

ZBORNÍK PRÍSPEVKOV

z vedeckej konferencie CSTI 2023
Conservation Science, Technology and Industry

Slovenské národné múzeum
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Slovenská chemická spoločnosť



**Interdisciplinárny výskum a ochrana kultúrneho
dedičstva**

**Interdisciplinary Research and Cultural Heritage
Conservation**

Vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou

Interdisciplinárny výskum a ochrana kultúrneho dedičstva

Interdisciplinary Research and Cultural Heritage Conservation

21. – 23. marca 2023
Slovenské národné múzeum
Bratislavský hrad, Bratislava

Cieľom konferencie CSTI 2023 bolo predstaviť najnovšie metódy výskumu a prieskumu, využívané pri ochrane hnutelných aj nehnuteľných súčastí kultúrneho dedičstva, s dôrazom na ich interdisciplinárny charakter. Konferencia sa zamerala aj na vysoko aktuálnu výzvu praxe – na stratégie a politiky uplatnenia konzervačných vedcov v zbierkových a pamäťových inštitúciách.

Autorské práva vyhradené.

Príspevky sú publikované tak, ako boli zaslané.

Za obsah, formálnu úpravu a obrazovú prílohu
príspevkov zodpovedajú autori.

Príspevky neprešli jazykovou úpravou.

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

ISBN 978-80-8060-554-4

EAN 9788080605544

Nepredajné

Vydali:



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE



SLOVENSKÉ
NÁRODNÉ
MÚZEUM

Programový výbor konferencie

Belušák Eduard, Mgr.
SNM – Historické múzeum

Blaško Križanová Janka, doc. Mgr. art., ArtD.
Vysoká škola výtvarných umení

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

Fottová Eva, PhDr., PhD.
Slovenská akadémia vied, Archeologický ústav, v.v.i

Gardoš Gregor, Mgr.
Slovenské národné múzeum

Hanus Jozef, Ing., CSc.
Slovenská technická univerzita

Híreš Ondrej, Ing.
Slovenská národná knižnica

Homoľová Alexandra, PhDr.
Slovenská národná galéria

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

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

Lalíková Nina, Mgr. art.
SNM – Historické múzeum

Maková Alena, Ing.
Slovenský národný archív

Podušelová Gabriela, PhD.
Slovenské národné múzeum

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

Stojkovičová Danica, doc. akad. mal., PhD.
reštaurátorka

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

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

Organizačný výbor konferencie

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

Jurčíková Ivana, Mgr.
Slovenské národné múzeum

Gabriela Podušelová, PhD.
Slovenské národné múzeum

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

OBSAH

Program konferencie	13
Posterové príspevky	114
The European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration – activities and tools	
<i>Patricia Engel</i>	33
Výsledky nedeštruktívneho reštaurátorského výskumu na drevenej soche biskupa s technikou estofada a ich aplikácia do edukačného procesu Results of non-destructive restoration research on a wooden statue of a bishop with the estofado technique and their application to the educational process	
<i>Dušana Ondreková, Jana Karpjaková Balážiková, Zuzana Machatová</i>	35
Modifikácia tanátových vrstiev na zvýšenie koróznej odolnosti železných artefaktov Modification of tanate layers to increase the corrosion resistance of iron artefacts	
<i>Roman Košťúr, Matilda Zemanová</i>	54
Vodný depozitár na Slovensku A Depository in the Aquatic Environment in Slovakia	
<i>Klaudia Daňová, Miroslava Daňová, Andrea Kiss</i>	64
Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva. Interdisciplinárny prístup pri obnove architektonického dedičstva – nástroj kultúrnej udržateľnosti UNESCO Department for the Restoration of Architectural Heritage. Interdisciplinary approach at restoration of architectural heritage - a tool of cultural sustainability	
<i>Jana Gregorová, Magdaléna Kvasnicová</i>	73
Vplyv stúpajúcej vlhkosti na obytné budovy medzivojnovnej architektúry a návrh sanačných opatrení	
<i>Zuzana Šišková, Patrik Šťastný</i>	81

Výskum a ochrana poľných opevnení z druhej svetovej vojny. Priesečník archeológie, vojenskej histórie, muzeológie a monumentológie Research and Protection of Field Fortifications From the Second World War. Intersection of Archaeology, Military History, Museology and Monumentology <i>Pavol Šteiner</i>	90
Současné možnosti zobrazovacích metod při neinvazivní diagnostice maleb – příkladová studie olejomalby Madona s dítětem z okruhu J. K. Handkeho Actual possibilities of imaging methods in the non-invasive diagnosis of paintings – an case study of the oil painting Madonna and Child from the circle of J. K. Handke <i>Luboš Machačko, Aneta Ševčíková, Michal Vopálenský</i>	99
Věstonická venuše v horizontu dějin a současných technologií The Venus of Věstonice in the mirror of history and contemporary technologies <i>Ivan Koutný</i>	112
Tvorba Jozefa Zanussiho vo svetle zistení chemicko-technologického výskumu The creation of Jozef Zanussi in the light of the findings of chemical-technological research <i>Lucia Šefčíková</i>	119
Restaurování československé skleněné stavební (prefabrikované) mozaiky Conservation of Czechoslovak Glass Mosaic Tiles <i>Irena Kučerová, Josef Červinka</i>	130
Role materiálové analýzy při odhalování padělků <i>Radka Šefců</i>	139
Pokročilé technologie přenosných FTIR a Ramanových spektrometrů a příklady jejich využití v restaurátorství Advanced technologies of portable FTIR and Raman spectrometers and examples of their use in restoration <i>Matěj Novotný, David Matoušek</i>	151

Možnosti využitia spektroskopických metód na identifikáciu historických a archeologických šperkov Possibilities of using spectroscopic methods for the identification of historical and archaeological jewellery <i>Ján Štubňa, Ľudmila Illášová, Ján Tirpák, Vladimír Krupa, Marián Klčo, Vladimír Varsik, Zuzana Borzová, Pavel Hladký, Radek Hanus</i>	154
The use of CAD tools in textile conservation <i>Aldona Jedrusik, Adam de Sas Topolnicki</i>	173.
Digitalizace fotoarchivu ČTK Digitization of the photo archives of the Czech Press Office <i>Jitka Neoralová, Petra Vávrová, Kateřina Kocová</i>	186
Odhadovaná životnosť DVD nosičov Estimated lifespan of DVD media <i>Mgr. Vladimír Filip, PhD.</i>	196
Dendrochronologické datovanie dverí v ranogotickom kostole v Čeríne Dendrochronological dating of doors in the Early Gothic church in Čerín <i>Zuzana Vidholdová, Tomáš Kolář</i>	210
Metóda sledovania štiepenia celulóзовých reťazcov pri hodnotení najdôležitejších technológií konzervácie kníh a archívnych dokumentov Cellulose chain cleavage monitoring method in the evaluation of the most important preservation technologies of books and archival documents <i>František Kačík, Michal Jablonský, Silvia Holúbková, Svezozár Katuščák</i>	216
Zdanlivá deacidifikácia dokumentov v knižniciach a archívoch a nové metódy kontroly a monitoringu skrytých kyslých častí. Apparent deacidification of documents in libraries and archives and new methods of checking and monitoring hidden acidic parts. <i>Štefan Vodný</i>	225

Jednorozmerný model na predikciu účinnosti konzervačných procesov s využitím rôznych funkcií A one-dimensional model for prediction of the efficiency of preservation processes using various functions <i>Soňa Malečková, Svetozár Katuščák</i>	234
Vlastnosti papiera modifikovaného hydrotalcitmi Properties of paper modified with hydrotalcites <i>Eva Guzikiewiczová, Soňa Malečková, Katarína Vizárová, Jana Jurišová, Milan Králik</i>	241
Nové metódy hodnotenia účinnosti deacidifikácie papiera. The new approach to evaluate the efficacy of the deacidification process of acid wood-pulp papers <i>Izabela Vajová, Katarína Vizárová, Radko Tiňo, Svetozár Katuščák, Ľubomír Orovčík, Štefan Vodný</i>	257
Problematika reštaurovania lesklých želatínových fotografií Issues in conservation of glossy silver gelatin prints <i>Barbora Palatínusová, Janka Blaško Križanová, Zuzana Machatová</i>	267
Farebné analógové pozitívne fotografické procesy na priehľadnej podložke Colour analog positive photographic processes on transparent supports <i>Mgr. art. Kitti Baráthová</i>	288
Historické povrchové úpravy konštrukcií drevostavieb – analytické metódy elektrónovej mikroskopie Historical surface treatments of wooden building structures – analytical methods of electron microscopy <i>Miroslava Mamoňová</i>	299
Fungicídna účinnosť náterov na drevo na báze prírodných materiálov Fungicidal efficacy of wood coatings based on natural materials <i>Viktória Satinová, Zuzana Vidholdová</i>	325

Nedeštruktívny prieskum a identifikácia plastov v zbierkach súčasného umenia SNG Non-destructive analysis and identification of plastics in the contemporary art collection of SNG <i>Petra Urbanová, Katarína Kučíková, Michal Oravec,</i> <i>Katarína Vizárová.....</i>	334
Vplyv koncentrácie zmäkčovadla na tepelnú stabilitu mäkkčeného polyvinylchloridu The effect of plasticizer concentration on thermal stability of plasticized poly (vinyl chloride) <i>Simona Klempová, Katarína Vizárová, Michal Oravec</i>	343
Degradace pryže Degradation of rubber <i>Kateřina Hájková, Gabriela Vyskočilová</i>	358
Čistenie papierových dokumentov: využitie a porovnanie efektivity rôznych metód pri odstránení hmyzích výlučkov Cleaning of paper documents: use and comparison of the effectiveness of various methods for removing insect accretions <i>Zuzana Machatová, Radka Zajíčková Benžová, Domenico Pangallo,</i> <i>Zuzana Farkas</i>	372
Dezinfekcia pomocou jemnej hmly Disinfection through a fine mist <i>Rebeka Zembjaková, Jitka Neoralová, Petra Vávrová</i>	382
Výskum účinnosti mikrobiálnych enzýmových preparátov pri odstraňovaní pečiatok z papierových dokumentov Investigation of the effectiveness of microbial enzyme preparations in removing stamps from paper documents <i>Zuzana Farkas, Alena Opálková Šišková, Mária Bučková,</i> <i>Andrej Poljovka, Marcel Zámocký, Eva Vadkerti, Bence Farkas,</i> <i>Domenico Pangallo</i>	393

Uloženie dokumentov Slovenskej národnej knižnice v historickej klíme Storing documents of the Slovak National Library in a historical climate <i>Ondrej Híreš</i>	402
---	-----

Posterové príspevky

Dendrológia vchodových dverí v kaplnke sv. Anny v objekte SNM na hrade Modrý Kameň Dendrology of entrance door in the chapel of St. Anne in the SNM building at Modrý Kameň Castle <i>Ladislav Reinprecht</i>	414
---	-----

Aplikácia spektrálnych metód na štúdium mikrobiálnej kontaminácie papierových objektov kultúrneho dedičstva <i>Patrícia Paračková, Michal Čeppan, Barbora Kaliňáková, Milena Reháková, Lukáš Gál</i>	420
--	-----

Rekonzervácia a konzervácia novovekých nožíkov z hradiska Bojná - Valy a Vyšného Kubína Reconstruction and conservation of modern-period knives from the Bojná-Valy and Vyšný Kubín hillforts <i>Marián Knoll</i>	432
---	-----

Charakterizácia modifikačného systému s využitím hydrotalcitov – interakcie s rozpúšťadlami Characterization of the modification system using hydrotalcites - interactions with solvents <i>Soňa Malečková, Eva Guzikiewiczová, Katarína Vizárová, Jana Jurišová, Milan Králik</i>	441
--	-----

Reštaurátorský výskum a priebeh reštaurovania grafiky s výjavom Bitky pri Lützen Restoration research and the course of restoration of the graphics of the Battle of Lützen <i>Ivana Miháliková, Zuzana Machatová, Martina Šottová</i>	454
--	-----

Reštaurovanie tienidla z majetku Janka Jessenského Restoration of lamp shade of Janko Jessenský's personal property <i>Lenka Červeňová , Sylvia Birkušová, Ivan Pilný,</i> <i>Zuzana Machatová</i>	461
Reštaurovanie grafiky s motívom Veduty Restoration of 17. century etching with the Veduta motif <i>Lenka Červeňová, Boris Kvasnica, Martina Šottová,</i> <i>Zuzana Machatová,</i>	468
Štúdium vlastností papiera po aplikácii zväzku urýchlených elektrónov A Study of Paper Properties after Application of Electron Beam <i>Ing. Dušana Grešová, Ing. Alena Maková</i>	474
Konzervácia reliktov textílií na železných nálezoch z 9. storočia. (Radošina hrob č.6) <i>Matej Ruttkay, Viliam Mezey</i>	484

Program konferencie

Utorok 21. 3. 2023	
8:00 – 9:00	Registrácia
9:00 – 9:10	Otvorenie
9:10 – 9:40	<p>Elena Badea (The National Research and Development Institute for Textiles and Leather, Bucharest), Cristina Carsote, Cristina Balaceanu, Oana Orza, Sabina Bosoc, Robert Streche, George Suciu, Zóra Barta, Valéria Tálai, Zsolt Viniczay: <i>Understanding and Controlling the Environmental Quality in Museums through Conservation Science and IoT. The Results of MUSEION Eureka Project E!13370</i> (pozvaná prednáška)</p>
9:40 – 10:10	<p>Patricia Engel (University for Continuing Education, Krams): <i>The European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration – activities and tools</i> (pozvaná prednáška)</p>
10:10 – 10:30	<p>Pavol Ižvolt (Pamiatkový úrad SR): <i>Pamiatkový úrad SR: vízie a ďalšie smerovanie</i> (pozvaná prednáška)</p>
10:30 – 10:40	Diskusia
10:40 – 11:10	Prestávka

<p>11:10 – 11:40</p>	<p>Cristina Carsote (National Museum of Romanian History, Bucharest), Elena Badea, Dumitrita Filip, Ana Dumitran: Wooden Icons in Transylvania in the XVIII-XIX Century – Art Transfer and Reception Revealed by Materials (pozvaná prednáška)</p>
<p>11:40 – 11:50</p>	<p>Dušana Ondreková (Vysoká škola výtvarných umení, Bratislava), Jana Karpjaková Balážiková, Zuzana Machatová: Výsledky reštaurátorského výskumu na drevenej soche Biskupa a výstavba techniky estofada (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
<p>11:50 – 12:00</p>	<p>Ingrid Ondrejičková Soboslayová (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave): Reštaurátorský výskum dvoch hrobových nálezov z Baziliky sv. Egídia v Bardejove obsahujúcich funerálne textilie (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
<p>12:00 – 12:10</p>	<p>Matilda Zemanová (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Roman Košťúr: Charakterizácia železných artefaktov z 18. storočia (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
<p>12:10 – 12:20</p>	<p>Roman Košťúr (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Matilda Zemanová: Modifikácia tanátových vrstiev na zvýšenie koróznej odolnosti železných artefaktov (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
<p>12:20 -12:50</p>	<p>Ján Kautman (Slovenské národné múzeum – Prírodovedné múzeum v Bratislave):</p>

	Biologickí škodcovia organických zbierok zostávajú, boj s nimi sa mení (pozvaná prednáška)
12:50 – 13:00	Ivona Kautmanová (Slovenské národné múzeum – Prírodovedné múzeum v Bratislave): Využitie molekulárno-genetických metód pri tvorbe zbierkového fondu v SNM – Prírodovednom múzeu (krátka informácia/prípadová štúdia)
13:00 – 13:10	Klaudia Daňová (Archeologický ústav SAV, v. v. i., Nitra), Miroslava Daňová, Andrea Kiss: Vodný depozit pre nálezy z riek a jazier (krátka informácia/prípadová štúdia)
13:10 – 13:20	Diskusia
13:20 – 14:20	Obedňajšia prestávka
14:20 – 14:40	TESCAN – Resolution, Speed, Image Quality, and System Versatility in micro- CT (prednáška)
14:40 – 15:00	Jana Gregorová (Stavebná fakulta Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva), Martin Poliak, Magdaléna Kvasnicová: Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva. Interdisciplinárny prístup pri obnove architektonického dedičstva – nástroj kultúrnej udržateľnosti (prednáška)
15:00 – 15:10	Martina Kalivodová (Stavebná fakulta Slovenskej

	<p>technickej univerzity v Bratislave, Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva): Adaptácia foriem vernakulárnej architektúry: Syntéza klimatických a kultúrno-historických aspektov pri návrhu medzipriestorov (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
15:10 – 15:20	<p>Nora Naddourová (Stavebná fakulta Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva), Magdaléna Kvasnicová: Možnosti zlepšenia energetického hodnotenia historických okenných výplní (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
15:20 – 15:40	<p>Renata Tišlová (Fakulta restaurovaní, Univerzita Pardubice), Zdeňka Michalová: Interdisciplinárni databáze renesančných štukatur (prednáška)</p>
15:40 – 15:50	<p>Zuzana Šišková (Stavebná fakulta STU v Bratislave): Vplyv stúpajúcej zemnej vlhkosti na obytné budovy medzivojnovnej architektúry a návrh sanačných opatrení (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
15:50 – 16:00	<p>Pavol Šteiner (Katedra archeológie FF UKF v Nitre): Výskum a ochrana poľných opevnení z druhej svetovej vojny. Priesečník archeológie, vojenskej histórie, muzeológie a monumentológie (prednáška)</p>
16:00 – 16:20	Diskusia

16:20 – 16:50	Prestávka
16:50 – 17:10	<p>Janka Hradilová (Laboratoř ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze), David Hradil: <i>Románská madona typu Sedes Sapientiae a její původ</i> (prednáška)</p>
17:10 – 17:30	<p>Luboš Machačko (Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování), Aneta Ševčíková: <i>Současné možnosti zobrazovacích metod při neinvazivní diagnostice maleb – příkladová studie olejomalby Madona s dítětem z okruhu J. K. Handkeho</i> (prednáška)</p>
17:30 – 17:40	<p>Ivan Koutný (Moravské zemské muzeum, Pavilon Anthropos, Brno, Masarykova univerzita, Filozofická fakulta, Brno): <i>Věstonická venuše v horizontu dějin a současných technologií</i> (krátká informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
17:40 – 17:50	<p>Lucia Ševčíková (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave): <i>Tvorba Jozefa Zanussiho vo svetle zistení chemicko-technologického výskumu</i> (krátká informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
17:50 – 18:00	<p>Patrik Farkaš (Univerzita Palackého v Olomouci, Filozofická fakulta), Ivana Kopecká, Eva Svobodová, Stanislava Trginová: <i>Konfrontácia archívneho prameňa o výtvarných postupoch Jakoba Bogdaniho s výsledkami technologických výskumov</i> (krátká informácia/prípadová štúdia)</p>

18:00 – 18:10	Alena Šefčáková (Slovenské národné múzeum – Prírodovedné múzeum v Bratislave): <i>Prehistorické kresby uhl'om v slovenských jaskyniach – datovanie mikrovzoriek</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)
18:10 – 18:20	Irena Kučerová (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek), Barbora Viková, Josef Červinka, Jan Vojtěchovský: <i>Restaurování prefabrikované (stavební) mozaiky</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)
18:20 – 18:30	Diskusia

Streda 22. 3. 2023	
9:00 – 9:30	Radka Šefců (Národní galerie v Praze): <i>Role materiálové analýzy při odhalování padělků</i> (pozvaná prednáška)
9:30 – 9:50	Andrei Kazanskii (Národní knihovna České republiky), Jitka Neoralová, Tomáš Blecha, Petra Vávrová: <i>Využití zobrazovacích metod pro studium skrytých informací v knihách</i> (prednáška)
9:50 – 10:10	David Matoušek (Optik Instruments): <i>Pokročilé technologie přenosných FTIR a Ramanových spektrometrů a příklady jejich využití v restaurátorství</i> (prednáška)

10:10 – 10:30	<p>Ján Štubňa (Fakulta prírodných vied a informatiky, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre), Radek Hanus, Vladimír Krupa, Vladimír Varsík: <i>Možnosti využitia spektroskopických metód na identifikáciu historických a archeologických šperkov</i> (prednáška)</p>
10:30 – 10:40	<p>Bronislava Voleková (Slovenské národné múzeum – Prírodovedné múzeum v Bratislave): <i>Využitie laboratória röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie a Ramanovej ikrospektroskopie v prostredí Prírodovedného múzea</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
10:40 – 10:50	Diskusia
10:50 – 11:20	Prestávka
11:20 – 11:40	<p>Domenico Pangallo (Ústav molekulárnej biológie SAV, v. v. i., Bratislava), Jelena Pavlović, Francesca Maisto, Zuzana Farkas, Lucia Kraková: <i>MinION: an Affordable Sequencing Approach to Detect the Microbial Communities Deteriorating our Cultural Heritage</i> (prednáška)</p>
11:40 – 11:50	<p>Aldona Jedrusik (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Adam Topolnicki: <i>The use of CAD tools in textile conservation</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
11:50 – 12:20	Ján Hrouzek (Hermes LabSystems, s.r.o.),

	<p>Milan Střelec, Michal Karabín: <i>Fyzikálno-chemické metódy pri reštaurovaní a identifikácii – jednoducho</i> (pozvaná prednáška)</p>
12:20 - 12:30	<p>Jitka Neoralová (Národní knihovna ČR, Praha), Petra Vávrová, Ludmila Holotíková: <i>Digitalizace fotoarchivu ČTK</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
12:30 – 12:40	<p>Radomir Slovík (Univerzita Pardubice, Fakulta restaurovaní): <i>Představení databáze NUSK – databáze slepotiskové výzdoby knižních vazeb</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
12:40 – 12:50	<p>Vladimír Filip (Fakulta humanitných vied, Žilinská univerzita v Žiline): <i>Odhadovaná životnosť DVD nosičov</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
12:50 – 13:00	<p>Zuzana Vidholdová, Tomáš Kolář (Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta): <i>Dendrochronologické datovanie dverí v ranogotickom kostole v Čeríne</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
13:00 – 13:10	Diskusia
13:10 – 14:10	Obedňajšia prestávka
14:10 – 14:30	<p>Petra Vávrová (Národní knihovna ČR, Praha), Jitka Neoralová, Dana Novotná: <i>Hromadné odkyselování knihovných fondů v České republice</i></p>

	(prednáška)
14:30 – 14:40	<p>František Kačík (Technická univerzita vo Zvolene), Michal Jablonský, Silvia Holúbková, Svetozár Katuščák: <i>Metóda sledovania štiepenia celulóзовých reťazcov pri hodnotení najdôležitejších technológií onzervácie kníh a archívnych dokumentov</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
14:40 – 15:00	<p>Štefan Vodný (CERTEX a.s, Bratislava): <i>Zdanlivá deacidifikácia dokumentov v knižniciach a archívoch a nové metódy kontroly a monitoringu skrytých kyslých častí</i> (prednáška)</p>
15:00 – 15:10	<p>Soňa Malečková (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Svetozár Katuščák: <i>Jednorozmerný model na predikciu účinnosti konzervačných procesov</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
15:10 – 15:30	<p>Radko Tiňo (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Katarína Vizárová, Milan Králik, Soňa Malečková, Jana Jurišová: <i>Nové prístupy k deacidifikácii a konzervovaniu celulóзовých objektov kultúrneho dedičstva s využitím hydrotalkitov</i> (prednáška)</p>
15:30 – 15:40	<p>Eva Guzikiewiczová (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Soňa Malečková, Jana Jurišová, Milan Králik: <i>Vlastností papiera modifikovaného hydrotalkitmi</i> (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>

15:40 – 16:00	Martina Šottová (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave): <i>Zásah do hmotnej podstaty diela na papierovej podložke s absenciami</i> (prednáška)
16:00 – 16:10	Izabela Vajová (Ústav materiálov a mechaniky strojov, SAV, v. v. i., Bratislava): <i>Experimentálne metódy hodnotenia deacidifikačného procesu</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)
16:10 – 16:20	Diskusia
16:20 – 16:50	Prestávka
16:50 – 17:10	Michal Veselý, Peter Dzik (Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně), Petr Klusoň, Lubomír Kubáč, Michal Ďurovič, Benjamim Bartl: <i>Neviditeľný chemický kód nejen pro značení archiválií</i> (prednáška)
17:10 – 17:30	Michal Ďurovič (Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek), Vítězslav Kontek, Andrei Kazanskii: <i>Interakce diazotypických záznamů a archiválií na papírové podložce</i> (prednáška)
17:30 – 17:50	Barbora Palatínusová (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave),

	Janka Blaško Križanová, Zuzana Machatová: <i>Problematika reštaurovania lesklých želatínových fotografií</i> (prednáška) – študentský príspevok
17:50 – 18:00	Kitti Baráthová (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave): <i>Farebné analógové pozitívne fotografické procesy na priehľadnej podložke</i> (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok
18:00 – 18:10	Diskusia
19:00	Spoločenské stretnutie

Štvrtok 23. 3. 2023	
9:00 – 9:20	Miroslava Mamoňová (Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta): <i>Historické povrchové úpravy konštrukcií drevostavieb – analytické metódy elektrónovej mikroskopie</i> (prednáška)
9:20 – 9:30	Viktória Satinová (Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta), Zuzana Vidholdová: <i>Fungicídna účinnosť náterov na drevo na báze prírodných materiálov</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)
9:30 – 9:40	Katarína Vizárová (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave),

	<p>Michal Čeppan, Radko Tiňo, Katarína Kučíková, Milena Reháková, Alexandra Homoľová, Veronika Gabčová, Michal Oravec, Mária Bohumelová: <i>Ochrana objektov dedičstva s obsahom plastov</i> (prednáška)</p>
<p>9:40 – 9:50</p>	<p>Petra Urbanová (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Katarína Kučíková, Katarína Vizárová, Michal Oravec: <i>Nedeštruktívny prieskum a identifikácia plastov v zbierkach súčasného umenia SNG (FTIR spektroskopia s podporou iných metód)</i> (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
<p>9:50 – 10:00</p>	<p>Simona Klemková (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Katarína Vizárová, Lukáš Gál, Michal Čeppan: <i>Identifikácia zmäkčovadiel na báze ftalátov spektrálnymi metódami analýzy</i> (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>
<p>10:00 – 10:10</p>	<p>Michal Oravec (Slovenská národná galéria v Bratislave), Katarína Kučíková, Alexandra Homoľová, Veronika Gabčová, Mária Bohumelová, Katarína Vizárová: <i>Ramanova spektroskopia v prieskume diel súčasného umenia</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
<p>10:10 – 10:20</p>	<p>Kateřina Hájková (Masarykova univerzita, Brno): <i>Degradace sbírkových předmětů z pryže</i> (krátka informácia/prípadová štúdia) – študentský príspevok</p>

10:20– 10:30	<p>Dávid Baranko (Centrum vedecko-technických informácií SR, Bratislava): Informačná podpora ochrany kultúrneho dedičstva zo strany CVTI SR (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
10:30 – 10:40	<p>Diskusia</p>
10:40 – 11:30	<p>Prestávka – Prehliadka posterov</p>
11:30 – 11:50	<p>Radka Zajičková Benžová (Univerzitná knižnica v Bratislave), Zuzana Machatová, Zuzana Farkas, Domenico Pangallo: Čistenie papierových dokumentov (prednáška)</p>
11:50 – 12:00	<p>Rebeka Zembjaková (Národní knihovna ČR, Praha), Jitka Neoralová, Petra Vávrová: Dezinfekce knihovních fondů pomocí jemné mlhy (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
12:00 – 12:10	<p>Zuzana Farkas (Ústav molekulárnej biológie SAV, v. v. i., Bratislava), A. Opáľková Šišková, M. Bučková, A. Poljovka, M. Zámocký, E. Vadkerti, B. Farkas, D. Pangallo: Výskum účinnosti mikrobiálnych enzýmových preparátov pri odstraňovaní pečiatok z papierových dokumentov (krátka informácia/prípadová štúdia)</p>
12:10 – 12:30	<p>Milena Reháková, Viera Jančovičová (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), Juraj Kronek: Využitie nových typov polymérnych amfigélov v ochrane dedičstva</p>

	(prednáška)
12:30 – 12:40	Martina Šottová (Vysoká škola výtvarných umení Bratislava): <i>Odstraňovanie sekundárnych zásahov nanotechnológiou</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)
12:40 – 12:50	Ondrej Híreš (Slovenská národná knižnica Martin): <i>Uloženie dokumentov Slovenskej národnej knižnice v historickej klíme</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)
12:50 – 13:00	Jaroslav Sandanus (Stavebná fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave), Miloš Slivanský, Kristián Sógel, Silvia Martinkovičová: <i>Prieskum biotického a abiotického poškodenia historických krovov z pohľadu statika</i> (krátka informácia/prípadová štúdia)
13:00 – 13:10	Pavel Kučera (MAC ETO SYSTEMS s. r.o.): (Komerčná prednáška)
13:10 – 13:20	Diskusia
13:20	Ocenenie študentských príspevkov a posterov Záver konferencie

Posterové príspevky

1. **Ladislav Reinprecht** (Technická univerzita vo Zvolene):
Dendrológia vchodových dverí v kaplnke sv. Anny v objekte SNM na hrade Modrý Kameň
2. **Jakub Kachút** (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave):
Problematika reštaurovania polychromovaných sochárskych diel z kameňa (študentský príspevok)
3. **Jana Vaneková** (Archeologický ústav SAV, v. v. i., Nitra), **Eva Fottová**:
Rekonzervácia, stabilizácia a adjustácia železného laténskeho meča
4. **Patrícia Paračková** (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), **Michal Čeppan**, **Barbora Kaliňáková**, **Milena Reháková**, **Lukáš Gál**:
Aplikácia spektrálnych metód na štúdium mikrobiálnej kontaminácie papierových objektov kultúrneho dedičstva
(študentský príspevok)
5. **Jitka Neoralová** (Národní knihovna ČR, Praha), **Petra Vávrová**:
Identifikace fotografických nosičů z fotoarchivu ČTK
6. **Marián Knoll** (Archeologický ústav SAV, v. v. i., Nitra), **Miriam Jakubčinová**:
Rekonzervácia a konzervácia novovekých nožíkov z hradiska Bojná – Valy. 2021 – 2023
7. **Martina Šottová** (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave), **Zuzana Machatová**:
Reštaurovanie diela na papierovej podložke Veduta Regensburgu
8. **Anastasiia Ivanova** (Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Brno), **Gabriela Vyskočilová**, **Eva Zikmundová**:
Průzkum ikony svatého Mikuláše

9. **Miroslava Daňová** (Trnavská univerzita v Trnave), **Klaudia Daňová**, **Peter Hriž**:
Archeológia pod vodou a využitie interdisciplinárneho prieskumu na Slovensku
10. **Peter Ondreják** (Slovenské technické múzeum, Múzeum letectva, Košice):
Ochrana duralových, hliníkových a kovových povrchov leteckej techniky pred vplyvmi korózie v podmienkach STM – Múzea letectva v Košiciach
11. **Soňa Malečková** (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), **Katarína Vizárová**, **Eva Guzikiewiczová**, **Jana Jurišová**, **Milan Králik**:
Charakterizácia modifikačného systému s využitím hydrotalkitov – interakcie s rozpúšťadlami
12. **Ivana Miháliková** (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave), **Martina Šottová**, **Zuzana Machatová**:
Bitka pri Lutzen
(študentský príspevok)
13. **Lenka Červeňová** (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave), **Zuzana Machatová**, **Sylvia Birkušová**:
Reštaurovanie tienidla Janka Jesenského z múzea mesta Bratislavy
(študentský príspevok)
14. **Lenka Červeňová** (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave), **Martina Šottová**, **Zuzana Machatová**:
Reštaurovanie grafiky s výjavom veduty
(študentský príspevok)
15. **Dušana Grešová** (Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave), **Alena Maková**:
Štúdium vlastností papiera po aplikácii zväzku urýchlených elektrónov
(študentský príspevok)

- 16. Martin Poliak**, (Stavebná fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva), **Jakub Hanzi**:
Výskum v ruinách: aktuálny a potenciálny pohľad na ochranu ruín ich zastrešením
(študentský príspevok)
- 17. Filip Bránický** (Stavebná fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva):
Environmentálne podoby udržateľnosti vo vernakulárnej architektúre
- 18. Martin Ščigulinský** (Stavebná fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva), **Magdaléna Kvasnicová**:
Obchodné prevádzky firmy Baťa – významné dedičstvo modernej architektúry na Slovensku
(študentský príspevok)
- 19. Zuzana Machatová** (Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave):
Identifikácia organických zložiek farebnej vrstvy pomocou farbív – príspevok k aplikácii
- 20. Viliam Mezey** (Archeologický ústav SAV, v. v. i., Nitra), **Matej Ruttkay**:
Konzervácia reliktov textílií na železných nálezoch z 9. Storočia (Radošina hrob č.6)
- 21. Nikola Šipošová** (Národní knihovna ČR, Praha), **Hanna Sharai, Adéla Marešová, Jitka Neoralová, Petra Vávrová**:
Test konsolidace polyuretanového potahu knižních desek
- 22. Ilaria Quaratesi** (National Research and Development Institute for Textile and Leather, Bucharest), **Elena Badea, Lucretia Miu, Cristina Carsote**:
Green Leather, Parchment and Conservation Products for Archives, Libraries and Museums

- 23. Tatiana Hlavatá** ((Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave):
Reštaurovanie mezotinty s motívom Rakúsko-tureckej vojny v rokoch 1683 – 1699 od Georga Philippa Rugendasa st., datovanej do roku 1695
študentský príspevok)
- 24. Michal Oravec** (Slovenská národná galéria v Bratislave), **Katarína Kučíková, Alexandra Homoľová, Veronika Gabčová, Mária Bohumelová**:
Multiinstrumentálny prístup nedeštruktívneho prieskumu diel súčasného umenia

Sponzori konference

HORNEX

HERMES

L a b S y s t e m s

 **MAC ETO
SYSTEMS**

Dodavatel ethylenoxidové desinfekce
pro archivní pracoviště.

www.maceto.cz

KVANT[®]




CERTEX a.s.



The European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration

Patricia Engel

University for Continuing Education Krems, Dr. Karl Dorrekstr. 30, 3500 Krems, Austria, patricia.engel@donau-uni.ac.at

Abstract: *The European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration was founded in March 2010. It was created on the initiative of the community of conservator-restorers, archivists, librarians and other professionals all over Europe, who saw an urgent need to foster research in book and paper conservation to be able to rescue the graphical and written heritage more efficiently. The conference in May 2011 with 150 colleagues from 50 different countries representing more than the whole of Europe, gave the Centre its professional foundation and direction for its work. The board and the representatives were the head and the hands of its very lively body. From 2014 on, the centre was affiliated to the University of Continuing Education under the umbrella of the Zentrum für Kulturgüterschutz in the Department für Bauen und Umwelt, University for Continuing Education, Krems. We have a "highest possible quality – for lowest costs possible – policy". This is only possible due to the fact that all colleagues work on a voluntary basis. We perform research, disseminate research results and develop and offer tools both for research in conservation and practical conservation work.*

Keywords: *Research tools, Conservation tools and information*

1. Introduction

The paper will introduce the conference participants to the results achieved by an international multidisciplinary volunteer community under the name of *The European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration*. Over the last 12 years serious effort has been undertaken to help the community of conservators and experts of neighbouring fields taking care of the preservation of written heritage Europe-wide with tools facilitating the research, as well as address issues coming up in the course of their practical conservation work. Still, we keep observing that colleagues do not sufficiently benefit from our conferences, publications, of our peer-reviewed open-access and ranked periodical, and *MuLiBiNe*, our search engine spanning 30 languages to find latest publications on book and paper conservation in 100 periodicals Europe-wide, simply because they are not aware of all these possibilities. To reverse the situation, we have launched a series of presentations covering these facilities.

2. Figures



Fig. 1: Board and Representatives of European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration

Acknowledgement

I would like to thank the team who organized the conference in Bratislava for the opportunity to present the paper and make acquainted all colleagues with the offers of the European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration

3. References

1. <https://www.erc-bpcr.org/>

Výsledky nedeštruktívneho reštaurátorského výskumu na drevenej soche biskupa s technikou estofado a ich aplikácia do edukačného procesu

Results of non-destructive restoration research on a wooden statue of a bishop with the estofado technique and their application to the educational process

Dušana Ondreková, Jana Karpjaková Balážiková, Zuzana Machatová

Vysoká škola výtvarných umení, Drotárska cesta 44, 811 02 Bratislava,
dusana.ondrekova@gmail.com

Abstrakt: Predmetom tejto štúdie je spôsob identifikácie zničených ornamentov vyrobených špecifickou technikou zdobenia polychrómie – estofado. Socha biskupa zo 17. storočia(?) je zachovaná v značne poškodenej originálnej úprave. Pre identifikáciu vzoru ornamentov boli využité viaceré druhy nedeštruktívneho reštaurátorského výskumu. V príspevku je zhrnutý prínos nedeštruktívnych metód – fotografie v rôznych vlnových dĺžkach elektromagnetického spektra na povrchusochárskeho diela v komparácii s výsledkami z počítačovej tomografie, ktoré detailne odhalili vnútornú výstavbu sochy.

Kľúčové slová: reštaurátorský výskum, nedeštruktívne metódy, počítačová tomografia, estofado, polychrómia.

Abstract: The subject of this study is the method of identification of destroyed ornaments made by a specific technique of decorating polychromy – estofado. The statue of the Bishop from the 17th(?) century is preserved in a significantly damaged original condition. Several types of non-destructive restoration research methods were used to identify the ornament pattern. The paper summarizes the contribution of nondestructive methods – photographs in different wavelengths of the electromagnetic spectrum on the surface of the sculptural work in comparison with the results of computer tomography, which revealed the internal construction of the sculpture in detail.

Keywords: restoration research, non-destructive methods, computed tomography, estofado, polychromy.

1. Úvod

Na pôdu Katedry reštaurovania na Vysokej škole výtvarných umení v Bratislave sa dostala vzácna pamiatka drevenej polychrómovanej sochy Biskupa zo súkromného vlastníctva. Dielo je datované do 17. storočia(?) a bolo importované zo zahraničia. Socha je špecifická prevedením polychrómie technikou známou pod názvom estofado (pomenovanie je zaužívané v Španielsku, v Taliansku skôr pod názvom sgraffito). Na Slovensku sa s týmto spôsobom prevedenia polychrómie stretáme len zriedka. Touto technikou sa umelci snažili napodobniť honosné textilné látky na polychrómovaných sochách. Prevedenie estofada spočíva v nanosení temperovej farby na už vyzlátenej a vyleštený povrch kovovej fólie. Následne sa ornament preškrabáva z vrchnej farebnej vrstvy na spodnú zlatú, prípadne inú kovovú fóliu. Okrem estofada je použité vrámci výzdoby odevu aj puncovanie a lineárna maľba v okolí ornamentov. Socha Biskupa bola podrobená detailnému nedeštruktívnemu výskumu pomocou počítačovej tomografie a tiež fotografovaním v rôznych vlnových dĺžkach elektromagnetického spektra. Výsledky výskumu a jeho prínos na konkrétnom umeleckom diele nám pomohli pri rekonštrukcii zničených ornamentov polychrómie, z ktorých študenti Ateliéru reštaurovania drevenej sochy následne robili technologické kópie.

Polychrómia na diele je zachovaná v značne poškodenej originálnej úprave s hrubším nánosom depozitu. Poškodené je aj samotné drevo (praskliny, absencia drevenej hmoty) a kriedový podklad.

K soche boli priložené dva štítky, na ktorých je uvedené datovanie – 17. storočie. Technika použitá na diele je typická pre španielske polychrómované sochy daného obdobia.



Obr. 1a, b: dva štítky, ktoré boli prilepené na podstavci sochy.



Obr. 2: dielo pred reštaurovaním s údajmi rozmerov.



Obr. 3a, b, c, d: detaily poškodenia ornamentov pred reštaurovaním.

2. Metodika využitých nedeštruktívnych metód

Neinvazívne metódy v priebehu reštaurátorského výskumu vo veľkej miere prispeli k identifikovaniu výstavby diela a rekonštrukcii poškodených vzorov na odev biskupa.

2.1. Fotografické metódy

Hlavným prínosom bolo použitie rôznych druhov fotografie pomocou modifikovaného fotoaparátu. Vidieť širšie elektromagnetické spektrum je možné vďaka odstráneniu vstavaného špeciálneho filtra z fotoaparátu, ktorý slúži na to, aby každá fotografia bola prispôbená videniu ľudského oka (v rozmedzí 400 až 700 nm). Po modifikácii fotoaparátu sa v priebehu fotenia na objektíve menia filtre zachytávajúce rôzne vlnové dĺžky spektra v rozmedzí 360 až 1100 nm [2]. Okrem vyhotovených fotografií je následne dôležitá ich správna postprodukcia v počítačovom programe. Pre účely výskumu sme využili modifikovaný fotoaparát Canon 1200D a viaceré druhov svetelných zdrojov (UV LED lampu Fabrizio od spoločnosti CHSOS emitujúca žiarenie lampy s teplými žiarovkami – teplota chromatickosti 2000-3000K a studenými žiarovkami s teplotou chromatickosti 6000K). Fotografie boli farebne vyvážené pomocou kalibračnej tabuľky (XRight ColorChecker passport). Zábery sme vyhotovili najprv vo viditeľnom spektre (VIS) pomocou objektívu EFS 18 – 135 mm, makro objektívu (EFS 35 mm) a USB mikroskopu ((DIGIscoP so zväčšením 50x). Ďalej sme vyhodnocovali snímky z ultrafialovej fluorescenčnej fotografie (UVA), ultrafialovej reflektancie (RUVA) a infračervenej fotografie (IR). Pomocou postprodukcie sme dokončovali jednotlivé výstupy, ktorých súčasťou boli aj obrazy vo falošných farbách. Spracovanie obrazu vo falošných farbách sa vytvára v počítačovom programe miešaním farebných kanálov. Obraz je zložený zo snímky vo viditeľnom spektre spolu so snímkom pri UVA (false color – skratka UVFC) alebo IR reflektografii (IRFC) [3].

2.2. Počítačová tomografia

V rámci nedeštruktívneho výskumu boli využité aj zobrazovacie metódy. Socha Biskupa bola snímaná na Rádiologickom oddelení v Univerzitnej nemocnici sv. Cyrila a Metoda v Bratislave s prístrojom Siemens SOMATOM® Perspective (Rádiológia s.r.o). Na soche bolo spravených 1907 axiálnych snímok, ktoré sa dajú prezerať v troch rôznych dvojrozmerných uliplanárnych rekonštrukciách – axiálnej, koronálnej a sagitálnej alebo v rôznych 3D zobrazeniach. Ďalej sme v rámci postprodukcie vytvorili 2D digitálny rekonštrukčný rádiogram (DRR) a obraz maximálnej intenzity žiarenia (MIP) z diela. Základné parametre pre skenovanie sochy biskupa boli: 130 kV, 25mA (topogram) a 110kV, 23mA, 34mAs (každý axiálny rez). K postprodukcii bol použitý freewar Sante DICOM Viewer Lite.

3. Prínos fotografie pri identifikácii zničených ornamentov

Samotnému reštaurovaniu predchádzalo hĺbkové poznanie spôsobu prevedenia techniky estofado. Najprv sme fotili dielo vo viditeľnom spektre (VIS). Detailný zánam povrchu nám slúžil najmä na rozpoznanie druhov razníc, ktoré boli použité pri puncovaní ornamentov. Vo viditeľnom spektre sme si taktiež pomohli bočným ostrým osvetlením pre zvýraznenie povrchu diela. Polychrómia sochy biskupa je precízne spracovaná. Mnohé drobné detaily zdobennia boli odhalené až podrobným neinvazívnym výskumom.



Obr. 4a, b, c, d: fotografie vo VIS z dalmatiky: zľava s objektívom 18-135 mm, dva zábery s makro objektívom EFS 35 mm a vpravo detail z USB mikroskopu zväčš.50x.

Na diele boli použité 3 druhy puncovacích nástrojov. Dve veľkosti oválneho tvaru raznice a hviezdicová raznica. Pásky kvetov na rochete tvorí kombinácia techniky estofado a puncovanie (dve veľkosti oválnej raznice). Pozadie za kvetmi zdobia malé preškrabávané kruhy (viditeľné v makro fotografií). Priestor medzi týmito pásmami s kvetmi je vyplnený horizontálnymi preškrabávanými čiarami. V spodnej časti dalmatiky je vzor komplikovanejší, okrem florálnych ornamentov sa tu nachádzajú rôzne geometrické tvary a horizontálne vlnovky. V tejto časti sa okrem estofada uplatňuje taktiež puncovanie.



Obr. 5a, b, c, d: fotografie VIS na rochete: zľava záber s bežným objektívom kedy

vzory takmer nevidieť, ďalej VIS ostrébočné osvetlenie pre zvýraznenie reliéfu, VIS s makro objektívom – malé krúžky na plochách medzi ornamentami, voľným okom takmer neviditeľné a vpravo ukážka puncovania a preškrabávania drobných krúžkovna pozadí kvetinových vzorov v procese výroby technologickej kópie.

Fotografia ultrafialovej fluorescence (UVA) na soche biskupa nám pomohla identifikovať tvar a miesta výskytu ornamentov. Biela polychrómia na rochete je vo VIS pokrytá hrubým depozitným nánosom, ktorý zakrýva prevedenie ornamentálnej výzdoby. V UVA sa biela polychrómia zvýraznila a zlatá fólia na miestach preškrabania farebnej vrstvy je v tmavej, takmer čiernej farbe. Vďaka tomuto kontrastu sa ukázali kvetinové ornamenty na dalmatike (obr. 6b). Rovnako sa zvýraznili a lepšie zadefinovali ornamenty na dalmatike a vonkajšej strane biskupského plášťa. Na spone pluviálu je v UVA čitateľný nápis IHS. Ornamenty sú dozdobené tenkými bielymi (luminujúce v UVA na žltó: obr. 6a) a čiernymi líniami.



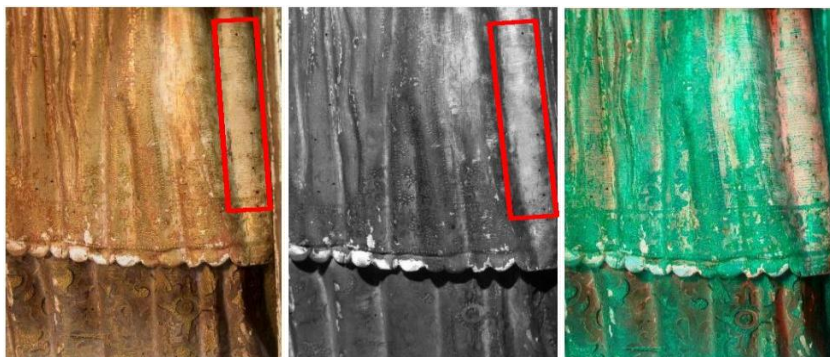
Obr. 6a, b, c, d: zľava luminiscencia bielych línii v UVA, v strede porovnanie viditeľnosti vzorov v UVA a VIS, vpravo reprodukcia vzoru goliera časti rochety na technologickej kópii.

Na mitre a ľavej časti pluviálu sa luminiscenciou zvýraznilo znečistenie voskom. Ten bol lokálne pozorovateľný aj pri viditeľnom spektre, avšak pri UVA fotografii sa ukázalo, že pokrýva takmer celú biskupovu ľavú stranu plášťa. Ešte zreteľnejšie sa miesta výskytu vosku ukázali (červenou) na obraze vo falošných farbách (VIS + UVA).



Obr. 7a, b, c: zľava VIS, UVA, vpravo obraz vo falošných farbách z UVA (UVFC).

Ďalším typom fotografie je záber v UVA reflektancii (RUVA). Pri fotografovaní je potrebné umiestniť na modifikovaný fotoaparát filtre blokujúce viditeľnú a infračervenú oblasť žiarenia. Mnoho materiálov UV žiarenie absorbuje a na snímkach sa zobrazia ako tmavé. Rozdiel je badateľný najmä pri bielych pigmentoch kedy môžeme pozorovať najvyššiu reflexiu pri olovenej belobe (na výslednom čiernobielym obraze ostáva biela), kým zinková a titánová UV absorbujú – na výslednom čiernobielym obraze sú tmavé [4]. V prípade Sochy biskupa sa obsah olovenej beloby zobrazil v snímkach v RUVA na inkarnáte aj rochete. Výsledok z RUVA fotografie bol neskôr potvrdený aj chemicko-technologickým dôkazom olovenej beloby v nábrusoch. V tomto prípade depozit značne skresľoval finálny záber a tak bola fotografia vyhotovená až po jeho sondážnom odstránení. V obraze vo falošných farbách (UVFC) sa zreteľnejšie skontrastnili preškrabané vzory na rochete a miesta, kde je výskyt depozitu najtenší už majú pôvodnú bielu farbu, takže identifikácia zdobenia je jasnejšia.



Obr. 8a, b, c: zľava fotografia vo VIS, v strede v RUVA a sprava FCUV.

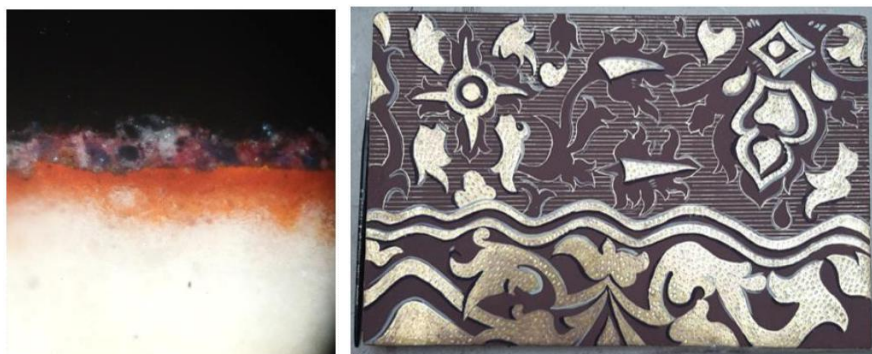


Obr. 9a, b, c: nábrus z estofada na rochete prevedeného bielou farbou, fotografia nábrusu v UV: tak ako pri fotení sochy aj tu sa fólia zobrazuje ako tmavá, dôkaz olovenej beloby v olovej vrstve na rochete.

Infračervená reflektografia (IR) v niektorých prípadoch môže byť prínosná aj na sochárskych dielach. Keďže slúži najmä na odhalenie uhlíka, pomohla zvýrazniť rukopis čiernou farbou. Na soche biskupa sa v IR zvýraznili maľované čierne línie v okolí ornamentov (v UVA fotografii sa zvýraznili biele línie), ale aj zreničky v tvári biskupa. V diele nasvietenom vo VIS s ostrým studeným svetlom, sa zvýraznil fialový kolorit pod depozitom napriek tomu, že na soche sa v priebehu fotenia stále nachádzal. Svetlo presvietilo vrstvu depozitu čím sa ukázala autentická fialová farebnosť (vo VIS sa fialová pod vrstvou depozitu javí ako hnedá farba).



Obr. 10a, b, c: zľava fotografia dalmatiky vo VIS, v strede fotografia v IR, sprava VIS so studeným svetlom zobrazujúcej fialový kolorit.



Obr. 11a, b: detail nábrusu estofada s fialovým pigmentom z dalmatiky (digitálny fotoaparát OLYMPUS Camedia C7070, epifluorescenčný a polarizačný mikroskop Nikon, Lobophot-pol, zväčšenie: 200x) a technologická kópia vzorov estofada z dalmatiky na rovnej podložke

Tab. 1: Ukážka celej série z jedného detailu s modifikovaným fotoaparátom.

		
<p>VIS</p>	<p>VIS ostré bočné</p>	<p>VIS studené</p>
		
<p>UVA</p>	<p>RUVA</p>	<p>FCUV</p>
		
<p>Red channel</p>	<p>IR</p>	<p>IRFC</p>

4. Prínos počítačovej tomografie

Vďaka snímaniu medicínskymi CT prístrojmi, ktorý využíva RTG žiarenie, sme dokázali neinvazívne preskúmať nielen vnútornú štruktúru diela a jeho poškodenia, ale vznikli aj 3D záznamy diela v rôznych povrchových, priehľadných, či polopriehľadných zobrazeniach. Dielo bolo zosnímané s CT prístrojom Siemens Somatom Perspective, ktorého veľkosť otvoru gantry je 68 cm. Socha biskupa sa nám do prístroja vošla s rezervou len niekoľko milimetrov. Práve to je jedna z nevýhod medicínskych počítačových tomografov pri dielach väčších rozmerov. V zobrazovacom poli nám preto chýba časť oboch rúk, biskupského plášťa a podstavca. Z CT snímok boli v postprodukcii vyhotovené aj 3D záznamy a digitálny rekonštrukčný rádiogram.



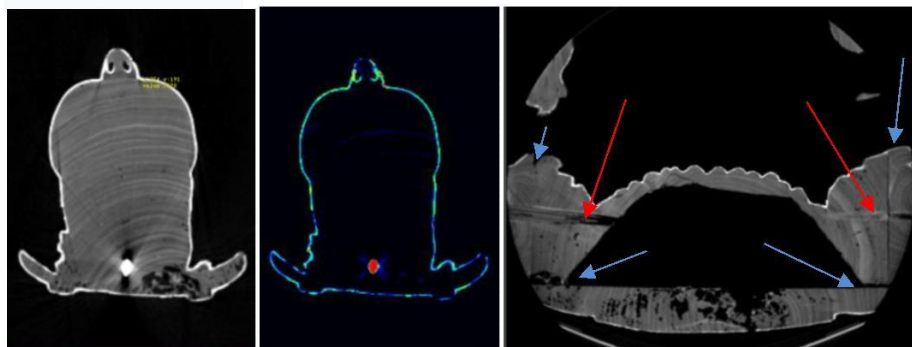
Obr. 12: snímanie diela pomocou CT prístroja.

V detailoch sa vyobrazila celá vnútorná výstavba diela a tiež povrch polychrómie. Socha biskupa je rezaná zo šiestich kusov drevín. Predný najväčší diel bol z vnútornej strany vyrezaný do korýtka. Na mnohých miestach dosahuje veľmi tenkú hrúbku, v jednom bode autor musel drevo z vnútornej strany spevniť záplatou, aby sa prerezanie na povrch prekrylo pred nanášaním polychrómie. Na predný diel boli potom lepené pomocou drevených kolíkov ďalšie kusy dreva – kus uzatvárajúci zadnú stranu sochy a obe strany biskupského plášťa (od pliec smerom dole). Ďalšie spoje bolo možné pozorovať v mieste rúk (medzi zápästím a lakťom). Drevený nosič je napadnutý vo väčšej miere zo zadnej strany sochy. Pravdepodobne sa v diele nachádzalo viac druhov drevokazného hmyzu na základe rôznych veľkostí výletových otvorov. Drevo má viacero hĺč, v miestach ich výskytu pracovala aj polychrómia na povrchu, dôsledkom čoho sú vzniknuté praskliny. Socha už v minulosti bola opravovaná, o čom svedčí

množstvo klincov aj niektoré lepené spoje. Polychrómia je zachovaná s poškodeniami farebnej vrstvy aj výpadkov kriedového podkladu. Vďaka 3D zobrazeniam sa nám presnejšie ukázali lokalizácie hŕč, klincov, spojov, kolíkov a tiež obrysy ornamentov na šate.

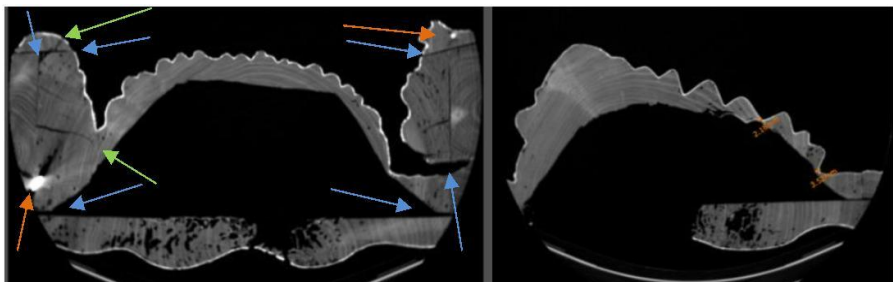


Obr. 13: grafické zobrazenie zloženia sochy zo šiestich kusov drevín.



Obr. 14a, b, c: vľavo čiernobiela axiálna 2D snímka cez hlavu – okrem klinca sa zo zadnej strany diela nachádzajú veľké chodbičky po drevokaznom hmyze. Obázok v strede zobrazuje husté časti diela v paleta Slope: inkarnát (zelená) a mitra s vlasmi (modrá) majú rozdielnu hustotu. Dôvodom je obsah olovenej beloby v inkarnáte, ktorý je súvislo zachovaný. V hlave je tiež klinec zobrazený červenou farbou pre

najhustejšie oblasti. Drevo sa v tejto palete kvôli svojej nižšej hustote nezobrazuje. Na obrázku vpravo je ukážka axiálnej 2D snímky cez plecia: pôvodné drevené kolíky spájali jednotlivé kusy dreva, z ktorých je socha zložená (červené šípky), zobrazili sa aj spoje medzi 3 kusmi dreva v rukách (modré šípky).



Obr.15a, b: vľavo axiálna 2D snímka cez ruky: klince (oranžová), praskliny (zelená), spoje (modrá) sú vyznačené šípkami. Na niektorých miestach je drevený nosič veľmitenkový, len tesne pod polychrómiou. Vpravo axiálna 2D snímka cez dalmatiku: v zmeraných bodoch je hrúbka nosiča pod polychrómiou iba 3,52 mm a 2,18 mm. Na soche je aj oblasť kde sa rezbár prerezal až na povrch, pričom zo zadnej strany sa nachádza spevňujúci prelep.

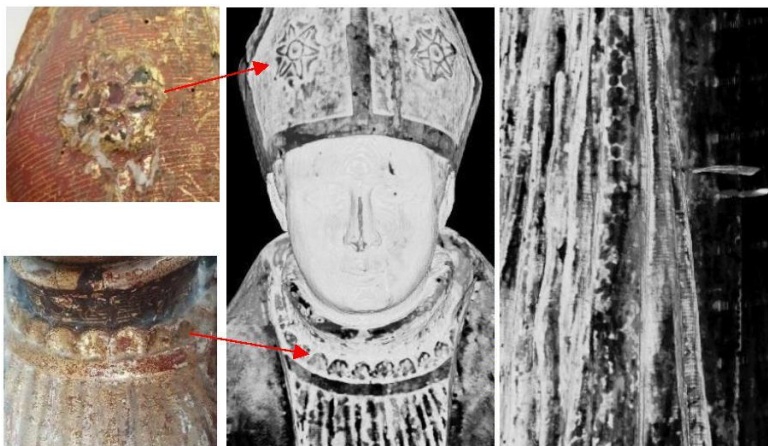
4.1. Zobrazenie 3D pomocou CT – VRT: Volume Rendering Technique

VRT ako komplexná trojdimenzionálna rekonštrukcia, generuje celý objem dát, nie iba povrch. Záznam je v oblasti nedeštruktívneho reštaurátorského výskumu dôležitou modalitou, jednak pre možnosť uchovávaní virtuálnych analógií sochárskych diel, možnosť zaznamenať stav diela pred reštaurovaním a potom, ale v niektorých prípadoch prispieva aj k hlbšej analýze výskytu pôvodných polychrómií či znázorňuje sekundárne intervencie na diele [6]. Na CT pracovisku sú v počítačovom programe k dispozícii mnohé 3D vizualizácie vytvárané z RAW dát primárne určené pre ľudské telo, ale niektoré sú vhodné aj pre sochárske diela. Na obrázku č. 16 je ukážka piatich rôznych 3D zobrazení. Prvé, je pôvodne určené pre zobrazenie kostí v ľudskom tele a preto sa na CT ukazuje najmä povrch polychrómie na sochárskych dielach – ten je zvyčajne hustotou podobný kostiam (obr. 16a). Je vhodný pre uchovanie virtuálnej analógie povrchu diela a tiež pre záznam stavu diela pred reštaurovaním. Z povrchových 3D zobrazení sa osvedčil aj vygenerovaný 3D obraz pôvodne slúžiaci pre vizualizáciu pľúcneho tkaniva (obr. 16b), kedy sa vo väčšej miere dokážu odlišiť rôzne husté časti na povrchu sochy. Nižšie denzity majú hnedú farbu, stredne husté oblasti modrú farbu a miesta s najvyššou denzitou majú bielu farbu. Najhustejšou oblasťou vrámci polychrómie sochy biskupa je inkarnát. Okrem toho

sú lokálne husté miesta na rochete. Obe tieto vrstvy obsahujú olovenú belobu, ktorá má najvyššiu hustotu z použitých pigmentov. Čiastočne priehľadným je 3D obraz určený pre mäkké tkanivo (obr. 16c). Na soche biskupa sa zvýraznil ornament polychrómie, ale aj dva vzory na mitre, voľným okom zle čitateľné kvôli povrchovej deštrukcii. Na transparentných obrazoch sa zase vykreslia oblasti s odlišnou denzitou ako okolitý materiál vo vnútri objektu (obr. 16d), takže ak sa v diele nachádzajú vnútorné anomálie, môžeme ich lokalizovať (vnútorné tmely, adhezíva v mieste spojov, dutiny, hrče). Na snímke z biskupa sa ukázalo množstvo hŕč vo vnútri dreva (podľa mikrochemického určenia druhu dreviny sa jedná o cyprusové drevo), ktoré sú vyplnené vzduchom. Pozorovateľné sú aj všetky dutiny a perforácie po klincoch a kolíkoch. S posledným zobrazením určeným pre kovové implantáty v tele človeka vieme vizualizovať miesta kde sa nachádzajú kovové klince, môžeme určiť ich tvar a hĺbku prieniku do diela (17e). Je to typ transparentného obrazu pre všetky objemové dáta s nižšou denzitou. Na snímke zo sochy biskupa je celkovo 21 klinčov.



Obr.16a, b, c, d, e: VRT (3D) z CT – Volume Rendering Technique (5 druhov zobrazení): 17a zľava generuje povrch objektu – analógia, b: rozlišuje denzity – inkarnát je najhustejší, c: polopriehľadné zobrazenie – zvýraznil sa ornament, d: priehľadné zobrazenie – hrče, dutiny, spoje, e: najhustejšie klince.



Obr. 17a, b, c: identifikácia ornamentov z CT: vľavo ukážka čitateľnosti poškodených ornamentov vo VIS – vzor výzdoby mitry je čitateľnejší vďaka CT. Tiež môžeme identifikovať ornament na golieri a kvety na rochete (vpravo).

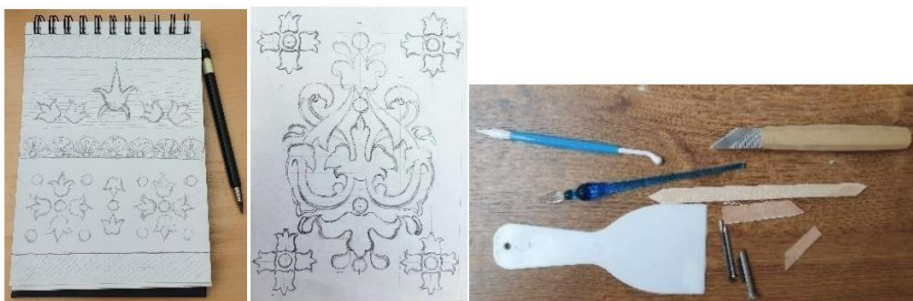
5. K problematike techniky estofado

Estofado je španielsky výraz označujúci dekoratívnu techniku preškrabávania z vrchnej farebnej vrstvy na zlatú (neskôr aj striebornú, či inú kovovú) fóliu za účelom vykreslenia honosnej textílie napodobňujúcej drahý brokát či hodváb na doskovej malbe a drevenej polychrómovanej soche. Synonymom slova estofado používanom v Taliansku je pomenovanie sgrafito, ktoré ale odkazuje na starú metódu škrabania, či preškrabávania vyskytujúcu sa na keramike, neskôr na nástennej malbe. Táto technika bola jedna z najpoužívanejších keramických štýlov v Byzancii. Najstaršie príklady sgrafita nachádzame už v 9. storočí v Perzii [7]. Na rozdiel od Španielska sa ale dekoratívny štýl preškrabávania v Taliansku nerozvinul v tak veľkej miere, avšak výskyt techniky v 14. storočí napríklad na tabuľovej malbe Zvestovanie od Simone Martiniho (galéria Uffizzi, Florencia), poukazuje na to, že počiatky preškrabávanej techniky je možné vidieť v Taliansku na tabuľových maľbách značne skôr ako v Španielsku [8]. V niektorých zahraničných knihách rozlišujú techniku estofado na preškrabávanú plochu ornamentu a esgrafitadom označujú lineárnu preškrabávanú farebnú vrstvu. Esgrafitadom tvoria zvyčajne rovnobežné línie, malé kruhy, vlnky, bodky či nekonečné arabesky. Esgrafitadom bola síce zjednodušená technika estofada, ale neskôr sa používala na pozadí plošne vyrytých ornamentov estofadom – kombinácia techník môže napríklad tvoriť florálny motív (tak ako je to aj na prezentovanej soche biskupa). Tento druh výzdoby sa v Španielsku nevyvíjal len na tabuľových maľbách a

sochách, ale bol aj súčasťou architektonickej výzdoby – nadstavcov, konzol, balustrád, reliéfov či stĺpov. Svoj vrchol dosiahol v Španielsku a Portugalsku, kde pri výzdobe katedrál umelci pokrývali v baroku každý detail architektúry. Podobným slovom v nemeckom jazyku je "staffieren", tj. vyzdobiť, ale presnejšie vyjadrenie techniky preškrabávania v nemeckej literatúre nájdeme aj pod názvom fassung alebo fassmalerei [9]. V tejto oblasti sa druh preškrabávanej techniky javí skôr ako rarita. Nakoľko na Slovensku tiež nebola na drevených polychrómovaných sochách technika využívaná, nemá ani špecifické pomenovanie. Keďže socha biskupa je pôvodom zo španielskej proveniencie, označenie techniky preškrabávania ornamentu na kovovú fóliu názvom estofado ju najpresnejšie vystihuje.

5.1. Rekonštrukcie ornamentov na technologických kópiách

Na základe všetkých informácií, ktoré sme zistili počas výskumu, študenti rekonštruovali zničené vzory [10]. Skúšky sme robili na rovné dosky, preto sme si museli ornamenty z plastickej drapérie prerobiť do plošného zobrazenia. Praktickému prevedeniu predchádzali kresobné štúdie. Následne sme pokračovali izoláciou dosiek a lepením gázy s glejom kvôli lepšej príľnavosti kriedy na rovný povrch. Na gázu bol aplikovaný niekoľkovrstvový kriedový podklad z plavenej a šampanskej kriedy. Pred nanosením polimentu (okrového a červeného zmiešaného s králičím glejom) bola krieda zaizolovaná 2% králičím glejom. Po vyzlátaní a vyleštení povrchu sme naniesli vaječnú temperu. Vyskúšali sme osem rôznych receptov, nakoľko nie každý recept na vaječnú temperu je vhodný na preškrabávanie. V niektorých prípadoch tempery pomaly vysychajú alebo sa vylupujú pri vyškrabávaní tenkých línií, ktoré boli na soche použité vo veľkej miere. Pri niektorých temperách bolo prínosné vyhotoviť ornament tesne po ich nanosení (keď farebná vrstva „zatiehla“) a naopak pri iných sa oplatilo počkať deň, či viac dní pre lepšie vyzretie. Rovnaký recept sa v niektorých prípadoch odlišne správal aj pri zmene použitého pigmentu. V minulosti sa pred nanosením tempery mohol používať aj cesnak, ktorý sa aplikoval na zlatú fóliu, čo malo zlepšiť príľnavosť vaječnej tempery na lesklý kovový povrch. Na preškrabávanie sme skúsili rôzne nástroje z dreva, kovu, skla aj plastu. Najlepšie sa osvedčili obyčajné drevené zastrúhané nástroje – ostré alebo plošne prispôsobené pre snímanie väčších plôch. Ako prvá sa preškrabala lineárna kresba ornamentu, až následne sa snímali plochy ornamentu. Pomocou razníc sa ďalej vzory puncovali v preškrabaných zlatých plochách. Nakoniec sa ornamenty obmaľovali lineárnymi bielymi a čiernymi líniami pre zdôraznenie plasticosti – svetla a tieňa.



Obr. 18a, b, c: vľavo a v strede ukážka kresebných štúdií študentov, vpravo rôzne nástroje na preškrabávanie a puncovanie.



Obr. 19a, b, c: vľavo aplikácia gázy, v strede natieranie dvoch druhov polimentu, vpravo skúšky vhodnej tempery maľovanej na zlato.



Obr. 20a, b: vľavo nanášanie tempery na zlatú fóliu, vpravo proces preškrabávania plochy ornamentu



Obr. 21a, b, c, d: vľavo detail originálnej polychrómie na rochete a dalmatike, vpravo technologická reprodukcia vzoru z dalmatiky



Obr. 22a, b: zľava dve fotografie originálnej poškodenej polychrómie a vpravo rekonštrukcia vzoru z biskupského plášťa na technologickej kópii.

6. Záver

Obhliadkový neinvazívny výskum diela pred reštaurovaním vo veľkej miere prispel k *detailnému poznaniu polychrómie a vnútornej výstavby drevenej sochy biskupa*. Tiež dopomohol k *identifikácii poškodených ornamentov na jeho odev*. *Fotografie vyhotovené v rôznych vlnových dĺžkach elektromagnetického spektra nám umožnili získať zásadné informácie o stave diela najmä na jeho povrchu*. *Ich prínos býva vo väčšej miere pripisovaný historickým pamiatkam vytvoreným na plátenom či papierovom nosiči, avšak fotografovanie sochárskych diel taktiež prináša mnoho nových poznatkov, ktoré sa následne dajú prepojiť s výsledkami z počítačovej tomografie na drevených sochách*. *Žiadna iná nedeštruktívna metóda neprináša také hĺbkové poznanie sochárskeho diela ako je medicínsky tomograf*. *Komparácia rôznych nedeštruktívnych druhov výskumu pre trojrozmerné diela nám umožňuje tieto informácie získavať bez zásahu do autentického umeleckého diela*. *Získané znalosti nám tiež pomohli pri vyučovanom procese vrámci vytvárania historických technologických kópií pre študentov na Katedre reštaurovania*.

Podakovanie

Radi by sme poďakovali Kultúrnej a edukačnej grantovej agentúre Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky, za podporenie projektu s názvom *Integrácia medzi-odborového výskumu do edukačného procesu reštaurovania-konzervovania*(KEGA – č. 005VŠVU-4/2021). Vďaka projektu bolo možné zakúpiť na Katedru reštaurovania potrebné vybavenie do fotoateliéru pre účely nedeštruktívneho výskumu, čo umožnilo jeho rozvoj aj v edukačnom procese.

7. Literatúra

1. Suzanne L. Stratton- Pruitt: Spanish Polychrome Sculpture 1500-1800 in United States, vyd. Spanish Institute (New York, NY), 1993, 191 s.
2. Dušková, J.: Výskum polychrómie umeleckých diel s využitím neinvazívnych metód. Dizertačná práca: VŠVU, 2022.
3. A. Aldrovandi a kol.: Investigation of painted surfaces with a reflected UV false color technique, in: art'05, 8th International Conference on Non Destructive Investigations and Micronalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage Lecce (IT), 2005.
4. Warda, J. a kol.: The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation, 3rd Edition. Washington, DC: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 017. ISBN: 978-0-9978679
5. Cosentino A., Stout S.: Photoshop and Multispectral Imaging for Art Documentation e-PS, 014, 91-98.
6. Ondreková, D.: Využitie počítačovej tomografie v oblasti výskumu umeleckých diel

- pri reštaurovaní. vyd. Bratislava: VŠVU, 2019. 190 s. ISBN 978-80-8189-033-8
7. Singer, CH. A kol.: A History of Technology. Volume 3: From the Renaissance to the Industrial Revolution, c.1500-1750 (v. 3), Oxford University Press 1957, str. 303-304
 8. Dubovcova, D: Reštaurovanie Epitafu Juraja Günthera s technikou estofado na drevenej polychrómovej soche z Baziliky minor sv. Kríža z Kežmerku, diplomová práca, 2015, VŠVU.
 9. Koller, M.: Damastfassungen. In Restauo forum 2001, č.2, str. 114-122
 10. Technologické kópie a vypracovanie dokumentácie: študentky 3. ročníka 2022/2023 – M. Kožuškaničová, T. Mičundová, S. Kutnárová, K. Dolníková, E. Ptukhina

Modifikácia tanátových vrstiev na zvýšenie koróznej odolnosti železných artefaktov

Modification of tannate layers to increase the corrosion resistance of iron artefacts

Roman Košťúr, Matilda Zemanová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9,
812 37, Bratislava, e-mail: roman.kostur@stuba.sk

Abstrakt: *Tanátovanie patrí k postupom, ktorý chráni železné artefakty voči korózii. Ochrana artefaktu je zabezpečená tvorbou ochranného filmu na povrchu, ktorý vzniká po aplikácii tanátového roztoku na mierne skorodovaný povrch železného artefaktu. Výsledkom je nerozpustná čierna vrstva tanátu železitého, ktorá predstavuje ochranu voči korózii. Táto vrstva však býva značne popraskaná a neposkytuje bariéru voči vlhkosti. Jednou z alternatív na vylepšenie tohto postupu je prídavok hydrotalkitov do základného tanátového roztoku za účelom zvýšenia koróznej odolnosti. Cieľom práce je štúdium ochranných vlastností zvolených typov tanátových roztokov s prídavkami hydrotalkitov, ktoré sú aplikované na ocelové vzorky. Pripravené vzorky sa charakterizovali a hodnotili počas urýchlených cyklických testov v QUV komore. Merala sa farebnosť, hmotnostné a vizuálne zmeny. Ďalej sa používala analýza povrchu pomocou EDX a μ -Ramanovej spektroskopie. Zistilo sa, že prídavok hydrotalkitov má porovnateľný účinok na ochranné vlastnosti modifikovaných povlakov.*

Kľúčové slová: *tanáty, hydrotalkity, oceľ, QUV komora, železné artefakty*

Abstract: *Tannating is one of the procedures that protects iron artefacts against corrosion. The protection of the artefact is ensured by the formation of a protective film on the surface, which is formed after the application of tannate solution on the weakly corroded surface of the iron artefact. The result is an insoluble, black layer of ferric tannate, which provides protection against corrosion. However, this layer is often cracked and does not provide a barrier against moisture. One of the alternatives to improve this procedure is the addition of hydrotalcites to the basic tannate solution in order to increase corrosion resistance. The aim of the work is to study the protective properties of selected types of tannate solutions with additions of hydrotalcites, which are applied on steel samples. The prepared samples were characterized and evaluated during accelerated cycling tests in a QUV chamber. Colour change, weight loss, visual changes were measured. Analysis of EDX and μ -Raman spectroscopy were performed. It was found that the addition of*

hydrotalcites has a comparable effect on the protective properties of the modified coatings.

Keywords: *tannates, hydrotalcites, steel, QUV chamber, iron artefacts*

1. Úvod

Základným predpokladom predĺženia životnosti/zachovania železných artefaktov s určitou kultúro-historickou hodnotou je zabránenie alebo spomalenie procesu degradácie. Degradácia je zápričinená pôsobením korózie železa. Na zvýšenie koróznej odolnosti železných artefaktov sa používajú rôzne metódy ochrany, ktoré sa najčastejšie aplikujú na samotný povrch a tým chránia kov pred napadnutím. V minulosti táto ochrana zahŕňala rôzne tradičné postupy, v ktorých išlo o ošetrovanie čistého alebo mierne skorodovaného povrchu železného predmetu vrstvou, ktorá bránila styku kovu s vlhkosťou. Najčastejšie sa používali prostriedky na báze tukov, voskov a živíc, melasy, živočíšneho tuku atď. [Kol.aut, 2011]. Neskôr sa pri ochrane pred koróziou železa osvedčil spôsob, pomocou ktorého sa vytvára konverzný povlak na povrchu s požadovanými ochrannými vlastnosťami.

Konverzné povlaky vznikajú reakciou kovového povrchu s prostredím, v ktorom sa kov počas povrchovej úpravy nachádza. Upravovaný kov sa teda tiež zúčastňuje chemickej reakcie, ktorej výsledkom je vytvorenie povlaku na jeho povrchu. Z toho vyplýva aj zloženie príslušného konverzného povlaku, pretože takýto povlak obsahuje aj chemické zlúčeniny, ktoré vznikli z upravovaného kovu a jednej alebo viacerých zložiek použitého kúpeľa. Medzi tradičné postupy ochrany železných predmetov pred koróziou sa radí aplikácia konverzného povlaku na báze tanínov – tanátovanie. Taníny sú prírodné triesloviny, ktoré z chemického hľadiska predstavujú estery kyseliny galovej a sacharidov. Tanátovanie predstavuje proces, kedy sa na mierne skorodovaný povrch železného predmetu aplikuje v jednej či viacerých vrstvách roztok tanínu, ktorý princípom zvaným aj „modifikácia hrdze“ zabezpečuje vytvorenie tanátového povlaku s ochrannými vlastnosťami. Výsledkom je teda nerozpustná, čierna vrstva tanátu železitého, ktorá predstavuje ochranu voči korózii. [Selucká,2011; Mazík,2014].

Táto vrstva však býva značne popraskaná a neposkytuje bariéru voči vlhkosti. Ďalšou nevýhodou býva diskutabilný vzťah po aplikácii. Jednou z alternatív na vylepšenie tohto postupu je prídavok hydrotalkitov do základného tanátového roztoku za účelom zvýšenia koróznej odolnosti. Hydrotalkity (HT) predstavujú veľkú skupinu aniónových ílov so všestranným použitím. Všeobecný vzorec HTs je $[(M^{II})_1-x(M^{III})_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, kde M je dvoj- a trojmocný kation a A je anión umiestnený v medzivrstve. Najbežnejšie používaný hydrotalkit je typu $MgAlCO_3$ -HT, t.j. $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot mH_2O$ [Mahajanam,2005]. Tento prírodný materiál je schopný vďaka svojej vrstevnatej štruktúre podobnej brucitu vymieňať kationy a anióny, čo je dôležitá vlastnosť z hľadiska ochrany kovov voči korózii. Ako ekologická náhrada konverzných povlakov na báze chrómu sa testovali spočiatku na hliníku a jeho

zliatinách [Fernandes,2016]. Neskôr sa podarilo aplikovať konverzné povlaky na báze HT aj na oceľ [Buchheit,2004; Buchheit,2022]. O zlepšenie vlastností konverzných povlakov na oceliach pomocou prídavkov určitých prvkov sa usiloval Nguyen. [Nguyen, 2019; Nguyen, 2020].

Kombináciou týchto dvoch prírodných materiálov, tanínov a hydrotalkitov sa pripraví modifikovaný tanátový roztok, ktorý sa následne aplikuje na oceľové vzorky. Snahou je študovať koróziu odolnosť tohto synergického povlaku na železných vzorkách, ktorý sa následne bude môcť aplikovať na železné artefakty. Cieľom práce je štúdium vlastností železných vzoriek upravených modifikovanými tanátovými vrstvami. Pripravené vzorky sa charakterizovali a hodnotili počas urýchlených cyklických testov v QUV komore. Merala sa farebnosť, hmotnostné a vizuálne zmeny. Vzorky sa tiež podrobili röntgenovej mikroanalýze (EDX) a μ -Ramanovej spektroskopii.

2. Metodika práce

Experiment bol rozdelený na tri časti. Prvá časť zahŕňala predúpravu vzoriek. Vzorky z uhlíkovej ocele sa pripravili tak, že skorodovaný oceľový plech sa narezal na rozmer 50 x 70 mm. Narezané vzorky sa následne podrobili predúpravnému procesu:

1. odstránenie určitého množstva korózných produktov pomocou šmirgľovacieho papiera Parkside so zrnitosťou P220 (cca 1 min),
2. oplach a odmastenie s detergentom (Jar),
3. oplach v destilovanej vode,
4. odmastenie s acetónom,
5. vysušenie.

V druhej časti sa uskutočnila príprava sady roztokov/suspenzií s rôznym prídavkom HT k základnému tanátovému roztoku. Základný roztok bol pripravený na základe receptúry podľa Pelikána: 20 obj.% - 200g Tanín p.a. + 1000 ml H₂O + 75 ml Etanol 96%. Boli zvolené tri rôzne prídavky množstva HT (0,1g; 0,5g; 1g). Navážky hydrotalkitov sa zmiešali s 10 ml etanolu (96 %), ktorý sa postupne nechal odpariť v sušiarňi pri 90°C. Takto prečistený hydrotalkit sa pridal k 250ml základného tanátového roztoku. Pripravený roztok sa dal na 15 min do ultrazvuku, následne sa aplikoval na predupravené vzorky pomocou ponoru s definovanou rýchlosťou v celkovom počte 2 vrstvy. Vytvrdenie jednej vrstvy vždy prebiehalo 12 hod.

Testovanie ochranných vlastností tanátových roztokov s prídavkami HT prebiehalo porovnaním vzoriek počas urýchlených cyklických testov v QUV komore (Účinnosť laboratórneho svetelného zdroja fluorescenčnej UV lampy podľa normy STN EN ISO 4892-3:2016). Zaznamenávala sa farebnosť, hmotnostné a vizuálne zmeny. EDX meranie slúžilo na prvkovú kvantifikáciu pripravených náterov.

Meranie farebnosti sa uskutočnilo pomocou prístroja Spectro – guide 45/0 gloss. v súradniciach CIE ($L^*a^*b^*$), s tým že sa pozornosť zamerala hlavne na parameter

L^* ($L^* = 0$; čierna), ktorý vyjadruje svetlosť náteru. Porovnával sa tento parameter pre rôzne typy náterov pri čerstvo vytvrdených vzorkách.

Hmotnosť náterov sa stanovila na analytických váhach Mettler Toledo AE240. Porovnávala sa hmotnosť dvoch vrstiev náteru s hmotnosťou vzorky pred aplikáciou náterov.

Na charakterizáciu a skúmanie povrchu vzoriek sa uskutočnila analýza prvkového zloženia pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu s EDS analyzátorom.

Meranie μ -Ramanovou spektroskopiou bolo realizované na povrchu čerstvo vytvrdených vzoriek (Ramanov mikroskop DXR IMA4476) za účelom identifikovania vzniknutých fáz. Ramanova excitácia bola zabezpečená laserom pracujúcim pri 532 nm.

3. Výsledky a diskusia

Pripravené vzorky pred expozíciou v QUV komore

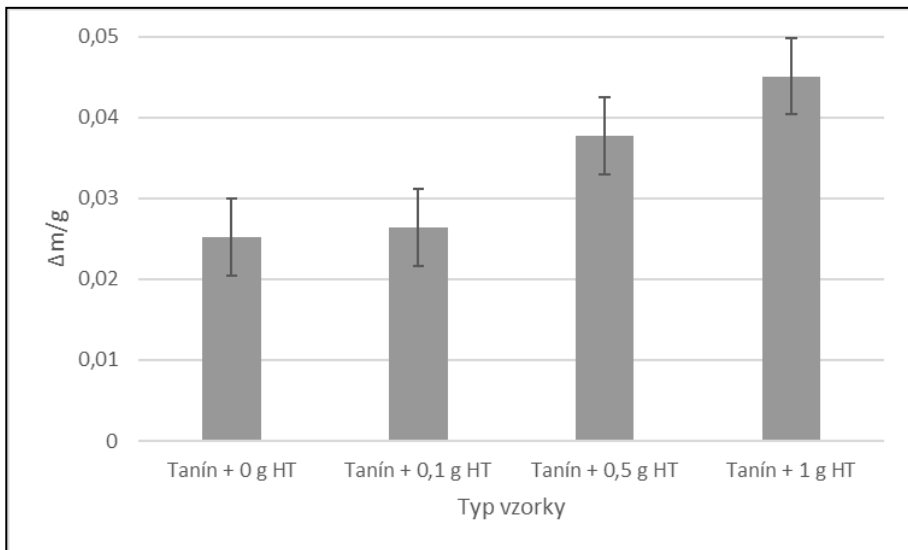
Vzorky, na ktoré bol aplikovaný základný tanátový roztok bez prídavku HT a vzorky s prídavkom 0,1 g HT pokrývala homogénna čierna vrstva náteru. Pri vzorke, kde bol použitý prídavok 0,5 g HT sa na povrchu objavujú svetlé lesklé škvrnky. Vzorka, na ktorú bol aplikovaný tanátový roztok s prídavkom 1 g HT obsahovala dve oblasti (svetlú a tmavú).

Porovnanie hmotnosti predupravených vzoriek a vzoriek s dvomi vrstvami náterov po vytvrdnutí je zobrazené v stĺpcovom diagrame na **Obr.1**. S rastúcim obsahom HT v základnom tanátovacom roztoku sa zvyšuje aj hmotnosť pripravenej vrstvy tanátu železitého.

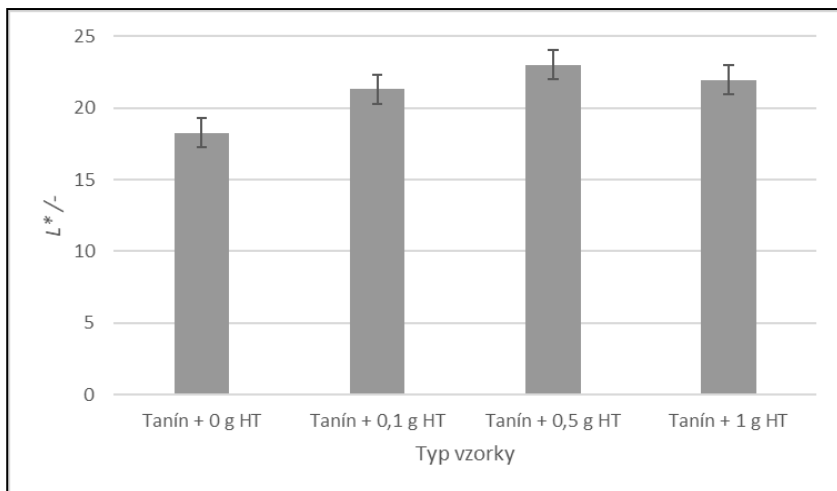
Meranie farebnosti prebiehalo v parametroch CIE ($L^*a^*b^*$). Pri pozorovaní parametra L^* pre čerstvo vytvrdené nátery (**Obr.2**) sa nepozoruje žiadny zásadný rozdiel medzi jednotlivými typmi náterov. Meranie prebiehalo len na tmavých častiach vzoriek.

Snímky povrchov zachytené so SEM sú zobrazené na **Obr.3**. K týmto povrchom bola urobené prvkové zloženie pomocou EDX analýzy. Výsledky sú zhrnuté v **Tab.1**.

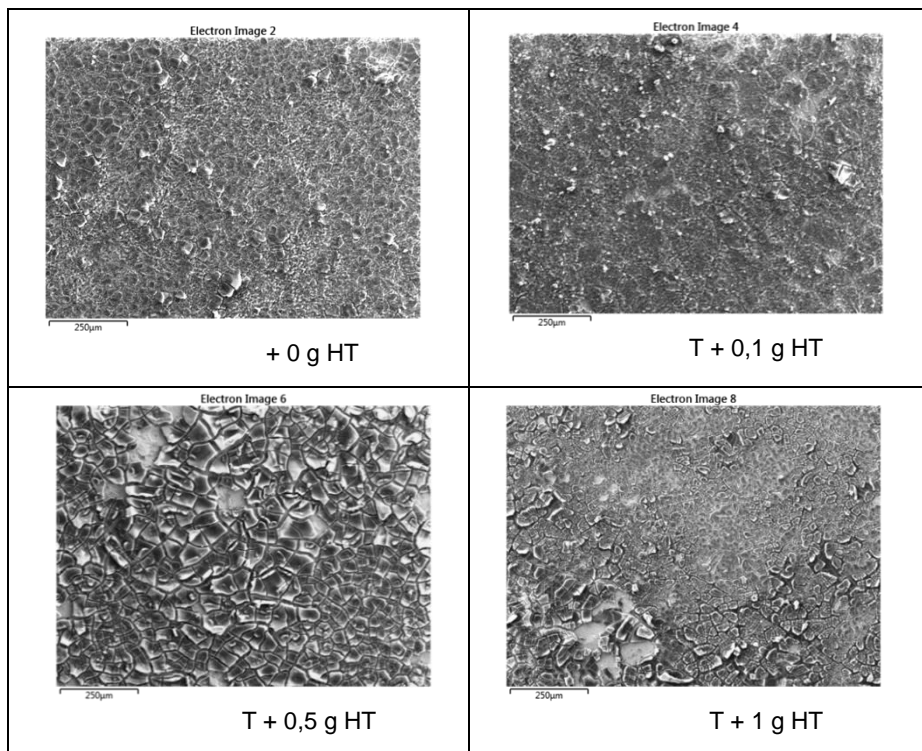
Z **Tab.1**. je zrejma súvislosť medzi množstvom Al a Mg a prídavkom HT v základnom tanátovacom roztoku. Povrchy vzoriek zobrazené pomocou SEM predstavujú typickú popraskanú štruktúru tanátového povlaku.



Obr. 1: Hmotnostné prídavky na vzorkách po dvoch vrstvách náterov



Obr. 2: Porovnanie parametra L^* pre čerstvo vytvrdené nátery

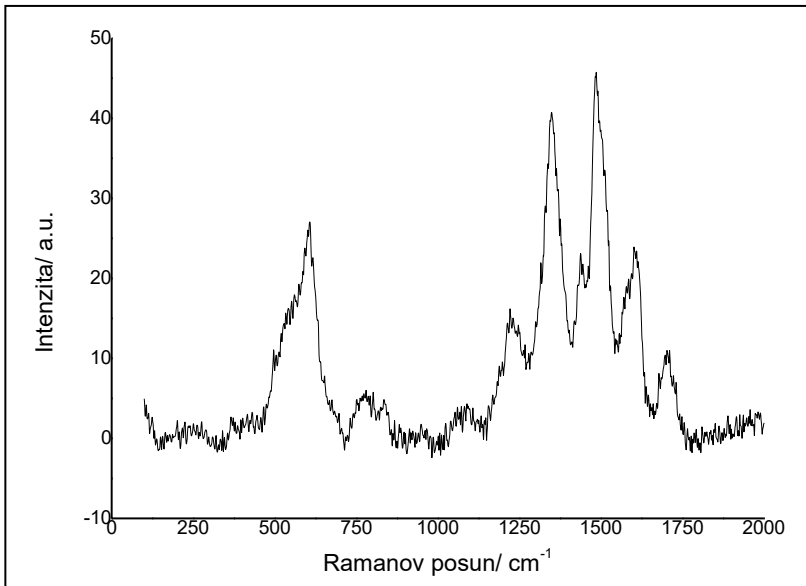


Obr. 3: Snímky povrchov po vytvrdení odfotené pomocou SEM

Tab. 1: Prvkové zloženie čerstvo vytvrdených povlakov (hm.%)

	Fe	O	C	Mn	K	Mg	Al	Si	Ca
T + 0 g HT	18	30,4	51,5	0,1	0,1	-	-	-	-
T + 0,1 g HT	20,9	29,1	49,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
T + 0,5 g HT	17,2	29,9	52,3	0,1	-	0,3	0,1	-	-
T + 1 g HT	20,3	28,6	50,3	0,1	0,1	0,5	0,2	-	-

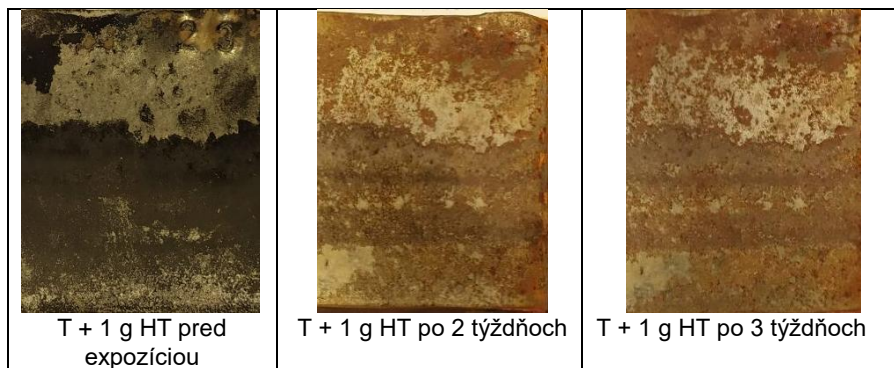
Výsledkom z merania μ -Ramanovej spektroskopii je identifikované Ramanove spektrum (**Obr.4**), ktoré prislúcha k fáze tanátu železitého, čo je aj výsledkom tanátovania. Táto fáza bola priradená pre všetky typy povlakov.



Obr. 4: Identifikované Ramanove spektrum zodpovedajúce fáze tanátu železitého

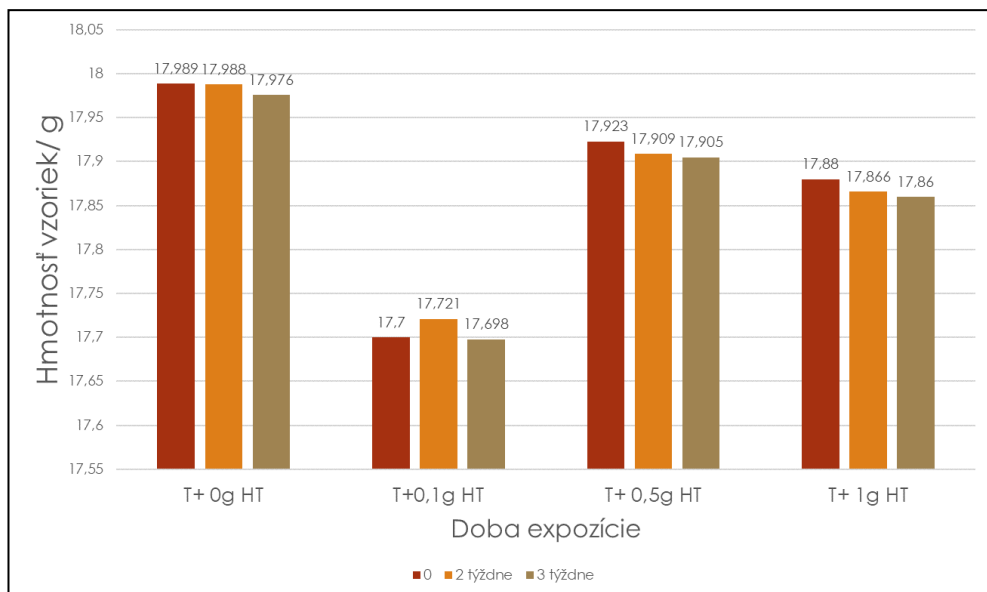
Pripravené vzorky po expozícii v QUV komore

Vizuálne zmeny po expozícii v QUV komore počas 2-3 týždňov vystihuje **Obr.5** pre vzorku s 1 g HT. Pre všetky typy vzoriek došlo k úplnému odstráneniu náteru a vzniku koróznych produktov (hlavne oranžové korózne produkty Fe). Kvôli vysokej agresivite tejto metódy by bolo potrebné exponovať vzorky a pozorovať zmeny v kratšom časovom meradle, prípadne na vzorky aplikovať ešte finálnu konzervačnú vrstvu.



Obr. 5: Snímky povrchov po vytvrdení odfotené pomocou SEM

Hmotnostné zmeny počas troch týždňov expozície sú zhrnuté v **Obr.6**. Vo všetkých prípadoch dochádza k celkovému poklesu hmotnosti. Pri vzorke s 0,1 g HT môže byť hmotnosť po 2 týždňoch expozície spôsobená vznikom koróznym produktom na povrchu, ktoré mierne zvýšili hmotnosť.



