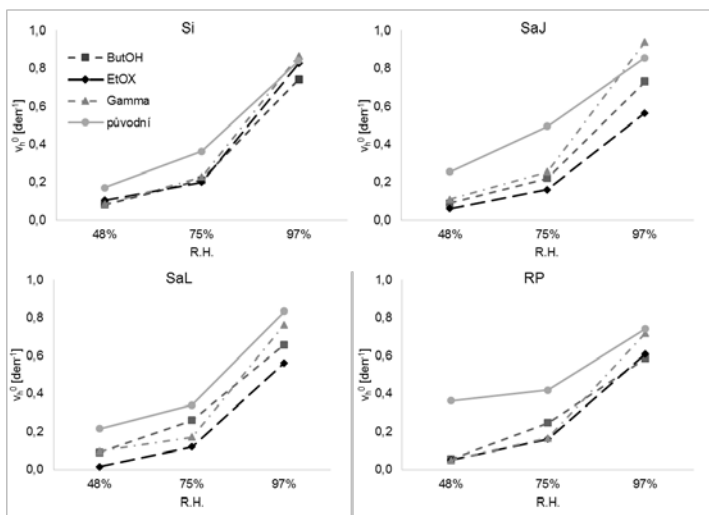
Celková pórovitost u vzorků SaJ, RP a Si po odkyselení mírně klesá, z toho lze usuzovat, že vlivem účinku odkyselujících prostředků dochází k mírnému smrštění vzorků, přičemž největší vliv na tyto vzorky má roztok Bookkeeper. U vzorku RP došlo ke změně velkých pórů, které se projevilo významným poklesem parametru ϵ_k . U vzorku SaL došlo ke zvýšení celkové pórovitosti, jehož příčinou je kondenzace vody ve větších pórech, jak naznačují hodnoty ϵ_k , především po ošetření Bookkeeperem.

Tab. 3: Relativní hodnoty (ošetřený vzorek k původnímu) celkové pórovitosti a pórovitosti zaplněné zkondenzovanou vodou při relativních vlhkostech ovzduší 49 % (i), 75 % (j) a 97 % (k) po odkyselení.

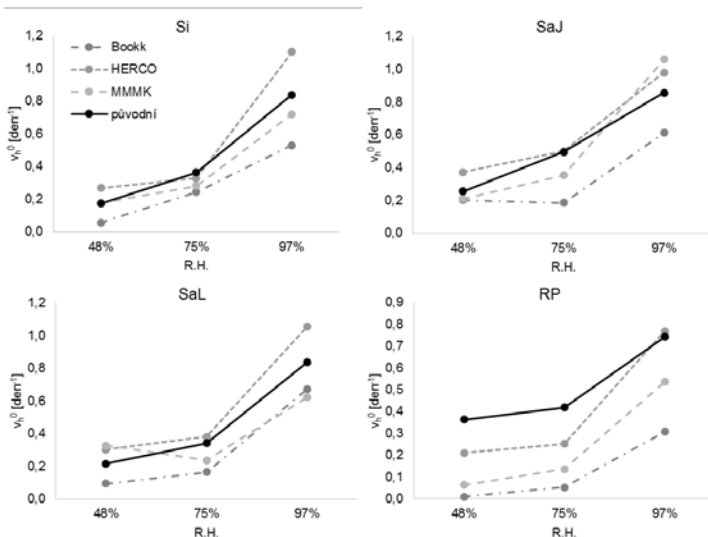
vzorek	odkyselení	ϵ	ϵ_k	ϵ_j	ϵ_i
Si	Bookk	0,928	0,914	0,786	0,378
	HERCO	1,002	0,937	0,908	0,73
	MMMk	0,941	0,879	0,779	0,532
SaJ	Bookk	0,935	0,902	0,663	0,668
	HERCO	0,957	0,903	0,937	0,834
	MMMk	0,892	0,99	0,939	0,833
SaL	Bookk	1,004	1,203	0,779	0,407
	HERCO	1,116	0,998	0,818	0,702
	MMMk	1,037	0,939	0,731	0,557
RP	Bookk	0,928	0,557	0,657	0,374
	HERCO	0,953	0,575	0,88	0,853
	MMMk	0,917	0,59	0,785	0,621
	původní	1	1	1	1

Jak se dalo očekávat, rychlosti navlhání na počátku procesu jsou největší v prostředí o nejvyšší relativní vlhkosti. Tato veličina udává, jaký je procentuální přírůstek vlhkosti vzorku po jednom dni navlhání. Vlivem dezinfekce dochází k významným změnám molekulárně-povrchových vlastností pórů. Stěny pórů se hydrofobizují ve všech případech ošetření dezinfekcí. Nejvyšší hodnoty těchto rychlostí lze najít u vzorků Si, t j. zhotovených z bělené sulfitové buničiny.

V případě odkyselení prostředky Bookkeeper a HERCO se stěny pórů všech vzorků hydrofobizují. U roztoků MMMK dochází ke zvyšování počáteční rychlosti navlhání vzorků SaJ, SaL a Si, což naznačuje hydrofilizaci stěn pórů. U vzorku RP dochází po všech zásazích odkyselujícími prostředky k poklesu počáteční rychlosti navlhání, a tím k hydrofobizaci stěn pórů.

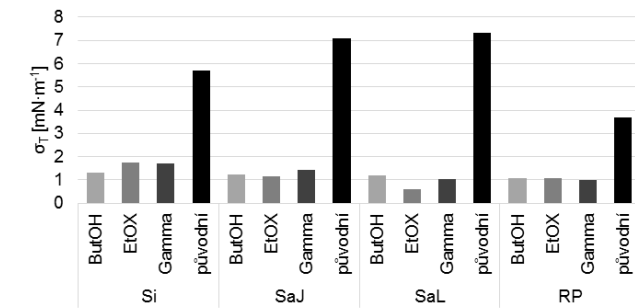


Obř. 1: Hodnoty rychlosti navlhání na počátku procesu při relativních vlhkostech 49 %, 75 % a 97 % po dezinfekci.

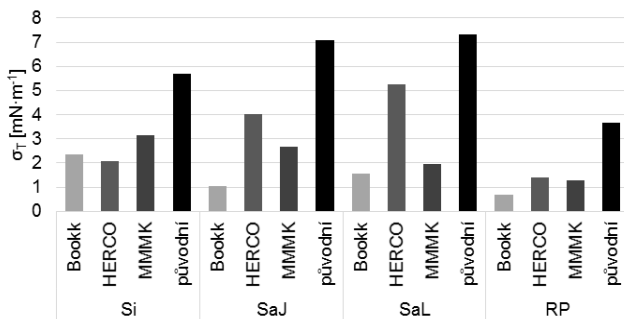


Obr. 2: Hodnoty rychlosti navlhání na počátku procesu při relativních vlhkostech 49 %, 75 % a 97 % po odkyselení.

Kromě strukturálních parametrů byly zjišťovány také molekulárně-povrchové parametry, a to adhezni napětí pro vzorky systémů stěny pórů-voda σ_T (viz Obr. 3 a 4) a povrchové napětí povrch stěn pórů-vzduch γ_s (Tab. 4 a 5).



Obr. 3: Hodnoty adhezniho napětí pro systémy vzorek-voda σ_T po dezinfekci.



Obr. 4: Hodnoty adhezivního napětí pro systémy vzorek-voda σ_T po odkyselení.

Hodnoty adhezivního napětí pro vodu u všech ošetřených vzorků poklesly, což značí sníženou adhezivitu vody ke stěnám pórů těchto vzorků. Dále byly u měřených vzorků vypočteny hodnoty povrchového napětí γ_s a jeho disperzní (d) a polární (p) složky. Z výsledků vyplývá, že molekulární povaha interakcí stěn pórů se vzduchem je nepolárního, tj. disperzního charakteru. Povrchové napětí γ_s bylo ovlivněno všemi druhy dezinfekce, došlo k jeho výraznému poklesu. Došlo ke zvýšení disperzní složky tohoto napětí a tím ke zvýšení hydrofobního charakteru povrchových molekul stěn pórů studovaných vzorků. Největší změny disperzní složky byly zaznamenány u vzorků sulfátových buničin (SaL, SaJ). Komplikované je to v případě RP, kde naopak došlo k mírnému poklesu disperzní složky, a tak k poklesu mezimolekulární interakce molekul stěn pórů se vzduchem.

Tab. 4: Hodnoty složek povrchového napětí a jejich relativní zastoupení disperzní a polární složky po dezinfekci.

vzorek	dezinfekce	γ_s [mN·m ⁻¹]	d	p	vzorek	dezinfekce	γ_s [mN·m ⁻¹]	d	p
Si	ButOH	18,94	0,69	0,31	SaL	ButOH	13,37	0,78	0,22
	EtOX	13,27	0,7	0,3		EtOX	12,08	0,79	0,21
	Gamma	16,39	0,68	0,32		Gamma	11,18	0,83	0,17
	původní	28,85	0,66	0,34		původní	36,37	0,64	0,36
SaJ	ButOH	13,65	0,86	0,14	RP	ButOH	15,32	0,75	0,25
	EtOX	14,01	0,86	0,14		EtOX	10,39	0,86	0,14
	Gamma	11,77	0,74	0,26		Gamma	13,43	0,78	0,22
	původní	27,5	0,7	0,3		původní	33,29	0,9	0,1

Po zásahu odkyselujícími prostředky došlo k mírnému snížení povrchové napětí. A u většiny vzorků došlo k vyrovnání disperzní a polární složky povrchového napětí, i když stále převládá spíše disperzní charakter interakcí stěn pórů se vzduchem.