Obr. 6: Hmotnostné zmeny pri expozícii v QUV komore

Z hľadiska prvkového zloženia pred a po expozícii je pozorovaný trend vo vyplavovaní/ odstránení množstva Mg v povlaku s HT. Tento trend je prezentovaný v **Tab.2** na vzorke s 1 g HT.

Tab. 2: Porovnanie prvkového zloženia čerstvo povlakov pred a po expozícii hm.%)

T+1gHT	Fe	O	C	Mg	Al	Mn	K	Si
pred exp.	20,3	28,6	50,3	0,5	0,2	0,1	0,1	-
po exp.	64,7	29,7	5,3	-	0,2	-	-	0,1

Hodnotenie zmeny farebnosti nemá v prípade testu v QUV komore zmysel, keďže všetky vzorky podľahli rozsiahlemu koróznemu napadnutiu.

4. Záver

Z nameraných výsledkov a testovania možno zhodnotiť, že vplyv hydrotalcitov má porovnateľný účinok na kvalitu ochranných vlastností železných vzoriek. Pre lepšie stanovenie ochrannej funkcie je nutné vykonať elektrochemické testy a zvoliť menej agresívny postup testovania koróznej odolnosti týchto povlakov. Predmetom ďalšej štúdie bude teda vylepšenie postupu predúpravy, ako aj samotného nanášania povlaku, aby sme docielili rovnomerný povlak s distribúciou HT na povrchu.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied (VEGA) pod číslom zmluvy VEGA 1/0792/17 a zároveň grantovou schémou STU na podporu mladých výskumníkov.

5. Literatúra

1. KOLEKTIV autorů, 2011. Konzervování a restaurování kovů. Brno: Technické muzeum v Brně, 2011, s.650. ISBN 978-80-86413-70-9
1. SELUCKÁ, A. – MAŽÍK, M. – PELÍŠKOVÁ, R. Stabilizace rzi prostředky na bázi taninu. Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace. 2011. s.65-71.
2. MAŽÍK, M. – SELUCKÁ, A. – ŠEVČÍK, R. Stabilizace rzi prostředky na bázi taninu II. Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace. 2014. s.141-147.
3. MAHAJANAM, S. P .V.: Application of hydrotalcites as corrosion-inhibiting pigments in organic coatings. Dissertation thesis. The Ohio State University. 2005. pp. 294
4. FERNANDES, S. M. C – CORREA, O. V. – SOUZA, J. A. et al.: Preparation and characterization of hydrotalcite coatings to protect aluminium alloys. Natal, Brasil. 2016. s. 6793-6804

5. BUCHHEIT, R. G. – GUAN, H.: Formation and characteristics of Al-Zn hydrotalcite coating on galvanized steel. JCT Research, vol.1, 2004. s.14
6. BUCHHEIT, R.G. – MAMIDIPALLY, S.B. – SCHMUTZ, P. et al.: Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings. Corrosion Science 58. 2022. s.3-14
7. NGUYEN, T. D. – TRAN, B. A. – VU, K.O. et al.: Corrosion protection of carbon steel using hydrotalcite/graphene oxide nanohybrid. J. Coat. Technol. Res. 16. 2019. s.585-595. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0139-3>
8. NGUYEN, T. D. – NGUYEN, A. S. – TRAN, B. A. et al.: Molybdate intercalated hydrotalcite/graphene oxide composite as corrosion inhibitor for carbon steel. Surface & Coatings Technology 399. 2020. s.1-12. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126165>
9. STN EN ISO 4892-3:2016. Plasty. Metódy vystavovania účinkom laboratórnych svetelných zdrojov. Časť 3: Fluorescenčné UV lampy (ISO 4892-3: 2016)

Vodný depozitár na Slovensku

A Depository in the Aquatic Environment in Slovakia

Klaudia Daňová, Miroslava Daňová, Andrea Kiss
Archeologický ústav SAV, v.v.i., Akademická 2, 949 21 Nitra,
klaudia.danova@gmail.com

Katedra klasickej archeológie Trnavskej univerzity v Trnave, Hornopotočná 23,
917 48 Trnava, miroslava.danova@truni.sk
AKITO diving, Kopčianska 17, 851 01 Bratislava, andrea@akito-diving.com

Abstrakt: *Organické nálezy z riek a mokrého prostredia sú mimoriadne cenným zdrojom informácií, zároveň si však vyžadujú iné zaobchádzanie, uskladnenie aj konzerváciu ako predmety z bežných výskumov. Ich počet a rozmery neumožňujú plošnú konzerváciu, preto po vzore Slovinska prichádza tento príspevok s pilotným riešením – vybudovaním podvodného depozitára takýchto nálezov, primárne drev. Prvé kroky na zriadenie už boli podniknuté na Košariskách, kde archeológovia a potápači spoločne monitorujú podmienky deponovania a prípadné zmeny na koloch. Ďalšie kroky by sme radi koordinovali v úzkej spolupráci s Pamiatkovým úradom SR*

Kľúčové slová: archeologický nález, voda, rieka, depozitár, konzervácia, drevo

Abstract: *Organic finds from rivers and wetland environments are an extremely valuable source of information, but at the same time they require different handling, storage and preservation than objects from routine investigations. Their number and size do not allow for large-scale conservation, therefore, following the Slovenian model, this paper comes up with a pilot solution - building an underwater repository of such finds. The first steps for the establishment have already been taken at Košariská lake, where archaeologists and divers are jointly monitoring the conditions of deposition and possible changes of the wood. We would like to coordinate further steps in close cooperation with the Monument Board of the Slovak Republic.*

Keywords: archaeological find, water, river, depository, conservation, wood

1. Úvod

Archeológia patrí medzi vedné disciplíny, ktoré sa snažia o komplexné skúmanie dejín. Využíva pritom podporu iných disciplín ako historické a prírodné vedy. Zároveň sa podobne ako aj pri iných vedných odboroch snaží priniesť nové postupy, prípadne implementovať už známe metódy na nové podmienky. Implementácia známych metodických postupov bola zvolená aj pri výskume pod vodnou hladinou. Potreba rozšíriť obzory aj na neprebádané územia ako sú rieky, podnietila skupinu archeológov k založeniu výskumného tímu, ktorý by sa sústredil na zistenie potenciálu riek a jazier na našom území. V roku 2018 sa stabilizoval tím a zároveň sa začal intenzívny výskum na troch riekach na juhozápadnom Slovensku. Išlo o rieky Váh, Nitra a Dunaj (1). Cieľom výskumu bolo zistiť potenciál územia. Na začiatku tohto ambiciózneho projektu panovala v archeologickej komunite istá skepsa, ktorá vychádzala hlavne z poznatkov o výrazných regulačných zásahoch do spomínaných riek. Okrem zasýpania ramien, stabilizácie riečnych brehov a bagrovania v korytách boli toky niektorých riek vyrovnané a na viacerých úsekoch presmerované do úplne nového koryta. Výraznou reguláciou prešiel napríklad dolný tok rieky Nitry a jej celková dĺžka sa tak skrátila o 73 km. Práve takéto zásahy výrazne limitovali možnosti archeológov preskúmať detailnejšie rieky v niektorých zaujímavých úsekoch. To bol aj dôvod akejsi prvotnej obavy o potenciál riek na Slovensku.

Napriek existujúcim pochybnostiam sa tím rozhodol vystavať metodiku tak, aby možný neúspech neznamenal úplnú stratu času ale naopak, poznatky z výskumu bolo možné využiť pri ďalšom bádani. Rozhodli sme sa do problematiky slovenských vôd vstúpiť suchou nohou. Konkrétne začať výskum historických prameňov. Z výskumu historických máp a vedút v porovnaní s písomnými prameňmi boli získané prvé dáta, ktoré približovali stav na konci 19. storočia. S prekvapením sme zistili, že ešte aj do novoveku prežili niektoré významné brody, vystavané boli mosty rôzneho druhu a veľkosti a zároveň sa v nížinatých oblastiach vyskytovali v hojnej miere kompy. Následne boli historické mapy porovnávané so skutočným stavom a mapovými podkladmi zo súčasnosti (po regulácii). Po konfrontácii historických máp so súčasnosťou boli vytýčené záujmové územia. Na rieke Váh to boli mestá Hlohovec a Sereď. Obe mestá majú bohatú históriu doloženú archeologickými nálezmi od praveku po novovek a zároveň sa na historickom mapovaní objavujú mosty na viacerých úrovniach. Ďalšou riekou bola Nitra v úseku od Zbehov po kataster mesta Nitry. V tejto časti bola rieka výrazne regulovaná. Archeologické výskumy v jej bezprostrednej blízkosti potvrdili výrazné osídlenie koncentrované na miernych vyvýšeninách - dunách (2; 3). Z tohto úseku poznáme aj osídlenie priamo v koryte rieky (4) a na historickom mapovaní je v mestskej časti Mlynárce doložený/zaznamenaný ešte starší most. Najväčšou výzvou bola rieka Dunaj. Tu sme sa zamerali na územie v bezprostrednej blízkosti rímskeho vojenského tábora v Iži pri Komárne. Cieľom bolo zachytiť pozostatky rímskeho prístavu (5).

Na výskum historických prameňov nadviazal terénny výskum. V praxi to znamenalo prejsť záujmové územia a zistiť skutočný stav nehnuteľných pamiatok zobrazených na vedutách a historických mapách. V rokoch 2018 – 2022 sa realizovali rozsiahle terénne aktivity najmä na riekach Váh a Nitra. V Hlohovci a v Seredi bolo dokumentovaných niekoľko stavebných fáz mostov (6) a zistené bolo aj ich čiastočné datovanie pomocou dendrochronológie (7). Na rieke Nitra bolo zistené a zdokumentované osídlenie z praveku a stredoveku a novoveký drevený most (8). Situácia na rieke Dunaj bola komplikovanejšia. Dunaj je v úseku pri rímskom vojenskom tábore v Iži hraničnou riekou medzi Slovenskom a Maďarskom, a zároveň tadiaľ vedie medzinárodná riečna komunikácia. Pre terénny výskum to znamená množstvo komplikácií. Historické mapovania nepriniesli viac svetla do problematiky výskytu pozostatkov po konštrukcii prístavu alebo iných štruktúr priamo v rieke. Plánovaný niekoľkoročný sonarový výskum bol úspešný z pohľadu zistenia líniovej štruktúry cez riekou Dunaj, ktorá ústila do južnej brány rímskeho vojenského tábora. Jej podrobnou analýzou bol identifikovaný most, v roku 2022 datovaný pomocou odobratej vzorky ^{14}C do doby rímskej (9, 10).

Okrem samotného výskumu bolo cieľom tímu zistiť aj kondíciu nehnuteľných, prípadne aj hnutelných nálezov a uviesť ich do vhodného stavu konzultovať s príslušnými Krajskými pamiatkovými úradmi, ktorých ochrana kultúrneho dedičstva na Slovensku je pracovnou náplňou. V súvislosti s tým sme dokumentovali aj viaceré solitérne kusy mostových konštrukcií, ktoré sa pod tlakom vody uvoľnili a nachádzajú sa pri brehoch riek (obr. 1). Mnohé z nich majú upravenú špicu kolu kovovou konštrukciou (obr. 1). Tieto nálezy nie je možné presne priradiť k určitému mostu, pretože voda ich mohla transportovať z iných častí rieky. Pre vedu však nestrácajú význam. Zaujímavé sú z viacerých hľadísk, zisťujeme typ dreva, spôsob opracovania, konštrukčné prvky ale aj datovanie. Poskytujú celý rad významných informácií o staviteľstve v určitom časovom úseku. Ide však obyčajne o veľké konštrukčné stĺpy, niektoré majú aj viac ako dva metre, vážiace niekoľko desiatok kíl. Manipulácia s nimi je ťažšia ako s drobnými predmetmi. Ďalšou výzvou je, že ide o nálezy z organického materiálu, ktoré sú väčšinu roka potopené vo vodnom prostredí. Akonáhle ich vyberieme z tohto prostredia, je nevyhnutné zahájiť proces konzervácie a opäť narážame na niekoľko problémov. Konzervácia organických materiálov je časovo, priestorovo aj finančne náročný proces. V prípade „nadrozmerých“ kusov náklady výrazne narastajú a ich ďalšie muzeálne využitie je minimálne. Tieto artefakty majú význam pre ďalšie bádanie, no pre verejnosť ako exponát sú takmer neatraktívne. Zaberajú veľa miesta a múzeám neprinášajú želaný efekt v podobe zvýšenej pozornosti návštevníkov. Napriek tomu patria k nálezom, ktoré sú pamiatkovo chránené a predstavujú súčasť kultúrneho dedičstva. V priebehu niekoľkých rokov sa podarilo nájsť desiatky kusov takýchto konštrukčných prvkov. S každým prieskumom v rieke nálezy pribúdajú, bez existujúcej koncepcie, čo sa s nimi bude diať. Mestské múzeá nie sú schopné konzervovať také množstvo materiálu, nedisponujú voľnými výstavnými plochami a obmedzená je aj kapacita skladov.



Obr. 1: Hlohovec. Drevený kôl z mostovej konštrukcie so železnou špicou.

Ochranu pamiatok vo vodnom prostredí a nálezov z riek má prítom zakotvenú aj slovenská legislatíva. Pamiatkový zákon z roku 2002 (v znení neskorších predpisov) v § 2 ods. 5 hovorí, že „archeologický nález je hnutelná vec, ktorá je dokladom o živote človeka a o jeho činnosti od najstarších dôb do roku 1918 a spravidla sa našla alebo nachádza sa v zemi, na jej povrchu alebo pod vodou“ (11). Slovenská republika sa zároveň zaviazala ochraňovať pamiatky na základe tzv. Maltského dohovoru z roku 1992, ktorý Slovensko ratifikovalo už v roku 2001. Tu sa čl. 1.3. hovorí, že „do archeologického dedičstva patria objekty, stavby, skupiny budov, sídelné celky, hnutelné objekty, historické pamiatky iného druhu spoločne s prostredím, v ktorom sa nachádzajú, či už na zemi alebo pod vodou“ (12). Následne Slovensko v roku 2009 ratifikovalo Dohovoru o ochrane kultúrneho dedičstva pod vodou, ktorej cieľom je špeciálne zabezpečiť a posilniť ochranu kultúrneho dedičstva v tomto prostredí (13).

2. Vodný depozitár

Počas niekoľkých rokov práce s „nadrozmernými“ organickými nálezmi, ktoré pochádzajú z vodného prostredia sme pochopili, že najlepšou cestou ako ich ochrániť, je nechať ich vo vodnom prostredí. Takýto postoj je známy hlavne z prímorských krajín, kde sa nachádzajú stovky až tisíce vrakov lodí z rôznych časových období. Konzervácia takýchto nálezov prichádza do úvahy len v ojedinelých prípadoch (14, 15). Vždy však ide o náročnú operáciu vyžadujúcu si dlhodobé plánovanie a veľké finančné zabezpečenie. Obvyčajne sa takéto nálezy iba dokumentujú – veľmi precíznou cestou. Využívajú sa pri tom moderné technológie (digitalizácia) a samotné nálezy ostávajú na mieste ich potopenia (napr. Gnalić, vraky v rieke Ljubljanica) alebo sú premiestňované a sústreďované na jedno miesto, kde je zabezpečená ich dôkladná ochrana (napr. National Maritime Museum, Gdaňsk). V niektorých krajinách sú pre nálezy budované špeciálne miesta

tzv. depozitáre pod vodou. Vďaka spolupráci so slovinskými archeológmi zo Zavodu za Podvodno Arheologijo v Ljubljane sme mali možnosť nahliadnúť do skúšobného resp. testovacieho vodného depozitára, ktorý sa nachádza na jazere Vrhnika. Ide o depozitár pre nálezy zo sladkovodného prostredia. Nálezy sú tam umiestnené približne 10 rokov, počas ktorých sa sleduje vplyv okolitého prostredia na nálezy a ich kondícia. Myšlienka vybudovať takýto depozitár aj na Slovensku zarezonovala najmä v súvislosti pribúdajúcimi nálezmi po roku 2018, kedy začal pôsobiť v riekach típ pre výskum pamiatok pod vodnou hladinou.

Bez vízie, čo bude s nálezmi získanými z vody dnes slovenskí archeológovia stoja pred zásadnou otázkou, či realizovať výskumy pod vodou v plnom rozsahu alebo sa sústrediť len na zaznamenávanie lokalít do máp bez ich lepšieho poznania. Systematický archeologický výskum znamená niekoľkonásobný nárast nálezov. Konzervačné laboratóriá majú svoju kapacitu a konzervácia je zdĺhavým procesom. Kým ku nej príde, nálezy môžu výrazne degradovať. Ak chceme zaznamenávať ďalšie úspechy pri skúmaní riek, je potrebné otestovať možnosti a navrhnúť riešenia. Hoci sa zdá byť utópiou zriadiť depozitár vo vodnom prostredí v krajine bez prístupu k moru, je to jediným riešením ako sa do budúca vysporiadať s nárastom organických nálezov z vodného prostredia.

V závere roku 2022 a na začiatku roku 2023 sme na jazere Veľké Košariská (obr. 2) v blízkosti obcí Rovinka a Dunajská Lužná, približne 3 km Bratislavy zriadili experimentálny vodný depozit. Rozhodli sme sa umiestniť niekoľko kolov z mostových konštrukcií do rôznych hĺbok. Maximálna hĺbka jazera je 40 m, depozitár sa však bude pohybovať v hĺbke od cca 5 m až do cca 20 m. V týchto hĺbkach budeme testovať vplyv zmeny teploty ako aj baktérií na organické materiály – archeologické nálezy z riek. Momentálne sa sledujú dva drevené konštrukčné prvky z mosta z 19. storočia, ktoré boli zanorené do hĺbky 5m. Ide o malú hĺbku, kde sa teplota vody počas roka pohybuje v rozmedzí od 5°C do 22°C. Teplotné výkyvy sú teda výrazné. Jeden testovací konštrukčný prvok bol zabalený do geotextílie, ktorá ho má ochrániť pred nánosmi, usadeninami a vodnými živočíchmi (obr. 3). Druhý testovací prvok bol uložený bez geotextílie. Vo väčšej hĺbke sú teplotné výkyvy počas roka oveľa menšie a slnečný svit (UW žiarenie) by mohli ovplyvňovať aj rast rias.



Obr. 2: Pohľad na vodný depozitár (Foto: T. Kiss, Akito diving).

Obr. 3: Príprava nálezov na uskladnenie do vodného depozitára
(Foto: K. Daňová, Archeologický ústav SAV, v.v.i., A. Kiss, Akito diving)

Vybudovanie takéhoto depozitára sa môže zdať v našich podmienkach nepredstaviteľné, nejde však o príliš nákladnú alebo logisticky náročnú operáciu. Depozitár sa nachádza na monitorovanom mieste v blízkosti potápačskej základne s celoročnou prevádzkou. Nálezy nie sú uložené na zemi, ale sú zavesené na konštrukcii, ktorá ich zároveň chráni. Sú pod celoročným dohľadom potápačov, ktorí zároveň sledujú zmeny teploty. Vizúálne sa kontroluje najmä druhý nezabalený konštrukčný prvok mosta, ktorý je vystavený priamej fyzickej degradácii. Všetky údaje sa zaznamenávajú. Do budúcnosti plánujeme vzorky ukladať na plošinu tak, aby bolo možné uložiť viac vzoriek naraz a označiť ich. Rozdiel vo fungovaní vodného depozitára a bežného depozitára, je „len“ voda, všetky ostatné princípy zostávajú rovnaké. Manipulácia vo vodnom prostredí je náročnejšia z hľadiska potreby špecializovaného pracovníka – resp. potápača. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli každý nový prírastok riadne dokumentovať už na povrchu, tak aby bol okamžite k dispozícii na nahliadnutie. Využívame na to fotogrametriu, vďaka ktorej vyhotovíme 3D model bežne dostupný užívateľovi (obr. 4).



Obr. 4: 3D dokumentácia predmetu uloženého do depozitára (3D: A. Kiss, T. Kiss, Akito diving)

3. Záver

Vybudovanie vodného depozitára resp. depozitára pod vodnou hladinou je dôležitým krokom do budúcnosti. S pribúdajúcimi nálezmi organického pôvodu stojíme pred otázkou potreby konzervácie, ktorá je nákladná a trvá aj niekoľko rokov. Nálezy po ich vyňatí z vodného alebo vlhkého prostredia však potrebujú okamžitú starostlivosť. Vodný depozitár by mohol byť z dlhodobého hľadiska akýmsi medzi-krokom od získania nálezu až po jeho konzerváciu. Predmety v ňom uložené by čakali na konzervačný proces v prostredí, ktoré by nevyžadovalo výraznú starostlivosť. Mohol by slúžiť aj na skladovanie organických nálezov, ktoré nebudú konzervované nikdy, ale ich zachovanie je zakotvené v Pamiatkovom zákone. Podobne sú na tom aj dendrochronologické vzorky z vodného prostredia, ktoré boli odobrané za účelom zistenia veku nálezov. Častokrát bola využitá len malá vzorka a väčšina materiálu zostala stále k dispozícii. Vo vodnom depozitári by našli svoje miesto.

Testovanie uvedené vyššie v texte považujeme len za počiatočnú fázu, ktorá môže ukázať ďalší smer deponovania archeologických nálezov pochádzajúcich z vody (obr.5). Tento experiment má hneď viacero rovín. V prvom rade ide o ochranu kultúrneho dedičstva, zároveň je to vynikajúca možnosť testovať vplyv vodného prostredia (živočíchov, rastlín, vlastností vodného prostredia) na archeologické pamiatky a do budúcnosti predikovať ich ochranu. Svoje vedecké zámery tu môžu uplatniť nielen archeológovia, konzervátori ale aj biológovia, botanici, chemici a hydrológovia.

Veríme, že v spolupráci s Pamiatkovým úradom SR nájdeme spoločné východisko pre dlhodobý, resp. trvalý vodný depozitár.



Obr. 5: Pohľad na uskladnené nálezy vo vodnom depozitári
(Foto: A. Kiss, Akito diving)

Príspevok vznikol v rámci projektu agentúry VEGA č. 2/0025/22 Brody, mosty, diaľkové cesty. Dávnoveké komunikácie a sídla na Požitaví a Pohrovní s využitím archeológie pod vodou.

4. Literatúra

1. Daňová, K., Daňová, M., Stehlíková, J. 2018. Potential and Perspective of Underwater Archaeology in Slovakia. In: Just Add Water. 2nd Warsaw Seminar on Underwater Archaeology. Warszawa 2018, 203-215. ISBN: 978-83-61376-71-2.
2. Beljak-Pažinová, N., Repka, D., Šimunková, K. 2020. Nové nálezy lužianskej skupiny z Lužianok. In: Študijné Zvesti AÚ SAV 67(1), Nitra 2020, 1-37. ISSN: 0560-2793.
3. Vojteček, M., Daňová, K., Gabulová, M., Cheben, M., Nemergut, A., Kissová, M., Vangľová, T. 2023. Archeologické výskumy v priemyselnom parku v Nitre. AVANS 2017, 2023, 132-136. ISSN 0231-925X.
4. Nevizánsky, G., Ožďáni, O. 1995. Žiarový hrob zo strednej doby bronzovej z Lužianok. AVANS 1993, 1995, 101-103. ISSN 0231-925X.
5. Daňová, M., Daňová, K., Halinár, M., Hoffman, M., Lieskovský, T., Koprivňanský, A., Sočuvka, V. 2022. Hľadanie rímskeho prístavu. O počiatkoch systematického prieskumu riečného dna Dunaja pri Iži. In: Zborník Slovenského národného múzea – Archeológia 32, Bratislava, 319-327. ISSN: 1336-6637.
6. Daňová, K., Daňová, M. 2019. Significant Crossroads at the Lower Reaches of the River Váh. In: Just Add Water. 3rd Warsaw Seminar on Underwater Archaeology. Warszawa 2019, 133-152. ISBN 978-83-66210-03-5.
7. Choma, M. 2021. Dendrochronologický výskum vzoriek z pozostatkov kolových konštrukcií z toku rieky Váh pri meste Sereď. Protokolové číslo 81/20. Nepublikovaný posudok.
8. Daňová, K., Gabulová, M. 2021. Prieskum koryta rieky Nitra. [cit. 2023-04-03]. Dostupné na internete: <http://archeol.sav.sk/files/Nitra_rieka.pdf>.
9. Daňová, M., Daňová, K., Sočuvka, V. 2020. Exploration of the Danube at the Roman Camp in Iža (Slovakia). Submerged Heritage 10/2020, Zadar, 39-45. ISSN 1848-2422.
10. Daňová, M., Daňová, K., Halinár, M., Hoffman, M., Lieskovský, T., Koprivňanský, A., Sočuvka, V. 2022. Hľadanie rímskeho prístavu. O počiatkoch systematického prieskumu

riečného dna Dunaja pri Iži. In: Zborník Slovenského národného múzea – Archeológia 32, Bratislava, 319-327. ISSN: 1336-6637.

11. Zákon o ochrane pamiatkového fondu č. 49/2002 Z. z. (v znení neskorších predpisov). [cit. 2023-04-03]. Dostupné na internete: <https://www.pamiatky.sk/Content/Data/File/sluz_predpis/zakon-49-2002.pdf>.
12. Európsky dohovor o ochrane archeologického dedičstva (revidovaný), Valetta 16.1.1992. Dohovor nadobudol platnosť pre Slovenskú republiku 1. mája 2001 na základe článku 14 ods. 5, je uverejnený v Zbierke zákonov Slovenskej republiky, v častke 141, číslo 344 /2001. [cit. 2023-04-03]. Dostupné na internete: <https://www.culture.gov.sk/wp-content/uploads/2019/12/EUROPSKY_DOHOVOR_O_OCHRANE_ARCHEOLOG_DEDICSTVA.pdf>.
13. Dohovoru o ochrane kultúrneho dedičstva pod vodou, 2. novembra 2001 Paríž. Dohovor nadobudol platnosť pre Slovenskú republiku 2. januára 2009 na základe článku 27, je uverejnený v Zbierke zákonov Slovenskej republiky č. 77/2009 strana 1538. [cit. 2023-04-03]. Dostupné na internete: <https://www.culture.gov.sk/wp-content/uploads/2020/11/210_2009-Dohovor_UNESCO_o_ochrane_kult_dedicstva_pod_vodou.pdf>.
14. Vasa Museet: Conservation. [cit. 2023-04-03]. Dostupné na internete: <<https://www.vasamuseet.se/en/explore/research/conservation>>.
15. The old Croatian boat Condura Croatica. [cit. 2023-04-03]. Dostupné na internete: <<https://www.nin.hr/en/cultural-heritage/condura-croatica>>.

Katedra UNESCO pre obnovu architektonického dedičstva. Interdisciplinárny prístup pri obnove architektonického dedičstva – nástroj kultúrnej udržateľnosti

UNESCO Department for the Restoration of Architectural Heritage. Interdisciplinary approach at restoration of architectural heritage - a tool of cultural sustainability.

Jana Gregorová, Magdaléna Kvasnicová

Katedra architektúry , Stavebná fakulta STU Bratislava, Radlinského 11, 810 05 Bratislava, jana.gregorova@stuba.sk, magdalena.kvasnicova@stuba.sk

Abstrakt: V januári 2022 bol na Sekcii pre vyššie vzdelávanie UNESCO v Paríži akceptovaný projekt UNESCO Katedra pre obnovu architektonického dedičstva (Interdisciplinárny prístup pri obnove architektonického dedičstva – nástroj kultúrnej udržateľnosti). Hlavným cieľom Katedry UNESCO je vytvoriť odbornú platformu, pôsobením ktorej by sa aktualizoval a najmä objektivizoval pohľad na komplexné chápanie ochrany a obnovy architektonického dedičstva. Obnova architektonického dedičstva je chápaná ako obnova identity v kontexte kontinuity stavebnej kultúry. S dôrazom na interdisciplinaritu je aplikovaná predovšetkým na úrovni predprojektivej etapy procesu , kde využíva archetypálne princípy stavania. V rámci novej akreditácie sa vytvorili nové predmety, zaoberajúce sa rôznymi typmi výskumov , špecifikami vyhotovovania dokumentácie pamiatok a postupu architektonického navrhovania tzv. metodickým projektovaním. V príspevku budú v krátkosti predstavené aktivity katedry UNESCO a niektoré témy doktorandských prác a pilotných projektov, v ktorých sa princípy interdisciplinarít pri špecifickom projektovaní uplatňujú.

Kľúčové slová: pamiatkové výskumy, interdisciplinarita, predprojektová príprava, metodické projektovanie

Abstract: In January 2022, the UNESCO Department for the Restoration of Architectural Heritage project (Interdisciplinary approach to the restoration of

architectural heritage – a tool for cultural sustainability) was accepted at the UNESCO Section for Higher Education in Paris. The main goal of the UNESCO Department is to create a professional platform, which would update and especially objectify the view of the complex understanding of the protection and restoration of architectural heritage. The restoration of architectural heritage is understood as the restoration of identity in the context of the continuity of building culture. With an emphasis on interdisciplinarity, it is applied primarily at the level of the pre-project stage of the process, where it uses archetypal building principles. As part of the new accreditation, new subjects were created, dealing with different types of research, the specifics of creating documentation of monuments and the process of architectural design, the so-called methodical designing. The contribution will briefly introduce the activities of the UNESCO department and some topics of doctoral theses and pilot projects in which the principles of interdisciplinarity are applied in specific design.

Keywords: monument research, interdisciplinarity, pre-project preparation, methodical design

1. Úvod

V súčasnosti na Slovensku neexistuje oficiálne uznaná odborná komunita, ktorá by komplexné materiály k obnove architektonického dedičstva spracovávala nezávisle a na požadovanej odbornej úrovni. Momentálny návrh reorganizácie pamiatkovej starostlivosti v novom Stavebnom zákone s takýmito požiadavkami ani nepočíta. Bolo preto žiadúce, aby zodpovedné inštitúcie iniciovali vznik odbornej platformy, ktorá by v danej oblasti zhodnotila potenciál architektonických škôl a umožnila im aktívne sa podieľať na náprave, využívajúc akademickú neutralitu, bez priameho dosahu investičných tlakov. O vytvorenie odbornej platformy tohoto druhu sa od 90-tych rokov 20. storočia snaží kolektív STU v Bratislave, ktorý už dlhšiu dobu školí špecialistov v oblasti interdisciplinárneho prístupu k obnove architektonického dedičstva v intenciách zachovania kontinuity stavebnej kultúry. Spomínaná platforma aj za podpory Memoranda MKSR postavila širšie postavený projekt UNESCO Katedra pre obnovu architektonického dedičstva (Interdisciplinárny prístup pri obnove architektonického dedičstva – nástroj kultúrnej udržateľnosti), ktorý bol v januári 2022 na Sekcii pre vyššie vzdelávanie UNESCO v Paríži akceptovaný.

2. UNESCO Katedra pre obnovu architektonického dedičstva

Katedra vznikla ako spoločný projekt Stavebnej fakulty, Fakulty architektúry a Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, s cieľom vytvorenia celouniverzitnej platformy pre vzdelávaciu, vedecko-výskumnú a inú tvorivú činnosť v oblasti ochrany a obnovy architektonického dedičstva s dôrazom

na interdisciplinárny prístup k obnove pamiatkových objektov a súborov. Počíta s využitím už existujúcich poznatkov o problematike obnovy tých fakúlt, ktoré sa obnovou pamiatok už v minulosti zaoberali . Programovou spoluprácou pracovník relevantných odborných zameraní by sa zabezpečila požadovaná interdisciplinárna proces. Katedra bude disponovať aj detašovanými vedecko-výskumnými pracoviskami v Banskej Štiavnici a v Kočovciach a Centrom technológie obnovy pamiatok SvF STU Bratislava. V rámci Stavebnej fakulty bude využívať aj kapacity katedier, zaoberajúcich sa obnovou pamiatok z hľadiska svojho zamerania pre výuku. Využije aj odborné kapacity externých pracovníkov na výuku ako aj spoluprácu na vyhotovovaní pilotných projektov pre prax.

V rámci novej akreditácie sa vytvorili nové predmety, zaoberajúce sa rôznymi typmi výskumov , špecifikami vyhotovovania dokumentácie pamiatok a postupu architektonického navrhovania tzv. metodickým projektovaním.

Príprava technických predmetov , venujúci sa obnove pamiatok je skordinovaná s pripravovaným postgraduálom SKSI, ktorého hlavným cieľom je výchova inžinierov, zameraná na obnovu pamiatok (primárne najmä výchova statikov). Príprava predmetov s umelecko-historickým zameraním je prepojená aj s výukou na Filozofickej fakulte UK . Proces špecializovanej výuky je sústredený najmä na magisterské a doktorandské štúdium. Počas procesu sú doktorandi zapájaní do reálnych projektov . Absolventi sa uplatnia ako účastníci interdisciplinárneho tímu, ktorého hlavným cieľom je navrhnuť a zrealizovať optimálnu obnovu pamiatky , ako účastníci výskumného tímu , ako metodici, ale najmä ako projektanti aj ako koordinátori interdisciplinárneho tímu , ktorý je nútený vysporiadať sa so špecifickými problémami interdisciplinárnej obnovy. Dokážu identifikovať jednotlivé etapy obnovy v logickej nadväznosti, využívajú metodické projektovanie pri zachovaní autenticity pamiatky, či navráte zaniknutej identity historickej štruktúry. Dokážu zabezpečiť relevantné výskumy, formou variantov hľadať výber optimálnej rámcovej metódy obnovy narušenej štruktúry.

Spomínaná iniciatíva tvoriaca odbornú platformu špecialistov zameraných na profesionálnu ochranu a obnovu nášho architektonického a urbanistického dedičstva je podporovaná Pamiatkovým úradom SR, Národným komitétom SR ICOMOS, Ministerstvom kultúry SR, Ministerstvom zahraničných a európskych záležitostí SR, Slovenskou komorou stavebných inžinierov a inými relevantnými inštitúciami a externými odborníkmi z praxe, ktorí sa ako lídri katedry UNESCO alebo ako externí pedagógovia podieľajú na danom procese. V súčasnosti sú hlavnými nositeľmi tejto iniciatívy odborníci z Fakulty architektúry a dizajnu STU a Stavebnej fakulty STU, v rámci ktorej sa Katedra architektúry stala hlavným predstaviteľom tohto dlho zaznávaného trendu v architektonickej produkcii. Výchova novej generácie architektov, zohľadňuje špecifiká navrhovania v hodnotných historických štruktúrach, kde sa logistika a stratégia postupu overuje na tzv. „metodickom projektovaní“. V uvádzanom trende už bolo vyškolených viacero doktorandov, ktorí sa podieľali aj na vyhotovení projektov, ktoré budú prezentované.

3. Metodické projektovanie ako nástroj obnovy architektonického dedičstva

Metodickým projektovaním nazývame celý proces navrhovania v predprojektovej etape obnovy na základe variantných kombinácií vstupov z relevantných pamiatkových výskumov. Východiská sú kompatibilné aj s pamiatkovým aj stavebným zákonom, sú len lepšie skoorinované a dôslednejšie používané v prospech prezentácie pamiatky. Špecifikum spočíva práve v spoluvytváraní a dodržiavaní princípov rámcovej metódy obnovy. Pri dobrej spolupráci sa metodickým projektovaním dá zefektívniť aj vykonávanie príslušných pamiatkových výskumov. Aj na základe finančných možností je možné stanoviť rozsah aj typ výskumu. Je zrejmé, že pri vykonávaní predstihových deštruktívnych výskumov je predpoklad pre zistenie nových skutočností oveľa vyšší ako pri výskumoch záchranných, či nedeštruktívnych. Na návrh rámcovej metódy môže potom vplývať aj čas určený na proces obnovy, ktorý je pri štátnych dotáciách výrazne limitovaný.

V zásade je potrebné uvedomiť si opodstatnenosť logistiky jednotlivých etáp procesu obnovy - interdisciplinárny výskum a jeho exaktná interpretácia - voľba rámcovej metódy pamiatkovej obnovy – variantné návrhy – výber optimálneho variantu na základne zohľadnenia daných ukazovateľov. Po výbere optimálneho variantu obnovy je možné pristúpiť efektívnejšie tak do projekčnej a následne do realizačnej etapy obnovy. Je ale zrejmé, že celý proces hľadania v koncepcnej rovine sa musí ťažiskovo odohrať ešte v predprojektovej etape, aby sa v projektovej etape už efektívne navrhovali stupne obnovy podľa požiadaviek, vyplývajúcich z jednotlivých stupňov relevantných typov projektových dokumentácií. Proces „metodického projektovania“ je využívaný tak v urbanistickej ako aj architektonickej dimenzii. Architekt ako koordinátor sa podieľa na jednotlivých etapách rôznou mierou.

V etape interdisciplinárneho výskumu a jeho interpretácie (ak nie je autorom potrebného výskumu), používa architekt materiály výskumov získané od jednotlivých profesií. (Vie ako koordinátor procesu, že ich treba získať pred začatím procesu obnovy).

V etape voľby rámcovej metódy pamiatkovej obnovy je optimálne, aby bol spoluvorcom návrhu, lebo už v tomto štádiu je potrebné nastaviť základné rámce pre charakter dotvárania nových častí a zohľadniť výsledky výskumov stavebno-technických profesií. Vo výnimočných prípadoch je možné počítať aj s požiadavkami investora na plánované funkčné využitie. (Ak nie je spoluvorcom rámcovej metódy obnovy, môže sa stať, že v štádiu navrhovania vzniknú problémy. Vo väčšine prípadov sa preto rámcová metóda určená autorom výskumu stanoví dostatočne flexibilne, aby jej upresnenie mohlo prebiehať počas tvorivého procesu spolu s architektom. Môže sa totiž stať, že rámcovú metódu bude treba aktualizovať kvôli novým skutočnostiam, ktoré počas výskumu neboli známe a zistili sa až počas realizácie.)

V etape návrhu prezentácie pamiatky je úloha architekta dominantná. Zo stanovenej rámcovej metódy obnovy vytvára jej „priemet“ do architektonickej alebo urbanistickej projektovej dokumentácie. V ideovej predprojektovej dokumentácii variantnými riešeniami hľadá v spolupráci s investorom, metodikom z KPÚ, prípadne autorom výskumu optimálne možnosti návrhu prezentácie pamiatky v kontexte. Po vybratí optimálneho variantu všetkými zúčastnenými stranami v etape projektovej dokumentácie (najčastejšie formou štúdie) už spracováva relevantné stupne projektovej dokumentácie, či územného plánu. Proces končí realizáciou, kde autorským dozorom kontroluje postupy a reaguje aktualizáciou projektu v prípade, že sa počas realizačných prác zistia nové skutočnosti.

Pri procese formovania definitívneho konceptu obnovy je najdôležitejšia predprojektová etapa obnovy, v ktorej sa zisťujú a navzájom kombinujú zásadné poznatky o obnovovanej štruktúre bez ohľadu na to, či sa jedná o obnovu pamiatky alebo návrh novostavby v pamiatkovo chránenom, identickom prostredí. Pre začatie celého procesu je kľúčové vyhotoviť potrebné pamiatkové výskumy, ktoré sa stanú podkladom pre stanovenie rámcovej metódy obnovy.

4. Pamiatkové výskumy ako podklad pre stanovenie rámcovej metódy obnovy

Pamiatkové výskumy realizované in situ pre potreby pamiatkovej obnovy sú hlavným zdrojom informácií o stavebnom a architektonickom dedičstve. Hĺbkou a objavnosťou prinášaných poznatkov, ako aj ich praktickým využívaním dokumentácie metodikmi krajských pamiatkových úradov a samotnými projektantami majú charakter aj základného aj aplikovaného výskumu. Okrem technických výskumov zameraných na stavebno-technickú a technologickú diagnostiku historických stavieb, využívajú aj metódy výskumu viacerých humanistických a spoločenskovedných odborov, ktoré sa zameriavajú na identifikáciu kultúrno-historických a pamiatkových hodnôt stavebného dedičstva: architektonicko-historický (ďalej AHV), urbanisticko-historický (ďalej UHV), umeleckohistorický, archeologický, reštaurátorský výskum, ktoré sú aj legislatívne ukotvené v „pamiatkovom“ zákone z roku 2003. Na rozdiel od archeologického, umelecko-historického a reštaurátorského výskumu, architektonicko-historický a urbanisticko-historický výskum, nemá v súčasnosti žiadna relevantná vysoká škola na Slovensku vo svojom vzdelávacom portfóliu. Nie je systémovo doriešená príprava odborníkov s odbornou spôsobilosťou v týchto špecifických odboroch aplikovaného výskumu. Nakoľko sa jedná explicitne o výskum interdisciplinárneho charakteru (v praxi ho vykonávajú historici umenia, architekti, stavební inžinieri, ktorý je vykonávaný a štátom podporovaný pre potreby odborne podloženého výkonu pamiatkovej starostlivosti a obnovy), príprava výskumníkov nespadá do kompetencie iba tradičných dejín umenia, ale rozširuje sa aj na iné, najmä technické odbory. Výchova odborníkov sa tak ocitá „v zemi nikoho“. Zodpovednosť za ich systematickú prípravu sa podujala prevziať STU v Bratislave (Katedra

architektúry SvF a Ústav dejín architektúry a obnovy pamiatok FAD) v rámci spoločnej stratégie Katedry UNESCO. Okrem naviazania na existujúce spoločné aktivity (jesenná univerzita architektúry v Banskej Štiavnici) a sústredenia v Banskej Štiavnici sa v rámci aktuálnej akreditácie *ŠP PSA a Architektúra* uskutočnil na pôde Stavebnej fakulty STU pokus etablovať architektonicko-historický výskum ako samostatný voliteľný predmet do vzdelávania architektov a stavebných inžinierov za účelom zvýšenia ich gramotnosti aj v predprojektovej príprave obnovy architektonických pamiatok. Po dvoch rokoch skúsenosti sa ukazuje vhodnejšia forma implementácie AHV až v inžinierskom stupni štúdia a v kontexte jeho aplikácie v procese pamiatkovej obnovy stavebného dedičstva. Napríklad v rámci predmetu Ochrana a obnova pamiatok 2 majú študenti možnosť pod vedením pedagógov participovať na AHV architektonických objektov (mlyn v Modre, koniareň a objekty malej architektúry zámockého parku v Kočovciach, kostol Najsvätejšej Trojice v Bratislave a pod.) Aktuálne otázku implementácie pamiatkového výskumu rieši aj projekt KEGA č.036STU-4/2022 *Pamiatkový výskum a možnosti jeho využitia vo vzdelávaní v podmienkach Slovenskej technickej univerzity*.

5. Aplikácia interdisciplinárneho prístupu obnovy na konkrétnych projektoch.

Katedra architektúry SvF STU ako hlavný líder Katedry UNESCO zorganizovala v rámci Dní európskeho kultúrneho dedičstva pod gesciou MZVaEZ SR medzinárodné konferencie (Tradícia a jej ochrana v procese projektovania obnovy pamiatok ,Bratislava , 2020, Ochrana a obnova pamiatok v urbanistickom kontexte – obnova identity – kontinuita stavebnej kultúry, Bratislava, 2021, Ďalšie vzdelávanie v oblasti architektonického dedičstva – informácia o prebiehajúcich aktivitách, 2022)

Podieľa sa na spracovaní pilotných projektov, z ktorých je možné spomenúť aspoň obnovu NKP koniarnie v areáli Kaštieľa Rakovských v Kočovciach (dotácia z MK SR OSSD, 2021-2022) , obnovu NKP mestského opevnenia v Trnave (mesto Trnava, 2021-2023), mapovanie pozostatkov vodných mlynov v regióne Červený Kameň (OZ starostov Mikroregiónu Červený Kameň, 2021,2022) , obnovu NKP vodného mlyna na Hornej ulici v Modre (dotácia MK SR OSSD, 2020-2022) a iné. Pôsobenie Katedry UNESCO je plánované rozširovať aj prostredníctvom medzinárodnej spolupráce univerzít, prípadne iných relevantných pracovísk, zaoberajúcich sa danou problematikou.

Tendencia udržateľnosti kontinuity tradičnej stavebnej kultúry pri výuke architektov sa prejavila aj v nastavení trendu Katedry architektúry na SvF STU, ktorá v tomto duchu postavila obsah nových predmetov v rámci práve prebiehajúcej akreditácie. Okrem predmetov v inžinierskom stupni, zaoberajúcimi sa vykonávaním pamiatkových výskumov, návrhu prezentácie zaniknutých pamiatok ako aj návrhu obnovy historických štruktúr, sú zadávané doktorandské témy, ktoré majú problém interdisciplinarity priamo zakomponované do predmetu

práce (doktorandských tém s touto tematikou je uvedený ako Príloha)

6. Záver

Doterajšie projekty boli zamerané najmä na problematiku obnovy architektonického dedičstva – na jeho urbanistickú, architektonickú a stavebno-technickú stránku. Je preto na záver potrebné konštatovať, že problematikou konzervácie a reštaurovania sa kolektív Katedry zaoberal doteraz iba okrajovo. Zdôrazňuje potrebu jeho nastavenia ešte v predprojektovej etape, nakoľko spôsob aplikácie výrazne závisí nielen od miery zachovania prvku, ktorý je reštaurovaný, ale celej budovy, v rámci ktorej sa reštaurovaný prvok alebo časť objektu nachádza. Je zrejmé, že spôsob obnovy musí byť definovaný v rámci metódy obnovy a musí byť v súlade s celkovou architektonickou a stavebno-technickou stránkou obnovy. Plánuje sa, že v blízkej budúcnosti sa podrobnejšie rozpracuje aj problematika súvisiaca s reštaurovaním a konzervovaním architektonického dedičstva – s dôrazom na prezentáciu architektonicko-umeleckej stránky pamiatky.



Obr. 1: Medzinárodná konferencia „Ochrana a obnova pamiatok v urbanistickom kontexte – obnova identity – kontinuita stavebnej kultúry“ v priestoroch MZVaEZ SR Bratislava, 2021

7. Literatúra a prílohy (zoznam doktorandských prác zaoberajúcich sa interdisciplinariťou pri obnove pamiatok)

1. Gregorová, J. a kol. 2003. Prezentácia architektonického dedičstva, STU Bratislava, ISBN 80-227-1837-8
2. Kvasnicová, M., 2006. Výskum architektúry pre potreby pamiatkovej obnovy. Monumentorum tutela, Ochrana pamiatok 17. Pamiatkový úrad SR, Bratislava, s.267-280. ISBN 80-89175-13-9.
3. Kvasnicová, M. 2010. Medzi umením a technikou. Stavebno-historický výskum v systéme univerzitného vzdelávania. In: Bartlová, m.-Látal, H.(ed.). Tvarujete si sami? Nakladatelství Lidové noviny, Praha. s.130-140. ISBN 978-80-7422-073-9.
4. Gregorová, J. 2022. Architektonické dedičstvo a jeho obnova v kontexte kultúrnej udržateľnosti. Témy prednášky k inauguračnému riadeniu v obore architektúra –Obnova pamiatok. Fakulta architektúry VUT Brno, ISSN 1213-418X.
5. Petrášová, S. 2014. Tvorivosť v procese prezentácie architektonického dedičstva , dizertačná práca, FA STU Bratislava , EČ FA-10812-15942
6. Pagáčová, P. 2015 – Aspekty udržateľnosti pri obnove pamiatkovo chránených štruktúr , dizertačná práca, FA STU Bratislava, EČ FA-10804-39982
7. Foltínová, E. 2014. Fenomén kultúrnej identity v procese kultúrnej udržateľného rozvoja (Aplikácia na historických štruktúrach tradičného typu , dizertačná práca FA STU Bratislava , EČ FA-10804-18406
8. Ruhigová, E. 2020. Príspevok k riešeniu neinvazívnych zásahov v oblasti technických zariadení budov pri pamiatkovo chránených objektoch, dizertačná práca SvF STU Bratislava
9. Vargic, L. (rozpracované) Reverzibilné zásahy do objektov architektonického dedičstva z hľadiska tepelnej ochrany a komfortu vnútorného dizertačná práca SvF STU Bratislava
10. Poliak, M. (rozpracované) Vplyv tvaru zastrešenia ruiny na zmeny v prúdeň vetra v kritických detailoch, dizertačná práca SvF STU Bratislava
10. Hanzl, J. (rozpracované) Využitie konštrukcií na báze dreva pri obnove architektonického dedičstva, dizertačná práca SvF STU Bratislava
11. Naddourová, N. (rozpracované) Historické okno a možnosti jeho uplatnenia v súčasnej stavebnej praxi v oblasti pamiatkovej obnovy, dizertačná práca SvF STU Bratislava

Vplyv stúpajúcej vlhkosti na obytné budovy medzivojrovej architektúry a návrh sanačných opatrení

Zuzana Šišková ¹, Patrik Šťastný ²

¹ Slovenská technická univerzita v Bratislave, Stavebná fakulta, Katedra architektúry, Radlinského 11, 810 05 Bratislava, zuzana.siskova@stuba.sk

² Slovenská technická univerzita v Bratislave, Stavebná fakulta, Katedra technológie stavieb, Radlinského 11, 810 05 Bratislava, patrik.stastny@stuba.sk

Abstrakt: Po vzniku prvej ČSR vznikla naliehavá potreba výstavby objektov na bývanie pre novú hospodársku a administratívnu štruktúru štátu. To spôsobilo masívny nárast výstavby nájomných bytových domov pre strednú vrstvu obyvateľstva a výstavby rodinných domov a vil pre nižších a vyšších riadiacich pracovníkov. Modernosť týchto objektov spočívala v absencii všetkých architektonických príkras a v použití účelových dobových konštrukčných materiálov, technologicky riešených v rámci spomínaného obdobia. V tom čase boli už pomerne známe rôzne materiály a technológie, ktoré zabezpečovali izolačnú vrstvu objektov, avšak dnes je jasné, že pomaly strácajú svoju pôvodnú funkčnosť a potrebu, či v mnohých prípadoch neboli aplikované vôbec. Odizolovanie vyšších podlaží bolo preto častokrát riešené polozapusteným suterénom. Je preto zrejmé, že problém stúpajúcej vlhkosti je nielen z hľadiska udržateľnosti objektov, ale aj zo zdravotných dôvodov potrebné pri týchto objektoch riešiť. Existuje mnoho metód, ktoré si dokážu práve s takýmto problémom poradiť a majú takzvaný „ozdravujúci“, efekt nie len pre konštrukciu, ale aj pre prostredie. Sú prípady, kedy postačí využiť, len doplnkové sanačné metódy. V niektorých prípadoch je nutné, najmä pri vysokom zamokrení, využívať radikálnejšie zásahy. Tie dokážu stúpajúcu vlhkosť úplne eliminovať, avšak za cenu narušenia pôvodnej integrity konštrukcie. Tento príspevok približuje okolnosti masívnej výstavby na bývanie po prvej svetovej vojne a zameriava sa v teoretickej rovine na možné riešenia problematiky vlhkosti v týchto objektoch a návrhy možných sanačných technológií.

Kľúčové slová: vzlianjúca vlhkosť, sanácia, medzivojnová architektúra, obytné budovy

Abstract: After the creation of the first Czechoslovakia, there was an urgent need to build housing for the new economic and administrative structure of the state. This caused a massive increase in the construction of rental apartment buildings for the middle class of the population and the construction of family houses and villas for

lower and higher managers. The modernity of these buildings consisted in the absence of all architectural embellishments and in the use of purpose-built contemporary construction materials, technologically solved within the mentioned period. At that time, various materials and technologies that provided the insulating layer of objects were relatively well-known, but today it is clear that they are slowly losing their original functionality and need, or in many cases were not applied at all. Therefore, the insulation of higher floors was often solved with a semi-submerged basement. It is therefore obvious that the problem of rising humidity needs to be solved for these objects not only from the point of view of the sustainability of the objects, but also for health reasons. There are many methods that can deal with just such a problem and have a so-called "healing" effect not only for the structure, but also for the environment. There are cases when it is sufficient to use only additional remediation methods. In some cases, it is necessary, especially in case of high waterlogging, to use more radical interventions. They can completely eliminate rising humidity, but at the cost of disrupting the original integrity of the structure. This contribution approximates the circumstances of massive housing construction after the First World War and focuses on the theoretical level on possible solutions to the problem of moisture in these objects and proposals for possible rehabilitation technologies.

Keywords: rising damp, rehabilitation, interwar architecture, residential buildings

1. Úvod

Po prvej svetovej vojne a po vzniku Československej republiky v roku 1918 vznikla naliehavá potreba zabezpečiť bývanie pre novú hospodársku a administratívnu štruktúru štátu. Táto potreba sa premietla do výstavby nájomných bytových domov pre strednú vrstvu obyvateľstva a do výstavby rodinných domov a vil pre nižších a vyšších riadiacich pracovníkov.

V súčasnosti sú mnohé stavby dochované v pôvodnom stave avšak mnohé pod tlakom modernizácie postupne strácajú svoju hmotovú a materiálovú podstatu. Podieľajú sa na tom nevhodne volené renovácie či stavebné úpravy objektov, či už z nevedomosti alebo neinformovanosti ich majiteľov. Veľkou mierou na renováciu vplýva aj miera stotožnenia či nestotožnenia majiteľa so stavbou, finančné prostriedky, štandardy a potreby dneška a v neposlednom rade energetická hospodárnosť a legislatíva.

Na Slovensku žiaľ neexistuje žiadna vhodná metodika obnovy objektov 20. storočia, ktorá by usmernila renovácie týchto významných objektov. Metodické centrum modernej architektúry v Brne vydalo v roku 2015 odbornú metodiku Národného pamiatkového ústavu zameranú na pamiatkovú obnovu vilovej architektúry 20. a 30. rokov 20. storočia ako aj mnohé iné metodiky v súvislosti s obnovou objektov minulého storočia v zmysle zabezpečenia vhodnej metodiky obnovy. Ako uvádza Metodika hodnotenia a ochrany stavieb 2. polovice 20. storočia, pod pojmom sanácia konštrukcie sa rozumie zásah, ktorý zlepšuje stav

dielčej entity a fungovania celku, bez toho aby bola odstránená podstata danej veci (odstránenie omietky, ale nie muriva pri riešení vlhkosti; prídanie prvku,...) [1].

V tomto príspevku sa autori zameriavajú najmä na problémy spôsobené vplyvom vzliínajúcej vlhkosti, ktorá napadá rôzne typy stavieb, nie len medzivojnového obdobia, a je nutné tento problém riešiť. Vlhkosť v objektoch je globálny problém, o ktorom pojednávajú viaceré zahraničné články. Pre zaujímavosť možno odkázať na publikáciu autorky Franzoni [2], ktorá dáva do povedomia článok, ktorý upozorňuje, že približne polovica sanácií v Belgicku súvisí so vzliínajúcou vlhkosťou a že význam tohto problému je na európskej a medzinárodnej úrovni v podobnom pomere [3]. To, že problém vlhkosti je dlhodobo zrejmý a ľudstvo sa snaží tento problém riešiť dokazuje aj publikácia rímskeho architekta Vitruvia [4], ktorý vo svojom diele opisuje isté spôsoby boja proti vlhkosti. Následne sa autorom nepodarilo nájsť zmienku o boji proti vlhkosti a teda je predpoklad, že sa tento problém dlhé stáročia neriešil, resp. riešil iba v malej miere. Až v roku 1892 Kenwood publikoval článok s názvom Vlhkosť v domoch a okolo nich [5], kde upozornil na fakt, že vlhké prostredie má negatívny vplyv na zdravie osôb, ktoré sa dlhodobo v takýchto objektoch zdržiavajú. Bohužiaľ jeho výskum bol dlhé roky ignorovaný. Až v roku 1989 bola Európskou radou prijatá smernica o stavebných výrobkoch [6], ktorá istou formou uvádzala vhodné podmienky prostredia. Konkrétne bola zahrnutá základná podmienka neprítomnosti vlhkosti v murive ako jedna z požiadaviek spĺňajúca hygienické a zdravotné účely stavby.

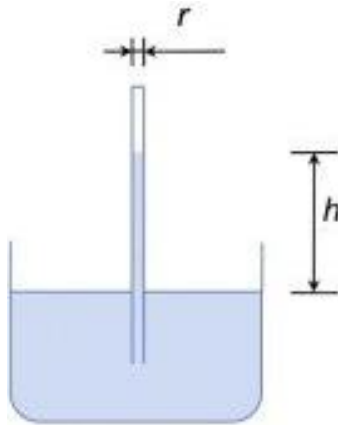
Z vyššie uvedeného je zrejmé, že tento problém neobišiel ani stavby medzivojnovej architektúry. Preto je potrebné venovať zvýšenú pozornosť aj týmto stavbám, nakoľko absentujú odborné publikácie, články a metodiky zameriavajúce sa práve na odstránenie vlhkosti.

2. Opis princípu vzliínajúcej vlhkosti

Jav vlhnutia možno pozorovať najčastejšie v spodnej časti stavby. Konkrétne v časti, ktorá je s terénom v priamom kontakte. Tu dochádza k absorpcii a transportu vlhkosti v póroch stavebných materiálov.

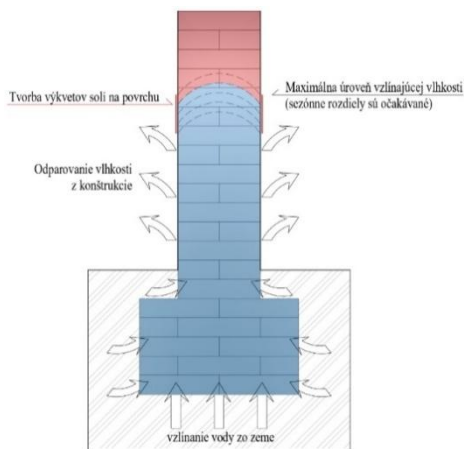
Kapilárne vzliínanie je viacfázový jav, ktorý kombinuje účinky rôznych hnacích vplyvov. Možno povedať, že kapilárne vzliínanie vlhkosti je jav v dôsledku výskytu adhézných síl medzi vodou a kapilárnymi povrchmi v porovnaní s kohéznymi silami samotnej vody [7].

Jav stúpajúcej vlhkosti bol skúmaný viacerými vedcami. Ako prvý opísal stúpanie vody v ideálnej valcovej rúre s polomerom r Laplace a následne taktiež Jurin. Ten vyjadril výšku stúpania vody, označenej ako h , ktorá bola pozorovaná v ideálnej kapiláre s polomerom r (Obrázok 1).



Obr. 1: Výška stúpania vody v ideálnej kapiláre s polomerom r podľa Jurina. [7]

Zákon, ktorý zdefinoval Jurin, možno najmä pri pórovitých konštrukciách napríklad z tehál, ktoré sa vyznačujú vysokou zmáčateľnosťou zjednodušiť. Avšak rovnovážna čiara, teda výška stúpania vody, ktorá oddeľuje suchú a vlhkú zónu je v konštrukciách oveľa nižšie ako v kapiláre, ktorá je umiestnená v ideálnom laboratórnom prostredí. Tento jav nastáva z dôvodu odparovania vody a tortuozite (spletitosti) pórov na povrchu steny. Výška stupňa zamokrenia je teda výsledkom interakcie medzi rýchlosťou odparovania vody, prenikania vody do konštrukcie a štruktúrou materiálov, ako je množstvo pórov a ich veľkosť, diskontinuita a pod [7]. Tieto parametre majú za následok tzv. dynamickú rovnováhu, a teda rovnováhu medzi absorpciou vody a stratou vody spôsobenej odparovaním (Obrázok 2). Dané hodnoty vlhkosti konštrukcie sú ovplyvnené taktiež rôznymi sezónnymi faktormi, akými sú zmena hladiny podzemnej vody, vlhkosť vzduchu, ale taktiež prúdenie vzduchu spôsobené vetraním priestorov. Pozorovania z terénu naznačujú, že výška stúpania je obvykle okolo 0,5 – 1,5 m [8, 9].



Obr. 2: Schematické znázornenie vzlínania. [autori]

3. Opis vybraných sanačných metód

Prítomnosť vlhkosti v konštrukciách a to nie len historických je jedným z najrozšírenejších problémov stavieb v našom klimatickom pásme. Najúčinnjšou metódou odstránenia vlhnutia konštrukcie je predísť tomuto javu najmä s pomocou pravidelnej a vhodnej údržby [10]. Bohužiaľ pri starších objektoch a historických stavbách sa mnohokrát stretávame so zanedbaním priebežnej údržby. To následne vedie k menším poruchám, ktoré postupom času prerastajú do väčších.

Ochrana budov pred vodou a vlhkosťou patrí k najdôležitejším opatreniam z hľadiska zaistenia ich životnosti a funkčnej spôsobilosti [11].

Existuje mnoho metód zabraňujúcich vzlínaniu vlhkosti v objektoch. Ich presný opis a rozdelenie rieši viacero publikácií na čele s publikáciou autora Makýša [12], ktorá delí technológie určené pre sanáciu vlhkosti podľa stavebno-fyzikálneho a realizačného hľadiska (Obrázok 3) do siedmich hlavných skupín.

- ① Technológia zabezpečujúce odvetranie:
 - vytvorenie odvetrávacích kanálikov
 - zabezpečenie odvetrania kontaktným kanálom
 - zabezpečenie odvetrania kontaktnou štrbinou
 - vytvorenie predmutovky
 - vytvorenie dutinových podláh
- ② Technológia vytvorenia dodatočných nepriepustných vrstiev:
 - premurovanie izolačnej škáry
 - podrezanie muriva
 - zarážanie nehrdzavejúcich plechov
 - ukladanie dodatočnej hydroizolačnej vrstvy
- ③ Technológia vytvorenia krystalických clón:
 - vytvorenie hydrofobizačných clón
 - vytvorenie tesniacich a hydrofobizačných clón
- ④ Technológia využívajúce elektro-fyzikálne princípy:
 - inštalácia zariadení galvanosmózy
 - inštalácia zariadení pasívnej elektroosmózy
 - inštalácia zariadení aktívnej elektroosmózy
 - inštalácia zariadení bezdrôtového odvlhčovania
- ⑤ Technológia zohrievania konštrukcií:
 - inštalácia skrytého vykurovania
 - inštalácia zariadení mikrovlnného vysušovania
 - realizácia teplotzdušného vysušovania
- ⑥ Doplnkové technológie:
 - realizácia hydroizolačných náterov
 - realizácia hydroizolačných omietok a tmelov
 - realizácia sanačných omietok
 - odsolovanie muriva
- ⑦ Súvisiace technológie:
 - vytvorenie drenáže
 - zníženie hladiny podzemnej vody
 - vytvorenie paropriepustných úprav okolia

Obr. 3: Rozdelenie metód určených k sanácii konštrukcií. Podľa [12]

V rámci publikovaného príspevku sa zameriame len na opis vybraných technológií, ktoré možno považovať za invazívne a v istej forme radikálne, avšak výskumy dokazujú, že dané metódy majú vysokú účinnosť. Medzi opísané metódy sa radia najmä metódy patriace do druhej a tretej skupiny podľa obrázku 2.

3.1. Technológia dodatočných nepriepustných vrstiev

Históriu a vznik týchto technológií môžeme datovať niekoľko storočí späť, keď vznikla myšlienka vytvorenia bariér v stene s cieľom zastaviť stúpanie vlhkosti. Využívalo sa vkladanie hutného vulkanického kameňa tesne nad úroveň podlahy a vďaka jeho nízkej pórovitosti malo zabezpečiť zabrzdenie vzliňania vody.

Už v roku 1827 riešil hydroizoláciu N. Cavalieri San-Bertolo [13]. Navrhol vloženie olovených dosiek do samotnej konštrukcie už počas výstavby. Následne sa v 60. rokoch 20. storočia sformovala myšlienka a návrh vytvorenia bariér proti kapilárnemu vzliňaniu v jestvujúcich konštrukciách za pomoci mechanického rezania stien a následnej aplikácii (vložení) hydroizolačnej vrstvy.

Princíp týchto sanačných metód spočíva v realizácii novej vodorovnej, resp. zvislej vodotesnej hydroizolácie, tzv. izolačnej clony, ktorej aplikácia a umiestnenie sa zabezpečí vtlačením, vsunutím alebo vložení do prierezu konštrukcie [14]. Pre tieto technológie sa využívajú rôzne izolácie od hydroizolácií na báze asfaltových pásov až po profilované plechy (nikel, chrómnikel a pod.). Realizované sú v postupných krokoch od obitia omietky, resp. povrchovej úpravy a vytvorenia novej úložnej škáry určenej pre hydroizoláciu, cez vloženie predmetnej dodatočnej hydroizolácie, až po vyplnenie škáry expanznou maltou a následným finálnym upravením povrchu konštrukcie.

Vplyv takého zásahu na architektonickú stránku objektu je jasný, avšak pri vhodnej metodike obnovy poškodenej vrstvy omietky nemá následný vplyv na jeho hmotovo-priestorové usporiadanie. Objekty 20. storočia vo veľkej miere slúžia so svojimi pôvodnými požiadavkami dodnes a preto je nutné hľadať alternatívne riešenia, ktoré zabezpečia potrebné podmienky vnútorného prostredia budov. Využívanie invazívnych zásahov by sme nemali chápať ako jedinú možnú cestu, rovnako by sme sa im ale nemali vyhýbať v prípade nutnej potreby pri sanácii ohrozených objektov

3.2. Technológie vytvorenia kryštalických clôn

Technológie kryštalických clôn boli vytvorené ako možná alternatíva k podrezávaniu konštrukcií, najmä v miestach, kde nie je možné uplatniť podrezávanie z dôvodu nedostatočného prístupu a pod.

Ich aplikácia spočíva v napúšťaní chemickej látky do vopred vyvŕtaných otvorov v sanovanej konštrukcii. Pri spomínaných clônach je potrebné zamerať sa hlavne na dobu pôsobenia tesniacej látky v murive. Funkčnosť tejto technológie je ovplyvnená mnohými faktormi, avšak nedávne výskumy naznačujú, že vývoj technológií a stavebníctva ako takého výrazne napomohol aj k napredovaniu aplikácie kryštalických clôn. Tie dosahujú na viacerých stavbách pozitívne výsledky.

Realizácia týchto technológií si nevyžaduje priestorovú náročnosť ako pri realizácii technológií dodatočných nepriepustných vrstiev, čo je z pohľadu jej aplikovania pozitívne. Nastáva tu však problém, kedy murivo môže obsahovať dutiny, kde sa po aplikácii dostane výrazné množstvo látky a je nutné dodatočne doplniť práve danú oblasť o ďalšiu látku.

Z hľadiska zachovania hmotovo-priestorovej koncepcie objektov ako aj ich prostredia je aplikácia tohto spôsobu sanácie dobrou voľbou. Ako pri každom invazívnom zásahu je ale nutné zväziť vplyv na konštrukciu a následnú úpravu konštrukcií do podoby pred aplikáciou tak, aby sme dosiahli pôvodný vizuál.

4. Diskusia

V mnohých prípadoch sa môže aplikácia vyššie uvedených metód javiť ako radikálny krok pri obnove objektov medzivojnovej architektúry. Z pohľadu možného zaradenia týchto objektov do novej pamiatkovej obnovy by však bolo potrebné zväziť nasadenie práve takýchto technológií v prípade, že neinvazívne technológie nebudú dostatočne účinné zabrániť vzliňaniu vlhkosti. Tá môže postupne narušiť konštrukciu, ktorá bude vystavená poveternostným vplyvom, neustálemu zamrazovaniu a rozmrazovaniu a následne viesť k deštrukcii objektu.

Je potrebné venovať práve zvýšenú pozornosť jednotlivým technológiám, či už invazívnym, resp. neinvazívnym, ich miere účinnosti a vhodnosti nasadenia.

5. Záver

V rámci obnovy objektov spojenej so sanáciou proti vzliňajúcej vlhkosti proti sebe častokrát stoja rôzne argumenty vhodnosti nasadenia jednotlivých technológií. Častokrát si mnohé technológie nedokážu poradiť s vysokým zamokrením objektov a teda ich realizácia tvorí zbytočný náklad pre vlastníka objektu. Aj keď sa prvotne môžu invazívne technológie javiť ako radikálny zásah, z technologického hľadiska sú tieto technológie najúčinnnejšie. Je však potrebné zvažovať ich nasadenie a nie je pravidlom, ani nutnosťou, realizovať tieto technológie na všetkých stavbách. Na vyvodenie záverov o možnom a nevyhnutnom nasadení takýchto technológií je potrebný dôkladný prieskum objektu, stanovenie miery zvlhnutia a následné posúdenie a návrh vhodnej technológie. To si vyžaduje určitú metodiku, ktorá bohužiaľ nie je spracovaná. Je teda na otázku, kedy bude potrebné spracovať metodiku obnovy objektov medzivojnovnej architektúry, ktorá u nás, tak ako mnoho iných metodík, výrazne absentuje.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že nastáva čoraz väčšia potreba intenzívnejšieho zaoberania sa týmto problémom, ako komplexným riešením obnovy a udržateľnosti objektov medzivojnovnej architektúry.

6. Literatúra

1. Vrabelová, R. a i. 2020. Metodika hodnocení a ochrany staveb 2. poloviny 20. století. 1. vyd. Praha: Národní památkový ústav, 2020. ISBN 978-80-87967-22-5
2. Franzoni, E. Rising damp removal from historical masonries: A still open challenge, *Construction and Building Materials*, 2014, Volume 54, p. 123-136, ISSN 0950-0618, DOI <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.054>.
3. Y. Vanhellefont, H. De Clercq, A. Pien. A proposal for test procedure for injection products against rising damp, *Hydrophobe V*, 5th international conference on water repellent treatment of building materials, April 15–16, 2008, Aedificatio Verlag, Freiburg (2008), pp. 165-170
4. VITRUVIUS, P. O.: Deset knih o architektuře. Preložil Otoupalík, A. Praha: Svoboda, 1979.
5. KENWOOD, H. R.: Dampness in and about houses, *Public Health*, 1892, Volume 5 , p. 247-250, ISSN 0033-3506, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0033-3506\(05\)81595-1](https://doi.org/10.1016/S0033-3506(05)81595-1).
6. Council Directive 89/106/EEC of 21 December 1988 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to construction products .
7. FRANZONI, E.: Rising damp removal from historical masonries: A still open challenge, *Construction and Building Materials*, 2014, Volume 54, p. 123-136, ISSN 0950-0618, DOI <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.054>.
8. HALL, C., HOFF, W. D.: Rising damp: capillary rise dynamics in walls, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2007, Volume 463, Issue 2084, p. 1871-1884, ISSN 1471-2946, DOI: 10.1098/rspa.2007.1855.
9. HEIMAN, J. L.: An evaluation of methods of treating rising damp; M. Loeff, H.R. Trechsel (Eds.), *Moisture migration in buildings*, ASTM STP 779, American Society for Testing and Materials 1982, p. 121-137, DOI: <https://doi.org/10.1520/STP38690S>.
10. SIMLINGER, C.: Erfolgskontrolle nachträglicher Maßnahmen gegen aufsteigende Feuchtigkeit. *Mauerwerk*, 2007, volume 11, issue 2, p. 87-92. ISSN 1432-3427, DOI: 10.1002/dama.200700310.
11. WITZANY, J.: Poruchy a rekonstrukce zděných budov. Praha: ČKAIT, 1999, ISBN 80-902697-5-3.

12. MAKÝŠ, O.: Technológia obnovy budov, Ochrana a oprava spodných a obalových konštrukcií. Bratislava: SPEKTRUM STU 2018, s. 27-80. ISBN 978-80-227-4848-3.
12. CAVALIERI SAN-BERTOLO, N.: Istituzioni di architettura statica e idraulica, vol. 2, Tipografia Cardinali e Frulli, Bologna ,1827, p. 181.
13. WITZANY, J.: Poruchy a rekonstrukce zděných budov. Praha: ČKAIT, 1999, ISBN 80-902697-5-3.

Výskum a ochrana poľných opevnení z druhej svetovej vojny. Priesečník archeológie, vojenskej histórie, muzeológie a monumentológie

Research and Protection of Field Fortifications From the Second World War. Intersection of Archaeology, Military History, Museology and Monumentology

Pavol Šteiner

Katedra archeológie, Filozofická fakulta, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Hodžova 1, 949 01 Nitra, psteiner@ukf.sk

Abstrakt: Po takmer osemdesiatich rokoch od ukončenia druhej svetovej vojny sa do pozornosti historických vied dostávajú jej pozostatky, zastúpené zachovanými poľnými opevneniami. Tie treba v súlade s platnou legislatívou vnímať aj ako archeologické lokality a kultúrne pamiatky. Ich výskum teda vyžaduje úzke interdisciplinárne prepojenie historického aj archeologického výskumu a v konečnom dôsledku aj metódy muzeológie a monumentológie.

Kľúčové slová: druhá svetová vojna, militárie, archeológia, vojenská história, muzeológia, monumentológia

Abstract: After almost eighty years since the second world war ended, historical sciences begin to research their remains, represented by preserved field fortifications. Our current task is to perceive them as archaeological sites and cultural monuments according to legislation. Therefore their research requires an intensive interdisciplinary joining of historical and archaeological research and finally also methods of museology and monumentology.

Keywords: second world war, militaria, archaeology, military history, museology, monumentology

1. Úvod

Frontové operácie druhej svetovej vojny sa stali predmetom vedeckého skúmania už krátko po skončení tohto najrozsiahljšieho svetového konfliktu. Okrem seriózneho vedeckého záujmu o rekonštrukciu udalostí do bádania vstupovali aj politické či ideologické elementy, ktoré tabuizovali niektoré témy, obzvlášť v štátoch tzv. východného bloku. Tak sa stalo, že výskum bojov druhej svetovej vojny u nás vykazuje znaky zanedbania viacerých segmentov.

Veľké syntetické práce, zamerané na frontové operácie na našom území, sa doslovne iba kľúžu po povrchu problematiky, kým detailnejšie zameraných publikácií je ako povestného šafránu. Pritom tém je dostatok, aj pramenná báza je pomerne bohatá.

V súčasnosti však už nestačí samotný výskum písomných prameňov, ako v predchádzajúcich desaťročiach. Frontové boje predstavujú mimoriadne komplikovaný zhluk dát a prameňov, ku ktorým musíme pristupovať z viacerých uhlov pohľadu. Povaha skúmaných udalostí a lokalít taktiež vyžaduje uplatnenie metód viacerých vedných disciplín, ako naznačuje názov príspevku.

2. Vojenská história

Práve historiografický výskum frontových bojov druhej svetovej vojny na Slovensku dlho trpel tabuizovaním. Do 90. rokov 20. storočia sa z pochopiteľných dôvodov nemohlo otvorene písať o neúspechoch Červenej armády. No ani po politických zmenách a vytvorení podmienok pre slobodný výskum a publikáciu neprišlo k výraznejšej zmene. Až v druhej dekáde 21. storočia sa začínajú objavovať monografie a štúdie podrobne mapujúce priebeh bojov na rôznych frontových úsekoch (napr. *Klubert 2007; Klubert 2014; Šteiner 2018; Mičianik 2019; Šteiner 2019a; Koppán 2021*).

V súčasnosti máme k dispozícii veľké množstvo primárnych prameňov. Môžeme ich považovať za najlepší zdroj informácií a zároveň najspoľahlivejší. Pri výskume frontových operácií považujeme za takéto zdroje najmä situačné správy bojových jednotiek, zaznamenávajúce priebeh svojej aktivity deň po dni, alebo zhrnutie bojovej činnosti za určitý časový úsek.

Najväčší súbor relevantných dokumentov pochádza zo servera pamyatnaro.ru. Ten publikuje skeny písomností Červenej armády z druhej svetovej vojny pochádzajúce z Centrálného archívu ministerstva obrany Ruskej federácie. Zatiaľ najbohatší zdroj nemeckých prameňov, server germandocsinrussia.org vznikol ako výsledok projektu, zameraného na digitalizáciu nemeckých vojenských dokumentov, ktoré sa ocitli v ruských archívoch ako trofejný materiál, získané počas vojny.

Prekvapujúco osožným zdrojom pomerne spoľahlivých informácií môžu byť aj spomienky priamych účastníkov bojov. Memoáre napomáhajú objasňovaniu niektorých otázok hlavne regionálneho charakteru. Tak získavame poznatky, ktoré by sme márne hľadali v oficiálnych hláseniach. Prínosné bývajú pamäti vyšších

veliteľských kádrov, ktoré môžu napríklad objasniť ich rozhodnutia. Niekedy dokonca bývajú v rozpore s archívnymi dokumentmi, čo vyžaduje ich zodpovednú kritickú konfrontáciu (pozri Šteiner 2019b; 2021).

Napriek obrovským možnostiam študovať a spracovávať písomné pramene k frontovým bojom druhej svetovej vojny na Slovensku, túto šancu zatiaľ využilo iba málo bádateľov. Navyše ide o solitérne aktivity vyslovených nadšencov často bez grantového krytia. Inštitúcie, ktoré by sa takémuto výskumu mali systematicky venovať, tak totiž žiaľ nerobia.

3. Archeológia

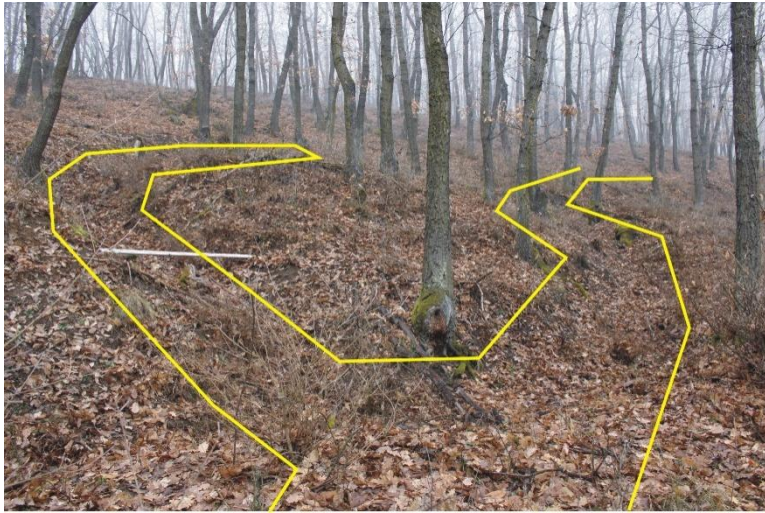
Hlavné slovo pri identifikácii a terénnom výskume militárií má prirodzene archeológia. Až donedávna bolo však jej odvetvie, venujúce sa moderným militáriám, resp. militáriám ako-takým (tzv. archeológia konfliktov) u nás vyslovene zanedbané.

Príčiny, prečo sa u nás doposiaľ archeológia moderných konfliktov nerozvíjala, by sa dali rozoberať aj vo zvláštnej štúdii. Jedným z dôvodov je skutočnosť, že ani historický výskum písomných prameňov z tohto obdobia nebol na Slovensku donedávna dostatočne rozvinutý.

Ostatné príčiny však treba hľadať vo vnútri slovenskej archeológie. Nemáme špecialistov, absentuje výuka tohto odvetvia na vysokých školách, prevláda nezáujem aktívnych archeológov. Pritom militárie z druhej svetovej vojny sa vždy dostávali ako nálezy z terénnych výskumov do pozornosti archeológov, ale nevenovala sa im takmer žiadna pozornosť, nehovoriac o ich systematickej evidencii a spracovaní.

Pritom slovenská legislatíva výslovne spomína militárie vyrobené do roku 1946 ako archeologické nálezy, v prípade, že sa nájdu pod zemským povrchom alebo pod vodou (Zákon č. 49/2002, §2, ods. 5). Kládne ich teda na úroveň akýchkoľvek iných nálezov, s ktorými archeológia pracuje. Rovnako môžeme aj bojiská z tohto obdobia považovať za archeologické lokality.

Vzhľadom na tieto skutočnosti, ako aj na fakt, že militárie z druhej svetovej vojny sú častým predmetom nelegálnej činnosti, je najvyšší čas venovať sa tejto problematike systematicky aj na Slovensku.



Obr. 1: Jeden zo zákopových systémov dokumentovaný na dolnom Poiplí (foto autor).

V súčasnosti sa už realizujú prvé projekty zamerané na systematický archeologický výskum moderných militárií a bojísk. Pozornosť bola doposiaľ venovaná niektorým lokalitám z čias SNP na strednom Slovensku (*Bordáč 2020*), poľným opevneniam či na miestach najtvrdších zrážok frontových bojov z rokov 1944 a 1945 na dolnom toku Ipľa a Hrona (obr. 1; *Šteiner 2020a*). Prekvapujúco zaujímavý a bohatý materiál poskytol aj nedávny výskum popraviska na lokalite Holíč – Šibenica.

Keďže ide o objekty doteraz väčšinou úplne neznáme, je nutné začať ich archeologickým terénnym výskumom. Tento výskum prirodzene musí byť doplnený o údaje z analýzy dostupných písomných prameňov, čím dospejeme k jednoznačnej identifikácii objektu, resp. skupiny objektov ako bojiska, eventuálne lokality s priamym súvisom s určitým bojiskom.

Obrovskú pomoc pri zisťovaní prítomnosti poľných objektov prináša laserové skenovanie terénu, známe ako LIDAR (Light Detection And Ranging). Hoci sa táto metóda na Slovensku začala aplikovať neskôr ako v okolitých krajinách, od prvého sprístupnenia snímok niektorých oblastí je zrejmé, že sa stane zásadným prínosom pre archeológiu moderných konfliktov. Účinnosť LIDAR-u spočíva hlavne v schopnosti zobrazenia terénu bez vegetačného pokryvu a pri vhodnom nastavení dokáže zachytiť aj nerovnosti, ktoré nezachytia iné metódy pozorovania (*Šteiner 2020b*, 571).

4. Muzeológia

Vo výpočte zanedbaných oblastí výskumu moderných militárií na Slovensku musíme žiaľ spomenúť aj muzeológiu. Pritom v logickom slede metód je jej pozícia absolútne nezastupiteľná, pretože sú to práve múzeá, kto má zo zákona povinnosť zhromažďovať archeologickým výskumom objavené militárie.

Ťažiskom tohto problému je skutočnosť, že na Slovensku ani po tridsiatich rokoch od vyhlásenia samostatnosti nemáme reprezentatívnu vojenskohistorickú múzejnú expozíciu, ktorá by jednak mapovala (aspoň novoveké) vojenské dejiny na území Slovenska a jednak by pôsobila ako metodické centrum pre ostatných múzejníkov, kurátorov militárií (*Šteiner 2020c, 72, 73*).

Oficiálne vojenskohistorické múzeá (VHM – expozície v Piešťanoch a Svidníku a Múzeum SNP v Banskej Bystrici) pokrývajú iba obmedzené tematické a chronologické celky. Ako inštitúcie taktiež nie sú pripravené na spoluprácu s archeológmi, hoci individuálne skúsenosti s konkrétnymi múzejníkmi môžeme hodnotiť ako uspokojivé až pozitívne.

Príčinu tohto stavu treba hľadať aj v skutočnosti, že zriaďovateľom týchto múzeí je Ministerstvo obrany prostredníctvom Vojenského historického ústavu, ktorý nemá dostatočné odborné kapacity, aby zabezpečil fungovanie svojich zložiek na zodpovedajúcej úrovni, porovnateľnej s národnými vojenskohistorickými múzeami v okolitých krajinách.

Regionálne múzeá sa síce väčšinou snažia zbierať a zodpovedne uchovávať militárie, avšak častokrát nemajú špecializovaných kurátorov, ktorí by sa im venovali na rámec bežnej starostlivosti.

Takýto stav nahráva skôr súkromným zberateľom militárií. Tí v nejednom prípade rozširujú svoje zbierky nelegálnou archeologickou činnosťou, ktorú je veľmi ťažké eliminovať, nieto ešte trestne postihovať (obr. 2). Na tento problém bezprostredne nadväzuje vyoké sebavedomie týchto zberateľov, ktorí svoje zbierky verejne prezentujú ako múzeá, navyše sa často tešia oficiálnej podpore štátnych a samosprávnych inštitúcií, ktoré dotujú ich činnosť na úkor múzeí, ktorých sú zriaďovateľmi (*Šteiner 2020c, 71, 72*).



Obr. 2: Príklad súkromnej zbierky pozostávajúcej z militárií získaných nelegálnou archeologickou činnosťou (foto autor).

5. Monumentológia

Pamiatková hodnota zachovaných fortifikácií z polovice 40. rokov 20. storočia je nespochybniteľná. Ide o rovnako dôležitý súbor objektov, ako sú opevnenia z ktoréhokoľvek iného historického obdobia. Navyše často dokážu pomôcť riešiť problémy spojené s historiografickým výskumom bojových operácií na území Slovenska v rokoch 1944 a 1945.

Naším hlavným záujmom pri ochrane opevnení z druhej svetovej vojny musí byť snaha o ich zachovanie, respektíve zabránenie ich degradácii a zániku.

Identifikované archeologické nálezisko sa štandardnými postupmi dokumentácie archeologického výskumu sa dostáva do databázy CEANS (Centrálna evidencia archeologických nálezísk na Slovensku) a podľa platnej legislatívy sa automaticky stáva kultúrnou pamiatkou, súčasťou pamiatkového fondu (*Zákon č. 49/2002, §2, ods. 6 a §40, ods. 7*). V takom prípade sa zaistí aspoň minimálna ochrana pred prípadnými nelegálnymi hľadačmi militárií, ktorí nemôžu poukazovať na skutočnosť, že ide o náhodný nález na mieste, ktoré nie je pamiatkovo chránené...

Pri vyhlasovaní týchto lokalít za kultúrne pamiatky bude preto nutné zohľadňovať všetky spomenuté skutočnosti. Niektoré zákopové systémy bývajú ročlenené do mnohých vetiev. Úkryty (bunkre) sa zas často zoskupujú do zhlukov s niekoľkými

desiatkami objektov na ploche niekoľkých hektárov. Z toho vyplýva, že ich pamiatková dokumentácia si vyžaduje individuálny prístup na základe presného vymapovania jednotlivých zložiek.

Inú otázku predstavuje vymedzenie ochranného pásma bojiska ako kultúrnej pamiatky. Tak sa zabezpečí ochrana bezprostredného okolia predovšetkým pre potenciálny neskorší archeologický výskum. V tomto prípade sa dá postupovať rovnako ako pri stanovovaní ochranných pásiem akýchkoľvek iných archeologických lokalít.

Prezentovanie bojísk, poľných opevnení z druhej svetovej vojny a podobných objektov verejnosti nie je úpnou novinkou ani v našom prostredí. Uplatňuje sa však predovšetkým u stojacich objektov, najmä betónových obranných postavení (Bratislava a okolie, Mýto pod Ďumbierom, Liptovská Osada, Štampoch...). Takéto objekty a ich bezprostredné okolie spravidla stačí vyčistiť a doplniť o informačné panely, eventuálne uviesť do pôvodného stavu aj s vybavením. Poľné opevnenia, zachované v negatíve, vyžadujú výraznejšie zásahy. Ich archeologický výskum najprv stanoví ich rozmery a hĺbku, až potom môže prísť rekonštrukcia do pôvodnej podoby napríklad s prúteným výpletom stien zákopov či prestrešením úkrytov. V minulosti sa rekonštruovali najmä bunkre z obdobia SNP na strednom Slovensku, ale bez predchádzajúceho výskumu a často s využitím nevhodných technických postupov či materiálov (Šteiner 2023).



Obr. 3: Povstalecká protitanková priekopa pri Kremničke ohrozená výstavbou (foto autor).

Inou zaujímavou a zároveň alarmujúcou kauzou, ktorou sa v súčasnosti zaoberáme, je ochrana miesta masových poprav a hrobov ich obetí v Kremničke. Tieto miesta sú totiž v súčasnosti ohrozené výstavbou napriek tomu, že ide o pietne miesto a s najväčšou pravdepodobnosťou sa tam ešte nachádzajú rádo vo desiatky až stovky neexhumovaných tiel. Okrem toho sa v rámci týchto lokalít nachádzajú viditeľné zvyšky povstaleckého obranného systému Banskej Bystrice, ktoré sú taktiež hodné pamiatkovej ochrany (obr. 3).

6. Záver

Načrtnutá súvislosť a nutná kooperácia jednotlivých vedných odborov pri výskume a ochrane poľných opevnení z druhej svetovej vojny, respektíve všeobecne moderných militárií závisí v konečnom dôsledku od individuálnych schopností zapojených odborníkov, keďže spolupráca zodpovedných inštitúcií viacerenej neexistuje.

Aj počet osôb, zaoberajúcich sa týmto výskumom je žalostne nízky. Vzhľadom na vyššie uvedené nezaujem špecializovaných múzeí sa skúmanie odohráva prakticky výlučne na akademickej pôde a ani v tomto prípade sa nedá hovoriť o veľkej podpore, napriek tomu, že ide o doslova priekopnícku činnosť. Napríklad získanie prvého špecializovaného vedeckého grantu (aj to iba skromne dotovaného) na výskum poľných opevnení z druhej svetovej vojny na juhozápadnom Slovensku trvalo tri (!) roky.

Napriek všetkým negatívam zostávame do budúcnosti optimisticky naladení. Pozorujeme totiž vzrastajúci záujem mladšej generácie o vojenské dejiny a terénny výskum fortifikácií ich výskumu dáva vyslovene atraktívnu podobu.

Príspevok je výstupom projektu VEGA 1/0547/21 „Archeologický prieskum bojísk z 2. svetovej vojny na juhozápadnom Slovensku“

7. Literatúra

1. Bordáč, M. 2020. Metódy a formy výskumu moderných militárií (Dizertačná práca). Nitra: UKF, 2020.
2. Klubert, T. 2007. Obrnené jednotky v Slovenskom národnom povstaní. Nové Mesto nad Váhom: vlastným nákladom, 2007. ISBN: 978-80-89220-80-9.
3. Klubert, T. 2014. Smrť sa volala Schill. Bratislav: ÚPN, 2014. ISBN 978-80-89335-69-5.
4. Koppan, V. 2021. Červený prívál. Bratislava: MagnetPress, 2021. ISBN 978-80-89169-75-7.
5. Mičianik, P. 2019. Malá vojna Maďarska proti Slovensku 1938-1939. Banská Bystrica: Dali-BB, 2019. ISBN 978-80-81412-03-5.
6. Šteiner, P. 2018. Babylon armád 1. Boje medzi Iplom a Hronom, zima 1944-1945. Bratislava: MagnetPress, 2018. ISBN 978-80-89169-44-3.
7. Šteiner, P. 2019a. Babylon armád 2. Boje medzi Hronom a Váhom, február - apríl 1945. Bratislava: MagnetPress, 2019. ISBN 978-80-89169-65-8.
8. Šteiner, P. 2019b. Boje druhej svetovej vojny na juhozápadnom Slovensku v spomienkach priamych účastníkov, príslušníkov nemeckého Wehrmachtu. Memoárová literatúra ako

- vojenskohistorický prameň. *Studia Historica Nitriensia*, 23/1, 171-192.
9. Šteiner, P. 2020a. Identifikácia poľných opevnení z druhej svetovej vojny na juhozápadnom Slovensku a náčrt ich typológie. In: *Musaica Archaeologica* 2/2020. Bratislava: FF UK, 2020, s. 87-94. ISSN 2453-8612.
 10. Šteiner, P. 2020b. Výskum bojísk 2. svetovej vojny na juhozápadnom Slovensku. Východiská a perspektívy. In: *Slovenská archeológia. Supplementum* 1A. Kozubová – E. Makarová – M. Neumann (ed.): *Scientia antiquitatis est tamquam alter idem. Venované Jozefovi Bátorovi k 70. narodeninám*. Nitra: AÚ SAV, 2020, s. 557-564. ISSN 1335-0102.
 11. ŠTEINER, P. 2020c. Obecny stan muzealnictwa wojskowego na Słowacji. In: *Muzealnictwo* 61, Warszawa: Narodowy Instytut Muzealnictwa i Ochrony Zbiorów, 2020, s. 66-74. ISSN 2391-4815.
 12. Šteiner, P. 2023. Bojiská druhej svetovej vojny ako súčasť kultúrneho dedičstva. *Muzeológia a kultúrne dedičstvo, 2023* (v tlači).
 13. Zákon č. 49/2002 Z. z. o ochrane pamiatkového fondu

Současné možnosti zobrazovacích metod při neinvazivní diagnostice maleb – příkladová studie olejomalby Madona s dítětem z okruhu J. K. Handkeho

Actual possibilities of imaging methods in the non-invasive diagnosis of paintings – an case study of the oil painting Madonna and Child from the circle of J. K. Handke

Luboš Machačko¹, Aneta Ševčíková¹, Michal Vopálenský²

¹Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl,
Česká republika lubos.machacko@upce.cz

² ÚTAM AV ČR, Centrum Telč, Batelovská 486, 588 56 Telč

Abstrakt: Těžce poškozená olejomalba Madony s dítětem ze sbírek Muzea Kroměřížska byla v průběhu restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice podrobena rozsáhlé neinvazivní diagnostice a invazivnímu materiálovému výzkumu. Neinvazivní a invazivní výzkum měl za cíl stanovit stav dochování díla, specifikovat druh a rozsah poškození, charakterizovat druh a míru pozdějších intervencí a v neposlední řadě podpořit či vyloučit hypotézu, že dílo lze řadit do okruhu významného moravského malíře 18. století Jana Kryštofa Handkeho. Při diagnostice obrazu byly použity jak standardní multispektrální zobrazovací techniky, využívající různých vlnových délek elektromagnetického spektra, tak zejména sofistikované zobrazovací systémy jako digitální mikrografie (digitální mikroskop Keyence VHX-7000N), infračervená reflektografie (infra kamerový systém Apollo) a rentgenová transmisní radiografie z vysokým rozlišením (zařízení TORATOM s reflexní rentgenkou XWT-240-CT a velkoplošným detektorem XRD 1611 CP).

Studie představuje metodiku výzkumu a shrnuje dosažené výsledky.

Klíčová slova: neinvazivní průzkum, fotografie, radiografie, reflektografie, digitální mikroskopie

Abstract: *The heavily damaged oil painting Madonna and Child from the collections of the Kroměříž Museum was subjected to extensive non-invasive diagnostics and invasive material research during restoration at the Faculty of Restoration of the University of Pardubice. The aim of non-invasive and invasive research was to determine the state of preservation of the work, specify the type and extent of damage, characterize the type and degree of later interventions and, last but not least, to support or rule out the hypothesis that the work can be classified in the circle of the important Moravian painter of the 18th century, Jan Kryštof Handke. Both standard multispectral imaging techniques, using different wavelengths of the electromagnetic spectrum, as well as sophisticated imaging systems such as digital microphotography (Keyence VHX-7000N digital microscope), infrared reflectography (Apollo infrared camera system) and X-ray transmission radiography with high resolution (TORATOM device with XWT-240-CT reflex X-ray and large-area detector XRD 1611 CP) were used in image diagnosis.*

The study presents the research methodology and summarizes the achieved results.

Keywords: *non-invasive survey, photography, radiography, reflectography, digital microscopy*

1. Úvod

Olejomalba na plátně Madona s dítětem ze sbírek Muzea Kroměřížska byla v letech 2021 – 2023 předmětem rozsáhlého průzkumu a následného restaurování. Jedná se o figurální kompozici provedenou na červeně tónovaném hlinkovém podkladu a lněném plátně. Podle inskripce na reversu plátna, objevené při dokumentaci obrazu v infračerveném záření, je obraz datovaný do roku 1753. Průzkum i restaurování byly provedeny na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice v Litomyšli v rámci diplomové práce studijního programu Malířská umělecká díla na textilní podložce.

Neinvasivní a invazivní výzkum měl za cíl stanovit stav dochování díla, specifikovat druh a rozsah poškození, charakterizovat druh a míru pozdějších intervencí a v neposlední řadě podpořit či vyloučit hypotézu, že dílo lze řadit do okruhu významného moravského malíře 18. století Jana Kryštofa Handkeho.

Tento článek stručně shrnuje metody a výsledky vybraných neinvasivních zobrazovacích metod, které byly při průzkumu využity. Komplexní výsledky průzkumu s přehledem všech využitých metod lze dohledat v příslušné průzkumové zprávě. (Ševčíková 2023)



Obr. 1: Madona s dítětem, foto v rozptýleném VIS.
Foto David Svoboda.