Tab. 5: Hodnoty složek povrchového napětí a jejich relativní zastoupení disperzní a polární složky po odkyselení.

vzorek	odkyselení	γ_s [mN·m ⁻¹]	d	p	vzorek	odkyselení	γ_s [mN·m ⁻¹]	d	p
Si	Bookk	24,32	0,51	0,49	SaL	Bookk	29,6	0,51	0,49
	HERCO	23,96	0,62	0,38		HERCO	27,37	0,51	0,49
	MMMK	21,53	0,59	0,41		MMMK	23,29	0,42	0,58
	původní	28,85	0,66	0,34		původní	36,37	0,64	0,36
SaJ	Bookk	12,04	0,81	0,19	RP	Bookk	28,49	0,5	0,5
	HERCO	25,31	0,8	0,2		HERCO	24,22	0,53	0,47
	MMMK	20,51	0,56	0,44		MMMK	28,95	0,51	0,49
	původní	27,5	0,7	0,3		původní	30,07	0,9	0,1

4. Závěr

V této studii byl sledován vliv vybraných dezinfekčních a odkyselujících prostředků na strukturní a molekulárně-povrchové vlastnosti stěn pórů lignocelulóзовých materiálů. Pro výpočet těchto parametrů byla sledována kinetika navlhání a kinetika absorpce par organických kapalin. Zaznamenávány byly přírůstky hmotnosti vzorků v závislosti na době navlhání až do ustavení rovnováhy. Z výsledků vyplývá, že vybrané ošetřující prostředky mají vliv na strukturní a molekulárně-povrchové vlastnosti. Z hlediska struktury většinou dochází ke smršťování vzorků a snížení adhezního napětí vzorků pro vodu. Vlivem vybraných ošetřujících prostředků dochází ke zvyšování disperzního charakteru, a tak ke zvýšení hydrofobního charakteru povrchových molekul stěn pórů studovaných materiálů.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu Věda pro papírové artefakty, reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0236 operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost. Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

5. Literatura

1. Ďurivič, M. a kol. 2002. Restaurování a konzervování archiválií a knih. first ed. Praha: Paseka, 2002. ISBN 80-718-5383-6.
2. Ramin, M., Andres, H., Blüher, A., Reist, M., Wälchli, M. 2009. Paper De-Acidification. Journal of PaperConservation. 2009, vol. 10, no. 3, pp. 17 – 25.
3. Češek, B., Milichovský, M., Gojny, J. 2014. Mutual Competitive Absorption of Water and Essential Oils Molecules by Porose Ligno-Cellulosic Materials. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. 2014, no. 5, pp. 66 – 75. ISSN: 2158-7027.
4. Milichovský, M., Filipi, M., Gojny, J., Češek, B. 2014. Hypermolecular structure of lignocellulosic materials and their properties. In Wood, Pulp and Paper 2014, Polygrafia Academica 2014 - WPP a PA 2014. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2014, s. 224 – 231. ISBN 978-80-89597-16-1.

Problémy zdieľania informácií v rámci interdisciplinárnej spolupráce pri ochrane architektonického dedičstva

Vladimír Hain

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

Abstrakt: Architektonické dedičstvo je komplexný multidisciplinárny spoločenský problém s viacerými účastníkmi a dynamickým procesom vývoja. Rôzni účastníci môžu mať na tú istú problematiku iný uhol pohľadu aj iný názor na riešenie. V súčasnej praxi existujú nové metódy štruktúrovania problému, ktoré môžu byť viac ako užitočné v problematike interdisciplinárneho transferu výsledkov výskumu architektonického dedičstva. Integrácia týchto metód z vedeckého hľadiska zatiaľ predstavuje príliš veľa faktorov a mnoho vzťahov medzi nimi, ktoré sú nejasné. Príspevok sa zaoberá identifikovanými kľúčovými faktormi, ktoré podmieňujúco ovplyvňujú kvalitu a efektívnosť architektonickej tvorby v rámci interdisciplinárnej spolupráce. Pre tento účel skúma príklady riešenia a prípadové štúdie, na základe ktorých v závere ponúka náčrt modelu riešenia vo forme tzv. „edukačného polygónu“.

Kľúčové slová: architektonické dedičstvo, priemyselné dedičstvo, asymetria informácií, operačný výskum, externality, edukačný polygón

Abstract: Architectural heritage is a complex interdisciplinary societal problem involving multiple parties and participants within a dynamic process of development. Different participants may often have a different opinion on this issue. In current practice there are new methods of problem structuring that may be more useful in the interdisciplinary transfer of research results. From the scientific issue point of view the integration of these methods represents too many factors and many relations between them that are unclear so far. The article "Problems of sharing information in the context of interdisciplinary cooperation in the protection of architectural heritage" identified the key factors that may affect the quality and efficiency of architectural work within interdisciplinary cooperation. For this purpose, the paper examines case studies and solutions on the basis of the model of the so called educational polygon.

Key words: architectural heritage, industrial heritage, asymmetry of information, operational research, externality, educational polygon

1. Úvod a definovanie problému

Architektonické 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“ (Rosenhead, 1989). Riešenie podobného typu problémov je charakteristické pre tzv. „operačný výskum“ (OR), ktorý patrí medzi optimalizačné postupy. Cieľom optimalizačnej analýzy (výskumu) je vytvoriť model (formálny opis) situácie a následne vykonať jeho optimalizáciu, teda nájsť hodnoty a typy modelu, s ktorým je možné dosiahnuť požadovaný výstup. Preto OR a jeho metódy štruktúrovania problému¹ môžu byť viac ako užitočné v problematike interdisciplinárneho transferu výsledkov výskumu architektonického dedičstva, a to nielen pri výkone povolania architekta.

Táto téma zatiaľ predstavuje príliš veľa faktorov a mnoho vzťahov medzi nimi, ktoré sú nejasné. Každá zo zúčastnených strán má pri výkone svojich činností iné podnety, iné princípy a tiež iné priority tak, že dokonca aj šikovný a skúsený architekt alebo výskumník sa môže ocitnúť v zložitej, neprehľadnej situácii interdisciplinárnej výmeny informácií. Komunikáciu, výmenu a syntézu relevantných informácií v súčasnosti síce predpisujú viaceré legislatívne normy a metodické usmernenia², v praxi však prebieha prevažne na dobrovoľnej báze a iniciatíve jednotlivcov. Je zrejmé, že takáto situácia nie je vždy optimálna ani transparentná a môže byť zneužitá, čo môže mať na architektonické dedičstvo negatívny dopad.

Príspevok *„Problémy zdieľania informácií v rámci multidisciplinárnej spolupráce pri ochrane architektonického dedičstva“* sa zaoberá identifikovanými kľúčovými faktormi, ktoré podmieňujúco ovplyvňujú kvalitu a efektívnosť architektonickej tvorby v rámci interdisciplinárnej spolupráce, ako aj možnosťami zdieľania informácií o architektonickom dedičstve. Pre tento účel skúma príklady riešenia a prípadové štúdie, na základe ktorých v závere ponúka náčrt modelu riešenia.

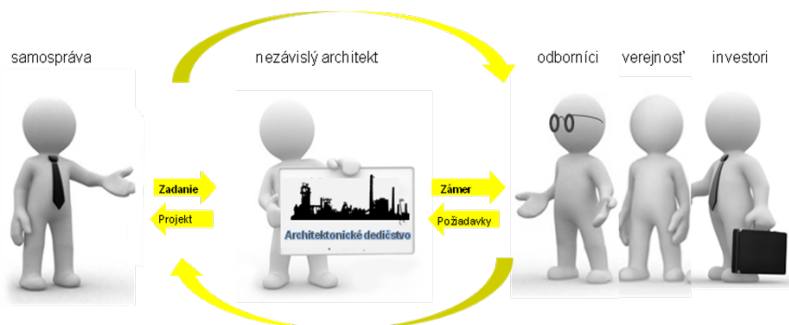
¹ Rosehead, J., Mingers, J. 2001. A New Paradigm of Analysis – Rational Analysis for a Problematic World. Revisited, 2nd. Ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2001. p. 1. ISBN 978-0471-49523-9.

² Napríklad Stavebný zákon č. 50/1976 Zb. v znení neskorších predpisov, zákon č. 49/2002 Z. z. o ochrane pamiatkového fondu a jeho vykonávacie vyhlášky, Metodické usmernenie Pamiatkového úradu SR k vykonávaniu špecializovaných výskumov na architektonickom pamiatkovom fonde, ako aj ďalšie.

2. Úloha architekta v procese starostlivosti o architektonické dedičstvo

„Architekt je článkom v procese tvorby, ten ktorý tvorbu uskutočňuje, je článkom na ktorom veľa záleží.“³

Z toho dôvodu sa príspevok zameriava prednostne na oblasti pôsobnosti architekta v rámci zdieľania informácií o problematike architektonického dedičstva, ako aj na jeho povinnosti, vyplývajúce zo zákona⁴ a poriadku Slovenskej komory architektov.



Obr. 1: Architekt ako súčasť procesu starostlivosti o dedičstvo.
(Autor schémy: V. Hain)

Architekti sú bezpochyby súčasťou celého procesu, pretože kým jedni sa architektonickým dedičstvom priamo zaoberajú, ďalší, ktorí navrhujú v jeho okolí, musia naň reagovať. K úlohám architekta vždy patrí zhromaždenie všetkých vstupov a ich následné implementovanie do ideového návrhu nového využitia, do variantných riešení, prostredníctvom ktorých sa dokážu získať odpovede aj na spočiatku nevyjasnené otázky a dohady, alebo vyvrátiť/potvrdiť prvotné hypotézy. Výrazne sa tak rozširuje pole vedomostí o danom objekte a jeho okolí, v širšom kontexte aj o otázkach metodológie či teórie obnovy pamiatok, čo prispieva ku skvalitneniu a objektivizácii⁵ výsledného návrhu starostlivosti o konkrétne priemyselné dedičstvo. *„Výsledky a závery výskumu by však nemal poznať len konkrétny výskumník či architekt, ale jeho závery by mali byť adekvátne od prezentované zainteresovanej odbornej i laickej verejnosti. Pretože je*

³ Janák, P. 1952. Architekt a památka. In: Architektura ČSR, č. 1-2/1952, s 219.

⁴ Zákon Slovenskej národnej rady č. 138/1992 ZB. o autorizovaných architektoch a autorizovaných stavebných inžinieroch (úplné znenie k 1. septembru 2008).

⁵ Objektivizácia – úsilie vylúčiť subjektívnu zložku, povýšiť svoje individuálne cítenie do sociálnej roviny, dať mu sociálnu platnosť.

známe, že verejnosť rozpozná originalitu a prínos riešenia, iba ak je oboznámená s celým kontextom a procesom. Samotný výsledok sa až potom stane objektívnym⁶ a akceptovateľným, teda aj relevantným podkladom pre územný plán alebo realizáciu.⁷

Podľa Etického poriadku⁸ Slovenskej komory architektov Čl. 3 odsek h) „je povinnosťou architekta k spoločnosti zapájať sa vhodným spôsobom do občianskych aktivít ako občan a odborník, má vo svojich postojoch rešpektovať ľudské práva a podporovať verejné povedomie o architektúre, urbanizme, územnom plánovaní a šírení dobrého mena architektúry a architektov.“ Článok 4. odsek g) ukladá architektovi k architektonickej profesii za „povinnosť usilovať sa podľa svojich vedomostí, schopností a zručností prispievať k rozvoju architektúry, kultúry, vzdelania a osvety (priemyselné dedičstvo nevynímajúc) a na ten účel neustále zvyšovať úroveň svojich odborných vedomostí a svojej tvorby s plným uplatnením civilizačných trendov, výsledkov výskumu a architektonickej praxe.“

Ako vyplýva z vyššie uvedeného, architektonické dedičstvo je vo svojej hodnotovej mnohotvárnosti, rôznorodosti a multidisciplinarite oblasťou, kde vybudovanie základne pre interdisciplinárny transfer výsledkov výskumu je mimoriadne vhodné až žiaduce. A to aj z hľadiska kvalitného výkonu profesie architekta, v ktorom rozhodovanie na základe dostatku plnohodnotných informácií má nezastupiteľné miesto. Nevyhnutnosťou je komplexné uchopenie témy v celom procese, vrátane všetkých jej účastníkov (architektov, vlastníkov/investorov, samosprávy, odbornej verejnosti i laickej verejnosti).