2. Použité zobrazovací metody

2.1. Fotografie v denním světle (rozptýlené, boční, polarizované, průsvit)

Průzkumem v denním rozptýleném světle byly zjišťovány základní informace o výtvarné technice a použitých materiálech. Byly zkoumány možné příčiny a charakter poškození, jak obrazových a lakových vrstev, tak textilní podložky, napínacího i ozdobného rámu a případné druhotné zásahy. Pro fotografování

byl využit fotoaparát *Canon EOS 70D* (EF-S 18-135 mm) a záblesková světla Jinbey DPX 600 W. Stejná technika byla použita pro fotografii díla v průsvitu, kdy byla zkoumána hustota plátěné podložky, množství a charakter perforací v plátně a ztrát barevných vrstev, i pro fotografii v razantním bočním osvětlení za účelem zvýraznění morfologie povrchu. Pro fotografii v polarizovaném světle byl použit také fotoaparát *Canon EOS 70D* doplněný filtrem B+W -polarizační cirkulární filtr BASIC MRC a zábleskovými světly s lineárním polarizačním filtrem.



Obr. 2 a, b: Madona s dítětem, foto v ostrém bočním osvětlení.

Foto Aneta Ševčíková.

2.2. Fotografie v ultrafialovém záření

2.2.1. Ultrafialová luminiscenční fotografie

Průzkumem díla v ultrafialové luminiscenci byly zjištěny bližší informace o povrchových úpravách obrazu a případných druhotných zásazích. Ultrafialová luminiscenční fotografie byla provedena fotoaparátem *Canon EOS 70D* (EF-S 18-135 mm). Osvětlení díla deskovými světly s trubicemi Philips TL-D 18 W BLB s rubínovým sklem.

2.2.2. Ultrafialová reflektografie

Kromě ultrafialové luminiscence bylo při osvitu obrazu ultrafialovým zářením snímáno i odražené ultrafialové záření, a to za použití filtru s nízkou penetrační schopností. K průzkumu byl použit fotoaparát *Canon EOS 70D* (F 50 mm f/1.8 STM, 360-1100 mm) s filtrem *Baader U Filter 80%T 350 nm*.

2.3. Fotografie v infračerveném záření

2.3.1. Infračervená fotografie

Pro případnou detekci autorské podkresby, podmalby nebo pentimenti byla využita metoda IČ fotografie schopná zaznamenat IČ paprsky až do vlnové délky 1100 nm a metoda IČ reflektografie zaznamenávající IČ paprsky až do délky vlny 1700 nm. Pro IČ fotografii byl použit upravený fotoaparát *Canon EOS 80D* (F 50 mm f/1.8 STM, 360-1100 mm) s filtrem *MaxMax XNite 1000* $\geq 90\%T$ 1 300 nm.

2.3.2. Infračervená reflektografie

Pro IČ reflektografii byla použita IČ kamera *Apollo* s interním skenovacím mechanismem poskytujícím reflektogramy s vysokým rozlišením (až do 26 MP). Kamera pracuje v pásmu 900 – 1700nm. Průzkum se systérovým infra filtrem proběhl ve vlnových délkách 1400 – 1700 nm. K osvitu byly v obou případech použita halogenová světla.

2.3.3. Infračervená transmitografie

Infračervenou transmitografií, při které infra červené paprsky prostupují plátnem a malbou byl zdokumentován fyzický stav nosné podložky a jednotlivé vrstvy in situ. K průzkumu byl použit fotoaparát *Canon EOS 80D* (F 50 mm f/1.8 STM, 360-1100 mm) s filtrem *MaxMax XNite 1000* $\geq 90\%T$ 1 300 nm v prostupujícím teplém halogenovém světle.

Snímky odraženého viditelného světla (VIS), ultrafialová (UVR) a infračervená (IRR) fotografie byly normalizovány podle kalibračního cíle *X-Rite ColorChecker*.

2.3.4. Fotografie ve falešných barvách

Infračervená a ultrafialová fotografie ve falešných barvách (IRRFC, UVRFC) byly získány „běžným“ způsobem v programu *Adobe Photoshop* kombinací snímku v odraženém viditelném světle (VIS) s reflexními snímky (IRR nebo UVR). Při tvorbě infračervené fotografie ve falešných barvách (IRRFC) byl zelený kanál snímku odraženého viditelného světla (VIS) posunut na modrý, červený na zelený a červený kanál byl nahrazen infračervenou fotografií (IRR). V případě tvorby ultrafialové fotografie ve falešných barvách (UVRFC) byl zelený kanál VIS snímku posunut na červený, modrý na zelený a modrý kanál byl nahrazen ultrafialovou fotografií (UVR).

2.4. Rentgenová radiografie

Obraz byl scanován na zařízení TORATOM v Centru Telč Ústavu teoretické a aplikované mechaniky Akademie věd České republiky. Jako zdroj rentgenového záření byla použita reflexní rentgenka XWT-240-CT (XRyWorX, Německo) s urychlovacím napětím 100 kV a výkonem na terči 50 W. Záření bylo zaznamenáváno velkoplošným detektorem XRD 1611 CP (Varex Imaging, USA) se scintilátorem GOS ve vzdálenosti 1230 mm od zdroje záření, přičemž objekt byl umístěn do vzdálenosti 615 milimetrů (geometrické zvětšení 2x). Aktivní plocha detektoru je 409.6 x 409.6 mm s velikostí pixelu 0.1 mm. S uvedeným zvětšením tak každý radiogram pokrývá plochu zhruba 205 x 205 mm obrazu a rozlišení je tak 50 mikrometrů na obrazový bod. Rastrovací krok byl zvolen 176 mm v horizontálním i vertikálním směru, aby byl zajištěn dostatečný překryv sousedních obrázků. Expoziční doba byla nastavena na 1 s a každý obrázek byl průměrován ze 16 projekcí pro snížení stochastického šumu. Na jednotlivých obrázcích byla posléze provedena korekce typu flat-field a transformace histogramu tak, aby zkoumané detaily byly dobře patrné.

Metoda rentgenové radiografie umožnila lokalizovat materiály na bázi těžkých kovů, zviditelnit ve vysokém rozlišení krakeláž barevné vrstvy, charakter textilní podložky a druhotné zásahy.

2.5. Digitální mikroskopie

Digitální mikroskopii byly získány bližší informace o barevné vrstvě, morfologii povrchu, typu poškození i znečištění, stejně tak umožnil bližší průzkum textilní podložky a druhotných zásahů. K průzkumu byl použit vysoce přesný digitální mikroskop řady VHX 7000N s vysokým rozlišením (6144x4608) a velkou hloubkou ostrosti umožňující měření ve 2D i 3D modu. Měření bylo provedeno v ručním módu s využitím jak segmentového, tak i vícenásobného nasvícení. Obraz byl zpracováván na zobrazovací jednotce 4K FHD 27'.



Obr. 3 a, b: Madona s dítětem, foto UVL (Canon EOS 70D) a IRR (IČ kamera Apollo).

Foto David Svoboda (a), Martin Martan (b).

3. Výsledky

3.1. Fotografie v denním světle (rozptýleném, bočním, polarizovaném a v průsvitu)

Fotografie v denním světle zachytila stav obrazu bezprostředně před restaurováním, charakter poškození a jeho rozsah. Nejzřetelnějším poškozením byla extrémní deformace plátna projevující se v celé ploše obrazu, nejvýrazněji však v oblastech pastózních nánosů barev. Na stavu obrazu se dále negativně projevovaly vrstvy silně ztmavlého laku a povrchových nečistot znečišťujících kompozici malby. Charakteristickým rysem obrazu bylo i znečištění samotné malby, nacházející se pod lakovými vrstvami (hlavně v hloubkách pastózních nánosů) a vrstva hutného druhotného nátěru na rubové straně plátna.¹ Razantní boční nasvícení zvýraznilo kromě zvlnění plátěné

¹ Obdobné znečištění barevné vrstvy pod silnými vrstvami laku bylo prokázáno i u několika dalších obrazů ze sbírek Muzea Kroměřížska. Téměř totožný charakter

podložky, dobře patrného i v rozptýleném světle, zejména fenomény negativně se projevující v morfologii barevné vrstvy, které nebyly v rozptýleném světle dobře patrné. Jednalo se o rozsáhlou krakeláž malby a dále o střechovitě odstávající barevnou vrstvu po obvodu obrazu v místě, kde došlo k „propsání“ hran obvodových lišt podrámy do líce malby. V bočním nasvícení zřetelně vystupovaly do líce malby taktéž záplaty provedené při minulých opravách na zadní straně plátna. Fotografie obrazu v prostupujícím denním světle prokázala četný výskyt perforací v plátně a skutečný rozsah výpadků v barevné vrstvě a podkladu.

3.2. Fotografie v ultrafialovém záření

Průzkum v ultrafialové luminiscenci prokázal přítomnost minimálně dvou až tří lakových vrstev na povrchu malby. Jednu pravděpodobně nanesenou a dochovanou v celé ploše, další dochované lokálně. Fotografie vypovídají o rozsáhlém mechanickém poškození laků (drobné i větší ztráty). Na snímcích jsou dobře patrné praskliny a ztráty podkladu a plátna. Potvrdila se i přítomnost druhotných zásahů ve formě retuší v inkarnátech Marie i Ježíška a ve formě hutné tmavé přemalby v pozadí.

3.3. Fotografie/reflektografie v infračerveném záření

Fotografie v infra červeném záření provedená upraveným fotoaparátém *Canon EOS 80D* odhalila štětcový přípis na rubu plátna, který byl v běžném denním světle pod nánosy nečistot a druhotného nátěru plátna takřka neviditelný. Jedná se s největší pravděpodobností o autorskou dataci malby: *Anno 1753*. Vzhledem ke snaze o bližší určení autorství obrazu, který je v současné chvíli pracovně zařazen do okruhu Handkeho dílny, má nález inskripce zásadní význam, neboť Infra snímek poslouží během dalšímu výzkumu ke srovnání s obdobnými přípisy na již známých Handkeho dílech.

Infračervená reflektografie provedená infra systémem Apollo potvrdila lokální výskyt subtilní lineární podkresby, kterou autorská malba následuje téměř beze změn. Autorské změny drobného charakteru byly objeveny pouze lokálně. Týká se to především tvaru horní linie záprstí a palce pravé ruky Madony, kde se výsledná malba podkresby doslovně nedrží. V celkové kompozici díla se však jedná spíše o výjimku.

tohoto znečištění i vrstvení laků naznačuje, že se může jednat o pozůstatek dobové údržby obrazových sbírek muzea.

3.4. Rentgenová radiografie

Rentgenová radiografie na obraze zviditelnila pastózní a polopastózní štětcové tahy obsahující barevné pasty s obsahem pigmentů těžkých kovů. Jedná se zejména o partie, ve kterých malíř uplatnil modelaci olovnatou bělobou, tedy o inkarnáty a světlé části drapérií. V pravém dolním rohu obrazu, kde se v běžném denním světle malba jeví silně znečištěna a velmi špatně dochována, prokázaly rentgenogramy existenci kvalitně prokreslených skladů a záhybů modrého roucha Panny Marie. Rentgenové záření dále napomohlo detailněji zdokumentovat stav dochování původního plátna, rozsah, typologii a strukturu ztrát barevné vrstvy a sekundární krakeláže.

Pravděpodobně nejzávažnějším zjištěním během RTG vyšetření byla detekce nejasného tvaru v pravé části malby, ukrývajícího se pod silnou vrstvou přemalby. Na základě běžné ikonografie scény a obvyklého kompozičního řešení malby se v řešitelském týmu objevila hypotéza, že se může jednat o postavu sv. Josefa později zamalovanou. Tuto skutečnost posléze potvrdil sondážní průzkum v pozadí malby doplněný o laboratorní stratigrafickou analýzu vzorků. Rentgenogramy dále prokázaly, že postava sv. Josefa nebylo to jediné, co bylo skryto pod pozdější přemalbou pozadí. Přemalba dokonale překryla i osm drobných hvězd, tvořících svatozář Panny Marie. Sondážní průzkum potvrdil, že subtilně namalované hvězdy byly při některé z minulých intervencí do obrazu těžce poškozeny, nicméně jsou na obraze stále patrné. Jejich ponechání v torzálním stavu či jejich plná malířská rehabilitace budou tématy dalších jednání.

3.5. Digitální mikroskopie

Digitální mikroskopie mikroskopem KEYENCE VHX 7000N pomohla na základě detailního vizuálního zkoumání morfologie malby jasně specifikovat základní typy poškození, kterými jsou:

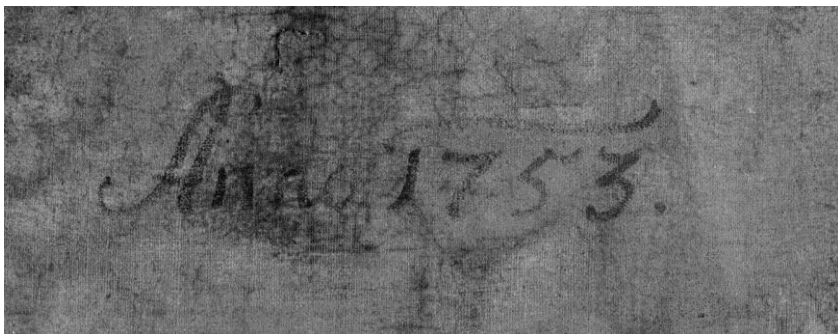
- vrstvy nečistot
- vrstva/vrstvy laků
- vrstva/vrstvy přemaleb
- krakeláž laků a barevných vrstev
- ztráty laků a barevných vrstev v důsledku mechanického namáhání povrchu
- trhliny, perforace a ztráty podkladu
- trhliny, perforace a ztráty plátna

Mikroskopii byla dále potvrzena domněnka, že obraz byl v minulosti razantně čištěn. Důkazem toho jsou ztráty barevných vrstev na okrajích zvedající se krakeláže, způsobené právě mechanickým namáháním malby při neodborném čištění.

Potvrzena byla i domněnka o typu druhotných záplat na rubu plátna. Zatímco záplata na pravé straně byla na třech místech prošita nití a byla tvořena jednoznačně z textilního materiálu, záplata na straně levé, která byla lepena adhezivem blíže nespecifikovaného původu, byla vizuálně určena jako záplata z vepřovice – zušlechtěné vepřové usně.

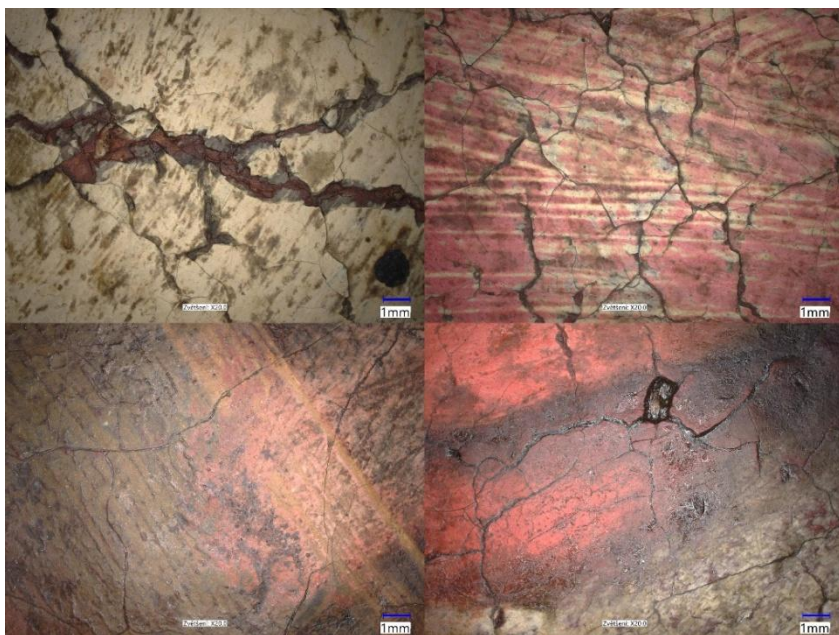


Obr. 4: Madona s dítětem, RTG foto.
Foto Michal Vopálenský



Obr. 5: Madona s dítětem, detail datace na rubu plátna, foto IRR (Canon EOS 80D).

Foto David Svoboda.



Obr. 6: Madona s dítětem, mikrofoto (KEYENCE VHX7000N).

Foto Christoph Prosdócimo.

Mikrofoto charakteristických fenoménů poškození malby:

1. prasklina všemi vrstvami malby (vlevo nahoře)
2. sekundární krakeláž v malbě, tahy červenou pololazurní barvou přes světlou podmalbu (vpravo nahoře)

3. sekundární krakeláž, částečně setřená vrchní malba křížku v ruce Ježíška (vlevo dole)
4. sekundární krakeláž a výpadek v malbě zalitý ztmavlým lakem (vpravo dole)

4. Závěr

Neinvazivní diagnostika olejomalby Madona s dítětem byla základním předpokladem pro posouzení stavu dochování a orientačního určení techniky malby a použitých materiálů. Díky široké mezioborové spolupráci, která umožnila uplatnění nejen standardních, ale i nadstandardních metod průzkumu, bylo možné získat řadu neocenitelných poznatků, které napomohly nejen k důkladnému poznání zkoumaného objektu z hlediska stavu dochování, ale i k jeho důkladné charakteristice z hlediska výtvarného, technologického a v neposlední řadě i uměleckohistorického. Objev datace na rubu plátna výrazně upřesňuje předpokládanou dobu vzniku díla² a může být významným vodítkem při interpretaci autorství malby. K určení autorství či alespoň bližší provenience díla může posloužit i porovnání detailního rentgenogramu s existujícími rentgenovými snímky Handkemu připsaných maleb. Objevem zásadního významu je též nález postavy sv. Josefa a subtilní svatozáře Panny Marie v pozadí malby. Tyto objevy konečně objasňují smysl kompozičního řešení malby a budou mít dopad na stanovení koncepce restaurování, zejména pak estetické prezentace malby.

Na základě interpretace výsledků neinvazivního průzkumu bude přistoupeno k výběru invazivních metod, které nám pomohou učinit další zjištění nezbytná pro stanovení optimálního restaurátorského postupu. Jde zejména o bližší určení stratigrafie malby, identifikaci použitého pojiva barev a výběr co nejšetrnějších metod snímání nečistot, laků a přemaleb.

Poděkování

Autoři článku děkují za spolupráci MgA. Davidovi Svobodovi, Ing. Christophovi Prosdócimo (KEYENCE INTERNATIONAL NV/SA) a Martinovi Martanovi, ak. mal.

5. Literatura

1. Hradil, D., Hradilová, J. 2015. Neinvazivní průzkum malířských výtvarných děl radiografickými a rentgen-fluorescenčními metodami. Praha: Akademie výtvarných umění v Praze, 2015, ISBN 978-80-87108-60-4
2. Kopecká, I., Nejedlý, V. Průzkum historických materiálů: analytické metody pro restaurování a památkovou péči. Praha: Grada, 2005. ISBN 8024710609.

² Doba vzniku obrazu dosud uváděna do poloviny 18. století.

3. Lauterkranc, J. 2019. Aplikace nových neinvazivních průzkumných metod v restaurátorském komparativním průzkumu a efektivní využití výsledků pro restaurování uměleckých děl. Disertační práce, Akademie výtvarných umění. Praha. 2019
4. Lesniaková, P., Svoboda, D., Vojtěchovský J. 2019. Možnosti technické fotografie pořízené upraveným digitálním fotoaparátem při průzkumu uměleckých děl. Vymezení pojmů a výběr vhodného vybavení. In e-Monumentica, VII. 2019/2. Dostupné na: [Publikační činnost na Fakultě restaurování - prodej knih | Fakulta restaurování \(upce.cz\)](https://fr.upce.cz/fr/publikacni-cinnost-na-fakulte-restaurovani) (<https://fr.upce.cz/fr/publikacni-cinnost-na-fakulte-restaurovani>)
5. Opus-Instruments-Tech-Specifications. Dostupné na: [Leaders in Art Insight & Analysis | Opus Instruments](https://www.opusinstruments.com) (<https://www.opusinstruments.com>)
6. Ševčíková, A. Komplexní restaurování olejomalby na plátně Madony s Ježíškem z Muzea Kroměřížska. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování. 2023.

Věstonická venuše v horizontu dějin a současných technologií

The Venus of Věstonice in the mirror of history and contemporary technologies

Ivan Koutný

Moravian Museum, Zelný trh 6, 659 37, Brno, ikoutny@mzm.cz

Masaryk University, Arne Nováka 1, 602 00 Brno

Abstract: *The paper deals with the oldest figurative representation of a woman made of fired clay. It outlines the historical context and the circumstances of the find of this unique item related to eminent personalities of the interwar archaeology. Excavations carried out on sites where mammoth hunters used to live aroused great interest of the professional as well as general public. This interest in archaeology has persisted till today. This is evidenced by the unprecedented interest in the project created in cooperation of the Moravian Museum and the artist Jiří Pec. The output thereof is a limited edition of copies of the Venus of Věstonice. All what preceded the start of this project that was discussed in the media and triggered a wave of public interest, is part of the present paper. In the research, the original aim of which was a scientific evaluation of the artefact, the most modern technologies and methods were applied enabling to gather, in a non-invasive way, all the data for a further deep analysis and future research. This digital imprint of a unique art work from the Gravettian will remain preserved for future generations and allow its research by the means of digital technologies.*

Keywords: *Venus of Věstonice, Technology, Moravian Museum, Copying of artifacts*

1. Introduction

The paper presents two worlds of human existence. The first one dates back to the beginnings of art represented by an important discovery of the oldest statuette made from clay, the Venus of Věstonice. The second is represented by its copy made by the means of contemporary technologies and procedures. The paper unveils the facts from these both worlds and shows their most interesting intersections in time and space.

2. Discovery of the Venus of Věstonice

On Monday 13 July 1925, the oldest statuette of a woman (Fig. 1), the Venus of Věstonice, was unearthed, broken in two pieces, at the excavation conducted by Prof. Karel Absolon. This sculpture from fired clay was created in the Gravettian period (period of the mammoth hunters, 32-22 000 years ago). The excavation where the statuette was found was supervised by the technical manager and preparator of the zoological department of the Moravian Museum, Emanuel Dania. The latter found the sculpture, together with the hired worker Josef Seidler, in the depth of some 2,5 m in a big ashplace. It results from the memories put down in the diaries that somebody said over the trench: "*It's a woman,*" which was precised by Zdeněk Jaroš saying: "*It's a Venus!*" To the detriment of Karel Absolon, the news couldn't be passed to the media by himself because he was just travelling through the French Karsts and returned home only two and half months later. The find was published without him to which, naturally, he reacted negatively. He would like to present everything personally which was one of his strengths and favourite activities. The news on the find of the Venus of Věstonice leaked to Viennese newspapers probably thanks to E. Dania. The subsequent Absolon's procrastination with media coverage of the find from Dolní Věstonice is strange; anyway a quality photograph and promotion of the find in the worldwide popular magazine *The Illustrated London News* appeared only on 30 November 1929. In 1938 Karel Absolon submits another scientific report with photographs in which he states the assumption that the Venus was made from burnt mammoth bones mixed with loess, thus he does not mention pottery but another material similar in appearance. In 1989 a broken piece was examined in the Smithsonian Institution; however the analysis showed no bones. In 2004 a fingerprint of a small child was found on the rear side thanks to the scientists from the Faculty of Science / Masaryk University; before being fired, the sculpture must thus have been held in a child's hand.



Fig.1: The Venus of Věstonice after the discovery.

3. The Venus of Věstonice and current technologies

This part is dedicated to technologies and devices used for scanning the original of the Venus as well as to conclusions and evaluations of the obtained results. I draw the information from the interview with Petr Neruda, head of the Anthropos Institute / Moravian Museum, who is responsible for the whole process and evaluation of the data. With regard to the degree of protection of the Venus, the statuette couldn't be shaped by means of traditional methods. For technical and economic reasons a sculpture made in 3D printer couldn't be used for direct sale. The tomographic analysis was performed by the company Thermo Fischer Scientific using CT HeliScan. The device was not able to scan the Venus as a whole, it had to be scanned in two parts. The entire model was obtained by overlaying the data of both halves. Computer algorithms were used for this (Fig. 2). The resolution was 18.54 micrometres and the entire Venus file was about 90 GB. The CT machine scanned sections in three views, the programme then calculated everything and created a model from a raster, so-called voxels. Both parts of the Venus were scanned in the same time, in order to ensure equal entry conditions. A

polyethylene foam cylinder was created in which the Venus was placed. The technology was initially tested on a plaster cast, which was also used to create the space in the foam cylinder. Comparative samples were also used, in one sample there were washed out carbonates from the loess, so-called "*cicváry*", and in the second sample there was a fossil bone and fossil mammoth ivory. According to Karel Absolon, these components had to be parts of the Venus. Both rolls of the comparative material were fired at 600 degrees Celsius. Everything was placed in one cylinder used during the scanning. Even before scanning the original, experimental tests were made to set the ideal parameters. The scanning took about 11 hours. The images were processed in the AVIZO programme. This programme allows selecting a specific area, particle and creating its 3D model.

In his research, Petr Neruda focused, for example, on the number of larger and smaller particles and their segmentation. Their dimensions and volumes were examined. Altogether some 152 000 particles were segmented, while digital errors were also included, that were statistically separated. 133 particles larger than 1 cubic millimetre were detected. Particles larger than 2 millimetres were found in number of 69. It was these particles that were interesting for their possibility of physical manipulation and possible intentional insertion. The mentioned 69 particles made up 50% of the volume of all particles. Another analysis looked at the clustering of particles, and this proved random scattering. Most of the particles seem to represent rock fragments, lumps of loess ("*cicváry*") were also found in the ceramic mass, and Tertiary microfossils are also included. Hard animal materials, i.e. bones or mammoth ivory, have not been found.

Most likely loess from the local area was used to create the statuette, dug up right where its creator lived. The figure is surprisingly well fired considering the early days of this technology. An important result of the investigation is the fact that the statuette was most likely not additively formed, that is, parts were not added gradually. So it was apparently formed from a single piece of material. Another important aspect found is the creation of vertical cracks during firing, which do not communicate with the surface, so there is a space of vacuum or gas inside. These cracks came into being by the shrinkage of the material during firing. A sharp change in pressure may cause the figurine to fall apart. This fact is important for the future safe handling of the exhibit, as it may represent a possible risk of the figure disintegrating during a sudden change in pressure, for example during transport by plane.

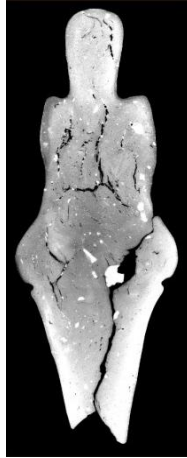


Fig. 2: Scan of the Venus of Věstonice.

4. Making the copy of the Venus of Věstonice

In the frame of the project of preservation of cultural heritage, i.e. the preservation of the Venus of Věstonice, Jiří Pec was addressed; his original task was to make as exact a copy as possible of this artefact and a mould for its future replication. This task was a strategic solution for the future use of the copy. This solution was necessary because the original, apparently plaster cast, no longer exists. To create the most faithful copy, data from the industrial CT device, mentioned in the previous section, were used. The non-invasive method, similarly used in medicine, aimed to examine in detail the internal structure and composition of the rare artefact. Naturally, the current rules for the management of tangible cultural heritage do not allow the production of a plaster or silicone mould to reproduce exact casts, as was the case in the past. Using previously applied methods could cause irreparable damage to the statuette. It was the creation of means for possible making of exact copies, which the Moravian Museum now has at its disposal that was behind the idea of a limited edition of the Venus of Věstonice that aroused unprecedented interest among the public. This reaction is an evidence that the interest in archaeology is alive, and archaeology is still an attractive scientific discipline exploring the ancient past of man through preserved material culture.

The creation of copies of the Venus of Věstonice by Jiří Pec consists of procedures that the author gradually developed and adapted to achieve the most faithful result. In the initial phase, it was necessary to process the data generated in the CT machine. A surface 3D model was created from the original volume CT data

of the model to be used for the purpose of creating a model for 3D printing. Editing and cleaning of the data was necessary to obtain a copy with as few deviations as possible, including the details left behind by the CT machine. This procedure resulted in a digital 3D model for the purpose of printing in a 3D printer. All future copies are made from one original piece, so there is no degradation of further copies. This basic copy is essential for the creation of silicone inserts, into which a specially mixed substance containing pigment is injected, ensuring colour compliance with the original. This mixture has an exact ratio of substances measured in milligrams. Before the actual injection into the silicone inserts, the mass is evacuated in a vacuum device, which limits the presence of bubbles in the material and any damage to the final piece. To obtain a perfect result, the author created necessary technological procedures, which are, however, time-consuming. This is the reason for the restricted production of this limited edition. As already mentioned, the initial copy and matrix for creating silicone inserts were made with the help of 3D printing. For these purposes, Jiří Pec used a highly accurate 3D printer, which is used, for example, for the needs of dentists. The use of quality printing was essential to maintain the fidelity of the copy. Another procedure that the author elaborated is the sealing of injected silicone inserts into the moulds. These are precisely formed to match the dimensions of the filled silicone inserts. With this procedure, soft materials are kept in a stable form and can slowly harden and acquire the necessary parameters for further treatment. Hardening of the special mixture takes about one day in winter. After the mixture has hardened in the silicone insert placed in the mould, it is time to strip the silicone from the statuette. The silicone mould intended for injection is usable to a limited extent, on average twenty-five times. It can be less, in case the resulting bubbles leave sharp edges that damage the silicone. Further modifications after removal from the silicone include milling. With the use of special milling heads, the contours are refined in the place of the superfluous mass in the area of the statuette's legs. The crack in the area of the split into two parts is also contoured. This is followed by abrasion using sandblasting, where the copy obtains an ideal surface for the optical perception of the fine structure of the ceramics. The final process is the patination of the statuette by polishing its surface (Fig. 3).

This part of the article was written after a personal visit to Jiří Pec's studio and watching the author at work. The paper is also based on an interview that was conducted with the author of copies of the limited edition of the Venus of Věstonice.



Fig 3.: Copy of the Venus of Věstonice.

5. Conclusion

The Venus of Věstonice crosses the horizon of history from the first experiments with clay burning to the times when this artefact is examined with the most modern technology and technique. Research and spreading the link through copies is important for us in knowing ourselves, precisely through the artefacts of the past, which are not many.

Finally, I would also like to thank everyone who contributed to this paper, i. e. Petr Kostrhun, Petr Neruda, Martin Oliva, Pavla Seitlová, Eva Vaníčková and Jiří Pec.

6. References

1. Oliva, M. 2015. Co asi ještě nevíte o Věstonické venuši. In *M revue, Časopis Moravského zemského muzea*, 2, 26 – 30.
2. Oliva, M. 2015. *Umění moravského paleolitu, atlas sbírky Ústavu Anthropos MZM = Palaeolithic art of Moravia: the Anthropos collection of the Moravian Museum*. 1. vyd. Brno: Moravské zemské muzeum, 2015. ISBN 978-80-7028-455-1.

Tvorba Jozefa Zanussiho vo svetle zistení chemicko-technologického výskumu

The creation of Jozef Zanussi in the light of the findings of chemical-technological research

Lucia Šefčíková

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Hviezdoslavovo námestie 175/18,
814 37 Bratislava, lucia.sefcikova@gmail.com

Abstrakt: Tam, kde sa stávajú zistenia umelecko-historického výskumu príliš hypotetickými, vzrastá potreba uplatnenia analytických metód, ktoré sú schopné poskytnúť široké spektrum informácií, nielen o materiálovom zložení diela, ale zároveň je nimi možné nahliadnuť do individuálneho spôsobu tvorby autora. Jozef Zanussi (1738 – 1818) bol produktívnym maliarom, činným najmä v priebehu 2. polovice 18. storočia. Umelecko-historická analýza naráža v jeho prípade na mnohé mantinely. Prvým je samotný kolísavý charakter Zanussiho tvorby, spôsobený jeho pracovnou vyťaženosťou a vysokým podielom dielenskej spoluúčasti na tvorbe diel. Druhým je fakt, že mnohé maľby sú ešte aj v súčasnosti pokryté rozsiahlymi premaľbami, ktoré komplikujú nielen atribúciu týchto diel, ale aj ich štýlové zhodnotenie a zaradenie do kontextu vývoja maliarskej produkcie autora. Na základe realizovaného komplexného výskumu a reštaurovania, bolo v ostatných rokoch Jozefovi Zanussimu pripísaných viacero novoatribuovaných diel, ktoré sú súčasťou predmetného príspevku.

Kľúčové slová: Zanussi, výskum, tvorba, maľba, analýza, baroko

Abstract: Where the findings of art-historical research become too hypothetical, there is a growing need for the application of analytical methods that are able to provide a wide range of information, not only about the material composition of the artwork, but at the same time provide insight into the individual manner in which the artist creates. Jozef Zanussi (1738-1818) was a productive painter, especially active during the second half of the 18th century. Art-historical analysis encounters many limits in his case. The first is the very fluctuating nature of Zanussi's work, caused by his employment and the high proportion of workshop participation in the creation of his works. The second is the fact that many of the paintings are still covered by extensive overpainting, which complicates not only the attribution of these works, but also their stylistic evaluation and their inclusion in the context of the artist's oeuvre. On the basis of the comprehensive research and restoration carried out, a group of paintings have been attributed to Jozef Zanussi in recent years, which are also included in the present paper.

Key words: *Zanussi, research, production, painting, analysis, baroque*

1. Úvod

Základom tohto príspevku sa stala písomná časť mojej diplomovej práce, ktorou som končila svoje magisterské štúdium na VŠVU v Bratislave v roku 2020 [9]. Jej praktickú časť predstavovalo reštaurovanie veľkoformátového závesného obrazu, ktorý bol v danej dobe zaevidovaný pod názvom **Zázrak rozmnoženia chleba a rýb**. Spolu s ďalšími dielami bol dlhodobo deponovaný v priestoroch Kňazského seminára v Nitre. Na základe dostupných informácií nebol dovtedy na predmetnej maľbe vykonaný žiadny výskum a ani nebola oficiálne uvádzaná v spojitosti so Zanussim.

Aj to je dôkazom, že v tvorbe tohto autora existujú ešte stále biele miesta, vyžadujúce si ďalší výskum alebo minimálne revíziu doterajších poznatkov. V literatúre sa môžeme napríklad stretnúť s rôznym uvádzaním roku jeho narodenia. Najčastejšie sa objavuje rok 1737 a medzi prvými ho uvádza Alžbeta Güntherová-Mayerová v práci *Trnavský barok a jeho majstri* z roku 1966 [1]. Túto informáciu prebrala aj Anna Petrová - Pleskotová [6] a rovnako Ján Papco, ktorý vo svojom dvojväzkovom diele *Rakúsky barok a Slovensko I. a II.* z roku 2003, pripisuje Zanussimu početný zoznam diel [4,5]. S týmto rokom sa nestotožňuje Katarína Chmelinová, ktorá ho vymedzuje presnejšie na 8. august 1738 [11].

Zaujímavým je aj zaužívaný prepis jeho mena v podobe **Zanussi**, pričom signatúra samotného maliara má jednotnú formu **Zannusi**. Barbora Matáková navrhla korekciu už v roku 2005 [11]. Okrem toho sa v ostatných rokoch rozrastá aj počet diel, ktoré sú mu pripísané. Ako príklad je možné uviesť trojicu obrazov, ktoré pochádzajú z totožnej lokality ako zmienený **Zázrak rozmnoženia chleba a rýb** a boli v rokoch 2017 - 2019 reštaurované na pôde VŠVU. Išlo o **Svätého Imricha** [8], na ktorom bola evidentná umelcová signatúra v ľavom, dolnom rohu formátu a o **Svätého Karola Boromejského** [2] a **Svätého Jána Evanjelistu** [3], na ktorých bol maliarov podpis objavený priamo v procese čistenia od premalieb.



a)



b)

Obr.1: Jozef Zanussi: a) Svätý Imrich, 1772, Kňazský seminár svätého Gorazda v Nitre, b) Svätý Karol Boromejský, 1773, Kňazský seminár svätého Gorazda v Nitre.



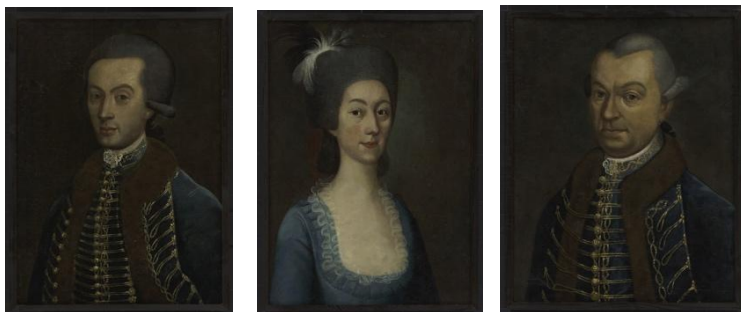
a)



b)

Obr. 2: Jozef Zanussi: a) Svätý Ján Evanjelista, 1773, Kňazský seminár svätého Gorazda v Nitre, b) Zázrak rozmnoženia chleba a rýb, 1775, Kňazský seminár svätého Gorazda v Nitre.

Z profánnej tvorby je možné zmieniť celú sériu portrétov zo zbierok Múzea v Kežmarku. Tri z nich nesú priamo Zanussiho signatúru a stvárňujú Ladislava Mednyánszkého, jeho manželku Jozefínu Esterházyovú a Ladislavovho otca, Antona Mednyánszkého [9].



Obr. 3: Jozef Zanussi: (a) Podobizeň Ladislava Mednyánszkého, (b) Jozefíny Esterházyove a (c) Antona Mednyánszkého, 1783, Múzeum Kežmarok.

Činnosť Jozefa Zanussiho bola spätá s najmä Trnavou, kde viedol vlastnú dielňu, spracovávajúcu jednotlivé zákazky. Napriek tomu, že dostával veľký počet objednávok od cirkevných hodnostárov či predstaviteľov miestnej šľachty, je ho možné považovať za maliara lokálneho významu. Na druhej strane, aj s prihliadnutím na silný tendenčný charakter jeho tvorby, je v Zanussiho maľbách možné identifikovať znaky, ktoré sú pre neho silne individualistické. Ide o časté uplatnenie opakujúcich sa kompozičných prvkov akými sú napríklad suchá, hlinená zem pokrytá kamením a občasnou vegetáciou, tmavé repousoir figúry situované v popredí výjavu alebo zástupy postáv, ktoré schématicky zjednodušoval po vzore grafických predlôh. Špecifickým bol aj Zanussiho rukopis, definovaný jasnou obrysovou líniou, tvrdosťou a plošným charakterom maľby. Napriek týmto stručne vymenovaným štýlovým znakom maliarovej tvorby, sú možnosti umelecko-historickej analýzy ako takej obmedzené, a to pod vplyvom viacerých faktorov. Už pri prvotnom oboznámení so Zanussiho maliarskou produkciou je evidentné, že jeho tvorba vykazuje znaky značnej rozkolísanosti. Na jednej strane sa mohlo pod ňu podpísať množstvo zákazok (ktoré si vynútili vyšší podiel dielenských spolupracovníkov), ale na strane druhej ide o existujúci stav diel, ktoré sú v mnohých prípadoch pokryté sekundárnymi premaľbami. Tie do veľkej miery znejasňujú ich čitateľnosť a samotné atribučné určenie.

Jedným z diel, ktoré sú toho dokladom je napríklad **Podobizeň dámy s kytičkou**. V publikácii Jána Papca [5] je fotografia maľby v stave pred jej reštaurovaním, avšak v súčasnosti už máme k dispozícii aj jej podobu po odstránení neautorských zásahov, z ktorej je evidentné o aké necitlivé zásahy išlo. Kompozične citlivo vybudované pozadie bolo v minulosti celoplošne premaľované tmavým, jednoliatym náterom, degradujúcim priestorovú hĺbku výjavu.



Obr. 4: Jozef Zanussi: Podobizeň dámy s kytičkou, 80. – 90. roky 18. storočia, SNM – Múzeum Bojnice. Pred (a) a po (b) reštaurovaní diela.

2. Analýza maliarskej vrstvy

Predmetom tohto príspevku je skupina malieb, na ktorých bol v minulosti realizovaný výskum, vďaka čomu bolo možné vytvoriť dostatočne širokú škálu analyzovaného materiálu. Okrem predmetnej maľby **Zázrak rozmnoženia chleba a rýb** (1775) [9] išlo o diela: **Svätý Martin na koni** (1776), **Zvestovanie Panny Márii**, oba z lokality Bošany [11] a o už zmieneného **Svätého Imricha** (1772) [8] a **Svätého Karola Boromejského** (1773) [2], z Kňazského seminára v Nitre. Všetky uvedené obrazy sú datované približne do rovnakého obdobia, s rozdielom pár rokov, čo z nich robí vhodnú skupinu, vyhovujúcu vzájomnej komparácii a zodpovedajúcu rozboru meniaceho sa maliarskeho štýlu ich tvorcu.



Obr. 5: Jozef Zanussi: Svätý Martin na koni a Zvestovanie Panny Márie (medailón v spodnej časti), 1776, Farský kostol svätého Martina, Bošany
Foto: Anna Nosáľová Zdravecká

Uskutočnený chemicko-technologický výskum podliehal reálnym možnostiam jeho realizácie preto sa jeho ťažiskovou metódou stala **analýza stratigrafie maliarskej vrstvy** prostredníctvom optickej mikroskopie. Ide o jednu z najdostupnejších techník výskumu, čo do veľkej miery prispieva k jej frekventovanému uplatneniu. Napriek tomu, nevýhoda tejto metódy spočíva vo vysokej subjektivite vyhodnocovaných poznatkov. Správne rozpoznanie jednotlivých vrstiev maliarskej výstavby je vecou praxe, dedukčných schopností vyplývajúcich z naštudovanej problematiky a zo znalosti materiálových kompozícií. Ani to však nemusí eliminovať prípadnú chybu v interpretácii. Z tohto dôvodu je žiadúce zapojiť do výskumu aj ďalšie analytické techniky. V tomto konkrétnom prípade išlo o doplnenie poznatkami získanými z **FTIR analýzy** a z vykonaných **mikrochemických skúšok kolorantov**.

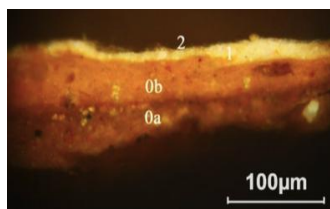
Na základe analýzy odobraného materiálu bolo možné konštatovať, že Jozef Zanussi vo svojej tvorbe preferoval maľbu na vrstvenom podklade okrovo-červenej farebnosti s hrubšou zrnitosťou (obsahuje v rôznom pomere pigmentové zrná okrovej, čiernej, červenej, žltej a hnedej farby). Išlo o bežnú dobovú prax vzhľadom na dokázanú prítomnosť kremenných zŕn s prímiesou olovej bieloby a kriedy (Vz. č. 9050), čo bolo lacným plnivom farieb v priebehu celého 17. storočia s pretrvávajúcou preferenciou aj v storočí nasledujúcom [10].

K zásadnému rozdielu došlo vo výstavbe **inkarnátov** jednotlivých diel. V prípade obrazu **Zvestovanie Panne Márii** pozorujeme priamo na podklade svetloružovú vrstvu s obsahom olivenej biely a rumelky. Totožný spôsob výstavby bol zistený aj na maľbe so **Svätým Karolom Boromejským** (Vz. č. O9517 A, O4017 A a kontrolná vzorka z totožného miesta O5617 A: vrstvený podklad + tenká ružovkastá vrstva inkarnátu). Inkarnát **Svätého Imricha** bol doplnený ešte svetlou vrstvou, pravdepodobne podmaľbou, na ktorú bola aplikovaná ružovkastá vrstva inkarnátu. Do tejto opakujúcej sa schémy zapadá aj obraz **Zázrak rozmnoženia chleba a rýb**, kde boli telové tóny budované ružovkastým tónom s obsahom jemných červených zŕn, priamo na podklade a lokálne prekrytým svetlou, okrovou lazúrou (Vz. č. O2418A).

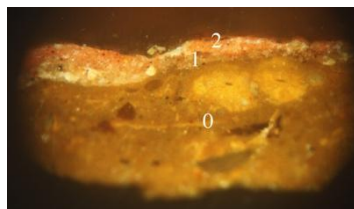
Výnimočný prípad predstavuje obraz **Svätý Martin na koni**, z ktorého obe odobraté vzorky jasne preukázali zásadnú zmenu v stratigrafii maľby. Na vzorke číslo O3418A bola po vrstve podkladu rozpoznaná vrstva svetlomodrej farby (s obsahom bielych a modrých pigmentových zŕn), následne vrstva svetlookrovej farby (s pigmentovými zrnami bielej, okrovej a hnedej farby) a na nej svetločervená/ ružová vrstva (s bielymi a červenými pigmentovými zrnami).

Aj v rámci toho istého diela je možné pozorovať určitý odklon, v závislosti od lokalizácie odobratej vzorky. V prípade vzorky č. O3518A sa na podklade nachádza ešte lokálna vrstva svetlooranžovej farby, až na ktorej je vrstva svetlomodrej, vrstva svetlookrovej farby a vrstva svetločervenej/ ružovej farby. Podkladanie telových partií modrou podmaľbou bolo častou súčasťou barokovej výstavby obrazov, napriek tomu sa v Zanussiho tvorbe stretávame s týmto prístupom len v jednom uvedenom príklade.

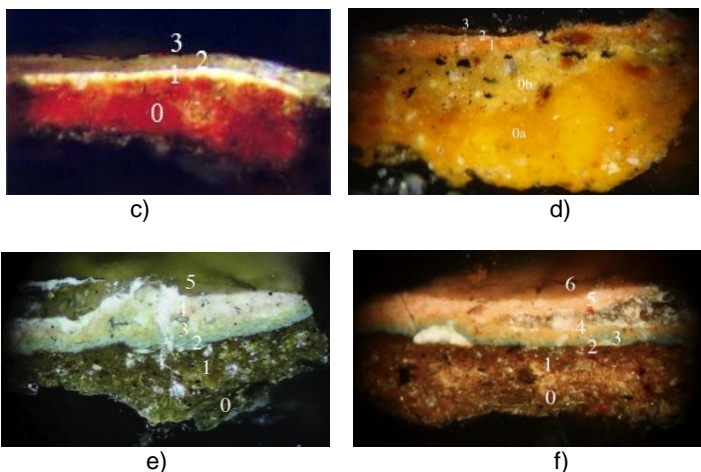
Taktiež je nutné počítať s faktom, že z totožnej lokality pochádza aj maľba **Zvestovanie Panne Márii** a ich stratigrafia sa podstatne líši (vzorka č. 9060). Zmenu postupu mohol ovplyvniť aj samotný rozdiel v charaktere oboch diel pretože kým **Zvestovanie Panne Márii** je komorným dielom menších rozmerov, maľba zachytávajúca **Svätého Martina na koni** je veľkoformátovým oltárnym dielom a nároky na spôsob ich realizácie sa podstatne líšia. Zároveň musíme brať do úvahy aj prirodzene sa meniaci štýl majstra s vyvíjajúcim sa rukopisným prejavom a v Zanussiho prípade aj už zmienený značný podiel jeho dieľne na tvorbe jednotlivých zákazok.



a)



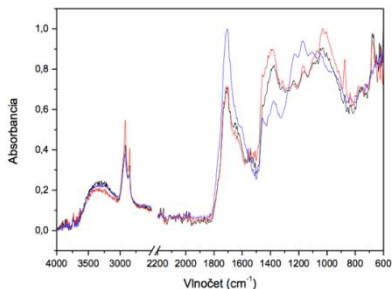
b)



Obr. 6: Analýza stratigrafie inkarnátov z vybranej skupiny diel:
 (a) Svätý Karol Boromejský (b) Svätý Imrich (c) Zvestovanie Panne Márii (d) Zázrak rozmnoženia chleba a rýb (e) Svätý Martin na koni
 (f) Svätý Martin na koni

To čo u Zanussiho predznamenáva už umelecko-historický výskum – kvalitatívnu nerovnováhu v realizácii mnohých Zanussiho diel, potvrdila aj uvedená analýza stratigrafie optickou mikroskopiou. Ako už bolo zmienené, vzhľadom na charakter analýzy mikronábrusu, teda metódy s určitým podielom rizika subjektívneho omylu, bolo vhodné ju ešte doplniť ďalšími dostupnými metódami chemicko-technologického výskumu.

Z diela **Svätý Martin na koni** bola **FTIR analýzou** skúmaná trojica vzoriek farebnej vrstvy. Jedna pochádzala z oblasti inkarnátu a dve vzorky obsahovali červený a modrý kolorant. Pri červenom kolorante a inkarnáte bola potvrdená prítomnosť olovnatých karboxylátov a pri modrom kolorante sa potvrdila prítomnosť kyanoskupiny pruskej modrej. Medzi najrozšírenejšie olovnaté pigmenty patrila olovnatá bieloba, ktorá bola často uplatňovaná v podmaľbách, významných pre barokovú maľbu, ale taktiež aj v rámci telových tónov či v miestach najvýraznejších, svetelných kontrastov. Ešte na začiatku 18. storočia bola škála dostupných modrých pigmentov pomerne limitovaná, čo sa zmenilo rýchlym rozšírením Pruskej modrej po roku 1724. Na diele majstra lokálneho významu, akým bol práve Zanussi, by prítomnosť niektorého z drahších pigmentov, napríklad ultramarínu, ktorý bol používaný najmä v záverečných lazúrach s vysokým obsahom média, bola dosť nepravdepodobná. Zanussi uprednostňoval odtieň Pruskej modrej, lokálne zlomený do fialova prostredníctvom železitej červene.

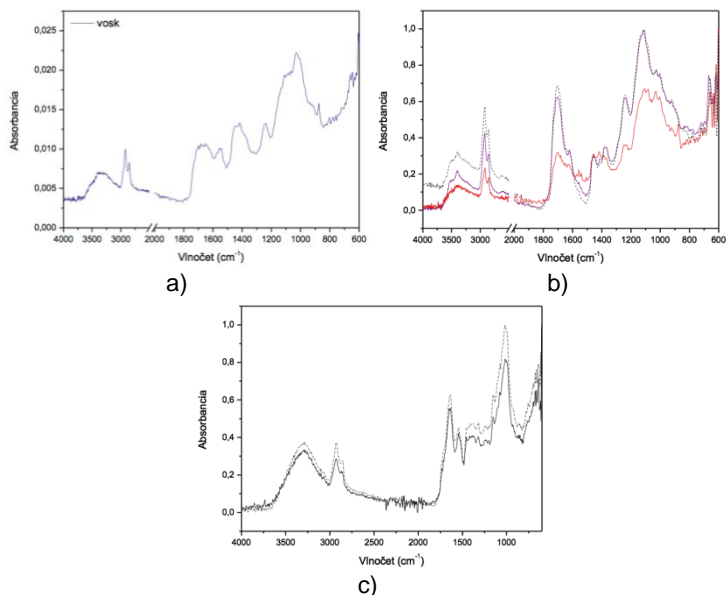


Obr. 7: FTIR analýza farebnej vrstvy, Svätý Martin na koni – inkarnát, červená a modrá

Tento predpoklad potvrdili aj **mikrochemické skúšky kolorantov** vo vzorkách odobratých nielen z diela **Svätý Martin na koni**, ale aj z obrazov **Zázrak rozmnoženia chleba a rýb** a **Svätý Imrich**. Vo všetkých skúmaných dielach bola vo vzorke červeného kolorantu rozpoznaná prítomnosť železitej červene a rumelky. Ako už bolo v súvislosti s FTIR analýzou zmienené, olovo bolo potvrdené s najväčšou pravdepodobnosťou vďaka olovej bielobe a výskyt železnatých katiónov v modrom kolorante zase vďaka uvedenej Pruskej modrej.

Žiadny z týchto pigmentov nám, ale nemôže poskytnúť špecifickú informáciu o maliarskej praxi Jozefa Zanussiho, keďže v našom prostredí zodpovedá širšiemu rámcu maliarskej produkcie druhej polovice 18. storočia. Môžeme len konštatovať, že paleta daných diel, ktoré na seba chronologicky úzko nadväzujú sa zhoduje a nedošlo pri nich v zásadnom obratu v oblasti použitej materiálovej skladby.

V súvislosti s potvrdením niektorých hypotéz je možné uviesť užitočnosť FTIR analýzy, ktorou boli skúmané fragmenty červenej hmoty, zachované na zadnej strane diel. Ňou sa podarilo túto hmotu identifikovať ako pečatný vosk a tým potvrdiť predpoklad o spôsobe, akým Zanussi spracovával svoje zákazky. Po ich zadaní objednávateľom, na nich pracoval priamo vo svojej dielni v Trnave, odkiaľ ich sňaté z podrámu a stočené, posielal na miesto určenia (to do veľkej miery, spolu s ostatnými zohľadnenými faktormi, vysvetľuje odlišný charakter ich napnutia).



Obr. 8: FTIR analýza odobraných vzoriek z malieb: Svätý Ján Evanjelista (a), Svätý Karol Boromejský (b), Zázrak rozmnoženia chleba a rýb (c)

3. Záver

Komplexný výskum umeleckého diela si za účelom získania čo najširšej novej škály poznatkov, vyžaduje zapojenie interdisciplinárnej spolupráce, či už z oblasti konzervovania-reštaurovania, kunsthistórie, chémie alebo fyziky. Práve umelecké dielo ako také je vo svojej autentickosti nenahraditeľným zdrojom poznania nielen o spôsobe uvažovania jeho tvorcu, ale je aj odrazom determinánt danej doby.

Na základe kombinácie rôznych druhov výskumu, bolo možné pochopiť Zanussiho tvorbu nielen zo širšieho umelecko-historického pohľadu, ale vymedziť jej jasnejšie obrysy na základe exaktných poznatkov, získaných metódami chemicko-technologického výskumu. Mojm cieľom bola konfrontácia oboch prístupov, ktoré sa môžu vzájomne nielen dopĺňať, ale priamo úmerne sa potvrdzovať či vyvracať.

Podakovanie

Týmto by som chcela poďakovať doc. Danici Stojkovičovej, akad. mal. a Ľube Wehlend, akad. mal. ArtD. za možnosť podieľať sa na procese konzervovania-reštaurovania obrazu Zázrak rozmnoženia chleba a rýb, ďalej Mgr. art. Zuzane

Machatovej, PhD. za spracovanie chemicko-technologickej časti výskumu a Mgr. art. Anne Nosáľovej Zdraveckej za poskytnutie relevantných písomných materiálov.

4. Literatúra

1. Güntherová-Maerová, A. 1966. Trnavský barok a jeho majstri. In: Vlastivedný časopis, ročník 15, 1966, č. 4, s. 163 - 65.
2. Halušková, N. 2018. Reštaurovanie Veľkoformátového obrazu s vyobrazením Sv. Karola Boromejského. Vysoká škola výtvarných umení, Bratislava 2018
3. Matí, L. 2018. Reštaurovanie veľkoformátového obrazu s kompozíciou Svätého Jána Evanjelistu zo série obrazov z Kňazského seminára svätého Gorazda v Nitre. Vysoká škola výtvarných umení, Bratislava 2018
4. Papco, J. 2003. Rakúsky barok a Slovensko I. Bojnice 2003
5. Papco, J. 2003. Rakúsky barok a Slovensko II. Bojnice 2003
6. Petrová-Pleskotová, A. 1990. Maliarstvo 18. storočia na Slovensku v kontexte stredoeurópskeho umenia. In: ARS 1/1990, s. 85 - 107.
7. Petrová-Pleskotová, A. 1983. Maliarstvo 18. storočia na Slovensku. Bratislava 1983
8. Poláčková, M. 2019 S. Emerico z Kňazského seminára v Nitre. Vysoká škola výtvarných umení, Bratislava 2019
9. Šefčíková, L. 2020. Reštaurovanie veľkoformátového obrazu s názvom Zázrak rozmnoženia chleba a rýb : tvorba Jozefa Zanussiho vo svetle zistení chemicko-technologickeho výskumu. Vysoká škola výtvarných umení, Bratislava 2020
10. Van Der Weerd, J., Brammer, H., Boon J. J., Heeren, R. M. A. 2002. Fourier Transform Infrared Microscopic Imaging of an Embedded Paint Cross-Section. In: Applied Spectroscopy. Volume 56, Number 3, 2002, p. 279.
11. Zdravecká Nosáľová, A. 2018. Reštaurátorský Výskum a návrh na reštaurovanie oltárneho obrazu „Sv. Martin na koni“ marec – december 2018

Restaurování československé skleněné stavební (prefabrikované) mozaiky

Conservation of Czechoslovak Glass Mosaic Tiles

Irena Kučerová, Josef Červinka*

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie
restaurování památek, Technická 1905, 166 2, Praha 6, Česká republika,
irena.kucerova@vscht.cz

* restaurátor, Jičínská 1512/32, 28802 Nymburk, Česká
republika, info@josefcervinka.cz

Abstrakt: Příspěvek se zabývá možnostmi doplňování chybějícího materiálu skleněné stavební mozaiky vyráběné na území bývalého Československa. Stručně popisuje výrobu replik tohoto materiálu a uvádí příklady jejich využití jak při restaurování umělecké mozaiky, tak při rekonstrukci budovy kina.

Klíčová slova: skleněná stavební mozaika, prefabrikovaná mozaika, obklady budov, rekonstrukce skleněných mozaikových obkladů, restaurování skleněné mozaiky

Abstract: The paper deals with the possibilities of supplementing the missing material of glass mosaic tiles produced in the territory of the former Czechoslovakia. It briefly describes the production of replicas of these materials and gives examples of their use both in the conservation of an artistic mosaic and in the reconstruction of a cinema building.

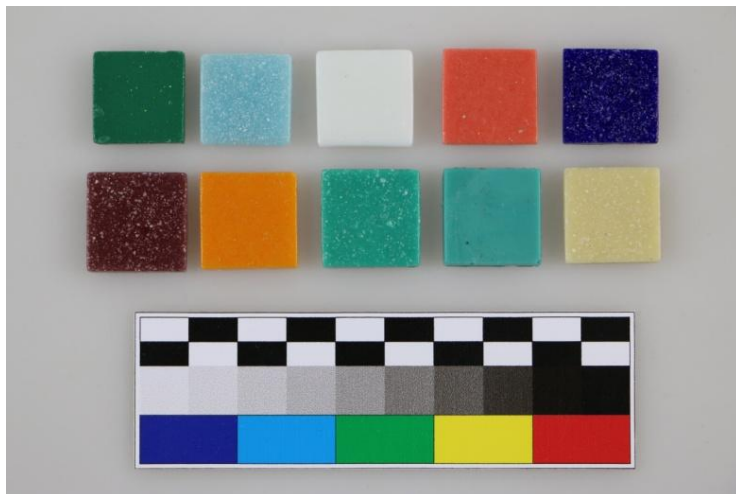
Keywords: glass mosaic tiles, prefabricated mosaics, reconstruction of glass mosaic tiles, conservation of glass mosaic

1. Úvod

V druhé polovině 20. století se na území bývalého Československa hojně využívala skleněná stavební (prefabrikovaná) mozaika jak pro její výtvarnou, tak technickou hodnotu. Aplikovala se nejen jako obkladový materiál pro interiéry a exteriéry budov, ale také ve výtvarném umění [1].

V rámci plošného mezioborového výzkumu skleněných děl napříč Českou republikou jsme se zabývali výrobou mozaikového materiálu [2]. Ten zahrnoval jak historické, tak technologické analýzy, které se věnovaly jednotlivým podnikům i výrobním technologiím. Na základě jejich výsledků a terénního výzkumu víme, že se na území bývalého

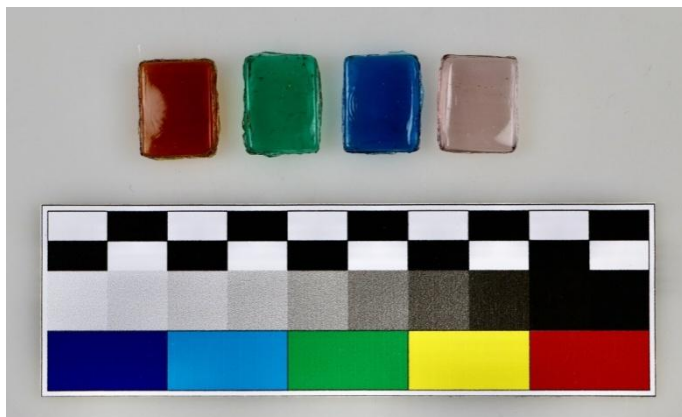
Československa vyráběly tři základní typy skleněné mozaiky, které se vyvážely i do zahraničí (např. do bývalé Jugoslávie). Jsou to: sintrovaná (obr. 1), litá a mačkaná mozaika [3]. Litou mozaiku (obr. 2) lze ještě rozdělit na hladkou a zdrsněnou, tzv. pískovanou. Mačkanou mozaiku rozlišujeme ještě na přímočaře mačkanou (obr. 3), která byla jednobarevná a převážně transparentní, a rotačně mačkanou mozaiku, která je charakteristická svým žíhváním (obr. 4). V 70. letech 20. století byla skleněná stavební mozaika postupně nahrazována keramickou. Její výroba na území bývalého Československa byla postupně ukončena na přelomu 80. a 90. let 20. století [3].



Obr. 1: Sintrovaná mozaika je charakteristická zaoblenými hranami, rozměr kostek je 20 x 20 mm.



Obr. 2: Litá mozaika, rozměr kostek je 20 x 20 mm. Ve spodní řadě vlevo jsou dvě kostky tzv. pískované lité mozaiky



Obr. 3: Přímochaře mačkaná mozaika byla většinou transparentní, kostky jsou na obou stranách promáčknuté, velikost kostek z pohledové strany je cca 12 x 16 mm.



Obr. 4.: Rotačně mačkaná mozaika byla většinou žíhovaná,

protože se vyráběla z více odstínů skla, kostky jsou na obou stranách promáčknuté, jejich velikost je cca 12 x16 mm.

2. Doplnění ztrát skleněného mozaikového materiálu

V současnosti je stavební mozaika u nás opět v oblibě. Na českém trhu je dostupná široká paleta skleněné stavební mozaiky, která má však až na výjimky odlišný charakter od mozaiky československé proveniencí. Řada výrobků je připravena řezáním plochého skla. V Itálii se zachovala technologie výroby lité mozaiky. Od české se však liší tloušťkou a převážně i škálou barevnosti. Sintrovaná mozaika se vyrábí ve Španělsku, rozměry a povrchová úprava je však odlišná [4]. Mačkaná mozaika nemá v zahraniční obdobu. To komplikuje jak opravy skleněných mozaikových obkladů budov, tak i restaurování umělecké mozaiky v případech, kdy je potřeba doplnit ztráty mozaikového materiálu. Využít lze pro doplnění pouze některé odstíny hladké a zdrsňené italské lité mozaiky. Proto se nedostupnost tohoto materiálu do nedávna řešila odstraněním původního obkladu, doplněním omítkou, která je v lepším případě retušována, nebo použitím materiálu, který je tvarově a barevně odlišný. V případech umělecké mozaiky lze ještě některé ztráty materiálu doplnit ze starších zásob, pokud jsou k dispozici.

Další, doposud nevyužívanou možnost, jak zajistit chybějící materiál, je zakázková výroba replik všech typů prefabrikované mozaiky technologií přímočarého mačkání. Jedná se o ruční či poloautomatickou výrobu, která umožňuje vyrobit relativně rychle relativně „malé“ množství skleněné mozaiky potřebného tvaru tvarováním (mačkáním, lisováním) skloviny pomocí dvojdílné formy. Materiálem pro výrobu replik jsou mačkárenské tyče, které jsou vyrobeny z kvalitního bižuterního skla vhodného i pro exteriérové aplikace. Mačkárenské tyče byly základní surovinou pro výrobu přímočaré a rotačně mačkané mozaiky [3].

Nový doplněk mozaiky by měl být při podrobné prohlídce díla od původního materiálu rozlišitelný, ale současně nesmí působit rušivě při zběžné prohlídce. Proto je cílem vybrat odstín skla, který je co nejvíce podobný původním kostkám. Nelze však zaručit, že se vždy podaří vybrat sklo s identickým nebo blízkým odstínem, jako mají původní kostky. Některé odstíny skla se totiž již nevyrábí. Pro výrobu replik rotačně mačkané (žíhané) mozaiky je potřeba stroj pro přímočaré mačkání, který je zásobován sklovinou z přetavovací pícky. Do této pícky se umístí vybrané odstíny tyčí, po roztavení se sklovina promísí a v jejím pramínku, který stéká k mačkáčské části stroje, se vytvoří charakteristické proužky.

Technologií mačkání však nelze docílit vzhledu zdrsňené, pískované mozaiky. Tu lze nahradit, jak bylo uvedeno výše, italskou zdrsňenou litou mozaikou. Sintrovaná mozaika se vyráběla jednobarevná nebo s charakteristickými tečkami. Tento design nelze přímočarým mačkáním zhotovit. Vzhledem k tomu, že je patrný pouze při pozorování z blízka, nepředstavuje tato skutečnost výraznou vadu. Je však potřeba počítat s tím, že rozdílný technologický postup se může projevit v některých případech na rozdílném charakteru povrchu kostky, např. hladkosti povrchu a případně lesku. Také některé odstíny sintrované mozaiky mohou být pro výrobu

replik problematické, protože výchozí surovinou nebylo jen běžné bižutérní sklo v podobě mačkárenských tyčí. I přesto je užití mačkaných replik vhodnou alternativou pro doplnění ztrát sintrované mozaiky, pokud není dostupný vhodný odstín italské lité mozaiky. Jednotlivé kroky nutné pro výrobu replik jsou podrobně popsány v památkovém postupu [5].

3. Příklady aplikace replik skleněné mozaiky

První příklad je doplnění ztrát lité a sintrované mozaiky za využití replik při restaurování geometrické kompozice s názvem *Přítomnost člověka*, která byla vyskládaná podle návrhu Bohumíra Matala v roce 1988 ve Štefáckově ulici v Brně-Lišni [6]. Tato mozaika je umístěna na volně stojící stěně, která je tvořena třemi prefabrikovanými panely pokrytými skleněnou mozaikou, vytvořenou z kostek hladké lité a sintrované mozaiky (obr. 5). Tyto kostky mají z pohledové strany shodný rozměr, tj. 20 x 20 mm, proto byly tyto typy prefabrikovaných kostek často kombinovány. Mozaiková stěna byla silně znečištěna depozity, výluhy z malty i graffiti. Ložná malta byla rozvolněna a některé kostky byly odpadlé. Na některých místech došlo ke ztrátě mozaiky i s ložnou maltou. Část kostek, které pevně držely v ložné maltě, byly rozbité nebo popraskané.



Obr. 5: Abstraktní mozaika Bohumíra Matala před restaurováním, Brno 2016.

Chybějící mozaikové kostky byly doplněny z části původními nepoužitými kostkami ze starších zásob a z části vyrobenými replikami bílých, fialových, tmavě modrých a zelených kostek. Detail doplnění místa replikami kostek dokumentuje obr. 6. Zelené, fialové a tmavě modré repliky kostek mají velmi blízký odstín k originálním kostkám, v případě bílých kostek je odstín mírně odlišný, protože se bižutérní sklo shodného odstínu nevyrábí. Mozaika byla restaurována v letech 2017-2018. Stav mozaiky po restaurování zachycuje obr. 7.



Obr. 6: Detail doplnění chybějících bílých kostek replikami.



Obr. 7: Mozaika Bohumíra Matala po restartování.

Druhým příkladem je velmi zdařilá obnova budovy kina Panorex v Nové Dubnici, která je v majetku města, vedená Ing. Arch. Simonou Antalovou a realizovaná v letech 2021-2022. Budova kina byla projektována architektem Alojzem Daříčkem, který pracoval v bratislavské kanceláři Stavoprojektu Praha. Jedná se o stavbu ovlivněnou tzv. Bruselským stylem vystavěnou v letech 1967-1968, která dokládá vysokou architektonickou, technickou, řemeslnou a zároveň uměleckou úroveň své doby. Vedle svébytného hmotového a technického řešení stavby je nedílnou součástí architektonického výrazu zpracování povrchů objektu. Dominantní úlohu

zde hraje obklad skleněnou mozaikou, která svými optickými vlastnostmi v kombinaci s ušlechtilou omítkou a subtilními kovovými prosklenými konstrukcemi vytváří jedinečný charakter této stavby.

Mozaikové obklady jsou zastoupeny v exteriéru i interiéru [7]. V exteriéru jimi byla pojednána korunní římsa sálu (cca 600 m²), atika vstupu, pilíře hlavního vstupu, sokl budovy, fasáda bočního vstupu a bazén; v interiéru pak pilíře ve vestibulu. Červené plochy byly obloženy rotačně mačkanou mozaikou, žíhanou s černými, oranžovými a žlutými žilkami. Obklad boční stěny byl tvořen několika odstíny bílé, světle šedé a akcenty červenými, černými a modrými kostkami. Obklad byl aplikován na cihlovém zdivu a na železobetonovém obkladu. Před rekonstrukcí byla skleněná mozaika na mnoha místech odpadlá včetně ložné malty, na jiných místech byla odloučena od podkladu včetně ložné malty (obr. 8). Jinde bylo vypadlé nebo poškozené spárování mezi kostkami. Lokálně chyběly jednotlivé kostky. Některé kostky byly mechanicky poškozené, povrch kostek byl znečištěný depozity.



Obr. 8: Pohled na korunní římsu sálu kina Panorex před rekonstrukcí. Ve spodní části římsy je patrná masivní ztráta obkladu. Foto S. Antalová.

Cílem obnovy bylo v co největší míře zachovat původní charakter budovy kina, proto vedení města Nová Dubnica rozhodlo o využití replik skleněné mozaiky, a to na ploše cca 200-250 m². Část exteriérových obkladů jako atika vstupu, sokl budovy a fasáda bočního vstupu obnovena nebyla. Byly překryty představeným zavěšeným obkladem tak, aby je bylo možné v budoucnu také obnovit.

Repliky mozaikových kostek byly pomocí šablony nalepeny na skleněnou tkaninu, které byla osazena do nově připraveného podkladu. Vytvořené obkladové díly byly sestavené ze 14 řad a 14 sloupců (260 x 200 mm). Vzhledem k rozměru kostek z pohledové strany (cca 12 x 16 mm), připadlo na 1 m² obkladu 3920 kostek o celkové hmotnosti 6,8-7 kg. Úspěšnost obnovy pak ilustruje obr. 9.



Obr. 9: Pohled na korunní římsu sálu kina po doplnění chybějícího obkladu replikou.

4. Závěr

Při mezioborovém výzkumu, který v sobě zahrnoval historické a technologické bádání, jsme ověřili, že možností, jak zajistit chybějící skleněnou stavební mozaiku československé provenience, je zakázková výroba replik všech typů prefabrikované mozaiky. Repliky kostek byly vyrobeny technikou přímočarého mačkání skloviny pomocí dvojdílné formy zhotovené dle dodané předlohy v provozovně zabývající se bižutérní výrobou, tj. tvarováním skloviny. V obou prezentovaných příkladech byly konkrétně připraveny ve firmě Skleněná bižuterie, a.s. se sídlem v Alšovicích, Pěnčín, Česká republika (<https://www.beadgame.cz>).

Tento postup byl úspěšně aplikován jak při restaurování umělecké mozaiky B. Matala v Brně, tak při obnově budovy kina Panorex v Nové Dubnici. Využití repliky tohoto materiálu při rekonstrukci objektu kina Panorex je příkladným přístupem péče města Nová Dubnica o architektonické památky, který snad bude v budoucnu následován i dalšími investory.

5. Literatura

1. Kněžů Knížová, M., Křenková, Z., Řihová, V., Zlámalová Čilová, Z., Kučerová, I., Novák, M., Zlámal, M., 2015. Topografický výzkum exteriérových skleněných mozaik v ČR –

- odborná mapa se zaměřením na jejich výskyt a poškození [online]. FCHT, VŠCHT Praha, ©2015 [cit. 10. 3. 2023]. Dostupné na internetu: <<http://mozaika.vscht.cz>>.
2. Restaurování mozaik tzv. české mozaikářské školy ze skla a kamene. České mozaiky, 2020. [online]. Univerzita Pardubice a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ©2023, [cit. 10. 3. 2023]. Dostupné na internetu: <<https://ceskemozaiky.upce.cz>>.
 3. Kučerová, I., Křenková, Z., Říhová, V., 2018. Průzkum typologie skleněných kostek využívaných v poválečné umělecké mozaice. In Průzkumy památek. 25(1), 133–148.
 4. Hisbalit mosaico, Catálogo decoracion, [online]. Hispano Italiana de revestimientos s.a, [cit. 10. 3. 2023], Dostupné na internetu: <<https://www.fingres.cz/pdf/Hisbalit-general-decoracion-2018.pdf>>.
 5. Kučerová, I., 2020. *Restaurování skleněné mozaiky z prefabrikovaných kostek – možnosti doplňování chybějících kostek. Výroba replik české skleněné mozaiky. Památkový postup.* VŠCHT Praha, Praha, Dostupné na internetu: <<https://ceskemozaiky.upce.cz/sites/default/files/DG16P02M056%20restaurovan%20mozai k%20z%20prefabrikované%20mozaiky%20pam%20postup.pdf>>.
 6. Červinka, J., 2018. Restaurování dekorativní stěny se skleněnou mozaikou při ulici Štefáčkova v Brně Líšni. Restaurátorská zpráva. Brno.
 7. Červinka, J., 2021. Orientační průzkum hodnotných povrchů kina Panorex v Nové Dubnici s důrazem na obklady skleněnou mozaikou. Restaurátorský průzkum, Brno.

Role materiálové analýzy při odhalování padělků

Radka Šefců

Národní galerie v Paraze, Staroměstské nám. 12, 110 00 Praha 1, Česká republika,
radka.sefcu@gprague.cz

Abstrakt: *U posuzování pravosti výtvarného umění se často můžeme setkat s otázkou, zda se jedná o originál, imitaci nebo falzum. Odpověď může poskytnout přírodovědný průzkum. Příspěvek popisuje analýzy potřebné k odhalení padělků a představuje metodický přístup pro autentizaci výtvarného díla.*

Klíčové slová: *falza; materiálová analýza; průzkum; pigmenty; Národní galerie v Praze*

Abstract: *When assessing the artwork's authenticity, we often encounter whether it is an original, an imitation or a forgery. An answer can be provided by scientific research. The contribution describes the analyses needed to discover a forgery and presents a methodological approach for the authentication of a artworks.*

Keywords: *forgery; material analysis; survey; pigments; National Gallery Prague*

1. Úvod

Při ověřování autenticity uměleckého díla není vždy zřejmé na základě pouze vizuálního posouzení, zda jde o originál či falzum. Zároveň je nutné se zabývat i možnostmi, zda dílo není replikou, kopií či imitací. Fenomén padělatelství je úzce spjat s historií umění. Již v době vrcholné renesance, kdy bylo ceněné antické umění, se Vasari ve své knize *Životy nejvýznačnějších malířů, sochařů a architektů* těmto otázkám věnuje. [1] Používá poměrně širokou terminologii pro kopírování, imitování, napodobování – copiare, imitare, contraffare, disegnare. Originál je definován jako jedinečné původní dílo a to svou koncepcí i provedením. Replika, parafráze či varianta jsou též autorským dílem, ale dochází u nich k posunu, ke změně konceptu či techniky od vlastního originálu. Oproti tomu, když mluvíme o kopii, nápodobě či imitaci, jde o dílo vytvořeno někým jiným.

Z období renesance pochází například známá a ceněná kopie sousoší *Laokoona* (mramor, 1520–1525, Galleria degli Uffizi, Florencie, inv. č. 1814, č. 284) od Baccia Bandinelliho (1493–1560). [2] Originál *Laokoona* od Agésandrose z Rhodosu je uložen v Museo Pio Clementino ve Vatikánu (mramor, 200 př. n. l.–70. léta 1. století n. l., inv. č. MV.1059.0.0). Jedná-li se o záměrně podvrženou kopii místo originálu, potom mluvíme o falzu, které bylo vytvořeno se záměrem oklamat. Na půdu padělatelství vstoupil i jeden z nejvýznamnějších renesančních umělců Michelangelo Buonarotti (1475–1564), který v roce 1526 vytvořil padělek antické sochy *Spícího Érota*. [3] Ta byla prodána římskému kardinálovi Raffaelu Riariovi,

který podvod odhalil a následně sošku vrátil. V roce 1631 pak přešla do sbírek anglického krále Karla I. a v roce 1698 byla zřejmě zničena při požáru Whitehallu.

Zatímco v době renesance nabylo veliké popularity umění antického Říma, tak v 19. a na počátku 20. století se stává žádané umění gotiky nebo holandská malba 16. a 17. století, tzv. Zlatý věk holandského malířství. [4] Ke zvýšené oblíbě mohly přispět i velké monografické či tematicky zaměřené výstavy, jako byla v roce 1902 prezentace Les Primitifs flamands v Bruggách. [5] Hlavními motivy holandského malířství v tomto období se staly scény z domácího prostředí, biblické příběhy, krajinářské výjevy – větrné mlýny, písčité duny, přímořské krajiny, vodní kanály nebo maríny (obr. 1). [4] Tyto scenérie byly oblíbené, o čemž svědčí množství maleb, které již v 19. století vznikaly jako kopie, imitace či přímo falza. Do svých sbírek je zařadili nejen sběratelé z významných šlechtických rodů jako Nosticové nebo Šternberkové, ale i bohatí měšťané a díla se tak dostávají do sbírek například lékaře Josefa Hosera (1770–1848), podnikatele Josefa Nováka (1845–1906), bankéře Jindřicha Bělohříbka (1878–1942), právníka Pavla Bächera (1893–1941) nebo podnikatele Augusta Schuberta (1877–1947). Jeho sbírka se jako konfiskát dostala po druhé světové válce do Národní galerie v Praze. [5, 6] Sbírkou podnikatele Schuberta tvoří zejména obrazy nizozemských, holandských, vlámských a německých škol z 16. až 18. století a mezi těmito obrazy bylo zatím odhaleno 8 padělků. [5]



Obr. 1: Jan Josefsz van Goyen, Bouře v přístavu, 1642, Národní galerie v Praze, inv. č. DO 4132. Fotografie © 2023 Národní galerie v Praze.

V dnešní době jsou na českém trhu s uměním populární zejména malíři 1. poloviny 20. století tzv. Česká avantgarda, do které se řadí například Josef Čapek (1887–1945), Emil Filla (1882–1953), Bohumil Kubišta (1884–1918), Josef Šíma (1891–1971), Václav Špála (1885–1946) a Jan Zrzavý (1890–1977) (obr. 2). [7–10] Mezi nejvíce hodnocené umělce patří František Kupka (1871–1957), Otakar Kubín (1883–1969), Toyen (1902–1980) či Josef Štýrský (1899–1942). [11–13]

Jejich díla každoročně dosahují vysokých aukčních cen. Například v roce 2022 na aukci pořádanou Galeríí Kodl bylo dílo Josefa Čapka, Hoch v červeném svetru z roku 1931, vydraženo za cenu 10 320 000 Kč. Doposud nejdražším vydraženým dílem českého autora na trhu s uměním byl obraz Bohumila Kubišty, Staropražský motiv z roku 1911, který byl prodán v Galerii Kodl za cenu 123 600 000 Kč. V současnosti jsou na vzestupu díla Karla Černého (1910–1960), Josefa Lady (1887–1957), Kamila Lhotáka (1912–1990), Mikuláše Medka (1926–1974), Františka Muziky (1900–1974) nebo i současných umělců jako je Theodor Pištěk (1932). Jeho nejdražší prodané dílo je Adieu, Guy Moll (1992–2017) za cenu 25 440 000 Kč. Ceny uměleckých děl každoročně stoupají a pohybují se v desítkách a v některých případech až v stovkách milionů korun. Vlivem téměř exponenciálního růstu aukčních cen výtvarného umění za poslední roky se prodej padělků stává relativně snadnou a výhodnou příležitostí k obohacení.



Obr. 2: Václav Špála, Kytice, 1929, Národní galerie v Praze, inv. č. O 15453 a Josef Čapek, Oheň, 1938, Národní galerie v Praze, inv. č. O 10762. Fotografie © 2023 Národní galerie v Praze.

Z dnešního pohledu při odhalování falz, kopií, replik či imitací již nestačí posouzení „pouhým okem“, tzn. na základě vizuální rozpoznatelnosti originálu od falza, kterým se zabýval jeden z nejvýznamnějších amerických filozofů Nelson Goodman (1906–1998). [14] V současnosti je třeba k problému rozpoznání padělků přistupovat komplexně. Vedle studia provenience každého díla a archivní rešerše je nezbytné provedení restaurátorského průzkumu a zejména komplexní laboratorní analýzy. [15, 16]

Výsledky chemické analýzy byly využity i u některých nejslavnějších případů padělatelství v minulosti, kde posloužily jako nezvratné důkazy. Proslulý byl případ Hanse van Meegerena, padělatele děl Jana Vermeera van Delft. Tým vědců pod vedením Paula Coremanse, člena Královského institutu pro kulturní dědictví v Bruselu, dokázal pomocí chemické analýzy, že v malbě těchto padělků byly

obsaženy materiály, vyrobené až ve 20. století. [17, 18] Z historie známe další významné padělatele, mezi něž se řadí Elmyr de Hory, John Myatt, Wolfgang Beltracchi a Pchej-šen Čchien. [19]

V roce 2008 byl uzavřen i nejznámější případ padělatelství v České republice, týkající se falz obrazů Jana Zrzavého, Josefa Čapka, Kamila Lhotáka a Kristiana Kodeta vytvořených Liborem Prášilem. [15] Při tomto dokazování byly užity instrumentální analytické postupy v Kriministickém ústavu Policie ČR a Národní galerie v Praze.

2. Možnosti laboratorního průzkumu

Účelem chemické analýzy při odhalování padělků je shromáždit exaktní, nezpochybnitelná data o stavu zkoumaného díla, použitých výtvarných materiálech a technologických postupech. Průběh materiálového průzkumu při odhalování padělků můžeme popsat v několika krocích. První krok spočívá v metodickém postupu, při němž je nutno dodržovat přesné analytické postupy a standardy. S tím úzce souvisí znalost experimentálních měření, vytváření metodik měření a standardizovaných postupů analýzy, zaručující objektivní opakovatelnost. Pro analýzy (Ramanova a infračervená spektroskopie apod.), kde při vyhodnocení je používáno srovnání se standardem, je nutno systematické vytváření databází materiálů, které mohou být užity na výtvarných dílech. [20–22]

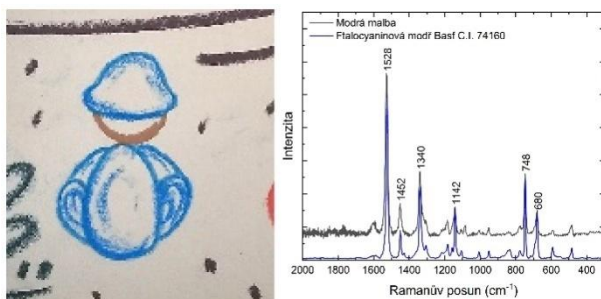
Průzkum dnes již běžně zahrnuje metody optické, chemicko-fyzikální, prvkové a strukturní analýzy. Základem je výběr vhodných analytických postupů, které musí reflektovat nejen možnosti dané metody, ale i širokou škálu heterogenních materiálů – organických i anorganických složek, které jsou obvykle ve složitém vrstevnatém systému výtvarného díla přítomny včetně materiálu podložek.



Obr. 3: Užítí mobilních přístrojů při měření: rentgenový fluorescenční analyzátor, Ramanův a infračervený spektrometr s externí reflexí. Fotografie © 2023 Národní galerie v Praze.

Obvykle je vhodné začínat neinvazivními metodami, nejlépe bezkontaktními a v návaznosti na výsledky, které přinesou, pokračovat metodami mikro invazivními. [23, 24, 25] Důvodem pro volbu neinvazivních metod je zejména možnost zkoumat díla, u nichž je obtížné nebo nemožné odebrat vzorek pro materiálovou analýzu nebo eliminovat mikro destruktivní metody. K dnes již běžně používaným metodám neinvazivních průzkumů se řadí rentgenová fluorescenční analýza [23, 26], mobilní Ramanova a infračervená spektroskopie [27, 28]. Výhodou neinvazivních instrumentálních metod je mobilita, flexibilita a zejména relativně rychlé získání dat z bodového nebo plošného měření. Výhodou je i možnost provádět analýzu in situ (obr. 3), aniž by bylo nutné díla přesouvat do laboratoří.

Metody rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) jsou využívány pro stanovení prvkového složení. Na základě identifikovaných chemických prvků lze predikovat anorganický pigment přítomný ve vrstvách malby. XRF analýza, kromě režimu měření v zájmových bodech na ploše malby, umožňuje i plošné 2D skenování makro a mikro-XRF. Jejich výsledkem je informace o plošném rozložení chemických prvků v malbě, což například umožňuje odlišit originální malbu od přemalby nebo identifikovat na částech malby prvky, které mohou být zastoupeny v pigmentech neodpovídajících době vzniku díla. [29, 30] Pro strukturální analýzu pigmentů, barviv a pojiv jsou užívány komplementární metody Ramanova a infračervená spektroskopie s reflexní technikou měření. [28, 31] Analýzou získáme spektrum charakterizující strukturu zkoumané látky či látek, které jsou identifikovány na základě porovnání s knihovnou spekter standardů (obr. 4).

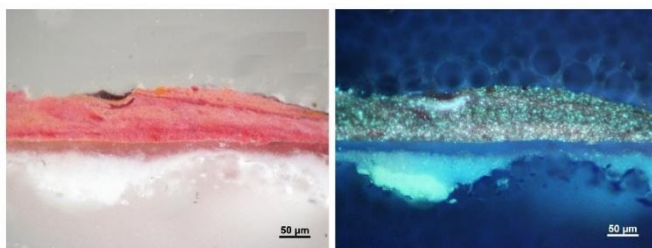


Obr. 4: Na falzu (pastel na papíře) podle Josefa Čapka datovaného do roku 1933 byla identifikována ftalocyaninová modř. Ta se vyrábí od roku 1935. Fotografie © 2023 Národní galerie v Praze.

K prvotní dokumentaci lze užít i optické metody, kdy pomocí mikroskopů lze studovat povrch výtvarného díla ve viditelném, ultrafialovém a infračerveném světle. Lze tak vyhodnotit barevnost ploch, charakter použitých materiálů a také velikost, strukturu a další morfologické znaky částic pigmentů a barviv. Zároveň lze posoudit, zda je použit jen jeden pigment, či jde o směs. Optické metody mohou být i významným pomocníkem při posuzování a výběru vhodných míst k měření, ale

také při interpretaci výsledků neinvazivních instrumentálních analýz. Neinvazivní metody nelze sice srovnatelně přirovnat k analýze na mikro vzorcích, kde můžeme získat i hlubší znalosti o vrstevnatosti systému malby, ale při posuzování děl zejména na papíře, jde pak o jediný možný způsob materiálové analýzy bez zásahu do díla.

Následně pokud to stav a technika díla umožňuje se přistupuje k cílenému odběru mikro vzorků k materiálové identifikaci a k posouzení technologické výstavby jednotlivých vrstev. U podložky lze identifikovat druh použitého materiálu – dřeva, plátna či jiných materiálů. Při studiu stratigrafie vrstevnatého systému malby je snaha odebrat mikro vzorek tak, aby nesl kompletní informaci o celém souvrství (podklad, podmalba, malba, povrchové laky, přemalby, retuše). Ze vzorku je připraven příčný řez. Vzorek z malby je obvykle mnohvrstevný systém a každá z vrstev jako jednotlivá entita může sama o sobě představovat bohatý heterogenní podsystém, skládající se z více druhu pigmentů, barviv a pojiv. Multikomponentní rozmanitost v každé jednotlivé vrstvě malby následně ovlivňuje výběr a postup analýzy. K základním úkonům při analýze mikro vzorků patří dokumentace v polarizačním světelném mikroskopu (obr. 5). Následně je na příčném řezu obvykle provedena jak prvková, tak strukturní analýza materiálů.

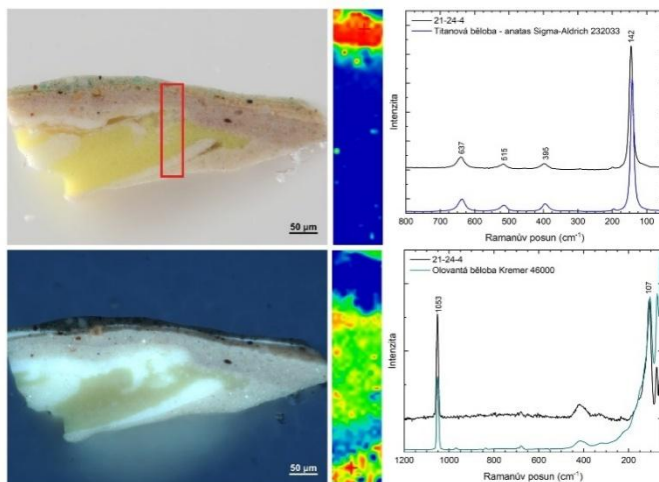


Obr. 5: Na falzu obrazu Václava Špály je na příčném řezu ve VIS a UV světle viditelná vrstva na bázi polyvinylacetátu mezi podkladem a malbou. Fotografie © 2023 Národní galerie v Praze.

Prvková identifikace v jednotlivých vrstvách na příčném řezu se provádí pomocí skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním případně vlnově disperzním detektorem. Detailní analýza může být provedena bodově na konkrétních zájmových částicích nebo může proběhnout mapování, tzn. rozložení jednotlivých prvků v ploše vzorku.

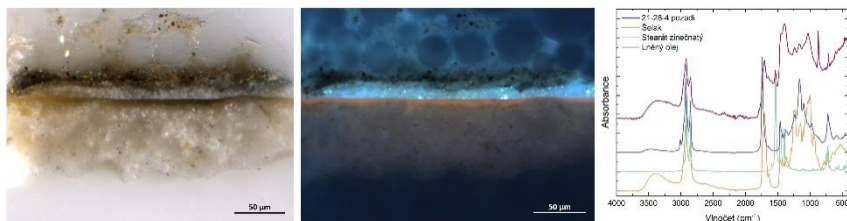
Pro strukturní analýzu pigmentů na příčném řezu se používá Ramanova mikrospektroskopie, která díky kombinaci Ramanova spektrometru s optickým mikroskopem dosahuje vysokého prostorového rozlišení. Lze identifikovat nejen struktury pigmentů, barviv, ale i pojivových složek. Analýza je prováděna bodově, v linii nebo formou mapování v ploše (obr. 6), kde lze sledovat rozložení materiálů v jednotlivých vrstvách stratigrafie. Ramanova spektroskopie dále umožňuje

specifikovat strukturu látek identického chemického složení, dokáže rozlišit například strukturu titanové běloby (TiO_2), anatas a rutil. [32, 33] V jednom spektru lze naměřit i heterogenní směsi, tzn. strukturu několika přítomných látek. Získaná spektra jsou následně identifikována na základě porovnání s knihovnou spekter. Tuto knihovnu si obvykle vytvářejí sama specializovaná pracoviště. Chemicko-technologická laboratoř Národní galerie v Praze disponuje jednou z nejrozsáhlejších knihoven spekter výtvarných materiálů (anorganických a organických pigmentů, barviv, pojiv).



Obr. 6: Příčný řez vzorku ve VIS a UV světle s vyznačením mapy z falza obrazu podle Jakuba Schikanadera, Večer v Týnské uličce, Národní galerie v Praze, inv. č. O 15572. Rozložení bílých pigmentů ve vrstvách malby. Fotografie © 2023 Národní galerie v Praze.

Komplementární metodou k Ramanově spektroskopii je infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Tato vysoce citlivá metoda je díky četným měřicím módům flexibilní a nachází široké uplatnění v kvalitativní i semikvantitativní analýze. V rámci studia složek barevné vrstvy se uplatňuje při analýze pigmentů a organických složek malby (obr. 7), jako jsou barviva a především pojiva (například proteiny, vosky, oleje, gummy, pryskyřice). Rovněž lze studovat degradační změny a identifikovat degradační produkty (například stearáty, oxaláty a karboxyláty). [34–35]



Obr. 7: Příčný řez vzorku z falza podle obrazu Franse Halse, Smějící se dívka, Národní galerie v Praze, inv. č. 10148. Na křídovém podkladu je v UV světle viditelná šelaková vrstva s výraznou oranžovo-růžovou fluorescencí. Šelak, olejové pojivo a stearát zinečnatý byly potvrzeny FTIR analýzou. Fotografie © 2023 Národní galerie v Praze.

Mezi další významné metody při průzkumu vzorků výtvarných materiálů patří rentgenová difrakční analýza nebo separační metody jako je plynová a kapalinová chromatografie. Nelze ani opomenout datační metody jako je radiouhlíková metoda datování a dendrochronologie. [36–39]

3. Historie užití výtvarných materiálů

Nezbytnou složkou celého procesu je získání obširných vědomostí. Ty by měly zahrnovat znalost historických výtvarných postupů a s tím související informace o užití výtvarných materiálů, které mohou být spjaty nejen s dobovou praxí, přímo autorsky nebo dílensky, ale i s určitým regionem (Tab. 1). [40, 41]

Tab. 1: Příklad užití žlutých pigmentů v malbě českých umělců v 1. polovině 20. století.

Autor / žluť	Josef Čapek	Emil Filla	Václav Špála	Jan Zrzavý
Chromová žluť	X	X		
Zinková žluť	X	X	X	
Stronciová žluť		X		
Hansa žluť	X	X		
Okry	X	X	X	X
Kadmiová žluť	X	X	X	X
Kobaltová žluť				X

Do začátku 19. století je možné se opírat o historické receptáře a empirickou znalost výtvarných technik. U některých pigmentů je dáno rozmezí jejich použití. V historickém vývoji užití pigmentů ve výtvarných dílech je část materiálů, s nimiž se můžeme setkat napříč staletími. Některé byly postupně nahrazeny novými

materiály. Například nejdůležitější a nejvíce užívaný pigment v období středověku a renesance – azurit, byl postupně od poloviny 16. století nahrazován smaltem a indigem. Hlavním evropským zdrojem azuritu byla ložiska v Uhrách (Maďarsko, Slovensko). Jeho dovoz byl omezen v polovině 16. století, kdy došlo k turecké invazi do těchto zemí a import azuritu do střední a západní Evropy byl přerušen. Dalšími evropskými lokalitami, kde se těžil azurit, byl Banát v Rumunsku, Chessy u Lyonu ve Francii, Sardínie, Sársko (hranice Německa a Francie) a Cornwall ve Velké Británii. [42, 43] Od počátku 18. století se do popředí dostává pak pruská modř. V průběhu 19. století a dále zejména ve 20. století jsou již doložitelné patenty, výrobní postupy a doklady o uvedení výtvarných materiálů, zejména syntetických pigmentů a barviv. Díky těmto zdrojům se lze dobře orientovat v jejich používání ve výtvarné praxi. Nutno je však zohlednit několik aspektů. Nutno je vzít v úvahu nejen dobu objevení pigmentu a jeho užití ve výtvarných materiálech, například v tubách, ale zohlednit i dostupnost v dané lokalitě (regionu) nebo pro daného autora. Například užití titanové běloby se strukturou anatasu se v malbě českých autorů vyskytuje nejdříve v roce 1928 [32]. Byť tato byla vyráběna v Norsku firmou Titan Company A/S od roku 1916 a v Československu od roku 1923. Ve výtvarných materiálech (tubách) ji nabízí až od roku 1925 francouzská firma Sociétés Bourgeois, Winsor & Newton po roce 1928 a H. Schmincke & Company od počátku 30. let 19. století. [15, 44] Z těchto příkladů je zřejmé, že vytváření databází, přesných identifikačních markantů, výtvarných materiálů pro dané období, či přímo pro dané autory a dlouhodobá sledovatelnost těchto znaků jsou nezbytnou podmínkou pro kvalitní komparační analýzu při verifikaci výtvarného díla.

4. Závěr

Po výčtu exaktních a metodologicky založených optických a chemicko-fyzikálních metod a detailní znalosti užití výtvarných materiálů je vhodné obrátit pozornost ještě ke schopnosti na pomezí manažerského přístupu, který je třeba prokázat při vedení jednotlivých kroků analýzy. Při něm je nezbytné zvážit hned od počátku posouzení různých možností provedení – neinvazivní vs. invazivní analýza, možnost odběru a velikost vzorku, meze detekce dané instrumentace apod. Nepostradatelné jsou rovněž znalosti o výtvarném díle, o autorovi, době vzniku, atribuci, historii díla s ohledem na archivní rešerše, dobovou praxi a konzervačně-restaurátorská zjištění. Všechna tato hlediska a schopnosti musí chemik při interpretaci materiálového průzkumu a posuzování autentičnosti vzájemně propojit a zkombinovat. Zásadní vlastností vědecké materiálové analýzy je i opětovná ověřitelnost a reprodukovatelnost. Pouze koordinovanější a provázanější spojení jednotlivých aspektů materiálového průzkumu a následný mezioborový přístup má efektivní potenciál být arbitrem při odhalení padělků.

Poděkování

Děkuji Václavě Antuškové, Karolíně Hrickové, Kateřině Hrickové, Ireně Nýlvtové, Dagmar Konvalinkové a Haně Bilavčkové za odbornou spolupráci. Příspěvek je prezentován za podpory Programu Strategická podpora rozvoje bezpečnostního výzkumu ČR 2019–2025 (IMPAKT 1) Ministerstva vnitra ČR, grantový projekt: Rozvoj strategického klastru pro efektivní instrumentální technologické postupy při odhalování padělků výtvarných děl moderního umění ve forenzní oblasti, identifikační kód VJ01010004.

5. Literatura

1. Vasari, G. 1568. Životy nejvýznačnějších malířů, sochařů a architektů (I), Praha: Odeon, 1976. ISBN 01-501-76-09/4. Překlad Pavel Preiss.
2. Hečková, P. 2016. „Copiare, contraffare, imitare“: Kopírování antických soch v renesanci, Restaurování a ochrana uměleckých děl 2016 – Originál, kopie, faksimile. In *Arte-fact*, 2016, 26–39.
3. Charney, N. 2015. Umění falzifikace: myšlení, motivy a metody padělatelských mistrů. Zlín, 2015. ISBN 978-80-7473-305-5.
4. Seifertová, H., Ševčík, A. K. 1998...et in Hollandia ego... Holandské malířství 17. a raného 18. století ze sbírek Národní galerie v Praze. Praha: Národní galerie v Praze, 1998. ISBN 80-7035-167-5.
5. Kotková, O. (ed.). 2021. Falza? Falza!. Praha: Národní galerie v Praze, 2021. ISBN 978-80-7035-782-8.
6. Hricková, Kar., Antušková, V., Hricková, Kat., Šefců, R. 2022. Imitace nebo originál? Holandská malba ve světle chemické analýzy. In *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, XII (2), 73–80.
7. Slavík, J., Opelík, J. 1996. Josef Čapek. Torst. Praha. 1996. ISBN 80-85639-92-0.
8. Srp, K., Orlíková, J. 2003. Jan Zrzavý. Academia. Praha. 2003. ISBN 80-200-1160-9
9. Lahoda, V. 2007. Emil Filla. Academia. Praha. 2007. ISBN 978-80-200-1538-9.
10. Pravdová, A., Hubátová Vacková, L. 2018. První republika 1918–1939. Národní galerie Praha. Praha. 2018. ISBN 978-80-7035-698-2.
11. Pravdová, A. 2023. Toyen - Snící rebelka. Národní galerie Praha. Praha. 2023. ISBN 978-80-7035-773-6.
12. Vachtová, L. 1968. František Kupka. Odeon. Praha. 1968. ISBN 10.
13. Siblík, J. 2000. Malířské dílo: Otakar Kubín-Coubine, Praha. 2000. ISBN 80-238-5846-7.
14. Goodman, N. 2007. Jazyky umění: Nástin teorie symbolů. Academia. Praha. 2007. ISBN 978-80-200-1519-8.
15. Craddock, P. 2009. Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries. Oxford. 2009. ISBN 978-036-7606-275.
16. Šefců, R. 2021. Materiálový průzkum a postupy při odhalování falz obrazů a soch. In Kotková, O. (ed.). Falza? Falza!. Národní galerie v Praze. Praha. 2021, s. 33–45.
17. Coremans, P. 1949. VanMeegeren's Faked Vermeers and De Hooghs: A Scientific Examination, London, Amsterdam, 1949. ASIN B0007J0TPU.
18. Arnau, F. 1973. Umění padělatelů, padělatelů umění. Praha. 1973. ISBN 11-015-73.
19. Charney, N. 2015. Falzifikace Umění. Zlín. 2015. ISBN 978–80-7473-305-5.
20. Šefců, R., Hricková, K., Kmoníčková, M., Antušková, V. 2017. Specializovaná databáze pigmentů a barviv [online]. Praha. Národní galerie v Praze. 2017. ISBN 978-80-7035-651-7.
21. Kloužková, A., Kolářová, M., Šefců, R., Kohoutková, M., Randáková, S., Dvořáková, P., Hricková, K., Antušková, V. 2019. Databáze materiálů užívaných v glazurách. Praha. 2019. ISBN 978-80-7592-082-9

22. Hricková, Kat., Šefců, R., Antušková, V., Hricková, Kar. 2022. Význam databází výtvarných materiálů při průzkumu uměleckých děl. In Fórum pro konzervátory-restaurátory, XII (2), 20–28.
23. Hradilová, J., Hradil, D. 2015. Neinvazivní průzkum malířských výtvarných děl radiografickými a rentgen-fluorescenčními metodami. Praha. 2015. ISBN 978-80-87108-60-4.
24. Mazzeo, R. (ed.). 2016. Analytical Chemistry for Cultural Heritage. Cham. 2016. ISBN 978-3-319-52804-5.
25. Šefců, R. (ed.) 2020. Analýza výtvarných materiálů. Vybrané instrumentální metody. Praha. 2020. ISBN 978-80-7035-792-7.
26. Trojek, T., Šefců, R. 2020. Mobilní rentgenová fluorescenční analýza při průzkumu barvené vrstvy. In Šefců, R. (ed.) 2020, s. 46–69.
27. Šefců, R., Antušková, V. 2021. Neinvazivní strukturální analýza výtvarných materiálů na dílech Josefa Čapka, Emila Filly, Václava Špály a Jana Zrzavého z 1. poloviny 20. století. In Fórum pro konzervátory-restaurátory, XI (2), 54–67.
28. Antušková, V. 2020. Infračervená spektroskopie. In Šefců, R. (ed.) 2020, 124–153.
29. Dik, J., Janssens, K., Van Der Snickt, K., van der Loeff, L., Rickers, K., Cotte, M. 2008. Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping. In Analytical Chemistry 80 (16), 6436–6442.
30. Klimentová, Z., Šefců, R., Trojek, T. 2020. The Story of the Lost Ragini: Researching an Indian Painting. In Bulletin of the National Gallery in Prague, 30, 59–75.
31. Šefců, R. 2020. Ramanova spektroskopie a výtvarné materiály. In Šefců, R. (ed.) 2020, 88–124.
32. Šefců, R., Antušková, V. 2022. Originals vs. Forgeries: The significance of white pigments in artwork evaluation. In International Journal of Conservation Science, 13, 1473–1484.
33. Antušková, V., Šefců, R., Šulcová, P., Dohnalová, Ž., Luxová, J., Bajeux Kmoníčková, M., Turková, I., Kotrlý, M. 2023. Spectroscopic characterisation of Naples yellow variations in paintings from the turn of the 20th century. In Journal of Raman Spectroscopy, 54, 171–181.
34. Hermans, J., Helwig, K. 2020. The Identification of Multiple Crystalline Zinc Soap Structures Using Infrared Spectroscopy. In Applied Spectroscopy, 74 (12), 1505–1514.
35. Henderson E.J., Helwig K., Read S., Rosendahl, S. M. 2019. Infrared Chemical Mapping of Degradation Products in Cross Sections from Paintings and Painted Objects. In Heritage Science, 7(71), 1–15.
36. Klein, P. 2007. Dendrochronological analyses and wood identification on German panels of the National Gallery in Prague. In Kotková, O. (ed.) German and Austrian painting of the 14th–16th centuries. Praha. 2007, 176–185.
37. Světlík, I., Dreslerová, D., Tomášková, L. 2009. Postupy zpracování vzorků a radioanalytické datování. In Radioanalytické metody IAA 09.
38. Pitthard, V. 2020. Využití plynové chromatografie při rozborech organických látek. In Šefců, R. (ed.) 2020, 154–167.
39. Hradil, D., Bezdička, P., Hradilová, J., Vašutová, V. 2016. Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques. In Microchemical Journal, 125, 10–20.
40. Šefců, R., Antušková, V., Hricková, K., Pitthard, V., Turková, I., Kotrlý, M. 2021. Výpověď materiálů v procesu odhalování padělků. I In Kotková, O. (ed.) 2021, 48–63.
41. Colombini, M.P., Degano, I., Nevin, A. (eds) 2022. Analytical Chemistry for the Study of Paintings and the Detection of Forgeries. Cham. 2022. ISBN 978-3-030-86864-2.
42. Gettens, R., West Fitzhugh, E. 1993. Azurite and Blue Verditer. In Ashok Roy (ed.) Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics. London, 1993. ISBN 978-0894682605.
43. Delamare, F. 2013. Blue Pigments 5000 years of Art and Industry. London. 2013. ISBN 9781904982371.
44. Laver, M. 1997. Titanium Dioxide Whites. In Fitzhugh E.W. (ed.) Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Washington. 1997, 295–356. ISBN 978-

0894682568.

Pokročilé technologie přenosných FTIR a Ramanových spektrometrů a příklady jejich využití v restaurátorství

Advanced technologies of portable FTIR and Raman spectrometers and examples of their use in restoration

Matěj Novotný, David Matoušek

Optik Instruments s.r.o.

Abstrakt: *Díky moderním technologiím už analýza uměleckých děl a historických artefaktů není spojena pouze se stolními laboratorními přístroji.*

Vše začíná v Německém Ettlingenu, kde skupina vývojových inženýrů společnosti Bruker Optics využívá bohaté zkušenosti z univerzitního výzkumu a přenáší je do přenosných a uživatelsky jednoduchých laboratorních přístrojů uplatnitelných v umění, restaurování a všech ostatních oblastech spojených s analytickou chemií, kde je nezbytná nedestruktivní analýza in-situ.

Těmito přístroji jsou FTIR a Ramanovy spektrometry, které přinášejí do světa umění další možnosti jak získat chemické informace.

Klíčové slová: *chemická analýza, FTIR spektrometrie, Ramanova spektrometrie, restaurování, umění*

Abstract: *Thanks to modern technologies, the analysis of art and historical artifacts is no longer associated only with bench-top laboratory equipment.*

It all starts in Ettlingen, Germany, where a group of Bruker Optics development engineers takes the rich experience of university research and transfers it to the portable and easy-to-use laboratory instruments applicable in art, restoration, and all other areas connected to analytical chemistry where non-destructive analysis of in-situ is needed.

These instruments are FTIR and Raman spectrometry, which bring additional possibilities to obtain chemical information to the world of art.

Keywords: *chemical analysis, FTIR spectrometry, Raman spectrometry, restoration, art*

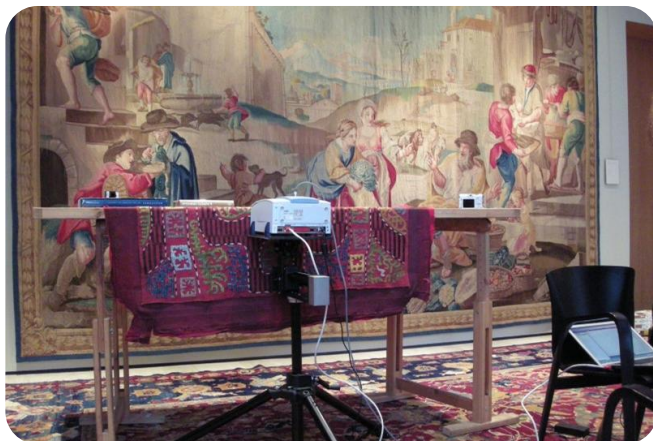
1. Úvod

Pro všechny zájemce o přenosné i laboratorní přístroje jsme za firmu Optik Instruments připravili krátký přehled portfolia Německého výrobce Bruker a možnosti jejich využití v oblasti umění a restaurátorství.

Prezentované FTIR a Ramanovy spektrometry, vhodné pro restaurátorské aplikace, se řadí mezi špičkové přístroje, vykazující vysokou přesnost měření, opakovatelnost vlnové délky nejvyšší poměr signál ku šumu v kategorii malých spektrometrů a také jedinečný post procesing měřených spekter.

Mezi umělci a restaurátory je nejrozšířenějším přístrojem FTIR spektrometr ALPHA II. Je možné ho vybavit jak baterií, stativem i integrovaným PC, což spolu s unikátní stavbou interferometru a kovovým tělem umožňuje využití tohoto malého laboratorního přístroje jako mobilního FTIR spektrometru.

Jeho poměr signálu-ku-šumu (>55 000:1) přesahuje hodnoty mnohých konkurenčních stolních přístrojů což z něj dělá skutečný unikát ze světa FTIR.



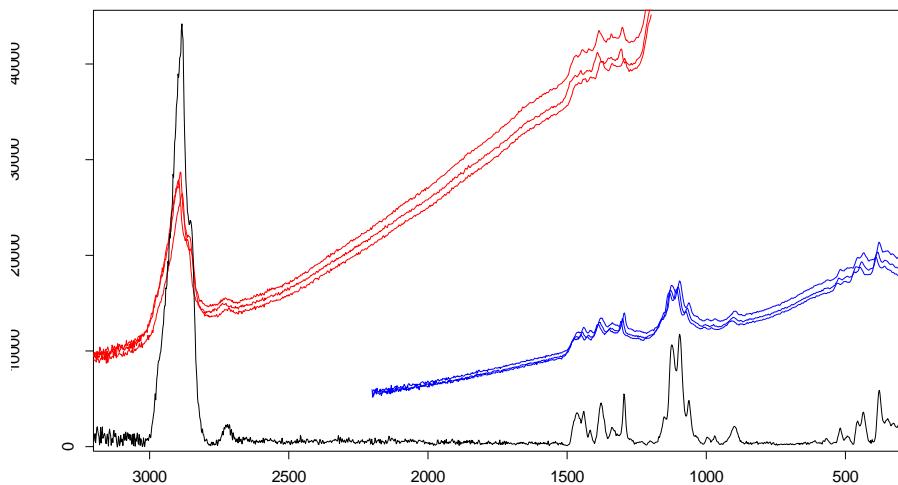
Obrázek 1: Kooperace s MATAM Cultural Association (Milan), G. Poldi, University of Bergamo and S. Bruni, University of Milan

Mezi další unikáty ze sbírky našich přístrojů patří také ruční Ramanův spektrometr BRAVO.

Přístroj se pyšní dvěma technologickými vychytávkami. Tou první je patentovaná technologie SSE™ – Sequntionally Shifted Excitation (sekvenčně posunutá excitace), díky které je možné fluorescenci odfiltrout ze spektra na základě nepatrné změny excitační energie laserů při měření.

Druhou technologií je využívání dvou laserů (červeného a infračerveného). To nám

umožňuje sledovat širší rozsah spektra s maximální citlivostí. Díky kombinaci těchto dvou technologií je mnohdy možné s tímto ručním přístrojem dosáhnout kvalitnějších spekter, než v případě stolních spektrometrů.



Obrazok 2: Ukázka jednotlivých měření Ručním Ramanovým spektrometrem BRAVO za využití DualLaseru a SSE a jejich výsledné spojení do jednoho spektra.

2. Závěr

Firma Bruker Optics zastupovaná na Slovensku a v ČR společností Optik Instruments s.r.o. se může pyšnit inovativními přístroji předurčenými pro nedestruktivní in-situ analýzy a dlouholetými zkušenostmi v oblasti aplikační podpory pro umělce, restaurátory a všechny ostatní oblast spojené s analytickou chemií. Velice rádi pomůžeme najít nejvhodnější přístroj či konfiguraci pro danou aplikaci. Samozřejmostí je možnost zapůjčení přístroje nebo ukázka měření zákaznických vzorků.

I pro náročnější klienty máme řešení v podobě FTIR mikroskopu LUMOS II nebo v podobě Ramanova mikroskopu SENTERA II.

V případě jakýkoliv otázek se na nás můžete obrátit přes webové stránky:

<https://www.optikinstruments.cz/>

Možnosti využitia spektroskopických metód na identifikáciu historických a archeologických šperkov

Possibilities of using spectroscopic methods for the identification of historical and archaeological jewellery

Ján Štubňa¹, Ludmila Illášová¹, Ján Tirpák¹, Vladimír Krupa², Marián Klčo²,
Vladimír Varsik³, Zuzana Borzová⁴, Pavel Hladký⁵, Radek Hanus⁶

¹Gemologické laboratórium, Katedra geografie, geoinformatiky a regionálneho rozvoja, Fakulta prírodných vied a informatiky, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Nábřežie mládeže 91, 94901 Nitra, Slovensko, email:

janstubna@gmail.com

²Balneologické múzeum Piešťany, Beethovenova č.5, 921 01 Piešťany, Slovensko

³Katedra klasickej archeológie, Filozofická fakulta, Trnavská univerzita v Trnave, Hornopotočná 23, 918 43 Trnava, Slovensko

⁴Katedra archeológie, Filozofická fakulta. Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Hodžova 1, 949 01 Nitra, Slovensko

⁵Gemologické laboratórium, 511 01 Turnov, Česká Republika

⁶Gemologické laboratórium E-gems.cz, 110 00 Praha, Česká Republika

Abstrakt: Drahé kamene v minulosti slúžili ako ozdoby a symboly spoločenského postavenia a mali aj duchovný a náboženský význam. Gemológovia sú odborníci na identifikáciu a charakterizáciu drahokamových materiálov. V súčasnosti sú gemologické kompetencie dôležité v rámci multidisciplinárnych prístupov k archeologickým štúdiám a kultúrnemu dedičstvu. Analytické protokoly pre určovanie geografického pôvodu drahých kameňov sú tiež významným vývojom v oblasti gemológie. Multidisciplinárny prístup zahŕňa kombinovanie poznatkov a techník z rôznych vedeckých oblastí na riešenie problémov. Tento prístup je kľúčový pri skúmaní kultúrneho dedičstva, ktoré predstavuje prekrývajúce sa vedecké aspekty. Mnoho úspešných príkladov multidisciplinárneho prístupu sa týka identifikácie pôvodu materiálov a určenia ich ekonomickej a spoločenskej významnosti. Vznikajú otázky o procese od ťažby materiálu po hotové výrobky a ich distribúciu. Štúdium pôvodu materiálov nemožno oddeliť od poznania miestnych a historických kontextov. Spektroskopické metódy sú neinvazívne a umožňujú získanie podrobných informácií o fyzikálnych vlastnostiach a zložení materiálov. Ramanova spektroskopia, infračervená ATR/FTIR a absorpčná alebo transmisná

spektroskopia sú najčastejšie využívané techniky. XRF je užitočná metóda na určenie zloženia kovov a minerálov. Predmetom analýz bol rímsky zlatý prsteň z Krakovian-Stráž, koráliky z neskorootomického veľmožského paláca v Cíferi-Páci, granáty využité pri reštaurovaní šperkov Ulriky von Levetzow, balkánsky kožený opasok s plátkami z karneolu a sklenených korálikov nájdených v hroboch v Lužiankach.

Kľúčové slová: gemológia, spektroskopia, drahý kameň, šperk, multidisciplinárny výskum

Abstract: Gemstones have served as ornaments and symbols of social status in the past, and also held spiritual and religious significance. Gemologists are experts in identifying and characterizing gemological materials. Currently, gemological expertise is important in multidisciplinary approaches to archaeological studies and cultural heritage. Analytical protocols for determining the geographic origin of gemstones are also a significant development in the field of gemology. The multidisciplinary approach involves combining knowledge and techniques from various scientific fields to solve problems. This approach is crucial in studying cultural heritage, which presents overlapping scientific aspects. Many successful examples of multidisciplinary approaches relate to identifying the origin of materials and determining their economic and social significance. Questions arise about the process from material extraction to finished products and their distribution. The study of material origin cannot be separated from knowledge of local and historical contexts. Spectroscopic methods are non-invasive and allow for detailed information about the physical properties and composition of materials. Raman spectroscopy, ATR/FTIR infrared, and absorption or transmission spectroscopy are the most commonly used techniques. XRF is a useful method for determining the composition of metals and minerals. The analyzed objects include a Roman gold ring from Krakovany-Stráž, beads from the late antique palace in Cífer-Pác, garnets used in the restoration of Ulrika von Levetzow's jewelry, a Balkan leather belt with carnelian and glass beads found in tombs in Lužianky.

Keywords: gemology, spectroscopy, gemstones, jewellery, multidisciplinary research

1. Úvod

Drahokamové materiály mali v minulosti viacero spoločenských funkcií. Buď slúžili ako ozdoba (napríklad prívesok, závesok, prsteň, brošňa, náušnice, spona), boli súčasťou rôznych umeleckých predmetov (napríklad kalich, meč...) a často boli aj znakom spoločenského postavenia. Nemôžeme zabudnúť ani na ich duchovný a náboženský symbol (Riccardi et al., 2019). Drahé kamene majú vlastnosti, ktoré fascinujú ľudstvo už tisícročia. Medzi ne môžeme zaradiť krásu, vzácnosť a trvácnosť. Tieto tri vlastnosti tiež zodpovedajú vlastnostiam, ktoré definujú materiál

ako drahý kameň aj v súčasnosti. Pojem drahý kameň je technický pojem, ktorý zahŕňa množstvo rôznych typov materiálov: anorganické (napr. diamant, korund, granát), organické (napr. jantár) a biogénne (napr. perly, koraly), pričom môžu byť priehľadné aj nepriehľadné (Musa, 2022). Veda zaoberajúca sa štúdiom drahých kameňov je gemológia. Gemológovia sú odborníci na identifikáciu drahokamových materiálov, vrátane identifikácie náhrad (imitácií). To znamená, že z tejto odbornosti je možné profitovať nielen pri identifikácii a charakterizácii drahokamových materiálov, ale aj pri rozpoznávaní prípadného falšovania. Niektorí autori uvádzajú, že práve gemológovia môžu tiež vysloviť názor na autenticitu predmetov v rámci zbierok múzeí. V prípade, že niektoré vzorky nemajú dostatočne podrobné dokumentácie alebo majú neúplný pôvod, gemológovia môžu napomôcť vyplneniu medzery v informáciách a zodpovedať pochybnosti o pravosti predmetov (Musa, 2022). Predovšetkým materiály gemologického charakteru používané v minulosti mohli byť obmedzené na niekoľko desiatok minerálov a hornín. Avšak, pri ich analýze je nutné zohľadniť aj syntetické materiály, ako aj veľkú skupinu upravených prírodných kameňov a kompozitných materiálov (Riccardi et al., 2019). Vzhľadom na to, že niektoré vzorky nemusia byť podrobne zdokumentované alebo majú neúplný pôvod, môže byť užitočné vyplniť medzeru v informáciách a pochybnosti o pravosti predmetov prostredníctvom gemologických kompetencií (Musa, 2022). V posledných dvoch desaťročiach v dôsledku obchodného dopytu viaceré gemologické inštitúty vytvorili analytické protokoly pre určovanie geografického pôvodu drahých kameňov, vrátane vytvárania zbierok s referenčnými kameňmi (McLure et al., 2019). V dôsledku toho môžu byť gemologické kompetencie zahrnuté do multidisciplinárnych prístupov k archeologickým štúdiám a kultúrnemu dedičstvu.

Koncept multidisciplinárneho prístupu rôznych vedeckých oblastí je možné charakterizovať ako zapojenie odborníkov z rôznych vedných disciplín na riešenie problému alebo použitie rôznych diagnostických techník na riešenie analytického problému. Tento prístup je nevyhnutný pri štúdiu ochrany kultúrneho dedičstva, ktoré často prezentuje prekrývajúce sa vedecké aspekty (Musa, 2022). Existuje veľké množstvo príkladov, kedy bol multidisciplinárny prístup úspešne aplikovaný, pričom sa kombinovali poznatky z rôznych vedných oblastí a analytické techniky (napr. Hanus et al., 2023; Ricciardi, 2021; Ricciardi et al., 2019; Caggiani, Colomban, 2019; Di Martino et al., 2019; Jehlička et al., 2016; Berger et al., 2008).

Najbežnejšou otázkou z pohľadu historika, múzejníka alebo archeológa súvisí s pôvodom materiálov a s tým, či bol materiál podrobený nejakým úpravám s ohľadom na prírodné prostredie. Identifikácia pôvodu materiálu pomáha určiť cesty a kontakty pre výmenu tovaru. Tieto poznatky spolu s historickými a/alebo archeologickými prvkami poskytujú informácie o ekonomických systémoch a dynamike spoločností v rôznych historických obdobiach. Ďalšie otázky, ktoré sa vynárajú, sú napríklad: Ako prebiehal postup od ťažby suroviny až po použitie v umeleckej dielni? Boli tí, ktorí ťažili drahé kamene, aj tí, ktorí na nich pracovali? Ak nie, kde boli dielne? Boli tieto dielne aj strediskami pre výmenu drahých kameňov? Väzba medzi predmetom, ktorý sa mal vyrobiť, objednávkou a samotným drahým

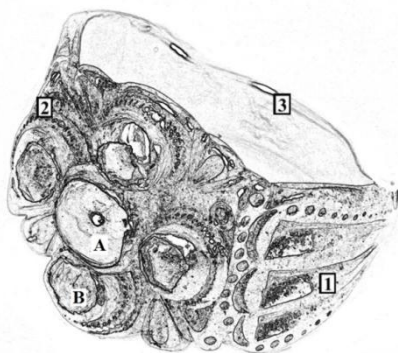
kameňom je veľmi úzka a mení sa s časom. Preto štúdium pôvodu nemožno oddeliť od poznania miestnych a historických kontextov a spoločnosti, v rámci ktorej sa používa predmet a materiál. Okrem toho sa často ukáže, že mnohé drahé kamene boli použité viackrát (Riccardi et al., 2019).

V súčasnosti sa v medzinárodnom kontexte čoraz častejšie používajú rôzne spektroskopické metódy, pretože sú to metodiky, ktoré nevyžadujú špeciálnu prípravu analyzovaného objektu a sú nedeštruktívne. Spektroskopia sa zaoberá štúdiom svetla, ktoré sa odráža, lomí alebo prechádza materiálom. Pri tejto metóde sa meria spektrum elektromagnetickej energie, ktorú emituje alebo absorbuje materiál, a z toho sa určujú jeho fyzikálne vlastnosti a zloženie. V gemológii sa spektroskopia najčastejšie používa na identifikáciu minerálov a drahých kameňov, ktoré majú charakteristické spektrálne vlastnosti. Každý minerál má jedinečné spektrum, ktoré sa skúma pomocou spektroskopu. Najčastejšie využívané spektroskopické metódy zahŕňajú Ramanovu spektroskopiu, infračervenú (Attenuated Total Reflection/Fourier Transform Infrared ATR/FTIR) a absorpčnú alebo transmisnú (UV-Vis-NIR) spektroskopiu. Zatiaľ čo prvý dve predstavujú veľmi užitočné techniky na identifikáciu materiálov na základe ich charakteristických vibračných módo, tretia je mimoriadne vhodná na získanie podrobných informácií o chromoforových prvkoch/skupinách a/alebo prechodných kovoch, aj keď v stopových množstvách (Musa, 2022). Jednou z najčastejších spektroskopických metód používaných v archeológii je röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF). XRF umožňuje presné určenie zloženia kovov a minerálov použitých na výrobu artefaktov. Táto metóda môže byť tiež použitá na určenie pôvodu a obchodných ciest pre drahé kovy ako zlato, striebro a meď.

2. Materiál a metodika

2.1. Materiál

Predmetom analýzy bol zlatý prsteň zo zbierkového fondu Balneologického múzea v Piešťanoch, pochádzajúci z pokladu doby rímskej z Krakovian-Stráži (obr. 1). Objímka prsteňa sa smerom k hornej časti postupne rozširuje, vnútorný priemer má 16,5 x 20,0 mm, celková váha prsteňa je 17,4 g. Samotný šperk bol vyrobený z viacerých dielov. Na odliate telo je v hornej časti pripevnených päť okrúhlych skriniek so zasadenými šperkovými kameňmi – uprostred je jeden tmavočervený korálik s prevrtom a okolo neho sú štyri priehľadné so zabrúsenými nepravidelnými plochami (Krupa et al., 2016).



Obr. 1: Ilustračná kresba prsteňa s vyznačením miest spektrálneho merania (1, 2 a 3) a s vyznačenými kameňmi (A – centrálny, B – obvodové).

Analýzovaných bol súbor 45 vzoriek (predovšetkým koráliky) z neskoroantického veľmožského dvorca v Cíferi-Páci, ktoré boli na základe makroskopického (vizuálneho) pozorovania rozdelené na dve skupiny: sklené a z prírodného materiálu (8 kusov) (obr. 2). Koráliky pochádzali z premiešanej sídliskovej vrstvy (Varsik et al., 2021).



Obr. 2: Analyzované koráliky z prírodných materiálov.

Kolekcia šperkov Ulriky von Levetzow pozostáva z viacradového náhrdelníka, párových náramkov, prsteňa, dvoch náušnic a spony na opasok uložených v originálnej etuži. Kolekciu tvorilo 469 kusov neobvykle veľkých českých granátov, ktoré boli väčšie ako 8 mm (Hanus, Hladký, 2019). Český granát je prírodný na chróm bohatý pyrop, ktorý pochádza z lokalít v Českom stredohorí alebo z Podkrkonošia. V rámci Českej republiky bola taktiež historicky produkčné aj oblasti v širšom okolí Kolína (Hanus et al., 2019). V rámci reštaurovania bolo potrebné vyrobiť 7 nových korálikov, ktoré boli predmetom záujmu (obr. 3) (Hanus, Hladký, 2019).



Obr. 3: Ukážka analyzovanej vzorky českého granátu použitého pri reštaurovaní.

V rámci záchranného archeologického výskumu v katastri obce Lužianky bolo odkrytých niekoľko hrobov. Všetky hroby ležali v rámci budúcej komunikácie. V hrobe 2 bola objavená kostra štvorročného dieťaťa ženského pohlavia. Hrob obsahoval okrem kovových predmetov aj 31 ks sklenených korálikov (obr. 4) (Borzová et al., 2023).



Obr. 4: Analyzované modré koráliky zo skla z Lužianok.

Kožený opasok s kovovým zdobením a s 32 kusmi achátovými plátni zo zbierkového fondu Balneologického múzea v Piešťanoch (obr. 5). Opasok je datovaný do obdobia 19. storočia resp. začiatok 20. storočia.



Obr. 5: Kožený opasok s plátkami karneolu.

2.2. XRF spektroskopia

Na zistenie chemického zloženia sme použili röntgenovú fluorescenčnú spektroskopiu, ktorá je určená pre nedeštruktívnu analýzu drahých kovov a zliatin z drahých kovov. Použitý bol ručný spektrometer DELTA CLASSIC+, ktorý je schopný stanoviť percentuálny obsah prvkov Au, Pd, Ag, Pt, Ir, Rh, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ga, Ge, As, Nb, Mo, Hf, W, Ta, Re, Pb, Sn, Bi a Sb. Spektrometer DELTA CLASSIC+ je energiovo-disperzný RTG fluorescenčný spektrometer so 4 watovou RTG lampou s prúdom až 200uA. Lúč spektrometra bol zúžený na oblasť 3 mm. Čas analýzy bol 60 sekúnd. Merali sme na každej vzorke štyri body. Vlastné meranie bolo realizované z povrchu skúmaného predmetu, pri ktorom sa spektrometrom zisťujú hodnoty koncentrácie (Wt % – hmotnostné percentá) jednotlivých prvkov.

2.3. Ramanova spektroskopia

Na identifikáciu nekovovej časti vzorky sme použili spektrometer GL Gem Raman PL532 so zeleným laserom o vlnovej dĺžke 532 nm a maximálnym výkonom 300 mW. Spektrometer využíva diódový laser Nd-YAG a detektor Toshiba TCD1304AP (CCD 3648 pixel, 8 μm x 200 μm). Spektrálny rozsah je 100 – 5440 cm^{-1} s rozlíšením 10 cm^{-1} . Veľkosť skúmaného bodu je 10 – 15 μm pri 10-násobnom zväčšení. Na vyhodnotenie spektrier sme použili softvér Spekwin32 verzia 1.716.1 (Menges, 2012). Ramanove spektrum je pre danú látku charakteristickou veličinou súvisiacou s vnútornou štruktúrou. Ramanov posuv má jednotku [cm^{-1}]. Je to energia, ktorá je potrebná na excitáciu molekúl do vyšších vibračných alebo rotačných stavov, alebo je to energia získaná pri deexcitácii molekúl z vyšších stavov. Získané spektrá sú nezameniteľným a diagnostickým znakom danej látky a sú jedinečné podobne ako odtlačok prsta.

2.4. UV-VIS-NiR spektroskopia

Spektrá vzorky sme analyzovali pomocou spektrometra GL Gem Spectrometer, ktorého pracovná oblasť je UV-VIS-NIR. Zdroj svetla GL Halogen 10W, detektorom Toshiba TCD1304DG (CCD 3648 pixel, 8 μm x 200 μm), spektrálny rozsah 300-1000 nm optimalizovaný pre spektrálny rozsah VIS-NIR (400 – 900 nm). Na vyhodnotenie spektier sme použili softvér Spekwin32 verzia 1.716.1 (Menges, 2012).

3. Výsledky a diskusia

3.1. Prsteň z Krakovian-Stráži

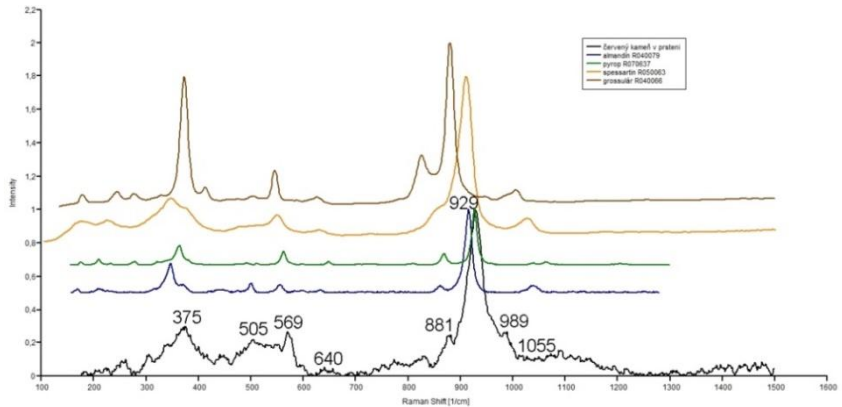
Chemickú analýzu kovovej časti prsteňa sme urobili na troch miestach. Vo všetkých bodoch boli zaznamenané tri prvky a to Au, Ag a Cu. Obsah zlata bol od 94,63 do 95,02 %, striebra od 2,43 do 2,63 % a medi od 2,55 do 2,74 % (tab. 1) (Krupa et al., 2016).

Tab. 1: Priemerné hmotnostné percentá (Wt %) jednotlivých prvkov skúmaného prsteňa.

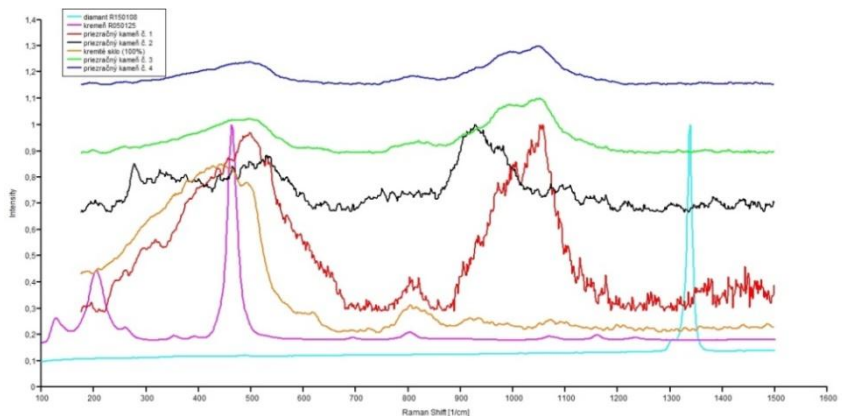
P.č. analýzy	Cu %	Ag %	Au %
1	2,74	2,63	94,63
2	2,67	2,48	94,86
3	2,55	2,43	95,02

U centrálného červeného kameňa sme identifikovali osem jednoznačných Ramanových posunov 375, 505, 569, 640, 881, 929, 989, 1055 cm^{-1} (obr. 6). Existuje šesť jednoznačných Ramanových posunov, ktoré sú spoločné pre všetky granáty (pyrop, almandín, grosulár, spessartin, andradit, uvarovit) a to v rozmedziach 980-1050, 870-920, 810-870, 600-650, 510-560, 340-375 cm^{-1} (Hofmeister, Chopelas, 1991), tieto sme zaznamenali aj v analyzovanom prsteni. Vrchol 929 cm^{-1} má vyššiu intenzitu ako vrchol na úrovni 375 cm^{-1} , čo je typické pre granáty, ktoré vo svojej chemickej štruktúre nemajú vápnik (pyrop, almandín, spessartin) (Henderson, 2009). Maximá sú na horných hraniciach rozmedzí, čo je typické pre almandín a pyrop (Bersani et al. 2009; Kolesov, Geiger, 1998). U štyroch čírych vzoriek po obvode sme identifikovali Ramanove spektrá, ktoré môžeme rozdeliť na štyri oblasti: 20-200, 200-600, 600-800 a 800-1200 cm^{-1} (obr. 7). Tieto oblasti zodpovedajú rôznym typom vibrácií vyplývajúce z rozdielov v organizácii štruktúry skla (Neuvillie et al., 2014). Rozmedzie 400 – 700 cm^{-1} je charakteristické pre kremité sklá, ako všeobecné rozhranie pre diagnostikovanie väzby Si-O-Si v štruktúre skla. (McMillan, 1984). V stredne frekvenčnej oblasti (700 – 850 cm^{-1}) na úrovni 800 cm^{-1} súvisí pravdepodobne s pohybom kyslíka v rovine

Si-O-Si (McMillan et al., 1994), čo poukazuje, že sa jedná kremitú hmotu. Hlavné vysokofrekvenčné oblasti pre sklá sú 1100-1050, 1000-950, 900 a 850 cm^{-1} , ktoré sú spájané priestorovou štruktúrou SiO , SiO_2 , SiO_3 a SiO_4 (McMillan, 1984). Intenzita týchto skupín sa zvyšuje s prítomnosťou alkalického kovu alebo kovu alkalických zemín obsahu v silikátových sklách a môžu byť pozorované v oblastiach 1000, 1100 a 1200 cm^{-1} (Denisov et al. 1984).



Obr. 6: Ramanove spektrum centrálneho granátu v prsteni (čierna) v porovnaní so spektrami pyropu, almandínu, spessartínu, grossuláru z databázy RRUFF.info.

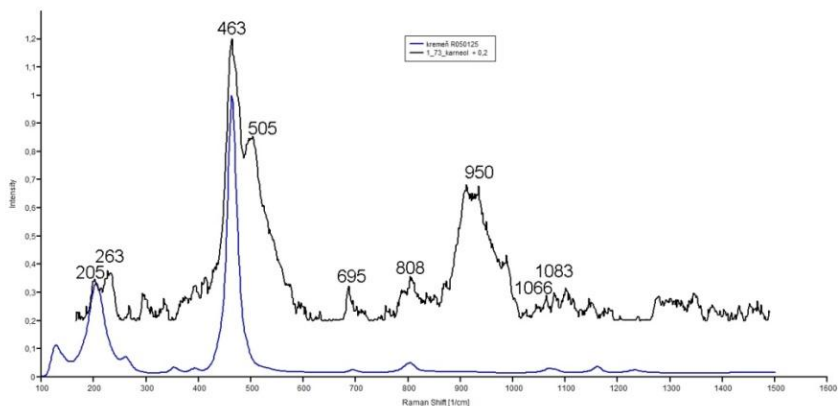


Obr. 7: Ramanove spektrum obvodových kameňov zo skla (červená, čierna, zelená, modrá) v porovnaní so spektrami diamantu (tyrkysová), kremeňa (fialová) z databázy RRUFF.info a kremitého skla bez prímiesí (hnedá).

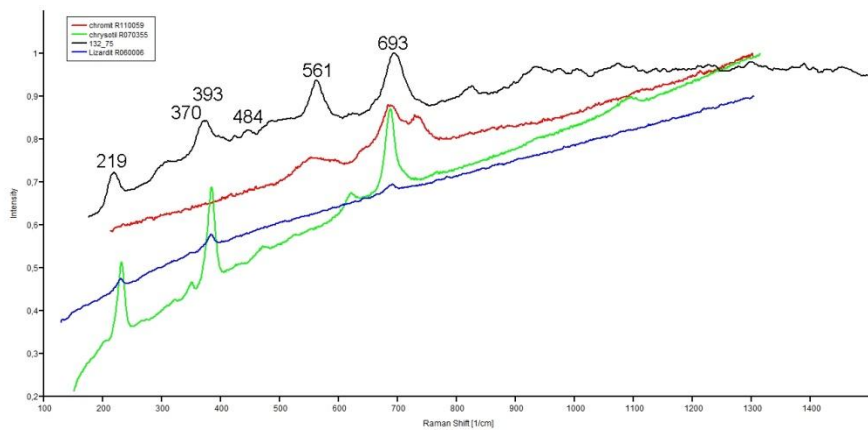
U čistého SiO_2 skla, sú prítomné len dva nevýrazné vrcholy, jeden je v blízkosti 1050 cm^{-1} a a druhý v blízkosti 1200 cm^{-1} , pričom tento je porovnaní s prvým širší (Neuville et al., 2014). Na základe zistení môžeme potvrdiť, že číre kamene v prstni sú sklá, ktoré majú zvýšený obsah alkálií ako môže, byť napríklad Na, K, Li, Ca, Mg, Ba.

3.2. Koráliky z lokality Cífer-Pác

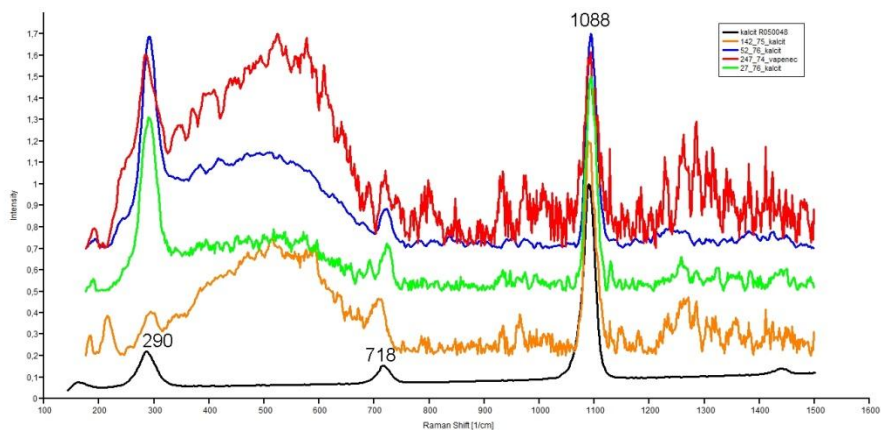
Ramanove spektrum hnedočerveného koráliku 1/73 sme identifikovali ako karneol (Varsik et al., 2021), ktorý je mikrokryštalickou odrodou kremeňa (obr. 8). Vo vzorke sme identifikovali dve spektrá, ktoré prislúchajú minerálu kremeň ($205, 263, 463, 695, 808, 1066$ a 1083 cm^{-1}) a moganit ($205, 505, 950 \text{ cm}^{-1}$). Prítomnosť kremeňa a moganitu v rôznom zastúpení je charakteristická pre mikrokryštalické odrody kremeňa, ako je napríklad chalcedón a jeho farbené variácie, teda aj karneol (Kingma, Hemley, 1994). Ramanove spektrum tmavozeleného koráliku 132/75 sme identifikovali ako nefrit (Varsik et al., 2021). Je to zmes troch minerálov chryzotilu ($219, 370, 484$ a 693 cm^{-1}), lyzarditu (393 a 693 cm^{-1}) a chromitu (561 a 693 cm^{-1}) (obr. 9). Ramanove spektrum štyroch vzoriek korálikov 52/76, 27/76, 142/75 a 247/74 charakterizujú tri maximá a to $290, 718$ a 1088 cm^{-1} , ktoré prislúchajú minerálu kalcitu (Sun et al. 2014). V troch prípadoch (52/76, 27/76, 142/75) (obr. 10) (Varsik et al., 2021). Materiál dvoch červených korálikov 19/78 je organického pôvodu a to červený morský koral (Varsik et al., 2021). Koral je tvorený v prevažnej miere kalcitom (285 a 720 cm^{-1}) a Ramanove posuny $1138, 1525, 2256, 2634, 3030$ a 3724 cm^{-1} prislúchajú organickým materiálom predovšetkým v podobe organického farbiva spôsobujúceho červenú farbu (Fürst et al. 2016) (obr. 11).



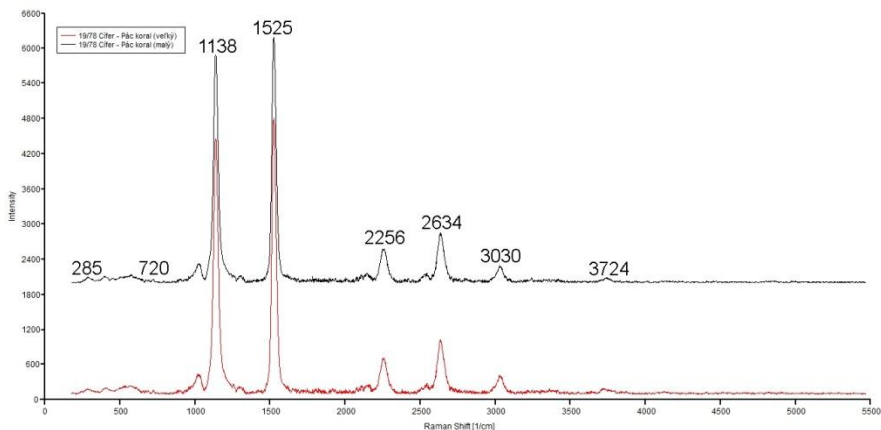
Obr. 8: Ramanove spektrum koráliku z karneolu v porovnaní s kremeňom z databázy RRUFF.info.



Obr. 9: Ramanove spektrum nefritového korálíku v porovnaní so spektrami minerálov z databázy RRUFF.info.



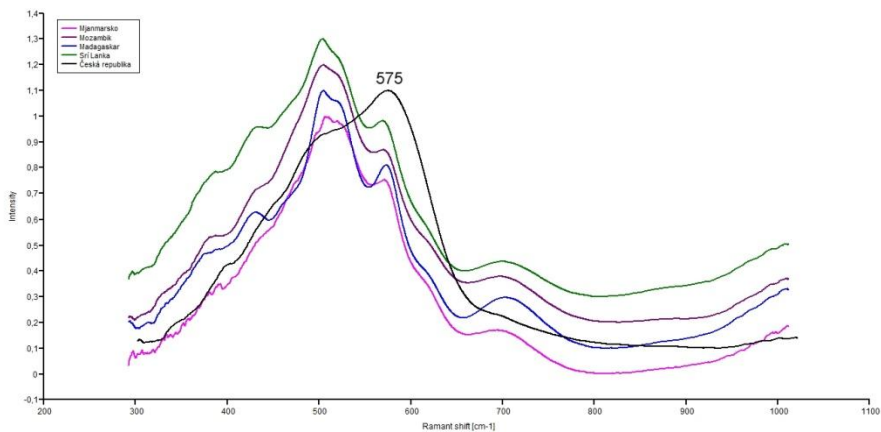
Obr. 10: Ramanove spektrá korálíkov s obsahom kalcitu v porovnaní s kalcitom z databázy RRUFF.info.



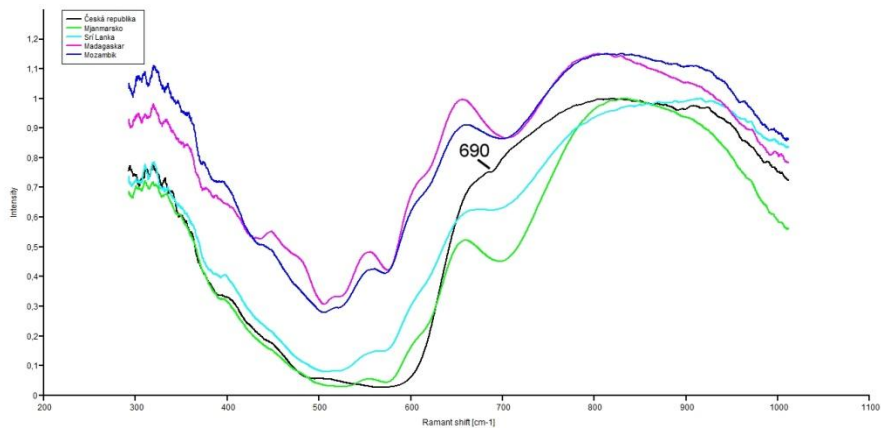
Obr. 11: Ramanove spektrá korálikov z koralu z obsahom kalcitu a karotenoidov.

3.3. Kolekcia šperkov Ulriky von Levetzow

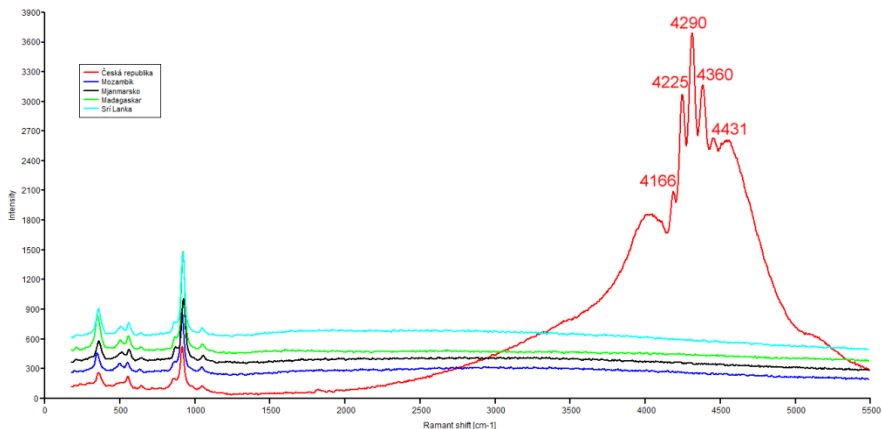
Pomocou absorpčnej spektroskopii, sme u analyzovaných vzoriek zaznamenali vrchol okolo 575 nm, ktorý je charakteristický pre granáty z Českej republiky a táto hodnota prislúcha Fe^{3+} (obr. 12) (Štubňa et al., 2021). Hodnota chrómu je v absorpčnej spektroskopii obtiažne pozorovateľná v tomto prípade je vhodnejšia transmisná spektroskopia, pri ktorej je už jednoznačné rozoznateľné maximum (690 nm) pre chróm, ktorý je charakteristický pre Český granát (obr. 13). Výsledné spektrá z Ramanovej spektroskopie je možné interpretovať z dvoch pohľadov (Štubňa et al., 2021). Podobnú červenú farbu okrem pyropov má aj almandín, niektoré spessartín a grossulár. Keďže existuje závislosť chemického zloženia a intenzity maxim v Ramanovom spektre. Je to možné aplikovať na granáty (grossulár, andradit, uvarovit), ktoré v pozícii X majú viac ako 50% Ca. V tomto prípade je vysoká intezita maxima okolo 350 cm^{-1} . Druhú skupinu tvoria granáty (pyrop, almandín, spessartín), ktoré majú menej ako 50% Ca, majú naopak vysokú intenzitu maxima okolo 850 cm^{-1} (Henderson, 2009). Obsah chrómu je pre České granáty kľúčový a toto je možné veľmi dobre sledovať ako fotoluminiscenčné spektru (obr. 14). Výskyt chrómu vo vzorkách charakterizuje Ramanové posuny, ktoré sú v posune medzi 4160 a 4420 cm^{-1} (Hyršl et al. 2019). Pritom posun pri 4166 cm^{-1} (683 nm), 4225 cm^{-1} (686 nm), 4290 cm^{-1} (689 nm) a 4360 cm^{-1} (693 nm) charakterizuje prítomnosť Cr^{3+} a posun 4431 cm^{-1} (696 nm) pravdepodobne súvisiaci s prítomnosťou vanádu resp. chrómu (Jasinevicius, 2009). Tieto Ramanove posuny sú detekovateľné vo všetkých známych pyropových ložísk v Českej republike (Štubň et al., 2021; Hyršl et al. 2019).



Obr. 12: Absorpční spektrum českého granátu (pyropu) v porovnání s granáty z lokalit Mjanmarsko, Mozambik, Madagaskar a Srí Lanka.



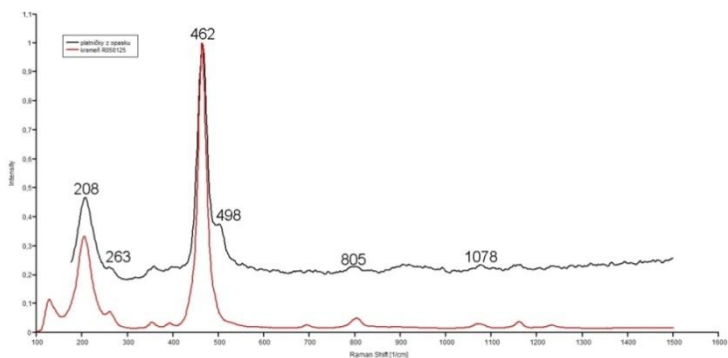
Obr. 13: Transmisní spektrum českého granátu (pyropu) v porovnání s granáty z lokalit Mjanmarsko, Mozambik, Madagaskar a Srí Lanka.



Obr. 14: Ramanove a luminisecne spektrum ceskeho granatu (pyropu) v porovnaní s granátmi z lokalít Mjanmarsko, Mozambik, Madagaskar a Srí Lanka.

3.4. Opasok z Balkánu

Získané Ramanove spektrum vzorky plátku sme identifikovali ako spektrum karneolu resp. achátu. Vo vzorke sme identifikovali dve spektrá, ktoré prislúchajú minerálu kremeň (208, 263, 462, 805 a 1078 cm^{-1}) a moganit (208 a 498 cm^{-1}) (obr. 15) (Varsik et al., 2021). Prítomnosť kremeňa a moganitu v rôznom zastúpení je charakteristická pre mikrokryštalické odrody kremeňa ako je napríklad achát, karneol, chalcedón (Kingma, Hemley 1994).



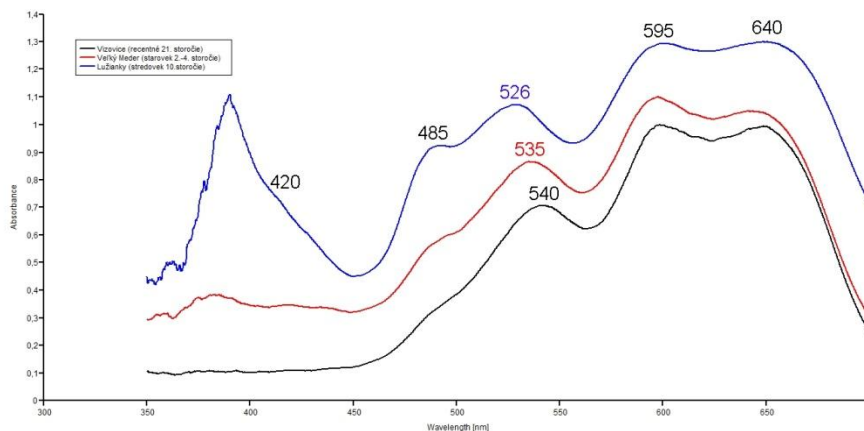
Obr. 15: Ramanove spektrum karneolovej platničky z opasku s porovnaním spektrom z kremeňa z databázy RRUFF.info.

3.5. Sklenené koráliky z Lužianok

Výsledná farba skla nezávisí len od prvku kovu a jeho koncentrácie, ale aj od jeho oxidačného stupňa a podmienok tavenia a chladnutia skla (Fermo et al. 2016). Kobalt je známy tým, že už veľmi nízka koncentrácia má za dôsledok, že sa prejavuje výsledným modrým sfarbením skla (Fermo et al. 2016). Kobalt sa často vyskytuje ako sprievodný prvok v mineráloch bohatých na železo a nikel (Fermo et al. 2016).

Spektrum skúmaných korálikov majú vrcholy v oblasti 420 a 485 nm, ktoré sú typické pre Fe^{3+} . Vrcholy v oblasti 520-540, 595, 640-650 nm sú charakteristické pre Co^{2+} . Modré koráliky z Lužianok majú prvý vrchol o vlnovej dĺžke 535 nm, pre takúto sklá je charakteristické, že sú bohaté na Na a pochádzajú z rímskej doby a novoveku. Na druhej strane modré koráliky, ktoré majú prvý vrchol okolo hodnoty 526 nm sú bohaté na potaš (K) a objavujú sa v období stredoveku a neskorého stredoveku) (obr. 16) (Borzová et al., 2023, Štubňa, Illášová, 2021).

Obsah Co pod 50 ppm je veľmi dobre detekovateľný spektroskopicky. Pomer Fe a Co spôsobuje rôzne odtiene modrej (Meulebroeck et al., 2010).



Obr. 16: Absorpčné spektrum modrých skiel z rôznych časových období.

Tab. 2: Hmotnostné percentá (Wt %) železa, kobaltu a medi v modrých korálikov.

Vzorka p.č.	Fe (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)
2	2,71	0,16	0,52
4	1,97	0,10	0,31
6	8,81	ND	0,45
7	1,16	ND	0,19
9	3,72	0,16	0,33
11	2,74	0,18	0,53
12	1,56	ND	0,28
13	2,43	ND	0,48
14	2,85	0,17	0,47

Vzorka p.č.	Fe (wt%)	Co (wt%)	Cu (wt%)
16	1,34	ND	0,25
17	1,64	ND	0,24
20	2,02	ND	0,24
22	1,71	0,13	0,30
24	3,45	ND	0,68
26	1,52	ND	0,27
28	1,49	0,24	0,17
29	1,52	ND	0,25
31	3,37	ND	0,18

4. Záver

V súčasnosti sa čoraz častejšie v medziodborovom štúdiu archeologických a historických predmetov využívajú spektroskopické metódy, ktoré majú viacero výhod. Jedná sa o rýchle, exaktné a nedeštruktívne metódy, ktoré nevyžadujú špecifickú úpravu skúmaného objektu. V súčasnej dobe je na trhu množstvo prenosných spektrometrov, ktoré uľahčujú prácu priamo v teréne. Rôznorodosť

spektroskopických metód dáva možnosť ich širokého uplatnenia od identifikácie materiálu až po určenie jeho chemického zloženia. Spektroskopické metódy sa uplatňujú aj v gemológii, ktorá sa zaoberá drahými kameňmi, ktoré sú často súčasťou šperkov. Pri identifikácii drahých kameňov sa využíva Ramanova spektroskopia, pomocou ktorej je možné identifikovať materiály anorganickej i organickej povahy. Pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektroskopie je možné identifikovať zliatiny i chemické zloženie nekovových častí. Vďaka zastúpeniu rôznych prvkov a ich pomeru je možné určiť aj spôsob výroby zliatiny a pôvod zliatiny. Absorpčná spektroskopia (UV-VIS-NIR) sa uplatňuje pri štúdiu chromoforov napr. v farebných sklách, ale aj niektorých drahých kameňoch (napr. granát, korund, diamant). Výhodou tejto metódy je, že dokáže identifikovať aj chromofory, ktoré nie sú detekovateľné inými metodikami v dôsledku ich nízkej koncentrácie, ktorá je pod detekčným limitom iných metód na stanovenie obsahu prvku.

Podakovanie

Táto práca bola podporená grantovou agentúrou KEGA 026UKF-4/2021 Identifikácia gemologických materiálov.

4. Literatúra

1. Benediková, L., Stegmann-Rajtár, S., Miroššayová, E., Illášová, L., Štubňa, J. 2021. Sklené koráliky doby bronzovej a halštatskej na Slovensku a stanovenie ich fyzikálnych charakteristík. In *Studia Historica Nitriensia*, 25 (1), 3-46.
2. Berger, O., Yersin, P.B., Yersin, J.-M.B., Hartmann, C., Hildbrand, E., Hubert, V., Hunger, K., Ramstein, M., Wörle, M. 2008. Applications of micro-Raman spectroscopy in cultural heritage - Examples from the laboratory for conservation research of the Collections Centre of the Swiss National Museums. In *Chimia*, 62 (11), 882-886.
3. Bersani, D., Andò, S., Vignola, P., Molfiori, G., Marino, I. G., Lottici, P. P., Diella, V. 2009. Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. In *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73 (3), 484-491.
4. Borzová, Z., Štubňa, J., Žaár, O. 2023. Možnosti a výsledky moderného prístupu pri analýze a spracovaní pohrebiska maďarov z 10. storočia v Lužiankach (s dôrazom na analýzu sklenených korálikov z detského hrobu). In 17. Konferencie environmentálnej archeologie, Brno : Ústav archeologie a muzeologie Filozofické fakulty Masarykovy univerzity, 71 s.
5. Caggiani, M.C., Colomban, P. 2019. Raman microspectroscopy for Cultural Heritage studies. In *Physical Sciences Reviews*, 3 (11), art. no. 20180007.
6. Denisov, V. N., Mavrin, B. N., Podobedov, V.B., Sterin, K.E., Varshal, B.G. 1984. Law of conservation of momentum and rule of mutual exclusion for vibrational excitations in hyper-Raman and Raman spectra of glasses. In *Journal Non-Cryst Solids*, 64, 195-210.
7. Di Martino, D., Benati, G., Alberti, R., Baroni, S., Bertelli, C., Blumer, F., Caselli, L., Cattaneo, R., Cucini, C., D'amico, F., Frizzi, T., Gagetti, E., Gironde, M., Greggio, L., Lazzarini, L., Musa, M., Cippo, E.P., Riccardi, M.P., Gorini, G. 2019. The chiaravalle cross: Results of a multidisciplinary study. In *Heritage*, 2 (3), 2555-2572.
8. Fermo et al. 2016 – P. Fermo/M. Andreoli/L. Bonizzoni/M. Fantauzzi/G. Giubertoni/N. Ludwig/A. Rossi: Characterisation of Roman and Byzantine glasses from the surroundings of Thugga (Tunisia). *Raw materials and colours. Microchemical Journal* 129, 2016, 5–15.

9. Fürst, S., Müller, K., Gianni, L., Paris, C., Bellot-Gurlet, L., Pare Ch. F.E., Reiche, I. 2016. Raman Investigations to Identify Corallium rubrum in Iron Age Jewelry and Ornaments. In *Minerals*, 6 (2), 56.
10. Hanus, R., Sobek, K., Souček, K., Staš, L., Georgiou, L., Selucká, A. 2023. A non-destructive analytical study of cultural heritage object from Late Antiquity: gold framework and gemstone inlays. In *Heritage Science*, 11 (1), art. no. 33.
11. Hanus, R., Hladký, P. 2019. Šperky Ulriky baronky von Levetzow. Praha : iTutorial, 169 s.
12. Hanus, R., Hladký, P., Hyršl, J., Jiránek, J., Kotrlý, M. 2019. Gemologická definice českého granátu. In *Český granát : historie, identifikace a zpracování v kontextu muzejních sbírek*. Brno : Technické muzeum, 2019, 11
13. Henderson, R.R. 2009. Determining chemical composition of the silicate garnets using Raman spectroscopy. University of Arizona: Prepublication Manuscript, 100 pp.
14. Hofmeister, A. M., Chopelas, A. 1991. Vibrational spectroscopy of end member silicate garnets. In *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, 503-526.
15. Hyršl J, Gilg A., Hanus R. 2019. Lokality crompyropůve světě a možnosti jejich rozlišení. In *Český granát: Historie, identifikace a zpracování v kontextu muzejních sbírek* 21-24
16. Jasinevicius, R. 2009. Characterization of vibrational and electronic features in the raman spectra of gem minerals. Tucson : The University of Arizona, 2009. 147.
17. Jehlička, J., Culka, A., Baštová, M., Bašta, P., Kuntos, J. 2016. The Ring Monstrance from the Loreto treasury in Prague: Handheld Raman spectrometer for identification of gemstones. In *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374 (2082), art. no. 20160042.
18. Kingma, K.J., Hemley, R.J. 1994. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. In *American Mineralogist*, 79 (3-4), 269-273.
19. Kolesov B. A., Geiger C. A. 1998. Raman spectra of silicate garnets. In *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 142-151.
20. Krupa, V., Daňová, M., Štubňa, J., Illášová, L., Tirpák, J. 2016. Prsteň z bohatého hrobu I z Krakovian-Stráží (štylová a gemologická analýza). In *zborník Slovenského národného múzea: Archeológia* 26, 90 (26) CX – 2016 ARCHEOLÓGIA 26, 131-141.
21. Mátéová, T., Illášová, L., Štubňa, J., Tirpák, J. 2022. Zlatý kalich grófký Františky Andrassyovej zo zbierkového fondu SNM - Múzea Betliar a jeho materiálová analýza. In *Múzeum*, 68 (2), 32-35.
22. McClure, S.F.; Moses, T.M.; Shigley, J.E. 2019. The Geographic Origin Dilemma. In *Gems & Gemology*, 37, 457–462.
23. McMillan, P.F., Poe, B.T., Gillet, P., Reynard, B. 1994. A study of SiO₂ glass and Neuville, D. R., Ligny, D., Henderson, G. S. 2014. Advances in Raman spectroscopy applied to Earth and material sciences. In *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 78, 509-541.
24. Menges, F. 2012. "Spekwin32 - opticalspectroscopy software", Version 1.716.1. 2012. Dostupné na internete: <http://www.effemm2.de/spekwin>
25. Meulebroeck, W., Baert, K., Wouters, H., Cosyns, P., Ceglia, A., Cagno, S., Janssens, K., Nys, K., Terryn, H., Thienpont, H. The identification of chromophores in ancient glass by the use of UV-VIS-NIR spectroscopy (2010) Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 7726, art. no. 77260D,
26. Musa, M., 2022. The Importance of Multidisciplinary Analytical Strategies to Solve Identification and Characterization Challenges in Gemology: The Example of the "Green Stones". In *Applied Sciences (Switzerland)*, 12 (14), art. no. 7168.
27. Riccardi, M.P., Prosperi, L., Tarantino, S.C., Zema, M. 2019. Gemmology in the service of archaeometry. In *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, 20, 345-366.
28. Ricciardi, P. 2021. UV-visible-near IR reflectance spectrophotometry in a museum environment. In *Spectroscopy, Diffraction and Tomography in Art and Heritage Science*, pp. 103-131
29. Sun, J., Wua, Z., Cheng, H., Zhang, Z., Frost, R.L. 2014. Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite. In *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 158-162.

30. Štubňa, J. 2022. História náhrad drahých kameňov v šperkoch do 20. rokov 20. storočia a možnosti ich identifikácie. In *Múzeum*, 68 (2), 54-58.
31. Štubňa, J., Hanus, R., Malíková, V. 2021. Nová definícia českého granátu a jeho identifikácia. In *Esemestník : spravodajca Slovenskej mineralogickej spoločnosti*, 10 (1), 13-20.
32. Štubňa, J., Illášová, L. 2021. Gemologická analýza nekovových artefaktov s okrasnou funkciou. In *Pohrebisko z obdobia avarského kaganátu vo Veľkom Mederi, Nitra : SAV*, 2021. 193-206.
33. Štubňa, J. 2019. Prírodné a syntetické náhrady českých granátov. In *Český granát : historie, identifikace a zpracování v kontextu muzejních sbírek*. Brno : Technické muzeum, 2019, 91-98.
34. Varsík, V., Illášová, L., Štubňa, J. 2021. Koráliky z germánskej rezidencie v Cíferi-Páci (juhozápadné Slovensko). In *Archeologické rozhledy*, 73 (1), 72-101.

The use of CAD tools in textile conservation

Aldona Jedrusik¹, Adam de Sas Topolnicki²

¹Slovak University of Technology in Bratislava, Vazovova 5, Bratislava
aldona.jedrusik@stuba.sk

²The Auschwitz-Birkenau State Museum, Wiezniow Oswiecimia 20, Oswiecim,
adam.topolnicki@auschwitz.org

Abstract: *The paper introduces potential uses of CAD tools in textile conservation. It explains how the model of reliable data is built by strategically combining different areas of knowledge such as conservation and restoration, material science and imaging technology. In this study the AutoCAD program was employed to document the object with all its aspects of damage. The project investigates selection of an alternative course of action towards decision making on appropriate support material for adhering historical textiles with adhesive. The study involves creating drawing documentation of an object as the basis for commencing further work. Overall photographs were used as base images for the subsequent condition mapping. This reusable content allows conservators to create computer aided designs of interventions based on data on self weight-load of textiles, bridging the gap between the laboratory studies and conservation practice. It reveals and highlights core challenges on the road towards sustainable approaches in consolidation of historical textiles.*

Keywords: *digital mapping, AutoCAD, design, consolidation, mechanical strength, weight load*

1. Introduction

Due to technological progress the need for digital heritage documentation has increased significantly in the recent decades. The conservation has been assisted with the advancements in digital modeling and visualization software. Nowadays, digital records are considered a valuable help in covering the essential information for the work under examination. The documentation and quantifiable measurement used to track and evaluate the condition of cultural heritage is becoming an increasingly important, when determining the degree of degradation of some historical objects and required interventions. At this point, the metric documentation of the analyzed heritage became crucial for a complete knowledge of the object to support the conservation process. Along with this growth in heritage data, however, there is an increasing concern over its further uses. This paper aims to put forward how collected digital heritage data can be used for enhancing conservation treatment. It provides a conceptual theoretical framework based on the gathered information. Within the scope of this paper, a baby stroller from the Auschwitz-Birkenau State Museum (Fig. 1) was selected as a case study for evaluation of

designed framework with collected and recorded with Computer-Aided Design tools heritage data. This was part of a wider conservation project involving the investigation of needed degree of structural support for textiles, in which mechanical properties of various support materials, as well as the immediate influence of the selected adhesives on the mechanical performance of support material were also addressed.



Fig. 1: Baby stroller (before conservation)

Textiles fragments adhered to wooden frame were disassembled from metal supporting structure. The poor condition of wood did not allow for dismantling textiles from frames. The initial assessment of textile walls around the seat of the baby stroller showed significantly reduced inherent plasticity of fibres. As can be seen in Fig. 2 (textile fragment before conservation), the upper section of the textile along the wooden frame, weighed down by self-weight and pulled down by the force of gravity, has already split apart. Torn, frayed appearance at the ends proves tension breaks. Although the strength of the original textiles could not be measured, the parameters like structure, weight, fibre, and condition can be considered in planning appropriate suspension. Thanks to 2D CAD drawings it was possible to measure the ratio of mass to surface area of small pieces of original textile, to extrapolate the approximate weight of the textile attached to the wooden frame. And then establish the strength of support material.

In case of fragile or damaged textile surfaces, it is a common practice in conservation to use new fabrics for both sewn and adhered backing to transfer weight-loads and to reduce strain. So that it will not cause breaking or deformation.



There is no standard or neutral support material that can be applied for consolidation of all types of textiles.

Fig. 2: Textile fragment attached to wooden frame: before conservation, after cleaning, after conservation.

To stabilise and protect weakened and brittle areas semi-transparent fabrics are usually adhered to the surface of textiles. Cotton, silk, and synthetic fabrics (woven and non-woven), as well as Japanese tissue paper can be used for support purposes. Layer of material introduced as a support is selected mainly according to appropriate structure, weight and fibre which can provide required support to the textile. A good colour match makes it unobtrusive and usually facilitates understanding by making the object appear more complete from a viewing distance. New materials added to fill voids in historic artefacts may give structural support, provide the visual infill in missing areas, or perform both functions simultaneously. Potential problems arise with losses occurring in areas where the support can be visually distracting or may reduce the effectiveness of the support as in the case of textiles from baby stroller. A method was then required to stabilise the damaged textiles. In contrast to traditionally adopted approach, in case of Holocaust artifacts this is not intended to give the illusion of completeness, nor to reinstate the aesthetic entity of damaged objects, nor even to make the re-integration less distracting, but to maintain the historical authenticity and meet the structural need of support by improving the condition. Of course, in case of consolidation of textiles respecting the authentic substance and preservation with the least interference seems mutually exclusive. The core challenge of the approach is minimization of

the scope for introducing new elements while preserving the authenticity. Therefore, the work undertaken needed a thoughtfully elaborated plan of conservation interventions. One of the issues which is of concern to textile conservators is the mechanical strength of the introduced material initially and as it ages. The aim of the research described in this article was to better characterize the required degree of structural support for deteriorated textiles with computer aided design and, in particular to evaluate a safer and visually less obtrusive method of supporting areas of damage. For this purpose, mechanical properties of unaged and dry heat aged 2 gsm Japanese tissues (being the finest commercially available in mainland Europe) were investigated. The methodology of the research comprises the following steps: literature review, on-site observation, measurement of physical properties, photo shooting, image processing in Metigo MAP, 2D drawings in CAD medium, digital evaluation, and intervention design. In conclusion, it has been revealed that obtaining additional data with CAD tools may influence rationale behind selection of support material and efficiency of treatment and aid in bridging the gap between research data and practice.

2. Literature review

Originally CAD was developed to assist engineers and architects in creating complex designs as well as technical specifications of products. There is a considerable amount of examples in literature on CAD application in heritage conservation. Traditionally CAD tools are used to help conserve architectural heritage. The drawing program is used for inventory to produce two-dimensional or three-dimensional models of buildings and sites. Two-dimensional computer aided design drawings are among the most widely used types of documentation record of buildings and sites condition. This is to document existing conditions as well as design interventions. The drawings have been identified as being useful for presenting all that information as well as keeping records of any treatments for future generations of conservators. CAD became a study tool for designing interventions or additional structures in heritage conservation. Moreover, it has been widely investigated as a tool for textile industry. However, very little is known about its practical application in textile conservation. Only few studies thus far have linked CAD tools with the field. Although, the technique has great potential in textile conservation, there are not many previously published examples illustrating its versatility and diverse uses. Suh (2011) showed how digital mapping program may be adopted to comply with an increased need for digital documentation. She demonstrated how digital mapping technique may be used to record the changes performed on the object during treatment. The technique allows for highly precise visual annotation on image to record treatment performed on a single element. Furthermore, the mapping technique may be useful for effectively recorded subtle changes in structural reinforcement that are not visually distinctive. Digitized records would enable further studies and allow for processing of the obtained information. In particular, facilitating the understanding of damaged objects by

showing their original appearance. In 2019 Kuzmichev *et al.* published a paper in which they described a method of virtual reconstruction of historical textile fabrics using among others CAD tools. Baldursdóttir used photographic digital reproductions to create visual infills in areas of loss. More recent (2022) attention has focused on the measurement of strain distributions across tapestries under self-weight loading conditions, using the tapestry's inherent image to track deformation by digital image correlation. Most studies in the field of distribution of stresses have only focused on tapestries. So far, however, there has been little discussion about strain distribution and deformation in other types of textiles. The study of some physical properties of textile fibers under stress was first carried out by M.W. Ballard (1996). Detailed examination showed the response of the fibers to a given weight load, with the response depending on the load: the greater the stress, the greater the stretch. As long as stress is in elastic region the fiber will return to its original length. Outside the elastic region excessive stress can cause permanent distortion. Aging causes the fiber's breaking point to decrease. Moreover, it is assumed that as long as the textile is flexible enough to be sewn it is still naturally plastic. Although some research has been carried out, no studies have been found which assess inherent and additional weight load given on consolidated historical textiles. The evidence presented in this section highlights the need for a tool facilitating implementation of the theory to practice. Thus, a case study was used to illustrate a tool to promote the transfer of research data into conservation practice.

2. Methods

2.1. Accelerated aging experiment

Accelerated aging was carried out to verify the ability of the 2 gsm Japanese tissue to support historic textiles over time. Dry heat accelerated aging method was applied to prepare the samples. In our procedure, we applied thermo-oxidative aging using a heating chamber with natural convection (ED 56 Avantgarde.Line, Binder, Germany). Accelerated aging was conducted according to Feller's methodology, where 7h of ageing in 140°C is relevant to 20 years. The exposure time to the aging process was calculated based on the selected temperature and its correlation with the degree of degradation that we aimed to mimic. Samples were aged for 18h at 140°C to imitate 50 years old materials, as this was the expected time the conservation treatment should last.

2.1. Tensile Strength

2 gsm *Kozo* Japanese tissue was used in this study. Testing was carried out over two different cycles. First cycle for unaged samples in both cross direction (CD) and machine direction (MD), followed by dry heat aged samples in both directions. Tensile testing was performed to obtain load-elongation curves thus determining the breaking strength and elongation at break for the tissue. The testing was accomplished on the Instron 3365 which is a constant-rate-of-loading, screw

driven testing machine. The standards for testing set by the International Organization for Standardization *Tissue paper and tissue products — Part 4: Determination of tensile strength, stretch at maximum force and tensile energy absorption*, 12625-4:2022 were met. Testing was conducted *under controlled temperature* ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) and *relative humidity* ($50 \pm 2\%$) in a conditioned room. All specimens were conditioned for more than 48h prior to analysis. The sizes of the samples were determined based on the testing requirements and set to 50 x 100 mm. For each sample, 10 measurements were taken in the MD and cross-direction (CD). The speed remained constant at 50,0 mm per minute.

2.2. Data Acquisition

For capturing the object from predefined viewpoints (obverse and reverse) we employed Nikon D850 45.7 MPx camera with a fixed (60mm) focal length for macro images. To capture a properly exposed photo a low value light exposure was set (ISO 100) and camera's sensor was exposed to light for this 1/125s. A smaller aperture allows for acquiring photos with larger area in focus. Thus, to achieve a deep depth of field, a smaller aperture of f/22 was set.

The camera is supplied with three Elfo FX 600 Pro Flashlights. FX PRO 600 is a flashlamp with energy of 600 Ws, and is microprocessor controlled. The flash energy was set on 600 Ws (the maximum). Colour temperature 5400 K. The hue in this range has a cool shade with a crisp and bright light that highlights prominent details. To increase reflectivity, two flashlights' sources are placed on both sides of the camera, with 45 angle to object's main optical line in 130 cm distance, and one source on top in 250 cm distance from the object.

Color reference chart (Calibrite ColorChecker Classic) was used for calibration of the light conditions. The scientifically elaborated 24-patch target compiles natural, chromatic, primary and grayscale target squares. The ColorChecker allows for creating custom camera (DNG) profiles, correction of white balance and exposure, and acts as a standard for color correction. The target provides transparent and objective standard for visual colour assessment. It allows for comparing, measuring, and analyzing differences in color reproduction.

2.3. Data Processing

The acquired digital images were rescaled to actual size using Metigo MAP 4.0 software. Subsequently measurement error was reduced. Collected data illustrate current condition of the object and provide basic qualitative evaluation of damage. The information was seamlessly moved among the available tools. For quantitative analysis, non-parametric 2D drawings were created with AutoCAD 2022 software. Drawings initiate measurements and estimate the overall dimensions of the analyzed underlying image of the object. Closed loop marking surface area of the object was created with boundary polylines. The software allows for highly accurate marking of preserved surface area with hatching. Both, checked and plain textiles

from the stroller were investigated. This allows for comparative study. First, the surface area and mass of small sample size textile pieces that have splitted apart were measured (Fig. 3.). Then, to calculate the parameters of textile fragments preserved at large on wooden frames, the information on shape, stature and mass of separated reference sample size textiles was used. Based on true to scale mappings, quantity surveys of areas and lines were automatically calculated. Gathered information allows to estimate the self weight-load of textiles adhered to frames.

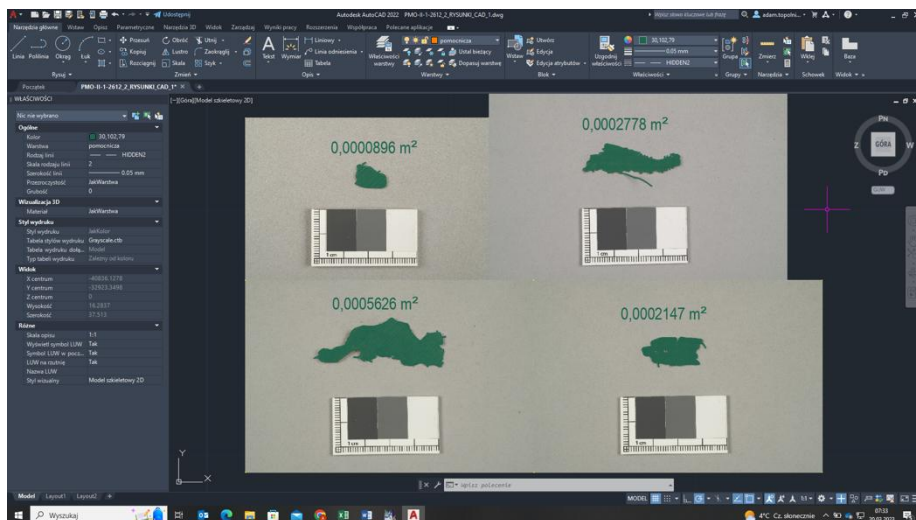


Fig. 3: Screen shot of AutoCAD 2022 with marked surface area of separated textile fragments.

2.4. Data Verification

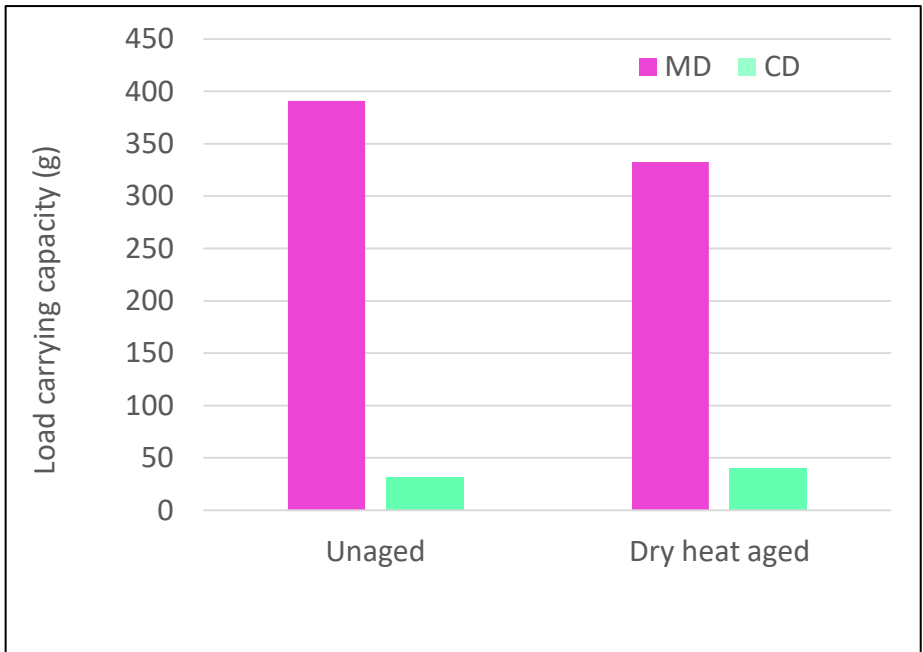
The accuracy of obtained data was verified using 2D drawings printed on transparent film for matching to the actual object size and to then resize the image accordingly. Before using gathered information for modeling of conservation interventions, the behaviour of real fabrics should be assessed. The properties of historical fabrics have changed under influence of time, environment conditions and previous treatment. For this reason, we applied original approach to simulate the behavior of historical fabrics by using contemporary ones which based on the similar type, weave and density to historical prototypes. To establish the adequacy in behaviour between both fabrics, the mock-up based on 2D drawings was done (Fig. 5.).

3. Results and discussion

The tensile strength of 2 gsm Kozo tissue paper was tested in both cross and machine direction. Evaluation of data for practical implementation into consolidation of textiles was performed with AutoCad software. The adequacy of the results was reviewed by implementing the treatment to prepared mock-up.

3.1. Analysis of Tensile Properties

In this research, artificial dry heat aging, was utilized to simulate the natural aging process of model backing samples, and their mechanical properties were then measured after the artificial aging. Mainly, specific strength (breaking length) of the tissue in both directions was evaluated. Load carrying capacity was determined from the maximum length of a vertical column of the material (assuming a fixed cross-section) that could suspend its own weight when supported only at the top (self support length). Given the width of the samples and breaking length, the average surface area of gauge length was calculated and then, weight required for breaking was estimated. The strength test shows at what length a 5 cm wide sample will break under its own weight. To unify units aspect ratio was calculated from the surface area of gauge length multiplied by 2 g and then, divided by 1 m². After accelerated aging samples lost the mechanical strength. The breaking length in the machine direction (MD) is significantly larger than those in the cross direction (CD). The accelerated aging process had a slightly bigger effect on the tensile strength in the MD than those in the CD. As shown in *Table 1* the results reveal high level of load carrying capacity of 50 mm wide sample of 2 gsm Kozo paper.



Tab. 1: Mechanical properties of 2 gsm Japanese tissue before and after aging: load carrying capacity. MD: machine direction, CD: cross direction.

A more practical solution for estimating load carrying capacity is to convert units of given tensile index. The use of tensile index over breaking length is also recommended by ISO/TC6. Tensile index has been measured in Nm/g. In order to compare the results with aforementioned data, the unit was converted to g/m². Table 2 details selected data on tensile properties.

Type of material	TS		TI		TEA		BL		E _{max}	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD
Unaged 2 gsm	0,08	0,01	38,35	3,07	0,24	0,13	3,909	0,313	0,6	4,7
Dry-heat aged 2 gsm tissue	0,07	0,01	31,07	3,79	0,20	0,38	3,167	0,383	0,4	8,3

Tab. 2: Mechanical properties of 2 gsm Japanese tissue before and after aging: TS = Tensile strength (kN/m), TI = Tensile index (Nm/g), TEA = Tensile energy absorbed (J/m²), BL = Breaking length (km), E_{max} = Elongation at the break (%)

3.2. Evaluation of reinforcement effect with CAD tools

Usually, the CAD tools are employed for assessing of building heritage. Potential problems arised with changing the working environment to textile field. The major source of uncertainty is in precision of marked surface area. In particular, whether to include in calculation of the surface area single threads splitting apart on the edges or frayed ends, or not to include. More and less detailed oriented drawings marking surface area followed. The sample was weighted accurately and then, weight per square meter of fabric was calculated. The proportion formula was used to depict the two ratios. The comparison of results reveals that the difference oscillates between 87 - 96 gsm. This finding has important implications for selection of support material. Tests were carried out using a range of potential support materials including cotton, synthetic woven and non-woven fabrics, silk crepeline and Japanese tissue papers. These were initially evaluated for visual interference when placed over an inherent textile. None of the listed materials exhibit satisfying visual properties. Moreover, the evidence suggests that commonly used support materials in conservation practice may cause a significant growth in weight load. The mass of adhesive was omitted from the scope of the study. For instance, in case of textile fragment where only 27% of original object was preserved (Fig. 4.), introducing hypotheticalal traditionally used support material (in the best case weighing 20 gsm) may increase the load on inherent material by approximately

20%.

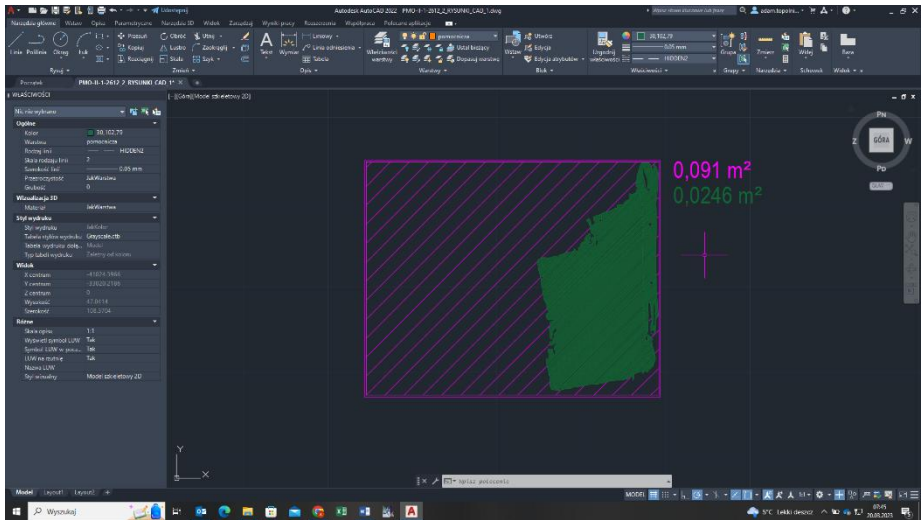


Fig. 4: Screen shot of AutoCAD 2022 with marked preserved surface area of textile fragment (green) and lost structure (fucshia).

Drawing on various conservation techniques, ultra-fine Japanese tissues were also considered. Visual assessment showed that 2 gsm Kozo tissue paper compliments the object and does not dominate. Ultimately, mechanical properties of the tissue were found suitable as well. The thin nature of the material enabled the underlying textile to remain visible after consolidation. Another great advantage of this method was that larger tissue piece, which could be trimmed to the object's shape upon application making it almost unnoticeable. Thus, the need to manoeuvre during the consolidation process was eliminated.



Fig. 5: Assembling mock-up on metal structure: before, unsupported and reinforced with Japanese tissue.

The treatment path followed was sympathetic to the physical and historical aspect of the object so that its authenticity and documentary qualities were preserved. While designed treatment has stabilised textiles and allows to display them, they remain inherently fragile due to advanced degradation. For this reason, even though it was remounted on metal construction, it was decided to display it supported by light and transparent VIVAK® screen, and it is deemed aesthetically acceptable (Fig. 5).

4. Conclusions

In this paper, CAD tools were employed to investigate required degree of structural support for deteriorated textiles. This method represents a useful alternative to traditional decision-making process. Conservation works planned on the baby stroller provided the ideal opportunity to explore the weight load put on textiles and the process of selection of appropriate support material. The behaviour of mockup proves the need of support and allowed testing of supporting materials (Fig. 5.). Furthermore, it reveals that by introducing supporting layer partially - only to manually accessible fragments, the overall weight load on the unsuspended section increases. The experience of the study served to broaden the horizon of the usability of the data collected by digital imaging. Because of the low equipment requirements and the relatively low cost, the information gathered in this way would provide an excellent measure to design required action. Inherent advantage of using CAD tools relates to the ease of communicating scientific design intent. It has been shown that the accuracy of CAD interventions is detail depended and care should be taken when using extrapolated inherent object features as information for planning treatment. 2D drawings certainly help calculate the required degree of support followed by comparative study of materials usually used. Our investigations so far have only been applied to plain weave cotton fabric imitating the original textiles from the baby stroller.



Fig. 6: Baby stroller: before and after conservation

The behaviour of mock-up proved the need of support and allowed testing of supporting materials (Fig. 3.). The analyses of preserved textile fragments showed that widely used support fabrics may promote additional stress to the suspended section by adding on mass gravitationally. Furthermore, it reveals that by introducing supporting layer partially - only to manually accessible fragments - due to limited access, the overall weight load on the unsuspended section increases. It was our desired outcome to give an alternative direction to the decision-making process of adhesiveconsolidation for reinforcement of weak textile artifacts throughout the lifecycle of the entire project, from concept to operations. The analysis demonstrated how the workflow illustrated in this study can be used to pre-analyse a given textile image prior to recommending conservation treatment. The evidence from this study can form a starting point for enhancing textile conservation with CAD tools. The results are promising and should be validated on a larger number of various types of textiles in combination with different accelerated aging procedures.

5. References

1. Song, M., 'Evaluation of conservation quality Eastern papers regarding materials and process' in *Adapt & Evolve 2015: East Asian Materials and Techniques in Western Conservation*. Proceedings from the International Conference of the Icon Book & Paper Group, London 8–10 April 2015 (London, The Institute of Conservation: 2017), 137–48.
2. Webber, P., 'The use of Asian paper conservation techniques in Western collections' in *Adapt & Evolve 2015: East Asian Materials and Techniques in Western Conservation*.

Proceedings from the International Conference of the Icon Book & Paper Group, London 8–10 April 2015 (London, The Institute of Conservation: 2017), 12–27.

3. Nakip, G., Ballice, G., Paykoç Özçelik, E. & Akçam, İ. 2022. Documenting and Conserving Modern Architectural Heritage: Çağlayan Apartment Building İzmir-Karşıyaka. *Architecture, Civil Engineering, Environment*, 15(3) 23-41. <https://doi.org/10.2478/acee-2022-0028>
4. Lo Cicero, G.; Seidita, V.; Vitella, M.; Alba, E.; Gaitán, M.; Sebastián, J.; Fernández, M.; Portelés, C. Recovering Sicilian Silk Heritage through Digital Technologies: The Case of Piraino's Collection. *Heritage* 2022, 5, 4245–4266. <https://doi.org/10.3390/heritage5040219>
5. Timar-Balazsy, A., Eastop, D. Chemical principles of textile conservation, ed. A. Oddy (Elsevier, Burlington, 1998), pp. 11-15.
6. Lennard, F., Baldursdóttir, T. and Loosemore, V. 2008. Using digital and hand printing techniques to compensate for loss: re-establishing colour and texture in historic textiles. *The Conservator*, 31 (1). pp. 55-65. ISSN 0140-0096
7. Landi, S. (1997). *Textile Conservator's Manual* (2nd ed.). Routledge. p.106-112. <https://doi.org/10.4324/9780080518749>
8. Kapczynski, J. M.; Past Lessons: Holocaust Conservation and Education in Robert Thalheim's *And Along Come Tourists*. *New German Critique* 1 November 2014; 41 (3 (123)): 9–34. doi: <https://doi.org/10.1215/0094033X-2753552>
9. Suh, K. (2017). Conservation Documentation with Digital Mapping. 10.13140/RG.2.2.34968.60163.
10. Kuzmichev, V.; Moskvina, A.; Moskvina, M.; Adolphe, D. Reconstruction of Historical Textile Fabrics and Dresses in Virtual Reality. In Proceedings of the 19th World Textiles at the Crossroads, Ghent, Belgium, 11–15 June 2019; pp. 1–6.
11. Nwanoro, K., Harrison, P. and Lennard, F. (2022) Investigating the accuracy of digital image correlation in monitoring strain fields across historical tapestries. *Strain*, 58(1), e12401. <https://doi.org/10.1111/str.12401>
12. Lennard, F., Costantini, R., Harrison, P., (2022) Investigating Stitched Support Techniques for Tapestry Using Digital Image Correlation, *Studies in Conservation*. <https://doi.org/10.1080/00393630.2022.2083414>
13. Ballard, M.W.: "Hanging out: Strength, Elongation and Relative Humidity: Some Physical Properties of Textile Fibres...", ICOM 1996, p. 665-669.
14. Sutcliffe, H., (2011) Tiraz textiles: a review of past treatments in preparation for the opening of the new Gallery of Islamic Art at the Detroit Institute of Arts, *Journal of the Institute of Conservation*, 34:1, 39-52. <https://doi.org/10.1080/19455224.2011.572271>
15. Siedler, G., & Vetter, S. (2015). Modern methods of documentation for conservation - digital mapping in metigo® MAP, Software for documentation, mapping and quantity survey and analysis.
16. Camille, C. S., Alamin, M., Marzani, S. F., Boochs, F., Integration of 3D and multispectral data for cultural heritage applications: Survey and perspectives. *Image and Vision Computing*, 2013, 31 (1), pp. 91-102. hal-00783985
17. Feller, R. L. (1994) Accelerated aging: photochemical and thermal aspects, *Research in conservation*: 4, The J. Paul Getty Trust, Michigan
18. Liu, J., Xing, H., Wang, J. *et al.* A new reinforcement method for the conservation of fragile, double-sided, printed paper cultural relics. *Herit Sci* 9, 123 (2021). <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00597-y>

Digitalizace fotoarchivu ČTK

Digitization of the photo archives of the Czech Press Office

Jitka Neoralová, Petra Vávrová, Kateřina Kocová

Národní knihovna ČR, Klementinum 190, 110 00 Praha 1, Česká republika,
jitka.neoralova@nkp.cz

Abstrakt: Národní knihovna ČR (NK ČR) a Česká tisková kancelář (ČTK) zahájily v roce 2020 projekt digitalizace fotoarchivu ČTK. První část fotoarchivu pracovníci knihovny převezli dne 26. února 2020 na digitalizační pracoviště NK ČR v centrálním depozitáři v Praze – Hostivaři. Archiv ČTK obsahuje více než sedm milionů fotografických nosičů od přelomu 19. a 20. století do nedávné minulosti (v současné době pořizuje ČTK fotografie už pouze digitálně). Proces digitalizace negativů je velmi důležitý také s ohledem na postupnou degradaci použitých fotografických materiálů. Součástí projektu je proto také ošetření fotografických nosičů a jejich uložení ve speciálních obalech podle nejnovějších poznatků. Fotobanka ČTK je unikátním obrazovým zdrojem informací o významných politických, společenských, sportovních a kulturních událostech.