Z toho dôvodu v nasledujúcej časti sú bližšie explikované vybrané problémy a kolízne miesta, ktoré vyplývajú z nedostatočnej komunikácie a neakceptovania komplexnosti problematiky dotknutými skupinami (nevynímajúc architektov), ktorí sa podieľajú na tvorbe jeho budúcnosti.

Pri riešení úloh v procese starostlivosti o architektonické dedičstvo sa architekti len zriedka stretávajú s jedným nezávislým problémom. Väčšinou ide o dynamické situácie, ktoré sa skladajú z komplexných systémov permanentne sa meniacich problémov, ktoré na seba vzájomne pôsobia. Jasne to dokumentuje holandská štúdia z deväťdesiatych rokov:

⁶ Objektívne riešenie – nestranné; svedčiace o nezaujatosti, nepredpojaté (ktoré niečo, niekoho neodsudzuje vopred), objektívny – vecný (zodpovedajúci skutočnosti, neutrálny).

⁷ Hain, V. 2012. Výskum prostredníctvom tvorby pri obnove pamiatok. In Veda vo výstavbe. Medzinárodná vedecká konferencia doktorandského štúdia v oblasti architektúry a urbanizmu. ALFA, 3/ 2012, ročník 17, číslo 3/2012. Bratislava: Fakulta architektúry STU, 2012, s. 24. ISSN: 1135-2679.

⁸ Etický poriadok Slovenskej komory architektov zo 14. júna 2001 v znení zo 14. mája 2005

Municipal Building Commission Utrecht - "7 Thesis of Monuments vs. Townplanning":

1. Nielen budovy sú pamiatky
2. Budova je pamiatkou v súvislosti s jej prostredím
3. Pamiatka je súčasťou života a neustále sa meniacej spoločnosti
4. Nielen chránenú pamiatku stojí za to udržiavať
5. Rešpektovanie kultúrnej histórie nie je možné bez širšej verejnej podpory
6. Kultúrne dedičstvo je príliš zraniteľné aby malo byť závislé na otázke kompetencií

7. **Strata historického kontextu**, v prípade mestského plánovania **nie je vo všeobecnosti spôsobená neochotou plánovačov, ale nedostatkom vedomostí a komunikácie** (zdôraznil autor).

Posúdenie týchto okruhov problémov, musí byť objektívne vyhodnotené nielen architektom (ktorý nemá príslušné odborné znalosti v každej veci), ale všetkými zainteresovanými stranami. Rovnako, praktické problémy by mal architekt nemal riešiť na vlastnú päsť, ale pri ich návrhoch by mal s dotknutými účastníkmi aktívne spolupracovať a konzultovať – využívajúc a akceptujúc pri tom sumu špecifických informácií, sprostredkovaných práve špecialistami dotknutých profesií alebo verejných záujmov.

Architekt súčasne musí uvažovať vo viacerými rozmeroch:

- a) ako zložitý je kontext problému (od jednoduchej úlohy po zložitý problém)
- b) vzťahy medzi zúčastnenými stranami (ako profesné, tak osobné)
- c) alternatívne možnosti jednotlivcov (všeobecný návrh, rámcová dohoda)
- d) pluralizmus (odlišný, ale zlučiteľný návrh – novotvar)
- e) vynucovanie (odlišné a nekompatibilné riešenie)

Zväzanie všetkých týchto vlastností, rizík ako aj ich možných kombinácií pre konkrétne situácie, je možné použiť pre určenie vhodného typu analytického prístupu a metódy. Avšak ako uviedol anglický ekonóm Arthur Cecil Pigou (1877-1959) už v roku 1928⁹, pokiaľ medzi účastníkmi existuje **asymetria informácií** komplexné pokrytie všetkých problémov nie je možné:

Asymetria informácií „kladie dôraz na skutočnosť, že subjekty na jednej strane majú nedokonalé informácie o reálnom stave vecí, pokiaľ subjekt na druhej strane má výrazne kvalitatívne aj kvantitatívne viac informácií. Toto má potom pre chovanie týchto subjektov závažné dôsledky. Či k tomu aj reálne dôjde závisí na morálke jednotlivých subjektov.“¹⁰ Asymetria informácií je bežnou súčasťou každodennej praxe. Jej dôsledky môžu byť

⁹ Pigou, A. C. 2009. In Liška, V., Nováková, V. Asymetrie informací a stavební firmy. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra společenských věd, 2009, s. 9. ISBN 978-80-01-04305-9.

¹⁰ Kolesár, P. 2009. In Liška, V., Nováková, V. Asymetrie informací a stavební firmy. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra společenských věd, 2009, s. 59 – 60. ISBN 978-80-01-04305-9.

fatálne, najmä ak si poškodená strana neuvedomuje poškodenie, ako napríklad stratu architektonického dedičstva. Dôležité pre prácu architekta nie je len povrchné vyšetrenie asymetrických informácií účinky na „opracúvané“ dedičstvo, ale tiež ich vplyv na jednotlivé zúčastnené strany. V tomto prípade výsledok nečinnosti môže vyvolať morálny hazard s architektonickým dedičstvom .

Morálny hazard – vyjadruje možnosť, že v prípade existencie výraznej asymetrie informácií zneužijú lepšie informované subjekty svoje postavenie na úkor horšie informovaných. Morálne a profesionálne kvality zástupcu by mali dávať záruku, že lepšie informovaný zástupca, ktorý sa dnes denne venuje príslušným činnostiam, nezneužije svojho postavenia k prospechu na úkor ostatných subjektov.¹¹ V opačnom prípade, ako všeobecná prax potvrdzuje, môže dôjsť k patologickým scenárom:

1. Patologický scenár – nekomplexné riešenie môže vzniknúť, ak samospráva a verejnosť nespokupujú s nezávislými architektmi, urbanistami, plánovačmi a prednosť dostáva politické rozhodnutie, pred profesionálnym

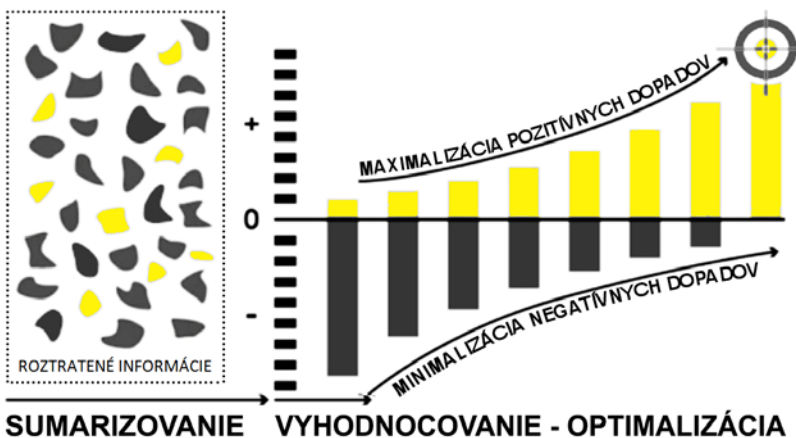
2. Patologický scenár – nestrategické subjektívne riešenie môže vzniknúť, ak investor a architekt neberú do úvahy dlhodobé požiadavky mesta resp. územného plánu rozvoja

3. Patologický scenár – riziko neprijatia širokou verejnosťou môže vzniknúť, ak obec (samospráva) nespokupuje s verejnosťou počas návrhového procesu

Cieľom v rámci spolupráce je odstrániť asymetriu informácií medzi všetkými zúčastnenými stranami, získať komplexné informácie pre identifikáciu potenciálov/limit architektonického dedičstva, čo je možné len aktívnou výmenou objektívnych poznatkov a maximalizáciou kooperácie všetkých účastníkov v priebehu celého procesu.

Potenciál možno dosiahnuť len sústavnou interdisciplinárnou spoluprácou, aktívnou výmenou objektívnych poznatkov a maximalizáciou spolupráce všetkých účastníkov v priebehu celého procesu.

¹¹ Kolesár, P. 2009. In Liška, V., Nováková, V. Asymetrie informací a stavební firmy. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra společenských věd, 2009, s. 59 – 60. ISBN 978-80-01-04305-9.



Obr. 2: Schéma a graf optimalizačného prístupu pri hľadaní najlepšieho riešenia situácie. Zdroj.: Reinterpretácia McDonough Braungart grafu, LLC. 2012 (Autorská úprava s prekladom)

3. Základné postuláty

- hlavným kritériom pre výber metód interdisciplinárnej spolupráce pri získavaní informácií o architektonickom dedičstve, je uznanie a rešpektovanie jeho hodnôt, bez ohľadu na to, či je alebo nie je chránené legislatívne.

- Skutočnosť, že v procese údržby a udržateľného využívania architektonického dedičstva iba rovnocenná spolupráca všetkých zúčastnených profesií s ich špecifickými zdrojmi a formami informácií umožňuje kvalitne reagovať na zmeny v každej situácii, a to aj v prípade nových, nepredvídateľných nálezov.

- Nie je možné jednoznačne určiť jednu "rámcovú metódu" pre všetky prípady. Nevyhnutné je vytvoriť otvorený systém, v ktorom všetci účastníci procesu, alebo aj externí pozitívne zaujatí amatéri, môžu pridávať informácie v ktorejkoľvek fáze „života“ objektu, a tým objektivizovať závery pre obnovu, resp. postupy jeho užívania prostredníctvom vedeckých metód a nástrojov tímového výskumu.

V bežnej praxi možno rozlišovať tri druhy tímov: multidisciplinárny, interdisciplinárny a transdisciplinárny. Všetky tri združujú odborníkov z rôznych disciplín, ale líšia sa stupňom vzájomnej spolupráce.¹²

Multidisciplinárny tím – bežný tímový prístup, kde miera spolupráce je minimálna. Každý člen tímu pracuje nezávisle vo svojej špecializácii. Robí

¹² Pagliano, P. 2001. Using a multisensory environment. London: David Fulton Publishers, 2001, s. 80. – 92. ISBN 1-95346-716-2. [online]. 2014 [cit. 2014-08-26]. Preklad: Jana Hřčová, úprava a doplnenie: autor.

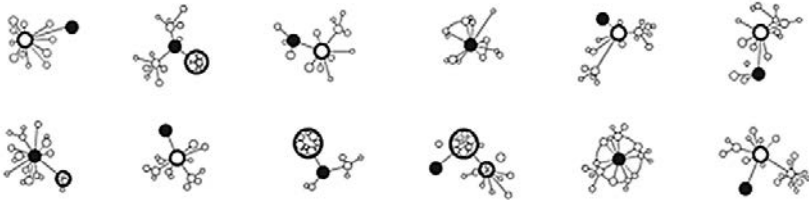
vlastnú diagnostiku problému, správy, plánovanie, poskytujú vlastné služby a individuálne hodnotí pokrok. Jednotliví členovia tímu vidia daný priestor ako monofunkčný – vyplýva to z ich špecializácie¹² (architekt premýšľa o architektonických kvalitách, investor o ekonomických, inžinier o stavebných, statik o statických, pamiatkar o pamiatkových ...).