Klíčová slova: Digitalizace, fotoarchiv, Česká tisková kancelář, Národní knihovna ČR, čištění, uložení

Abstract: In 2020, the National Library of the Czech Republic (NK ČR) and the Czech Press Office (ČTK) launched a project to digitize the photo archive of the Czech Press Office. On February 26, 2020, the library staff transferred the first part of the photo archive ČTK to the digitization workplace of the NK ČR in the central depository in Prague - Hostivař. The ČTK archives contains more than seven million photographic media from the turn of the 19th and 20th centuries to the recent past (currently, ČTK only takes photos digitally). The process of digitizing negatives is also very important with regard to the gradual degradation of used photographic materials. Therefore, the project also includes the treatment of photographic carriers and their storage in special packaging according to the latest knowledge. Photobank ČTK is a unique image source of information about important political, social, sports and cultural events.

Keywords: Digitization, photo archive, Czech Press Office, National Library of the Czech Republic, cleaning, storage

1. Úvod

Česká tisková kancelář (dále ČTK) je politicky i ekonomicky nezávislá národní tisková a informační agentura. Vznikla ve stejný den jako Československá republika 18. října 1918. Od počátku své existence až do 90. let 20. století byl osud agentury úzce spojen s osudem Československého státu. Po roce 1993 byla ČTK oddělena od státu a nyní má formu veřejnoprávní instituce vedenou Radou ČTK, volenou Poslaneckou sněmovnou Parlamentu České republiky. Posláním ČTK je poskytovat objektivní a všestranné informace pro svobodné vytváření názorů. Fotoarchiv ČTK vznikl ve 20. letech 20. století spolu se založením obrazového zpravodajství ČTK a jeho výraznější rozvoj byl ve 30. letech 20. století. Fotobanka ČTK je součástí největší střeoevropské fotobanky Profimedia, kde je uloženo více než 200 milionů digitálních fotografií od renomovaných zdrojů jako jsou AP, AFP, Magnum, dpa, Splash, imago a dalších. Samotný fotoarchiv ČTK obsahuje přes 7 miliónů analogových obrazových záznamů významných politických, společenských, sportovních a kulturních událostí od přelomu 19. a 20. století do nedávné minulosti, v současnosti vznikají z činnosti ČTK jen digitální snímky.

Fotoarchiv ČTK obsahuje různé typy fotografických materiálů, ať již pozitivů nebo negativů. Fond obsahuje skleněné desky až do velikosti A4 (29,7x21 cm). Drtivá většina fondu je tvořena negativy na plastovém nosiči, svitkové filmy (velikost políčka 6x6 cm a 6x9 cm) nebo kinofilmy. Ve fondu se vyskytují i velké filmy o velikosti 13x18 cm a také telefota až do formátu A3. Součástí fondů jsou také diapozitivy. Pozitivy jsou zastoupeny ve formě fotografií v různých formátech (kontakty i zvětšeniny).

ČTK usiluje o ochranu a reformátování tradičních analogových fotomateriálů, podléhajících degradaci fyzických nosičů již od poloviny 90. let minulého století. ČTK doposud vlastními silami zdigitalizovala zhruba 10 % fotoarchivu. Na digitalizaci celého fotoarchivu, konzervaci či restaurování a uložení fotomateriálů do vhodných obalů ale nemá dostatek vlastních prostředků. Společný projekt na záchranu fotoarchivu ČTK vznikl na základě dohody ředitele ČTK Jiřího Majstra a tehdejšího generálního ředitele Národní knihovny České republiky Martina Kocandy. Tato dohoda byla stvrzena formou Memoranda mezi Národní knihovnou České republiky (NK ČR) a Českou tiskovou kancelář (ČTK) dne 26. 3. 2019. Projekt reálně začal přivezením prvních obálek reportáží 26. února 2020. Cílem společného projektu je záchrana kulturního dědictví představovaného fotografickým fondem uloženým na fyzických nosičích. V rámci projektu neprobíhá pouze digitalizace, ale také odborné ošetření a uložení do vhodných obalů.

Cíle projektu

- Ochrana fyzických nosičů fotografického fondu a ochrana obrazových informací, jako součásti kulturního dědictví.
- Reformátování obrazových záznamů do digitální podoby, včetně původních obálek.
- Ošetření a stabilizace fotomateriálu pro dlouhodobé uchování, uložení ve vhodných obalech. Vhodné uložení i původních obálek.
- Zpřístupnění obrazových informací v digitální formě široké veřejnosti.

2. Personální zajištění a technické zázemí

V NK ČR bylo první rok projektu plánováno 8 pracovních pozic v rozsahu 0,39 úvazku na čištění materiálů, 7 pracovních pozic v rozsahu 0,48 úvazku na konzervaci, dalších 8 pracovních pozic v rozsahu 0,5 úvazku na skenování a postprocessing, 7 pracovních pozic v rozsahu 0,48 úvazku na tvorbu obálek a uložení. V ČTK byly 2 pracovní pozice v rozsahu 0,3 úvazku na přípravu předloh, 3 pracovní pozice v rozsahu 0,4 úvazku na zpracování digitálních dat předaných z NK ČR. Kromě externích spolupracovníků byl projekt zajištěn také z řad kmenových zaměstnanců NK ČR i ČTK. Personální zajištění je proměnné na základě prováděných činností v daném roce a průběžně se optimalizuje. Veškeré práce probíhaly v objektech jmenovaných institucích. Pro digitalizaci negativů, i jejich čištění a konzervaci bylo zakoupeno speciální vybavení, jako skenery, kamery, restaurátorské lampy, vysavače, bezpečnostní chladničky, specifické obaly na fotografický materiál. Pro účely projektu byly v NK ČR upraveny místnosti pro jednotlivé fáze projektu.

3. Postup digitalizace

3.1 Příprava fotomateriálů pro digitalizaci

Převezení fotomateriálů do NK ČR předchází detailní analýza obsahu vybraných reportáží, popis jejich fyzického stavu a kontrola související agendy evidence snímků v archivačních knihách obsahující čísla reportáží a jejich popis. Součástí předávacího protokolu je seznam fotomateriálů a jejich čísel. Poté následuje přeprava do Centrálního depozitáře NK ČR, kde je umístěno digitální pracoviště a pracoviště ochrany knihovních fondů.

3.2 Identifikace nosičů

Vzhledem k riziku výskytu vysoce hořlavých negativů z nitrátu celulózy (CN) je každý filmový materiál přijatý na pracoviště v NK ČR podroben materiálové analýze. Výroba nitrátových filmů byla ukončena v 50. letech 20. století. Identifikované nitrátové filmy jsou pak digitalizovány a skladovány ve speciálním režimu. Je potřeba dbát na ochranu obrazové části a při analýze nevytvořit žádnou nežádoucí změnu, proto jsou voleny neinvazivní, případně mikroinvazivní analytické metody. Měření je prováděno v okraji či mezi snímky, mimo obrazovou část. Pokud instrumentální analýzou není možné na daném negativu identifikovat materiál, je přistoupeno k mikrochemické zkoušce – Difenylaminový test.

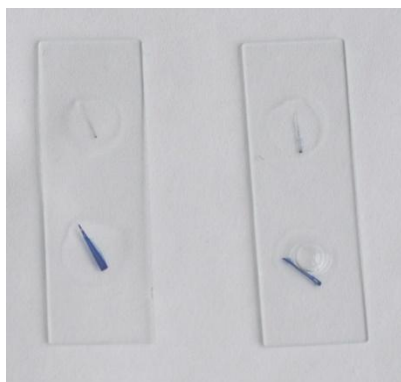
Metoda spektroskopické analýzy FTIR využívá střední infračervenou oblast s vlnovou délkou v rozmezí 2,5 – 25 μm . Pro filmové materiály lze použít reflexní techniku spektroskopie zeslabeného úplného odrazu (ATR). U této metody není vždy možné identifikovat nosič, ale jen svrchní vrstvy negativu. Pro získání relevantní informace o nosiči je nutné vzorek upravit mechanickým odstraněním svrchních vrstev.

System SurveNIR využívá spektrometrii v blízké infračervené oblasti (NIR) v oblasti vlnových délek 780–2500 nm, v reflexním módu v difúzním režimu, v kombinaci s chemometrickými metodami. Spektra vzorku jsou srovnávána s knihovnou spekter známých vzorků, jsou tříděna a klasifikována s využitím metody klastrů a metody „Partial Least Squares“ (PLS). Zařízení automaticky určuje druh plastu filmového nosiče i stupeň jeho poškození. Odezva signálu vychází z mnohem hlubších vrstev materiálu než u FTIR a pro vrstevnaté materiály, jako jsou filmové nosiče, je využití NIR spektroskopie výhodnější.



Obr. 1: System SurveNIR

Při mikrochemické zkoušce Difenylaminovým testem nesmí obálky a negativy přijít do kontaktu s činidlem, proto je činidlo umístěno a test prováděn v digestoři, zatímco odběr vzorku z negativu probíhá mimo digestoř na pracovním stole. Test se provádí na podložním sklíčku s důlkem. Pro lepší viditelnost barevné reakce je petriho miska se sklíčky vložena na bílou podložku. Z hrany negativu je nůžkami odstřížena drobná tříška filmu, v síle méně než 1 mm. Vzorek je vložen do důlku v podložním sklíčku a plastovou pipetou je na vzorek kápnuta jedna kapka činidla. Pomocí čisté preparační jehly lze ponořit vzorek do kapky nebo s ním pohnout pro lepší uvolnění barvy. Pokud je negativ na nitrátu celulózy, vytvoří se tmavě modrá barva a rozprostře se v kapce činidla. Někdy se barva na první pohled jeví jako černá a pak se postupně stává tmavomodrou. Negativy na acetátové podložce nevykazují barevnou změnu. [1-3]



Obr. 2: Na snímku je ve spodní jamce vzorek CN, v horních jamkách je CA.

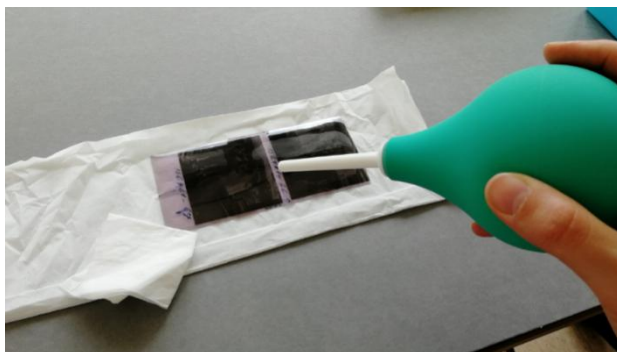
Identifikace nitrátových nosičů a rozeznání od bezpečných acetátových negativů ze stejného období vizuálně prakticky nelze. Stejné omezení představuje také rozeznání polymeru na základě typické vůně nebo zbarvení, pružnosti, lesku apod. Pravdivost výsledku vjemové zkoušky je příliš závislá na zkušenosti a objektivitě testující osoby. V případě nitrátových filmů může být špatné určení materiálů fatální. Nitrát celulózy nelze uhasit (hoří i pod vodou) a při manipulaci, skladování a přepravě musí být tento materiál pod zvláštním režimem. Jinak mohou být ohroženi pracovníci i uložené fondy v budově. V NK ČR jsou proto negativy po dobu digitalizace uchovávány v chlazeném skladu, přechodně v protivýbušných chladničkách a nehořlavých vnějších obalech.

3.3 Čištění a konzervace

Materiály po identifikaci jsou předány na pracoviště konzervátorů, kde jsou fotomateriály očištěny, případně zrestaurovány. V rámci čištění je provedena kontrola fyzického stavu podložky i obrazové vrstvy. Negativy jsou ofukacím balonkem očištěny od prachových částic na povrchu z obou stran. Následně je provedena vizuální kontrola a identifikace zbývajících nečistot. Pro detailnější průzkum skvrn, škrábanců a skvrn i mikrobiologického původu je používán USB mikroskop, prosvětlovací stůl nebo prosvětlovací podložka. Odstranění ulpělých nečistot je prováděno suchým vatovým tamponem na pinzetě. Je potřeba postupovat velmi opatrně, aby se zabránilo poškrábání povrchu materiálu, především aby se do kontaktu s povrchem nedostala sama pinzeta. Nečistoty, které nelze odstranit ani suchou cestou, jsou lokálně odstraňovány vatovým tamponem navlhčeným etanolem. Používá se 75 % nebo 96 % etanol s vodou. Čištění je prováděno tak, aby se nepoškodily popisky na negativěch - čísla reportáží a snímků. Po čištění vlhčeným tamponem je želatinová vrstva ponechána

dostatečnou dobu volně na vzduchu vyschnout. Původní otisky prstů na povrchu negativů nejsou odstraňovány, pokud nejsou tvořeny nečistotou, která brání průchodu světla. Očištěný negativ je vložen do přechodného obalu (obálky).

Očištěny od prachu jsou také původní, obálky, které jsou také digitalizovány. Fotomateriál se už do nich ale nevrací. Původní obálky se čistí od prachu latexovou houbou Wallmaster a jsou uloženy do krabice z nekyselého kartonu archivní kvality. Průsvitné obálky z papíru či plastu, ve kterých jsou negativy zasunuty jsou likvidovány, s výjimkou případů, kdy obsahují textovou informaci (nejedná se o čísla snímků). Pokud jsou společně s negativy v obálce také pozitivy, jsou rovněž očištěny od prachu.



Obr. 3: Ofukování prachu z negativu

3.4 Skenování a postprocessing

Snímání předloh probíhá na zařízení Phase One iXG s rozlišením 100Mp. Kamera je umístěna na stojanu s prosvětlovací deskou s LED světelným zdrojem. Pro snímání neprůsvitných materiálů je systém doplněn osvětlovacími jednotkami s LED zdroji. Digitalizace probíhá také na skenerech Epson 850 Pro.

Parametry snímkování:

- rychlost uzávěrky – optimálně 1/60 a více, lze i na 1/20
- clona – nejméně 5,6, optimálně 8-11
- citlivost – optimálně 50, běžně 160
- intenzita prosvětlení – 1 500 lumenů, max. do 2 000 lm.
- velikost obrazu: delší strana nejméně 7 000 pixelů
- rozlišení – min. 300 ppi.
- barevná hloubka – 16 bitů
- formáty souborů: nativně nekomprimovaný IIQ, archivní nekomprimovaný TIFF, uživatelská kopie JPG.

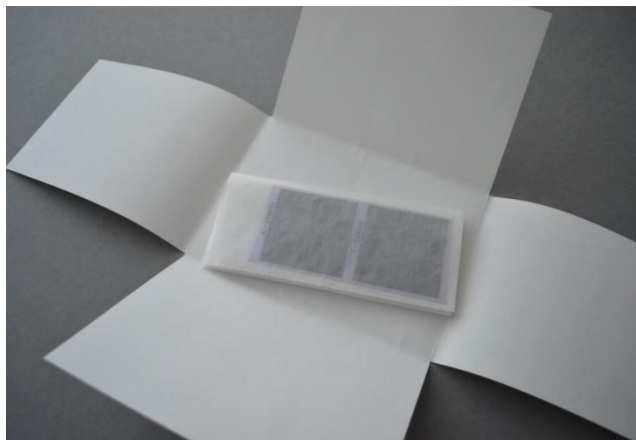
Linka digitalizace obsahuje také několik pracovních stanic s příslušenstvím pro připojení digitalizačních jednotek a postprocessing obrázků. Pro ukládání dat byly pořízeny samostatně funkční celky storage systémů, každý o kapacitě 100 TB. Digitalizace analogového obsahu fotoarchivu ČTK zahrnuje pořízení metadat k obrazovému obsahu a propojení digitalizovaného obsahu na katalogovou evidenci. Výsledná digitální data jsou uchována v nezávislém vícenásobném uložení v obou partnerských institucích, na straně NK ČR s výhledem uložení v systému LTP.

3. 5 Uložení

Fotomateriály jsou uloženy do nových obalů, které zajišťují ochranu před poškozením v důsledku chemických a fyzikálních vlivů prostředí. Jsou vybírány speciální obaly splňující kritériera pro uložení fotografických objektů, především splňující PAT³ test. Negativy na plastové podložce jsou ukládány do transparentních obalů na filmové pásy. Dle druhu negativu (svitek, kinofilm) je zvolen typ a formát vhodného obalu. Negativy jsou do obalů zasouvány seřazené vzestupně, dle číselného označení jednotlivých políček. Zároveň je popis snímku orientován vždy jedním směrem pro lepší čitelnost. Negativy patřící do jedné reportáže jsou v transparentních pásech společně ukládány do papírových klopnových⁴ obálek. Fotokopie s poznámkami, které mohou být součástí reportáží, jsou vkládány do stejných transparentních obalů jako negativy. Pokud to rozměry fotokopií nedovolují, je přistoupeno k ukládání do transparentních sáčků. Skleněné negativy jsou ukládány do transparentních zasunovacích sáčků odpovídajících rozměrů. Na tyto sáčky nelze tisknout, inkoust na materiálu nedrží, proto je tisk proveden na transparentní samolepicí pásky - využívá se páska Endless label transparent Colop E-mark, na kterou lze tisknout tiskárnou COLOP. Takto zabalená skla jsou ukládána do krabiček z nekyselého kartonu archivní kvality. Krabičky jsou posléze označeny číselným označením od - do podle jejich obsahu.

³ Photographic Activity Test

⁴ Four flap enclosure, envelope



Obr. 4: Uložení do obalu archivní kvality s PAT (Photography activity test)

Označení obálek je provedeno, před vložením negativů, na prázdných obalech. Klopnové obálky jsou potisknuty ručním mechanickým razítkem, které se otiskne do polštářku s archivním inkoustem. Číselné označení reportáže je umístěno do pravého horního rohu vrchní klopny. V případě, že je jedna reportáž uložena ve větším počtu obálek (př: 336127/1, 336127/2,...), je nutné označit ji podrobněji jako na původní obálce. Čísla na druhém řádku označující čísla snímků, jsou tištěna ruční tiskánou COLOP E-mark. V případě ukládání reportáže obsahující negativy z nitrátu celulózy, je do levého horního rohu obálky vytištěna tiskárnou COLOP značka "CN." V případě, že negativy v reportáži (obálce) jsou částečně na nitrátu celulózy a částečně na jiném typu materiálu, je nutné na obálku vyznačit, které ze snímků jsou na pásech z nitrátu. Filmové pásy jsou také na obalu označeny značkou "CN." Značka je vytištěna na lepicí pásku Endless label transparent Colop E-mark a poté nalepena na pás. Ostatní druhy materiálů negativů se neoznačují.



Obr. 5: Potisk archivních krabic tiskárnou COLOP

Mechanicky očištěné původní obálky jsou ukládány do označených boxů z lepenky archivní kvality. Označení boxů je prováděno digitální tiskárnou COLOP E-mark. Krabice je označena na boční stranu víka krabice rozsahem uložených reportáží (původních obálek) od – do, např. 123456 - 789123.

3.6 Vracení předloh do ČTK

Reportáže se zpět do ČTK odevzdávají ve stejném rozsahu v jakém byly přijaty. Po finální kontrole předloh, je materiál v nových obalech ukládán zpět do původních kovových šuplíků a ty jsou uloženy do speciálních bezpečnostních kufrů s pěnovými proklady. Společně s negativy se odevzdávají také původní kartonové obálky příslušného rozsahu v označených kartonových krabicích. Součástí předávacího protokolu je seznam fotomateriálů a jejich čísel.

4. Závěr

Koncem roku roku 2022 bylo již ošetřeno, zdigitalizováno a do nových obalů umístěno 128 569 obrazových polí černobílých předloh a 8 130 původních obálek. Datový objem souborů nyní přesahuje 70 TB. Celkový objem dat zdigitalizovaných předloh a obálek je předpokládán 2300 TB. V roce 2023 projekt pokračuje digitalizací černobílých předloh a v tomto roce se plánuje digitalizace a ošetření také barevných fotomateriálů. Soubory digitalizovaných obrazů jsou ukládány do zálohovaného úložného prostoru v NK ČR i v ČTK. Je plánován vývoj standardu pro uložení digitalizovaného obsahu v LTP NK ČR, který umožní budoucí bitovou i logickou ochranu. Na základě dohody mezi oběma institucemi budou

digitalizované snímky zpřístupněny pro badatele v NK ČR a ČTK zpřístupní snímky formou náhledů v databázi fotobanka na www.fotobanka.ctl.cz. Konkrétně je plánováno provázání fotoarchivu ČTK s digitální knihovnou Kramerius v NK ČR. Zajímavým budoucím výstupem projektu bude plánované obohacení obsahu digitalizovaných periodik, ve kterých vlivem techniky tisku, degradace, použití nekvalitních předloh nejsou snímky u reportáží dobře viditelné se všemi detaily. Propojením digitalizovaného exempláře s fotoarchivem ČTK umožní zpřístupnění snímků v řádově vyšší kvalitě, rozlišení včetně oříznutých částí či okrajů. Předpokládané dokončení digitalizace je do konce roku 2027 dle vývoje prací.

Poděkování

Tato práce vznikla na základě institucionální podpory dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace poskytované Ministerstvem kultury.

5. Literatura

1. Odegaard N., Carroll S., Zimmt W. S.: Material characterization tests – for objects of art and archaeology. 2005, p. 162-165, ISBN 1904982093.
2. Rémillard, F. Identification of Plastics and Elastomers. Miniaturized tests Centre de Conservation du Québec Brydson. 2007, p. 5-7, 8-11, 18-19, 24, 26. Wien 1982.
3. The Diphenylamine Spot Test for Cellulose Nitrate in Museum Objects – Canadian Conservation Institute (CCI). In CCI Notes 17/2, part of CCI Notes Series 17 (Spot Tests in Conservation). [online pdf] Government of Canada, 1994, ISSN 0714-6221. [cit.2020-04-16] Dostupne na: <<https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/diphenylamine-test--cellulose-nitrate.html>>

Odhadovaná životnosť DVD nosičov

Estimated lifespan of DVD media

Mgr. Vladimír Filip, PhD.

Katedra mediamatiky a kultúrneho dedičstva, Fakulta humanitných vied, Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, vladimir.filip@fhv.uniza.sk

Abstrakt: *Hlavným cieľom predkladaného príspevku je pokrok vo výskume životnosti optických médií. V úvode popisujeme základne atribúty a formátové odlišnosti medzi prvou a druhou generáciou optických nosičov. Táto kapitola ma predstaví základnú problematiku životnosti optických nosičov a čitateľovi ozrejmiť základnú terminológiu. Ďalšia časť sa zaoberá životnosťou optických médií, ktorú sme identifikovali na základe nášho vlastného výskumu. V rámci kapitoly sú uvedené a vysvetlene modelové príklady starnutia a základná metodika experimentu. Táto metodika bola aplikovaná i pre predikciu životnosti optických nosičov druhej generácie (DVD). V predposlednej časti predstavíme výsledky životnosti DVD nosičov na základe experimentu urýchleného starnutia v podmienkach klimatizovanej komory (vplyv tepla a relatívnej vlhkosti). Tieto výsledky sú taktiež porovnávané s už existujúci dátami o životnosti prvej generácie. V závere predkladaného príspevku upriamujeme pozornosť na samotné skladovanie jednotlivých nosičov s presahom na odporúčania vyplývajúce z normy ISO 18925:2013 (Imaging materials. Optical disc media. Storage practices).*

Kľúčové slová: životnosť médií, PIE, DVD-R, DVD nosiče, pamäťové média, optické média

Abstract: *The main objective of the present paper is to advance research on the lifespan of optical media. We begin by describing the basic attributes and format differences between first and second generation optical media. This chapter is intended to introduce the basic issue of optical media lifespan and to make the reader aware of the basic terminology. The next paper discusses the lifespan of optical media, which we have identified based on our own research. Within the chapter, model aging examples and basic experimental methodology are presented and explained. This methodology has also been applied to predict the lifespan of second generation optical media (DVDs). In the penultimate section, we present the results of the lifetime of DVD media based on accelerated ageing experiments under conditioned chamber conditions (effect of heat and relative humidity). These results are also compared with existing data on the lifespan of the first generation. In the conclusion of the present paper, we draw attention to the storage of individual media itself, with an overlap to the recommendations resulting from ISO 18925:2013 (Imaging materials - Optical disc media - Storage practices).*

Keywords: media lifespan, PIE, DVD-R, DVD media, storage media, optical media

1. Základné vlastnosti DVD nosičov

CD médiám sa rýchlo začala míňať kapacita, keďže sa zvyšoval dopyt po veľkosti uložených údajov. Cieľom vývojárov bolo vytvoriť médium, ktoré bude spätne kompatibilné s CD a hlavne umožní veľkokapacitné ukladanie dát.

Prvotne spoločnosti Philips a Sony prišli so systémom Multimedia CD (MMCD). V približne rovnakú dobu sa taktiež objavil konkurenčný SuperDensity Digital Video Disc (SDDVD), za ktorým stál vývojový tím konzorcia spoločnosti Toshiba, Thomson, Pioneer, JVC a ďalší. Po relatívnej dlhej dobe a odmietnutie oboch formátov významnými IT firmami prišlo k zlúčeniu oboch systémov. Výsledný produkt prvotne získal pomenovanie Digital Video Disc (digitálny video disc), avšak neskôr ešte pred vytvorením finálnej špecifikácie prišlo k zmene názvu na dnes známy Digital Versatile Disc (všestranný digitálny disk) (Tišňovský 2008).

Jeho rozšíreniu pomohla najmä distribúcia filmov. Hlavnou výhodou oproti CD je jeho kapacita 4,7 – 17 GB. Na DVD sa môžu dáta zapísať do dvoch vrstiev (jedna vrstva 4,7 GB, dve vrstvy 8,5 GB) a údaje môžu byť na oboch stranách média (9,4 GB alebo 17 GB). Zvýšenie kapacity média umožnilo použitie lasera s menšou vlnovou dĺžkou (Hockicko 2018).

Disk DVD má rovnaký priemer (12 cm) a rovnakú hrúbku ako disk CD. Za účelom dosiahnutia vyššej kapacity bolo nutné zapracovanie niekoľkých úprav.

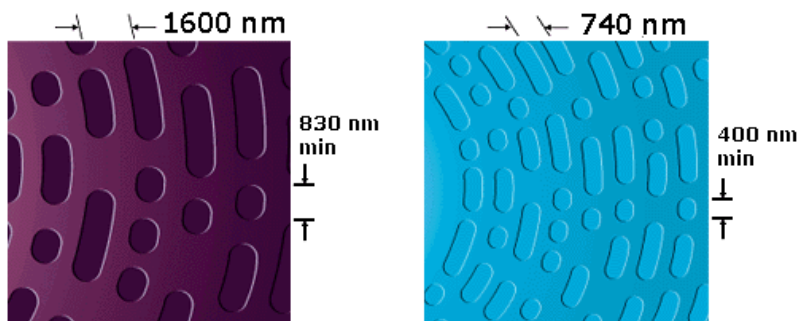
- zápis do dvoch vrstiev (resp. na obe strany disku)
- zmenšenie pit-u a land-u
- zmenšenie rozstupu stopy
- laser s kratšou vlnovou dĺžkou
- nový mechanizmus adresácie a opravy chýb
- mechanika schopná pracovať s vyšším dátovým tokom (Langer 2011).

Tab. 1: Porovnanie vybraných parametrov CD a DVD nosiča (Langer 2011).

	CD	DVD
Vonkajší priemer média	12 cm	12 cm
Vnútorý priemer média	4,8 cm	4,8 cm
Hrúbka média	1,2 mm	1,2 mm
Vlnová dĺžka lasera	780 nm	635, alebo 650 nm
Veľkosť najkratšieho pit-u	830 nm	400 nm
Vzdialenosť medzi stopami	1600 nm	740 nm
Celková kapacita	650 - 700MB	4,7 - 17GB

Pri návrhu DVD nosiča sa vychádzalo z už existujúcej technológie kompaktných nosičov. Návrh prebiehal v snahe zachovať kompatibilitu s nosičmi CD. Zostala zachovaná hrúbka nosiča 1,2 mm, tak isto i priemer disku (12 cm resp. 8 cm). Zachovaný zostal i princíp čítania zapísaných dát.

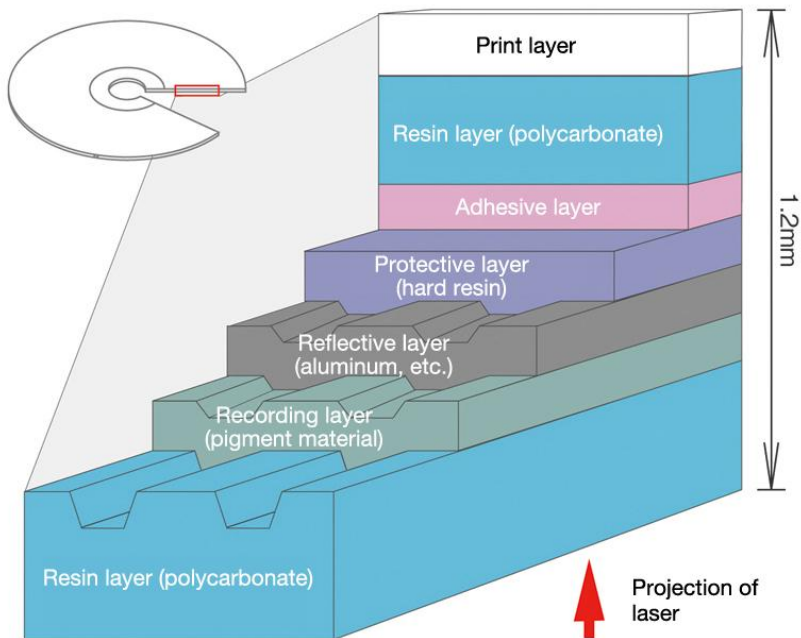
Čo sa týka ďalších parametrov DVD, tu dochádza k odklonu od nosičov CD, čo je predovšetkým spôsobené potrebou vytvoriť médium s vyššou hustotou uložených dát (Tišňovský 2008).



Obr. 1: Porovnanie diskov CD a DVD, kde môžeme pozorovať hustejší záznam pri formáte DVD (Musashino Art University 2018).

Prvou zásadnou zmenou je rozdelenie polykarbonátovej nosnej vrstvy z pôvodnej jednej 1,2 mm hrubej na dve 0,6 mm hrubé vrstvy. Medzi tieto vrstvy je následne vkladané, v závislosti na typu média podľa výslednej kapacity, jedna, resp. dve záznamové vrstvy a vrstvy jednostrannej, obojstrannej alebo polopriepustnej reflexnej vrstvy (Tišňovský 2008).

- vrstva potlače
- vrchná polykarbonátová vrstva
- lepiaca vrstva
 - vrstva lepidla
 - ochranná vrstva tvrdej živice
- reflexná vrstva
- záznamová vrstva (organické záznamové farbivo)
- spodná polykarbonátová vrstva (Tišňovský 2008)



Obr. 2: Štruktúra disku DVD-R SS SL – jednostranný disk s jednou vrstvou pre záznam (Musashino Art University 2018).

DVD médiá využívajú súborový systém, nesúci skratku UDF (Universal Disk Format). Ide o súborový systém, ktorý je nástupcom ISO 9660, avšak s ktorým nie je spätne kompatibilný (Rouse 2018).

Je založený na štandarde ISO/IEC 13346 a ECMA-167. Systém je možné použiť u väčšiny optických médií (CD, DVD, HD DVD, Blu-ray). Podporuje ho väčšina operačných systémov na trhu. Existuje niekoľko verzií tohto formátu:

- 1.02 - základná verzia pre DVD-Video
- 1.50 - pridaná podpora prepisovateľných médií CD a DVD. Využíva virtuálnu alokačnú tabuľku VAT a správu poškodenia – Defect Management
- 2.0 - pridaná podpora nahrávania v reálnom čase. Nová rozšírená tabuľka VAT.
- 2.01 - oprava verzie 2.0
- 2.50 - zavedenie metadát
- 2.60 – pridanie metódy pre sekvenčné zapisovateľné médiá (ibm.com 2018)

Formát UDF používa tzv. paketový zápis (PacketWriting). Ide o spôsob zapisovania dát na médium po malých častiach – paketoch. Veľkosť jednotlivých paketov môže byť rôzna, v závislosti na veľkosti zapisovaných dát. Paketový zápis je výhodné použiť pri prepisovateľných médiách (ibm.com 2018).

1.1 Základne rozdelenie DVD nosičov

DVD nosiče môžeme kategorizovať podľa rôznych faktorov. My uvádzame tie najrozšírenejšie, resp. najviac používané v praxi.

Prvotne môžeme DVD disky rozdeliť podľa ich kapacity. Ako sme už vyššie uviedli, kapacita disku závisí aj od možnosti zápisu dát do dvoch vrstiev, preto je možné na jedno médium typu DVD zapísať až 17,08 GB dát.

Taktiež sa môžeme stretať s niekoľkými skratkami pri jednotlivých označeniach nosičov pri delení podľa kapacity:

- **SS-SL** (Single Side – Single Layer)– jednostranné DVD s jednou vrstvou pre zápis
- **SS-DL** (Single Side – DoubleLayer) – jednostranné DVD s dvoma vrstvami pre zápis
- **DS-SL** (DoubleSide – Single Layer) – obojstranné DVD s jednou vrstvou pre zápis
- **DS-DL** (DoubleSide – DoubleLayer) – obojstranné DVD s dvoma vrstvami pre zápis (dixland.org 2018).

Rozdelenie podľa typu nosiča – mohli by sme povedať, že ide o rozdelenie podľa maximálnej kapacity.

- **DVD-1:** 8 cm; 1,46 GB; (SS-SL)
- **DVD-2:** 8 cm; 2,66 GB; (SS-DL)
- **DVD-3:** 8 cm; 2x 1,46 GB; (DS-SL)
- **DVD-4:** 8 cm; 2 x 2,66GB; (DS-DL)
- **DVD-5:**12 cm; 4,70 GB; (SS-SL)
- **DVD-9:**12 cm; 8,54 GB; (SS-DL)
- **DVD-10:**12 cm; 2x 4,70GB; (DS-SL)
- **DVD-18:**12 cm; 2x 8,54GB; (DS-DL) (Tišňovksý 2018)

Podobne ako kompaktné disky môžeme aj DVD médiá špecifikovať prostredníctvom štandardov uvádzaných ako knihy:

- **Kniha A** – DVD-ROM
- **Kniha B** – DVD-Video
- **Kniha C** – DVD-Audio
- **Kniha D** – DVD-R
- **Kniha E** – DVD-RW (Norton, 2002).

V rámci posledného rozdelenia, je zrejmé, že absentujú nosiče s označením + (napr. DVD+R/RW/ROM). Ide o špecifické označenie, takmer identického nosiča,

ktorý bol vydávaný konkurenčným zoskupením spoločností, ktoré neboli ochotné platiť vysoké ceny za používanie technológie -R vo svojich zariadeniach. Taktiež by sme možno vedeli uvažovať nad knihou Z, kde by sme mohli zaradiť všetky ostatné typy nosičov označovaných ako DVD.

2. Príprava experimentu vplyvu teploty a relatívnej vlhkosti na optické disky

Základnou myšlienkou nami pripravovaného testu bolo získať merateľný ukazovateľ vplyvu teploty a relatívnej vlhkosti na jednotlivé optické médiá. Inak povedané, chceli sme zaznamenať zmenu (starnutie – degradáciu) vplyvom simulovaného prostredia. Pre tento účel sme využili atribút PIE (počet PI chýb v osem po sebe idúcich ECC blokoch).

Na DVD sú dáta v sektoroch: 12 bytov - hlavička, 2048 bytov - dáta, 4 byty EDC (Error Detection Code). Týchto 2064 bytov je usporiadaných kvôli proti chybovému zabezpečeniu do 12 riadkov po 172 bytoch. Ku každému riadku je pridaných 10 bajtov zabezpečovacieho kódu Parity Inner (PI). 16 takto usporiadaných sektorov tvorí ECC blok so 192 riadkami so 182 stĺpcami. K týmto 192 riadkom je pridaných 16 riadkov kódu Parity Outer (PO). Každý riadok PO je zabezpečený aj desaťbytovým kódom PI. Celý blok sa teda skladá z 208 riadkov a 192 stĺpcov. Tento blok obsahuje 208 desaťbytových kódov PI a 172 šesťnásťbytových kódov PO. Dáta sú zabezpečené oboma kódmi, Parity Outer sú zabezpečené iba kódom PI (ECMA-338 2002).

Chyby pri čítaní sa najskôr detegujú a opravujú pomocou kódu PI (chyby sa označujú Parity Inner Error, skratka PIE alebo PI). Pokiaľ je počet poškodených bitov vyšší a chyba sa nedá takto opraviť, nastupuje stav PIF (Parity Inner Failure, predtým tiež PO) a oprava pomocou kódu PO. Až po neúspešnej oprave chyby pomocou kódu PO nastáva stav POF (Parity Outer Failure), kedy je detegovaná chyba čítania dát a disk je nespoľahlivý. Čiže PIF je vlastne počet chýb, opravovaný pomocou kódu PO (ECMA-338 2002).

Tu nastáva koniec životnosti (End of Life – „EOL“) chápeme ako označenie situácie, kedy je počet opraviteľných chýb tak vysoký, že výskyt neopraviteľných chýb je neodvratiteľný. Inak povedané situácia kedy nastane prvá neopraviteľná chyba (ECMA-338 2002).

ECMA-338 z roku 2002 definuje maximálnu hodnotu pre PIE na hodnotu 280. V momente písania tohto článku, sme nemali potvrdenú hodnotou PIF (predpokladáme hodnotu 4, avšak je potrebné potvrdenie normou, resp. štandardom). Preto sme sa rozhodli odhadovať životnosť nosiča pomocou prvého výskytu PIF. Inak povedané, pri prvom výskytu PIF opravy, je nosič ešte stále čitateľný.

Do experimentu sme zvolili nasledovné média:

- Verbatim CD-R DataLifeProtection 52x
- Maxell CD-R 700MB 52x
- Sony CD-R 700MB 48x
- Verbatim DVD-R 4.7GB 16X

Verbatim na svojich oficiálnych stránkach garantuje, pre nami zvolený disk, bezpečné a celoživotné uloženie všetkých údajov, vďaka rozsiahlemu výskumu materskej spoločnosti Mitsubishi ChemicalMedia. Ďalej uvádza, že sú ideálnym riešením pre dlhodobé a bezpečné uloženie dôležitých súborov - ideálne pre cenné fotografie, videá a dokumenty, ktoré je potrebné uchovať navždy. Taktiež garantujú odolnosť voči prachu a vode, ale aj odolnosť pred silným výkyvom teploty a vlhkosti. Interne produkt nesie označenie 43351 (Verbatim.de 2019).

Spoločnosť Verbatim v dokumente, vychádzajúceho zo skúšok v klimatizovaných miestnostiach, uvádza pre diit.cz, že pri jej nosičoch je životnosť približne 100 rokov (CD-R aj DVD-R). Avšak ako dôležitý faktor udáva vhodné uskladnenie za určitých klimatických podmienok, ktorými sú:

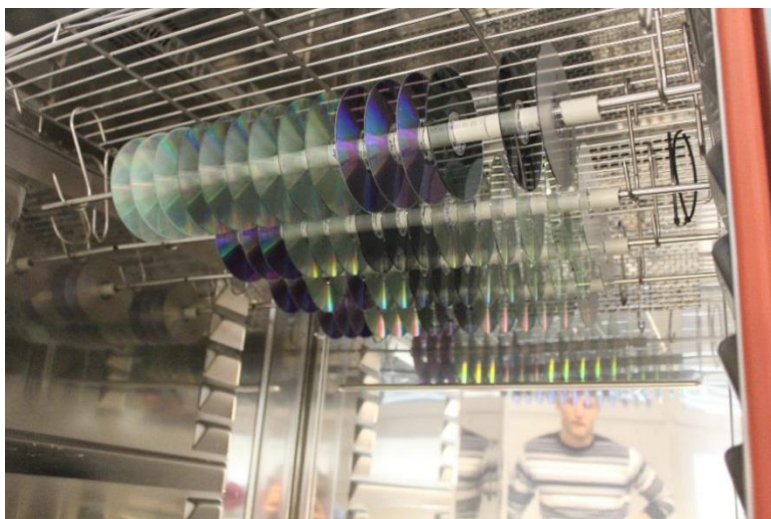
- uloženie v plastovej krabičke vertikálne,
- uskladnenie pri teplote 20 až 25 °C,
- uskladnenie pri 55% relatívnej vlhkosti vzduchu,
- chránené pred vplyvom svetla, dymu, prachu (diit.cz 2007).

Ďalšou nutnou hardvérovou súčasťou bol nástroj, ktorý by umožňoval nastavenie a udržovanie stabilných podmienok, konkrétne (teplota a relatívna vlhkosť). Pre tieto účely bola vhodná klimatizovaná komora, ktorá sa nachádza v priestoroch Vedeckého centra Žilinskej univerzity v Žiline. Konkrétne ide o zariadenie VC3 4060, ktoré disponuje objemovým priestorom 600l. Dokáže udržovať teploty v intervale 42 °C až 180 °C a relatívnu vlhkosť v intervale 10 % až 92 % (Filip 2020).



Obr. 3: Klimatizovaná komora VC3 4060

Vlhkosť vzduchu v skúšobnom priestore sa meria podľa medzinárodne platného princípu psychometrického merania. Vnútro komory je vyrobené z vysoko nehrdzavejúcej ocele (ocel' 1.4404). Ďalším dôležitým aspektom bolo umiestnenie samotných optických diskov do priestoru komory. Rozhodli sme sa pre 4 nerezové tyče, s priemerom 15 mm, ktoré sú dlhé 750 mm. Tieto boli zavesené na už prítomné háčiky. Na každú tyč boli umiestnené disky podľa ich dĺžky pobytu v podmienkach klimatizovanej komory v poradí 4, 7, 14 a 21 (pre 4,7,14 a 21 dní). Následne boli týmto spôsobom i odoberané. V smere od dverí do vnútra komory. Jednotlivé optické nosiče boli od seba vzdialené cca 25 mm (rozptyl medzi 23 – 27 mm). Tento odstup nám zabezpečovali vymedzovacie valčeky, vyrobené z PPR rúrky. Tento materiál sa bežne používa pre rozvody teplej a studenej vody, a teda je odolný pred vplyvom teploty a vlhkosti prostredia. Ich základ tvorí PP (polypropylén). Valčeky mali vonkajší priemer 25 mm - väčší, ako je vnútorný priemer unášacieho otvoru (Filip 2020).



Obr. 4: Umiestnenie optických nosičov v priestore klimatizovanej komory.

2.1. Modelová príprava

Z dostupnej literatúry vieme povedať, ktoré hlavné externé činitele ovplyvňujú optické disky. Ak budeme abstrahovať zlyhanie ľudského faktora, resp. jeho neopatrnosť pri manipulácii, zostávajú nám tri hlavné činitele:

- teplota,
- relatívna vlhkosť,
- žiarenie.

Žiarenie vieme relatívne jednoducho vylúčiť, aj keď má najväčšie účinky na samotný optický nosič. Ak uvažujeme o podmienkach v ktorých by mali byť disky uložené, zisťujeme že do kontaktu s viditeľným spektrom svetla sa dostávajú minimálne, predovšetkým pri manipulácii s nimi. Mali by byť uchovávané v plastových obaloch vo vertikálnej polohe v uzavretej miestnosti, a teda predpokladáme bez prístupu viditeľného spektra svetla. Zostávajúce dva činitele nemôžeme abstrahovať, ale vieme ich výrazným spôsobom ovplyvňovať (Filip 2020).

Na základe predošlej úvahy sme dospeli k vplyvu teploty a relatívnej vlhkosti, a preto sme rozdelili náš experiment rozčleniť do dvoch modelových úvah. Model B pojednáva o vplyve meniacej sa teploty pri stabilnej relatívnej vlhkosti a model A naopak o vplyve meniacej sa relatívnej vlhkosti pri nemeniacej sa teplote. Každý z modelov pozostáva zo 4 sérií (pod-modelov) umiestnených do

predom stanovených podmienok klimatizovanej komory a presne stanovený čas (Filip 2020).

Tab. 2: Tabuľkové zobrazenie hlavných modelov experimentu. Označené pod-modely predstavujú jeden identický, ktorý bude slúžiť na tzv. skríženie pod-modelov.

Model	Pod-model	Teplota	Relatívna vlhkosť
	A	A1	80°C
A2		80°C	60%
A3		80°C	40%
A4		80°C	20%

Model	Pod-model	Teplota	Relatívna vlhkosť
	B	B1	95°C
B2		80°C	60%
B3		60°C	60%
B4		40°C	60%

Pomocou vybaveného počítača bol vykonaný záznam dátového korpusu a prvé meranie chybovosti, pretože už pri zázname môže dochádzať k poškodeniu resp. amortizácií použitých komponentov. Ďalej sú tieto disky uložené do simulovaných podmienok klimatizovanej komory na presne stanovené časové intervaly a hodnoty teploty, resp. relatívnej vlhkosti. Po uplynutí tohto intervalu sú, po 24 hodinovej aklimatizácii, podrobené opätovnému testovaniu. Inak povedané je meraná zmena nárastu chybovosti na základe vplyvu vopred stanovených podmienok za stanovený čas (Filip 2020).

Kompletná metodická časť experimentu s presahom na matematické transformácie je aktuálne spracovávaná ako učebnica. Preto sa presunieme priamo k výsledkovej časti pre DVD-R nosiče od výrobcu Verbatim.

V prvej časti boli namerané hodnoty jednotlivých chýb nosičov pred a po pobyte v podmienkach klimatizovanej komory. Tu sa vypočítala zmena chybovosti, kde predpokladáme nárast chybovosti na základe vplyvu podmienok okolitého prostredia. Tieto boli ďalej spracovávané a vo finálnej podobe transformované do nasledovného zápisu:

$$k_1 = 0,0032 e^{0,0576RV} e^{0,0382 T}$$

$$k_2 = 0,0032 e^{0,0579 RV} e^{0,0385 T}$$

Kde k_1 a k_2 predstavuje predpokladaný index životnosti (nástupu prvej chyby PIF) daného nosiča pre stanovenú teplotu a relatívnu vlhkosť, RV predstavuje hodnotu relatívnej vlhkosti prostredia, v ktorom je nosič uskladnený a T ako teplotu prostredia, v ktorom je nosič uchovávaný. Na základe uvedenej rovnice dokážeme vypočítať každý index odhadovaného nástupu prvej chyby PIF pre ľubovoľnú teplotu a relatívnu vlhkosť. Keďže rovnica vychádza z meraní PIE, kde vieme maximálne prípustnú hodnotu tohto indexu 280, vieme nami vypočítaný index previesť na časovú jednotku (dni, mesiace, roky) (Filip 2020).

Samotnou transformáciou prichádzajú do úvahy dva výsledne zápisy, nakoľko sme krížili na modely (jeden bral do úvahy vplyv relatívnej vlhkosti a druhý vplyv teploty). Odchýlky v jednotlivých konštantách exponentov sú relatívne malé, avšak uvádzame oba, aby bolo možné spracovať prípadne rozdiely v odhadovanom výskyte chýb PIF. Z dôvodu krátkosti príspevku bude pojednávať o prvom zo zapísaných vzťahoch a teda k_1 .

Optické disky v nami vytváranom experimente boli uložené v podmienkach s nasledovnými hodnotami:

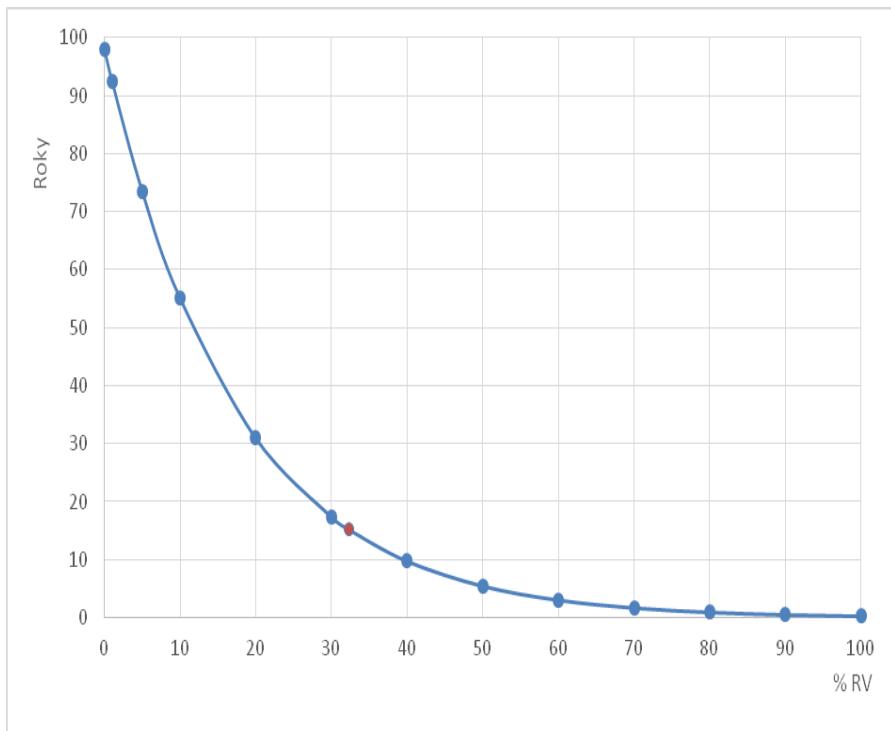
- Teplota = 23,4°C
- Relatívna vlhkosť = 32,3%

Pre uvedené hodnoty uloženia optického nosiča, môžeme relatívne jednoducho vypočítať prvý výskyt chyby PIF (resp. prvý nástup opravy chyby PIF).

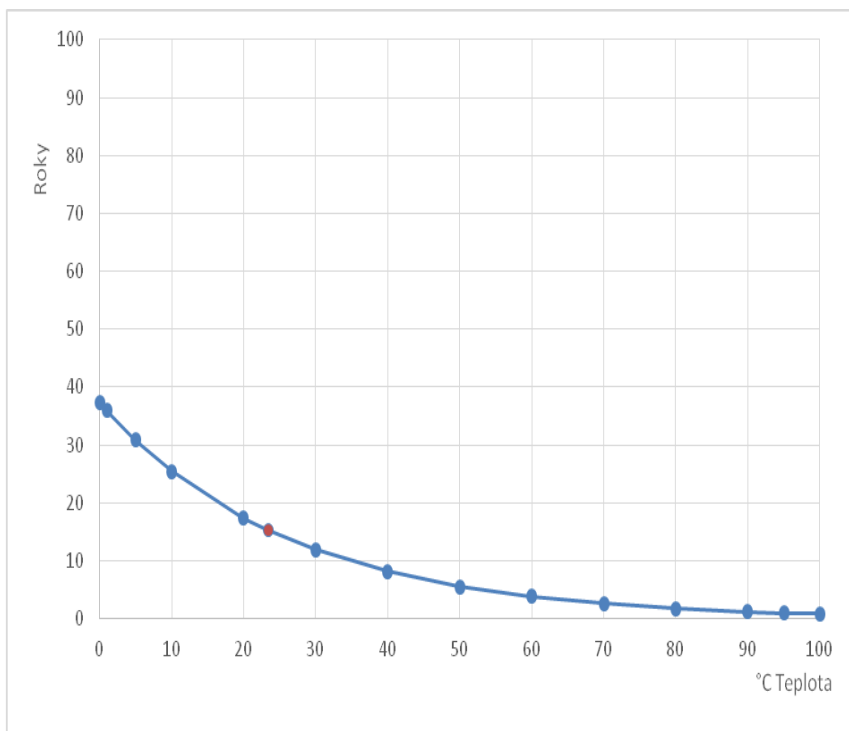
Tab. 3: Odhadovaný výskyt prvej chyby PIF – dosiahnutie limitu PIE = 280 (pre pre teplotu 23,4°C, a relatívnu vlhkosť 32,3%)

Nosič	Index	Časové jednotky	PIE=280
Verbatim DVD-R	0,0503	Roky	15,26
		Dni	994,53

Podľa vyššie uvedeného vzťahu, dokážeme vypočítať index pre ľubovoľnú teplotu (napr. na intervale (0;100)) a zároveň pre každú relatívnu vlhkosť (napr. na intervale (0; 100)). Touto úvahou vieme získať tabuľku hodnôt, ktorá bude disponovať indexami pre 100 teplôt a 100 relatívnych vlhkostí. Ak si do tejto tabuľky pridáme hodnoty indexov pre teplotu 23,4°C, a relatívnu vlhkosť 32,3%(naše prostredie) a následne zobrazíme údaje v grafe, môžeme pozorovať zaujímavé vlastnosti(graf 1 a graf 2). Pozorujeme odhadovaný vplyv relatívnej vlhkosti na odhadovaný, prvý výskyt chyby PIF pri nami stanovenej teplote, resp. relatívnej vlhkosti. Stále pracujeme s hodnotou PIE= 280.



Obr. 5: Vplyv relatívnej vlhkosti na predpokladaný prvý výskyt chyby PIF pri teplote 23,4°C.



Obr. 6: Vplyv teploty na predpokladaný prvý výskyt chyby PIF pri relatívnej vlhkosti 32,3%.

Z uvedených grafov vieme dedukovať, že relatívna vlhkosť má zásadnejší vplyv na samotnú odhadovaný prvý výskyt chyby PIF a teda aj na samotnú životnosť tohto optického nosiča. Vieme to identifikovať na základne veľkosti zmeny času (rokov) pri stúpajúcej jednotke (%) relatívnej vlhkosti s obdobnou zmenou vyplývajúcej z grafu vplyvu teploty. V jednoduchosti povedané strmost' krivky a maximálne hodnoty, ktoré dosahuje sú výrazne odlišné.

Vplyv vlhkosti na povrch, resp. na vnútorné vrstvy, je potrebné minimalizovať, z dôvodu hroziacich chemických reakcií predovšetkým s reflexnou vrstvou (kyslík – oxidácia zliatin hliníka, oxid siričitý – oxidácia zliatin striebra). Okrem vlhkosti je dôležité zabrániť prístupu i iných chemikálií, ktoré by mohli taktiež interagovať s jednotlivými komponentami optického disku (rozpúšťadlá benzén, acetón – reak-cia s polykarbonátovou vrstvou) Tento fakt uvádzame v dôsledku používania popi-sovačov, z ktorých sa odporúča používať (alkoholové, vodné a na báze aromatic-kých rozpúšťadiel) (Byers 2006).

Ale určite môžeme vyvrátiť marketingové tvrdenie výrobcu, že údaje sa uchovávajú garantovane na 100 rokov. Žiaľ, prax je iná a nie vždy taká

optimistická, ako predajca, resp. výrobca udáva. Ak vezmeme do úvahy hodnotu PIE = 280, potom pre nami zvolený DVD nosič môžeme predpokladať prvý výskyt chyby (opravy PIF) už po 15,26 rokoch (pri 23,4°C a 32,3% relatívnej vlhkosti). Nesmieme však zabúdať na jeden dôležitý fakt, že sme abstrahovali účinky žiarenia (svetla) a teda vieme predpokladať, že aj toto číslo je skôr optimistické.

3. Literatúra

- 1 Byers, Fred R, 2006. Care and Handling of CDs and DVDs: A Guide for Librarians and Archivists. Washington, DC 20036. ISBN 1-932326-04-9
- 2 diit.cz. 2007. [online]. Verbatimodpovídá na otázky o životnosti CD a DVD nosičů. [citované 27. júl 2018]. Dostupné na internete: <<https://diit.cz/clanek/verbatim-odpovida-na-otazky-o-zivotnosti-cd-a-dvd-nosicu>>
- 3 divxland.org. 2018. [online]. DVD discetypes. [citované 8. agust 2018]. Dostupné na internete: <http://www.divxland.org/en/article/6/dvd_disc_types#.W22l8c4zZhE>
- 4 ECMA-338. 2002. [online]. 80 mm (1,46 Gbytes per side) and 120 mm (4,70 Gbytes per side) DVD Re-recordable Disk DVD-RW. [citované 27. júl 2018]. Dostupné na internete: <https://www.ecma-international.org/wp-content/uploads/ECMA-338_1st_edition_december_2002.pdf>
- 5 Filip, Vladimír. 2020. [online]. Vplyv teploty a relatívnej vlhkosti na vybrané médium CD-R. In: ITlib, s. 17-26. [citované 27. júl 2018]. ISSN 1336-0779. Dostupné na internete: <https://itlib.cvtisr.sk/wp-content/uploads/2021/02/Filip.pdf>
- 6 Hockicko, Peter. 2018. [online]. Princíp CD-R. [citované 7. júl. 2018]. Dostupné na internete: <<http://hockicko.uniza.sk/semestralky/cd/cd-r.htm>>
- 7 ibm.com. 2018. [online]. Formát UDF (Universal Disk Format). [citované 15. jún 2018]. Dostupné na internete: <https://www.ibm.com/support/knowledgecenter/cs/ssw_ibm_i_61/rzam4/rzam4univer_saldiskformat.htm>
- 8 Langer, Martin. 2011. [online]. Optická pamäťová média, princípy, využití, trendy. (bakalárska práca). [citované 9. jún 2018]. Dostupné na internete: <https://is.muni.cz/th/b9tj4/bakalarska_prace.pdf>
- 9 Musashino Art University. 2018. [online]. CD-R. [citované 6. júl 2018]. Dostupné na internete: <<http://art-design-glossary.musabi.ac.jp/cd-r/>>
- 10 Norton, Peter. 2002. New Insidethe PC. Indianapolis, Indiana 46290. ISBN 0-672-32289-7
- 11 Rouse, Margaret. 2018. [online]. Opticaldisc. [citované 21. jún 2018]. Dostupné na internete: <<https://searchstorage.techtarget.com/definition/optical-disc>>
- 12 Tišňovský, Pavel. 2008. [online]. Následovník kompaktních disků: DVD. [citované 4. jún 2018]. Dostupné na internete: <<https://www.root.cz/clanky/nasledovnici-kompaktnich-disku-dvd/>>

Dendrochronologické datovanie dverí v ranogotickom kostole v Čeríne

Dendrochronological dating of doors in the Early Gothic church in Čerín

Zuzana Vidholdová, Tomáš Kolář

Drevárska fakulta, Technická univerzita Zvolen, T.G. Masaryka 24,
SK-960 01 Zvolen, zuzana.vidholdova@tuzvo.sk

Lesnícká a dřevařská fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 3,
CZ-613 00 Brno, tomas.kolar@mendelu.cz

Abstrakt: Ranogotický kostol sv. Martina je umelecko-historický klenot národného významu. Nachádza sa na vyvýšenom mieste nad obcou Čerín (okres Banská Bystrica). V kostole sú výnimočné gotické nástenné maľby (fresky) a maľovaný ranorenesančný drevený strop lode. Dendrochronologickou analýzou dubových dverí, ktoré sú medzi svätyňou a sakristiou, sa zistilo, že strom na ich výrobu bol vyrúbaný v období po roku 1449. To potvrdilo ich jedinečný historický charakter.

Kľúčové slová: Čerín, dendrochronológia, dvere, dub, kostol.

Abstract: Early Gothic church of St. Martina is an artistic-historical gem of national importance. It is located on an elevated spot above the village of Čerín (Banská Bystrica district). The church has exceptional Gothic wall paintings (frescoes) and a painted early Renaissance wooden ceiling of the nave. Dendrochronological analysis of the oak doors, which are between the sanctuary and the sacristy, revealed that the tree for their manufacture was felled in the period after 1449. This confirmed their unique historical character.

Keywords: Čerín, dendrochronology, door, oak, church.

1. Úvod

Základným krokom k zachovaniu a ochrane historických drevených artefaktov a konštrukcií je ich poznanie, ktorého súčasťou je ich prieskum vrátane určenia doby ich vzniku. Metódy časového zatrieďovania historických konštrukcií sú viaceré, a to komparácia s inými konštrukciami daného obdobia, archívny výskum s relevantnými poznatkami o výstavbe a úpravách objektu a jeho konštrukcií a dendrochronológia.

Dendrochronológiou (*dendron* = strom + *chronos* = čas + *logos* = veda, učenie) sa rozumie vedný odbor umožňujúci datovať drevené prvky konštrukcií pomocou merania šírky ich ročných prírastkov viditeľných na priečnom reze daného prvku. Poskytuje predovšetkým dostatočne exaktný a jednoznačný datovací údaj, t. j. kedy bol zoťatý strom použitý na konštrukciu. Metóda je založená na skutočnosti, že ročný prírastok stromu vyjadrený šírkou ročného kruhu, je do značnej miery závislý od klimatických pomerov v danom roku. Dôsledkom toho je, že premenlivosť širok ročných kruhov v čase je u rôznych stromov situovaných v rovnakej oblasti podobná. Takto podobné šírky ročných kruhov umožňujú zostaviť tzv. štandardnú chronológiu, pomocou ktorej je možné určiť rok zoťatia stromu a následne aj vek drevených artefaktov a drevených prvkov vsadených do historickej architektúry. V prípadoch, keď sú zachované podkôrne ročné prírastky je presnosť tejto metódy až na jeden rok, v priaznivých prípadoch dokonca je presnosť na ročné obdobie (Rybníček a kol., 2020). Dendrochronológia sa úspešne využíva nielen na datovanie archeologických artefaktov (Rybníček a kol., 2020), historických stavieb (Sochová a kol., 2021), umeleckých predmetov ako sú drevený nábytok (Thun a Alsvik, 2009), tabuľové maľby (Eckstein a kol., 1986) ale má aj potenciál na rekonštrukciu klímy v minulosti (Kyncl, 2017, Bošefa a kol., 2018).

Pokiaľ nie je možné deštruktívne odobrať vzorky z drevenej konštrukcie, fotografovanie dreveného povrchu a meranie šírky ročných kruhov na fotografiách úspešne umožňuje jej datovanie (Thun a Alsvik, 2009).

Rímskokatolícky kostol sv. Martina v Čeríne, okr. Banská Bystrica, dal postaviť Pavel de Kürtös (1283 – 1326), bojovník a prívrženec panovníka Ondrej III., ktorý založil osady Čerín, Čačín, Dúbravica, Lukavica, Sebedín a Hrochoť. Prvá písomná zmienka o kostole pochádza z roku 1315 (Podolinský, 2008). Kostol s príľahlou samostatne stojacou zvonnicou je opevnená kamenným obranným múrom so strieľňami z konca 16. storočia a nachádza sa na vyvýšenom mieste nad obcou. Typologicky sa tento ranogotický kostol zhoduje s okolitými sakrálnymi stavbami v neďalekých obciach - Zolná, Horná Mičiná, Dúbravica, či Poniky. Je riešený ako jednolodový priestor so štvorcovým presbytériom a príľahlou sakristiou. Je dlhý 47 m, široký 24 m, vysoký 21 m. Koncom 14. storočia bola svätyňa kostola vyzdobená nástennými maľbami. Za najcennejšiu výzdobu po výtvarnej aj duchovnej stránke sa považuje Kristologický cyklus od Majstra z Čerína, ktorého rukopis v sebe nesie talianske vplyvy z oblastí Toskánska a Florencie, zmiešané s byzantskými prvkami a prvkami zaalpskej gotiky. Kristologický námet zobrazujúci témy ako sú Posledný súd, Nebeské kráľovstvo, Peklo, Ukrižovanie, Snímanie z kríža, či Vstávanie z hrobu sú považované za akýmsi protovzor nielen pre gotické kostoly v okolí, no od neho sa odvíja aj estetický fenomén nástenných malieb kostolov v Gemeri.

Menšie stavebné úpravy na kostole prebehli aj v 15. storočí. Loď má maľovaný drevený strop zo 16. storočia. Presbytérium je zaklenuté gotickou rebrovou klenbou so svorníkom s vyžľabeným rebrom dosahujúcim na konzolky. Jedným poľom krížovej klenby je zaklenutá aj sakristia. Medzi svätyňou a sakristiou sa nachádzajú masívne dubové dvere. Na kostole bola vykonaná rekonštrukcia v roku 2017, kde bola rekonštruovaná krovová konštrukcia spolu s dreveným šindľom, ale tiež prebehlo reštaurovanie Kristologického cyklu. Za národnú kultúrnu pamiatku bol vyhlásený 6. 6. 1963 a v Ústrednom zozname pamiatkového fondu je uvedený pod číslom 36/1.

Cieľom tejto štúdie je prostredníctvom dendrochronologickej analýzy dreva datovať dvere nachádzajúce sa v kostole sv. Martina v Čeríne.

2. Metodika odberu vzoriek a datovania dverí

Pôvodné dubové dvere v kostole sv. Martina v Čeríne medzi svätyňou a sakristiou (obr. 1) pozostávali z dvoch dosiek, ktorých šírka bola 68 a 27,4 cm. Na priečnych plochách dosiek, t.j. na spodnej strane dverí boli dobre pozorovateľné ročné kruhy. Na bočnom okraji dosiek bola viditeľná hranica beľového dreva, ktorá bola na spodnej ploche dverí aj čiastočne narušená (obr. 2).



a)



b)

Obr. 1: Pôvodné dubové dvere v kostole sv. Martina v Čeríne
a) pohľad zo sakristie; b) pohľad zo svätyne



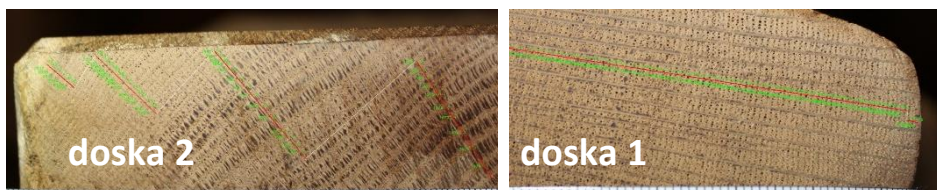
Obr. 2: Spodná strana dubových dverí v kostole sv. Martina v Čeríne

Priamy odber vzoriek bol neprípustný z dôvodu možného znehodnotenia dverí, preto bol vyhotovený digitálny záznam spodného prierezu dosiek. Na fotenie bol použitý fotoaparát Canon EOS 1200D. Pred fotením bola spodná strana dosiek brúsená pásovou brúskou a navlhčená mokrou handričkou, aby sa zvýraznila hranica ročných kruhov.

Ročné prírastky boli merané v programe WinDENDRO na digitálnych snímkach na pracovisku dendrochronológie na Lesnickej a dřevařskej fakulte, Mendelovej univerzity v Brně. Spracovanie a dendrochronologické datovanie bolo vykonané v programe PAST4 podľa štandardnej dendrochronologickej metodiky (Kyncl, 2005) s použitím štandardnej chronológie duba zo Slovenska (quspSVK2016) a z Českej republiky (czges2020). Miera podobnosti krivky (rady) ročných prírastkov pre dvere a krivky (rady) štandardnej chronológie bola hodnotená parametrami, a to hodnotami t-testov: t_{BP} (podľa Baillie-Pilchera) a t_H (podľa Hollsteina) a koeficientom súbežnosť kriviek GIk (vyjadrená v percentách). Datovanie je spoľahlivé, ak sú hodnoty t-testu vyššie ako 4 a prekryvalo sa viac ako 50 ročných kruhov (Kyncl, 2017).

3. Výsledky a vyhodnotenie

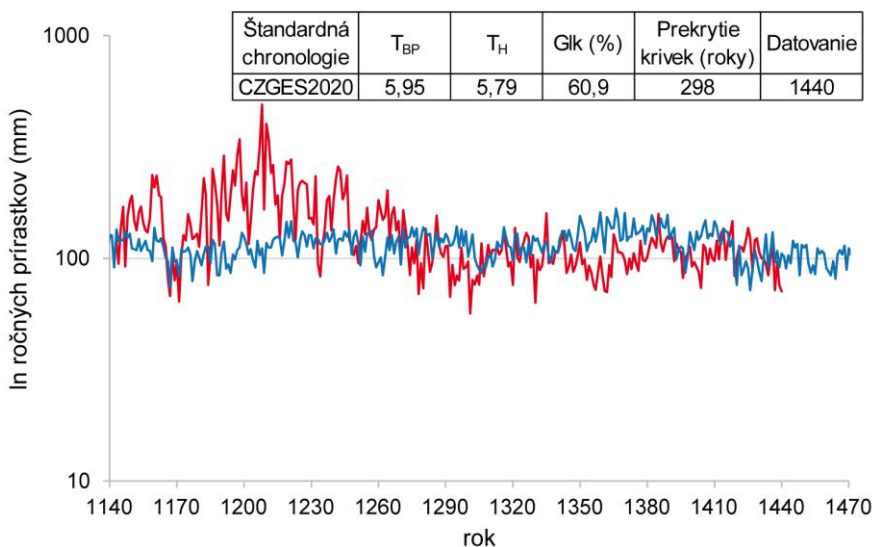
Krivku (radu) ročných prírastkov tvorilo 299 (obr. 3a) a 50 (obr. 3b) ročných kruhov.



Obr. 3: Digitálne meranie ročných prírastkov

Získané krivky (rady) ročných prírastkov boli porovnané s dostupnými krivkami slovenskej a českej štandardnej chronológie. Dosku 1 bolo možné úspešne datovať podľa českej štandardnej chronológie so súbežnosťou 60,9 % a hodnotami t-testov t_{BP} (podľa Baillie-Pilchera) a t_H (podľa Hollsteina) vyššími ako 5 (obr. 4). Podľa slovenskej štandardnej chronológie nebolo možné dosku 1 datovať. Vzhľadom k tomu, že datovaná doska 1 dverí neobsahovala podkórny ročný prírastok, je možné určiť iba rok, po ktorom došlo ku výrubu stromu. Pri interpretácii datovania dubových vzoriek je nutné brať do úvahy aj počet ročných kruhov beľového dreva. Pre územie Slovenska platí, že v závislosti od veku stromu a typu lokality, na ktorej rástol, obsahuje dubový kmeň priemerne 8–26 ročných kruhov beľového dreva (Prokop a kol., 2016). Ku zoňatiu stromu došlo teda niekedy po roku 1449 (obr. 4).

Dosku 2 nebolo možné spoľahlivo datovať podľa dostupných štandardných chronológií. Hlavným dôvodom je malý počet ročných kruhov, čo je jeden z hlavných predpokladov úspešného datovania.



Obr. 4: Synchronizácia krivky ročných prírastkov pre dosku 1 (červená krivka) s dubovou štandardnou chronológiou pre Českú republiku CZGES2020 (modrá krivka).

Podľa týchto zistení je pravdepodobné, že počas úprav v kostole v období druhej polovice 15. storočia sa zabudovali nové dvere medzi svätyňu a sakristiu, a tie sú tam dodnes.

4. Záver

Dendrochronologickou analýzou historického dreva dubových dverí z kostola sv. Martina v Čeríne sa zistilo, že dvere treba považovať za pôvodnú historickú konštrukciu. Zistilo sa, že výrub stromu na ich výrobu prebiehal v období po roku 1449, a to súviselo s úpravami kostola v 15. storočí.

Hodnotu kostola okrem nástenných malieb (fresiek) a maľovaného dreveného stropu v lodi ešte znásobujú zachované pôvodné historické dubové dvere medzi svätýňou a sakristiou.

Pre zvýšenie poznania historických stavieb ako je aj ranogotický kostol sv. Martina v Čeríne a predmetov v ňom ukrytých prispieva aj vzájomná spolupráca jednotlivých pracovísk univerzít sídliacich vo Zvolene a v Brne.

Pod'akovanie

Práca bola finančne podporená projektom VEGA 1/0665/22 a Európskym programom mobility Erasmus+.

5. Literatúra

1. Büntgen, U., Trouet, V., Frank, D., Leuschner, H. H., Friedrichs, D., Luterbacher, J., Esper, J. 2010. Tree-ring indicators of German summer drought over the last millennium. *Quaternary Science Reviews*, 29(7-8), 1005-1016.
2. Bošeľa, M., Lukáč, M., Castagneri, D., Sedmák, R., Biber, P., Carrer, M., Konôpka, B., Nola, P., Nagel, T.A., Popa, I. Roibu, C.C., Svoboda, M., Trotsiuk, V., Büntgen, U. 2018. Contrasting effects of environmental change on the radial growth of co-occurring beech and fir trees across Europe. *Science of the Total Environment*, 615, pp.1460-1469.
3. Kyncl J. 2005. Dendrochronologické datování krovů. In: J. Vinař: Historické krovky II, s. 156-186. Grada, Praha.
4. Kyncl J. 2016. Letokruhy jako kalendář i záznamník, Grada, Praha, s 144.
5. Podolinský, Š. 2008. Gotické kostoly: Vidiek. Bratislava, Vydavateľstvo Dajana 128 s.
6. Prokop, O., Kolář, T., Büntgen, U., Kyncl, J., Kyncl, T., Bošeľa, M., Choma, M., Barta, P., Rybníček, M., 2016: On the paleoclimatic potential of a millennium-long oak ring width chronology from Slovakia. *Dendrochronologia* 40: 93 – 101.
7. Rybníček, M., Kočár, P., Muigg, B., Peška, J., Sedláček, R., Tegel, W., Kolář, T. 2020. World's oldest dendrochronologically dated archaeological wood construction. *Journal of Archaeological Science*, 115, 105082.
8. Sochová, I., Kolář, T., Rybníček, M., 2021. The dendrochronological proof of origin of oak churches located in the Czech Republic. *Dendrochronologia*, 70, p.125892.
9. Thun, T., Alsvik, E. 2009. Dendrochronological dating of four chests: a surprising result. *Dendrochronologia*, 27(1), 71-74.

Metóda sledovania štiepenia celulóзовých reťazcov pri hodnotení najdôležitejších technológií konzervácie kníh a archívnych dokumentov

Cellulose chain cleavage monitoring method in the evaluation of the most important preservation technologies of books and archival documents

František Kačík¹, Michal Jablonský², Silvia Holúbková², Svetozár Katuščák²

¹Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, Katedra chémie a chemických technológií, T.G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, kacik@tuzvo.sk

²Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, michal.jablonsky@stuba.sk; sylwynka@gmail.com; svetozar.katuscak@stuba.sk

Abstrakt: Degradácia celulózy je dôležitým faktorom ovplyvňujúcim jej fyzikálne, mechanické, optické a chemické vlastnosti a životnosť skladovaného papiera a kníh. Predmetom príspevku je komparatívne vyhodnotenie účinnosti konzervácie meraním štiepenia reťazcov celulózy metódou rozmerovo-vylučovacej chromatografie (size exclusion chromatography – SEC). Táto metóda je v súčasnosti najčastejšie používanou metódou na stanovenie molárnej hmotnosti celulózy, jej distribúcie a umožňuje sledovanie štiepenia celulóзовých reťazcov. Aplikuje sa buď na nederivatizovanú celulózu v roztoku chloridu lítneho v dimetylacetamide alebo na derivatizovanú celulózu vo forme trikarbanilátov (CTC). Na hodnotenie účinnosti najdôležitejších priemyselných procesov masovej stabilizácie kníh bola použitá metóda SEC trikarbanilátov celulózy. Na základe výsledkov aplikovanej metódy bola vyhodnotená účinnosť procesov nasledovne: Papersave Swiss (1.); SoBu (2.); Papersave, BI (3.); CSC Booksaver, IPC (4.); Papersave, ZFB (5.); CSC Booksaver, PAL (6.).

Kľúčové slová: stabilizácia papiera, degradácia celulózy, rozmerovo vylučovacia chromatografia

Abstract: Degradation of cellulose is an important factor affecting its physical, mechanical, optical and chemical properties and the lifespan of stored paper and books. The subject of this contribution is the comparative evaluation of the effectiveness of conservation by measuring the cleavage of cellulose chains by the

method of size exclusion chromatography (SEC). This method is currently the most commonly used method for determining the molar mass of cellulose, its distribution, and enables monitoring of the splitting of cellulose chains. It is applied either to non-derivatized cellulose in a solution of lithium chloride in dimethylacetamide or to derivatized cellulose in the form of tricarbonylates (CTC). The SEC method of cellulose tricarbonylates was used to evaluate the efficiency of the most important industrial processes of mass stabilization of books. Based on the results of the applied method, the effectiveness of the processes was evaluated as follows: Papersave Swiss (1st); SoBu (2nd); Papersave, BI (3rd); CSC Booksaver, IPC (4th); Papersave, ZFB (5th); CSC Booksaver, PAL (6th).

Keywords: paper stabilization, cellulose degradation, size exclusion chromatography

1. Úvod

Medzi dôležité nosiče na uchovávanie kultúrneho dedičstva patrí papier, na ktorom boli v priebehu stáročí zaznamenané mnohé vzácne informácie. Ako každý materiál biologického pôvodu, aj papier podlieha degradácii. Tento jav je spôsobený mnohými faktormi, ako je kyslá a alkalická hydrolyza, oxidačné procesy, absorpcia svetla, znečistené prostredie, podmienky skladovania a prítomnosť mikroorganizmov. Papier je komplexný materiál pozostávajúci z viacerých pôvodných zložiek dreva (celulóza, hemicelulózy a lignín) ale aj z pridaných látok na zlepšenie tlače (íl, uhličitan vápenatý, mastenec...) a odolnosti voči vode (kolofónia, kamenec, škrob...). Zachovanie lignocelulóзовých nosičov v akceptovateľnej kvalite je teda veľmi dôležité pre uchovanie cenných historických záznamov [1-4].

Na hodnotenie stavu lignocelulóзовých materiálov sa používa množstvo metód – meranie pH, alkalické rezervy, optických a mechanických vlastností ap. Medzi najdôležitejšie charakteristiky, ktoré ovplyvňujú mechanické vlastnosti a tým aj pevnosť papiera, patrí dĺžka celulóзовých reťazcov (PPS – priemerný polymerizačný stupeň) a ich polydisperzita (PD). Jednou z používaných metód na stanovenie PPS je viskozimetria, ktorá je jednoduchá a rýchla, poskytuje však informácie len o viskozitnom priemere molekulových hmotností (M_v). Pomocou rozmerovo vylučovacej chromatografie (SEC – size exclusion chromatography) je možné stanoviť rôzne hodnoty molekulových hmotností (M_w , M_n , M_z , M_{z+1} , M_v), polydisperzitu ($PD=M_w/M_n$) a distribúciu molekulových hmotností (MMD – molecular mass distribution) čo vedie k lepšiemu pochopeniu štruktúry celulózy a degradačných mechanizmov v procese starnutia celulózy. V súčasnosti sa používa SEC na skúmanie buď nederivatizovanej alebo derivatizovanej celulózy. Ako rozpúšťadlá na nederivatizovanú celulózu sa používajú 8% LiCl v dimetylacetamide (LiCl/DMAc) alebo v 1,3-dimetyl-2-imidazolidinóne (LiCl/DMI), separácia prebieha v zriedených roztokoch (0,5%-1,0% LiCl) v DMAc pri teplote 60-80 °C. Pri derivatizácii sa voľné hydroxylové skupiny celulózy substituujú fenylyzokyanátov a

vzniknutý trikarbanilát celulózy (CTC) sa analyzuje v tetrahydrofuráne pri teplotách 25-35 °C [5,6]. Uvedené metódy sa všeobecne považujú za nedegradujúce celulózu, pri jej rozpúšťaní, resp. derivatizovaní však môže dochádzať k určitým zmenám v štruktúre a k stratám niektorých frakcií, čo vedie k nesprávnemu určeniu skutočných molekulových hmotností skúmaných vzoriek. Odchýlky od reálnych hodnôt vznikajú aj pri kalibrácii kolón. Absolútne hodnoty molekulových hmotností polymérov do značnej miery závisia od spôsobu kalibrácie kolón, používajú sa najmä úzke frakcie polystyrénov alebo pululány. Tento problém možno vyriešiť pomocou detektoru rozptylu svetla (MALS). Ďalší zdroj nepresností však vzniká pri samotnej chromatografickej separácii, kde najmä pri vysokomolekulových polyméroch môže dochádzať k ich strihovej degradácii. Vo vysokomolekulových rozvetvených polyméroch sa môžu bočné reťazce zachytiť v póroch náplne kolóny (tzv. kotvenie) a ich retenčný čas zodpovedá oveľa menšiemu hydrodynamickému objemu ako je skutočný. Na analýzu takýchto polymérov je možné použiť metódu frakcionácie tokom v asymetrickom tokovom poli (A4F - Asymmetric Flow Field Flow Fractionation), ktorá eliminuje uvedené javy vyskytujúce sa pri SEC [7-9].

Cieľom príspevku je prezentovať vhodnú metódu na sledovanie štiepenia celulóзовých reťazcov, ktorá môže byť aplikovaná pri hodnotení deacidifikačných postupov lignocelulóзовých materiálov.

2. Použité postupy konzervácie dokumentov

Novinový papier

Vyrobený v Jihočeských papírnách Větrní a.s.: drevitý, strojne hladený, neglejený, plošná hmotnosť: 45 g/m², pH výluhu: 4,5 - 5, pH povrchu: 5,62. Zloženie: 55% mechanickej bielenej drevoviny, 20% bielenej sulfátovej buničiny, 15% zachytených odpadových vlákien, 10% kaolínu.

Príprava vzoriek

Odobralo sa 6600 hárkov novinového papiera formátu A4. Rozloženie na 22 súborov po 300 hárkov. Každý súbor sa rozdelil na 44 súborov po 150 hárkov A4. Každý takýto súbor A4 sa rozdelil na 2 časti A5. Tak sa pripravilo 88 modelových skúšobných kníh o formáte A5. **Chyba! Záložka nie je definovaná.** Firmy, do ktorých sa poslali modelové skúšobné knihy na ich deacidifikáciu: Battelle Ingenieurtechnik GmbH, Eschborn; ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH, Leipzig; Nitrochemie Wimmis AG, Wimmis; CSC BookSaver, Barcelona; SOBU, Fürth a PAL BookSaver, Preservation Academy, Leipzig.

Procesy deacidifikácie

Tab. 1: Komerčné procesy deacidifikácie a ich popis deacidifikačných zložiek a rozpúšťadiel

Rozpúšťadlo/nosič	Proces	Firma	Deacidifikačné činidlo
hexametyldisiloxán (HMDO)	Papersave	Battelle Ingenieurtechnik, Eschborn, Germany	Podvojný etanolát horečnatotitaničitý (METE)
		Zentrum für Bucherhaltung, Leipzig, Germany	
	Papersave Swiss	Nitrochemie Wimmis AG, Wimmis, Switzerland	
n-propanol+ heptafluórpropán (HFC 227)	CSC BookSaver	Conservación de Sustratos Celulósicos, Barcelona, Spain	Uhlíčan di-n-propanolátu horčíka
	PAL BookSaver	Preservation Academy Leipzig, Leipzig, Germany	
vzduch	SoBu	SOBU Sondermaschinenbau und Buchentsäuerung, Fürth, Germany	MgO + dolomit

Urýchlené starnutie

Starnutie sa vykonalo podľa normy ASTM D 6819-02: „Standard test method for accelerated temperature aging of printing and writing paper by dry oven exposure apparatus“, ktorá sa upravila tak, že uzatvárateľné sklenené trubice sa nahradili kombinovanou fóliou (Polyetylén-Hliník-Polypropylén) “Tenofan Al/116S“.Vzorky papiera sa klimatizovali do rovnovážnej vlhkosti (wr) podľa normy ISO 187 pri teplote (23±1°C) a relatívnej vlhkosti (50±1) % a vložili sa do fólie, ktorá sa uzatvorila kliešťovým zvarovacím prístrojom typu Polystar 30D, Rische + Herfuth GmbH, Hamburg. Starnutie sa vykonalo pri teplote 96°C ± 2°C v sušiarňi počas 0, 2, 5, 10, 15 dní pre deacidifikované vzorky a 0 až 60 dní pre kontrolu. Po starnutí sa vzorky znova klimatizovali na rovnovážnu vlhkosť podľa normy ISO 187 pri teplote (23±1°C) a relatívnej vlhkosti (50±1) %.

3. Derivatizácia celulózy na trikarbanilát

Na výsledný trikarbanilát majú vplyv podmienky derivatizácie – čas, teplota a izolácia produktu z reakčnej zmesi. Ku vzorke celulózy sa pridá fenilizokyanát, pyridín a vzorka sa zahrieva 6 až 72 hodín pri teplote 70 až 110 °C. Prebytočný pyridín sa odstráni pridaním metanolu a a finálny produkt sa buď vyzráža v zmesi metanolu a vody, alebo prečistí opakovaným odparením za prítomnosti acetónu [7,10].

4. Analýza derivatizovanej celulózy rôznymi metódami

Na analýzu trikarbanilátov celulózy je možné použiť viaceré metódy. Prístrojovo najprístupnejšia je kombinácia SEC s detektorom diódového poľa (DAD - diode array detector). Nevýhodou tejto metódy je potreba kalibrácie kolón pomocou štandardov, pričom sa najčastejšie používajú frakcie polystyrénov s úzkymi distribúciami molekulových hmotností. Tento problém možno vyriešiť pomocou detektoru rozptylu svetla (MALS - multiangle light scattering), ktorý umožňuje získať absolútne hodnoty molekulových hmotností bez kalibrácie. V oboch uvedených prípadoch sa môžu použiť kolóny s vhodným separačným rozsahom, najčastejšie PIGel MixedB, resp. PIGel MixedC. Tretia metóda - A4F (asymmetric flow field flow fractionation) separuje molekuly podľa ich veľkostí, podobne ako SEC. Výhodou A4F je, že k separácii molekúl dochádza tokom v prázdnom kanáli, čím sú eliminované nežiaduce javy spojené s interakciou separovaných molekúl so stacionárnou fázou kolón v SEC. Navyše separácia prebieha za niekoľkonásobne nižšieho tlaku než v SEC, čo výrazne znižuje možnosť strihovej degradácie. Z výsledkov vyplýva, že rôzne metódy poskytujú odlišné absolútne hodnoty polymerizačného stupňa (DP), vzájomné korelácie medzi jednotlivými metódami sú však lineárne s vysokými korelačnými koeficientmi ($r = 0,990$ až $0,992$). Pri sledovaní zmien celulózy pri rôznych úpravách lignocelulóзовých materiálov možno teda na stanovenie DP použiť hociktorú z testovaných metód [11]. Počet štiepení reťazca (NCS) sa vypočítal na základe stupňa polymerizácie pred (DP_0) a po (DP) zrýchlenom starnutí pomocou nasledujúcej rovnice: $NCS = DP_0/DP - 1$.

5. Výsledky a diskusia

Medzi najdôležitejšie charakteristiky, ktoré sa dajú získať separačnými metódami, sú hodnoty rôznych typov mólových hmotností (Tab. 2), z ktorých sa dajú vypočítať ďalšie dôležité parametre, napr. priemerný polymerizačný stupeň (DP), polydisperzita (PD), homogenita reakcie (M_w/M_z , resp. M_w/M_{z+1}), počet rozštiepených väzieb (NCS) (Tab. 3).

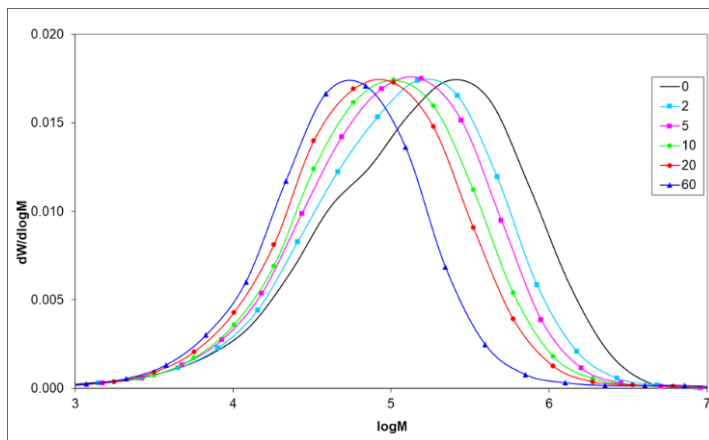
Tab. 2: Mólové hmotnosti starnutého novinového papiera ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). M_p = mólová hmotnosť v maxime píku; M_n = číselná mólová hmotnosť (MH); M_w = hmotnostná MH; M_z = zetová MH; $M_{z+1} = z+1$ MH; M_v = viskozitná MH.

Čas starnutia (dni)	M_p	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_v
0	90864	16037	115388	332755	638372	112141
1	72309	15743	101581	312469	680272	98679
2	57543	14466	82578	267543	683252	80243
3	51333	14615	76841	238981	597450	74728
5	45793	14023	70432	249726	776572	68407
7	43251	15517	67217	192275	429132	65484
10	36442	12980	60695	265457	1066449	58838
15	32508	11803	55010	236613	1001280	53363
20	29000	11451	53118	289521	1237708	51331
30	24512	11570	49776	628625	2380852	47444
60	19445	9137	39785	544418	2085043	37865

Tab. 3: Vypočítané parametre starnutého novinového papiera. DP = polymerizačný stupeň; PD = polydisperzita; M_z/M_w ; M_{z+1}/M_w = parametre homogenity depolymerizácie; NCS = počet rozštiepených väzieb.

Čas starnutia (dni)	DP	PD	M_z/M_w	M_{z+1}/M_w	NCS
0	712	7,20	2,88	5,89	0,00
1	627	6,45	3,08	6,70	0,14
2	510	5,71	3,24	8,27	0,40
3	474	5,26	3,11	7,78	0,50
5	435	5,02	3,55	11,03	0,64
7	415	4,33	2,86	6,38	0,72
10	375	4,68	4,37	17,57	0,90
15	340	4,66	4,30	18,20	1,09
20	328	4,64	5,45	23,30	1,17
30	307	4,30	12,63	47,83	1,32
60	246	4,35	13,68	52,41	1,89

Dôležitou informáciou, ktorú poskytuje metóda SEC, je aj distribúcia molekulových hmotností (Obr. 1), z ktorej sa dá podrobnejšie usudzovať na zmeny prebiehajúce v procesoch starnutia, napr. na depolymerizáciu jednotlivých frakcií makromolekúl, sieťovanie ap.



Obr. 1: Distribúcia mólových hmotností trikarbanilátov celulózy izolovanej z novinového po urýchlenom starnutí počas 0, 2, 5, 10, 20 a 60 dní.

Hodnoty DP celulóзовých reťazcov rýchlo klesajú v počiatočnom období starnutia, neskôr sa tento pokles spomaľuje. Počiatočné hodnoty závisia od druhu papiera a metódy stanovenia DP, kinetika depolymerizácie závisí od prostredia, druhu papiera a spôsobu jeho ošetrovania. Rýchla degradácia v počiatočných štádiách starnutia je spôsobená najmä hydrolýzou glykozidických väzieb v ľahko prístupných amorfných oblastiach, neskôr skracovanie reťazcov pokračuje aj v kryštalických oblastiach a okrem hydrolýzy sa viac prejavujú aj iné degradačné reakcie [12-14].

V tejto práci sme aplikovali metódu SEC na sledovanie účinnosti najrozšírenejších konzervačných postupov pri urýchlenom starnutí. Na základe výsledkov aplikovanej metódy bola vyhodnotená účinnosť procesov nasledovne: Papersave Swiss (pokles DP o 9%); SoBu (pokles DP o 18%); Papersave, BI (pokles DP o 27%); CSC Booksaver, IPC (pokles DP o 33%); Papersave, ZFB (pokles DP o 35%); CSC Booksaver, PAL (pokles DP o 62%).

6. Záver

Metóda rozmerovo vylučovacej chromatografie (SEC) trikarbanilátov celulózy (CTC) predstavuje relatívne rýchlu, jednoduchú a spoľahlivú metódu na stanovenie viacerých dôležitých parametrov čistej celulózy a aj polysacharidovej zložky

papiera, teda celulózy s prímiesov hemicelulóz. Z nameraných dát je možné vypočítať priemerný polymerizačný stupeň, polydisperzitu, počet rozštiepených väzieb pri degradačných procesoch, predikovať trvanlivosť papierových materiálov a tým aj posudzovať účinnosť jednotlivých procesov. Z hľadiska degradácie a trvanlivosti dokumentov na základe merania poklesu priemerného polymerizačného stupňa sa javí spôsob deacidifikácie procesom Papersave Swiss ako najúčinnější.

Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-18-0155 (Syntéza, kompatibilizácia a transport komponentov multifunkčných systémov vhodných na stabilizáciu celulóзовých materiálov (MUFUSCEM)) a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV, projekt 1/0117/22.

6. Literatúra

1. Violante, C.; Teodonio, L.; Mosca Conte, A.; Pulci, O.; Kupchak, I.; Missori, M. An Abinitio Approach to Cultural Heritage: The Case of Ancient Paper Degradation. In *Physica Status Solidi B* 2014, 252, 112–117 DOI 10.1002/pssb.201350403
2. Mallo, AC, Nitiu DS, Elías LA, Saparrat MCN (2017) Fungal degradation of cellulosic materials used as support for cultural heritage. In *International Journal of Conservation Science* 8:619–632
3. Jablonsky, M.; Šima, J. Oxidative degradation of paper—A minireview. In *Journal of Cultural Heritage*, 2021, 48, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.01.014>
4. Fornari, A.; Rossi, M.; Rocco, D.; Mattiello, L. A Review of Applications of Nanocellulose to Preserve and Protect Cultural Heritage Wood, Paintings, and Historical Papers. In *Applied Sciences*, 2022, 12, 12846. <https://doi.org/10.3390/app122412846>
5. Ono, Y.; Isogai, A. Analysis of Celluloses, Plant Holocelluloses, and Wood Pulps by Size-Exclusion Chromatography/Multi-Angle Laser-Light Scattering. In *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251, 117045, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117045
6. Malešič, J.; Kraševc, I.; Kralj Gicic, I. Determination of Cellulose Degree of Polymerization in Historical Papers with High Lignin Content. In *Polymers* 2021, 13, 1990. <https://doi.org/10.3390/polym13121990>
7. Kačík, F.; Kačíková, D.; Jablonský, M.; Katuščák, S. Cellulose degradation in newsprint paper ageing. In *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1509–1514. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.033
8. Podzimek, S. Asymmetric flow field flow fractionation. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2012. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9289>
9. Podzimek, S. Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation, Wiley DOI: 978-0470386170
10. Jurczykova, T.; Kačík, F.; Čabalová, I.; Hájková, K. Evaluation of Selected Cellulose Macromolecular Properties after Its Chemical Treatment Using Size Exclusion Chromatography. In *Polymers* 2023, 15, 573. <https://doi.org/10.3390/polym15030573>
11. Kačík, F.; Podzimek, S.; Vizárová, K.; Kačíková, D.; Čabalová, I. Characterization of cellulose degradation during accelerated ageing by SEC-MALS, SEC-DAD, and A4F-MALS methods. In *Cellulose* 2016, 23, 357–366. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0842-5>
12. Jablonský, M., Kačík, F., Kazíková, J., Čabalová, I., Sivák, J. Kinetika degradácie celulózy

- pri urýchlenom starnutí papiera: vyhodnotenie modifikácie suspenziou MgO v perfluóralkánoch. In *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2011, 2, 63-69.
13. Zhou, L., Yang, X., Xu, J., Shi, M., Wang, F., Chen, C., Xu, J. Depolymerization of cellulose to glucose by oxidation–hydrolysis. In *Green Chemistry*, 17 (3) (2015), 1519-1524.
 14. Feng, D., Hao, J., Liao, R.; Chen, X., Cheng, L., Liu, M. Comparative Study on the Thermal-Aging Characteristics of Cellulose Insulation Polymer Immersed in New Three-Element Mixed Oil and Mineral Oil. In *Polymers* 2019, 11, 1292. <https://doi.org/10.3390/polym11081292>

Zdanlivá deacidifikácia dokumentov v knižniciach a archívoch a nové metódy kontroly a monitoringu skrytých kyslých častí.