Jednotliví členovia môžu, ale nemusia byť zahrnutí do budovania multisenzorického prostredia. Spôsob, akým každý člen tímu buduje multisenzorické prostredie determinuje typ aktivít, ktoré je v tomto priestore ochotný vykonávať.¹²

Takto môže nastať situácia, že architekt vylúči (prehľadne) využívanie niektorých špecifik priemyselného dedičstva, lebo nemá prístup k informáciám napríklad od pamiatkara. Hoci pamiatkar tieto informácie má, napríklad vzhľadom k tomu, že architektonické dedičstvo nie je vedené ako pamiatka, nie je povinný ich poskytovať. Nízka úroveň komunikácie je hlavným problémom multidisciplinárnych tímov.

Interdisciplinárny tím – členovia tímu taktiež pracujú nezávisle, ale na rozdiel od predchádzajúceho sa neformálne stretávajú, aby prediskutovali záležitosti ešte pred samotnou diagnostikou problému alebo diskutujú predtým, ako vypracujú plán resp. architektonický návrh, štúdiu, projekt.¹² Investor, architekt, samospráva, odborná i laická verejnosť sú považovaní za spolupracovníkov. V multisenzorickom prostredí jednotliví členovia pracujú nezávisle, ale sú si vedomí toho, aké aktivity a prečo vykonávajú iní členovia. Konzultácie medzi jednotlivými členmi sú bežné, ale každý udržiava jasné hranice pri práci¹² (architekt navrhuje, pamiatkar robí výskum resp. metodické smerovanie, odborník skúma technológiu, archivár hľadá v archíve...).

Transdisciplinárny tím – miera spolupráce je najvyššia. Jednotlivci prekračujú hranice svojej špecializácie v závislosti na potrebách riešeného problému (v našom prípade architektonického dedičstva). Všetci sú rovnocennými členmi tímu. Multisenzorické prostredie prevádzkované transdisciplinárnym tímom môže naplniť svoj potenciál a stane sa „otvoreným“ priestorom.¹² Všetci členovia tímu spolupracujú tak, aby obnove architektonického dedičstva umožnili veci, ktoré by inak možné neboli resp. by o nich žiadny člen neuvažoval.



Obr. 3: Znáznovenie situácií spolupráce transdisciplinárneho tímu a previazanosti rôz-ných typov profesií koncentrovaných na spoločne riešený problém. (Zdroj: autor, 2014)

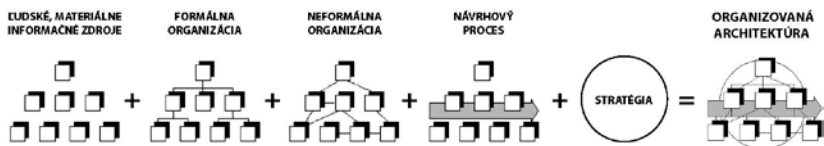
Kontinuálna previazanosť profesií zároveň umožňuje operatívne reagovanie aj na zmenu východiskovej situácie, nepredpokladané nálezy a z toho vyplývajúcu prípadnú čiastkovú zmenu metódy pamiatkovej obnovy, ktorá by bola inak štandardne použitá.

„Architektúra je hybrid medzi: technickými (výskum stavby, stavebná fyzika, fyzika prostredia), humanitnými (umenovednými, čiastočne psychológia) a spoločenskými vedami (sociológia, demografia), urbanizmus (geografia, ekonomická geografia, ekonómia).“¹³

Architektúra má tiež dva odlišné významy. V istom zmysle doslovne odkazuje na tvorivú organizáciu prostredia a v inom zmysle sa vzťahuje k architektúre obrazne ako na štruktúru resp. systém vychádzajúci z určitej organizácie:

a) Organizovaná architektúra alebo organizovaný priestor – vplyv organizácie prostredia a priestoru na človeka a jeho organizácia.

b) Organizovaná architektúra alebo organizovaný dizajn – tvorba úloh a procesov, formálne vedenie a organizácia architektonickej činnosti v procese tvorby.¹⁴



Obr. 4: Zjednodušená schéma organizovanej architektúry. (Zdroj: Žugaj, Schatten, 2005)

Pre architektonickú prax (najmä pri obnove architektonického dedičstva) sú oba významy rovnako dôležité. Hoci návrh organizácie priestoru sa zdá byť pre architekta prirodzenejší, bez schopnosti organizácie úloh a procesov by ich zrealizovanie bolo len ťažko možné. Teóriou organizovanej architektúry, dizajnu resp. organizovaným navrhovaním, sa architekti, ale aj manažéri na vedeckej úrovni zaoberajú už od 90. rokov 20. storočia¹⁵. V niektorých krajinách, ako napríklad v Dánsku, vznikli dokonca výskumné centrá pre organizovanú architektúru.¹⁶ Podľa väčšiny autorov organizovaná architektúra predstavuje koncept, ktorého cieľom je vytvoriť unikátny synergický systém, ktorý bude viac než len súčet jeho častí a súvislostí

¹³ Dulla, M. 2008. Metodológia výskumu: Pracovná príručka pre doktorandov. Bratislava: FA STU, 2008, s. 8.

¹⁴ Žugaj, M., Schatten, M. 2005. Arhitektura suvremenih organizacija. Varaždinske Toplice: Tonimir, 2005, s. 1-6. ISBN 953-7069-50-8.

¹⁵ NAPR. ORGANIZATIONAL ARCHITECTURE. DESIGNS FOR CHANGING ORGANIZATIONS (1992), ISBN: 978-1-55542-443-5.

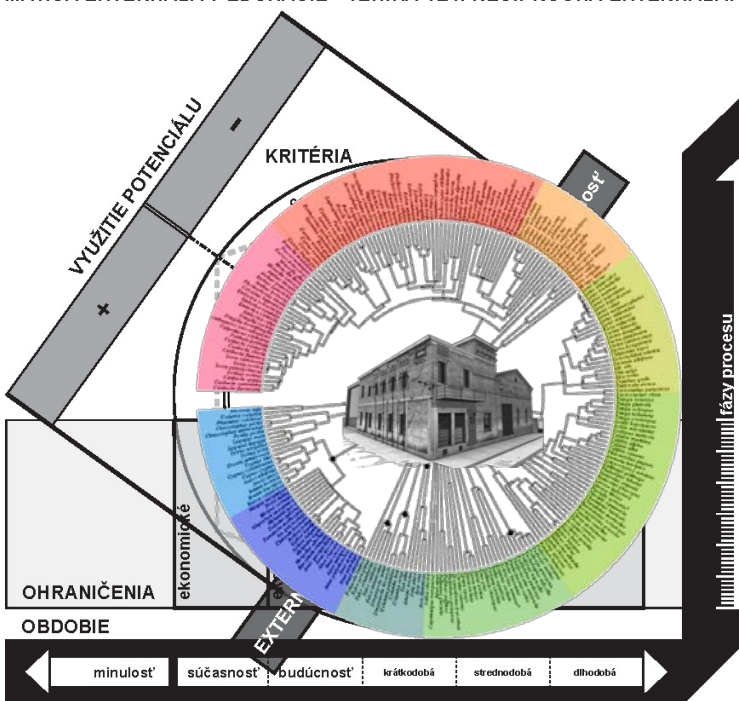
¹⁶ Interdisciplinary Center for Organizational Architecture (ICOA) – výskumné centrum v Aarhus, Dánsko.

organizačnej štruktúry. **Mal by to byť systém, kde vzniká pridaná hodnota vyplývajúca zo vzájomnej spolupráce.**

Analýza aktérov správy územia identifikuje subjekty a inštitúcie, ktoré je nevyhnutné v procese prípravy plánu i realizácie brať do úvahy. Pokiaľ je to možné a potrebné, zabezpečiť ich spoluprácu. Prínos schémy je v tom, že nie je nutné získať samostatne vedomosti špecialistov, ale pochopiť ich význam, podeliť sa o ne, a tak objasňovať cestu pre zúčastnené strany, aby sa dohodli na podmienkach potrebných pre podporu spoločného, hlavného cieľa.

Skúsenosti sú také, že účastníci procesu nie vždy vedia presne sformulovať svoju predstavu. Ak sa s nimi počas tvorivého procesu osobným kontaktom, v rozhovoroch hľadajú možnosti a vyberajú a zdôvodňujú si prečo im niektorý návrh vyhovuje viac ako iný, vedia spoločne dospieť ku konkrétnym riešeniam. Na tomto princípe je založený tzv. „edukačný polygón“, ktorý samotný nie je konečným cieľom, ale spôsobom ako sa k nemu možno dopracovať.

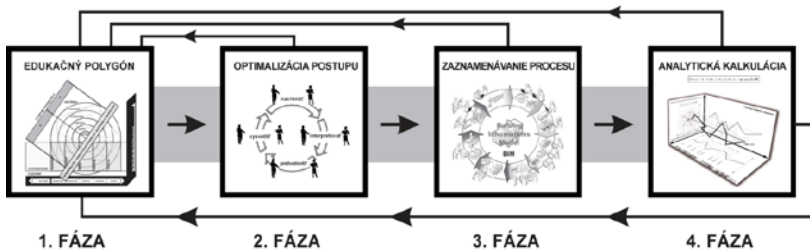
MATICA EXTERNALITY EDUKÁCIE - VZNIKÁ TZV. RECIPROČNÁ EXTERNALITA



Obr. 5: Schéma edukačného polygónu ako optimalizačnej metódy pre získavanie informácií o komplexnom probléme, vyjadrená inverzným evolučným diagramom. (autor: V. Hain, 2014)

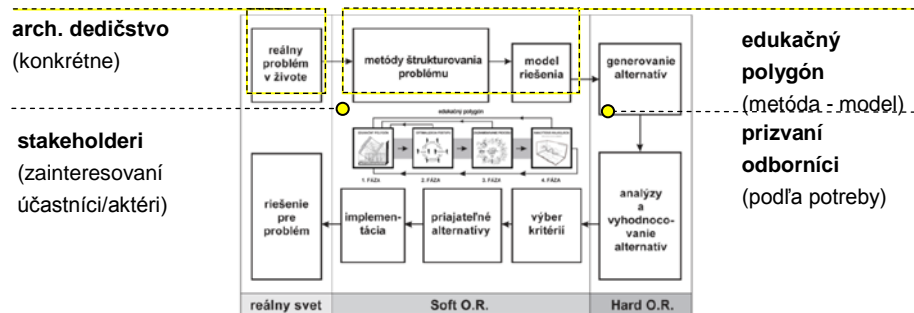
Polygón predstavuje veľa strán a uhlov, podobne je aj viacero uhlov pohľadu na problematiku architektonického dedičstva. Ako je vyššie uvedené, ide o interdisciplinárny problém s viacerými účastníkmi, kde je nevyhnutné vziať do úvahy dôležité fakty a názory zo všetkých oblastí. Preto je potrebné definovať určitú schému (systém), na základe ktorého vieme porovnávať jednu zložku vo vzťahu s inými.