Apparent deacidification of documents in libraries and archives and new methods of checking and monitoring hidden acidic parts.

Štefan Vodný

CERTEX a.s., Radlinského 9, Bratislava, certexceo@gmail.com

Abstrakt: *Kyseliny vážne poškodzujú mnohé materiály a predmety kultúrneho dedičstva. Včasné odhalenie a kvantifikácia umožňujú prevenciu kyslej degradácie. Meranie pH materiálov a objektov dedičstva je užitočná, rýchla, nízko nákladová a všeobecne používaná v systémoch manažmentu kvality v pamäťových inštitúciách, konzervačných firmách aj vo vzdelávaní, výskume a vývoji.*

Tradičné metódy merania povrchového pH materiálov a objektov však majú svoje nedostatky: nedokážu odhaliť a ani kvantifikovať skryté kyslé miesta, nedokážu stanoviť percentá objemu, ani percentá hmotnosti materiálov a objektov v ktorých prebieha degradácia, ani ich vplyv na rýchlosť degradácie, životnosť, mechanické vlastnosti a funkcie a použiteľnosť materiálov a objektov kultúrneho dedičstva. Uvádzajú sa nové metódy identifikácie a kvantifikácie skrytých kyslých miest materiálu (HACS - Hidden Acid Cellulose, lignocellulose, wood, porous or like Substance), hmotnosti (wt%) skrytého kyslého materiálu, distribučné krivky hmotnostného a objemového percenta materiálu s rôznymi hodnotami pH.*

Spoločnosť CERTEX a.s. vyvinula, odskúšala a ponúka na komerčné využitie metódu kontroly obsahu kyslých miest v štruktúrach najmä linocelulóзовých materiáloch umožňujú kontinuálne zlepšovanie a zvyšovanie účinnosti konzervačných metód, predlžovanie životnosti papiera, kníh, konštrukčných a iných materiálov.

Kľúčové slová: *metóda merania pH, skryté kyslé miesta,*

Abstract: *Acids seriously damage many materials and objects of cultural heritage. Early detection and quantification allow prevention of acid degradation. Measuring the pH of heritage materials and objects is useful, fast, low-cost and widely used in quality management systems in memory institutions, conservation firms and in education, research and development.*

However, traditional methods of measuring the surface pH of materials and objects have their shortcomings: they cannot detect or quantify hidden acidic places, they cannot determine the percentages of volume or the percentages of weight of materials and objects in which degradation is taking place, nor their influence on the rate of degradation, life, mechanical properties and functions and usability of cultural heritage materials and objects.

New methods of identification and quantification of hidden acid sites of material (HACS - Hidden Acid Cellulose, lignocellulose, wood, porous or like Substance), weight (/wt%) of hidden acid material, distribution curves of mass and volume percentage of material with different pH values are presented .*

*The company **CERTEX a.s.** has developed, tested and offers for commercial use a method of controlling the content of acid sites in structures, especially linocellulosic materials, enabling continuous improvement and increasing the efficiency of conservation methods, extending the life of paper, books, structural and other materials.*

Keywords: pH measurement method, hidden acidic places

1. Úvod

Tradičné metódy merania pH používajú pH elektródy, mikroelektródy, diferenciálne elektródy, indikátory pH, extrakčné metódy, ktoré sú nevhodné na merania distribúcie mikro-pH. Tieto metódy sú často zaslepené, pretože obsiahnu iba povrchové pH. Údaje namerané povrchovými pH metódami dávajú veľmi obmedzené informácie, ak vôbec nejaké, o pH, kyslosti, zásaditosti meranej vzorky, materiálu alebo predmetu, a nie je známa distribúcia pH v materiáli, štruktúre, mikroštruktúre alebo priečných rezoch.

Známe metódy merania pH materiálu používaného na kontrolu kvality a systémov riadenia kvality, ktoré používajú archivačné inštitúcie, nedokážu rozlišovať medzi kyslými a zásaditými molekulami, ani medzi kyslými či zásaditými supramolekulárnymi štruktúrami v jednom zdanlivo zásaditom materiáli. V súčasnosti používané metódy merania povrchového pH alebo extrakčné metódy nedokážu rozlišovať medzi nebezpečnými kyslými a bezpečnejšími zásaditými mikrofibrilami alebo fibrilami. Nedokážu rozlíšiť kyslé a zásadité vrstvy bunkovej steny, alebo kyslé či zásadité lumény, dokonca ani celé kyslé a zásadité bunky. To znamená, že predkladané metódy nedokážu rozlišovať kyslé vlákna alebo papierové vlákna od zásaditých. Prípadne intrafibrálny priestor v papieri.

Používané metódy nemajú kvantitatívne stanovené kyseliny v takzvaných „odkyslených“ alebo takzvaných „zásaditých“ materiáloch. Napriek tomu hovoria o „zásaditých“ materiáloch bez toho, aby sa vedelo, či sú kyslé alebo zásadité . Metódy známe v danej oblasti vytvorili výsledky, diskusie, komunikáciu a dokonca aj závery o „zásaditosti“, „zásaditom materiáli“, o „vysokom pH meranej vzorky“ materiálov, produktov a predmetov.

V niektorých prípadoch takéto výsledky indikujú pH = 8 až 11 napriek faktu, že 70 – 90 % meranej vzorky materiálu je kyslý. Údaje pH produkované nevhodnými, nerelevantnými alebo falošnými metódami produkujú falošné výsledky. Používateľom to zabraňuje v pokuse o primerané procesy neutralizácie, odkyslenia, stabilizácie a konzervácie.

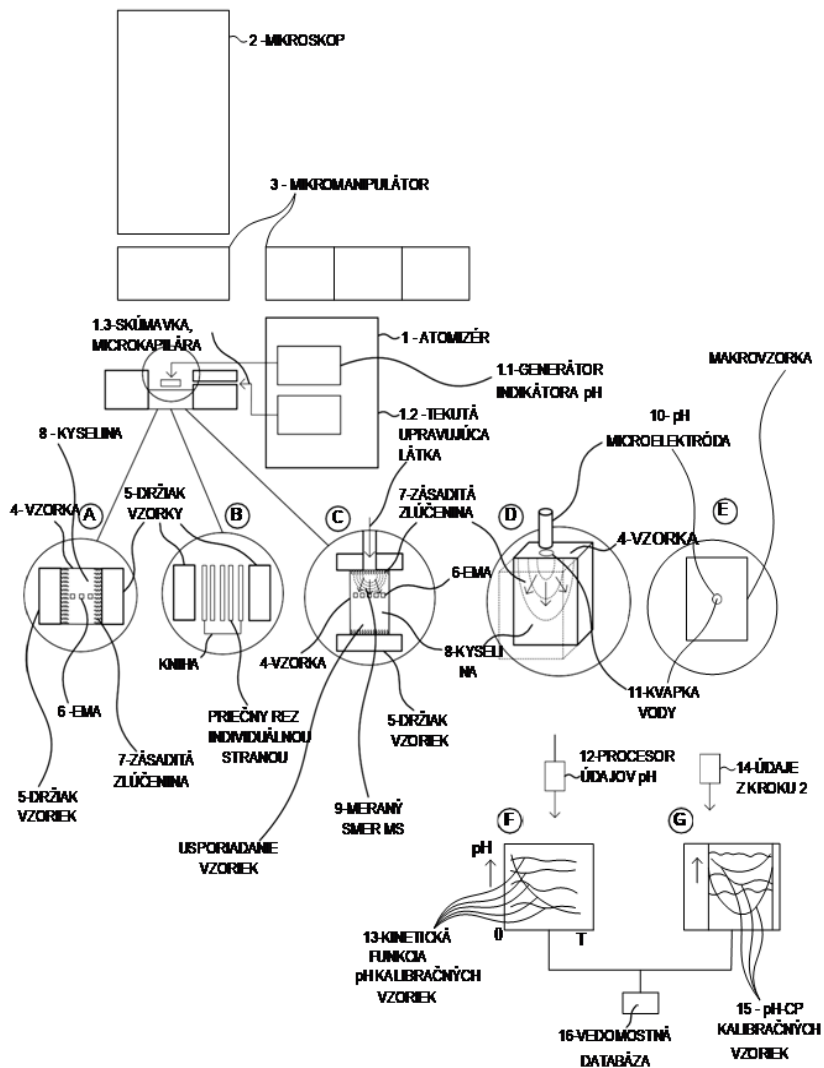
2. Metódy merania pH, distribúcie skrytých kyslých miest

Patentovo chránená (2,3) je metóda a aparátúra na meranie distribúcie pH v mikroštruktúre pórovitého materiálu pozostávajúca z prípravy mikroskopickej vzorky pri vybranom zväčšení, výberu meranej elementárnej oblasti a jej zobrazenia, merania jedného alebo viacerých parametrov charakteristických pre pH a meranie korelácie medzi jedným alebo viacerými charakteristickými optickými parametrami pre elementárnu meranú oblasť a hodnotou pH pre elementárnu meranú oblasť na získanie úmernej hodnoty pH mikroskopickej vzorky a hodnoty mikroskopického charakteristického optického parametra a ich distribúcie v mikroštruktúre pórovitého materiálu. Charakteristický optický parameter pre pH je parameter úmerný nameranej hodnote pH, distribúciu pH, mikro pH meranej vzorky. Musí byť nemenný alebo minimálne závislý od ostatných faktorov variability pH či distribúcie pH. Faktory variability sú pórovitá morfológická štruktúra, defekty, interfibrálne alebo intrafibrálne póry, prítomnosť lúmenov, druh vlákien, tkanivá vnútri, druh použitého materiálu alebo surových materiálov, konzervačný proces, či bol materiál odkyslený alebo nie, modifikovaný alebo iným spôsobom upravený, či je jeho priemerné pH zásadité alebo kyslé a iné vlastnosti, ktoré nie sú úmerné hodnote pH. Charakteristickými optickými parametrami môžu byť napr. farebné parametre, celkový farebný rozdiel a čiastočný farebný rozdiel medzi základným bodom obrazu a referenčnou farbou, ďalej charakteristické spektrálne alebo optické parametre môžu byť údaje obrazu, individuálnych pixelov podľa vhodnej známej spektrálnej metódy napr. UV, VIS, EDS . .

Optické parametre charakteristické pre pH je možné charakterizovať alebo merať rastovacou elektrónovou mikroskopiou, energiovo - disperznou röntgenovou spektroskopiou, vlnovo- disperznou spektroskopiou alebo spektrálnymi alebo trichomatografickými charakteristikami optických vlastností vo viditeľnej oblasti pre papier alebo indikátor pH.

Pre jednotlivé druhy hodnotených materiálov a procesov deacidifikácie sú potrebné realizovať kalibrácie pre daný optický parameter charakteristický pre pH z využitým kalibračných vzoriek so známym pH a distribúciou pH. K hodnoteniu sa využívajú údaje z kalibračnej databázy alebo znalostnej databázy pre dané meracie zariadenie.

Základnú zostavu meracieho zariadenia tvoria mikroskop, mikro manipulátor, mikroelektróda, atomizér, generátor indikátora pH, zariadenie na prípravu vzorky a ďalšie pomocné zariadenia. Schematicky celá meracia zostava je nasledovná:



3. Ukážka využitia metódy pre modelové postupy deacidifikácie papiera

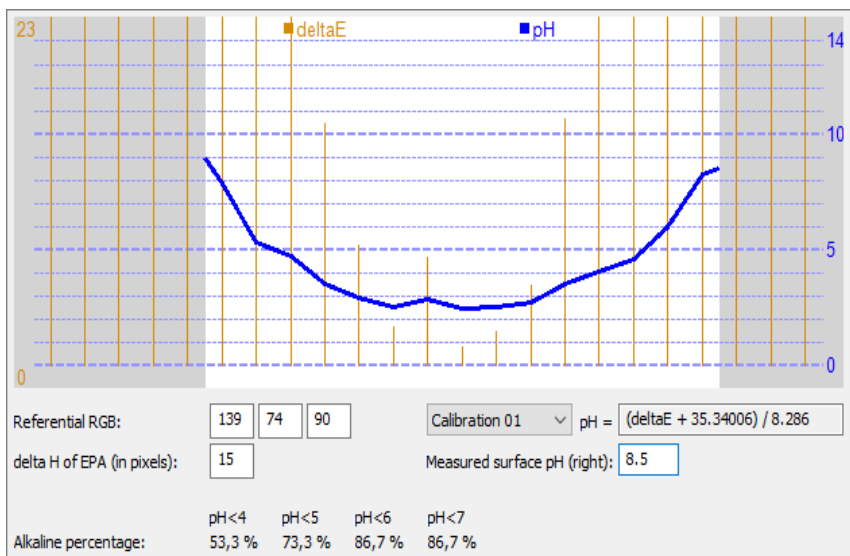
Príklad 1 - Distribúcia pH pre modelové postupy deacidifikácie a určenie skytých kyslých miest

Pracovný postup:

Vzorky drevitého NOVO papiera modifikované indikátorom metylčerveň, boli deacidifikované modelovou sústavou .Namerala sa hodnota povrchového pH a pri rovnakých podmienkach merania sa vytvorili mikrosnímky priečného rezu vzoriek (digitálny mikroskop Leica DVM 6). Mikrosnímky vzoriek (veľkosť 318×318 px) boli spracované v programe ScanWood 1. 2. 3. (1)



Obrázok 2: Mikrosnímka priečného rezu vzorky



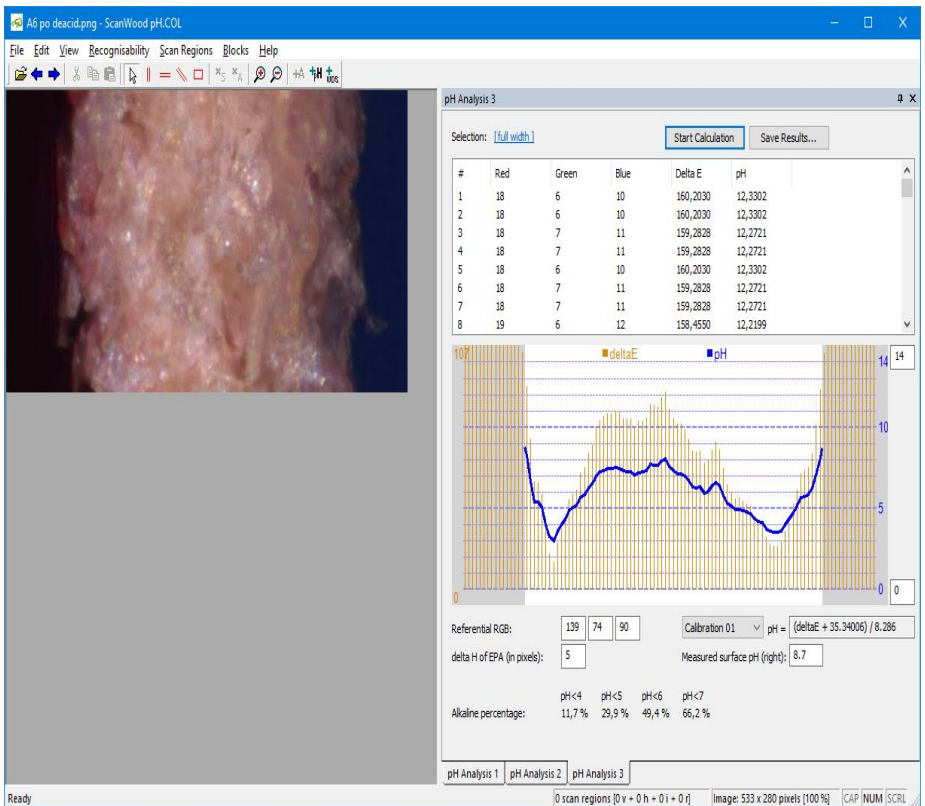
Obrázok 3.

Distribučné krivky μ^*pH v priečnom reze vzorky, kde EPA (elementar Picture area) predstavuje jednotlivé elementárne merané plochy v rámci prierezu papiera, pre daný súbor vzoriek bol postup štandardizovaný pre EPA=5, a konečný počet plôch pre daný typ vzorky bol 64, pri danej hrúbke papiera $180 \pm 10 \mu\text{m}$ a veľkosti mikrosnímky $318 \times 318 \text{ px}$.

Výsledky distribúcie

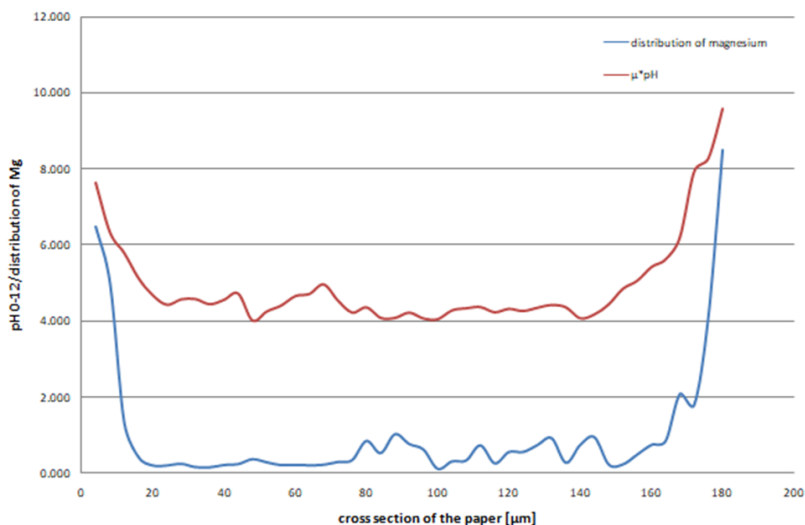
Povrchové pH: 8,51 je priemerná hodnota pre celý súbor modifikovaných vzoriek. Pre program ScanWood 1.2.3. sa použila hodnota povrchového pH nameraná na každej vzorke a prislúchajúcej strane.

Výsledky distribučných kriviek ukazujú, že i po modelovej deacidifikácii, kde povrchové pH = 8,5 hovorí o účinnosti procesu, skutočnosť je taká, že 53,3 % materiálu má pH menej ako 4. Deacidifikácia nebola účinná. Až 73,3 % objemovej hmotnosti je pod pH 5, čo sa vyznačuje významným rizikom.



Obrázok 4: Ukážka výpočtu distribúcie pH v papieri s využitím programu ScanWood 1.2.3.

Príklad 2 - Ukážka využitia obsahu Mg (WDS) ako charakteristického optického parametra a určenie distribúcie pH.



Obrázok 5: Distribúcia pH v štruktúre papiera .

4. Záver

Metódy merania a monitoringu slúžia na zlepšovanie manažmentu kvality predmetov dedičstva. Môžu slúžiť na zlepšenie podnikových rezortných, národných, európskych a ISO štandardov na meranie povrchového pH materiálov. Môžu v budúcnosti patriť medzi základné metódy kontroly kvality v pamäťových inštitúciách a konzervačných technológiách.

Prezentované metódy

1. Umožňujú identifikovať kyslé miesta v sledovaných predmetoch a stanoviť ich rozsah .
2. Určiť potrebu a rozsah potrebných technologických procesov na ochranu materiálov v danom depozite vrátane kontroly ich účinnosti.
3. Kvantifikovať rozsah kyslých miest v hmotnostných percentách celého depozitu
4. Určiť distribučné krivky pH a tým stanoviť rozsah a časovú nadväznosť konzervačných postupov
5. Využiť metódy pre ciele prípravy a realizáciu projektov ochrany a manažmentu postupov ochrany kultúrneho dedičstva a optimalizáciu

jednotlivých procesov a postupov s využitím ponúkaných procesov validácie a kontroly kvality

6. Trvale monitorovať stav depozitárov , účinnosť deacidifikačných postupov a sledovať ich v čase.

Pre bližšie informácie, overenie metódy pre konkrétne prípady kontaktujte
CERTEX a.s. certexceo@gmail.com, stefan.vodny@gmail.com
UMMS SAV: ummssekr@savba.sk

Stiepenie vzoriek:

Piinnovation Canada. Ivan.piculik@sympatico.ca

RI Švédsko: mikael.bouveng@ri.se

5. Literatúra

1. Software ScanWoodCell pH*d.COL
2. Patentová prihláška 147-2022 zverejnená 10.11.2021 (Vestník UPV SR č.11/21)
3. Číslo prioritnej medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/IB2018/053927**

Jednorozmerný model na predikciu účinnosti konzervačných procesov s využitím rôznych funkcií

A one-dimensional model for prediction of the efficiency of preservation processes using various functions

Soňa Malečková, Svetozár Katuščák

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

sona.maleckova@stuba.sk

Abstrakt: *Kontinuálny rozvoj konzervačných technológií na predlžovanie životnosti, funkčnosti a použiteľnosti materiálov a objektov kultúrneho dedičstva prebieha a bude prebiehať s využitím desiatok alebo stoviek konzervačných látok metód procesov, technológií a zariadení. Podstatné urýchlenie a zníženie nákladov na technologický rozvoj sa dá dosiahnuť modelovaním a predikciou účinnosti látok a technológií ak sú takéto modely k dispozícii.*

Tento model slúži na predikciu účinnosti deacidifikácie z hľadiska predĺženia životnosti tradičných nosičov informácií z pohľadu odolnosti proti prehýbaniu vzhľadom na veľkosť (rozmery) použitých aktívnych deacidifikačných látok. To umožňuje predikovať efektivnosť využitých deacidifikačných systémov bez dlhodobých testov t.j. bez čakania na urýchlené starnutie 20 až 30 dní a testovania mechanických.

Kľúčové slová: *účinnosť, deacidifikácia, predikcia, knihy, dokumenty*

Abstract: *The continuous development of conservation technologies to extend the life, functionality and usability of materials and objects of cultural heritage is and will be with the use of tens or hundreds of preservatives, methods, processes, technologies and equipment. Substantial acceleration and reduction of costs for technological development can be achieved by modelling and predicting the effectiveness of substances and technology if such models are available.*

This model is used to predict the efficiency of deacidification in terms of extending the life of traditional information carriers from the point of view of folding endurance

starnutie, ktoré je potrebné na testovanie a odhad účinnosti deacidifikácie (konzervovania) (η). V prípade vývoja každej novej konzervačnej deacidifikačnej látky (DEA) alebo zmesi, každej novej metódy, technológie konzervovania a pod. sa čas iba predlžuje. Odhad účinnosti sa používa na predpovedanie, koľkokrát sa môže životnosť zvýšiť pri budúcom ukladaní, používaní a prirodzenom starnutí; ako aj na zber údajov pre systém riadenia kontroly kvality.

Faktor účinnosti η možno merať mechanickými, fyzikálnymi a roztokovými vlastnosťami celulózy. V takom prípade vyjadruje, o koľkokrát sa rýchlosť straty pevnosti alebo straty stupňa polymerizácie (DP) počas urýchleného starnutia zníži deacidifikáciou (konzervovaním) v porovnaní s neupraveným kontrolným kyslým papierom z rovnakého zdroja vystaveného rovnakým podmienkam urýchleného starnutia (Anders a kol. 2008; Hubbe a kol. 2017, 2018).

Na obr. 1 môžeme vidieť porovnávacie hodnotenie najvýznamnejších deacidifikačných procesov pomocou nezávislých štúdií (Katuščák a kol. 2012a, 2012b; Vizárová a kol. 2016).

Dôležité faktory ovplyvňujúce účinnosti η deacidifikácie sú nasledovné: (1) rozmer použitej alkalickéj neutralizačnej látky, molekuly alebo častice (dDEA); a a odvodených parametrov ako rozdiel medzi veľkosťou kritickej väzby celulózy, konkrétne glykozidickej väzby, ohrozenej štiepením pri starnutí papiera ($d_c < 0,05$ nm) a veľkosťou neutralizačných zlúčenín a dDEA, alebo pomer dDEA/ d_c ; (2) polarita a rozpustnosť látok používaných na deacidifikáciu vrátane rozpúšťadla alebo nosiča neutralizačnej látky; (3) kyslosť alebo počiatočné pH kyslého papiera pred deacidifikáciou (pH0); (4) druh papiera a súbor parametrov (rozmerov), ktoré ho charakterizujú, a (5) suroviny; (6) jednotkové operácie technológie; (7) aparatúry; (8) alkalická rezerva (Ar)

Cieľom tohto príspevku je poukávanie na nový model na screening konzervačných, deacidifikačných látok a na predikciu účinnosti predĺženia životnosti a funkčnosti papiera, archívnych materiálov a kníh. Hypotézy a model sú založené na základe 1 dimenzie: rozmer, a na základe doterajšieho stavu výsledkov merania účinnosti najvýznamnejších technologických procesov deacidifikácie.

2. Experimentálna časť

Účinnosť η vyjadruje faktor relatívneho predĺženia životnosti z hľadiska mechanických vlastností, odolnosti proti prehábaniu nasledovne (Katuščák et. al 2012a):

$$\eta = \frac{t_{\log \omega = 0, m}}{t_{\log \omega = 0, n}}$$

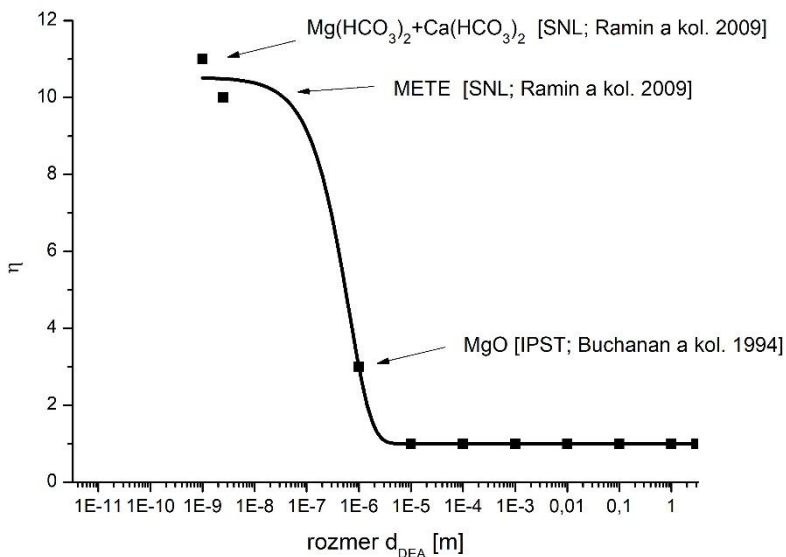
$t_{\log\omega=0,n}$ - referenčná nemodifikovaná vzorka (kontrola)

$t_{\log\omega=0,m}$ - modifikovaná vzorka.

3. Výsledky a diskusia

V rámci výsledkov budeme diskutovať o dvoch predikčných modeloch – použitých funkciách pri fitovaní vstupných dát. Oba modely sú založené na účinnosti deacidifikačných procesov dosiahnutých v rámci nezávislých štúdií hodnotenia deacidifikačných procesov. Hodnota maximálneho relatívneho zvýšenia životnosti papiera deacidifikáciou v porovnaní s nedeacidifikovaným kontrolným papierom dosiahnutým doteraz; faktor účinnosti $\eta = 11,7$, bol dosiahnutý pomocou $Mg(HCO_3)_2$ alebo zmesou hydrogénuhličitanov Mg a Ca vo vode, $d_{DEA} \approx 100$ nm, ako aj technológiou Papersave Swiss s použitím etanolátu horčíka a titánu (METE) v hexametyldisiloxáne (HMDSO) (Ramin et al. 2009, Katuščák et al. 2012a,b).

Obr.2 a znázorňujú závislosť účinnosti deacidifikačného postupu od rozmerov častíc použitých účinných látok $\eta=f(d_{DEA})$ a popisuje túto závislosť pomocou pomocou funkcie Laplace $\eta=f(d_{DEA}) = 1,00023 + \exp(-\text{abs}(d_{DEA} + 7,24E-6) / 6,39873E-7) / (2*6,39873E-7)$.



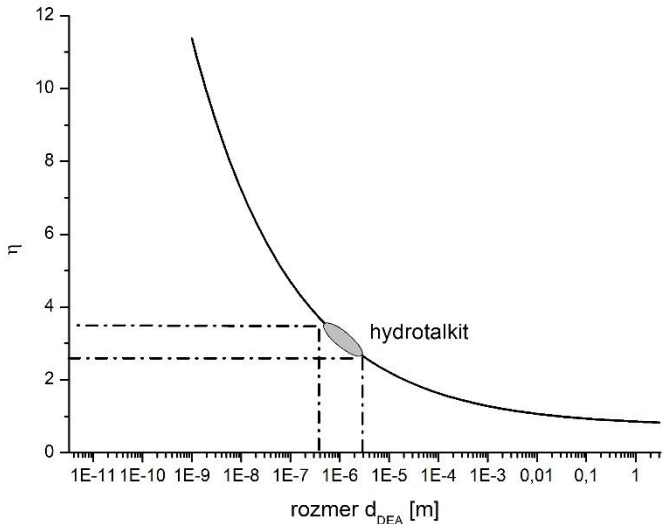
Obr.2: Model na predikciu účinnosti deacidifikačného postupu od rozmeru častíc s využitím funkcie Laplace $\eta = f(d_{DEA}) = 1,00023 + \exp(-\text{abs}(d_{DEA} + 7,24E-6) / 6,39873E-7) / (2*6,39873E-7)$; $R^2 = 99,564\%$

Ďalší predikčný model opisuje exponenciálna funkcia $\eta=f(d_{DEA})= 0.732984+ 0.125612 * d_{DEA}^{(-0.214237)}$. (Vízárová a ko. 2023). Rozdiel medzi predikčnými modelmi je v chápaní ďalšieho vývoja deacidifikačných postupov a možného následného zvyšovania účinnosti. Exponenciálna funkcia predpokladá, že je možné účinnosť teoreticky zvyšovať donekonečna, ak sa nájdu častice rozmerovo dostatočne malé. Druhá funkcia (obr. 2), na rozdiel od prvej, umožňuje predikcie možné len do rastu procesov s ich ďalším vývojom. Táto predpokladá stále maximum. Zvyšovanie účinnosti musí by overené výsledkami akreditovaných (validovaných) laboratórií.

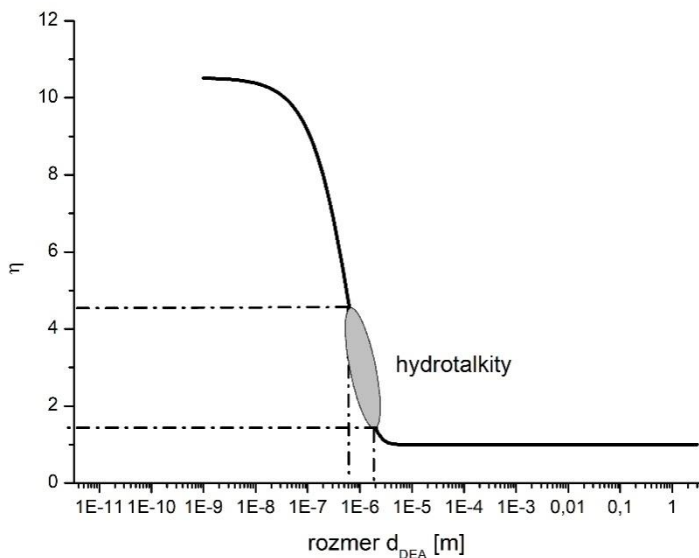
Na obr 3 môžeme vidieť aplikáciu exponenciálnej funkcie na predikciu životnosti modelového deacidifikovaného papiera s využitím hydrotalkitov ako účinných látok. Obr. 4 poukazuje na využitie funkcie Laplace na predikciu životnosti deacidifikovaného papiera s využitím rovnakých účinných látok – hydrotalkitov.

Rozmery častíc hydrotalkitov sa pohybovali v rozmedzí 0,6 μ m až 2,2 μ m (Králik a kol. 2020; Malečková a kol. 2021, 2022).

Predikované účinnosti na základe rozmerov častíc sú v rozmedzí 4,7-1,3 pre model „Laplace“ a 3,4-2,8 pre „exponenciálnu“ funkciu. Reálne namerané a získané hodnoty účinnosti z hodnotenia odolnosti proti prehýbaniu boli pre modelový kyslý papier bez obsahu lignínu 3,7-7,8. a pre modelový kyslý drevený papier priemerne 1,2 (Malečková a kol. 2021, 2022). Tu zohral úlohu ďalšie faktory – druh papiera, pôvodné/inicializačné pH modelových papierov a pod.



Obr.3: Predikcia účinnosti testovaných hydrotalkitov s použitím funkcie $\eta = 0.732984 + 0.125612 * d_{DEA}^{(-0.214237)}$; $R^2 = 99.5573\%$



Obr. 4: Predikcia účinnosti testovaných hydrotalkitov s použitím funkcie $y = 1,00023 + \exp(-\text{abs}(d_{\text{DEA}} + 7,24\text{E}-6) / 6,39873\text{E}-7) / (2 * 6,39873\text{E}-7)$; $R^2 = 99,564\%$

4. Záver

Vytvorili sa 2 jednorozmerné (veľkosť častice účinnej látky) modely na predikciu účinnosti vyvíjaných deacidifikačných postupov.

Ich význam v praxi je nasledovný:

1. Existencia modelov umožní rýchlu predikciu účinnosti z pohľadu nových látky, vhodných na deacidifikáciu/stabilizáciu tradičných nosičov informácií. Štandardne sa im venuje 2 a viac mesiacov, aby sa overila ich účinnosť. Daný čas zahŕňa samotnú modifikáciu a kroky s ňou spojené, urýchlené starnutie a meranie vhodných/vytipovaných vlastností. Celý proces je časovo náročný, urobienie predikčného výpočtu môže napomôcť znížiť náklady vo výskume a vývoji nových látok
2. Položí základ pre kontinuálne zlepšovanie, návrh a vývoj nových dokonalejších modelov (zahŕňajúci viac faktorov – počiatočné pH kyslého papiera, polarita rozpúšťadiel a pod.). Výskum a vývoj pre konkrétne materiály.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č.APVV-18-0155....

5. Literatúra

1. Andres, H., Blüher, A., Grossenbacher, G., Reist, M., Vogelsanger, B., and Wälchli, M. (2008). The Papersave Swiss – Process quality control and efficacy, *Restaurator* 28(1), 3-28. Buchanan, S., Bennett, W., Domach M.M., Melnick, S.M., Tancin, C., Whitmore, P.M. (1994). An evaluation of the Bookkeeper mass deacidification process. Technical Evaluation Team report for the Preservation Directorate. Library of Congress, 29 p.
2. Hubbe, M., Smith R., Zou X., Katuščák S. Potthast A. Ahn K (2017). Deacidification of acidic books and paper by means of non-aqueous dispersions of alkaline particles: a review focusing on completeness of the reaction. *BioResources*. 12 (2017), p. 4410-4470.
3. Hubbe, M. A., Henniges, U., Potthast, A., Ahn, K., and Smith, R. (2018). Nonaqueous solution deacidification treatments to prolong the storage life of acidic books: A review of mechanistic and process aspects, *BioResources* 13(3), 7096-7136.
4. Katuščák, S., Jablonský, M., Holúbková S. (2012a).: Comparative evaluation of deacidification processes. *Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie Sonderbände*, Vol 106, p.149-176.
5. Katuščák, S., Jablonský, M., Holúbková, S., Vizárová, K., Reháková, M., Hanus, J., Bajzikova, M., Rychlý, J., Vodný, Š. (2012b). Comparative evaluation of deacidification processes. Pp. 149-176, Presentation at the International Conference Eine Zukunft für Säures Papier. Frankfurt am Main.
6. Katuščák et al (2009)., Preservation, stabilization and conservation of traditional carriers of information in Slovak Republic - KnihaSK, State program of R&D, Ministry of Education, Slovak Republic, no.2003SP200280301 (2003-2008), final report, Bratislava.
7. Králik, M., Blažej H., Vizárová, K., Vajová, I., Danielik, V., Jurišová, J. (2021). Deacidification and preservation of cellulosic objects of cultural heritage. ICCT, Book of abstracts of the 8th International Conference on Chemical Technology, May 3 – 5, 2021, ISBN 978-80-88214-24-3
8. Králik M. a kol. (2020): Syntéza, kompatibilizácia a transport komponentov multifunkčných systémov vhodných na stabilizáciu celulóзовých materiálov (MUFUSCEM) v roku 2020. Výskumná správa, APVV, projekt č. 18-0155.
9. Malečková S., Vizárová K., Jurišová J., Guzikiewiczová, E., Jablonský, M. (2021): Hodnotenie účinnosti hydrotalkitov pri vývoji deacidifikačných sústav časť II, Výskumná správa 2b/2021, MUFUSCEM, APVV-18-0155, FCHPT STU, Bratislava.
10. Malečková S., Vizárová K., Jurišová J., Guzikiewiczová, E., Jablonský, I. Vajová (2022) Hodnotenie účinnosti hydrotalkitov pri vývoji deacidifikačných sústav časť I., Výskumná správa 1/2022, MUFUSCEM, APVV-18-0155, FCHPT STU, Bratislava
11. Ramin M, Andres H., Bluher, A., Reist, M., Wälchli M. (2009) Paper De-acidification A Comparative study. *J. Paper Conservation* vol. 10, no. 3, p. 17-25.
12. Vizárová, K., Malečková, S., Jablonský, M., Varga, Š., Kačík, F., Katuščák, S. (2023) Prediction of efficacy of deacidification process, *Wood Research*, vol. 68(2), e-ISSN 2729-8906
13. Vizárová K., Tiňo R., Jablonský M., Reháková M., Hanus J., Katuščák S. (2016). Development of multifunctional conservation technologies for the preservation of cultural heritage objects and materials. Slovak university of technology in Bratislava, 17 p.

Vlastnosti papiera modifikovaného hydrotalkitmi

Properties of paper modified with hydrotalcites

Eva Guzikiewiczová, Soňa Malečková, Katarína Vizárová, Jana Jurišová,
Milan Králik

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika,
eva.guzikiewiczova@stuba.sk

Abstrakt: *Problém degradácie tradičných nosičov informácií (knihy, archívne dokumenty) na kyslom papieri je stále aktuálny. Podlieha rýchlejšie starnutiu a degradácii, spôsobenej kyslou hydrolyzou celulózy. Môže dôjsť až k jeho úplnému rozpadnutiu. Riešením sú rôzne postupy neutralizácie kyselín prítomných v papieri a vytvorenia alkalického rezervy, žiaden z nich však nie je ideálny [1]. Principiálne sú v súčasnosti dostupné viaceré systémy na deacidifikáciu papiera. Jeden zo spôsobov je založený na aplikácii tuhých častíc vo forme suspenzie v nepolárnom prostredí, napr. proces Bookkeeper. Príspevok je zameraný na prezentáciu výsledkov výskumu účinnosti novej látky z hľadiska stabilizácie papierových nosičov informácií – hydrotalkitov, aplikovanej na papier v čiastočne polárnom prostredí [2, 3]. Cieľom práce bolo testovanie série vzoriek hydrotalkitov a overenie ich vhodnosti použitia na stabilizáciu a deacidifikáciu kyslých papierových nosičov informácií. Boli testované viaceré systémy a formy hydrotalkitov, ktoré sa pridávali do zmesného rozpúšťadla (nepolárne rozpúšťadlo - intermediát - voda) a vytvárali koloidné disperzie. Deacidifikačné komponenty sa líšili z hľadiska spôsobu prípravy, veľkosti častíc a zloženia. Boli použité dva druhy kyslého testovacieho papiera - drevitý a bezdrevitý. Z veľkého množstva vzoriek boli vytypované dve najperspektívnejšie vzorky hydrotalkitu, na ktorých sa sledoval vplyv modifikácie na stabilizáciu počas urýchleného starnutia pomocou merania chemických (povrchové pH, rýchlosť rozpadu glykozidických väzieb), mechanických (odolnosť proti prehýbaniu - koeficient predĺženia životnosti), spektrálnych (FTIR) a optických (kolorimetria) vlastností.*

Kľúčové slová: deacidifikácia, degradácia, disperzia, hydrotalkit, papier

Abstract: *The problem of degradation of traditional information carriers (books, archival documents) on acidic paper is still a highly discussed topic. It is subject to faster aging and degradation caused by acid hydrolysis of cellulose. Structural defects and even a complete disintegration have appeared. Various processes that neutralize acids present in the paper and create an alkaline reserve, are available to resolve the problem with stabilization. However, none of the processes is ideal [1].*

Several paper deacidification systems are used currently. One of the methods is based on the application of solid particles in the form of a dispersion in a non-polar environment, e.g. the Bookkeeper process. The contribution is focused on the presentation of the research results obtained with new deacidifying substances – hydrotalcites (HTC), applied to paper in a partially polar environment [2, 3]. The aim of the work was to test a series of hydrotalcite samples and verify their suitability for use in the stabilization and deacidification of acidic paper information carriers. Several systems and forms of hydrotalcites were tested, which were added to a mixed solvent (non-polar solvent - intermediate - water) and formed dispersions. The deacidification components (hydrotalcites) differed in terms of preparation method, particle size and chemical composition. Two types of acid test paper were used - lignin and lignin-free. From a large number of samples, the two most promising hydrotalcite were selected, on which the effect of modification on stabilization during accelerated aging was monitored by measuring chemical (surface pH, glycosidic bond cleavage), mechanical (folding endurance - coefficient of relative increase of the lifetime), spectral (FTIR) and optical (colorimetry) properties.

Keywords: deacidification, degradation, disperzion, hydrotalcite, paper

1. Úvod

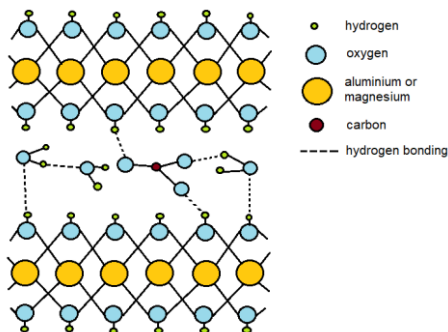
Papier je materiál úzko spojený s históriou ľudstva. Papierové nosiče informácií predstavujú významnú súčasť svetového kultúrneho dedičstva. Vedci čelia výzve uchovať degradujúce papierové artefakty predtým, než sa navždy stratia spolu s informáciami, ktoré obsahujú. Starnutie a degradácia je prirodzený proces, je však dôležité vedieť, ako rýchlo a do akej miery k nemu dochádza. Starnutie materiálu je nezvratný jav, ktorého dôsledkom sú zmeny fyzikálno-chemických a mechanických vlastností [4]. Najproblematickejšími papierovými materiálmi sú dokumenty a knihy vyrábané od druhej polovice 19. storočia do prvej polovice 20. storočia, pretože vo výrobných procesoch sa začali používať kyslé živичné gleje obsahujúce síran hlinitý. Kyslé glejenie sa významnou mierou podieľa na množstve kyselín prítomných v papieri spôsobujúcich kyslú hydrolyzu celulózy, ktorá sa najväčšou mierou podieľa na degradácii papierových nosičov informácie [5, 6]. Kyslou hydrolyzou sa celulózový reťazec štatisticky štiepia na kratšie reťazce molekúl glukózy (oligoméry glukózy) alebo monoméry glukózy.

Problém degradácie riešia stabilizačné procesy. Jedným z hlavných problémov stabilizácie kyslých nosičov informácií, kníh a archívnych dokumentov je v súčasnosti nedostatočná konzervačná kapacita, ktorá je 2 až 3-krát nižšia, ako by mala byť. Úlohou stabilizácie je zachovať súčasný stav alebo predĺžiť životnosť materiálu. Technológie masovej deacidifikácie vyriešili potrebu rýchlejšieho odkysľovania veľkého množstva papierových nosičov informácií [7–9].

V súčasnosti je dostupných niekoľko systémov na deacidifikáciu papiera. Ani jeden však nie je bezproblémový, a preto sa stále hľadajú nové spôsoby stabilizácie

a deacidifikácie papierových nosičov informácií. Jedna z rozšírených metód je založená na aplikácii pevných mikrometrických častíc MgO vo forme suspenzie v nepolárnom prostredí [10]. Tento proces, takzvaný Bookkeeper proces, bol použitý ako referencia v tejto práci.

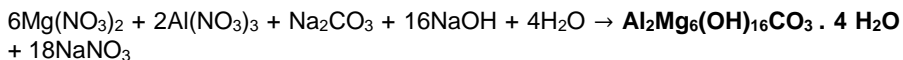
V konzervačnej praxi sa na deacidifikáciu a stabilizáciu papiera okrem častíc MgO používajú aj iné druhy prakticky nerozpustných alebo málo rozpustných materiálov, ako $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ atď. Napriek intenzívnemu využívaniu hydrotalkitov (HTC) – Obr. 1 [2, 3] na stabilizáciu syntetických polymérov [11], neboli doposiaľ zaznamenané ako odkysľovacie činidlá pre artefakty na báze celulózy. Hydrotalkity patria medzi aniónové íly a názov „hydrotalkity“ sa používa ako referenčný názov pre niekoľko izomorfných zlúčenín. Boli vybrané ako subjekty výskumu pre svoje špecifické vlastnosti. Sú to alkalické zlúčeniny obsahujúce vo svojej štruktúre horčík s veľkým špecifickým povrchom, tvoria homogénne zmesi s malými kryštálmi a majú schopnosť rekonštruovať pôvodnú štruktúru [12, 13].



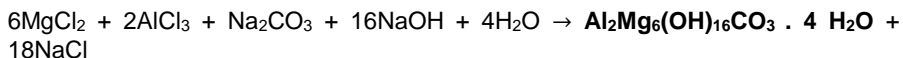
Obr. 1: Štruktúra hydrotalkitu

V súčasnosti sa HTC využívajú v praxi ako stabilizátory pri výrobe polyolefínov (pôsobia ako lapače kyselín). V medicíne sa používajú ako antacidum na neutralizáciu žalúdočnej kyseliny [2, 3]. V oboch prípadoch sa HTC ukázalo ako efektívne.

Reakcia prípravy najbežnejšej formy hydrotalkitu je nasledovná:



Alternatívne sa namiesto dusičnanov môžu použiť chloridy.



Cieľom tejto práce bolo otestovať sériu kyslých vzoriek papiera modifikovaných hydrotalkitmi a overiť ich vhodnosť na použitie pri stabilizácii a deacidifikácii kyslých papierových nosičov informácií. Boli testované rôzne pripravené hydrotalkity: prídanie povrchovo aktívnej látky ako kyselina citrónová a/alebo stearát horečnatý, príprava HTC z dusičnanov alebo chloridov, rozdielne zloženie - pomer Mg ku Al. Do čiastočne polárneho prostredia (nepolárne rozpúšťadlo - intermediát - voda) sa pridali hydrotalkity a pripravili sa disperzie. Následne boli tieto deacidifikačné systémy aplikované na dva typy testovacieho papiera (s lignínom a bez lignínu). Modifikované aj nemodifikované kontrolné vzorky boli podrobené urýchlenému starnutiu.

Kritériá hodnotenia účinnosti odkysľovania nie sú v súčasnosti ustálené/jednotné, ale jedným z najbežnejších a najrozšírenejších kritérií je meranie povrchového pH, ktoré by malo byť po úprave v mierne zásaditej oblasti, teda $\text{pH} > 7$, a hodnotenie stupňa polymerizácie [14, 15]. Práca je zameraná na porovnanie dvoch najperspektívnejších hydrotalkitov na základe merania mechanických, optických a chemických vlastností nimi modifikovaných testovacích papierov.

2. Materiály a metódy

Tab. 4: Popis vzoriek hydrotalkitov 14B a 29B

označenie	14B	29B
forma	prášok	prášok
príprava	Mg : Al = 5 : 1; rýchle zmiešanie reaktantov s prídavkom 10 % kys. citrónovej, premytie, odstredenie; vysušenie pri 60 °C, 24 h, rozpráškovanie v achátovej miske	Mg : Al = 3 : 1; rýchle zmiešanie reaktantov 10 min 2500 ot/min, premytie, odstredenie, gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškovanie v achátovej miske
východiskové látky	Dusičnany – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Chloridy – MgCl_2 , AlCl_3 ; TiCl_3 (10 % Al^{3+} nahradená s Ti^{3+});
veľkosť častíc [μm]	$1,61 \pm 0,10$	$0,68 \pm 0,07$

Použité rozpúšťadlá:

- isopropanol (IPA), (99 %, CentralChem)
- perfluórheptán (PFH) získaný destiláciou Bookkeepers Deacidification Spray, Preservation Technologies B.V.
- deionizovaná voda

Testovací papier:

- NOVO bezdrevitý N-LF (N - Lignin-free): bielená sulfitová buničina, bez obsahu lignínu, kyslý, živicovo gledený s kamencom, OBA-free, (Ceiba), povrchové pH 4.

Testovací papier pre deacidifikáciu papiera, doporučený Nemeckým inštitútom pre štandardizáciu DIN na kontrolu kvality deacidifikačných procesov (ISO 18344); výrobca KLUG-CONSERVATION

- NOVO drevitý N-L (N - Lignin) živicovo glejený testovací papier s kamencom, kyslý, drevitý (60% CTMP buničina, 25% sulfátová bielená buničina, 12-15 % kaolin), obsah lignínu 17%, pH povrchu 4,5; výrobca KLUG-CONSERVATION.

Modifikácia kyslých papierov hydrotalkitom

Modelové kyslé papiere sa modifikovali v pripravenej dizperzii (koncentrácia účinnej látky 4,3 g.L⁻¹ hydrotalkitu v zmesnom rozpúšťadle PFH + IPA + voda) v uzavretom reaktore na trepačke, následne sa voľne sušili na vzduchu, klimatizovali 24h podľa normy ISO 187 (23±1°C, 50±1% RV) [16] a boli podrobené urýchlenému starnutiu 0, 3, 5, 10, 15 a 30 dní. pri 98°C podľa normy [17].

Povrchové pH

Povrchové pH bolo merané podľa normy [18] na pH metri Jenway 5310.

Kolorimetria

Sledovala sa zmena optických vlastností - zmena farby pomocou súradnic farebného priestoru CIE Lab (súradnice L^* , a^* , b^*) meraných zariadením SpectroDens A 504009 (podmienky merania: D50, 2° pozorovateľ, bez polarizačného filtra.

Hodnoty pre 1 vzorku boli získané ako priemerná hodnota 10 meraní z hornej a dolnej strany hárku (1 strana min 3 merania).

Výpočet ΔE_{ab}^* [19]:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

L_0^* , a_0^* , b_0^* – hodnoty pre kontrolu v 0 dňoch starnutia,

L^* – svetlosť,

a^* , b^* – vytvárajú chromatickú rovinu a definujú farebný tón.

Zmenu farby vzťahujeme na nemodifikovanú kontrolu v 0 dňoch starnutia. Hodnoty ΔE_{ab}^* nám teda hovoria o zmene farby pôsobením starnutia a zároveň o zmene farby vplyvom modifikácie

Odolnosť proti prehýbaniu

Odolnosť proti prehýbaniu (vyjadrená počtom dvojohybov) bola stanovená podľa normy [20] na prístroji Tinius Olsen, MIT Folding Endurance Tester so zaťažením 0,3kg.

Stabilizačný účinok bol hodnotený pomocou koeficientu predĺženia životnosti [1]:

$$S_{\tau,\omega} = \frac{t_{\log\omega=0,m}}{t_{\log\omega=0,n}}$$

$t_{\log\omega=0,n}$ – referenčná vzorka (kontrola),

$t_{\log\omega=0,m}$ –modifikovaná vzorka.

Podľa kritérií Library of Congress a konzorcia Kniha^{SK} sa za účinné považujú modifikačné sústavy, ktoré zabezpečia koeficient predĺženia životnosti minimálne trojnásobne: $S_{\tau,\omega} \leq 3$. Trvanlivosť ošetrovaného papiera má byť zvýšená minimálne o 300% [1].

FTIR

Pomocou FTIR spektroskopie bol sledovaný stupeň oxidácie na prístroji Thermo Scientific™ Nicolet IS20. Stupeň oxidácie bol hodnotený výpočtom oxidačného indexu [21]:

$$\text{oxidačný index} = \frac{I_{1730}}{I_{1620}}$$

I – štandardizovaný integrál pri určitej vlnovej dĺžke (najintenzívnejšie maximum),

I_{1730} : 1664 - 1837 cm^{-1} ,

I_{1620} : 1500 - 1664 cm^{-1} .

Rýchlosť rozpadu glykozidickej väzby

Stupeň polymerizácie (DP) celulózy bol stanovený viskozimetricky s použitím kapilárneho viskozimetra. Limitné viskozitné číslo bolo namerané podľa normy [22]. Priemerný stupeň polymerizácie bol vyjadrený na základe limitného viskozitného čísla pomocou Mark-Houwinkovej rovnice [23, 24]:

$$DP^{0,9} = 1,65[\eta]$$

DP – polymerizačný stupeň

$[\eta]$ – limitné viskozitné číslo (ml/g)

Rýchlosť rozpadu glykozidickej väzby vypočítame z [25]:

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = k * t$$

DP_0 – stupeň polymerizácie v 0 dňoch starnutia pre danú vzorku,

DP_t – stupeň polymerizácie v čase t ,

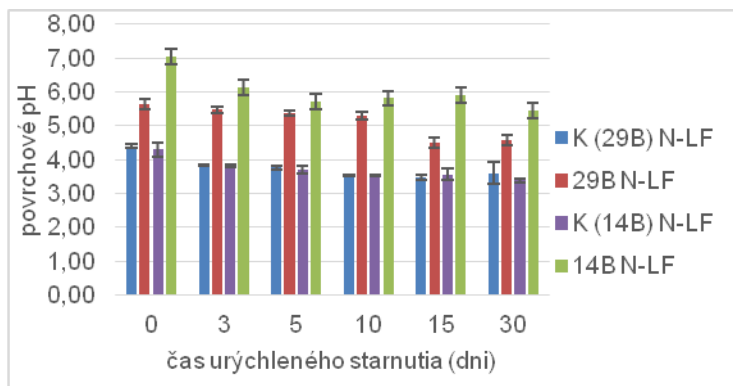
t – čas starnutia (dni),

k – empirická konštanta.

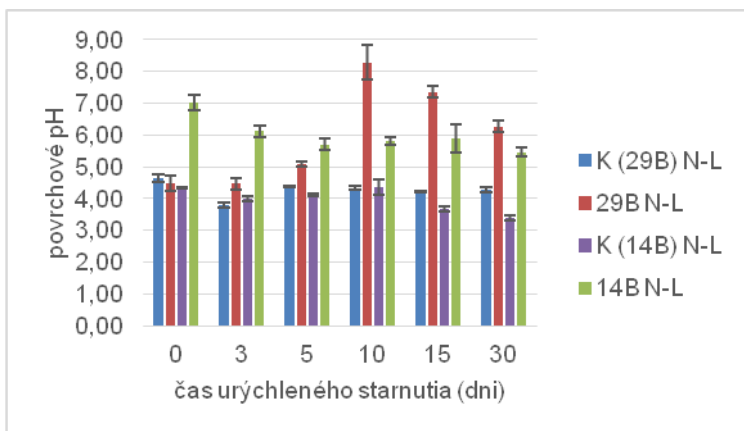
3. Výsledky a diskusia

3.1. Povrchové pH

Povrchové pH bolo merané na oboch typoch modelového kyslého papiera – bez obsahu lignínu (N-LF) aj s obsahom lignínu (N-L). Meralo sa na oboch stranách papiera. Kontroly resp. nemodifikované vzorky podrobené urýchlenému starnutiu sú uvádzané pre každú modifikáciu osobitne. Dôvodom je zabezpečenie jednoznačne rovnakých podmienok starnutia pre modifikovanú a nemodifikovanú vzorku (boli uložené v cirkulačnej sušiarňi spolu s modifikovanými vzorkami a vybraté naraz).



Obr. 2: Porovnanie pH kontrolných vzoriek (K(29B) a K(14)) s vrchnou stranou modifikovaných vzoriek (29B a 14B) na testovacom papieri NOVO bezdrevitý (N-LF)

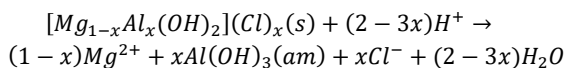


Obr. 3: Porovnanie pH kontrolných vzoriek (K(29B) a K(14)) s vrchnou stranou modifikovaných vzoriek (29B a 14B) na testovacom papieri NOVO drevíty (N-L)

Po modifikácii vo všetkých prípadoch pH stúplo (v porovnaní s kontrolnou vzorkou). pH modifikovaných vzoriek bolo porovnávané s pH k nim prislúchajúcim kontrolným vzorkám. Vzorky modifikované disperziou s účinnou látkou 14B dosahujú vyššie hodnoty povrchového pH ako vzorky modifikované disperziou s účinnou látkou 29B. Po modifikácii disperziou s účinnou látkou 14B bol zaznamenaný nárast povrchového pH o 1,3 – 1,9 jednotiek pre N-LF a 1,6 – 2,7 jednotiek pre N-L, po modifikácii disperziou s účinnou látkou 29B bol nárast v rozmedzí - 0,17 – 3,95 jednotiek pre N-L a 0,99 – 1,75 jednotiek pre N-LF.

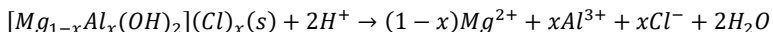
Povrchové pH vzoriek modifikovaných disperziou s účinnou látkou 29B na testovacom papieri N-L po 10, 15 a 30 dňoch starnutia výrazne stúplo až do alkalického oblasti (viď Obr. 3). Dôvodom môže byť, že pH kleslo až pod úroveň 4 a došlo ku kongruentnému rozpúšťaniu hydrotalkitu.

V práci (Jobbágy, M., Regazzoni, A. E., 2011) sa uvádza, že v rozsahu $5,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$ je rozpúšťanie Al^{3+} z hydrotalkitu nulové a pozorovalo sa len vylúhovanie Mg^{2+} . Množstvo vylúhovaného Mg^{2+} sa s klesajúcim pH rýchlo zvyšuje, no čoskoro sa vyrovná, napriek tomu, že roztok je vzhľadom na $\text{Mg}(\text{OH})_2$ podsýtený. Termodynamicky je v tomto rozsahu pH vodná fáza presýtená vzhľadom na amorfný $\text{Al}(\text{OH})_3$, takže rozpúšťanie hydrotalkitu je nekongruentné a malo by sa počítať s:



Amorfný $\text{Al}(\text{OH})_3$ vytvoril pasívnu vrstvu, ktorá bráni ďalšiemu vylúhovaniu Mg^{2+} .

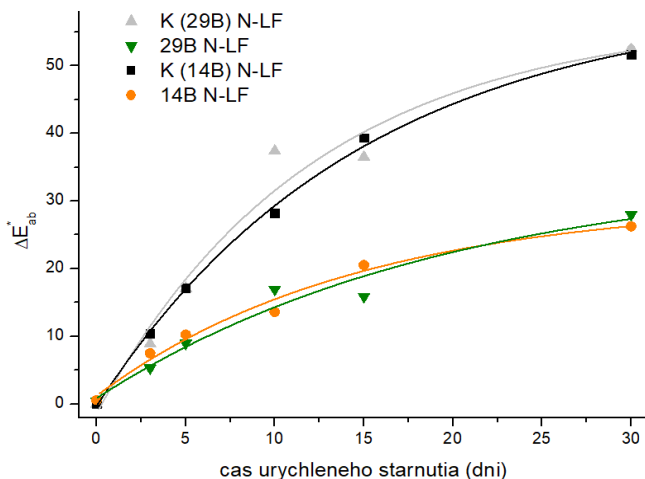
Pri $\text{pH} \leq 4,0$ dochádza ku kongruentnému rozpúšťaniu HTC - rozpúšťa sa už aj Al^{3+} a teda aj pasívna vrstva, ktorá zabraňovala ďalšiemu uvoľňovaniu Mg^{2+} .



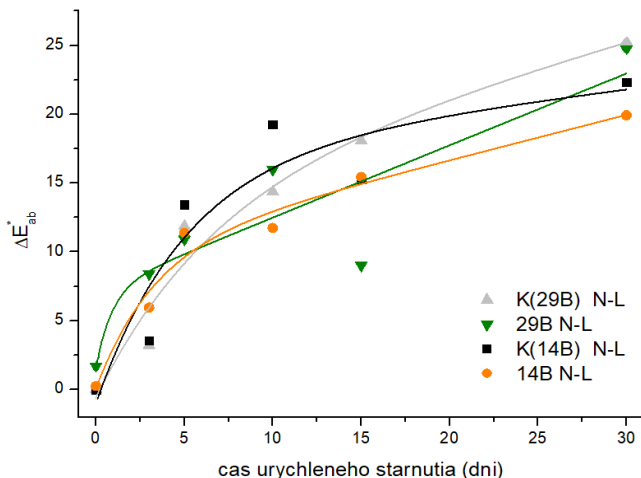
Vo všetkých prípadoch pri papieri N-LF sa hodnoty pH pohybujú v kyslej oblasti (Obr. 2), z čoho môžeme usúdiť, že sa nám nevytvorila žiadna alkalická rezerva. To isté platí aj pre vzorky papiera N-L modifikované disperziou 14B. Pri vzorkách papiera N-L modifikovaných disperziou 29B už je potenciálna možnosť vytvorenia alkalickéj rezervy.

3.2. Kolorimetria

Optické vlastnosti resp. zmena farby bola hodnotená na základe merania farbených súradníc v CIE Lab farebnom priestore. Celková farebná diferencia ΔE_{ab}^* bola vzťahovaná na príslušnú nedomifikovanú nestarнутú vzorku papiera (kontrola v čase 0 dní). Kolorimetria sa hodnotila pre oba typy modelového kyslého papiera.



Obr. 4: Zmena farby testovaných modifikovaných vzoriek papiera vyjadrená pomocou celkovej farebnej diferencie kontroly (K(29B) a K(14)) a modifikovaných (29B a 14B) bezdrevitých papierov (N-LF)



Obr. 5: Zmena farby testovaných modifikovaných vzoriek papiera vyjadrená pomocou celkovej farebnej diferencie kontroly (K(29B) a K(14)) a modifikovaných (29B a 14B) drevených papierov (N-L)

Samotná modifikácia nemá výrazný vplyv na zmenu farby papiera (Obr. 4 a 5). Hodnoty ΔE_{ab}^* (vzťahnuté na nemodifikovanú kontrolnú vzorku pri 0 dňoch starnutia) stúpajú s časom starnutia ako pri kontrolnej vzorke, tak aj pri modifikovaných vzorkách (Obr. 4 a 5). Pri papieri N-LF hodnoty ΔE_{ab}^* po modifikácii stúpajú oveľa pomalšie (Obr. 4), čo nám hovorí o výraznom zlepšení optických vlastností po modifikácii (pri oboch disperziách). Pri papieri N-L k výraznému zlepšeniu optických vlastností po modifikácii nedošlo (Obr. 5).

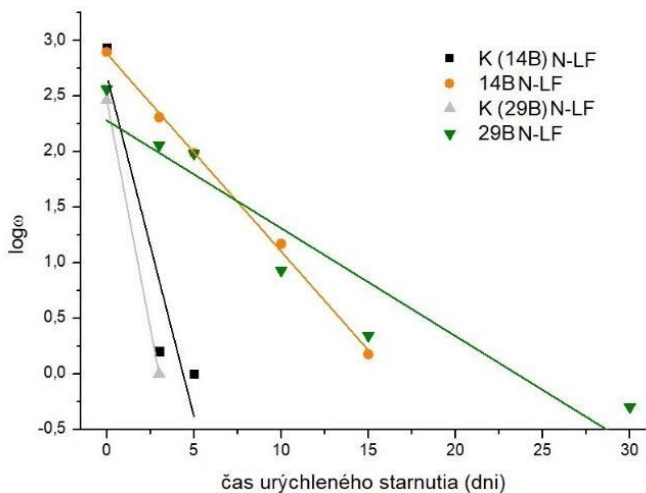
Disperzia s účinnou látkou 14B sa javí účinnejšia ako disperzia s účinnou látkou 29B najmä pri papieri N-L, pri papieri N-LF sú výsledky takmer rovnaké pre obe disperzie.

3.3. Odolnosť proti prehýbaniu

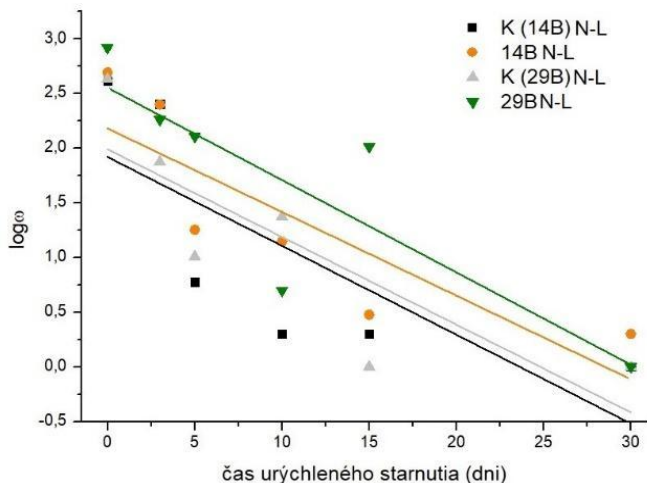
Odolnosť proti prehýbaniu ω je mechanická vlastnosť, ktorá slúži na vyjadrenie životnosti a trvanlivosti papiera z hľadiska mechanického namáhania.

Tab. 5: Koeficienty predĺženia životnosti $S_{\tau,\omega}$

vzorka	$S_{\tau,\omega}$	$S_{\tau,\omega}$
	N-LF	N-L
14B	3,78	1,21
29B	7,83	1,22



Obr. 6: Závislosť $\log\omega$ od času starnutia pre kontrolné vzorky K(14B,) K(29B) a vzorky modifikované disperziou s účinnou látkou 14B a 29B na papieri N-LF



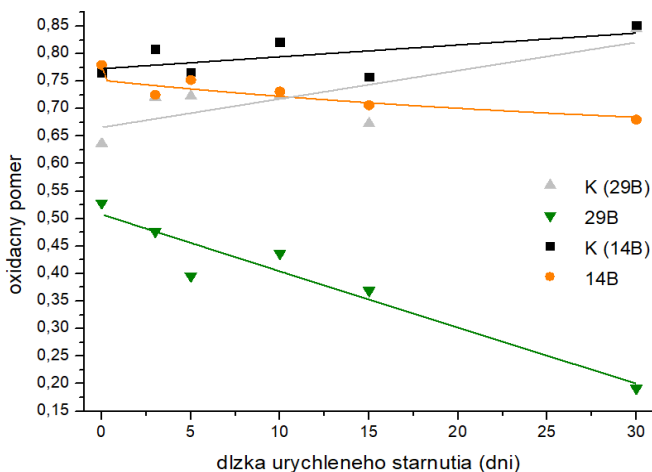
Obr. 7: Závislosť $\log \omega$ od času starnutia pre kontrolné vzorky K(14B,) K(29B) a vzorky modifikované disperziou s účinnou látkou 14B a 29B na papieri N-L

Zmena mechanických vlastností po modifikácii je vyjadrená koeficientom predĺženia životnosti $S_{\tau, \omega}$ a svedčí o účinnosti zvoleného stabilizačného postupu.

Hodnota $t_{\log \omega} = 0$ vyjadruje skutočnosť, keď už nie je možné zmerať danú vlastnosť, t.j papier je úplne krehký, rozpadáva sa. V prípade papiera N-LF bolo problematické zmerať kontrolnú vzorku už po 3 – 5 dňoch starnutia (Obr. 6). Hodnoty koeficientov predĺženia životnosti boli v prípade papiera N-LF vyššie ako 3, pri oboch modifikáciách (Tab. 2). Pri modifikácii disperziou s účinnou látkou 29B však koeficienty predĺženia životnosti dosiahol dva krát vyššiu hodnotu ako pri modifikácii s disperziou s účinnou látkou 14B.

Hodnoty koeficientu predĺženia životnosti v prípade papiera s obsahom lignínu N-L (Tab. 2, Obr. 7) boli nižšie ako 3 ($S_{\tau, \omega} = 1,2$), čo znamená nedostatočnú stabilizáciu z hľadiska mechanických vlastností.

3.4. FTIR



Obr. 8: Porovnanie oxidačného pomeru kontrolných a modifikovaných vzoriek na papieri N-L

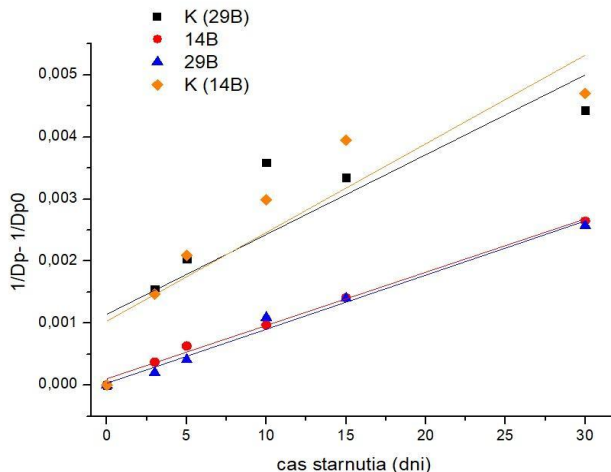
Zo spektier získaných meraním FTIR boli odčítané maximá pri 1730 cm^{-1} prislúchajúcich karboxylovým alebo aldehydovým skupinám a pri 1620 cm^{-1} patriace karbonylovým skupinám. Obr. 8 ukazuje hodnoty pomeru týchto dvoch integrálov - index definujúci oxidačný stav celulózy (oxidačný pomer).

Papier N-LF nepodlieha oxidácii, preto sa FTIR meralo len na papieri N-L. Po modifikácii disperziou s účinnou látkou 14B došlo k miernemu spomaleniu oxidácie (pokles degradačných oxidačných produktov), o čom hovoria nižšie hodnoty oxidačného indexu. Po modifikácii disperziou s účinnou látkou 29B je pokles degradačných oxidačných produktov veľmi výrazný, viď Obr. 8.

3.3. Rýchlosť rozpadu glykozideickej väzby

Tab. 6: Rýchlosti rozpadu glykozidovej väzby k^*t (pre N-LF)

vzorka	k^*t
K (14B)	$1,03 \cdot 10^{-3}$
14B	$1,04 \cdot 10^{-4}$
K (29B)	$1,14 \cdot 10^{-3}$
29B	$2,92 \cdot 10^{-5}$



Obr. 9: Rýchlosť rozpadu glykozidovej väzby pre kontrolných a modifikovaných vzoriek na papieri N-LF

Samotná modifikácia nespôsobuje degradáciu papiera ani žiadne iné zmeny v chemickej štruktúre celulózy.

Obr. 9 hovorí o rýchlosti rozpadu glykozidovej väzby. Čím je hodnota regresného koeficientu nižšia (k^*t v Tab. 3), tým je rýchlosť rozpadu nižšia. Po modifikácii hodnoty k^*t rádoovo klesli po oboch modifikáciách. Najpomalšiu rýchlosť rozpadu glykozidickej väzby dosiahla disperzia s účinnou látkou 29B (Tab. 3).

4. Záver

Hlavným cieľom práce bolo podrobnejšie preveriť správanie sa disperzií s účinnou látkou 14B alebo 29B v zmesnom rozpúšťadle počas urýchleného starnutia a vzájomné porovnanie týchto dvoch hydrotalkitov. Oba HTC, 14B aj 29B, sú vo forme prášku. Líšia sa vo veľkosti častíc, spôsobe prípravy a východiskových látkach, z ktorých boli pripravené. Zároveň sa v HTC 29B nahradila časť hlinitých iónov titánom. Boli vybrané dva druhy kyslého testovacieho papiera: s obsahom lignínu N-L (je možné sledovať vplyv oxidácie) a bez obsahu lignínu N-LF (nepriamo cez roztokové vlastnosti celulózy, ako zložky papiera, je možné sledovať rozpad glykozidovej väzby – vplyv hydrolýzy).

Súhrn výsledkov:

- V oboch prípadoch bolo zaznamenané zlepšenie kolorimetrických parametrov oproti kontrolnej vzorke počas urýchleného starnutia. Z tohto merania vyšiel ako perspektívnejší HTC 14B, aj napriek tomu, že v HTC 29B sa nachádza Ti, ktorý by mal pôsobiť ako optický zjasňovač.
- Došlo k zvýšeniu koeficientu predĺženia životnosti. HTC 29B dosiahol výrazne lepšie výsledky ako HTC 14B, najmä pri papieri N-LF ($S_{\tau,\omega}$ cca 8). Pri N-L je $S_{\tau,\omega}$ menej ako 3.
- Dochádzalo k poklesu oxidačných degradačných produktov. HTC 29B opäť dosiahol výrazné zlepšenie oproti kontrolným vzorkám aj hydrotalkitu 14B.
- Rovnako dochádzalo aj k poklesu štiepenia glykozidových väzieb vplyvom modifikácie v porovnaní s nemodifikovanou vzorkou (výsledky pre oba HTC sú porovnateľné, ale HTC 29B dosiahol o niečo lepšie výsledky).
- Povrchové pH modifikovaných vzoriek sa mierne zvýšilo oproti kontrole. HTC 14B po aplikácii na papier N-LF výraznejšie zvýšil hodnoty povrchového pH oproti HTC 29, avšak pri papieri N-L nastalo výrazné a významné zvýšenie povrchového pH (až do alkalického oblasti - pH 8) po 10-tich dňoch starnutia. V tomto prípade by sa dalo predpokladať aj vytvorenie alkalického rezervy. Z pohľadu stabilizácie kyslých papierových nosičov sa javí ako lepšia disperzia s účinnou látkou 29B.

PodĎakovanie

Ďakujeme Agentúre na podporu výskumu a vývoja, ktorá tento projekt podporila pod záštitou projektu číslo APVV- 18 0155 (MUFUSCEM).

5. Literatúra

1. S. Katuscak, M. Jablonsky, and S. Holubkova, 'Comparative evaluation of deacidification processes', *Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie Sonderbände*, vol. 106, no. 1, pp. 149–176, 2012, [Online]. Available: www.knihask.eu
2. J. K. Fink, *A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers*. Scrivener Publishing, LLC, 2010.
3. A. Thürmer, 'Acid scavengers for polyolefins', pp. 43–48, 1998, doi: 10.1007/978-94-011-5862-6_6.
4. M. C. Area and H. Cheradame, 'Paper aging and degradation: Recent findings and research methods', *Bioresources*, vol. 6, no. 4, pp. 5307–5337, 2011.
5. K. Vizárová and M. Reháková, 'Position and importance of analytical methods in the process of protection of paper-based heritage objects.', in *Proceedings of the 5th Interdisciplinary conference of ALMA, Acta Artis Academica 2014*, 2014, pp. 119–137. doi: ISBN 978-80-87108-48-2.
6. I. Vajová, 'Účinnosť konzervačných technológií na predĺženie životnosti kníh a dokumentov', 2017.
7. E. May and M. Jones, *Conservation Science: Heritage Materials*, vol. 390. Royal Society for Chemistry, 2006.

8. G. Banik and I. Brückle, *Paper and water: a guide for conservators*, vol. 634. Siegl (München), 2018.
9. E. Guzikiewiczová, 'Testovanie nových hydrotalkitov pre vývoj stabilizačných sústav', FCHPT STU, Bratislava, 2021.
10. S. D. Stauderman, I. Bruckle, and J. J. Bischoff, 'Observations on the Use of Bookkeeper® Deacidification Spray for the Treatment of Individual Objects', 1996.
11. S. Bocchini, S. Morlat-Therias, J. L. Gardette, and G. Camino, 'Influence of nanodispersed hydrotalcite on polypropylene photooxidation', *Eur Polym J*, vol. 44, no. 11, pp. 3473–3481, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2008.08.035.
12. F. Cavani, F. Trifirb, and A. Vaccari, 'Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS', *Catalysis today*, 11, pp. 173–301, 1991, doi: doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K.
13. E. Conterposito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, and M. Milanese, 'Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques', *Inorganica Chim Acta*, vol. 470, pp. 36–50, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.ICA.2017.08.007.
14. ISO - ISO 5351:2010, 'Pulps — Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution'. Accessed: Feb. 22, 2023. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/51093.html>
15. A. Potthast and U. Henniges, 'Vertrauen ist gut, Kontrolle ist besser – Kriterien für Testpapiere zur Qualitätskontrolle in der Mengenentsäuerung nach der neuen ISO/TS 18344', *ABI Technik*, vol. 36, no. 2, pp. 68–77, Jul. 2016, doi: 10.1515/ABITECH-2016-0015.
16. ISO 187:1990, 'Paper, board and pulps — Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples.'
17. ASTM D6819 - 02, 'Standard Test Method for Accelerated Temperature Aging of Printing and Writing Paper by Dry Oven Exposure Apparatus'.
18. STN 50 0374 (50 0374), 'Testing of pulp and paper. Surface pH measurement of paper and pulp'.
19. B. Singh, D. V. Parwate, and S. K. Shukla, 'Radiosterilization of fluoroquinolones and cephalosporins: Assessment of radiation damage on antibiotics by changes in optical property and colorimetric parameters', *AAPS PharmSciTech*, vol. 10, no. 1, pp. 34–43, 2009, doi: 10.1208/s12249-008-9177-y.
20. ISO 5626:1978, 'Paper — Determination of folding endurance'.
21. J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, and L. M. Proniewicz, 'Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach', *Polym Degrad Stab*, vol. 88, no. 3, pp. 512–520, Jun. 2005, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.12.012.
22. STN ISO 5351/1, 'Celulóza v zriedených roztokoch: Stanovení limitného viskozitného čísla. Časť 1 - Postup v roztoku Kuprietyléndiamínu.'
23. R. Evans and A. F. A. Wallis, 'Cellulose molecular weights determined by viscometry', *J Appl Polym Sci*, vol. 37, no. 8, pp. 2331–2340, Apr. 1989, doi: 10.1002/APP.1989.070370822.
24. ISO/TS 18344:2015, 'Effectiveness of paper deacidification processes'.
25. P. Calvini, 'The role of the Ekenstam equation on the kinetics of cellulose hydrolytic degradation', *Cellulose*, vol. 19, no. 2, pp. 313–318, Apr. 2012. doi: 10.1007/s10570-011-9645-5.

Nové metódy hodnotenia účinnosti deacidifikácie papiera.

The new approach to evaluate the efficacy of the deacidification process of acid wood-pulp papers

Izabela Vajová, Katarína Vizárová, Radko Tiňo, Svetozár Katuščák,
Lubomír Orovčík, Štefan Vodný

UMMS SAV, Dúbravská cesta 6319/9, 845 13 Bratislava,

izabela.lukacovic-vajova@savba.sk

Abstrakt: Homogénnosť neutralizačnej reakcie v priebehu procesu deacidifikácie, predovšetkým v priečnom reze papierového nosiča sa ukázala ako jeden z najdôležitejších faktorov, určujúcich životnosť papierových dokumentov. Kyseliny prítomné v papieri spôsobujú intenzívnu degradáciu celulózy a tým poškodenie štruktúry papierenských vlákien. Na kompletné zhodnotenie procesu deacidifikácie je nutné definovať, kde sa nachádzajú účinné deacidifikačné zložky, a ako homogénne prebehla neutralizácia prítomných kyselín v matici papiera. Táto informácia je poskytovaná prostredníctvom hodnoty pH. Doterajšie merania, však neposkytujú výpovednú hodnotu o samotnej distribúcii pH, ale len hodnotu pH, predstavujúcu sumárnu charakteristiku, nehovoriacu o lokalizácii alkalických častíc a priebehu neutralizácie. Problémom je meranie využívajúce vodu ako sprostredkovateľa informácie, ktorá zároveň ovplyvňuje súčasný stav priebehu neutralizácie v materiáli. Táto práca sa zameriava na výskum možností nových metód sledovania hodnoty pH a distribúcie častíc v priečnom reze modelového testovacieho papiera impregnovaného acidobázickým indikátorom.

Kľúčové slová: deacidifícia, kyslý papier, distribúcia pH, prvková distribúcia

Abstract: The homogeneity of the neutralization reaction during the deacidification process, especially in the cross-section of the paper carrier, has proven to be one of the most important factors determining the durability and longevity of paper documents. The acids present in the paper cause intense degradation of the cellulose and thus damage the structure of the paper fibers. In order to fully evaluate the deacidification process, it is necessary to define where the active deacidifying components are located and how homogeneous the neutralization of the acids present in the paper matrix has been. This information is provided by the pH value. The current methods to determine the pH value do not provide information about pH distribution inside the paper matrix, but only a pH value representing a summary characteristic, not telling about the localization of the

alkaline particles and the course of neutralization. The problem is the measurement using water as a mediator of information, which also influences the current state of the neutralization process in the material. This work focuses on investigating the possibility of new methods for monitoring the pH distribution and elemental distribution in a cross-section of a model test paper impregnated with an acid-base indicator.

Keywords: *deacidification, acid wood-pulp paper, pH distribution, elemental distribution*

1. Úvod

Vznik novej technológie výroby papiera od polovice 19. storočia priniesol začiatkom 20. storočia celosvetový fenomén kyslých papierov, ktoré nie sú z hľadiska životnosti (longevity) stabilné. Jediným riešením tohto globálneho problému je deacidifikácia – proces založený na neutralizácii prítomných kyselín v papieroch ktorý je spojený s tvorbou alkalického rezervy. Deacidifikačné systémy, sa delia z hľadiska polarít rozpušťača na vodné a nevodné, a z hľadiska rozpustnosti deacidifikačného činidla na roztoky a suspenzie. Za najviac diskutabilné z hľadiska efektivity procesu sú označované nevodné suspenzie, a sú často označované ako nehomogénne (Malešič, a iní, 2022), problémom ale je že proces deacidifikácie papiera je natoľko komplexný, že ani v súčasnej dobe nie sú zodpovedané všetky otázky kontroly deacidifikácie, navyše s odstupom času sa stávajú viditeľné nedostatky zaužívaných metód (Hubbe, a iní, 2018; 2017; 2015). V rámci snahy o zlepšenie kontroly procesu bola vydaná technická špecifikácia ISO/TS 18344, v ktorej sú formulované minimálne požiadavky na účinné odkyslenie papierových nosičov v priebehu procesu. Táto norma zahŕňa nové poznatky a skutočnosti a snaží sa reflektovať na vzniknuté pochybnosti o objektivite doteraz zaužívaných metód ako napr. meranie povrchového pH (Allscher, a iní, 2018; Pothast, a iní, 2016). Napriek tomu, doteraz používané metódy neodpovedajú na jednu z kľúčových otázok, súvisiacu s kompletnosťou neutralizácie prítomných kyselín vo vnútornej štruktúre, resp. priereze papiera; nie sú schopné priamo, bez určitých hypotéz, zhodnotiť prítomnosť „kyslých miest“ a lokalizáciu účinnej deacidifikačnej zložky po procese deacidifikácie v štruktúre papierového hárku. Sledovanie hodnoty pH v reze papiera s využitím testovacieho papiera modifikovaného acidobázickým indikátorom sa javí pri správnej interpretácii a aplikácii ako možné riešenie problému. Druhým nástrojom je sledovanie distribúcie alkalických častíc prítomných v reze papiera po deacidifikácii prostredníctvom elementárnej distribúcie využitím chemickej mikroanalýzy. Kombináciou oboch experimentálnych metód je možné komplexne posúdiť homogénnosť resp. nehomogénnosť deacidifikačného procesu v pričnom reze modelovej vzorky papiera, nie len po samotnom procese, ale aj v priebehu kondicionovania.

2. Použité materiály a metódy

Pre účely experimentálneho skúmania bol použitý modelový NOVO papier s obsahom lignínu (Klug Conservation), ktorý bol impregnovaný roztokom acidobázického indikátora metylčerveň (1g/1L etanol:voda/3:2). Na prípravu kalibračných roztokov sa použil roztok hydrogén uhličitanu horečnatého (0.0002-0.2 mol/l). Vzorky boli deacidifikované komerčne dostupným Bookkeeper sprejom (Ceiba s.r.o.). Vzorky boli kondicionované pri 25°C, v atmosfére vzduchu a CO₂, pri relatívnej vlhkosti 75% RV po dobu 30 dní. Merané veličiny sa stanovili nasledovne (Tab.1) a využili sa metódy: distribúcia μ*pH (Katuščák, S. a iní, 2016; Vizárová, K. a iní, 2021; Vajová, I. a iní, 2021) a elementárna mikrodistribúcia horčička (Vajová, I. 2022)

Tab. 1: Stanovenie veličín kalibračného radu modelových vzoriek papiera NOVO podľa normy/vzorca.

	Norma/Vzorec
pH	Tappi 529 om-88
CIELab	Tappi 524 om-94
ΔE	$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$

Pri stanovení distribúcie alkalických častíc pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) sa merania uskutočnili pri dvoch typoch detektorov, EDS a WDS, pričom sa stanovili optimálne podmienky prístrojového nastavenie pre daný typ analýzy. Vzorky papiera sú z hľadiska samotného merania, nevodivý materiál, ktorý je potrebné pred meraním pokoviť. Vzorky sa vákuovo naprašujú zlatom po dobu 10-15 s pri napätí 50-52 V. Vzorku je vhodné vodivo prepojiť so stojanom, aby sa tak predchádzalo nabíjaniu vzorky. Keďže ide o porézny materiál, s nízkou hustotou, ktorý je náchylný na teplotu, nie je možné používať vysoké urýchľovacie napätie. Pri použití vysokého urýchľovacieho napätia 10-15 kV, dochádza k deformáciám vzorky. Z toho dôvodu sa používa urýchľovacie napätie o veľkosti 5 kV.

3. Výsledky a diskusia

3.1 Metóda mikrodistribúcie pH - μ*pH

Vykonané experimentálne práce a následné spracovanie výsledkov malo viaceré stupne. V prvom kroku sa spracoval a matematicky popísal kalibračný rad modelových vzoriek papiera, indikujúci farebný prechod z kyslej do alkalickéj oblasti

pri zodpovedajúcich hodnotách pH. Táto časť experimentu pracovala s informáciami na makroskopickej úrovni. Následne sa získané pH-charakteristické parametre aplikovali na spracovanie mikroskopickej snímky prierezu modelových vzoriek papiera. Pomocou softvéru ScanWood sa stanovila mikrodistribúcia pH ($\mu \cdot \text{pH}$) v priereze vzorky papiera.

1. Na sledovanie priebehu neutralizácie v papieri sa použila impregnácia modelového papiera vhodným indikátorom. Experimentálne bolo vyskúšaných niekoľko potencionálne vhodných indikátorov, kde rozhodujúcim faktorom bola homogénna impregnácia ako aj farebná zmena indikátora v okolí neutrálnych hodnôt pH. Následne bolo potrebné nájsť charakteristickú „vlastnosť“ pH-CP (pH- charakteristický parameter) závislú od hodnoty pH, ktorá by ideálne mala byť invariantná na všetky ostatné premenné (druh papiera, jeho heterogenita, obsah lignínu, plniv a glejív). Keďže vplyvom vonkajších faktorov, napr. aplikáciou deacidifikačného činidla, dochádza k farebnej zmene papiera, na jej popisovanie sa sledovali ortogonálne a cylindrické farebné koordináty v CIE Lab farebnom modeli. Na základe vykonaných experimentov bol vybraný vhodný acido-bázický indikátor, metylčerveň, ktorý má farebnú zmenu indikujúcu prechod z kyslej do alkalickkej oblasti v rozmedzí 4.4 až 6.2 pri titrácií v roztoku. Z dôvodu pravdepodobnej interakcie indikátora s papierenskými vláknami dochádza k farebnej zmene od pH 6.9 až 9.2. Pri pH 7 je ale táto zmena jednoznačná, a vhodná na hodnotenie účinnosti deacidifikačného procesu.

pH=4.2	pH=4.5	pH=4.6	pH=4.8	pH=4.8	pH=4.8	pH=5.2	pH=5.4	pH=5.6	pH=6.0
pH=7.0	pH=7.9	pH=8.4	pH=8.4	pH=8.9	pH=9.0	pH=9.2	pH=9.2	pH=9.7	pH=9.8

Obr. 10: Kalibračný rad vzoriek modelového papiera NOVO s obsahom lignínu, neutralizovaných roztokom hydrogén uhlíčitanu horečnatého o rôznej koncentrácii



Obr. 11: Homogénny priebeh neutralizácie v pričnom reze vzoriek z kalibračného radu

Kalibračný rad (Obr. 1) bol vytvorený tak, že modelové vzorky boli neutralizované vodným roztokom hydrogén uhličitanu horečnatého. Keďže ide o vodnú sústavu, neutralizácia je homogénna v celom priereze vzorky (Obr.2).

2. Namerala sa hodnota povrchového pH vzoriek a boli namerané farbové koordináty.

1. Namerali sa farbové súradnice v CIE 1976 Lab farebnom modeli pomocou spektrofotometra.
2. L , a , b súradnice boli prepočítavané, stanovila sa farebná diferencia
3. Namerané výsledky sa štatisticky vyhodnotili v programe Statgraphics 19 – v prvom kroku boli všetky namerané dáta L , a , b , C , h , ich pomery, diferencie (sumárne pH-CP, pH charakteristické parametre) a hodnota pH podrobené postupne lineárnej regresii, viacnásobnej regresii a eliminácií.

Na základe hladiny významnosti sa postupne pH-CP, a ich modifikácie, eliminovali (Vizárová, 2021).

Štatisticky najvýznamnejšie výsledky z regresnej analýzy pH-CP, a ich modifikácií, boli vyhodnotené podľa hodnoty R^2 (adjusted for d.f.), (d.f. — znamená stupne voľnosti, upravené R^2 pre počet prediktov v modeli), ktoré sú uvedené v Tab.2.

Tab. 7 Najvýznamnejšie vzťahy medzi pH a ortogonálnymi (a) a cylindrickými (b) CIELAB parametrami podľa hodnoty R^2

a)	b)
L, a, b	L, C, h
$pH = \sqrt{(162.2 - 38.3 \cdot \ln(a))}$ $R^2 = 98.9\%$	$pH = 10.3 + 22.3 \cdot h/L - 6.8 \cdot h/C - 13.5 \cdot C/L$ $R^2 = 99.4\%$
$pH = 14.6 - 0.2 \cdot a - 0.3 \cdot L/a$ $R^2 = 98.9\%$	$pH = 16.5 - 0.008 \cdot L - 0.2 \cdot C + 0.09 \cdot h$ $R^2 = 98.9\%$
$pH = 11.3 - 11.3 \cdot a/L$	$pH = 10.5355 - 0.171271 \cdot C + 0.07 \cdot h$

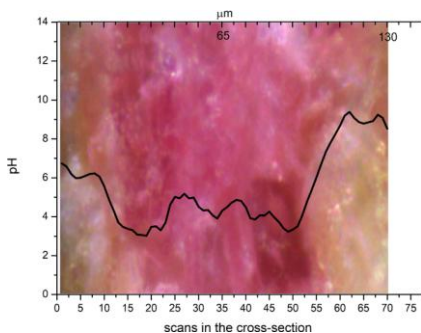
$R^2 = 98. \%$ $R^2 = 98.9 \%$

3. Pre vyhodnotenie distribúcie μ^*pH (distribúcie pH vo vnútornej štruktúre papiera), bolo potrebné nájsť spôsob vyhodnotenia vyhotovených optických snímok, ktoré by umožňovalo aplikovať vybrané štatisticky významné výsledky vhodných závislostí pH-CP od pH. Týmto riešením sa stal program ScanWood, ktorého podrobnosti, ako aj podrobnosti spojené s metódou μ^*pH sú popísané v patente (Katuscak, a iní, 2016).

Do programu sa vkladá mikroskopická snímka priečného rezu vzorky impregnovaného papiera, ktorej hodnota pH povrchu je známa, a program vyhodnotí distribúciu pH formou percentuálneho zastúpenia hodnôt pH 4 – 7 a formou distribučnej krivky pH.

Program spracúva snímku, ktorá je podľa užívateľského nastavenia rozdelená na jednotlivé oblasti (EPA-elementar picture area). EPA nadobúda hodnoty od 1 – 10, čím je toto číslo menšie, tým menšia plocha je spracovávaná a o to viac týchto oblastí bude snímka obsahovať. Program pracuje vo farbovom systéme RGB, čo je pre počítačové spracovanie prirodzené. Samotné snímky sú vyhotovené kamerou, kde je informácia o farbe zaznamenaná v RGB systéme. Užívateľ taktiež zadáva RGB hodnoty referencie, impregnovanej vzorky, ktorá nebola deacidifikovaná. Farebná diferenciacia sa určí ako rozdiel priemernej hodnoty RGB z EPA a referencie. Dôležitá je aj nameraná hodnota povrchového pH vzorky, na ktorú sa vyhodnocované hodnoty pH aproximujú. Hodnoty pH sú vyhodnotené na základe závislosti – získanej zo štatistického vyhodnotenia kalibračného radu vo vhodne zvolenom farebnom modeli.

Výsledkom je distribučná krivka μ^*pH , ako aj percentuálne vyhodnotenie „hodnôt pH“ (Obr.3, Tab.3) (Vajová, 2021)



Obr. 12 Stanovenie distribúcie pH prostredníctvom pH-CP v deacidifikovanom modelovom papieri, $pH_{\text{povrchu}}=8.8$

Tab. 8 Výsledky distribúcie pH vyjadrené v percentách

pH	pH < 4	pH < 5	pH < 6	pH < 7
distribúcia vyjadrená v %	26.8%	58.6%	65.7%	80.0%

Z nameraného výsledku vyplýva, že vzorka sa na základe merania povrchového pH javí ako zneutralizovaná, s hodnotou pH 8.8, ale na základe distribúcie μ^*pH je možné vidieť že zneutralizovaných je len 20% (Tab.3). V pričnom reze modifikovaného papiera je vidieť, že zvyšných 80 % vzorky predstavuje kyslý material (Obr.3)

3.2 Stanovenie elementárnej distribúcie Mg pomocou SEM EDS/WDS v priereze papiera

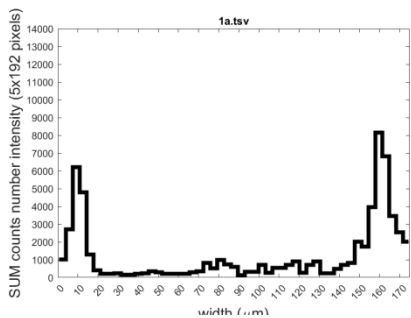
V problematike deacidifikácie knižných dokumentov je využívaná SEM – EDS, na sledovanie distribúcie častíc či už na povrchu alebo v priereze vzorky papiera (Shephard, a iní, 1998), kombináciou vysoké rozlíšenia a zväčšenia pomocou SEM je možné posúdiť veľkosť a distribúciu častíc, a pomocou RTG detektora určiť chemické zloženie. Pri prvkovej analýze papiera sa najčastejšie vyskytujú prvky ako C,O ktorých detekcia reprezentuje prítomnosť celulózoých vlákien, ale aj Al, Si, Ca, K a S ktorých prítomnosť reprezentuje použitie kaolínových plnív alebo $CaCO_3$ a glejiva ako kamene a podobne. Výsledky z týchto meraní sa udávajú v hmotnostných/atómových pomeroch (%) a uvádzajú sa aj namerané spektrá prítomných prvkov. V pričnom reze papiera sa potom posudzuje elementárna distribúcia, v matrixi papiera, a na základe toho sa predpokladá penetrácia účinnej látky aj do vnútorných štruktúr vzorky (Fan, a iní, 2020). Distribúcia častíc sa posudzuje na základe prvkových máp, na základe ktorých je možné posúdiť rovnomernosť rozdištruovania alkalických častíc, porovnaním nedeacidifikovanej vzorky a vzorky po procese deacidifikácie (Malešič, a iní, 2019). SEM EDS metóda však zatiaľ umožňuje hlavne posúdenie veľkosti a distribúcie alkalických častíc na kvalitatívnej úrovni (Ahn, 2013).