4. Fázy edukačno – tvorivého procesu



Obr. 6: Fázy edukačno – tvorivého procesu v rámci polygónu. (Zdroj: autor, 2014)

Použitie princípu uvedeného systému zabezpečuje určitú flexibilitu, ako aj spätnú krížovú kontrolu a analýzu výsledkov, čo je základným predpokladom pre nastavenie kvalitného pracovného postupu. Edukačný polygón, ako metóda štruktúrovania komplexného problému a vedeckých poznatkov, môže poskytnúť účastníkom procesu lepšie pochopenie priemyselného dedičstva ako doteraz používané metódy izolovaných parciálnych prístupov.

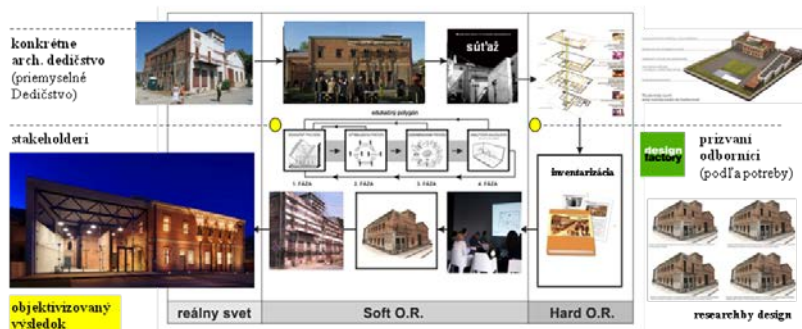


Obr. 7: Univerzálna základná schéma modelu riešenia problémov v zmysle princípov a zásad operačného výskumu a ilustrácia modelovej situácie riešenia konverzie priemyselného dedičstva prostredníctvom edukačného polygónu. (Zdroj: základná modelová schéma OR, prof. Arabinda Tripathy⁴², preklad a doplnenie autorom, 2014)

Overovacia štúdia Elektrárňa Piešťany je príkladom, ako organizovať partnerskú spoluprácu na integráciu a implementáciu edukačného polygónu do praxe, v rámci existujúcej štruktúry procesov pamiatkovej obnovy. Navyše, štúdia ukazuje, ako je možné učiť sa a objavovať nové hodnoty a možnosti pre navrhovanie architektúry prostredníctvom operačného výskumu.

5. Využitie edukačného polygónu v praxi – overovacia štúdia Elektrárňa Piešťany

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 nielen na Slovensku, ale i v zahraničí.¹⁷



Obr. 8: Využitie schémy edukačného polygónu a operačného výskumu v praxi – overovacia štúdia Elektrárňa Piešťany – 2014. (zdroj: V. Hain, 2015)

6. Zhrnutie

Využitie edukačného polygónu v procese obnovy priemyselného dedičstva poskytuje:

- efektívny prenos informácií medzi architektom a ostatnými účastníkmi procesu obnovy priemyselného dedičstva – lepšie pochopenie špecifik konkrétného areálu a jeho lokality
- zníženie asymetrie informácií
- jasnejšiu identifikáciu problému a cieľov
- priame a nepriame vzdelávanie všetkých zainteresovaných strán/účastníkov

¹⁷ Cena Fénix kultúrna pamiatka roka 2013, Nominácie na ceny Mies van der Rohe Award a CE.ZA.AR 2014.

- hlbšie pochopenie limitov a možností systému (rôzne pohľady a nápady zúčastnených strán vychádzajú na povrch až počas rozhodovacieho procesu)
- zvýšenie vnútornej motivácie zúčastnených osôb, vyplývajúce z postupne rastúcej dôvery a skúseností s tímovou prácou v polygóne
- vyššiu pravdepodobnosť objektívnych a pozitívnych výsledkov v jednotlivých overovacích štúdiách
- úsporu času, energie a finančných nákladov
- takto vymedzený polygón by mohol slúžiť aj ako nástroj pre všeobecné použitie v iných návrhových a rozhodovacích procesoch.

7. Záver

Edukačný polygón umožňuje vytvárať podmienky pre objektívny a komplexný prístup architekta k hodnoteniu variantných návrhov v procese prípravy revitalizácie architektonického dedičstva. Rovnako sa však môže uplatniť aj v procese revitalizácie ostatných historických, architektonických a umeleckých diel, v územnom i priestorovom plánovaní rozvoja miest a regiónov.

Úspešnosť aplikácie edukačného polygónu v praxi však vždy bude závisieť nielen od architekta, ktorý takýto spôsob práce môže iniciovať, ale aj od vôle jeho partnerov, ktorí nielenže budú ochotní, ale aj musia spolupracovať. Vyššia aplikovateľnosť by sa dosiahla v prípade jeho zaradenia do legislatívneho, resp. metodického rámca prípravy investičných/konverzných/obnovovacích zásahov na historickom architektonickom fonde.

Princíp edukačného polygónu je v komplexne organizovanom procese nielen edukačným, ale aj kľúčovým článkom, ktorý je schopný vytvoriť tvorivú platformu pre pôsobenie architektov/projektantov a ostatných zapojených aktérov, a tým vytvoriť výsledný spoločnosťou akceptovateľný návrh riešenia pre konkrétne architektonické alebo tiež priemyselné dedičstvo.

8. Literatúra

1. Checkland, P. B. 1998. SystemsThinking, Systems Practice. John Wiley & Sons Ltd., 1998. 330 s. ISBN 0-471-98606-2.
2. Cliford, A. P. 1995. Manufacturing Design in Post-Industrial Age. Londýn: Architectural Record, 1995. ISSN 0003-858X.
3. Craig, J. 1849. A new universal etymological technological, and pronouncing dictionary of the English language. Oxford: Oxford University, 1849. 404 s.
4. Darwin, Ch. 1859. The Origin of Species – Natural selection. London: publisher John Murray, 1859. 502 s.
5. De Tombe, D. 2001. Compram, a method for handling complex societal problems. In European journal of Operational Research, Volume 128, Issue 2, 16 January 2001, p. 266 –281.
6. Dodrill, T. Educational Ideas for Teaching Polygons [online] [cit. 2014-06-25]. Dostupné na internete: <http://www.ehow.com/info_8064267_educational-ideas-teaching-polygons.html>.

7. Douet, J. et al. 2012. Industrial heritage re-tooled: The TICCIH guide to industrial heritage conservation. Lancaster: Carnegie Publishing Ltd, 2012. 243 s. ISBN 978-1-85936-218-1.
8. Dulla. M. 2008. Metodológia výskumu: Pracovná príručka pre doktorandov. Bratislava: FA STU, 2008. 38 s.
9. Etický poriadok Slovenskej komory architektov zo 14. júna 2001 v znení zo 14. mája 2005 [online]. 2014. 6 s. [cit. 2014-01-18]. Dostupné na internete: <http://new.komarch.sk/?page_id=188>.
10. Gavora, P. 2007. Sprievodca metodológiou kvalitatívneho výskumu. Bratislava: Vydavateľstvo Univerzity Komenského, 2007. 236. s. ISBN 978-80-223-2317-8.
11. Gregor, P. a kol. 2008. Obnova pamiatok. Bratislava: Perfekt, 2008. 110 s. ISBN 978-80-8046-405-9.
12. Janák, P. Architekt a pamätka. In Architektura ČSR, č. 1-2/1952/1953, s. 220 – 222. ISSN 0300-5305.
13. Joint ICOMOS – TICCIH Principles for the Conservation of Industrial Heritage Sites, Structures, Areas and Landscapes, The Dublin Principles:[online]. Paris, 2011.
14. Kolesár, P. 2009. Asymetrie informací a její právní aspekty. In Liška, V., Nováková, V. Asymetrie informací a stavební firmy. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra společenských věd, 2009, s. 59. ISBN 978-80-01-04305-9.
15. Kráľová, E. 2010. Stopy priemyselného dedičstva na Slovensku. Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 2010. 240 s. ISBN 978-80-227-3308-3.
16. Kráľová, E., Kubáček, J., Kubica, J., Ganobjak, M., Hain, V. 2011. Elektrárňa Piešťany. Inventarizácia hodnotných autentických architektonických a technologických prvkov. Bratislava: ADOM M. STUDIO s.r.o., 2011. 150 s.
17. Kráľová E. 2010. Zámer obnovy nehnuteľnej kultúrnej pamiatky – „Elektrárňa Piešťany“, č. ÚZPF 10852 podľa ustanovení § 32 ods. 3 zákona č. 49/2002 Z.z. O pamiatkovom fonde. Bratislava: ADOM M. Studio, 2010. 9 s.
18. Liška, V. 2007. Externality a stavebnictví. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra společenských věd, 2007. 86 s. ISBN 978-80-01-03643-3.
19. Liška, V., Nováková, V. 2009. Asymetrie informací a stavební firmy. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra společenských věd, 2009. 101 s. ISBN 978-80-01-04305-9.
20. Muhelič, B. 2002. DEKD – The European Heritage Days . Ljubljana: Insitute for the Protection of Cultural Heritage of Slovenia, 2002. 8. s.
21. Mingers, J., Rosenhead, J. 2004. Problem structuring methods in action. In European Journal of Operational Research, č. 152., r. 2004, s. 530 – 554.
22. Pagliano, P. 2001. Using a multisensory environment. [online]. London: David Fulton Publishers, 2001, s. 80. – 92. [cit. 2014-08-26]. Dostupné na internete: <http://snoezelen.sk/prilohy/timovy_pristup.pdf>. ISBN 1-95346-716-2.

23. Rosenhead, J., Mingers, J. 2001. Rational Analysis for a Problematic World Revisited. 2nd. Ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2001. 366 s. ISBN 978-0471-49523-9.
24. Šujanová, O. 1982. Ochrana pamiatok, medzinárodné dohovory, odporúčania, charty a rezolúcie. Bratislava: Videopress MON, 1982. 307 s.
25. Triparthy, A. Learning from Using Soft OR: Factors Affecting Outcome. In The International Conference on OR for Development (ICORD 2014). Universite of Lleida, Catalonia, Spain, papers for presentation 10_10 s. [online]. 2014 [cit. 2014-08-26].
26. Van Den Akker, J. 2006. Educational design research: Doc. LB 1028.38.E38, Taylor & Francis e-Library, 2006. 163 s. [online]. 2011 [cit. 2014-08-26] Dostupné na internete: < <http://p4mristkipngawi.files.wordpress.com/2011/08/educational-design-research.pdf>>.
27. Zákon Slovenskej národnej rady, č. 138/1992 ZB. o autorizovaných architektoch a autorizovaných stavebných inžinieroch (úplné znenie k 1. septembru 2008).
28. Zákon č. 49/2002 Z.z. o ochrane pamiatkového fondu, s. 536 – 549. [online]. [cit. 2013-01-18]. Dostupné na internete: <http://www.pamiatky.sk/Content/Data/File/sluz_predpis/49_2002-Ochrane_pamiatkového_fondu.pdf>.
29. Zimola, B. 2004. Operačný výzkum. Skripta Zlín: FAME, VUT, 2004. ISBN 80-7318-208-4.