Práve pre uvedené dôvody sa experiment zamerl na preskúmanie možností kvantitatívneho stanovenia distribúcie účinnej deacidifikačnej zložky v štruktúre papiera prostredníctvom SEM – EDS/WDS analýzy. V rámci toho boli experimenty zamerané na stanovenie optimálnych podmienok merania z hľadiska:

- Určenia limity detekcie alkalických častíc vzhľadom na stanovené podmienky merania
- Dĺžky merania
- Presnosti merania
- Reprodukovateľnosti merania

V prvom štádiu experimentu sa porovnali výsledky namerané na oboch typoch detektorov (Vajová, 2022). Pri porovnaní oboch typov detektorov, sa ako optimálny, ako je aj z teórie vyplýva stanovil pre nami zvolené podmienky, detektor WDS, napriek tomu, že meranie je časovo náročné. Stanovila sa optimálna dĺžka merania, podmienky nastavenia prístroja, ako aj detekčné limity prvkovej analýzy pri zvolených podmienkach merania.

V rámci meraní sa stanovovala elementárna distribúcia horčička, ktorý reprezentoval distribúciu alkalických častíc na báze horčička v priereze papiera. Pre popis elementárnej distribúcie sa použil SEM WDS mapping, čoho výsledkom sú prvkové mapy, v ktorých je zaznamenaný výskyt prvku v danom priereze vzorky papiera, na základe jeho nameranej intenzity.



Obr. 13 Vzorka NOVO papiera neutralizovaná suspenziou MgO. Naľavo: Elementárna distribúcia horčička v priereze papiera (mapping prvku Mg) Napravo: Graf početností zachytených intenzít sledovaného prvku – Mg

Sekundárnym spracovaním nameraných dát je možné pomocou obrazovej analýzy vytvoriť graf – vyjadrujúci distribúciu prvku v zvolenom mieste pozorovania. Softvérovým spracovaním sa získa stĺpcový diagram s vyjadrením „početností nameraných signálov sledovaného prvku“ (Obr.4).

Z nameraných výsledkov vyplýva, že vo vzorke NOVO papiera k homogénnej distribúcií alkalických častíc v priečnom reze v procese deacidifikácie a kondicionovania nedošlo. Častice MgO, reprezentované distribúciou horčička sú lokalizované len na povrchu vzorky.

4. Záver

Na základe uvedených výsledkov je možné jednoznačne označiť deacidifikovanú vzorku ako kyslú, pričom súčasne používanou normovanou metódou je povrchové pH vzorky 8,8, z čoho vyplýva že vzorka sa javí ako alkalická.

Popísané metódy sú komplementárne a umožňujú určiť pH v kľúčovom priechom reze papiera ako aj lokalizáciu neutralizačných častíc, čo umožňuje posúdiť:

- efektivitu procesu deacidifikácie
- sledovať vplyv kondicionovania na priebeh neutralizácie v deacidifikovaných vzorkách
- sledovať prienik účinnej deacidifikačnej látky do papiera v priebehu urýchleného starnutia

Pod'akovanie

Autori ďakujú za finančnú podporu Agentúre na podporu výskumu a vývoja (APVV) (projekt 18-0155 MUFUSCEM) a spoločnosti Certex a.s.

5. Literatúra

1. Ahn, K. Sustainability of mass deacidification of library objects. Dissertation for obtaining Doctor degree of University of Natural Resources and Life Sciences. Vienna : s.n., 2013.
2. Allscher, T. and Ceynowa, I. 2018. Mengenersäuerung – Verfahrensvalidierung, Evaluierung und Qualitätssicherung. Neue Einsichten und bleibende Fragen. ABI Technik. 38, 2018, Vol. 1.
3. Fan, H., Guo, M., Mou, H., Shi, W., Li, J., & Liu, J. 2020. Deacidification and reinforcement of old books using sodium carbonate and latex composites. Bioresources, 15(1), 302-316.
4. Hubbe, M. A., Henniges, U., Potthast, A., Ahn, K., & Smith, R. D. 2018. Nonaqueous solution deacidification treatments to prolong the storage life of acidic books: A review of mechanistic and process aspects. BioResources, 13(3), 7096-7136.
5. Hubbe, M. A., Smith, R. D., Zou, X., Katuscak, S., Potthast, A., & Ahn, K. 2017. Deacidification of acidic books and paper by means of non-aqueous dispersions of alkaline particles: A review focusing on completeness of the reaction. BioResources. 12(2), 4410-4477, 2017.
6. Hubbe, M. A. 2015. Finishing deacidification. BioResources, 10(4), 6305-6309.
7. Katusčák, S.; Vodný, S.; Vizárová, K. 2016. Method and apparatus for pH distribution measurement in porous material microstructure. 62/392,456.
8. ISO 2016. ISO/TS 18344:2016 Effectiveness of paper deacidification processes.
9. Malešič, J., Marinšek, M., & Kralj Cigić, I. 2022. Evaluation of Bookkeeper mass deacidification based on historical book papers. Cellulose, 29(12), 6889-6905.
10. Malešič, J., Kadivec, M., Kunaver, M., Skalar, T., & Cigić, I. K. 2019. Nano calcium carbonate versus nano calcium hydroxide in alcohols as a deacidification medium for lignocellulosic paper. Heritage Science, 7, 1-14.
11. Potthast, Antje and Henniges, Ute. 2016. Vertrauen ist gut, Kontrolle ist besser – Kriterien für Testpapiere zur Qualitätskontrolle in der Mengenersäuerung nach der neuen ISO/TS 18344. ABI Technik. 2016, doi:10.1007/s10570-013-9978-

12. Shepherd, T. J., Ayora, C., Cendon, D. I., Chenery, S. R., & Moissette, A. 1998. Quantitative solute analysis of single fluid inclusions in halite by LA-ICP-MS and cryo-SEM-EDS; complementary microbeam techniques. *European Journal of Mineralogy*, 10(6), 1097-1108.
13. Vajová, I. *Nové metódy hodnotenia deacidifikácie papiera*, dizertačná práca, FCHPT STU v Bratislave, 2022.
14. Vajová, I., Vizárová, K., Tiňo, R., Krivoňáková, N. A., Takáč, Z., & Katuščák, S. 2021. Determination of pH distribution through pH-related properties in deacidified model paper. *The European Physical Journal Plus*. 136(5), 578, 2021.
15. Vizárová, K., Vajová, I., Krivoňáková, N., Tiňo, R., Takáč, Z., Vodný, Š., & Katuščák, S. 2021. Regression Analysis of Orthogonal, Cylindrical and Multivariable Color Parameters for Colorimetric Surface pH Measurement of Materials. *Molecules*. 26(12), 3682.

Problematika reštaurovania lesklých želatínových fotografií

Issues in conservation of glossy silver gelatin prints

Barbora Palatínusová, Janka Blaško Križanová, Zuzana Machatová

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Hviezdoslavovo námestie 175/18,
814 37 Bratislava, barborapalatinusova@gmail.com

Abstrakt: Reštaurovanie fotografie *Ecce Homo* od Antona Štubňu prinieslo výzvy i odpovede v oblasti metód vyrovnávania lesklých želatínových fotografií a progresívnych metód retušovania. Štúdia vykonaná v rámci reštaurátorského výskumu sa zameriavala na porovnanie spektrálnych charakteristík modelových systémov vysoko lesklej želatínovej fotografie, vystavených rôznym procesom zvlhčovania, pomocou FTIR spektroskopie, doplnené pozorovaním zmien na povrchu týchto fotografií pri lisovaní rôznymi separačnými vrstvami v priamom kontakte s emulznou vrstvou s cieľom zistiť, ktorý separačný materiál používaný v reštaurátorskej praxi je pre tieto fotografie najvhodnejší. Po stabilizácii a konsolidácii papierovej podložky bol ďalej dôležitý výber vhodných materiálov a nástrojov retuše. Absentujúce miesta boli retušované inovatívnou metódou airbrushom akvarelovými farbami v tube, ktoré boli následne fixované nástrekom Paraloid B-72, čím sa dosiahol požadovaný lesklý povrch. Retušiam predchádzalo vytvorenie množstva farebných vzoriek na archívne fotografické papiere ako i vzoriek napodobňujúcich štruktúru pôvodnej fotografie.

Kľúčové slová: želatínová fotografia, reštaurovanie fotografií, deformácia papierového nosiča, papierový nosič, , vyrovnávanie želatínových fotografií, retuš

Abstract: Conservation of silver gelatin print *Ecce Homo* by Anton Štubňa brought challenges and answers within flattening and retouching techniques of silver-gelatin photographs with glossy surface. The study focused on comparing the spectral characteristics of model systems of high-gloss gelatin photographs exposed to different humidification processes using FTIR spectroscopy. Observing changes in the surface of these photographs when pressed with different separation layers in direct contact with the emulsion layer was also done in order to determine which separation material used in conservation-restoration practice is the most suitable one. The use of suitable materials and tools for retouching was also important. The missing parts were retouched using an innovative airbrush method with watercolor paints in a tube, which were then fixed with Paraloid B-72 spray to achieve the desired glossy surface. The retouching was preceded by the creation of a number

of color samples on archival photographic papers as well as samples imitating the structure of the original photograph.

Keywords: *gelatin photography, conservation of photographs, paper carrier, deformation of paper carrier, stabilization of photographic layer, sealing, retouching*

1. Úvod

Fotografie na papierovom nosiči, a to najmä fotografie želatínové, tvoria podstatnú časť zbierkových a archívnych fondov i súkromných zbierok. Zdrojom pre výskum vyrovnávania a retušovania lesklých strieborno-želatínových fotografií bola fotografia Ecce Homo od Antona Štubňu zo súkromnej zbierky. Stav tejto fotografie bol typickým príkladom poškodení, ktoré môže strieborno-želatínová obsiahnuť. Fotografia bola značne poškodená v obrazovej vrstve, ktorá v hornej časti formátu úplne absentovala. Želatínová emulzná vrstva nesúca obraz fotografie pôsobením zvýšenej vlhkosti naboptnala, priľhla o sklo, soluzilizovala a tým zanikla. Prítomnosť vlhkosti v uzavretej klíme rámu spôsobila taktiež deformáciu papierového nosiča. Zároveň bola napadnutá plesňami.

Hlavným činiteľom nežiaducich zmien v hmote strieborno-želatínových fotografií je pôsobenie vlhkosti a nevhodné podmienky uskladnenia. Zmeny však spôsobuje aj samotná štruktúra ich hmoty. Papier a želatínová emulzia sa v reakcii na zmeny relatívnej vlhkosti a teploty v ovzduší roztahujú a zmršťujú rôznymi spôsobmi. Najmä pri lesklých fotografiách je častým problémom spojeným s vlhkosťou zmena povrchu emulzie a jej lokálne či celoplošné zmatnenie. Pri lesklých fotografiách je okrem zvlhčovacej techniky, obzvlášť dôležitý výber izolačných materiálov použitých pri lisovaní, nakoľko by sa ich povrch mohol tlačiť do emulzie a tým zmeniť jej charakter. Retušovanie a tmelenie týchto fotografií je náročným záverečným krokom reštaurovania. Výber materiálov a technológií je kľúčový pre dosiahnutie požadovaných výsledkov.



Obr. 1: Príklad solubilizácie emulznej vrstvy a deformácie papierového nosiča na želatínovej fotografii Ecce Homo od Antona Štubňu.



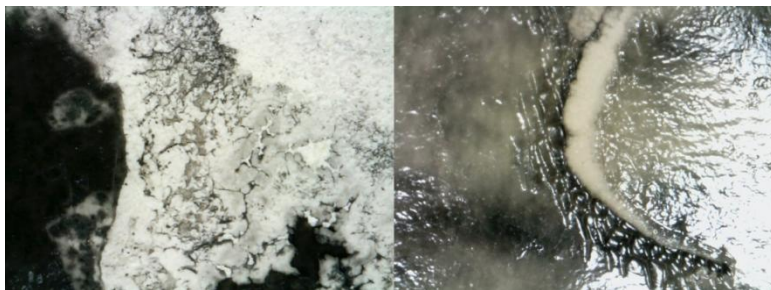
Obr. 2: Kontrola príhnutia obrazu pomocou pásu zo zahnutým koncom z materiálu Hollytex®, ktorý bol vložený medzi fotografiu a sklo.



Obr. 3: Poškodenia fotografie zvýraznené pri razantnom bočnom osvetlení.

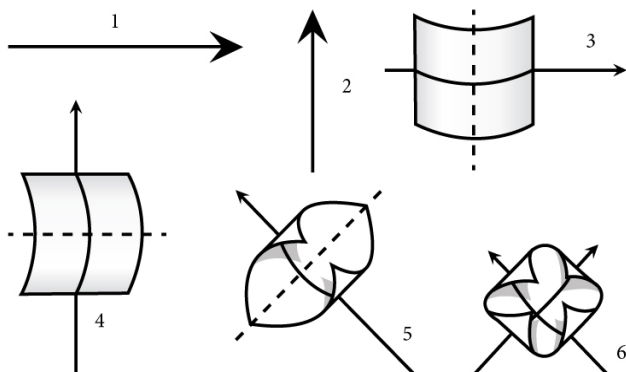
2. Deformácia nosiča a poškodenie emulzie

Zmeny štruktúry emulznej vrstvy strieborno-želatínových fotografií zapríčiňuje predovšetkým pôsobenie vysokej hladiny vlhkosti v ovzduší (už od 70-75% RH pri izbovej teplote) alebo priamy kontakt emulzie a vodnému roztoku. Tieto vplyvy vedú k napučaniu emulznej vrstvy a zvýšeniu lepivosti k priľahlým povrchom (papier, sklo, fotografie v albume a iné). V prípade, že je fotografia vystavená týmto podmienkam, už v priebehu niekoľkých dní dochádza k formovaniu plesní, ktoré systematicky narúšajú štruktúru emulzie až do stavu rozpustenia emulznej vrstvy nesúcej fotografický obraz – solubilizácie. Pri fotografiách v ráme, ktoré sú vystavené takýmto podmienkam okrem zvýšenej lepivosti emulzie zároveň dochádza k pôsobeniu vody na hygroskopické materiály pod emulziou. Papierová podložka fotografie schopná pohlcovať a zadržiavať vlhkosť automaticky uľahčuje priľnutie emulznej vrstvy o sklo rámu zmenou svojho tvaru a následným pritlačením emulzie k jeho povrchu.(1)



Obr. 4: Poškodenie a absencia obrazovej vrstvy fotografie Ecce Home – pozorovanie digitálnym mikroskopom pri zväčšení 140x.

Okrem nevhodných podmienok skladovania želatínových fotografií deformáciu spôsobujú materiály, z ktorých fotografia vznikla. Dve primárne vrstvy – papier a želatínová emulzia sa v reakcii na zmeny relatívnej vlhlosti a teploty v ovzduší rozťahujú a zmršťujú rôznymi spôsobmi. Želatína je vo svojom zložení jednotná, rozťahuje a sťahuje sa rovnomerne pozdĺž svojej šírky a dĺžky. Priemyselne vyrobená papierová podložka si však v sebe nesie informáciu z výroby v podobe tzv. smeru vlákna papiera, čo znamená, že vlákna papiera sú prednostne orientované v jednom smere, v ktorom sa papier pohyboval pri formovaní na papierenskom stroji, dôsledkom čoho sa šírka navlhčených papierových vlákien zväčšuje viac ako ich dĺžka. Hárok papiera sa teda viac rozťahne po svojej šírke – proti tzv. zmitosti alebo priečnemu smeru stroja, ako po svojej dĺžke – v smere zrna alebo stroja. Následne sa počas sušenia papier a želatína sťahujú po šírke papiera (proti vláknam) približne rovnako, ale v smere vlákna sa papier zmršťuje výrazne menej. Výsledkom je, že schnúca želatína ťahá papier nahor, čo spôsobuje jeho vlnenie. Orientácia či veľkosť papiera nemusí nevyhnutne súvisieť so smerom zrna. Okrem tohto môžu deformáciu ovplyvniť aj ďalšie javy – papier môže na okrajoch schnúť rýchlejšie, prípadne môže formu deformácie indikovať tvar rámu, v ktorom je fotografia umiestnená.(2) Medzinárodná organizácia pre štandardizáciu ISO zaviedla terminológiu pre popis smeru zvlnenia fotografických materiálov. Štyri štandardné typy zvlnenia sú: priečne zvlnenie (T curl) okolo osi rovnobežnej s dĺžkou alebo smerom zrna, pozdĺžne zvlnenie (L curl) okolo osi kolmej na dĺžku alebo smer zrna, diagonálne zvlnenie (D curl) dvoch okrajov alebo protifaľných rohov po uhlopriečke a zvlnenie vĺbením (C curl), kedy sú všetky štyri rohy fotografie zdvihnuté a ohnuté smerom k jej stredu.(3)



Obr. 5: 1 – smer vlákien papiera; 2 – smer proti vláknam papiera; 3 – priečne zvlňenie (T curl); 4 – pozdĺžne zvlňenie (L curl), 5 – diagonálne zvlňenie (D curl); 6 – zvlňenia vhlbením (C curl).

3. Vyrovnávanie želatínových fotografií

Klasický postup vyrovnania fotografie na papierovej podložke pozostáva zo zvlhčenia fotografie a jej následného sušenia pod tlakom. Pred zásahom je nutné prehodnotiť citlivosť podkladu, pojiva, náterov, lakov a značení na fotografii, obzvlášť, ak sú citlivé na tlak alebo vodu. Celoplošné vyrovnávanie je spravidla účinnejšie ako lokálne. V niektorých prípadoch sa môže proces opakovať, pričom fotografia môže zostať zaťažená v lise či pod doskou od niekoľkých dní až po niekoľko mesiacov.(4)

Fotografie vyhotovené pozitívnym želatíovým procesom majú aj po vyrovnaní tendenciu znovu vytvárať pozdĺžne zvlňenie, nezávisle od toho, do akého tvaru bola fotografia pôvodne deformovaná. Tento jav je výsledkom kontrakcie želatíny, ktorej kvalita sa zhoršuje pri pomalom sušení za studena. Toto dodatočné zvlňenie je možné minimalizovať sušením po veľmi dlhú dobu, použitím tepelného lisu alebo priamym zvlhčovaním, ktoré pri sušení umožňuje správne usporiadanie papierových vlákien.(5) Najmä pri lesklých fotografiách je častým problémom spojeným s vlhkosťou zmena povrchu emulzie a vytvorenie tzv. ferotypovania alebo jej lokálne či celoplošné zmatnenie.(6)

Zvlhčovať želatínové fotografie je možné pomocou viacerých metód. Ich výber závisí od východzieho stavu fotografie. Celoplošné ponorenie do vody, či iné invazívne formy zvlhčenia sú efektívne, pokiaľ je fotografia v dobrom stave a bez povrchovej úpravy. V takom prípade je vodný kúpeľ, po ktorom nasleduje vyrovnanie, užitočný, nakoľko zároveň znižuje kyslosť fotografie a tým prispieva k jej lepšej stabilite. Je nutné podotknúť, že dlhodobé pozorovania zatiaľ neboli vykonané. Ponor fotografie do vody tiež zabráni vzniku pozdĺžneho zvlňenia.

Tento postup sa vo všeobecnosti neodporúča, nakoľko voda podporuje vznik trhlín a čiastočne rozpúšťa barytovú vrstvu.(7) Oveľa šetrnejšie je zvlhčovať fotografiu pomocou zvlhčovacej komory, vloženie fotografie do tzv. Mylar sendviču, položením na vlhký savý papier, ultrazvukovým zvlhčovačom, parou, rozprašovačom alebo štetcom.(8)

Vo zvlhčovacej komore fotografia absorbuje vlhkosť pomaly, čo zabezpečuje ľahký dohľad nad celým procesom. Zvlhčovanie prebieha pomaly a môže trvať aj niekoľko hodín. Pre určenie, či je fotografia dostatočne navlhčená je nutné empirické posúdenie jej stavu.(9) Položenie fotografie na navlhčený savý papier a prekrytie jej prednej strany materiálom Hollytex® spôsobí relatívne rýchle a efektívne navlhčenie. Nevýhodou tejto metódy je najmä pri lesklých fotografiách fakt, že pri kontakte mokrého savého papiera a zadnej strany fotografie prejde určitá vlhkosť aj na jej prednú stranu, kde môže zmatniť časť emulznej vrstvy.

Pre vzorky z archívnych želatínových fotografií typu DOP, ktorých lesklosť korešpondovala s fotografiou Ecce Homo, boli vybrané tri metódy zvlhčovania – umiestnenie do zvlhčovacej komory, položenie na savý papier a ponor do vody. Nakoľko sa na fotografii nachádzalo niekoľko nápisov a značení bol už pred predskutočným pokusom uprednostňovaný postup vo zvlhčovacej komore, no bolo nutné zistiť, či je dostatočne efektívny. Ostatné dve metódy boli vykonané pre lepšie porovnanie výsledkov.

3.1. Štúdium vlastností želatínovej fotografie vystavenej vodným procesom

Cieľom štúdie bolo porovnanie spektrálnych charakteristík modelových systémov vysoko lesklej želatínovej fotografie, vystavených rôznym procesom zvlhčovania, pomocou FTIR spektroskopie.

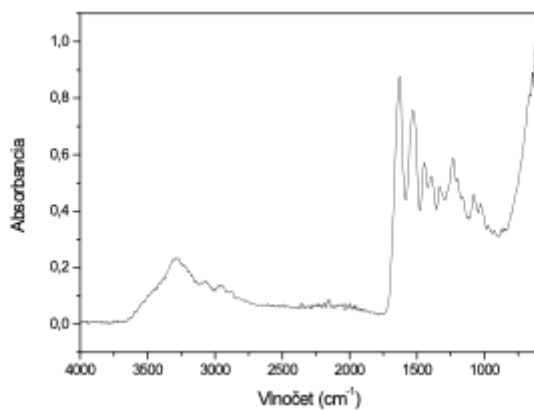
Metodika výskumu: Infračervená spektroskopia sa zaoberá meraním a vyhodnocovaním absorpčných spektier látok v oblasti vlnových dĺžok 800 nm až 1000 m, tj. vlnočtov $12500 - 10 \text{ cm}^{-1}$.(10) Metóda umožňuje skúmať vzorky prakticky vo všetkých skupenstvách: ako pevné látky vo forme filmu, v práškovej forme, ako pasty, kvapaliny, roztoky alebo plyny v závislosti od výberu vhodnej techniky merania a je nedeštruktívna. Metóda využíva skutočnosť, že vibračné energie jednotlivých chemických väzieb v organických molekulách sú porovnateľné s energiami žiarenia v IR oblasti. Látky obsahujúce tieto väzby sú schopné absorbovať energetické kvantá zodpovedajúce energiám žiarenia z oblasti vlnových dĺžok $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Získané spektrá boli spracované v programe *Origin 8.5*, spravidla po spriemerovaní piatich meraní. Následne boli sledované predovšetkým pomery pásov amid I (AI) a amid II (AII), v(OH) a AI, a pomer pásu amid I a pásu anorganických sulfátov ($\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$). Pomery pásov amid I/ amid II a v(OH) a AI informujú o stupni hydrolyzy kolagénových materiálov a želatíny(11), táto metóda bola však v posledných rokoch rozšírené aj na

želatínové svetloliclivé vrstvy.(12) Využitie pomeru pásov amid I a pásu anorganických sulfátov vychádza z pozorovania, že výška a plocha pod pásom anorganických síranov zo substrátovej vrstvy by sa nemala vyššie uvedenými postupmi meniť a môže slúžiť ako vnútorný štandard. V tejto fáze spracovania výsledkov boli pomery pásov rátané z výšok pásov.

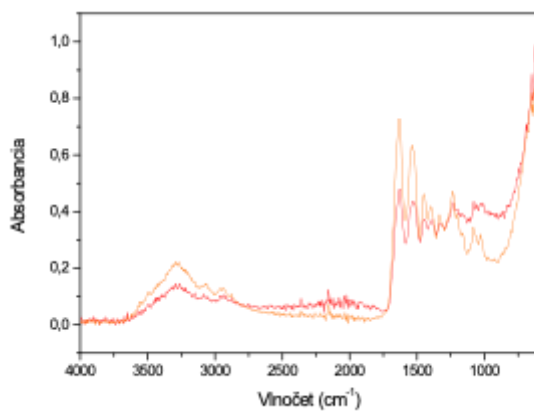
Inštrumentácia: na meranie bol využitý FTIR spektrofotometer *EXCALIBUR Series DIGILAB*, FTS 3000 MX) s ATR nástavcom s digitálnym meračom prítlaku. Bol použitý rozsah merania od 4000 do 600 cm^{-1} (voči vzduchu), citlivosť 8, počet skenov jedného merania 30.

Výsledky a diskusia: Infračervené spektrum kontrolnej vzorky je charakteristické pre želatínovú halogenidostriebornú fotografiu a zodpovedá xerogélu želatíny s malým príspevkom pásov síranu bárnateho. Jedným z najvýznamnejších pásov je pás **amid I (AI)** pri 1630 cm^{-1} , pozostáva hlavne z $\nu(\text{C}=\text{O})$ peptidovej väzby, s malým príspevkom mimo fázových (*out-of-phase*) $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta(\text{CCN})$ a rovinných $\delta(\text{NH})$ vibrácií.(13) K ramenu pásu pri 1648 cm^{-1} prispievajú $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ vibrácie vody. K pásu amid II (*AII*, pri 1537 cm^{-1}) prispieva asynchrónna kombinácia rovinných $\delta(\text{NH})$ a $\nu(\text{CN})$ s menším príspevkom rovinných $\delta(\text{CO})$ a $\nu(\text{CC})$ a $\nu(\text{NC})$ vibrácií Amid III (*AIII*) pri 1252 cm^{-1} , ktorý vytvára synchronna (*in-phase*) kombinácia $\delta(\text{NH})$ a $\nu(\text{CN})$ s menším príspevkom rovinných $\delta(\text{CO})$ a $\nu(\text{CC})$ vibrácií. Pás amid A, ktorý sa nachádza pri 3300 cm^{-1} (3310 – 3270 cm^{-1}) a zodpovedá $\nu(\text{NH})$ vibráciám, je zvyčajne vo forme dubletu s pásom amid B 3065 cm^{-1} v dôsledku Fermiho rezonancie.

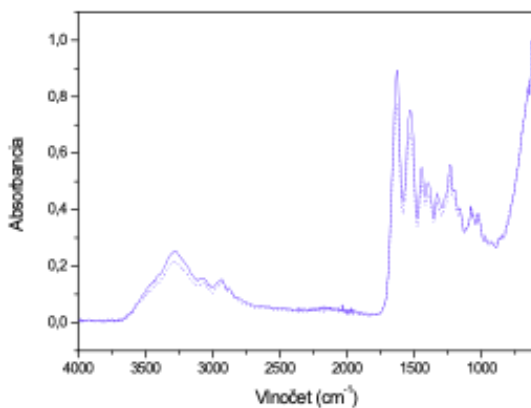
Pri štúdiu štrukturálnych zmien na obrazovej vrstve fotografie sme pri FTIR spektroskopii používali niekoľko ukazovateľov získaných z referenčnej literatúry alebo overených experimentálne: pomer pásov pri 1635 cm^{-1} (**amid I**, AI) a 1540 cm^{-1} (**amid II**, AII) – **AI/ AII**, resp. nárast tohto pomeru je jedným z dôležitých ukazovateľov hydrolýzy kolagénových materiálov ako aj želatíny.(14) Zmena intenzity pásu pri 3500 – 3400 cm^{-1} , ktorý zodpovedá $\nu(\text{OH})$ vodíkových väzieb v NH a OH skupinách indikuje redistribúciu vodíkových väzieb, pokles môže byť spojený s uvoľňovaním molekúl vody zo štruktúry kolagénu alebo želatíny.(15) Posun polohy maxima amidových pásov zasa referuje o priebehajúcej denaturácii bielkovín.(16) Experimentálne sme zistili, že výška pásu, ktorý pripisujeme hlavne **anorganickým síranom substrátovej vrstvy** (ďalej označovaný ako **B**) pri ~1080 cm^{-1} sa počas procesov ošetrenia prakticky nemení a preto môže slúžiť ako vnútorný štandard.(17) Pomer pásu anorganických síranov a pásu pri 1635 cm^{-1} **B/ AI** tak môže byť dobrým ukazovateľom zmien proteínového komponentu obrazovej vrstvy.



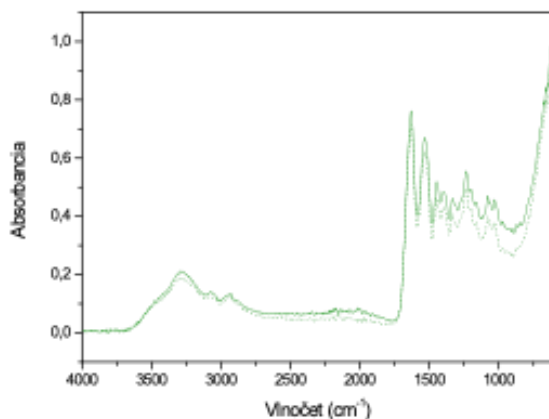
Obr. 6: FTIR spektrum kontrolnej vzorky (čierna čiara).



Obr. 7: FTIR spektrum vzorky ponorenej do vody (červená čiara) a vzorky položenej na hladinu (oranžová čiara).



Obr. 8: FTIR spektrum vzorky klimatizovanej 1 hodinu a následne lisovanej (modrá čiara) a vzorky klimatizovanej 1 hodinu a následne zaťaženej doskami (modrá prerušovaná čiara).



Obr. 9: FTIR spektrum vzorky klimatizovanej 4 hodiny a následne lisovanej (zelená čiara) a vzorky klimatizovanej 4 hodiny a následne zaťaženej doskami (zelená prerušovaná čiara).

Tab. 1: Výšky pásov a pomery podľa stanovenej metodiky

	Výška AI	Výška AII	Výška B	AI/AII	AI/B
Kontrola	0,6921	0,4314	0,1646	1,604	4,2847
Ponor					
	0,3314	0,2077	0,0839	1,5955	3,949
Položenie na piják					
	Výška AI	Výška AII	Výška B	AI/AII	AI/B
	0,5788	0,3906	0,1266	1,4818	4,5718
Klimatizované 1 h.					
	Výška AI	Výška AII	Výška B	AI/AII	AI/B
Lis	0,715	0,4479	0,1579	1,5851	4,5281
Dosky	0,615	0,4014	0,1579	1,6193	3,8948
Klimatizované 4 h.					
	Výška AI	Výška AII	B	AI/AII	AI/B
Lis	0,5883	0,3649	0,1413	1,6122	4,16
Dosky	0,5589	0,3621	0,1465	1,5434	3,81

Tab. 2: Polohy maxima A

Vzorka	Poloha AI (cm ⁻¹)	Poloha AII (cm ⁻¹)
Kontrola	1630	1531
Ponor	1627	1532
Položenie na piják	1631	1536

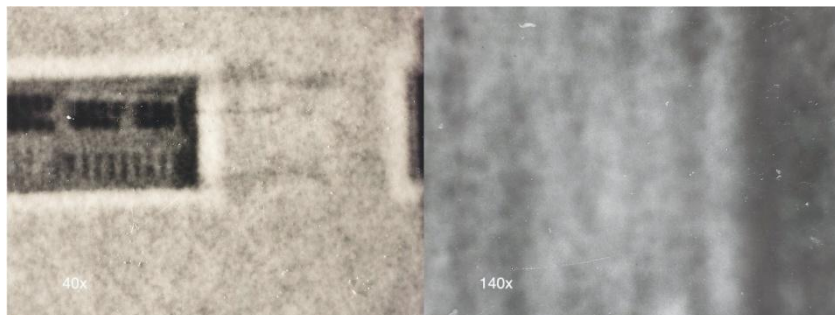
Klimatizovanie 1 h. lis	1629	1529
Klimatizovanie 1h. dosky	1629	1529
Klimatizovanie 4 h. lis	1631	1534
Klimatizovanie 4 h. dosky	1632	1534

Záver: Na základe výpočtov pomerov výšok pásov AI a All môžeme konštatovať, že v ani v jednom z prípadov nedochádza k závažnému nárastu tohto indexu a procesy nespôsobujú z krátkodobého hľadiska hydrolýzu želatínovej matrice. Nie je možné pozorovať nárast indexu hydrolýzy, ani formovanie oxidačných produktov (ktoré sme neočakávali). Môžeme teda konštatovať, že použité postupy sú rámcovo bezpečné. Bolo by však potrebné merania zopakovať po určitom čase, s cieľom overiť dlhodobý vplyv ošetrenia. Hodnoty indexu AI/B po všetkých druhoch ošetrenia vzoriek sa výraznejšie nemenili. Pri klimatizovaných vzorkách pozorujeme trend, ktorý naznačuje, že zaťaženie doskou vyvoláva pokles tohto pomeru, kým pri lisovaní sa výrazne nemení. Môže to naznačovať, že táto forma sušenia vedie k výraznejšiemu zalisovaniu/ stenčeniu želatínovej vrstvy. Pre overenie tejto hypotézy by však bolo potrebné vykonať nový experiment s podstatne vyšším počtom vzoriek a zabezpečiť kontrolu procesu zaťažovania (napr. meraním tlaku). Najväčšie zmeny však môžeme pozorovať v systéme, ktorý bol klimatizovaný 1h. a bol zaťažený doskami a následne u systému, ktorý bol klimatizovaný 4 h. a následne lisovaný. Predpokladáme, že ponor nespôsobil závažnejšie zmeny s ohľadom na časový faktor – krátka expozícia neumožnila prienik vody hlboko do štruktúry vytvrdenej želatíny. Z Tab. 2 vyplýva, že poloha maxima pásu AI sa menila najvýznamnejšie pri ponore vzorky, kým poloha pásu All pri položení na savý papier. Obe zmeny sú však na hranici rozlíšiteľnosti (4 cm⁻¹).

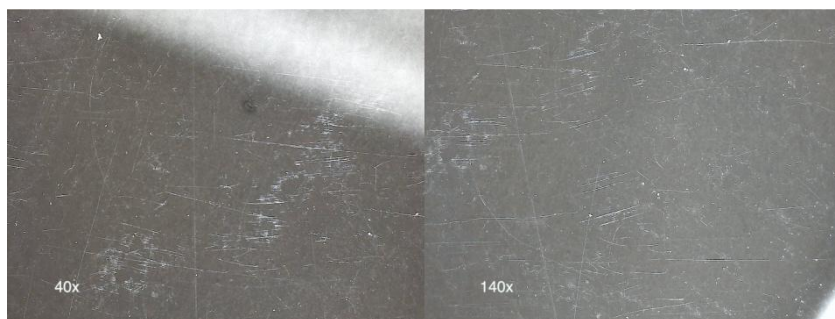
3.2. Vhodná separačná vrstva pri sušení v lise

Štúdium vlastností želatínovej fotografie vystavenej vodným procesom bolo ďalej doplnené pozorovaním zmien na povrchu lesklých želatínových fotografií pri lisovaní s tromi rôznymi separačnými vrstvami v priamom kontakte s emulznou vrstvou fotografií. Tri fotografie boli klimatizované vo zvlhčovacej komore po dobu štyroch hodín a následne lisované v lise s odelovacou vrstvou z materiálu Hollytex®, savého papiera a Mylar® fólie. Tento pokus bol realizovaný s cieľom zistiť, ktorý separačný materiál používaný v reštaurátorskej praxi je pre tieto fotografie najvhodnejší. Vzorky boli následne pozorované digitálnym mikroskopom pri zväčšení 40x a 140x a empiricky voľným okom, pričom sa pozorovali zmeny v štruktúre a lesklosti povrchu. Zistilo sa, že najvhodnejšou alternatívou je použitie

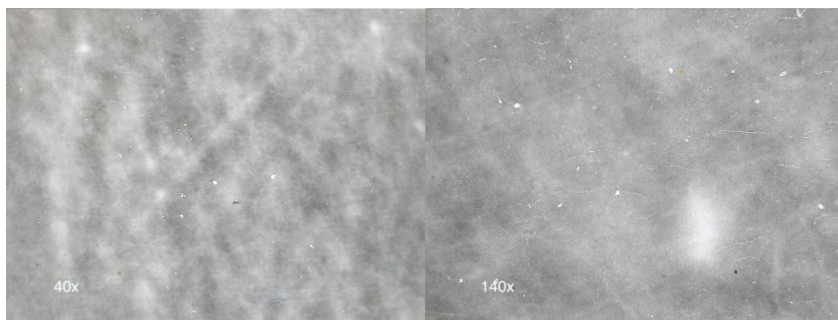
materiálu Hollytex®, ktorý povrch fotografií takmer nezmenil, zatiaľ čo na vzorkách, ktoré boli prekryté savým papierom a Mylar® fóliou sa po usušení objavili krakely a praskliny v emulznej vrstve, ktoré boli pozorované pri zväčšení ako aj pri pozorovaní voľným okom.



Obr. 10: Pozorovanie digitálnym mikroskopom zväčšenie 40x (vľavo) a 140x (vpravo) – prekrytie prednej strany fotografie materiálom Hollytex®.



Obr. 11: Pozorovanie digitálnym mikroskopom zväčšenie 40x (vľavo) a 140x (vpravo) – prekrytie prednej strany fotografie savým papierom.



Obr. 12: Pozorovanie digitálnym mikroskopom zväčšenie 40x (vľavo) a 140x (vpravo) – prekrytie prednej strany fotografie Mylar® fóliou.

4. Obnova poškodenej obrazovej vrstvy fotografií

Po stabilizácii a konsolidácii papierovej podložky je ďalším prirodzeným krokom tmelenie a retušovanie ich obrazovej vrstvy. Výberu vhodných materiálov a nástrojov predchádza dôkladné pozorovanie štruktúrného stavu všetkých vrstiev fotografie. Prítomnosť natrhnutí, prasklín, zlomov alebo úplná absencia emulznej vrstvy či samotného papierového nosiča je pri fotografiách na papierovej podložke viac než bežná. Výplne musia byť pritom vytvorené z kvalitných materiálov.

Pri želatínových fotografiách je efektívne použiť pasty z celulózových práškov a metylcelulózy, ktorých povrch je možné úplne vyhladiť. Nevýhodou tohto materiálu je jeho časté praskanie najmä, ak sa nanesie na fotografiu v hrubšej vrstve.(18) V prípadoch, kedy je obrazová emulzná vrstva veľmi poškodená (solubilizácia, zvýšený výskyt krakelov a prasklín a pod.), je možné ju zafixovať nástrekom želatíny alebo vhodným druhom akrylátovej živice. Akrylátové živice sa bežne používajú pri fixovaní trhlín a krakelov napr. na fotografiách a negatívoch na sklenenej podložke. (19) *Paraloid B-72*, tiež známy ako *Acryloid*, je kopolymér etylmetakrylátu a metylakrylátu, rozpustný v acetóne, toluéne a xyléne. Aplikácia *Paraloidu B-72* s toluénom vo forme nástreku airbrushom môže byť preto vhodnou alternatívou fixovania výrazne poškodenej obrazovej vrstvy lesklých želatínových fotografií, ako aj adekvátnym podkladom pre retuš.(20) Nanesením želatíny na povrch takejto fotografie by sa zmenila jej lesklosť.

Materiály použité na záverečnú úpravu retušou by pritom mali byť reverzibilné. Patria sem transparentné akvarelové farby (*Winsor & Newton*®, *Schmincke*®), suché pigmenty a pastelky (*Schmincke*®, *Rembrandt*®, *Winsor & Newton*®), farebné ceruzky (*Faber-Castell*®), špeciálne fotografické retušovanie materiály na pigmentovej báze (*Schmincke Positive Retouching Colors*®, *Marabu Retouch Set*®) alebo na báze farbív (*Ilford Cibachrome Transparent Retouching Dyes*®, *Kodak Retouching Colors*®) a v niektorých prípadoch aj farby zo syntetických živíc (*Gamblin*®). Okrem výberu retušovacieho média a nástroja (kvalitné štetce,

airbrush a pod.) je zároveň dôležité použiť vhodné farebné odtiene, korešpondujúce s tonalitou fotografie, a pred zásahom do jej hmoty s ich pomocou vytvoríť vzorkovník. Minimálny možný počet použitých pigmentov je predpokladom vytvorenia dobrej retuše. Prí veľké množstvo pigmentov či farbív pri retušovaní monochromatických fotografií spôsobuje nežiaduce „rozvibrovanie“ dopĺňanej plochy. Pri výbere odieňov farieb je pritom možné riadiť sa zmyslovo alebo použiť digitálny kolorimeter, ktorý meria absorbciu určitých vlnových dĺžok a presne charakterizuje konkrétne odtiene vo farebnom priestore Lab.(21) Lab pozostáva z troch osí: L predstavuje os jasnosti s hodnotami v rozsahu od 0 do 100; a predstavuje os zelená – červená s hodnotami -128 až +127; a b predstavuje os modrá – žltá tiež s hodnotami od -128 do +127.

Tab. 3.: Hodnoty Lab farebného spektra získané z meraní kolorimetrom. Hodnoty sú priemerom troch meraní.

	L	a	b
originál	56.57	3,14	0.78
Ivory Black + Raw Umbra	56.57	3.76	7.37
Ivory Black	56.61	3.40	3.25
Lamp Black	56.26	2.96	0.20

Merania ukázali výraznú odchýlku medzi hodnotami b na originálnej fotografii a vzorkách. Odchýlka pravdepodobne súvisí s rozdielnym leskom týchto povrchov. Ďalšie merania neboli vykonané, nakoľko výsledok skúšok farebnosti bol uspokojivý.

5. Reštaurovanie fotografie Ecce Homo od Antona Štubňu zo súkromnej zbierky

Po dokumentácii, dezinfekcii a očistení bola fotografia umiestnená do zvlhčovacej komory po dobu 4 hodín a následne umiestnená do lisu medzi vrstvu Hollytexu a savých papierov z oboch strán diela. Hollytex i savý papier boli počas nasledujúcich 3 hodín vymieňané za suché. Fotografia po vysušení a vyrovnaní zostala zaťažená v lise po dobu 3 týždňov a na pracovnom stole pod doskami a ťažítkami počas ďalších 5 týždňov.

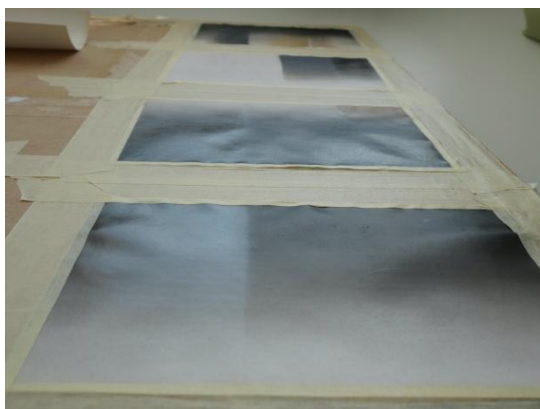
Počas vyrovnávania fotografie boli vykonané viaceré skúšky retuší. Farebné i materiálové skúšky boli vyhotovené na archívny lesklý fotografický papier značky FOMA. Niekoľko násobné vzorky a farebné škály vytvorené na tieto papiere

pomohli určiť vhodnú metódu – akvarelové farby v tube a nanášané na povrch papiera pomocou airbrushu. Vzorky boli zmerané a porovnané s pôvodnou farebnosťou fotografie pomocou kolorimetra. Nakoľko bol povrch akvarelových farieb nanesených na fotografiu príliš matný, bola na vzorky nanesená záverečná vrstva Paraloidu B-72 v koncentrácii 2% v toluéne. Touto vrstvou bolo možné docieľiť lesklý povrch fotografie.

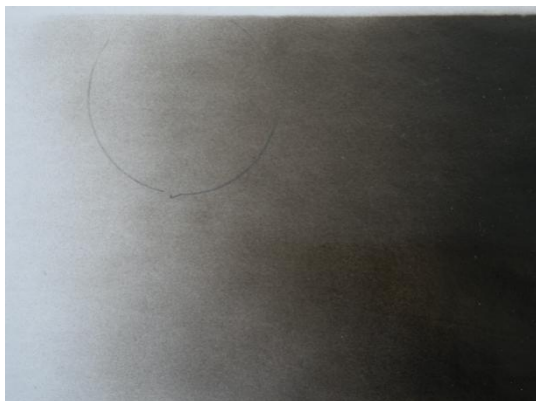
Po scelení papierovej podložky bola pred ďalšou manipuláciou horná poškodená časť fotografie zafixovaná nástrekom 2% Paraloidu B-72 rozpusteného v toluéne. Nástrekom prebehlo pomocou airbrushu – fixírky.

Výtvarné scelenie diela prebehlo pomocou akvarelových farieb značky *Schmincke*® nanesených na dielo airbrushom. Retuš sa sústredila na neutrálne scelenie absentujúcich častí fotografie a celkové optické scelenie. Retušovanie fotografií je mimoriadne časovo a technicky náročné, pričom je dôležité limitovať počet použitých pigmentov na minimum. Na retušovanie fotografie boli preto zvolené dva odtiene Ivory Black a Lamp Black nanášané na dielo vo viacerých tenkých vrstvách. Pomocou airbrushu bolo zároveň možné napodobniť charakter pôvodnej fotografie, hoci sa nepristúpilo k vytvoreniu pôvodných tvarov, ktoré boli dostupné na základe analógií. Následne boli retušované miesta zafixované nástrekom 2% Paraloidu B-72 rozpustenom v toluéne.

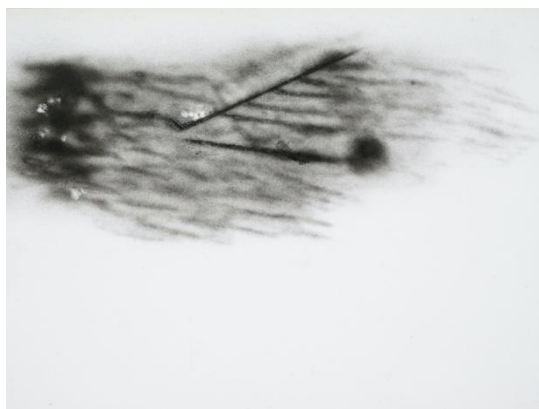
Fotografia bolo opätovne umiestnená do rámu so sklom muzeálnej kvality. Medzi sklo a prednú stranu fotografie bola zároveň vložená oddeľovacia lišta, ktorá zabraňuje priamemu dotyku skla a povrchu fotografie, aby opäť nedošlo v prípade nevhodného uskladnenia k priľnutiu fotografie o sklo a jej ďalšiemu poškodeniu.



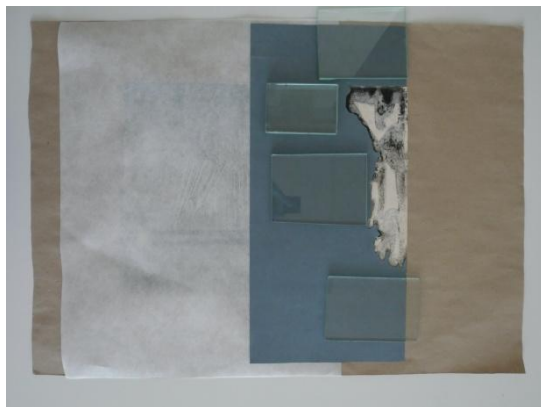
Obr. 13: Skúšky farebnosti na ľavej strane s vrstvou Paraloidu B-72.



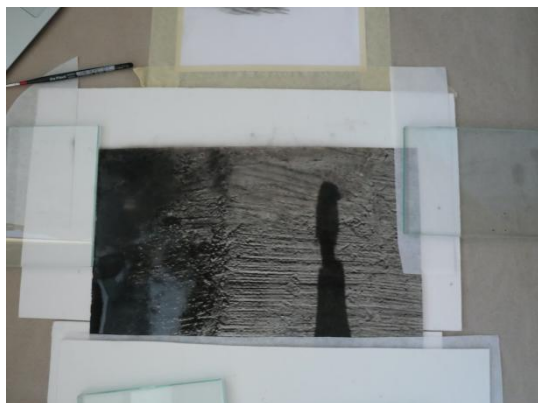
Obr. 14: Odtieň Ivory Black s vyznačením miestom merania farebnosti.



Obr. 15: Skúška štruktúry retuše pomocou airbrushu na lesklý fotografický papier FOMA.



Obr. 16: Príprava pre aplikáciu Paraloidu B-72.



Obr. 17: Retuš v záverečnej fáze.



Obr. 18: Finálna retuš je viditeľne odlišená.



Obr. 19: Stav diela po reštaurovaní.

Podakovanie

Ďakujeme Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémie FCHPT STU v Bratislave za využitie zariadenia FTIR spektrofotometer *EXCALIBUR Series DIGILAB*, FTS 3000 MX).

6. Literatúra

1. Lemmen, B., Lowe, E. 2017. Blocked Photographic Prints: Adhesion and Treatment. In Topics in Photographic Preservation, 2017, 30.
2. Weaver, G. 2008. A Guide to Fiber-Base Gelatin Silver Print Condition and deterioration [online]. International Museum of Photography and Film Image Permanence Institute, Rochester Institute of Technology 2008 [cit. 2022-04-20]. Dostupné na internete: <https://gawainweaver.com/library/>
3. [online]. [cit. 2022-04-20]. Dostupné na internete: <https://www.iso.org/standard/31934.html>

4. [online]. [cit. 2022-04-20]. Dostupné na internete: https://www.conservation-wiki.com/wiki/PMG_Humidification,_Drying_and_Flattening
5. Bernier, B. 2004. Issues in Humidification and Drying of Gelatin Silver Prints. In *Topics in Photographic Preservation*, vol.11., 2004, 6-16.
6. Bernier, B. a i. 2003. The Effect of Aqueous Treatment on the Properties of Silver Gelatin Prints. In *Topics in Photographic Preservation*, vol. 10. 2003, 29-36.
7. [online]. [cit. 2022-04-20]. Dostupné na internete: https://www.conservation-wiki.com/wiki/PMG_Humidification,_Drying_and_Flattening
8. [online]. [cit. 2022-04-20]. Dostupné na internete: https://www.conservation-wiki.com/wiki/PMG_Humidification,_Drying_and_Flattening
9. Milata, V. a i. 2011. Aplikovaná molekulová spektroskopia. Bratislava 2011.
10. Badea, E. a i. 2008. Study of deterioration of historical parchments by various thermal analysis techniques complemented by SEM, FTIR, UV-Vis-NIR and unilateral NMR investigations. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(1), 2008, 17–27.
11. Tomšová, K. 2016. The effect of disinfection methods on the stability of photographic gelatin. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129,1-6. [online]. [cit. 2018-03-04]. Dostupné na internete: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391016300933>.
12. Barth, A. 2007. Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et biophysica acta*. 2007. [online]. [cit. 2014-07-09]. Dostupné na internete: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17692815>
13. Badea, E. a i. 2008. Study of deterioration of historical parchments by various thermal analysis techniques complemented by SEM, FTIR, UV-Vis-NIR and unilateral NMR investigations. In *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(1), 2008, 17–27.
14. Ciglanská, M. a i. 2014.
15. Machatová, Z. 2016. Štúdium vlastností farebných štruktúr v kolorovanej fotografii. Dizertačná práca. Slovenská Technická Univerzita v Bratislave 2016.
16. Machatová, Z. 2016. Štúdium vlastností farebných štruktúr v kolorovanej fotografii. Dizertačná práca. Slovenská Technická Univerzita v Bratislave 2016.
17. [online]. [cit.2022-04-28]. Dostupné na internete: https://www.conservation-wiki.com/wiki/PMG_Mending,_Repair,_and_Filling
18. Whitman, K., Wiegandt, R. 2007. Case Study: Repair of a Broken Glass Plate Negative. In *Topics in Photographic Preservation*, vol. 12. 2007, 175-181.
19. [online]. [cit.2022-04-28]. Dostupné na internete: https://www.conservation-wiki.com/wiki/PMG_Inpainting
20. [online]. [cit.2022-04-28]. Dostupné na internete: https://www.conservation-wiki.com/wiki/PMG_Inpainting

Farebné analógové pozitívne fotografické procesy na priehľadnej podložke

Colour analog positive photographic processes on transparent supports

Mgr. art. Kittí Baráthová

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Katedra reštaurovania
Hviezdoslavovo námestie 175/18, 81437 Bratislava, barathova@vsvu.sk

Abstrakt: *Hlavným zámerom príspevku je predstavenie rôznych farebných analógových pozitívnych procesov na priehľadnej podložke. Dôraz je kladený na farebné aditívne fotografické techniky na rozličných podložkách, ako je sklo, zvitkový film alebo filmové hárky na báze derivátov celulózy. Práve prvé plnofarebné fotografie v dejinách boli vytvorené na priehľadných podložkách využívajúcich fyzikálny princíp zlučovania farebných zložiek svetla a aditívnych farebných filtrov. Skúmanie dejín farebnej fotografie je základom pre porozumenie jej podstaty a spoznanie rôznych procesov z fyzikálno-technologického hľadiska a je východiskom aj pre ich konzervovanie. Urgentnosť tejto témy spočíva hlavne v tom, že zbierkotvorné inštitúcie často nemajú identifikované a správne zaradené tieto cenné diela v depozitároch, ktoré náhle degradujú v nesprávnych podmienkach. Správna identifikácia je vždy prvým krokom preventívnej ochrany, vhodné podmienky uskladnenia a konzervovanie týchto vzácnych farebných pozitívov sú nesmieme dôležité pre ich budúce zachovanie.*

Kľúčové slová: *Aditívne farebné procesy, farebný pozitív, reverzný film, diapozitív.*

Abstract: *The main purpose of this article is to introduce different color analog positive processes on a transparent support. The focus is on additive color photographic techniques on various bases, such as glass, film roll or cellulose film sheets. In fact, the very first full-color photographs in history were made on transparent supports using the physical principle of merging the colored components of light and additive color screens. The research carried out on the history of color photography is the foundation for understanding the nature of color photography and the recognition of the various processes from a physical and technological point of view also provides a starting point for their conservation. The urgency of this topic lies mainly in the fact that collections often do not have identified and correctly categorized these valuable pieces in depositories, which can suddenly deteriorate in the wrong conditions. Proper identification is always the first step of preventive conservation, appropriate storage conditions and conservation of these rare color positives is extremely important for their future preservation.*

Keywords: *Additive color screens, color positive, reversal film, diapositive.*

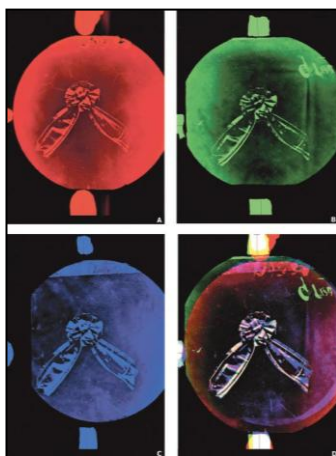
1. Úvod

V roku 1826 Joseph Nicefore Niépce (1765 – 1833) vytvoril prvú fotografiu, ktorá vyvolala všeobecné nadšenie z novej možnosti zachytenia skutočnosti. V roku 1839 predstavil Louis Jacques Mandé Daguerre (1787 – 1851) proces dagerotypie a ľudia si začali zvykať, že technika fotografie napreduje a zachytenie reality je dostupné nielen v transformovanom podaní výtvarného umelca. Nástup a rozšírenie fotografie v 40. rokoch 19. storočia v mnohom ovplyvnili svet, umenie a obzvlášť portrétnu tvorbu; vďaka rýchlemu rozvoju fotografických techník sa realita dala zachytiť čoraz presnejšie. Fascinácia verným zobrazením podobizní pomocou novej techniky, ich cenová prístupnosť a krátky čas výroby lákali stále väčší spoločenský okruh. Ľudia síce boli nadšení novou technikou, ale nikdy neboli celkom spokojní s podobizňami, ktoré videli na fotografiách, neustále túžili po farbe. Spoločnosť bola zvyknutá na maľované portréty s bohatými a žiarivými farbami, preto aj fotografie boli často ručne kolorované, buď len v detailoch, alebo celoplošne. Občas sa zvýrazňovali iba detaily, ako šperky alebo niektoré kusy oblečenia, ale na výrazné kolorovanie si ateliéry väčšinou najímali aj koloristov, ktorí v minulosti pôsobili ako profesionálni maliari miniatúr.

Táto túžba po farbe inšpirovala nielen fotografov, ale aj fyzikov, ktorí sa snažili vyvinúť rôzne spôsoby pre zachytenie skutočnej farebnosti. Základnú teóriu farieb a rozklad slnečného svetla už ako prvý začal v roku 1666 skúmať Sir Isaac Newton. Lúč bieleho svetla rozložil pomocou optického hranola, čím získal farebné svetelné spektrum. Na jeho experimenty neskôr nadviazalo mnoho ďalších vedcov a fotografov. Najskoršie úspešné pokusy zachytenia farby, ktoré prežili cez stáročia, sú obrazy svetelného spektra, ktoré realizoval v roku 1848 Alexandre Edmond Becquerel na kovových doskách senzibilizovaných chloridom strieborným. Jeho pokusy boli úspešné, ale proces nebol dokonalý; pre jeho vysokú citlivosť zachytené obrazy neboli na dennom svetle dostatočne stále.

Ďalšie experimentálne fotografie, ktoré spravil Levi L. Hill (1816 – 1865) pomocou procesu heliochromie (obrazy bežne označované ako „Hillotypy“), vykazujú tiež slabú farebnú tonalitu. Hill odmietol svoje fotografie zverejniť ihneď po úspešnom vyhlásení v roku 1850 a nezverejnil svoj proces skôr, ako bol patentovaný. Týmto vyvolal veľkú netrpezlivosť medzi ostatnými fotografmi, dokonca ho nazvali aj podvodníkom. Vtedajšie články v časopisoch poukazujú na to, že dagerotypisti prichádzali o tržbu práve preto, že mecéni čakali na zverejnenie novej plnofarebnéj fotografickej techniky, ktorej sa, žiaľ, v podobe techniky heliochromie nakoniec nedočkali.

Vyššie spomínané procesy sa snažili zachytiť farbu priamo vo svetlocitlivej vrstve, ale fyzik James Clerk Maxwell pristupoval k problematike inak. Na zasadaní Kráľovskej spoločnosti 17. mája 1861, kde prednášal o teórii troch základných farieb, predviedol prvú farebnú fotografiu v histórii. Aby dokázal správnosť svojich teoretických záverov aj v praxi, nechal si od popredného britského fotografa urobiť tri fotografie trojfarebnej stuhy na čiernom pozadí. Jedna fotografia sa robila cez priehľadnú nádobu s chloridom meďnatým, ktorý mal jasnú zelenú farbu, druhá cez jasno-modrý roztok síranu meďnatého a posledná cez jasno-červený roztok kyanidu železa. Na jeho prednáške tieto obrazy premietol cez seba na plátno a dostal plnofarebný obrázok pestrej stuhy. Bol to vtedajší triumf trojzložkovej teórie.



Obr. 1: James Clerk Maxwell & Thomas Sutton, *Tartan Ribbon* (1861), Science Museum South Kensington, London.

Na zachytení farebného obrazu súbežne s Maxwellom pracoval aj francúzsky priekopník fotografie Louis Ducos du Hauron. V roku 1862 napísal esej o reprodukcii farieb vo fotografii, ktorá ale bola odmietnutá Parížskou vedeckou akadémiou. V roku 1868 podal patent, kde opisoval trojfarebné rozloženie panchromatického negatívu. Na zachytenie farebne rozložených negatívov vynášiel „chromografoskop“ – farebne separačnú kameru, ktorá naraz zachytávala tri farebne rozložené čierno-biele negatívy cez tri farebné filtre (červený, modrý a zelený). Tento postup predchádzal vynálezu aditívnych farebných procesov.

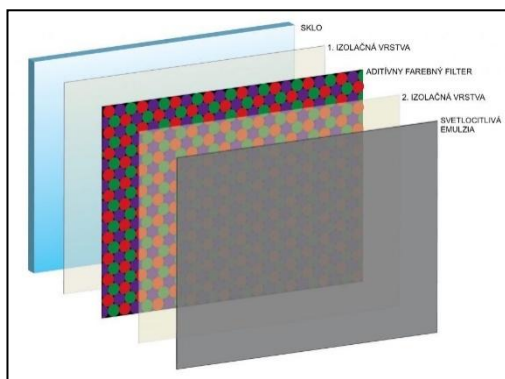
Nezávisle od seba sa obaja vedci správne dopracovali k záveru, že budúcnosť farebnej fotografie spočíva v rozložení a v syntéze troch základných farieb ssa správne predpokladali, že tieto metódy budú základom neskorších komerčne dostupných farebných fotografických procesov.

2. Aditívne farebné procesy

Farebné fotografie vyhotovené pomocou aditívneho procesu sa skladajú z dvoch častí: z čierno-bielej panchromatickej fotografie – čiže z pozitívu a z farebného priehľadného sita, ktoré sa skladá z miniatúrnych častíc zelenej, modrej a červenej farby. Čiernobiela fotografia sa stáva farebnou počas jej pozorovania v priesvite cez priehľadné farebné sito.

Na rozdiel od veľkej väčšiny farebných fotografických procesov, tieto farebné priehľadné filtre využívajú princíp aditívneho miešania farieb. Podľa tejto teórie je možné všetky farby dosiahnuť pomocou troch čierno-bielých farebne rozložených pozitívov, následne premietaných cez seba pomocou korešpondujúceho farebného filtra, ako to už dokázali aj Maxwell a du Hauron.

Pri výrobe procesu sú tri farebné pásma zaznamenané cez jeden filter, ktorý obsahuje všetky tri základné farby v podobe miniatúrnych častíc červenej, modrej a zelenej farby. Panchromatická čierno-biela emulzia, ktorá je svetlocitlivá na všetky vlnové dĺžky viditeľného svetla, je exponovaná cez toto farebné sito, vďaka čomu rozloženie farieb sa uskutoční súbežne, počas jednej expozície v kamere. Farebné častice filtra sú veľmi malé, neviditeľné voľným okom. Keď sa na aditívnu farebnú fotografiu pozeráme cez priesvit, jednotlivé farebné častice, ktoré buď blokujú, alebo prepúšťajú svetlo, splyývajú v ľudskom oku. Farebná intenzita hotovej fotografie vo veľkom závisí od farebného filtra pred ním, nie iba od farby zachyteného predmetu.



Obr. 2: Výstavba aditívnej fotografie kombinovaného druhu.

Aditívne farebné procesy podľa ich výstavby môžeme rozdeliť na dva druhy, na oddelený (separate) alebo kombinovaný (combined) systém. Oddelený systém znamená, že farebné sito a panchromatická svetlocitlivá vrstva sú oddelené, každá na svojej sklenenej podložke. Pri tomto systéme boli často využívané dva rozdielne farebné filtre: jeden, cez ktorý sa zachytáva obraz v kamere a druhý, cez ktorý sa na obraz pozeráme. Pri kombinovanom systéme sa farebné sito a panchromatická

svetlocitlivá emulzia nachádzajú na jednej podložke, väčšinou sú oddelené iba tenkou vrstvou vo forme izolačného lakového náteru.

Prvý komerčne zavedený aditívny systém bol proces Joly, patentovaný v roku 1894 a predstavený v roku 1895 írskym fyzikom Johnom Jolyom. Tento proces nadväzuje na teóriu uverejnenú L. D. du Hauronom, ktorá navrhovala, aby sa vytvoril plnofarebný obraz tak, že by sa pred svetlocitlivú emulziu umiestnil filter pozostávajúci z farebných prúžkov. Jolyho proces bol oddelený systém, mal tiež samostatnú snímáciu a zobrazovaciu časť. Oba filtre mali na sklenenej doske rovnaký vzorec prídavných farebných čiar, ale mali mierne odlišné sady farieb. Snímacia platňa mala svetlejšie farby, ktoré umožňovali kratšie expozičné časy, zatiaľ čo zobrazovacia platňa mala viac sýtych farebných pruhov, aby sa obraz javil žiarivejší. Pruhy na fotografiách boli viditeľné aj voľným okom, vytvárali rušivý efekt.



Obr. 3: *Joly Plate* (1900), George Eastman House Collection, New York.

Okrem Jolyho procesu bolo ešte mnoho úspešných a naopak aj menej vydarených pokusov o zavedenie aditívnych procesov na fotografický trh. Niektoré procesy sa stali vo svete obľúbenými, z nižšie vymenovaných značiek mali na našom území pravdepodobne najväčší vplyv firmy Lumière a Agfa.

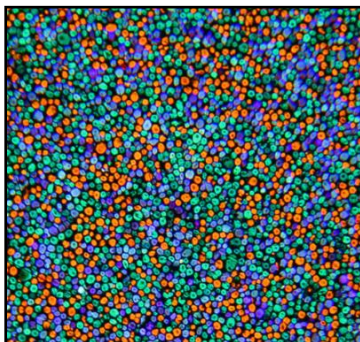
Tab.1: Aditívne farebné procesy na sklenenej a celulózovej podložke a ich rok zavedenia. S oranžovou sú vyznačené procesy využívajúce oddelený systém.

SKLENENÁ PODLOŽKA	ROK	CELULÓZOVÁ PODLOŽKA	ROK
Joly	1895	Krayn Color Film	1910
McDonough	1897	Lumière Filmcolor	1929
Lumière Autochrome	1907	Agfacolor Film	1932
Thames Plate	1908	Agfacolor Ultra Film	1934
Dufay Diophtichrome (-B)	1907/1910	Dufaycolor	1935

Krayn Screens	1907		
Paget	1912		
Agfa Farbenplatte	1916		
Duplex	1926		
Finlay	1929		

2.1. Lumiére Autochrome

V roku 1907 francúzski bratia Auguste a Louis Lumiére spustili výrobu sklenených platní Autochrome, s čím ohromili svet a navždy zmenili postavenie farebnej fotografie na trhu. Bol to prvý dostupný kombinovaný systém a vďaka jeho jednoduchosti a žiarivým farbám sa stal hneď populárnym. Farebné sito na sklenenej platni pozostáva z náhodne usporiadaných mikroskopických zŕn zemiakového škrobu sfarbených červenooranžovou, zelenou a modrofialovou farbou. Výber farebných odtieňov bol neobvyklý, ale vysoko funkčný variant štandardnej červenej, zelenej a modrej farby. Sklo, ktoré sa poprášilo škrobom, bolo natreté lepivou damarovou živicom a kaučukom rozpusteným v toluéne. Malé hluché miesta medzi farebnými zrnami boli vyplnené čiernou farbou. Táto farebná vrstva bola valcovaná pod veľkým tlakom, čím sa stala veľmi jemnou a transparentnou, následne bola natretá izolačným lakom, ktorý pozostával z nitrocelulózy, damary a ricínového oleja. Na povrch tejto odizolovanej filtračnej vrstvy sa naniesla klasická panchromatická svetlocitlivá emulzia. Na rozdiel od bežných čierno-bielych želatínových platní, Autochrome bol do fotoaparátu vložený s holým sklom smerujúcim k objektívu, čiže svetlo najprv prešlo cez vrstvu mozaikového farebného filtra a až následne dopadlo na svetlocitlivú emulziu. Použitie ďalšieho špeciálneho oranžovo-žltého filtra vo fotoaparáte bolo potrebné na blokovanie ultrafialového svetla a na obmedzenie účinkov fialovej a modrej časti svetelného spektra, na ktorú bola emulzia príliš citlivá. Z dôvodu straty intenzity svetla v dôsledku filtrácie vyžadovali Autochromy omnoho dlhšie expozície, ako klasické čierno-biele platne a filmy. Expozičný čas taktiež obmedzoval čierny pigment vo farebnej filtračnej vrstve, ktorý vo veľkej miere absorboval svetlo.



Obr. 4-5: Autochrome s dobre zachovanou farebnosťou.
Family group portrait (1915), George Eastman House Collection, New York.
Štruktúra farebného filtra Autochrome pod 50x zväčšením.

V roku 1931 spoločnosť Lumière predstavila film na báze derivátov celulózy, ktorý sa nazýval Filmcolor. Jednou z výhod celulózovej podložky oproti sklenenej bola jej flexibilita, keďže na jej povrch mohol byť aplikovaný väčší tlak bez obavy, že praskne alebo sa zlomí. Hárkové filmy a sklenené platne boli vyrábané súčasne až do roku 1934, keď balenia hárkového filmu a filmu v rolke boli predstavené pod menom Lumicolor. Filmy boli určené na fotografovanie pri dennom svetle a bolo odporúčané použitie oranžovožltého kompenzačného filtra. Zaujímavosťou bolo, že záverečné spracovanie nafoteného filmu bolo zahrnuté v jeho cene.

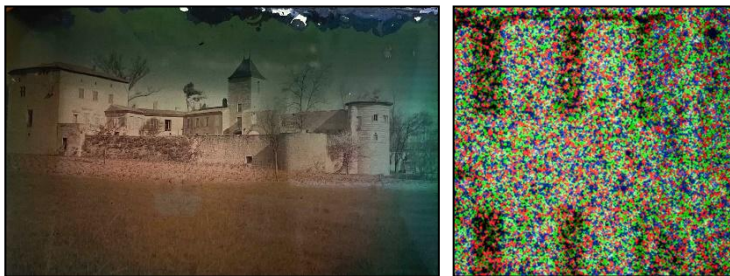


Obr. 6-7: Fotografia Lumicolor s mierne vyblednutými farbami v pôvodnom obale. Referenčná zbierka Katedry reštaurovania VŠVU, Bratislava.

Neskôr firma predstavila ešte rýchlejší typ Filmcoloru, Filmcolor Ultra Rapide, ktorý bol dostupný až v dvoch verziách: pre denné a umelé svetlo. Posledný typ filmu, ktorý vyrábala firma bol Alticolor (1952), ktorý nemal čierny pigment ako plnivo medzi farebnými častkami aditívneho filtra. Preto bol veľmi rýchly s dobrou a jasnou priehľadnosťou. Aj keď tieto filmy boli až sedemdesiatkrát rýchlejšie ako staré Autochromy, popularita aditívnych farebných filmov aj tak klesala vzhľadom na vynájdenie malých fotoaparátov a nových farebných procesov, s ktorými sa dal získať ostrejší obraz a žiarivejšie farby.

2.2. Agfa Color a Agfacolor Film

Napriek vypuknutiu prvej svetovej vojny, uviedla Agfa v roku 1916 na nemecký trh aditívny farebný filter pod menom Agfa Color Farbenplatten. Raster filtra bol podobný ako u Autochrómov, záležalo na náhodnom usporiadaní malých farebných častíc. Pre vyhotovenie emulzie boli arabská guma a dextrín zmiešané s vodou a nafarbené na červenú, zelenú a modrú farbu. Emulzia bola rozriedená v damare. Po zliatí s terpentínom farebné častice boli rozpustené v benzíne, zmiešané dokopy a rozliate na povrch lepivej sklenenej platne. Na povrchu platne tak vznikla farebná mozaika, kde sa jednotlivé farebné častice navzájom dotýkali, čiže nebolo potrebné použiť čierny pigment na vyplnenie hluchých miest.



Obr. 8-9: Značne poškodená fotografia so zelenou farebnosťou.

Referenčná zbierka Katedry reštaurovania VŠVU.

Štruktúra Agfa Color Farbenplatten farebného filtra pod 50x zväčšením.

V roku 1923 bola predstavená vylepšená verzia farebného filtra s menom Neue Agfa Color Farbenplatten, ktorý bol ešte rýchlejší a mal jemnejší raster. Popri filtroch na sklenenej podložke v roku 1932 uviedli nový typ filmu na nitrocelulózovej podložke Agfacolor Film, ktorý bol dostupný samostatne v hárkoch i v rolke. Vylepšená verzia tohto filmu bola dostupná od roku 1934 pod menom Agfacolor Ultra Film. Filmy boli veľmi rýchle s dobrým rozlíšením, ich nevýhodou bolo, že po krátkom čase výrazne zmenili farebnosť a stali sa zelenými.

Agfa produkty boli populárne do vypuknutia druhej svetovej vojny hlavne v Nemecku a mohli sa rozšíriť do strednej Európy, ale nedostali sa do zámoria.

3. Preventívna ochrana

Fotografia je oproti rozsiahlej histórii dejín umenia relatívne nové médium, ktorého forma sa však aj za 180 rokov jej existencie výrazne zmenila. Od svojho vynálezu sa fotografia mnohonásobne transformovala a vyvinulo sa množstvo technologicky odlišných procesov, čo znamená, že jednotlivé zbierky môžu obsahovať rôznorodé fotografie, od vzácných a ojedinelých výtlačkov z 19. storočia až po celulózové filmy 20. storočia. Vďaka tejto rozmanitosti je starostlivosť o fotografické zbierky veľmi zložitá a špecifická pre danú éru.

Urgentnosť tejto témy spočíva hlavne v tom, že zbierkotvorné inštitúcie na našom území nemajú správne (alebo vôbec) identifikované tieto techniky, a preto sú často nevhodne zaradené a nesprávne uskladnené v depozitároch, čo značne urýchľuje ich degradáciu.



Obr. 10-11: Rozdiel pri pozorovaní fotografie pri rozptýlenom svetle a v priesvite.
Autochrome Group Portrait (1915), Scott's Photographica Collection.

Mojím cieľom je zmapovanie výskytu daných pozitívnych fotografických procesov v zbierkach na Slovensku a v susedných krajinách. V rámci Laboratória reštaurovania fotografie na Katedre reštaurovania VŠVU už máme nadviazanú spoluprácu s inštitúciami, ako sú napríklad Slovenská národná galéria v Bratislave, Múzeum mesta Bratislavy či múzeum Albertina vo Viedni.

Pri reštaurovaní a konzervovaní fotografií všeobecne kladieme dôraz na ochranu pred opravou, keďže aj najmenšie poškodenia môžu mať nezvratné dôsledky, ktoré dielo naplno znehodnotia. V prípade neprimeranej starostlivosti môže dôjsť k vyblednutiu, k zmenám farebnosti, biologickému napadnutiu plesňou a k degradáciám podložky. Aby fotografické zbierky neboli ohrozené, je dôležité si určiť správne podmienky ich prostredia, zabezpečiť vhodné uskladnenie, ktoré zahŕňa stabilné materiály vysokej kvality.



Obr. 12: Aditívna farebná fotografia objavená v zbierke Múzea mesta Bratislavy.

Hlavné námestie (1929), MMB, Bratislava.

Tieto materiály majú dve hlavné podoby možnej degradácie. Jednou z nich je degradácia priesvitnej podložky, ktorá je buď z rozbitného skla, alebo z horľavých samovznietivých plastov, ako je nitrát celulózy, či z acetátových podložiek, ktoré trpia tzv. octovým syndrómom. Druhou z nich je samotná farebná obrazová zložka, ktorá veľmi rýchlo degraduje nielen svetlom, ale aj v tme a pod vplyvom nevhodných podmienok umiestnenia. Preto je dôležité ich uskladnenie nielen v správnych kontrolovaných podmienkach, ale aj v chlade či v mraze. Uskladnenie pod 12 °C sa odporúča predovšetkým pre diela na celulózovej podložke. Pre fotografie na sklenených podložkách je odporúčaná teplota medzi 18 – 20 °C s relatívnou vlhkosťou ovzdušia medzi 35 – 45 %. Ako baliaci materiál je vhodné použitie tzv. „silversafe“ alebo „pHoton“ papiere a nepufrované pH neutrálne papiere alebo kartóny. Sklenené platne sa zvyčajne skladujú vertikálne v drážkovaných škatuliach. Ďalším dôležitým krokom preventívnej ochrany je digitalizácia, ktorá umožňuje prístup k informáciám bez toho, aby sa muselo s dielom opakovane narábať. Dlhodobé vystavovanie alebo premietanie týchto aditívnych procesov nie je odporúčané. Správna identifikácia, uskladnenie a výskum týchto vzácnych farebných pozitívov na priehľadnej podložke sú nesmierne dôležité pre ich budúce zachovanie.

Poďakovanie

Ďakujem mojej školiteľke dizertačnej práce doc. Mgr. art. Janke Blaško Križanovej, ArtD. za profesionálne vedenie, doc. Ing. Viere Jančovičovej, PhD. a Mgr. Luďke Kratochvílovej za odbornú pomoc pri vypracovaní príspevku.

4. Literatúra

1. PÉNICHON, Sylvie: *Twentieth-Century Color Photographs*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2013. WILHELM, Henry: *The Permanence and Care of Color Photographs*. Preservation Publishing Company, Iowa, 1993.
2. ROHRBACH, John: *Color! American Photography Transformed*. Amon Carter Museum, University of Texas Press, Austin, 2013.
3. LAVÉDRINE, Bertrand – GANDOLFO, Jean-Paul: *The Lumière Autochrome*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2013.
4. ŠMOK, Ján – PECÁK, Josef – TAUSK, Petr: *Barevná Fotografie*. SNTL, Nakladatelství technické literatury, Praha, 1975.
5. LAVÉDRINE, Bertrand: *A Guide to the Preventive Conservation of Photographs Collections*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2003.
6. NORRIS, Debra Hess – GUTIERREZ, Jennifer Jae: *Issues in the Conservation of Photographs*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2013.
7. [online]. Timeline of Historical Film Colors, [cit. 10-03-2023]. Dostupné na internete: <https://filmcolors.org/>.

Historické povrchové úpravy konštrukcií drevostavieb – analytické metódy elektrónovej mikroskopie

Historical surface treatments of wooden building structures – analytical methods of electron microscopy

Miroslava Mamoňová

Technická univerzita Zvolen, Drevárska fakulta, Katedra náuky o dreve,
T. G. Masaryka 24, SK-960 53 Zvolen
mamonova@tuzvo.sk

Abstrakt: Na území Slovenska nachádzame národné historické monumenty, v ktorých pretrvali pôvodné drevené prvky niekoľko storočí bez zjavného zníženia ich funkčnosti a trvácnosti. Drevo ako prírodný materiál je potrebné chrániť voči biologickým a abiotickým činiteľom. Vhodná je kombinácia konštrukčnej a chemickej ochrany dreva. V minulosti sa používali rôzne prírodné ochranné nátery ako ľanový alebo terpentínový olej, včelí vosk, vápno, hlinené nátery so zvýšenou hladinou minerálov, morská soľ, popol, decht získaný z dreva, tiež krv z hovädzieho dobytká a iné. Tieto historické nátery sa používali na ochranu stropov, tesárskych konštrukcií a rôzneho nábytku v interiéri. V príspevku sa zaoberáme historickým náterom z krvi z vola, ktorý sme predpokladali v dvoch kultúrnych pamiatkach - Thurzov dom v Banskej Bystrici, hrad Ľupča v Slovenskej Ľupči. V rámci in-situ prieskumu sme uskutočnili odber vzoriek pre mikroskopické analýzy zamerané na determináciu druhu dreva, diagnostiku zdravotného stavu vybraných drevených prvkov a overenie historického ochranného náteru. Na mikroskopické analýzy a dôkaz krvi z hovädzieho dobytká sme použili rôzne detektory (SE, BSE, EDS) skenovacieho elektrónového mikroskopu.

Ochranné prírodné nátery môžu byť použité aj v súčasnosti ako ekologické riešenie šetrné voči prírode ale aj účinné voči drevokazným činiteľom. Výsledky z mikroskopických analýz môžu dopomôcť k tomu, aby sa dané objekty zachovali aj budúcim generáciám.

Kľúčové slová: mikroskopická analýza, historické drevo, ochrana dreva, nátery na drevo na báze prírodných materiálov, prieskum historických objektov, *Abies alba* Mill., skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM), detektor BSE, detektor EDS/EDX

Abstract: *On the territory of Slovakia, we can find national historical monuments in which original wooden elements have survived for several centuries without any apparent reduction in their functionality and durability. Wood as a natural material needs to be protected against biological and abiotic factors. Suitable combination for its protection seems to be a structural and chemical wood protection. In the past there were used various natural preservative coatings such as linseed or terebinthine oil, beeswax, lime, clay coatings with increased mineral content, sea salt, ash, tar derived from wood, beef cattle's blood and others. These historical coatings were used to protect ceilings, carpentries and various furniture. The paper deals with the historical oxen's blood coating. We supposed its existence in two cultural monuments – Thurza's House in Banská Bystrica and Lupča Castle in Slovenská Lupča. As part of the in-situ survey, we carried out sampling for microscopic analyses aimed at determining the wood species, diagnosing the health of selected wooden elements and verifying the historical protective coating. Various detectors of scanning electron microscope (SE, BSE, EDS) were used for microscopic analysis and evidence of oxen's blood.*

Protective natural coatings can be used today as an environmentally friendly solution as well as an effective method against ligniperdous factors. The results from microscopic analyzes can help to preserve these objects for future generations.

Keywords: *microscopic analysis, historical wood, wood protection, wood coatings based on natural materials, research of historical objects, Abies alba Mill., scanning electron microscopy (SEM), BSE Detector, EDS/EDX Detector*

1. Úvod

Materiálový prieskum historických drevených konštrukcií je dôležitým dielčím krokom. Jeho výsledky sú určujúce nielen pre technický návrh stavebnej obnovy, ale môže mať aj istú vypovedaciu schopnosť z hľadiska stavebno-historického. Cieľom materiálového prieskumu historických drevených konštrukcií je, okrem iného, determinácia druhu dreveniny, hodnotenie typu a rozsahu biologického poškodenia, prípadne výskum ochranného náteru. Z druhového zloženia dreveného materiálu možno do istej miery usudzovať jeho mechanické charakteristiky, ktoré sú vstupnými dátami pre štatistickú analýzu konštrukcie. Čím je prieskum podrobnejší, tým cielenejšia a účinnejšia môže byť samotná realizácia sanačných opatrení [1, 2, 3, 4].

Historické drevo sa vyznačuje zvýšenou fragilitou, rôznym stupňom degradácie, preto sú možnosti odberu výskumného materiálu limitované, s cieľom získať analytické množstvo odobratého materiálu.

Zlepšením trvanlivosti dreva pomocou olivových, cédrových, tujových alebo iných prírodných olejov, rôznych voskov alebo morskej soli sa zaoberal človek už v dávnej minulosti. Hérodotos (okolo 450 pred Kr.) na zníženie horľavosti dreva zmieňuje síran hlinito-draselný. Ohňom opálené drevo lepšie odolávalo hnilobe.

Významnejšie zlepšenie odolnosti dreva voči biologickým škodcom priniesli až jeho úpravy, s chloridom ortuťnatým od 16. storočia. V súčasnosti sa tieto vysoko toxické látky na ochranu dreva už nepoužívajú. Nahradili ich viaceré syntetizované fungicídy, insekticídy, retardéry horenia a iné látky s cieľeným smerovým účinkom a s podstatne menším dopadom na životné prostredie. Trvanlivosť dreva sa dnes zlepšuje nielen chemickými ochrannými látkami, ale aj modifikovaním jeho štruktúry [5].

Jedným z faktorov ovplyvňujúcich prirodzenú trvanlivosť dreva je jeho štruktúra. Odlišnosti v štruktúre dreva sú podmienené hlavne druhom dreviny, ale často sú to aj klimatické podmienky, pôda a iné podmienky, ktoré ovplyvňujú rast stromu. Ďalší faktor ovplyvňujúci prirodzenú trvanlivosť dreva je jeho expozičné zaťaženie. Prirodzenú trvanlivosť zvyšuje prítomnosť trieslovín, napr. polyfenolických elagotanínov a iných akcesorických látok lokalizovaných prevažne v parenchymatických bunkách, ktoré sa však postupom času môžu z dreva vylúhovať alebo vyprchať, čím sa prirodzená trvanlivosť dreva v čase znižuje [6].

Pôsobenie rôznych abiotických a biotických faktorov, vrátane UV žiarenia, zmien teploty a vlhkosti, vetra, zrážok, húb, baktérií a hmyzu, ovplyvňuje drevo v prírodnom prostredí a spôsobuje jeho degradáciu. Napriek mnohým príčinám degradácie dreva sú hlavné mechanizmy rozpadu podobné na molekulárnej úrovni. Zahŕňajú hydrolyzu acetálových väzieb v polysacharidoch (celulóza a hemicelulózy) a rôzne redoxné a radikálne reakcie uhlíkových, esterových a éterových väzieb v aromatickej štruktúre lignínu. V podmáčaných prostrediach je však rozsah degradačných faktorov veľmi obmedzený, výrazne spomaľujúci rýchlosť rozpadu, čo umožňuje drevu prežiť aj stovky až tisíce rokov [7, 8, 9].

Ľudia už v minulosti využívali drevo ako stavebný materiál a boli si vedomí toho, že je potrebné ho ošetriť, aby zvýšili jeho trvanlivosť a funkčnosť. Vzhľadom na to, že nemali taký diapazón ochranných prostriedkov aký je v súčasnosti, využívali látky, ktoré sa nachádzali v ich okolí v prírode. Prírodné materiály, ktoré využívali boli: hlinené nátery so zvýšeným zastúpením minerálov, ľanové oleje, vápno, vosk, popol, decht získaný z dreva, či krv z dobytky – využívala sa krv z hovädzieho dobytky, najlepšia sa osvedčila volská krv. Takéto nátery využívali na oštiepenie drevených stavieb či nábytku v interiéri.

Bez dreva si nemožno predstaviť rozvoj ľudskej civilizácie. Naši predkovia stavali z dreva osady a opevnenia, drevo bolo tiež jedným z prvých materiálov, z ktorých vznikali umelecké diela. Spolu s pokrokom civilizácie rástol jeho význam a rozsah aplikácií. V Európe až do 15. storočia prevládali stavby, opevnenia a sakrálné stavby z dreva.

Už 2000 rokov pred n. l., v období neolitckej revolúcie, sa drevo opaľovalo, uchovávalo v slanej vode, povrchovo upravovalo.

Opaľovanie dreva je starobylá technika na konzervovanie dreva a jeho ochranu pred požiarom. Technika nazývaná "shou sugi ban", "sugi ban" alebo "yakisugi" sa často používa na obkladové materiály, tradične vyrobené z *Cryptomeria japonica*. Ako je zrejmé, bol tento prvý spôsob cielenej úpravy povrchu používaný na drevo ihličnaté, kde bolo možné dosiahnuť v dôsledku rozdielnej tepelnej degradácie

jarného a letného dreva reliéfny štruktúrovaný povrch. Predpokladá sa, že *yakisugi* (焼杉) vzniklo v roku 1600 v japonskej oblasti Edo a pôvodne bolo vyvinuté na ohňovzdornú ochranu drevených domov v husto obývaných aglomeráciách, ktoré sa často stretávali s katastrofálnymi stavebnými požiarimi. Proces *yakisugi* vystavuje drevo plamennému horeniu, pričom sa na povrchu dreva vytvorí pri teplotách nad 450 °C vrstva zuhoľnateného dreva [10, 11, 12].

Počas týchto chemických zmien je dostatok kyslíka kľúčom k správne mu zuhoľnateniu, ktoré zvyčajne končí pri teplote okolo 900 - 1 000 °C. Keďže povrchová zuhoľnatená vrstva je zväčša zbavená sacharidov, teoreticky by mala byť odolná voči hubám rozkladajúcim drevo a byť menej horľavá. Proces *yakisugi* preto vytvára ochrannú povrchovú vrstvu upravovaného dreva. Ďalšia ochrana dreva sa môže zabezpečiť prostredníctvom pyrolyznych reakcií pod zuhoľnatenou vrstvou. Na opálenom povrchu sa vytvorí zuhoľnatená vrstva, ktorá bráni sorpcii vodnej pary [13].

Rozoznávame rôzne techniky povrchových úprav: napúšťanie, voskovanie, lakovanie, nátery, morenie a farbenie.

Úprava napúšťaním sa používala už v stredoveku pre jednoduché drevené výrobky. Výnimočnú kapitolu tvorila technika napúšťania hovädzou alebo zvieracou krvou. Používala sa na tesárske konštrukcie a drevené podlahy. Takto ošetrený povrch dreva bolo možné vyleštiť do vysokého lesku súknom alebo mäkkou kožou. V stredoveku kedy bol vosk drahou surovinou, to bol lacný a ľahko dostupný prostriedok pre širšie vrstvy. Podobným konzervačným prípravkom bolo napustenie dreva teplou zmesou ovčieho tuku a včelieho vosku na ochranu pred tvorbou trhlín. Už od 17. storočia sa bežne praktizovalo napustenie dreva dechtovým olejom proti pôsobeniu vlhkosti. V minulom storočí sa používal cédrový olej na napustenie šatníkových skríň. Ľanový olej pred použitím dlho stál na slnku, čím vznikol polymerizovaný, veľmi hustý a stály olej. Spolu s vodou dochádzalo k postupnej oxidácii na linoxyn. Tento proces je veľmi zdĺhavý, preto bol nahradený varením oleja za prísady katalyzátora, čím vznikali ľanové fermeže [14].

V histórii sa používali ďalšie viac či menej známe účinné roztoky a zmesi k ochrane dreva. Používali sa olejová usadenina, roztok oxidu arzenitého (arzenik), olej získavaný z citrusových šupiek. V rámci protipožiarienej ochrany dreva sa impregnovalo máčaním v roztoku chloridu sodného, mazalo sa živicom (obsahuje viskotoxín) z imela, alebo sa potieralo roztokom síranu draselno-hlinitého (kamenec).

1.1 Nátery na drevo na báze prírodných materiálov

1.1.1 Falunská červená farba (falu červeň)

Je to prírodný minerálny ochranný náter, ktorý vytvára farebný kolorit fasád drevených stavieb švédskej provincie Dalarna, špeciálne mesta Falun. História tejto farby siaha až do 16. storočia, kedy sa rozvinul banský priemysel v Švédsku a v baniach vo Falune bola objavená medená ruda, výroba červeného pigmentu sa začala v roku 1764. Pigmentové zafarbenie falunskej červene je vďaka mineralizácii. Ruda, ktorá sa v priebehu storočí rozkladala obsahuje málo medi, časom zvetráva a vytvára červený mul. Okrem medi obsahuje aj limonit, oxid kremičitý a zinok. Limonit má pôvodne žltú farbu, ale po zahriatí sčervenie. Základnou zložkou je vypálená červená struska, voda, pšeničná alebo žitná múka, ľanový olej a síran železnatý. Je najznámejšou prírodnou minerálnou farbou Švédska, a práve falu-červená sa stala symbolom dostupnosti pre širokú populáciu a v 19. storočí sa rozšírila aj do okolitých provincií, do Nórska i do Fínska. Vo farebnom priestore RGB sa farba #801818 (známa ako Falu red) skladá z 50,2 % červenej, 9,4 % zelenej a 9,4 % modrej, v CIEL*a*b* farebnom systéme: 27,599; 43,248; 28,38 [15].

Receptúry na prípravu tradičnej falunskej červenej farby uvádza [16].



Obr. 1: Drevený kostol v prevedení Falu. Kiruna, Švédsko
Postavený v rokoch 1909 až 1912, navrhol architekt Gustaf Wickman. [17]

1.1.2 Náter na drevo z obsahom krvi z dobytky

Náter na drevo s obsahom krvi z dobytky sa používal predovšetkým ako konzervačný prostriedok proti vlhkosti, škodcom, plesniam a ohňu, s využitím prevažne v interiéri. Predpokladalo sa, že toxíny vzniknuté biologickým rozkladom zo žlče, krvi a moču budú bariérou pre drevoznehodnujúce činitele.

Náter sa nepoužíval len z čistej krvi, ale pridávali sa do neho rôzne prísady. Niektoré z prísad sa používali aj ako samostatné nátery. Sú to napríklad fermež, zvieracia žlč a moč, vápenná voda, oxid železa z hlíny, popol, soľ a podobne.

V Európe nachádzame záznamy aj o použití čerstvej krvi (zmienka z oblasti Schwarzwald), [18]. Čisté krvné nátery však nie sú odolné voči vode a poveternostným vplyvom. Častejšie sa používala krvná plazma získaná fermentáciou krvi (nechávala sa odležať 14 dní, následne sa odstránila zrazenina z celulárnych častíc), alebo iba volská krv, ktorá bez obsahu hormónov mala lepšiu účinnosť.

Je potrebné na tomto mieste uviesť, že termín „farba býčej krvi“ významovo v období baroka a rokoka znamenal pomenovanie odtieňa červenej farby [18]. Zedlerov *Universalexikon* (zv. 25, 1740) informuje takto: („Ochsen- und Stierblut ist schädlich und tödlich“ /krv volov a býkov je škodlivá a smrteľná), mystické prirovnanie k hadiemu jedu je pre toto obdobie príznačné.

Krv sa miešala s vápennou vodou v pomere 4:1. Pre protipožiarne nátery sa používala zmes 2 dielov hovädzej krvi a 4 dielov vápenného mlieka (suspenzia jemných častíc hydroxidu vápenatého). Krv obsahuje 81% vody a 19% pevných látok bielkovinovej povahy (10,3% krvné telieska, 6,5% serumalbumin a globulín, 0,5% fibrinogén). Krv je ľahko alkalická (pH 7,65) a v spojení s vápenným roztokom vytvára nevratné zlúčeniny, ktoré postupne vytvrdzujú. Tieto proteínové zlúčeniny majú na drevo konzervačné účinky. Pri rozpade červeného farbiva (hemoglobínu) vzniká žltové farbivo (bilirubín). Žlč je jedovatá pre mikroorganizmy pretože im rozrušuje bunkové membrány. Lipidy zase pôsobia ako impregnácia proti klimatickým vplyvom [19].

Nátery z volskej krvi a vápna nie sú vhodné ako ochrana proti drevomorke domácej (*Serpula lacrymans*) pretože materiály obsahujúce vápnik a železo sa zatiaľ neobjasneným metabolizmom podieľajú na podpore degradačného procesu *S. lacrymans* [20]. V stredoveku boli tieto nátery bežne používané pre ochranu hrád, trámov a p. v interiéri.

Pri receptúre ochranného náteru s volskou krvou sa nádoba s odležanou volskou krvou zahriala na 60 °C, do ohriatej krvi sa pridávala soľ, ktorá slúžila na lepšie rozpustenie krvi. Prítomnosť vápna v zmesi je z dôvodu reakcie krvných bielkovín, vytvárajú spolu nerozpustnú zlúčeninu. Žlč, poprípade hydroxid amónny má slúžiť k zníženiu povrchového napätia. Podľa [18] slúžila krv v náteroch prevažne k pigmentácii. Krv sa nachádzala v náteroch hlavne ako pojivo pre vysoký obsah bielkovín. [21] uvádza, že pre prípad tmelov, či už v Európe alebo v Číne, v starých receptúrach sérum a krvinky neboli oddelené. Krv sa pravdepodobne

používala ako pojivo, pretože mala dobré adhézne a vodotesné vlastnosti, ale bola aj lacnou alternatívou k iným materiálom.