Identifikácia a štúdium vlastností prírodných voskov v objektoch kultúrneho dedičstva

Katarína Čížová*, Katarína Vizárová*, Milena Reháková**

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, * Oddelenie dreva, celulózy a papiera, ** Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Katie.cizova@gmail.com

Abstrakt: Konzervovanie a reštaurovanie historických materiálov a objektov vyžaduje aplikáciu nadobudnutých vedomostí a zručností. Konzervátori a reštaurátori musia mať potrebné informácie o materiálovom zložení a stupni degradácie objektov, ktoré ošetrojú, ďalej o používaných materiáloch a ich vplyve na objekty kultúrneho dedičstva ešte predtým, ako zvolený spôsob ošetrovania aplikujú. Pri identifikácii neznámych vzoriek odobratých z objektov kultúrneho dedičstva sú veľmi dôležité databázy referenčných materiálov. Slúžia na porovnávanie skúmaných vzoriek s referenčnými dátami v databáze, na základe čoho sa získavajú odpovede na otázku materiálového zloženia a študujú vlastnosti a zmeny počas degradácie materiálu. Vzhľadom na množstvo materiálov, používaných v reštaurovaní a konzervovaní, je tvorba a dopĺňanie databáz stále aktuálna. Medzi veľmi málo prebádané materiály patria aj vosky. Sú to zložité zmesi organických zlúčenín s komplikovanou chemickou podstatou, ktoré tvoria súčasť rôznych typov objektov. Sú charakteristické dlhými uhľovodíkovými reťazcami, s nasýtenými a nenasýtenými uhľovodíkmi a voľnými kyselinami a esterami. Predkladaný príspevok sa zameriava na využitie vlastnej FTIR databázy referenčných vzoriek prírodných voskov, slúžiacich na porovnávanie so vzorkami historických objektov, ich interpretáciu ako aj analýzu spektier modelových zostarnutých voskov. Získané výsledky prinesú nové informácie, ktoré majú význam pre vedecké poznanie, ako aj pre reštaurátorskú a konzervátorskú prax.

Kľúčové slová: FTIR databáza, prírodné vosky, konzervovanie a reštaurovanie, materiálové zloženie, identifikácia neznámych vzoriek

Abstract: Conservation and restoration of historical materials of cultural Heritage needs application of obtained knowledge and skills. The conservators and restorers must have necessary information about material composition and the degree of degradation of artifacts, which are treated. Before they elected the way of treatment, they need to have information about the materials and their effect on objects of cultural heritage. The databases of reference samples are very important in identification of unknown samples taked from the artifacts. Databases are used for comparing unknown samples with reference samples. Help us received an

answer on the question about material composition and study of properties and conversion during the material degradation. A plenty of materials are used in restoration and conservation, that's why enrich of databases is still actual. Waxes are materials not so good examined. They are created from mixture of organic compounds with complicated chemical description with long hydrocarbon chains, with saturated and unsaturated hydrocarbons and with free acids and esters. The presented article focused on the use of FTIR own database of reference samples of natural waxes used for comparison with samples of historic artefacts, their interpretation and analysis of the spectra of model aging waxes. The results bring new information relevant to the scientific knowledge as well as for restoration and conservation practice.

Key words: FTIR database, natural waxes, conservation and restoration, material composition, identification of unknown samples

1. Úvod

Databázy referenčných materiálov sú veľmi dôležité pri identifikácii neznámych vzoriek odobratých z objektov kultúrneho dedičstva. Slúžia na porovnanie skúmaných vzoriek s referenčnými dátami v databáze, na základe čoho sa získavajú odpovede na otázku materiálového zloženia a študujú vlastnosti a zmeny počas degradácie materiálu. Vzhľadom na množstvo materiálov, používaných v reštaurovaní a konzervovaní, je tvorba a dopĺňanie databáz stále aktuálna. Medzi veľmi málo prebádané materiály patria aj vosky. Sú to zložité zmesi organických zlúčenín s komplikovanou chemickou podstatou, ktoré tvoria súčasť rôznych typov objektov.

Vosky sú vo všeobecnosti látky, ktoré pozostávajú z viacerých druhov chemických zlúčenín, ktorých zastúpenie závisí od pôvodu (rastlinné, živočíšne, ...), od druhu (palmový, včelí, ...), ale aj od prírodných podmienok v ktorých sa pre kurzory voskov tvorili. Klasifikácia jednotlivých druhov používaných voskov podľa pôvodu je uvedená v tabuľke.

Tab. 1: Rozdelenie voskov podľa pôvodu.

Živočíšne vosky	Rastlinné vosky	Minerálne vosky	Petrochemické vosky
Včelí vosk	Karnaubský vosk	Montánnny vosk	Parafín
Lanolín	Kandelilový vosk	Ozokerit	Mikrokryštalický vosk
Šelak	Japonský vosk	Cerezín	
Čínsky vosk	Ouricuri vosk	Rašelinový vosk	
Vorvaňovina	Espartový vosk		
Kyselina stearová	Jojobový olej		

	Myrikový vosk		
	Palmový vosk		
	Vavrínový vosk		
	Ricínový vosk		
	Ryžový vosk Mandľový vosk Sójový vosk		
	„Tallow tree“ vosk		
	Stearín		

Svojím chemickým zložením sú príbuzné olejom a tukom, čo znamená, že obsahujú prevažne estery. Na rozdiel od olejov a tukov alkoholickú zložku netvorí glycerín ale vysokomolekulové alkoholy, často nazývané aj voskové alkoholy. Okrem toho obsahuje väčšina voskov ešte vyššie nasýtené a nenasýtené uhľovodíky a voľné vyššie nasýtené mastné kyseliny. Pre stabilitu voskov je dôležité, že obsahujú len malé množstvo nenasýtených kyselín a alkoholov [1].

Niektoré literárne zdroje považujú šelak za živicu, iné ho zaraďujú do skupiny voskov. Surový šelak (sticklac) obsahuje 60 – 80 % čistého šelaku, 4 – 6 % šelakového vosku, zvyšné percentá pripadajú na drevené triesky, mŕtvy hmyz a vlhkosť [2]. Keďže surový šelak obsahuje aj vosk a využitím sa s ním prelína, zaradil sa tento materiál do Tab.1 a taktiež do rozširujúcej sa FTIR databázy.

Vosky majú široké použitie. Prvá zmienka o použití voskov, konkrétne včelích, sú jaskynné maľby včiel a výjavy z dopytu po ich produktoch. Pochádzajú z neolitických dôb z východného Španielska. V archeologických náleziskách sa objavili keramické nádoby s obsahom včelieho vosku použitého buď ako tmel, prísada do lekárskejších masť alebo ako stratená vosková technika, používaná pri výrobe meď. Starovekí Egypťania používali vosk hlavne na balzamovanie a mumifikáciu, tiež ako lepidlo, na ochranu povrchov (impregnácia papyrusových zvytkov) a v lodiarstve. Starovekí Gréci a Rimania vosky používali rovnako, a tiež na povrchovú úpravu nástenných maľieb a v enkaustike. V staroveku sa písalo na voskové tabuľky a v hrobch sa našli aj voskové figúrky, masky a reliéfy. V stredovekých kláštoroch sa vosk používal na výrobu sviečok a pri skladovaní vína. Nielen v kláštoroch ale aj v panovníckych dvoroch sa vosk využíval na pečatenie dokumentov. Od 18. – 19.storočia sa vosk používal ako prísada do maliarskych techník. Umelci používajú farby, kde sa vosk využíva ako spojivo (enkaustika), prípadne na impregnáciu a batikovanie textílií. V tomto období sa vyvinuli aj dve nové odvetvia, a to tvorenie voskových bábik a voskových figurín v životne veľkosti [1 – 7].

Cieľom tejto práce bolo doplnenie jestvujúcej komerčnej databázy prírodných materiálov a analýza FTIR spektier, pre zhodnotenie možnosti využitia na identifikáciu v reálnych objektoch kultúrneho dedičstva.

2. Experimentálna časť

Táto práca sa zameriava na zostavenie vlastnej FTIR databázy referenčných vzoriek prírodných voskov, slúžiacej pri analýze a identifikácii neznámych reálnych vzoriek odobratých z objektov dedičstva.

Spracovali sa vzorky vosku od rôznych komerčných zdrojov a dodávateľov s rôznym stupňom spracovania, ako sú uvedené v Tab. 2.

Tab. 2: Zoznam použitých voskov a živíc.

Názov produktu	Výrobca	Charakteristika
PARAFFINA	AN.T.A.RES s.r.l.	Parafín, teplota topenia 52 – 54°C
CERA MICROCRISTALINA R21	AN.T.A.RES s.r.l.	Mikrokryštalický vosk
CERA CARNAUBA FLORES	AN.T.A.RES s.r.l.	Karnaubský vosk
Včelí vosk prírodný – žltý	NAWAX	Teplota topenia 62 – 65°C
Včelí vosk prírodný – bielený	NAWAX	Teplota topenia 60 - 64°C, bielený peroxidom vodíka a aktívnym uhlím
Čistý žltý včelí vosk	WAD s.r.o.	-
CARNAUBA prírodný vosk	WAD s.r.o.	Karnaubský vosk
Parafínový vosk	WAD s.r.o.	Teplota topenia 52 – 54°C
Šelak – biely, bezvoskový	WAD s.r.o.	-
Šelak SUPERIOR, bezvoskový	WAD s.r.o.	Teplota topenia 65 – 77°C, obsah vosku < 0,2 %
Šelak BONNA, bezvoskový	WAD s.r.o.	Teplota topenia 65 – 77°C, obsah vosku < 0,2 %
Šelak SONNE, bezvoskový	WAD s.r.o.	Teplota topenia 65 – 77°C, obsah vosku < 0,2 %
Šelak – naturálny, indický, voský	WAD s.r.o.	-
Šelak ORANGE s voskom	WAD s.r.o.	Teplota topenia 70 – 88°C, obsah vosku 2 – 5 %
Šelak LEMON, voskový	WAD s.r.o.	Teplota topenia 70 – 90°C
Natívny neupravený včelí vosk	Laboratórium	Vyvarený z plástov

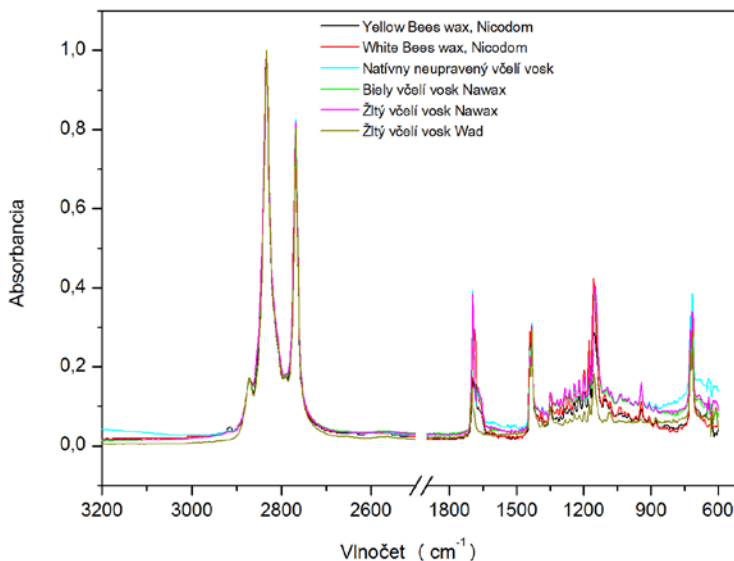
Vzorky voskov boli analyzované na spektrometri DigilabExcalibur FTS 3000MX pri rozlíšení 4 cm^{-1} metódou ATR (Attenuated Total Reflectance). Odčítaným pozadím bol vzduch. Jedno meranie pozostávalo z priemeru 30 skenov v rozsahu $600 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Bola použitá FTIR-ATR technika, ktorou sa merali absorpčné odrazové spektrá. Dodržiaval sa konštantný prítlak [8].

Pre štúdium spektier bola využitá komerčná databáza FTIR spektier firmy NICODOM.

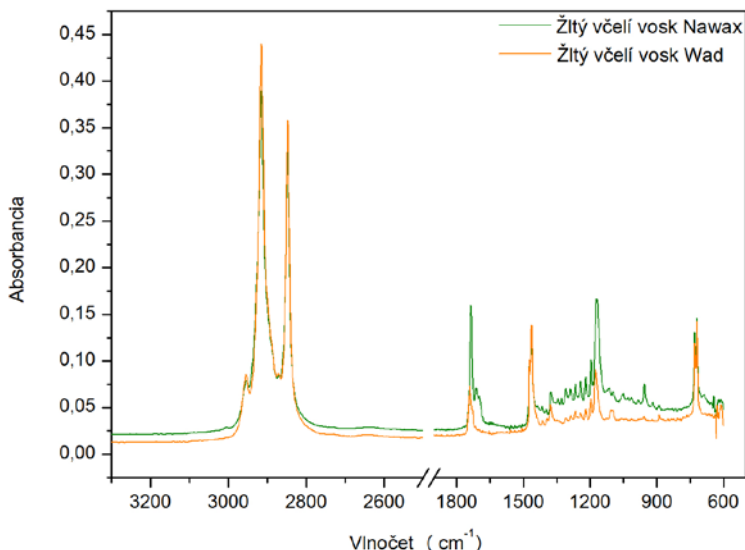
3. Výsledky a diskusia

Pôvodná komerčná databáza v súčasnosti obsahuje 16 FTIR spektier voskov, ktoré sa líšia druhom a pôvodom. Obsahuje parafíny, cerezíny, kandelilový vosk, včelie vosky, karnaubské vosky, vorvaňovinu a lanolín. Cieľom práce bolo rozšíriť FTIR databázu o nové druhy voskov a vynoviť analýzu získaných spektrálnych zdrojov. .

Prostredníctvom FTIR analýzy boli charakterizované vzorky vybraných druhov voskov, z hľadiska chemického zloženia. Vzorky sa porovnávali medzi sebou a aj s FTIR spektrami v komerčnej databáze.



Obr. 1: FTIR spektrá jednotlivých vzoriek včelích voskov.



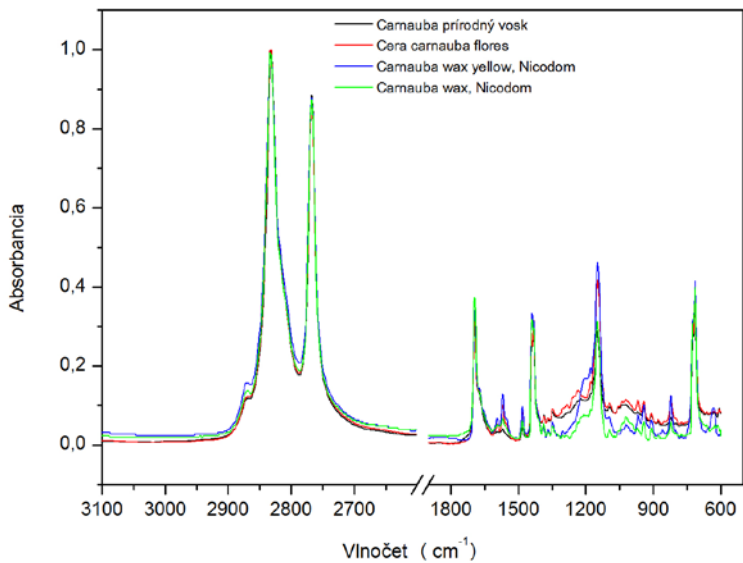
Obr. 2: Porovnanie FTIR spektrier včelích voskov od rôznych dodávateľov.

Na Obr. 1 sú zobrazené spektrá vzoriek včelích voskov rôzneho pôvodu a spracovania. Ako vidno, sú veľmi podobné, nedá sa pozorovať ani rozdiel medzi bieleným a nebieleným včelím voskom. Zloženie včelích voskov môže byť od rôznych výrobcov kvalitatívne rovnaké ale kvantitatívny pomer sa môže odlišovať.

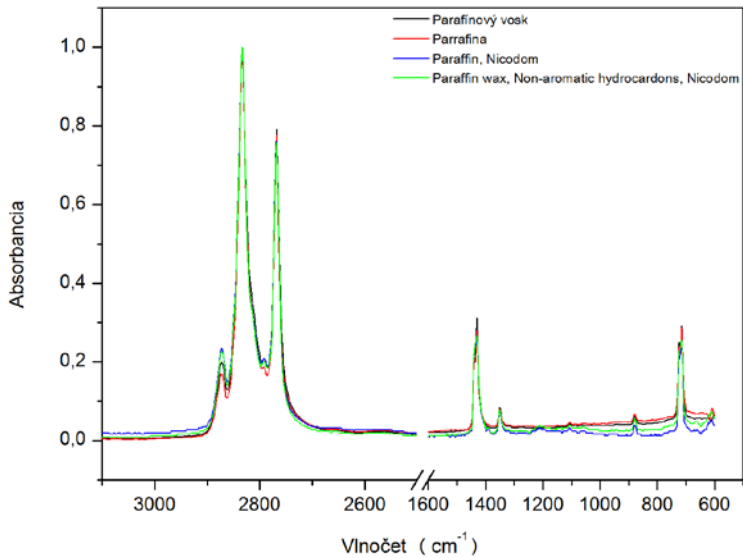
Na Obr. 2 sú zobrazené dve spektrá včelích voskov od rôznych dodávateľov. Pomerné zastúpenie jednotlivých píkov v FTIR spektrách je rôzne.

Tab. 3: Tabuľka s charakteristickým zastúpením látok vo včelom vosku.

Absorpčné pásy pri vlnočte	Prislúchajúce funkčné skupiny
2950, 2916, 2851, 1473, 1462 cm^{-1}	Uhlíkovodíkové reťazce
1708 a 1736 cm^{-1}	Prítomnosť karboxylových skupín z mastných kyselín a esterov
1171 cm^{-1}	$\nu(\text{C-O})$ vibrácie esterov
720 a 730 cm^{-1}	$\delta(\text{CH}_2)_n$ planárne rotácie dlhých uhlíkovodíkových reťazcov, prislúchajúce všetkým dlhým reťazcom mastných kyselín, n-alkánov a esterov, prítomných vo včelom vosku



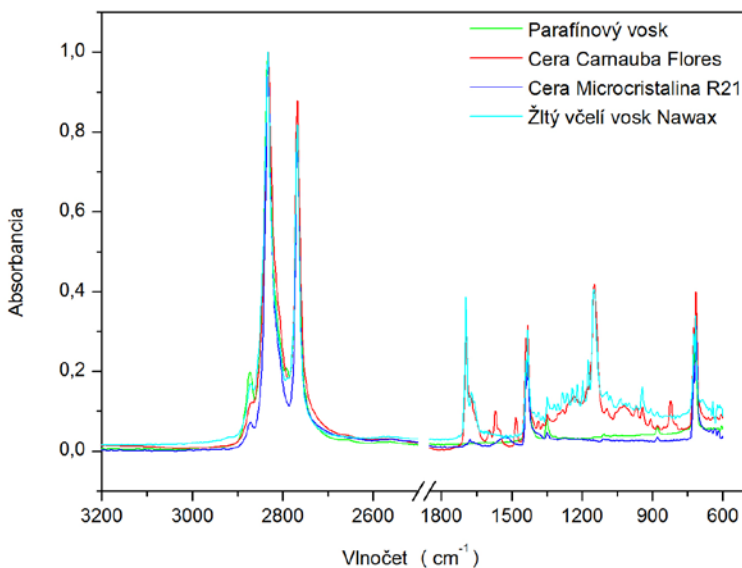
Obr. 3: FTIR spektrá jednotlivých vzoriek karnaubských voskov.



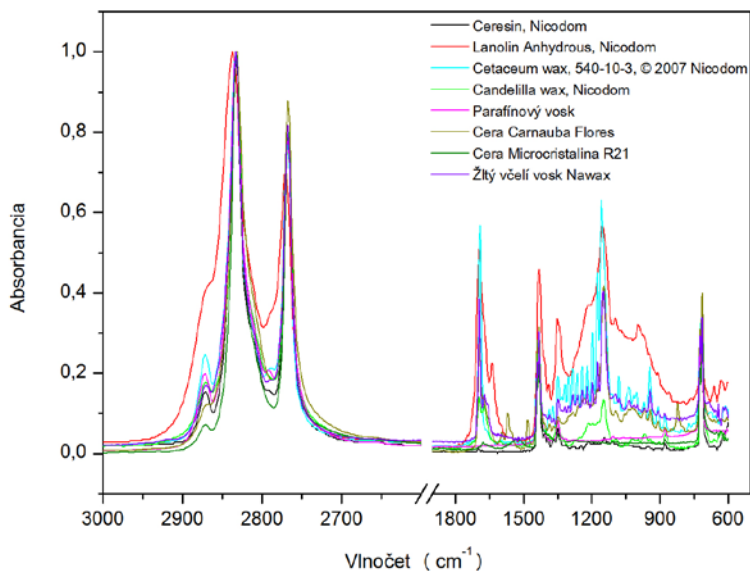
Obr. 4: Porovnanie FTIR spektier vzoriek parafínových voskov.

Pre porovnanie s prírodnými voskami je na Obr. 4 spektrum parafínu, ide o petrochemický vosk. Vyznačuje sa oveľa chudobnejším zastúpením absorpčných pásov, a teda má jednoduchší tvar spektra. Rozdiel je možný pozorovať len v rôznych intenzitách nameraných píkov, čo je dôsledok spôsobu výroby a kvality vstupných surovín.

Na Obr.5 sa nachádzajú FTIR spektrá nameraných vybraných druhov voskov. Pri porovnaní jednotlivých druhov spektier je zrejmé, že najjednoduchšie má parafínový a mikrokryštalický vosk (spektrá sú vzájomne neodlíšiteľné). Spektrá karnaubského a včelieho vosku majú odlišné tvary. Spektrá karnaubského vosku sa líšia od včelieho vosku prítomnosťou absorpčných pásov s vlnčtom 1480 a 1570 cm^{-1} , čo indikuje prítomnosť dvojitej väzby.

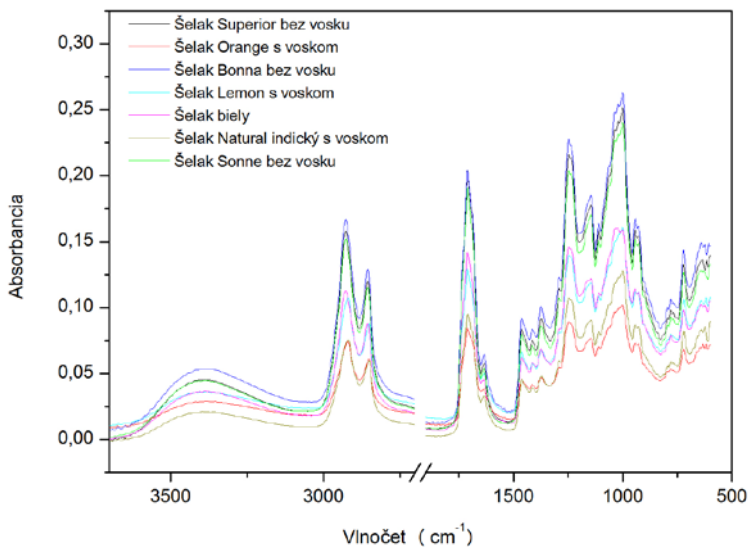


Obr. 5: FTIR spektrá nameraných druhov voskov.

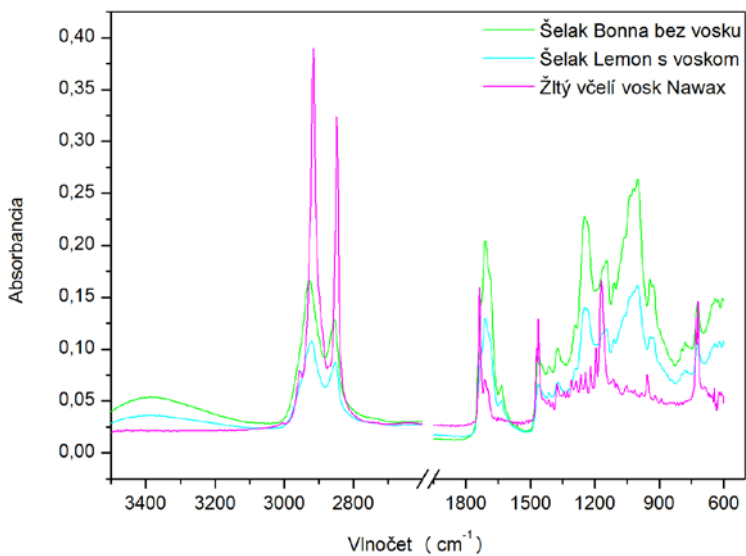


Obr. 6: Porovnanie FTIR spektier rôznych druhov voskov.

Na Obr. 6 sa nachádzajú rôzne druhy nameraných voskov, spolu s voskami z komerčnej databázy FTIR spektier (cerezín, lanolín, cetaceum, kandelilový vosk). Spektrá parafínového, mikrokryštalického vosku a cerezínu sú zhodné. Líšia sa len v intenzite jednotlivých absorpčných pásov. Ďalšie odlišnosti sú zjavné pri lanolíne, kde absentuje pík pri vlnočte 2870 cm^{-1} (C-H väzby) a cetaceu, ktorému chýba absorpčný pás karboxylových funkčných skupín pri vlnočte 1700 cm^{-1} . Lanolín sa odlišuje aj absenciou absorpčných pásov v oblasti od 1300 do 1200 cm^{-1} , ktoré sú charakteristické pre včelie vosky. Spektrum karnaubského vosku sa líši prítomnosťou absorpčných pásov v oblasti 820 cm^{-1} , prislúchajúcej sigma vibráciám C-H väzieb a ďalšími funkčnými skupinami popísanými podrobne v komentári k Obr.4.



Obr. 7: Porovnanie FTIR spektier šelakov s voskom a šelakov bez obsahu vosku.



Obr. 8: Porovnanie FTIR spektier šelaku s voskom, šelaku bez obsahu vosku s včelím voskom.

Obr. 7 a 8 porovnávajú FTIR spektrá rôznych druhov šelaku s včelím voskom.

Z FTIR spektier na Obr. 7 vypýva, že pomocou FTIR spektroskopie sa nedá jednoznačne rozlíšiť šelak bez obsahu vosku od šelaku s obsahom vosku. Podľa certifikátu o analýze šelaky s voskom obsahujú 2 – 5 % vosku a šelaky bez vosku obsahujú menej ako 0,2 % vosku. Táto skutočnosť nie je na spektrách pozorovateľná.

Pri porovnaní FTIR spektier šelaku s voskom, šelaku bez vosku a včelieho vosku (Obr. 8) vidno, ktoré absorpčné pásy majú spektrá spoločné ($3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ – C-H väzby, $1780 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ – C=O väzby, $1480 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ – C-H väzby, $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ – C-O skupiny). Rozdiely vznikajú pri absorpčných pásoch vosku pri $750 - 700 \text{ cm}^{-1}$, čo sú C-H planárne rotácie dlhých uhľovodíkových reťazcov, ktoré sa pri šelaku nevyskytujú. Pri absorpčných pásoch šelaku v rozmedzí $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ pozorujeme C-C väzby a v rozmedzí $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ sa vyskytujú C-O väzby, ktoré sa nevyskytujú v spektre vosku.

Takto vybudovaná databáza môže slúžiť na identifikáciu neznámych materiálov, ako to už bolo využité v prípadovej štúdii pri identifikácii neznámej vzorky, odobratej zo sochy sv. Uršuly (viď obrázok 9), kde sa zistilo, že časti sochy sú vyrobené práve z nebieleného včelieho vosku [9].



Obr. 9: Časti sochy sv. Uršuly, kde bol identifikovaný ako použitý materiál včelí vosk.

4. Záver

Na základe analýzy vzoriek prírodných voskov a živíc z vlastnej databázy možno konštatovať, že zloženie včelích voskov môže byť od rôznych výrobcov kvalitatívne rovnaké, ale kvantitatívny pomer sa môže odlišovať. Pri porovnaní s prírodnými voskami sú spektrá cerezínu, parafínového a mikrokryštalického vosku najjednoduchšie a sú navzájom neodlíšiteľné. Spektrá karnaubského vosku sa líšia od včelieho vosku prítomnosťou absorpčných pásov s vlnčotom 1480 a 1570 cm^{-1} a pásov v oblasti 820 cm^{-1} . Z toho vyplýva, že tieto vosky možno rozlíšiť a možno identifikovať prímese oproti čistým voskom. Taktiež lanolín a cetaceum majú odlišný tvar spektra a také absorpčné pásy, ktoré sa v iných spektrách nenachádzajú, a preto sú

dobre rozlíšiteľné. Pri porovnaní FTIR spektier šelaku s voskom, šelaku bez vosku a včelieho vosku vystupujú spoločné charakteristické absorpčné pásy, rozdiely vznikajú pri $750 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Ide o C - H planárne rotácie dlhých uhľovodíkových reťazcov, ktoré sa pri šelaku nevyskytujú. Pri spektrách šelaku v rozmedzí $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ pozorujeme C - C väzby a v rozmedzí $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$ sa vyskytujú C - O väzby, ktoré sa nevyskytujú v spektre vosku. Získané výsledky prinesú nové informácie, ktoré majú význam pre vedecké poznanie, ako aj pre reštaurátorskú a konzervátorskú prax.

PodĎakovanie

Táto práca bola finančne podporená projektom VEGA 1/0888/15.

5. Literatúra

1. Hřebíčková, B. A. 2004. Chemie a historie výtvarných materiálů II., Organické materiály. Praha, 2004, s. 15 – 19.
2. Mills, J.S., White, R. 1994. The organic chemistry of museum objects. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1994, s. 49 – 53, 115. ISBN-0-7506-4693-4.
3. Bogdanov, S. Beeswax: Uses and Trade, September 2009, The Beeswax Book, Chapter 1, Bee Product Science.
4. Applebaum, B. 2007. Conservation treatment methodology. Great Britain, 2007, s. 334, 343 – 345. ISBN – 13: 978-0-75068-274-9.
5. Zelinger, J., Šimůnková, E., Kotlík, P. 1982. Chemie v práci konzervátora a restaurátora. Academia Praha, 1982, s. 85 – 90.
6. Kubička, R., Zelinger, J. 2004. Výkladový slovník. Praha: Grada, 2004. ISBN-978-80-247-9046-6.
7. Horie, C. V. 1987. Materials for conservation, Organic consolidants, adhesives and coatings. Oxford: Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1987. ISBN-0-7506-0881-1.
8. Čížová, K. 2013. Analýza a konzervovanie zbierkových predmetov obsahujúcich prírodné vosky. Diplomová práca, Bratislava, 2013.
9. Čížová, K., Tihányi, J. Materiálový prieskum a analýza zbierkového predmetu obsahujúceho prírodné vosky, Restauology – v tlači.
10. Bartl, B. Výkvěty na povrchu voskových pečeti. 2015. Dizertačná práca, Praha, 2015.
11. Derrick, M., Stulik, D., Landry, J. 1999. Infrared spectroscopy in cinservation science, Scientific tools for conservation. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999, s. 94 – 96, 101 –102, 184 – 185. ISBN 0-89236-469-6.
12. Horie, C. V. 1987. Materials for conservation, Organic consolidants, adhesives and coatings. Oxford: Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1987. ISBN-0-7506-0881-1.