[21] uvádza prehľad metód analýz (mikrochemické testy na identifikáciu krvi pomocou benzidínu a luminolu, chromatografické a hmotnostné spektrometrické techniky (Nano-LC-MS/MS) a analýzy DNA) uskutočnených v rokoch 1995 až 2015 na zistenie prítomnosti krvi v lakovaných predmetoch v Laboratóriu DNA Inštitútu právnej medicíny v Innsbrucku.

V súčasnosti je možno zaznamenať návrat k prírodným náterom najmä V Českej republike, kde bola v roku 2011 natretá dubová rozhl'adňa vo Veľkom Lopeníku volskou krvou, čím bol vytvorený európsky unikát.

Minerálny a proteínový rozbor krvi hovädzieho dobytká bol pre naše analýzy zásadný. Referenčné údaje boli aproximované z publikácie [22, 23], kde v krvnej plazme (sérum) zistené Ca 108 ± 1 (107 ± 1) (mg L^{-1}), Mg $36,0\pm 1,2$ ($37,1\pm 1,1$) (mg L^{-1}), P 255 ± 13 (265 ± 13) (mg L^{-1}), Fe 1969 ± 90 (2263 ± 186) ($\mu\text{g L}^{-1}$), Cu 965 ± 36 (685 ± 21) ($\mu\text{g L}^{-1}$), Zn 952 ± 47 (862 ± 47) ($\mu\text{g L}^{-1}$), B 302 ± 8 (305 ± 8) ($\mu\text{g L}^{-1}$), Mo 185 ± 36 (191 ± 36) ($\mu\text{g L}^{-1}$), Se $82,6\pm 4,4$ ($63,6\pm 2,6$) ($\mu\text{g L}^{-1}$), ďalej As, Ba, Cd, Co, Cr, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr.

Cieľom výskumných prác bolo pomocou súčasných dostupných analytických metód skenovacej elektrónovej mikroskopie na limitne malých vzorkách z vybraných historických objektov – kultúrnych pamiatok (Thurzov dom, Hrad Ľupča) potvrdiť hypotézu o ochrane konštrukčných drevených prvkov výnimočným spôsobom ochrany – náterom krvou hovädzieho dobytká.

2. Materiálový prieskum drevených konštrukcií Thurzovho domu v Banskej Bystrici

2.1. Stručný prehľad stavebných dejín Thurzovho domu

Thurzov dom patrí k najvýznamnejším architektonickým skvostom v Banskej Bystrici. Pôsobivá história meštianskeho dvojdomu, jeho renesančná sgrafitová fasáda pôvodom z roku 1580 neodmysliteľne dotvára kolorit hlavného námestia do dnešných čias, kedy v ňom sídli od roku 1958 Stredoslovenské múzeum.

Prvé zmienky o ňom nachádzame v archívnych prameňoch už v roku 1495, kedy banský ťažbár Ján Thurzo z Betlanoviec kúpil dva domy situované na banskobystrickom námestí. Dlhé roky bol objekt sídlom Thurzovsko-Fuggerovskej významnej obchodnej banskej spoločnosti.

Po roku 1548 dom mení majiteľov (Juraj Ritscher, neskôr Ján Preuss), až od roku 1580 dom je veľkolepo prestavaný Samuelom Schmeidlom – prístavba druhého poschodia, renesančný výzor so sgrafitovou fasádou, výmena drevených stropov za lunetové klenby so štukovým dekórom.

V roku 1761 objekt poškodil požiar. Dom mení mnohých majiteľov. 18. októbra 1944 je zasiahnutý devastačne leteckou bombou, dochádza k poškodeniu strechy a preboreniu klenieb druhého poschodia.

Od roku 1952, kedy bolo odvrátené rozhodnutie o asanácii, ateliér pre rekonštrukciu pamiatkových objektov Dr. Ing. K. Chudomelku navrhuje komplexnú obnovu objektu.

Reštaurátorské práce viedol v rokoch 1969 – 1970 a 1974 Ing. Úradníček.

V rokoch 2019 – 2022 prebehla rekonštrukcia interiéru i fasád.

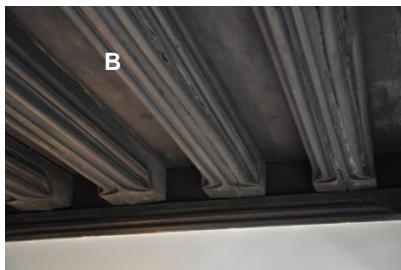


Obf. 2: Thurzov dom v Banskej Bystrici – sídlo Stredoslovenského múzea. Vľavo: Situácia pri odbere sond pre SEM analýzy [27. 3. 2019]; Vpravo: po kompletnej rekonštrukcii fasád a historického podzemia, [15. 3. 2022].

2.2. Metodika odberu sond pre SEM analýzy –Thurzov dom v Banskej Bystrici

Predbežný stavebno-technický prieskum bol realizovaný dňa 27. 3. 2019 vizuálnou prehliadkou objektu Thurzov dom, so zameraním na drevené konštrukčné prvky objektu. Súbežne s prieskumom a in-situ výskumom bol uskutočnený odber sond pre mikroskopické analýzy, ako aj fotodokumentácia odborných miest pre makroskopické posúdenie zdravotného stavu a poškodenia. Odber sa vykonával na dvoch trámových stropných podhladoch, kde sa odobrali 4 sondy trámov ($w_{rovn}=12\%$) na prízemí a 4 sondy trámov ($w_{rovn}=13\%$) na prvom poschodí.

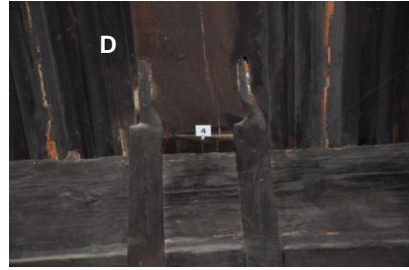
V reštaurátorskej správe z 50. rokov 20 storočia [24] sa uvádza: „Trámové a profilované drevené stropy musia byť prehliadnuté, či nie sú na niektorých miestach zhnité. Takéto drevo je na stredovom tráme. Drevo stropných trámov i stropných záklopov nech je očistené, namorené dobytčou krvou, po uschnutí napustené roztokom vosku v terpentínovom oleji a potom vyleštené mäkkou kefou do mierneho lesku. Morenie dreva dobytčou krvou: Spenená dobytčia krv sa dokonale premieša s haseným vápnom v pomere 6 objemových dielov spenenej dobytčej krvi a 1 objemový diel kaše haseného vápna.“



Obr. 3: Fotodokumentácia trámových stropov v Thurzovom dome v Banskej Bystrici.

- A)** Pohľad na trámový strop v prízemí – v súčasnosti výstavná miestnosť Stredoslovenského múzea; **B)** Pohľad na dekorované trámy na I. poschodí; **C)** Detail tečenia dreva stredového trámu stropu I. poschodia; **D)** Trvalá deformácia a zabezpečenie stredového trámu stropu I. poschodia





Obr. 4: Fotodokumentácia odberných miest trámov stropného podhľadu na I. poschodí Thurzovho domu v Banskej Bystrici.

A) I. poschodie, odberné miesto č. 1 – stredový trám: lokalizovaná stratigrafia náteru z roku 2016; **B)** I. poschodie, detail odberného miesta č. 1 – stredový trám. Odobraté 3 sondy: v blízkosti stratigrafie, v trhline, v hornej intaktnej ploche stredového trámu ; **C)** I. poschodie, detail odberného miesta č. 3, XVII. trám, pri dverách, odber situovaný v trhline; **D)** I. poschodie, detail odberného miesta č.4 – sonda záklopovej dosky.



Obr. 5: Fotodokumentácia odobratých sond trámov stropného podhľadu na I. poschodí Thurzovho domu v Banskej Bystrici.

A-C) Sondy odobraté z odberného miesta č.1, **D)** Sondy odobraté z odberného miesta č. 3; **E)** Sondy záklopovej dosky odobraté z odberného miesta č.4.

Vyhotovenie preparátov pre elektrónovú mikroskopiu

Každý postup prípravy vzoriek pre SEM mikroskopovanie je unikátny a vyvinutý v závislosti od vlastnostiach predmetu, v tomto prípade bol využitý špeciálny postup pre spracovanie historických vzoriek [25, 26].

Príprava vzorky pre vysoké vákuum v SEM mikroskope zahŕňala nasledujúce kroky:

- a) Vymanipulovanie preparátov z odobratých sond – príprava priečnych a radiálnych rezov a povrchu náteru. Označenie a uloženie vypreparovaných rezov na adhezívne uhlíkové vodivé terčíky Pella k duralumíniovým terčíkom;
- b) Pre EDX analýzy boli špecifické preparáty povrchu náteru pouhličené priamo na mieste vykonania analýz (Centrum pre diagnostiku a testovanie kvality materiálov na Fakulte priemyselných technológií v Púchove a na Ústave vied o Zemi, SAV Banská Bystrica). Ostatné preparáty boli pre zlepšenie povrchovej vodivosti pozlátené 24K zlatom.

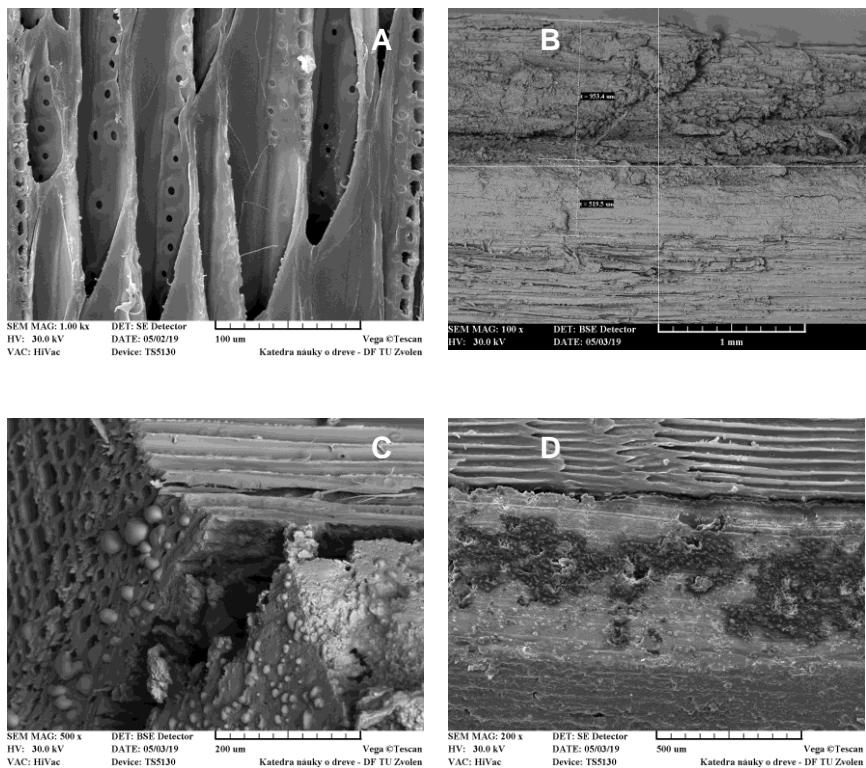
Pozlátené preparáty boli podrobené mikroskopickej analýze pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu TESCAN-VEGA. Rezy preparátov boli sledované vždy tak, aby bolo možné posúdiť hĺbku a rozsah biotických a abiotických poškodení. Podľa diagnostických znakov xylému bol pre každú odobratú vzorku určený druh dreva.

3. Výsledky mikroskopických analýz sond

EDS a EDX analýzy zamerané na detekovateľné prvkové zloženie krvného náteru [22, 23] boli uskutočnené v CEDITEK na Fakulte priemyselných technológií v Púchove a na Ústave vied o Zemi, SAV Banská Bystrica.

Preparáty z Thurzovho domu nebolo možné analyzovať a detegovanie bolo znemožnené z dôvodu obsahu elektricky nestabilných miest, ktoré spôsobil zrejme náter na olejovej báze, ako dôsledok minulých necitlivých reštauračných prác. Preparáty bolo potrebné pouhličiť viacnásobným nánosom, aby bola limitovaná elektrická nestabilita povrchu. Preparáty z hradnej kaplnky hradu Ľupča napriek tomu vykazovali čiastočne elektricky nestabilné miesta.

3.1 Mikroskopická štúdiá sond trámového stropu v Thurzovom dome v Banskej Bystrici na I. poschodí



Obr. 7: Mikroskopická štúdiá sond z trámového stropu v Thurzovom dome v Banskej Bystrici na I. poschodí.

A) Stredový trám (odberné miesto č. 1) – bisériové usporiadanie dvojbodiek, jednoradové stržňové lúče a bradavičnatá (warty layer) poukazuje na drevo jedle *Abies alba* Mill. Výskyt tenkých hýf hýf v celom rozsahu vzorky; **B)** Stredový trám (odberné miesto č. 1) – do hĺbky 1 mm sa vyznačuje sa renovačný náter „palisander“ z 80. rokov minulého storočia, pod ním 0,5 mm olejovitá podkladová báza – BSE detektor; **C)** Formovanie a vytečenie olejovitých kvapiek z lúmenov tracheíd na pričnom reze xylému pod náterom a z rezu náterovou krustou (odberné miesto č. 3) – BSE detektor; **D)** Rez krustou renovačného náteru „palisander“. V nátere sa zreteľne ukazujú v stredovej vrstve olejovité tmavé mapy. Náter je štruktúrovaný, odlupuje sa.

Vyhodnotenie sond z Thurzovho domu na 1. poschodí.

Determinácia druhu dreva: Bisériové usporiadanie dvojbodiek, bradavičnatá vrstva, tzv. „wartly layer“ (obr. 7A) [27], taxodioidné krížové pole [28], homogénne jednoradové stržňové lúče (obr. 7A) → *Abies alba* Mill. V každom odbornom mieste bolo potvrdené drevo jedle bielej.

Diagnostika zdravotného stavu: Zaznamenávame tenké priereznicové hýfy (obr. 7A). Na niektorých miestach bola bradavičnatá vrstva úplne enzymaticky odbúraná. Tesne pod náterom sú enzymaticky odbúrané torusy dvojbodiek. V preparátoch diagnostikujeme časté požerky *Anobium punctatum*.

Diagnostika kvality povrchovej úpravy: Náter bol členitý, penetroval do hĺbky 1-2 tracheíd. Povrch náteru bol elektricky nestabilný, čo v konečnom dôsledku vylúčilo možnosť uskutočniť EDS analýzy. V renovačnom nátere „palisander“, z 80. rokov minulého storočia, sa v stredovej vrstve sa ukazujú olejovité tmavé mapy, náter je hrudkovitý, odlupuje sa (obr. 7D). Predpokladáme ochranný náter na olejovej báze.

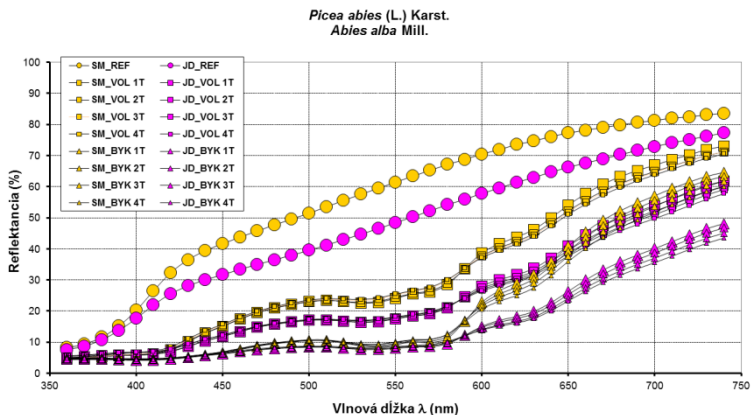
4. Referenčné nátery na drevo s obsahom krvi z dobytky

Na vytvorenie referenčných vzoriek bola použitá krv z 5 ročného býka a 10 ročného vola (pôvodom z Hriňovej). Samotný odber bol náročný, pre zvýšenú agresivitu volov a uskutočnený len vďaka profesionalite veterinárneho lekára. Odber krvi z býka prebehol bez problémov a podarilo sa odobrať 4 ampulky krvi. Krv z býka sa odobrala na porovnanie, či už mikroskopické alebo farebné. Vykonali sme kolorimetrické a spektrofotometrické merania farby krvi a vyhodnotili sme rozdiely. Referenčné vzorky sme aplikovali na drevo jedle (*Abies alba*) a smreka (*Picea abies*). Natreli sme plôšky cca 5x10cm náterom z hovädzej krvi. Receptúra zahŕňala v sebe 4 diely krvi, 2 diely destilovanej vody na dané množstvo 0,15% hmotnostných dielov (CaO).

4.1 Spektrofotometrické meranie farby náteru s obsahom krvi z dobytky

Spektrofotometrické dáta boli snímané spektrofotometrom KONICA MINOLTA typ CM 2600d v rozsahu vlnových dĺžok viditeľného spektra (360 – 740 nm).

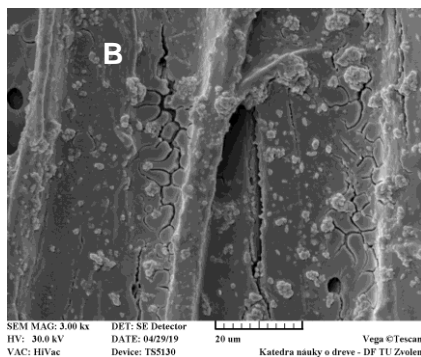
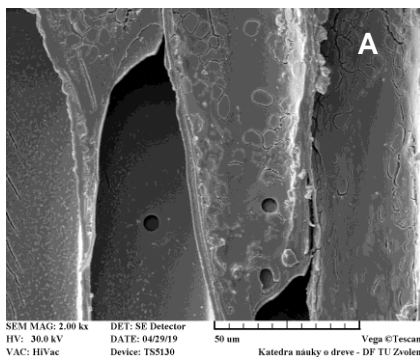
Časozber spektrofotometrických dát bol uskutočnený z 50 nahodilých miest referenčných plôch dreva smreka a jedle upravených náterom s obsahom krvi z dobytky v časovom rozpätí jedného mesiaca s týždenným intervalom. Reflektancia mala definovaný charakteristický priebeh. Jednoznačne môžeme povedať, že spektrálna charakteristika sa menila od druhu substrátu, zaznamenali sme rozdielne prejavy na povrchovo upravených smrekových a jedľových vzorkách. Vzorky výrazne tmavli v rozsahu vlnovej dĺžky 600-750 nm.

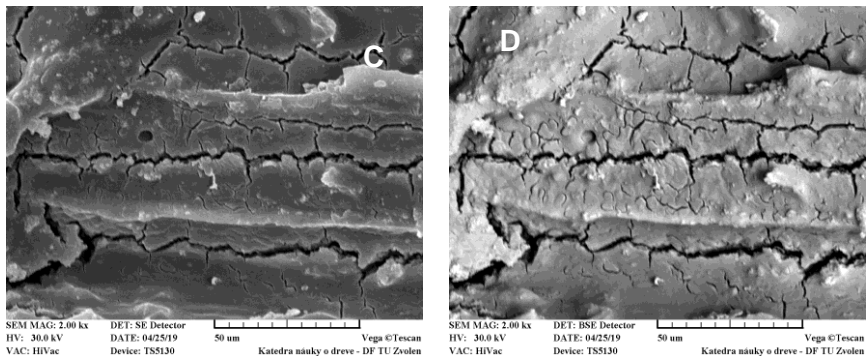


Graf č. 1 Porovnanie spektrofotometrických priebehov farby krvi náteru z býka a vola na vzorke jedle bielej *Abies alba* Mill. a smreka obyčajného *Picea abies* (L.) Karst.

Na grafe č. 1 je znateľný rozdielny priebeh spektrier smrekového a jedľového dreva bez povrchovej úpravy. Náter z krvi vola nadobudol vyššie hodnoty reflektancie (ako v prípade krvi z býka) bez rozdielu, na akej drevine sa vykonalo meranie, čo môže byť v dôsledku iného hormonálneho profilu krvi vola. Pri tvorbe náteru na referenčné vzorky vykazovala krv z vola jasnejšiu farbu ako krv z býka.

4.2 Mikroskopická štúdia referenčných vzoriek



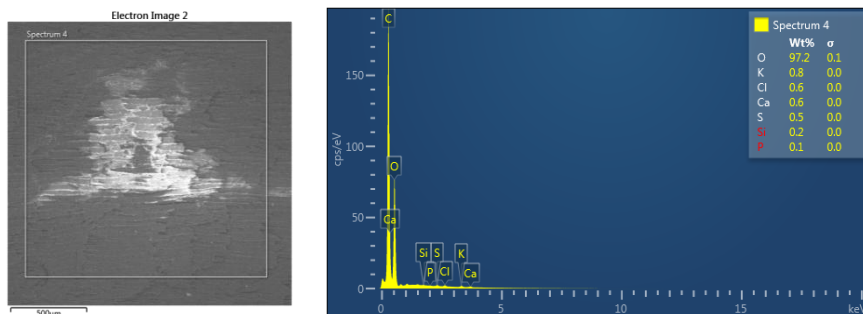


Obr. 6: Mikroskopická štúdia referenčných vzoriek náteru s obsahom krvi z dobytky.

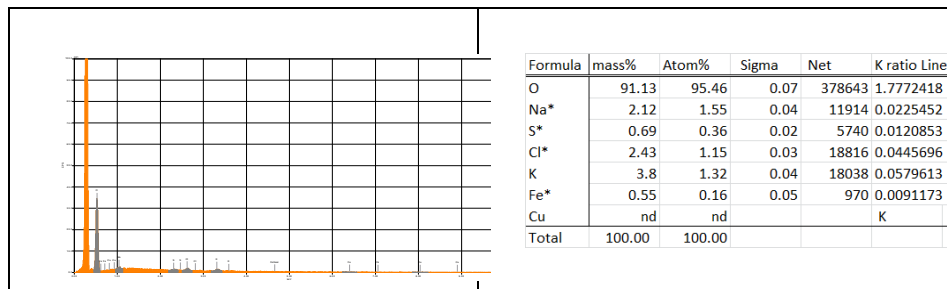
A) Zobrazenie referenčnej vzorky jedle s penetráciou náteru s obsahom krvi býka. Plak štruktúr krvi na povrchu S3 steny jarných tracheid - veľkosť štruktúr od 3,5 do 7,9 μm ; **B)** Charakteristické trhanie náteru s obsahom krvi býka na referenčnej vzorke jedle v tvare jemných priečných lomov v tvare podkovičiek; **C)** Charakteristické trhanie náteru s obsahom krvi býka v jarných tracheidách smreka – zobrazenie pomocou SE detektora; **D)** Využitie BSE detektora na zobrazenie jemných priečných lomov v nátere obsahom krvi býka.

4.3 EDS analýza referenčných vzoriek

Pri EDS analýze sme počítali s tým, že stanoviť stopové prvky, t. j. biogénne prvky, ktoré sa nachádzajú v koncentrácii menšej ako 50 ppm ($<50 \times 10^{-6}$ g/g) je obtiažne (limitné pre $\sim 0,1-0,5$ hm%), napr. stopové prvky v krvi ako: kobalt, mangán, molybdén.



Graf č. 2A EDS analýza referenčnej vzorky náteru s obsahom krvi z vola na jedľovom substráte. Vľavo: Oblasť záujmu na povrchu analyzovaného preparátu. Vpravo: Semikvantitatívna prvková analýza v sledovanej ploche. X-act- 10 mm² SDD Detector by Oxford Instruments Inc., SEM Tescan Vega 3.



Note: AVG mass%: K (3,24), Na*(2,25), S*(0,48), Cl*(1,96), Fe*(0,46)

Graf č. 2B EDS dáta získané z náteru s obsahom krvi z vola na jedľovom substráte pomocou JXA-8530F Field Emission Electron Probe Microanalyzer

5. Materiálový prieskum drevených konštrukcií NKP Slovenská Ľupča

Osídlenie hradného brala je prvý krát doložené až po výstavbe hradu v druhej polovici 13. storočia.

Hradná kaplnka a s ňou súvisiaci priestor, ktorý bol predmetom výskumu sú najvyššie položenými interiéromi hradu Ľupča v mohutných obranných objektoch bastiónu a delovej bašty. Vznik hradnej kaplnky je pripisovaný Gašparovi Tribelovi. Podľa dendrochronologických analýz jedľových trámov zo sakristie 1480+, mešternica 1489+, smrek záklopových dosiek 1602/1603. Kaplnku tvorí väčšia loď a menšie presbytérium. Súčasťou kaplnky je úzka empora v tvare písmena „L“.

Vzhľadom na havarijný stav trámov a záklopových dosiek v kaplnke bola realizovaná ich kompletná výmena. „Trámy boli vyhotovené analogicky k pôvodným – opracované boli kresaním, dosky ručným hobľovaním. Vykonaná bola aj farebná úprava zhodná s originálom“ [29, s. 290].

Od roku 2002 NKP Slovenská Ľupča, preberá nový vlastník Železiarne Podbrezová a.s., ktorý začína s rekonštrukciou celého hradného areálu. Cieľom obnovy je sprístupniť širokej verejnosti hrad ako významnú kultúrno-historickú pamiatku, ktorá je úzko spätá s regiónom horného Pohronia.

Prvá fáza in-situ prieskumu NKP Slovenská Ľupča bola realizovaná dňa 6. 3. 2017 [25] so zameraním na odber 10 sond stropnej konštrukcie hradnej sakristie a niektorých prvkov krovu pre mikroskopické analýzy s cieľom overiť prítomnosť historického konzervačného náteru volskou krvou. Výskum bol zameraný na morfológické porovnanie štruktúr možných penetrácií náteru s vytvorenými referenčnými vzorkami.

5.1. Rekonštrukčné práce vykonané na hradnej sakristii pred uskutočnením in-situ prieskumu

2002-2004: spracovanie návrhov na reštaurovanie – Akad. mal. Jozef Dorica a kol. [30], vypracovanie historicko-architektonického výskumu - Ing. arch. Ivan Gojdič a kol.

2007-2009: reštaurovanie hradnej kaplnky a súvisiacich priestorov [29]:

- odstránenie izolačného zásypu z konštrukcie stropu;
- reštaurovanie trémového stropu v celom rozsahu;
- rekonštrukcia originálnej farebnej úpravy na povrchu trémov a záklopových dosiek – materiál: minerálne pigmenty, PVA pojivo;
- konzervovanie zo strany povaly viachásobnými insekticídnymi nátermi: Bochemit

Vstup na hrad Ľupča za účelom výskumných prác bol písomne povolený majiteľom hradu (Železiarne Podbrezová a.s.), a potvrdený kastelánom Mgr. V. Homolom.

Druhá fáza in situ odberu analytického materiálu sa uskutočnila dňa 10. 4. 2019 za odbornej asistencie Mgr. art. M. Slúku. Odber sa vykonal na trémovom kresanom strope s priznaným záklopom.

5.2. Metodika odberu sond pre SEM analýzy – Hrad Ľupča

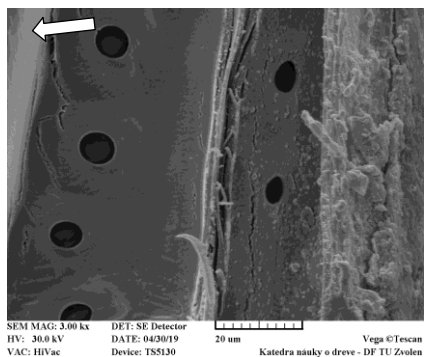
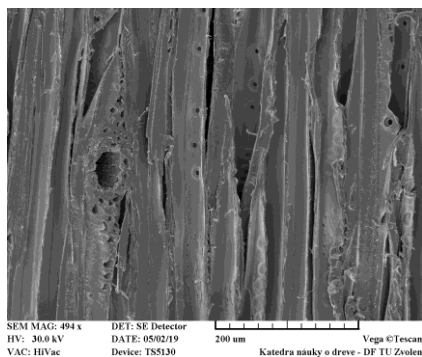
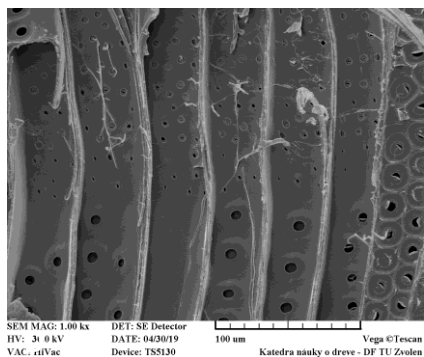
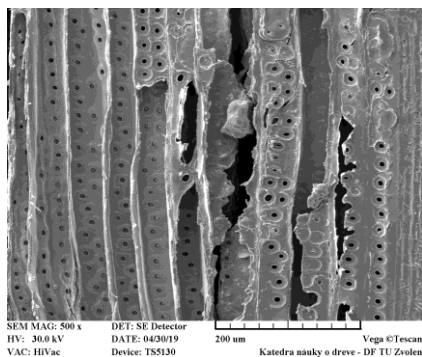
Na obr. 8 dokumentujeme odberné miesta sond pre mikroskopické analýzy, ktoré boli cielene vybrané tak, aby bolo možné detegovať predpokladaný historický náter. Odberné miesta boli citlivo ošetrované a odborne zreštaurované, retušované.



Obr. 8: Fotodokumentácia odberných miest z trávov stropného podhľadu empyry kaplnky Hradu Ľupča

A) Kresané trámy stropného podhľadu empyry hradnej kaplnky Hradu Ľupča (1., 4., 5., 6., 7. trám) s predpokladaným náterom z volskej krvi. V pozadí zreštaurovaná maľba na paneli víťazného oblúka.; **B)** Pohľad na stenu empyry a detail rytých graffiti. Meno a vročenie (1652); **C)** Detail odberného miesta sondy č.1 – trám I.; **D)** Detail retuše odmerného miesta sondy č.1; **E)** Detail odberného miesta sondy č.3 – trám VI. **F)** Detail odberného miesta sondy č.4 – trám VII.

5.3 Mikroskopická štúdiá sond trámov stropného podhľadu empory hradnej kaplnky Hradu Ľupča

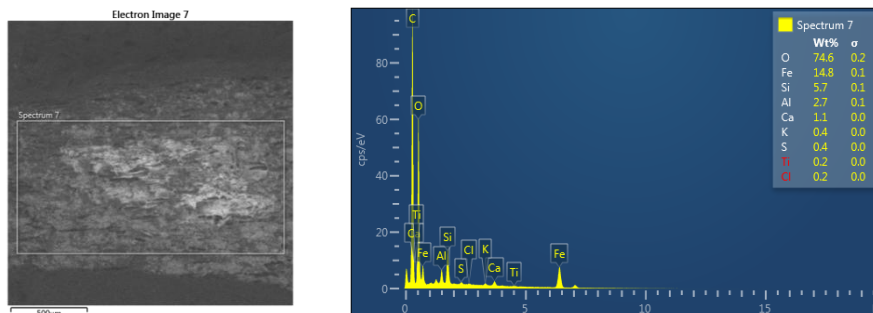


Obr. 7: Mikroskopická štúdiá vzoriek z trámov stropného podhľadu empory Hradu Ľupča

A) Častý výskyt bisériového usporiadania dvojbodiek dokumentuje výskyt juvenilného dreva smreka *Picea abies*, ktoré bolo použité pri obnove empory; **B)** Častý výskyt hýf, piceoidné križové pole; **C)** Horizontálny živicový kanálik dokumentuje použitie dreva *Picea abies* pre kompletnú výmenu trámov empory; **D)** Zoslabená sekundárna bunková stena, vpravo: detail tenkej vrstvy štruktúrovaného náteru.

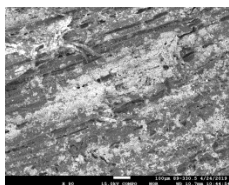
Vyhodnotenie vzoriek z trámov stropného podhľadu empory Hradu Ľupča
Determinácia druhu dreva: Predchádzajúce mikroskopické štúdie [25] preukázali, že všetky trámy podhľadu sakristie boli zhotovené unisono z dreva jedle bielej (*Abies alba* Mill.). Pokračujúce úsilie detegovať historický náter sa zameralo na trámy empory. Na základe diagnostických znakov (obr. 7B, 7C) sa vo všetkých odberných miestach preukázalo drevo smreka (*Picea abies* (L.) Karst.), čo dokazuje kompletnú substitúciu všetkých stropných tráv empory.
Biotické a abiotické poškodenie: Prítomnosť torusov v dvojbodkách tracheíd v povrchových vrstvách dokazuje, že sa nejedná o pôvodné historické drevo (obr. 7A, 7B). V preparátoch sa vyskytovali hýfy v jarnom (obr. 7B) aj letnom dreve. Dokázali sme prítomnosť celulózovornej huby, bunková stena tracheíd bola značne zoslabená, zaznamenali sme vznik priečných krehkých lomov v štruktúre.
Diagnostika kvality povrchovej úpravy: Náter penetroval len do hĺbky 1-2 tracheíd a bol štrukturovaný (obr. 7D). Povrch náteru nevytváral súvislú vrstvu, ale miestami odhaľoval štruktúry dreva.

5.4. EDS/EDX analýzy náteru tráv stropného podhľadu empory hradnej kaplnky Hradu Ľupča



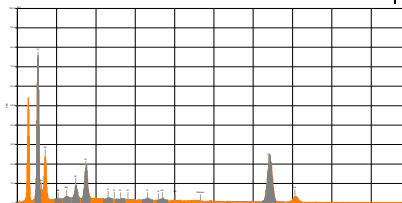
Graf č. 3A EDS analýza náteru trámu stropného podhľadu empory Hradu Ľupča. Vľavo: Oblasť záujmu na povrchu analyzovaného preparátu. Vpravo: Semikvantitatívna prvková analýza v sledovanej ploche.

Analyzovaný f1 povrch



tmavé miesto na f1

svetlé miesto na f1

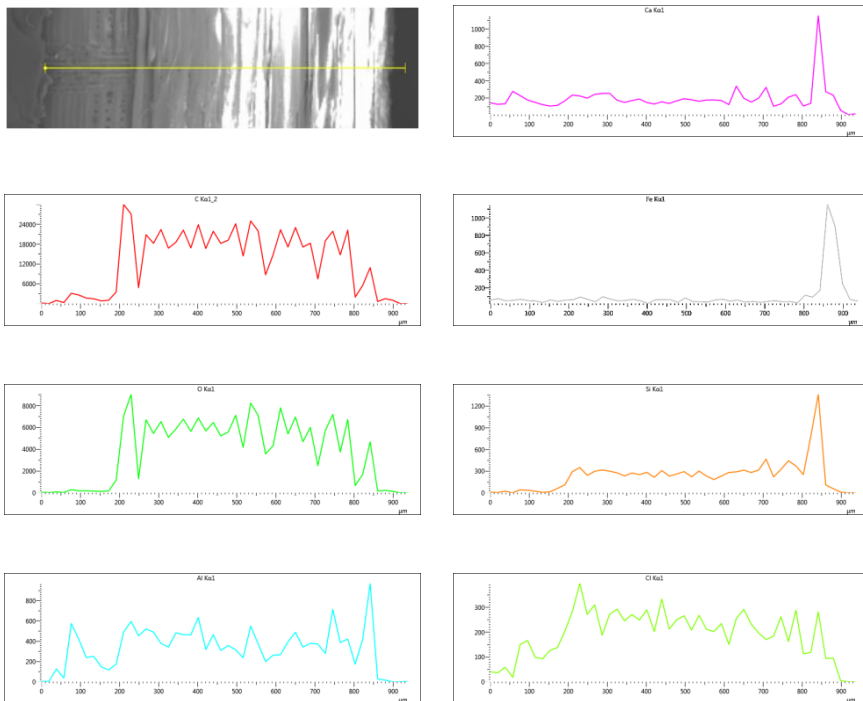


Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio Line
O	67.19	82.03	0.06	297671	1.39717
Mg*	2.5	1.65	0.03	20854	0.03192
Al	3.01	2.18	0.03	35111	0.05546
Si	9.78	6.80	0.04	117548	0.20769
S*	1.39	0.85	0.02	14924	0.03142
Cl*	0.40	0.22	0.02	4082	0.00966
K*	1.61	0.81	0.03	13007	0.04179
Ca	2.99	1.46	0.04	22461	0.08211
Fe*	10.62	3.71	0.07	26542	0.24937
Cu*	0.95	0.29	0.08	1146	0.02119
Total	100.00	100.00			

Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio Line
O	39.70	66.57	0.02	802553	3.7669488 K
Na*	0.17	0.20	0.01	4305	0.0081465 K
Mg*	0.41	0.45	0.01	14184	0.0217147 K
Al	2.24	2.23	0.01	94807	0.1497624 K
Si	5.47	5.22	0.02	248978	0.4399098 K
S*	0.29	0.25	0.01	12875	0.0271057 K
Cl*	0.03	0.02	0.01	1261	0.0029861 K
K	0.49	0.34	0.01	16648	0.0534948 K
Ca	0.69	0.46	0.01	21999	0.0804255 K
Fe*	50.51	24.26	0.06	542069	5.0931528 K
Total	100.00	100.00			

Note: mass% (S/T): K (0.49/1.61), Na*(0.17/nd), S*(0.29/1.39), Cl*(0.03/0.4), Fe*(50.51/10.62)

Graf č. 3B EDS dáta získané z náteru trámu stropného podhľadu empory Hradu Ľupča pomocou JXA-8530F Field Emission Electron Probe Microanalyzer



Graf č. 4 Čiarová EDX analýza radiálneho rezu náteru trámu stropného podhľadu empery Hradu Ľupča. Prvková analýza v sledovanej línii (C, O, Al, Ca, Fe, Si, Cl). X-act- 10 mm² SDD Detector by Oxford Instruments Inc., SEM Tescan Vega 3.

Pomocou EDS analyzátoru sme detegovali na preparáte z hradu Ľupča prítomnosť prvkov (graf č. 3): Fe, Si, Al, Ca, K, S, Ti, Cl. Čiarová analýza rezu náteru trámu empery (graf č. 4) ukázala maximálne hodnoty (Ca, Fe, Si) detegované v hĺbke 50 μm pod povrchom. Preparáty bolo potrebné pouhličiť viacnásobne. Z výsledkov analýz (graf č.3A) bol vyňatý *carboneum*, zistené hodnoty zastúpenia prvkov [Wt%] sú semikvantitatívne.

Detegovanie výskytu *titanium* v nátere stropných trámov (VII. trám, obr. 8F) empery hradu Ľupča (graf č. 3A) prekvapilo. Predpokladáme preto, že daný náter je renovačný, novšieho dáta. SEM analýzy potvrdzujú, že drevo je novodobé, a nevykazuje znaky historických štruktúr. V intenciách zistení sa preukázali niekoľkonásobne vyššie hodnoty železa (14,8%) v porovnaní s prvkovým rozborom krvi hovädzieho dobytky (21,5-32,7 μmol.l⁻¹).

EDS dáta získané z náteru trámu stropného podhľadu empory Hradu Ľupča pomocou JXA-8530F Field Emission Electron Probe Microanalyzer naše predpoklady potvrdili. Z grafu 3B jednoznačne vyplýva zastúpenie Fe*(50.51/10.62) takmer 100-násobne vyššie ako v referenčnej vzorke historického konzervačného náteru (graf č. 2B).

6. Záver

Materiálový výskum xylémových štruktúr pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie je významnou diagnostickou metódou zdravotného stavu jednotlivých prvkov drevených historických konštrukcií, mnohokrát je jedinou metódou pre determináciu druhu degradovaného dreva. Ako modelové štúdie sme v príspevku uviedli časť výsledkov mikroskopických analýz zameraných na overenie historického ochranného náteru dvoch významných kultúrnych pamiatok: Hrad Ľupča – trámová stropná konštrukcia empory hradnej kaplnky a trámový stropný podhľad Thurzovho domu v Banskej Bystrici.

Na referenčné vzorky historických receptúr náterov sme použili krv z býka a krv z voľa. V tejto práci poukazujeme charakteristický priebeh spektrofotometrických dát náteru referenčných vzoriek na rôznych substrátoch. Jednoznačne sa ukazuje rozdiel krvi (voľa a býka), pretože hormonálny profil týchto zvierat je úplne rozdielny. Spektrofotometrické merania môžu slúžiť v budúcnosti na dôkaz, aký historický konzervačný náter bol v minulosti použitý. Materiálový výskum bol uskutočnený na SEM Tescan Vega na TU vo Zvolene, EDS/EDX analýzy na SEM Tescan Vega3 na Katedre materiálového inžinierstva Fakulty priemyselných technológií v Púchove, na pracovisku CEDITEK (Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov) a EDS analýzy pomocou Field Emission Electron Probe Microanalyzer v Ústave vied o Zemi, SAV Banská Bystrica.

Na základe výsledkov výskumu v Thurzovom dome sme diagnostikovali, že trámový strop na I. poschodí (aj na prízemí) je unisono pôvodom z historického dreva jedle bielej *Abies alba* Mill., čomu zodpovedá aj rozsah biotického poškodenia – výskyt hnedej hniloby a drevokazného hmyzu čeľade *Anobiidae* Spp. Hlavným cieľom bolo overenie historického konzervačného náteru s obsahom krvi z voľa. Podľa výňatku z *Prieskumnej správy stavu historického objektu* [24] Thurzov dom v 50. rokoch minulého storočia, mala byť použitá na renováciu stropných konštrukcií dobytčia krv. Podľa doložených informácií bol v 80. rokoch minulého storočia pôvodný náter prekrytý novším náterom farby „palisander“ (s predpokladanou syntetickou, resp. olejovou bázou).

SEM analýzou morfológie štruktúr penetrácie neznámych látok na preparátoch povrchov a radiálnych rezov sond z jednotlivých tráv sme zistili, že sa pravdepodobne nejedná o historický náter volskou krvou. Pokiaľ sa dobytčia krv nachádzala v pôvodnom nátere, prekryla ju hrubá krusta (1 mm) renovačného náteru z 80. rokov. Olejová báza renovačného náteru spôsobila,

že mikrovzorka bola elektricky nestabilná a merania EDS/EDX, ani FEEDPM nebolo možné uskutočniť.

Na základe výsledkov výskumu z jednotlivých odberných miest na hrade Ľupča sme diagnostikovali drevo smreka (*Picea abies* (L.) Karst.). Rozsah biotického poškodenia je spôsobený drevokaznou hubou, na každom odbernom mieste sa nachádzali hýfy a drevo bolo degradované. Stropná konštrukcia na hrade Ľupča bola zrekonštruovaná novodobým mladým drevom.

Substitúcia stropných trávov emporu drevom smreka sa javí ako pomerne nešťastné riešenie, nakoľko predchádzajúci výskum [25] potvrdil v časti sakristie Hradnej Kaplnky unisono druhové zloženie jedle bielej *Abies alba* Mill. Zastúpenie jedle v stropných podhladoch bolo v danom historickom období prevládajúce aj vzhľadom na jej prirodzené rozšírenie v pôvodných lesoch.

Náter stropných trávov emporu hradu Ľupča sme porovnali s referenčnými vzorkami pomocou morfológických znakov, ktoré sa nezhodovali. Náš predpoklad podporili výsledky EDS/EDX analýz, a to: a) detegovanie prvku *titanium* v nátere, b) 100-násobne vyššie zastúpenie *ferrum* Fe*(50.51/10.62, graf č. 3B) ako v referenčnej vzorke historického konzervačného náteru (graf č.2B).

Predpokladáme preto, že náter je súčasný so snahou priblížiť sa pigmentami (napr. červeným oxidom železitým) k historickému náteru s obsahom krvi z dobytky.

Výsledky nášho výskumu poukazujú na prepojenie metód elektrónovej mikroskopie a ich využitie na prieskum drevených prvkov v historických konštrukciách. Vhodnou kombináciou módov zobrazenia a analytických metód skenovacieho elektrónového mikroskopu, ako aj spolupracou viacerých inštitúcií a pracovísk možno dospieť k relevantným, a o to k prekvapivejším výsledkom.

PodĎakovanie

Táto vedecká práca bola podporovaná Grantovou agentúrou Slovenskej republiky formou projektu VEGA 1/0264/22, za čo autorka vyjadruje poďakovanie.

Poďakovanie patrí Mgr. Vladimírovi Homolovi, kastelánovi Hradu Ľupča, umeleckému reštaurátorovi Mgr. art. Miroslavovi Slúkovi zo SNG vo Zvolene, PhDr. Filipovi Glockovi za cenné materiály a informácie týkajúce sa rekonštrukcie Thurzovho domu. Autorka vyjadruje poďakovanie Ing. Andrejovi Dubecovi, PhD. z Fakulty priemyselných technológií v Púchove z pracoviska CEDITEK, Mgr. Janke Csereiovej zo Štátneho veterinárneho a potravinového ústavu v Dolnom Kubíne, a predovšetkým Mgr. Tomášovi Mikušovi, PhD. z Ústavu vied o Zemi, SAV Banská Bystrica.

Autorka ďalej vyjadruje poďakovanie Ing. Nikole Benedikovej za precíznu asistenciu pri výskumných prácach.

7. Literatúra

1. Vinař, J. a kol. 2010. Historické krovy: typologie, průzkum, opravy. Praha, Grada Publishing. 448 s. ISBN 978-80-247-3038-7.
2. Reinprecht, L. 2013. Wood protection. Zvolen, Technical University in Zvolen. 134 s. ISBN 978-80-228-2501-6.
3. Reinprecht, L. 2016. Diagnosis, sterilization and restoration of damaged timber structures. 1. vyd. Zvolen, Technical University in Zvolen, 2016. 69s. ISBN 978-80-228-2921-2.
4. Mamoňová, M., Daňková, J., Reinprecht, L., Krejčí, Š. 2013. Hniloby drevených prvkov v historickom krove v kláštore premonstrátú v Želivě - mikroskopická analýza. In: Drevoznehodnocujúce huby 2013: zborník recenzovaných vedeckých prác, referátov a abstraktov. s. 6-17.
5. Reinprecht, L. 2012. Ochrana dreva. 2. vyd. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, 453 s. ISBN 978-80-228-2351-7.
6. Guilley, E., Charpentier, J. P., Ayadi, N., Snackers, G., Nepveu, G., Charrier, B. 2004. Decay resistance against *Coriolus versicolor* in Sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.): analysis of the between-tree variability and correlations with extractives, tree growth and other basic wood properties. In: Wood Science and Technology, 38, 2004, pp. 539-554.
7. Broda, M.; Hill, C.A.S. 2021. Conservation of Waterlogged Wood—Past, Present and Future Perspectives. In: Forests 12, no. 9: 1193. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.3390/f12091193>>
8. Tamburini, D., Cartwright, C.R., Cofta, G., Zborowska, M., Mamoňová, M. 2018. Distinguishing the Signs of Fungal and Burial-Induced Degradation in Waterlogged Wood from Biskupin (Poland) by Scanning Electron Microscopy. Microscopy and Microanalysis 24(2): 163-182.
9. Tamburini, D., Łucejko J., Zborowska M., Modugno F., Cantisani E., Mamoňová M., Colombini M., P. 2017. The short-term degradation of cellulosic pulp in lake water and peat soil: A multi-analytical study from the micro to the molecular level. International Biodeterioration & Biodegradation 116: 243-259.
10. Beall, F.C., Eickner, H.W. 1970. Thermal degradation of wood components: A review of the literature. In: USDA Forest Service Research, Paper FPL130.
11. Shafizadeh, F. 1984. The Chemistry of Pyrolysis and Combustion. In: The Chemistry of Solid Wood. American Chemical Society. Ed. Roger Rowell, Vol. 207, Chapter 13, pp 489-529. Dostupné na internete: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ba-1984-0207.ch013>>
12. White, R., Dietenberger, M. 2001. Wood products: thermal degradation and fire. In Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd, pp. 9712-9716.
13. Čermák, P. 2022. Wood Modification: Enhancing the Functionality of Wood Products. [Habilitation Thesis]. Brno, Mendel University in Brno. 186 p.
14. Losos, L. 2013. Historický nábytek: konstrukce, údržba, rekonstruování, Praha, Grada Publishing a.s., 272 s. ISBN 978-80-247354-6-7.
15. Falu red. Colorhexa. [cit. 14.3.2023]. Dostupné na internete: <<https://www.colorhexa.com/801818>>
16. Ingo, G. 2011. Dřevěné fasádymateriály, návrhy, realizace. Praha, Grada Publishing, a.s. 136 s. ISBN 978-80-247-3819-2.

17. Kiruna Kyrka. [cit. 14.3.2023]. Dostupné na internete: https://sv.wikipedia.org/wiki/Kiruna_kyrka
18. Schiebl, U. 1981. „Ochsenblut“ — ein Farbbindemittel und ein Farbname. In: Denkmalpflege Baden-Württemberg 10(3): 122-126. Dostupné na internete: <https://doi.org/10.11588/nbdpfbw.1981.3>
19. Baar, J., Horváth, P.G., Wu, Q., Dostál, T. 2021. Protective Properties of Traditional Wood Paint Based on Cattle Blood. International Journal of Architectural Heritage 16(7):1-11.
20. Schilling, J. 2010. Effects of calcium-based materials and iron impurities on wood degradation by the brown rot fungus *Serpula lacrymans*. Holzforschung. Holzforschung 64 (1): 93-99. Dostupné na internete: <https://doi.org/10.1515/hf.2010.009>
21. Miklin-Kniefacz, S., Pitthard, V., Parson, W., Berger, C., Stanek, S., Griesser, M., Kučková, Š.H. 2016. Searching for blood in Chinese lacquerware: zhū xiě huī. Stud Conserv. 61(3):45-51. Dostupné na internete: <https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1227039>
22. Mojžišová, J. a i. 2011. Praktická príručka veterinárneho lekára. Bratislava: Komora veterinárnych lekárov, 2011, 289s. ISBN 978-80-967681-5-8
23. Luna, D., López-Alonso, M., Cedeño, Y., Rigueira, L., Pereira, V., Miranda, M. 2019. Determination of Essential and Toxic Elements in Cattle Blood: Serum vs Plasma. Animals 2019, 9, 465. Dostupné na internete: <https://doi.org/10.3390/ani9070465>
24. Výňatok z prieskumnej správy stavu historického objektu Thurzov dom v 50.- rokoch minulého storočia [Osobná komunikácia zo dňa 16. 4. 2019, Stredoslovenské múzeum]
25. Mamoňová, M. 2018a. Elektronová mikroskopia a štúdium drevných štruktúr. I. vyd. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene. 94 s. ISBN 978-80-228-3150-5.
26. Mamoňová, M. 2018b. 3D wood analysis using electron microscope. In: Abstracts and presentations of the 2nd International Conference 3D measurement and imaging, Bratislava, SEA - Agentúra pre vzdelanie a vedu, 21.-22. september 2017, p. 239-321. ISBN 978-80-967907-1-5.
27. Kocoň, J. 1986. Appearance and structure of wart layer in silver fir (*Abies alba* M.) tracheids showed by means of scanning electron microscope. In: Folia Forestalia Polonica, Series B: Wood Science, Vol. 17, s. 5-8. ISSN 0071-6685.
28. IAWA Committee 2004. IAWA List of microscopic features for softwood identification. Richter H. G., Grosser, D., Heinz, I. & Gasson P.E. (eds.). Leiden, the Netherlands. IAWA journal, Vol. 25 (1): 1–70. ISSN: 0928-1541.
29. Homola, V., Tomeček, O. a i. 2017. Hrad Ľupča: Klenot Pohronia vo svetle vekov. Vyd. Podbrezová : Železiarne Podbrezová. 368s. ISBN 978-80-972801-5-4.
30. Dorica, J., a kol. 2007: Návrh na reštaurovanie stredovekej kaplnky a s ňou súvisiacich priestorov v hrade Ľupča. Banská Bystrica, 2007. 188. s.

Fungicídna účinnosť náterov na drevo na báze prírodných materiálov

Fungicidal efficacy of wood coatings based on natural materials

Viktória Satinová, Zuzana Vidholdová

Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T.G. Masaryka 24, SK-960 01
Zvolen, xsatinova@tuzvo.sk, zuzana.vidholdova@tuzvo.sk

Abstrakt: Práca sa zaoberá experimentálnym overením fungicídnej účinnosti vybraných náterov obsahujúcich prírodné látky ako sú anorganické pigmenty (na báze železa a medi), vápno, olej alebo volská krv voči mikroskopickým hubám (plesniam). V experimente boli použité zmesi exteriérových a interiérových plesní. Zmes exteriérových plesní tvorili druhy: *Aureobasidium pullulans*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium cladosporioides*, *Phoma violacea* a *Ulocladium atrum*. Zmes interiérových plesní tvorili druhy: *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus niger*, *Stachybotrys chartarum*, *Penicillium purpogenum* a *Rhodotorula mucilaginosa*. Stupeň porastenia ošetrovaných povrchov bol hodnotený v 7., 14. a 21. deň testu v súlade s normou STN EN 15457. Minerálny náter (s obsahom prírodného pigmentu, a síranu železitého) a minerálny náter s ľanovým olejom nezabránil rastu plesní na nimi ošetrovaných povrchoch. Nátery s volskou krvou len mierne inhibovali rast exteriérových plesní, a to len v prvých dňoch testu. Výraznejšie bol rast plesní inhibovaný pri náteroch 10 % vápna, Bordeauxkej zmesi (s obsahom vápna a pentahydrátu síranu meďnatého) a s ľanovým olejom. Najvyššiu účinnosť v teste preukázal len náter z dechtu. V prvých dňoch testu bola odolnosť testovaných náterov voči zmesi exteriérových plesní vyššia ako voči zmesi interiérových plesní.

Kľúčové slová: smrek, plesne, prírodné nátery

Abstract: The work (the paper, the contribution) deals with the experimental verification of the fungicidal efficacy of selected natural coatings containing inorganic pigments (based on iron and copper) calcium, oils, and blood on microscopic fungi (moulds). Mixtures of outdoor and indoor moulds were used in the experiment. The mixture of outdoor moulds consisted of the following moulds: *Aureobasidium pullulans*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium cladosporioides*, *Phoma violacea*, and *Ulocladium atrum*. The indoor mould mixture consisted of the following moulds: *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus niger*, *Stachybotrys chartarum*, *Penicillium purpogenum*, and *Rhodotorula mucilaginosa*. The degree of overgrowth of the treated surfaces was evaluated on the 7th, 14th, and 21st days of the test following the standard STN 15457. Mineral coating (containing natural pigment and

iron sulfate) and mineral coating with linseed oil did not prevent mold growth on the surfaces treated with them. Coatings with ox blood only slightly inhibited the growth of exterior molds, and only in the first days of the test. Fungal growth was more significantly inhibited with 10% lime, Bordeaux mixture (containing lime and copper sulfate pentahydrate) and linseed oil. Only the tar coating showed the highest efficiency in the test. In the first days of the test, the resistance of the tested coatings to the exterior mold mixture was higher than to the interior mold mixture.

Keywords: spruce, moulds, natural coating

1. Úvod

Mikroskopické huby (plesne) sa na povrchu materiálov rozrastajú hýfami a tak vytvárajú povlaky. Takéto zhoršujú vizuálny vzhľad deva, no napriek tomu neznižujú jeho pevnosť alebo tuhosť. Vďaka plesňovému povlaku je z dreva obmedzené odparovanie vody. Drevo so zvýšenou vlhkosťou je ľahšie napadnuteľné inými biologickými škodcami (Phillips-Laing a kol. 2003). Plesne negatívne ovplyvňujú aj prostredie interiéru, čo vedie ku zdravotným problémom ľudí.

K organickým fungicídnom patria aj viaceré prírodné látky získavané z rôznych rastlín, živočíchov a minerálnych látok. Človek vykonával nepriamu chemickú ochranu dreva voči biologickým činiteľom už takmer pred 10 tisíc rokmi (Reinprecht 2012). Hlavnou úlohou ochranných náterov na drevo je potlačenie procesov, ktoré spôsobujú jeho degradáciu a tak znižujú životnosť dreva a predmetov z neho vyrobených (Zajac 2002). Prírodné nátery a oleje ako také boli od nepamäti používané človekom na ochranu svojich príbytkov. Ide o jediné nátery, ktoré dôkladne preskúšal čas.

Využívanie náterov z vápna začalo najmenej pred 10 000 rokmi, s diskutovanými dôkazmi o skoršom použití. Dokazuje to výskum, ktorý sa zameriaval na historické a archeologické využitie vápna (Carran 2012). Vápno má silný zásaditý charakter, ktorý má dezinfekčné účinky, a tak na drevených povrchoch vytvára povrchovú bariéru, ktorá znemožňuje rast plesní a prípadnú deštruktívnu činnosť húb. Dezinfekčný účinok vápna však trvá len do jeho premeny na neutrálny uhličitan vápenatý. Potom stráca účinnosť a je nutná jeho obnova (Ovesný 2010). Vápno sa kombinuje aj s inými látkami. Jednou zo známych zmesí je vápno kombinované s prídavkom pentahydrátu síranu meďnatého (modrej skalice). Táto zmes je známa ako Bordeauxká v mnohých krajinách (Barker a Gimingham 1911, McCallan 2012). Vápno sa taktiež často používalo v zmesi s volskou krvou. To je veľmi stará technika povrchovej úpravy dreva proti škodcom (Losos 2013). Tento náter vznikol v období, kedy vosk bol veľmi cennou surovinou, a tak sa ho ľudia snažili nahradiť inou impregnačnou dostupnejšou látkou (Houška a Pátek 2012). Skúmaním fungicídnych vlastností krvi sa zaoberali v práci Mazela a Bartkowiak (2007). Cieľom ich výskumu bolo určiť dynamiku rastu mycélia celulózovornej huby *Coniophora puteana* na takto ošetrovanom dreve. Rastlinné oleje sa začali využívať zhruba pred 3 až 5 tisíc rokmi. Odolnosťou olejov surového dreva voči hubám sa vo

výskume zaoberali autori Ozgenc a kol (2013) a Rosu a kol. (2020). Rastlinné oleje sa v súčasnosti aplikujú ako vodu odpudzujúce komponenty, a tým znižujú hygroskopicitu dreva (True a kol. 2004), alebo ich používajú pri obnove historických drevených dverí, okien a iných fasádnych prvkov (Mosler 2006). História prípravy a aplikácie náteru Falúnskej červene siaha ďaleko do minulosti. Je to tradičná švédská farba s jedinečnou sýto červenou farbou. Zabezpečuje odolnosť voči vyššej relatívnej vlhkosti a chráni drevené konštrukcie voči hubám a plesniam (Crang 1999). Z ekologicky prijateľných fungicídov sa dnes používa hlavne borovicový decht. Získava sa pyrolýzou z borovicového dreva, ktoré má vysoký podiel živice. Vďaka tomu takto ošetrené drevo nepodlieha hnilobe, taktiež je odolnejšie voči poveternostným vplyvom, najmä vode.

Cieľom výskumu bolo preverenie fungicídnej účinnosti tradičných náterových látok obsahujúcich prírodné látky ako sú anorganické pigmenty (na báze železa a medi), vápno, olej alebo volská krv voči interiérovým a exteriérovým mikroskopickým hubám (plesniam).

2. Metodika experimentu

Pre experiment boli použité smrekové dosky s rozmermi 180×78×5mm a desať náterových látok obsahujúcich prírodné látky ako sú anorganické pigmenty (na báze železa a medi), vápno, olej alebo volská krv (tab. 1). Povrch dosiek bol najskôr upravený frézovaním. Náterová látka bol aplikovaná v dvoch vrstvách a len z jednej strany dosky. Po vyschnutí druhej vrstvy sa z dosiek vymanipulovali kruhové vzorky o priemere 55 mm.

Tab. 1: Prehľad náterov na drevo.

Náter/suspenzia	Pripravené množstvo	Navážka ingrediencií
Minerálny náter *	380 ml	250 ml vody, 12,57 g múky, 10,07 g FeSO ₄ , 40,44 g pigmentu **
Minerálny náter * s olejom	385 ml	250 ml vody, 12,51 g múky, 10,27 g FeSO ₄ , 20,11 g pigmentu **, 8 ml ľanového oleja, 1 ČL mydla
Volská krv	1000 ml	750 ml krv, 190 ml vody, 5,08 g CaO, 10 g pigmentu **, 4,97 g popola, 3,27 g NaCl, 1ČL ľanového oleja, 10,02 g CH ₄ N ₂ O
Volská krv so soľou a vápnom	630 ml	500 ml krv, 125 ml vody, 3,02 g NaCl, 12,53 g CaO
Volská krv s vápnom	628 ml	500 ml krv, 125 ml vody, 12,48 g CaO
10 % vápno	500 ml	500 ml vody, 50,06 g CaO
Bordeuxká zmes	500 ml	500 ml vody, 25,14 g CaO, 0,13 g CuSO ₄

Vápno so sódou	500 ml	500 ml vody, 25.17 g CaO, 26.03 g NaHCO ₃
Ľanový olej	300 ml	100% ľanový olej ***
Borovicový decht	1000 ml	100% borovicový decht ****

Poznámky: * Minerálny náter bol inšpirovaný tradičným švédskym náterom Falúnskej červene, ** Pigment pochádzal z areálu travertínov pri obci Dolná Mičiná. *** Ľanový olej bol dodaný firmou Saloos., **** Borovicový decht bol dodaný firmou Colour Company

Test účinnosti voči plesniam sa vykonával podľa STN EN 15457. Pre experiment boli použité zmesi exteriérových a interiérových plesní. Zmes exteriérových plesní bola tvorená druhmi: *Aureobasidium pullulans*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium cladosporioides*, *Phoma violacea* a *Ulocladiu matrum*. Zmes interiérových plesní tvorili druhy: *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus niger*, *Stachybotrys chartarum*, *Penicillium purpurogenum* a *Rhodotorula mucilaginosa*. V každej kombinácii sa testovali 3 ošetrované vzorky. Vzorky s suchými nátermi ako aj kontrolné vzorky sa povrchovo sterilizovali UV žiarením po dobu 60 minút. Následne sa v sterilných podmienkach vložili do Petriho misiek o priemere 120 mm na vopred vytuhnutú Czapek-Doxovú agarovú živnú pôdu (t.j. do jednej misky sa vložila jedna vzorka). Na povrch vzoriek sa štetcom naniesla suspenzia interiérových alebo exteriérových plesní vo vode. Test trval v laboratórnych podmienkach celkom 21 dní, pričom stupeň porastenia povrchu plesňami sa hodnotil na 7., 14. a 21. deň v súlade s normou STN EN 15457 (tab. 2).

Tab. 2: Klasifikácia stupňa porastenia povrchov plesňami (podľa STN EN 15457).

Stupeň	Charakteristika porastenia povrchu vzorky plesňami
0	žiadne mycélium na povrchu vzorky
1	povrch vzorky porastený plesňami do 10 %
2	povrch vzorky porastený plesňami od 10 % po 30 %
3	povrch vzorky porastený plesňami od 30 % po 50 %
4	povrch vzorky porastený plesňami od 50% po 100 %

3. Výsledky a diskusia

Priemerný stupeň porastenia povrchov náterov interiérovými a exteriérovými plesňami je uvedený v tab. 3 a v obr. 1.

Z jednotlivých testovaných náterov najlepšiu odolnosť voči exteriérovým aj interiérovým plesniam preukázal borovicový decht. Tento náter mal počas celej doby testovania 100 % účinnosť voči rastu exteriérových plesní (t.j. podľa klasifikácie mal stupeň 0). Zmes interiérových plesní rástla len v rozsahu do 10 % na nim ošetrovanom dreve (t.j. stupeň 1).

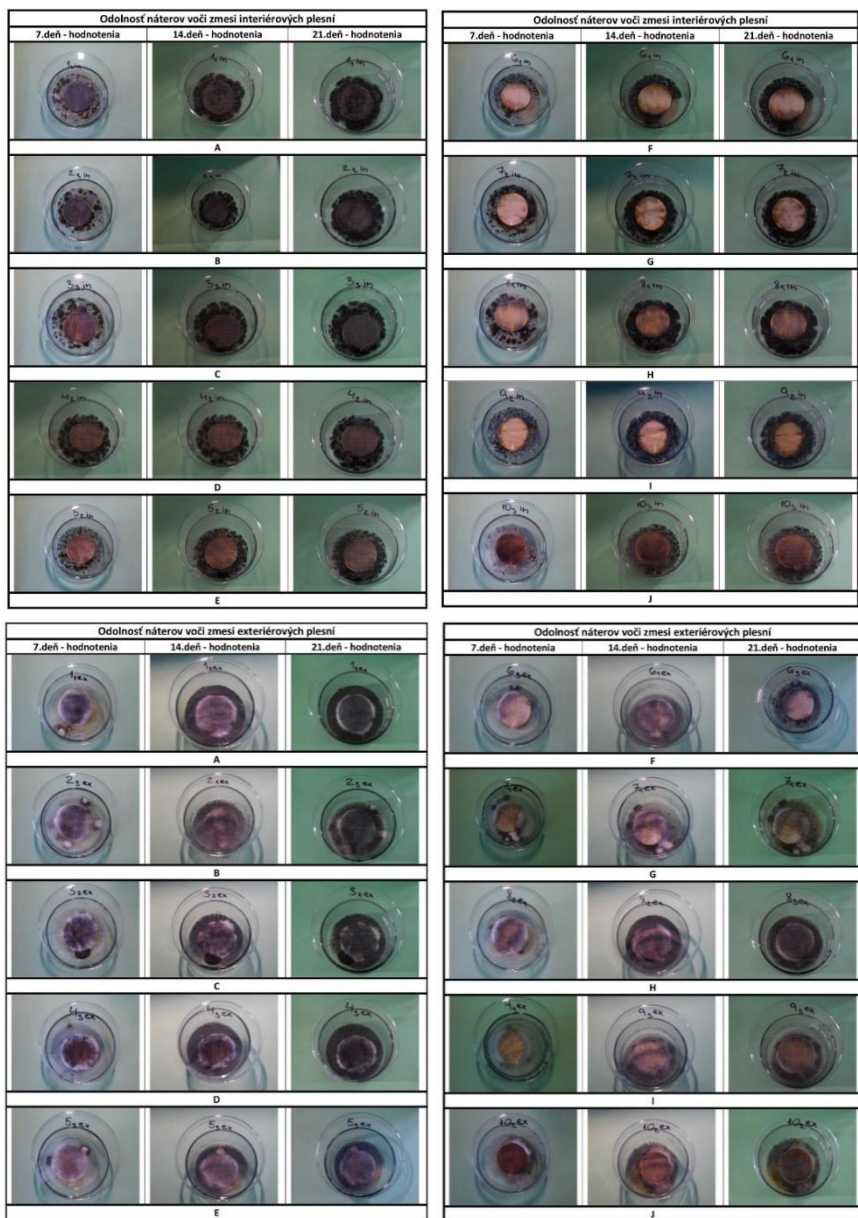
Tab. 3: Priemerný stupeň porastenia povrchov náterov plesňami.

Náter	Zmes interiérových plesní			Zmes exteriérových plesní		
	7.deň	14.deň	21.deň	7.deň	14.deň	21.deň
Minerálny náter *	4	4	4	4	4	4
Minerálny náter * s olejom	4	4	4	4	4	4
Volská krv	4	4	4	4	4	4
Volská krv so soľou a vápnom	4	4	4	3	4	4
Volská krv s vápnom	4	4	4	3	4	4
10 % vápno	2	2,5	3	2	3,5	4
Bordeuxká zmes	3	3	3,5	2	3	3
Vápno so sódou	3	4	4	2,5	3,5	4
Ľanový olej	2,5	2,5	2,5	1	2,5	3
Borovicový decht	0	1	1	0	0	0
Bez náteru	3	3	4	2	3	3

Mierne nižiu odolnosť voči plesniam mali nátery, ktorých hlavnou zložkou bolo vápno, a to nátery: 10 %-ným roztokom vápna, bordeuxká zmes a vápno so sódou. Náter s 10 % vápnom bol v 7. deň hodnotenia klasifikovaný stupňom 2 (t.j. povrch bol porastený plesňami od 10 % po 30 %). Taktiež dobrú fungicídnu účinnosť dosahoval olejový náter - ľanový olej, ktorý bol klasifikovaný stupňom 1 v prípade exteriérových plesní, ale s časom sa plesneň na povrchu rozrastala postupne ďalej - na konci testu dosiahla stupeň 3. Voči zmesi interiérových plesní dosiahol mierne nižšiu účinnosť. Stupeň 3-4 v závere testu dosiahli nátery vápna s modrou skalicou (bordeuxká zmes) a so sódou.

Nízkou fungicídnu účinnosť voči rastu exteriérových plesní dosahovali nátery na základe volskej krvi, ktoré už po prvom hodnotení na 7. deň boli klasifikované stupňom 3 a už v polovici testovania (14.deň) dosahovali najnižší stupeň odolnosti a to stupeň 4, čo znamená že ich povrchy boli výrazne porastené plesňami.

Žiadnu fungicídnu účinnosť voči plesniam preukázali aj nátery inšpirované falúnskou farbou, a to minerálny náter a minerálny náter s olejom, ktoré už v priebehu testu boli intenzívne porastené plesňami (stupeň 4). Musíme konštatovať, že napriek tomu že receptúra na prípravu Falúnskej červenej bola dodržaná, výsledný náter voči plesniam nebol účinný. Je to dané tým, že odobraná pôda bola z Mičinského travertínu obsahuje síce výrazný podiel medi, ale jej percentuálna hladina je odlišná.



Obr. 1: Porastenie povrchov náterov zmesi interiérových a exteriérových plesní
 A – minerálny náter, B – minerálny náter s olejom, C – volská krv, D – volská krv so soľou a

vápnom, E – volská krv s vápnom, F – 10% roztok vápna, G – Bordeuxká zmes, H – vápno so sódou, I – ľanový olej, J – borovicový decht

Výsledky experimentu ukazujú na variabilitu preukazaných fungicídnych vlastností náterov, a to ako v pohľade času tak aj typu plesní. Borovicový decht ako jediný preukázal požadovanú účinnosť voči daným plesniam, kde túto účinnosť potvrdzujú aj iné práce ako je napríklad Mazela (2007) alebo DeOng (1993). Taktiež pozitívnu účinnosť zistili v práci Kaye (1997). Volská krv, ktorá sa v minulosti pomerne bežne využívala na ochranu dreva v interiéroch, bola neúčinná voči plesniam. Tieto výsledky tiež potvrdzujú aj výsledky experimentu, kde sa potvrdilo, že prítomnosť živočíšneho proteínu – krvi pri ošetrovaní dreva nemá fungicídny účinok a tiež neurýchľuje prerastanie mycélia huby do ošetrovaného dreva (Mazela a kol. 2007, Baar a kol. 2020). Bordeuxká zmes dosiahla miernu odolnosť hlavne voči exteriérovým plesniam. Minerálne nátery ako repliky náteru Falunskej červene, ktoré boli v experimente použitá síce v experimente nepreukázala odolnosť voči zmesi plesní, ale originálne nátery Falun red, ktoré patria medzi tradičné švédske nátery zrubov potvrdzujú ich vysokú odolnosť nie len voči plesniam ale aj drevokazným hubám (Areskoug a Thor 2005, Graystone 2002). Náter z ľanového oleja preukázal miernu účinnosť voči zmesi interiérových aj exteriérových plesní a je to rovnako v súlade so štúdiou Var a kol. (2021). Oleje všeobecne zlepšujú hydrofóbnosť dreva, čo sa mohlo prejaviť na pomalšom raste plesní hlavne na začiatku testovania vplyvom obmedzeného prístupu vody.

4. Záver

Borovicový decht, ktorý sa v súčasnosti bežne používa ako ochranný náter na drevený šindel, drevostavby, pergoly, ploty alebo lodí preukazuje svoju vysokú odolnosť voči vode, UV žiareniu a drevokazným hmyzom a húb. Z výsledkov toho experimentu vyplýva, že impregnácia pomocou borovicového dechtu je vysokoúčinná aj voči zmesi exteriérových plesní. Jeho odolnosť voči zmesi interiérových plesní bola spomedzi použitých náterov tiež najlepšia. Miernu až veľmi slabú účinnosť preukázali roztoky vápna, Bordeuxká zmes a ľanový olej. Tieto nátery preukázali skôr svoju účinnosť voči zmesi exteriérovým plesniam ako interiérovým plesniam. Nátery s volskou krvou nepreukázali žiadnu účinnosť voči plesniam, takže nepotvrdili ochranný charakter tradovaný historickými záznamami.

Podakovanie

Práca bola finančne podporená projektom VEGA 1/0665/22.

5. Literatúra

1. ARESKOU, V., THOR, G., 2005. Distribution, status and ecology of the lichen *Cyphelium notarisii* in Sweden. In *Annales Botanici Fennici*, s. 317-326. Finnish Zoological and Botanical Publishing Board.
2. BAAR, J., HORVÁTH, P.G., Q., DOSTÁL, T., 2020. Protective Properties of Traditional Wood Paint Based on Cattle Blood. In: *Research Article*, Volume 11, DOI: 10.1080/15583058.2020.1866709
3. BARKER, B., GIMINGHAM, C. 1911. The Fungicidal Action of Bordeaux Mixtures. *The Journal of Agricultural Science*, 4(1), 76-94. doi:10.1017/S0021859600001489
4. CARRAN, D., HUGHES, J., LESLIE, A., KENNEDY, C., 2012. A short history of the use of lime as a building material beyond Europe and North America. *International Journal of Architectural Heritage*, 6(2), 117-146. DOI: 10.1080/15583058.2010.511694
5. CRANG, M., (1999). Nation, region and homeland: History and tradition in Dalarna, Sweden. *Ecumene*, 6(4), 447-470.
6. DEONG, E.R., 1931. Refined Pine Tar Oil for Orchard and Garden Use, In: *Journal of Economic Entomology*, Volume 24, Issue 3, s. 736–743. DOI: 10.1093/jee/24.3.736
7. FASSATIOVÁ, O., 1979. Plísňe a vláknité houby v technické mikrobiologii: příručka k určování, SNTL, Nakl. technické literatury, 211 s.
8. GRAYSTONE, J. A., 2002. Traditional paints in a modern context. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, s.85(2), 159.
9. KAYE, T.P., 1997. Pine tar; history and uses. In: *Copyright*, Volume 5, ISO: 690
10. Losos, L., 2013. Historický nábytek& Konstrukce, údržba, restaurování. In: *Grada Publishing a.s.* 272 s. ISBN 978-80-2473-546-7
11. MAZELA, B., BARTKOWIAK, M., 2007. Animal protein impact on fungicidal properties of treatment formulation. In: *Wood Res*, Volume 52(1), s.13-22. ISO: 690
12. MAZELA, B., 2007. Fungicidal value of wood tar from pyrolysis of treated wood. In: *Waste Management*, Volume 27, Issue 4, s. 461-465. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.07.011.
13. MCCALLAN, S. E. A., 2012. History of fungicides. *Fungicides, an advanced treatise*, 1, s.1-37.
14. MOSLER, J., 2006. Technológia konzervácie a reštaurovania historických okien. In: *Okná a dvere pri obnove pamiatok*, Spolok Banskej Štiavnice, s. 94-100.
15. Ovesný, P., 2010. Historické způsoby ochrany dřeva náteřem ve stavbnictví. In: *Wood Net*, 150 s. ISBN 978-80-7375-454-9
16. OZGENC, O., OKAN, O. T., YILDIZ, U. C., DENIZ, I., 2013. Wood surface protection against artificial weathering with vegetable seed oils. *BioResources*, 8(4), 6242-6262.
17. PHILLIPS-LAING, E., STAINES H. J., PALFREYMAN J.W., 2003. The isolation of specific bio-control agents for the dray rot fungus *Serpula lacrymans*. *Holzforsch*, 57, s. 574-578
18. REINPRECHT, L., 2012. Ochrana dreva. In: *TU Zvolen*, 453 s. ISBN 978-80-228-2351-7
19. ROSU, L., VARGANICI, C. D., MUSTATA, F., ROSU, D., ROSCA, I., & RUSU, T., 2020. Epoxy coatings based on modified vegetable oils for wood surface protection against fungal degradation. *ACS applied materials & interfaces*, 12, 14443-14458.
20. STN EN 15457 Náterové látky. Laboratórna metóda na skúšanie účinnosti konzervačných látok proti hubám v nanesenom filme.

21. TRUE, A., LÜCKERS, J, MILITZ, H., 2004. Screening of modified linseed oils on their applicability in wood protection. IRG/WP/04-30346, 17 s.
22. VAR, A. A., YALÇIN, M., YALÇIN, Ö. Ü., DEMIR, M., 2021. Effects of hot-cold oil treatment on biological resistance and physical properties of Brutia pine sapwood. Maderas. Ciencia y tecnología, 23.
23. ZAJAC, J., 2002. Zrubové stavby a drevené krovky. Bratislava: STU, 250 s.

Nedeštruktívny prieskum a identifikácia plastov v zbierkach súčasného umenia SNG

Non-destructive analysis and identification of plastics in the contemporary art collection of SNG

Petra Urbanová, Katarína Kučíková, Michal Oravec, Katarína Vizárová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9 81107 Bratislava

Abstrakt: *Plasty v súčasnosti tvoria nezanedbateľnú časť zbierok pamäťových inštitúcií, pričom ich relatívne vysoká rýchlosť degradácie predstavuje závažný problém. Ochrana kultúrneho dedičstva s obsahom plastov so sebou prináša množstvo komplikácií, z ktorých väčšina pramení z nedostatku poznatkov o mechanizmoch degradácie týchto materiálov ako aj z nedostatku skúsenosti s ich konzerváciou. V spolupráci so Slovenskou národnou galériou bol vykonaný materiálový prieskum zbierok moderného a súčasného umenia SNG, s cieľom získať prehľad o zastúpení jednotlivých druhov plastov a vyvinúť metodiku nedeštruktívnej identifikácie plastov pomocou prenosných prístrojov. Na prieskum boli využité neinvazívne techniky ATR-FTIR, reflexnej FTIR a Ramanovej spektroskopie a XRF spektroskopie. Medzi analyzovanými objektami bol najviac zastúpený polypropylén a polymetylmetakrylát, ďalej polystyrén, polyvinylchlorid, nízko-hustotný polyetylén a polyetyléntereftalát. Charakteristickým znakom analyzovaných diel je kombinácia plastov s inými materiálmi ako je napríklad papier, bavlna alebo kovy. Ani jedna z použitých metód nie je sama o sebe vhodná na analýzu všetkých objektov a identifikáciu všetkých materiálov, preto je dôležité využívať multianalytický prístup a postup analýzy prispôbovať potrebám konkrétnych diel.*

Kľúčové slová: *konzervácia plastov, materiálový prieskum, nedeštruktívna analýza, degradácia plastov*

Abstract: *Plastics currently form a significant part of the collections of memory institutions and their relatively high degradation rate represents a serious problem. The protection of cultural heritage containing plastics brings with it several complications, most of which stem from a lack of knowledge about the mechanisms of degradation of these materials as well as a lack of experience with their conservation. In cooperation with the Slovak National Gallery, a material survey of the collections of modern and contemporary art of SNG was carried out, with the aim of obtaining an overview of the representation of individual types of plastics and developing a methodology for non-destructive identification of plastics using*

portable devices. The non-invasive techniques of ATR-FTIR, reflection FTIR and Raman spectroscopy and XRF spectroscopy were used for the in-situ analysis. Among the examined objects, polypropylene and polymethyl methacrylate were the most represented, followed by polystyrene, polyvinyl chloride, low-density polyethylene and polyethylene terephthalate. A characteristic feature of the analysed works is the combination of plastics with other materials such as paper, cotton, or metals. Not one of the methods used is suitable for the analysis of all objects and the identification of all materials, therefore it is important to use a multi-analytical approach and adapt the analysis procedure to the specific needs of the artwork.

Keywords: *plastics conservation, material survey, non-destructive analysis, degradation of plastics*

1. Úvod

Predmety z plastov dnes tvoria podstatnú časť múzejných zbierok, či už ako umelecké diela alebo predmety historického, vedeckého, či kultúrneho významu. Plastickým artefaktom sa však doteraz venovala len minimálna pozornosť. Napriek všeobecnému presvedčeniu, že plasty sú prakticky nezničiteľné, začínajú plastové artefakty v zbierkach pamäťových a fondových inštitúcií degradovať a to alarmujúcou rýchlosťou, čo môže viesť k nevratným stratám kultúrneho dedičstva nevyčísliteľnej hodnoty. Zastúpenie týchto materiálov v zbierkach je veľmi rôznorodé, samotné umelecké predmety sa vyznačujú značnou heterogenitou materiálov, ktoré sa navzájom ovplyvňujú a ich odolnosť voči vplyvom prostredia je rôzna [1,2].

Materiálové prieskumy zamerané na identifikáciu a kvantifikáciu plastov v kultúrnom dedičstve sa začali vykonávať už koncom 20. storočia, jedny z prvých prieskumov boli vykonané v londýnskych inštitúciách, konkrétne Victoria & Albert Museum, British Museum/Britské múzeum a Science Museum Londýn [3–6]. Doposiaľ asi najpodrobnejší a najrozsiahlejší výskum plastov v umení sa uskutočnil v rámci európskeho projektu POPART, ktorý prebiehal v rokoch 2008 – 2012 [7]. Projekt bol zameraný nielen na identifikáciu, ale aj na sledovanie stability a degradácie jednotlivých plastov a hodnotenie konzervačných postupov [8–10]. Článok publikovaný v roku 2022 obsahuje podrobný prehľad publikovaných výsledkov materiálových prieskumov zameraných na plasty v umení, pričom štúdia mala za cieľ vytvoriť metodiku prieskumu zberu, ktorá by mohla uľahčiť medzi-inštitucionálne porovnanie výsledkov prieskumov [11].

Konzervácia plastov nie je ľahká úloha; odborníci čelia mnohým problémom, z ktorých väčšina vyplýva z nedostatku skúseností s týmito materiálmi. Problémom je taktiež predpokladaná životnosť plastových objektov, ktorá sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí niekoľko desiatok rokov, čo je výrazne menej ako u tradičných umeleckých materiálov [12]. Detailné štúdium mechanizmu degradácie plastov je základnou požiadavkou pre vývoj efektívnych konzervačných stratégií na

zachovanie a predĺženie životnosti plastových predmetov. Degradácia predmetov v zbierkach predstavuje prirodzený proces starnutia materiálov, ktorý je ovplyvnený vonkajšími, podmienkami prostredia, napr. teplota, vlhkosť, svetlo, prítomnosť polutantov, ako vnútornými faktormi, čiže vlastnosťami a zložením samotného materiálu [13].

Najväčšiu hrozbu predstavujú takzvané malígne plasty, ktoré degradujú podstatne rýchlejšie ako iné druhy. Malígne plasty pri svojej degradácii produkujú toxické zlúčeniny, ktoré spôsobujú autokatalytickú degradáciu materiálu a zároveň sú nebezpečné aj pre predmety nachádzajúce sa v ich okolí. Medzi tieto materiály radíme nitrát celulózy, acetát celulózy, mäkkčený polyvinylchlorid, polyuretánovú penu a vulkanizovaný kaučuk. Tieto materiály predstavujú nebezpečenstvo najmä pre kovy a organické materiály ako napríklad papier, preto je nevyhnutné vedieť ich správne identifikovať a následne vhodne zvoliť konzervačné opatrenia [14,15].

2. Materiálový prieskum v Slovenskej národnej galérii

Pre potreby prieskumu bolo zo zbierok súčasného a moderného umenia SNG vybraných 23 umeleckých diel datovaných v rozmedzí od roku 1960 do roku 2002. Diela priamo na mieste analyzované s cieľom identifikácie (prípadne bližšej špecifikácie) materiálov jednotlivých komponentov diel pomocou piatich rôznych nedeštruktívnych spektroskopických techník.

Tab. 1: Zoznam analyzovaných umeleckých diel

inventárne číslo	názov diela	autor	datovanie
IM 598	ANTIKNIIHA–ČASOPRIESTOR (U.F.O.)	Koller, Július	1973
P 1252	Svedectvo VII.	Jankovič, Jozef	1966
P 745	Sediaca žena	Čutek, Anton	1960
P 2611	Horizontály v priestore	Belohradský, Štefan	1966
P 2644/4	Tyč na určenie charakteru IV.	Štěpán, Ivan	1970
UP-P 2480	Slovakoturist	Salamon, Zoltán	1984
UP-P 2992	Karafón. Zvukový objekt/ katalóg k výstave Polymúzičný priestor	Štěpán, Ivan	1970
UP-P 3264	William Shakespeare: Večer trojkráľový	Čanecký, Peter	1986
UP-DK 1780	Horizontálna meditácia II.	Bajus, Jozef	1991

UP-DK 1783	Horizontálna meditácia V.	Bajus, Jozef	1991
UP-F 1147	Odev s mobilnými vzormi	Pichler, Karol	1986
UP-F 1148	Odev s mobilným vzorom	Pichler, Karol	1986
UP-F 1149	Odev s pripnutými spomienkami	Pichler, Karol	1986
UP-F 1150	Odev s priviazanými spomienkami	Pichler, Karol	1986
UP-F 1151	Odev s výmennou dekoltážou	Pichler, Karol	1987
UP-T 431/1	Pyramidelit I.	Pichler, Karol	1988
UP-T 431/2	Pyramidelit II.	Pichler, Karol	1988
UP-T 432/1	Triangelit I.	Pichler, Karol	1988
UP-T 432/3	Triangelit III.	Pichler, Karol	1988
UP-T 433	Pánsky šperk	Pichler, Karol	1988
UP-DK 5314	Nástenné svietidlo z kolekcie Dizajn od sporáka	Jokelová, Sylvia	2002
UP-DK 5315	Nočná lampa z kolekcie Dizajn od sporáka	Jokelová, Sylvia	2002
UP-DK 5316	Nočná lampa z kolekcie Dizajn od sporáka	Jokelová, Sylvia	2002

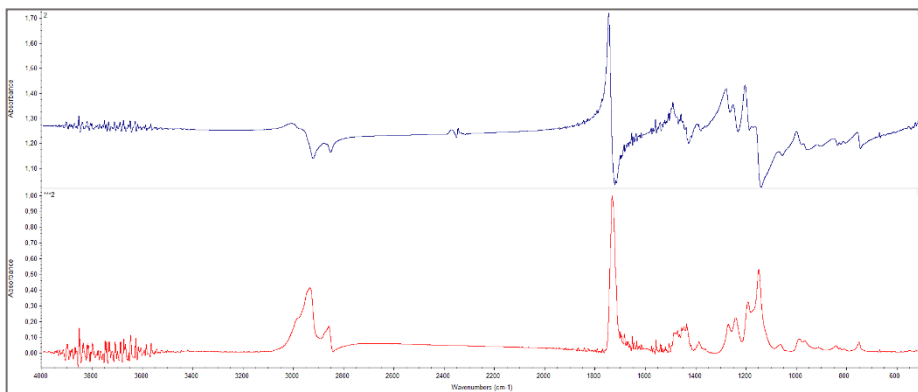
2.1. Metódy

Na analýzu boli využité nedeštruktívne techniky spektroskopických metód, konkrétne FTIR spektroskopie, Ramanovej spektroskopie, XRF spektroskopie a UV-VIS/NIR spektroskopie. Všetky analýzy skúmaných diel prebiehali in situ (v reštaurátorskom ateliéri SNG). Ramanové spektrá boli zaznamenané pomocou vysoko citlivého prenosného Ramanovho spektrometra i-Raman® Pro s vláknovou optikou a vysokým rozlíšením s excitačným laserom s vlnovou dĺžkou 532, 785 a 1064 nm. Boli využité dve rôzne techniky FTIR spektroskopie – ATR FTIR a reflexná FTIR spektroskopia (rFTIR). Pri oboch tehchnikách bol použitý prenosný spektrometer Thermo Scientific™ Nicolet iS5, vybavený dvoma vymeniteľnými nástavcami – ATR-FTIR nástavec a nástavec ConservatIR. ConservatIR je externé reflexné príslušenstvo vytvorené špeciálne pre potreby analýzy predmetov kultúrneho dedičstva v konzervátorskej praxi. Zaznamenáva spektrá v reflexnom

móde s fixným dopadovým uhlom 45° na mieste s priemerom 1,25 mm, zabudovaná kamera zabezpečuje premietanie miesta merania na obrazovku počítača, čo umožňuje jeho presné zaznamenanie. Prvková analýza bola vykonaná pomocou prenosného (ručného) XRF spektrometra určeného na rýchlu a neinvazívnu analýzu objektov dedičstva, ktorý je vybavený detektorom SDD (Silicon Drift Detector), ktorý umožňuje presné zachytenie prvkov od horčíka po urán. Ďalej bol na analýzu použitý optovláknový spektrofotometer UV-VIS-NIR, Ocean optics. Vyhodnotenie meraní UV-Vis a NIR spektroskopie je naplánované v ďalšom pokračovaní projektu.

3. Výsledky

Na vyhodnotenie meraní FTIR a Ramanovej spektroskopie bol použitý softvér OMNIC. Namerané ATR spektrá boli vo všeobecnosti kvalitné a nevyžadovali si pred identifikáciou žiadne úpravy. Na identifikáciu materiálov stačilo porovnanie nameraných spektier s referenčnými knižnicami v programe. Pri nameraných rFTIR spektrách bola v niektorých prípadoch na identifikáciu potrebná úprava spektier Kramers-Kronigovou transformáciou a následne ešte korekcia pomocou manuálnej funkcie baseline correction.



Obr.14: Namerané referenčné FTIR spektrum polymetylmakrylátu pred úpravou a po úprave, dielo Horizontály v priestore

Najčastejšie sa vyskytujúcimi materiálmi boli polypropylén (PP), polymetylmakrylát (PMMA), a polystyrén (PS), ktoré boli identifikované na 7 rôznych objektoch, ďalej polyvinylchlorid (PVC) identifikovaný na 6 objektoch. Nízko-hustotný polyetylén (LDPE) sa nachádzal na 5 rôznych objektoch a na štyroch objektoch boli identifikované polyamidy a polyester, hlavne polyetyléntereftalát (PET). Okrem týchto materiálov boli úspešne identifikovaný aj poly(etylén-vinylacetát) kopolymér, silikón, (konkrétne polydimetylsiloxán), polyesterová živica, epoxidová živica, uretán-alkyd s lanovým olejom a styrén

budatiénová guma. Využité viacerých metód pri analýze sa ukázalo ako nápomocné pri vyhodnocovaní sporných výsledkov alebo pri získavaní detailnejších informácií o analyzovanom objekte. Napríklad pri diele s názvom Tyč na určenie charakteru, nebolo z meraní pomocou Ramanovho lasera 1064 nm jasné, či sa jedná o PVC alebo PP. Nepřítomnosť Cl vo vzorke zistená pomocou XRF však jednoznačne poukazuje na PP. Pri meraní troch objektov, Pyramidelit I. a II. A Pánsky šperk, všetky vyrobené na prvý pohľad z rovnakej tenkej lesklej fólie, sa nám na prvý pokus nepodarilo pomocou ATR-FTIR spektroskopie s Ge kryštálom identifikovať druh fólie. Dôvodom bola vysoká miera interferencie spôsobená lesklým povrchom fólií. Meraní sme následne už úspešne opakovali so ZnSe kryštálom.

Tab. 2: Typy plastov identifikované pri prieskume

materiál	počet objektov
polypropylén	7
polymetylmetakrylát	7
polystyrén	7
polyvinylchlorid	6
nízko-hustotný polyetylén	5
polyamidy	4
polyestery	4
poly(etylén-vinylacetát) kopolymér	3
silikón (polydimetylsiloxán)	1
polyesterová živica	1
epoxidová živica	1
uretán-alkyd s ľanovým olejom	1
styrén butadiénová guma	1

Okrem polymérov sa podarilo identifikovať aj niektoré iné zložky plastov ako plnivá, zmäkčovadlá a pigmenty. V prípade tvrdého PVC bielej farby bol ako plnivo a pigment identifikovaný oxid titaničitý. Zmäkčovadlo pri mäkkom PVC bolo vo viacerých prípadoch všeobecne identifikované ako ftalát, keďže použité analytické metódy nestačili na určenie konkrétneho typu ftalátu. V prípade syntetických farieb nachádzajúcich sa na dielach Sediaca žena a Svedectvo VII. Sme druh farby identifikovali iba v prvom prípade. Pomocou rFTIR sme identifikovali uretán-

alkydovú farbu s ľanovým olejom. V prípade Svedectva VII. Sa nám nepodarilo identifikovať spojivo farebnej vrstvy ale iba prítomný modrý pigment – pruská modrá. Ramanova spektroskopia nám ani v jednom týchto prípadov neposkytla spoľahlivé výsledky.

Ako doplnkové materiály boli identifikované celulóza, bavlna, soľ a viaceré kovy.

Medzi objekty, ktoré nevykazovali žiadne známky degradácie patria Horizontálne meditácie II. a V. vyrobené z PMMA, Nástenné svietidlo obsahujúce PP a diela Karola Pichlera (Triangelit I., II. a III., Pánsky šperk, Pyramidelit I. a II.) vyrobené z lesklej PP fólie naplnené soľou a korálkami z polystyrénu. Dobrý stav PMMA objektov svedčí o vhodnom zaobchádzaní, keďže materiál je náchylný najmä na mechanické poškodenie (škrabance, odery, praskliny). Pukliny typické pre degradáciu PMMA pozorujeme na diele Horizontály v priestore, ktoré je zároveň podstatne skôr vyrobené ako spomínané Horizontálne meditácie. V prípade PS pozorujeme výrazné zmeny najmä na diele Slovakoturist, kde sa prejavuje náchylnosť PS na krehnutie a zmenu farbu – pozorujeme žltnutie a blednutie ako aj vznik prasklín a zlomy v materiáli. Extrudovaný PS je náchylný na mechanické poškodenie a na diele William Shakespeare: Večer trojkráľový je na niekoľkých miestach poškodený a následne spevnený sadrou. Najvýraznejšie prejavy degradácie pozorujeme pri objektoch obsahujúcich PVC, mäkkčený aj nemäkkčený. Na objektoch z mäkkčeného PVC (Nočné lampy, ANTIKNIHA) pozorujeme lepkavý povrch a stratu flexibility, ktoré sú výsledkom migrácie a straty zmäkčovadiel. Na PVC fóliách pozorujeme mierne žltnutie (Odev s výmennou dekoltažou). Nemäkkčené (tvrdé) PVC na diele Karafón zo 70-tych rokov vykazuje krehnutie, pukanie, praskanie a mierne žltnutie (avšak nie lepkavý povrch, ako je bežné u vysoko mäkkčených materiálov), čo výrazne sťažuje manipuláciu s objektom.

4. Záver

Prieskum zbierok moderného a súčasného umenia SNG nám potvrdil predpoklad, že v zbierkach sa nachádza významné množstvo plastov, ktoré sú súčasťou zbierkových predmetov. Výsledkom predbežného prieskumu a analýzy 23 umeleckých diel zo zbierok SNG je identifikácie 13 rôznych typov plastov. Najviac zastúpené boli medzi skúmanými objektami PMMA, PP, PS nachádzajúce sa na siedmich objektoch a PVC nachádzajúci sa na šiestich objektoch. Vzhľadom na kompozitný charakter skúmaných diel boli identifikované rôzne kombinácie materiálov, ktorých vzájomné ovplyvňovanie sa bude predmetom skúmania.

Čo sa týka efektivity jednotlivých použitých metód, najvhodnejšie na identifikáciu polymérov (plastov) sú Ramanova spektroskopia s lasermi 785 a 1064 nm a ATR-FTIR spektroskopia. Raman s laserom s excitáciou pri 532 nm je vhodný skôr na identifikáciu anorganických zložiek – pigmentov, plnív. Reflexná FTIR spektroskopie nie je vhodná na analýzu každého objektu, keďže členitosť povrchu mnohokrát zabraňuje vhodnému kontaktu medzi prístrojom a analyzovaným dielom, navyše si namerané spektrá vyžadujú úpravy a sú náročnejšie na interpretáciu ako aj z

odborného aj z časového hľadiska. Táto metóda je vhodná na analýzu hladkých povrchov, najmä polymérov ako je PMMA a PS. Ani jedna z metód nie je sama o sebe vhodná na analýzu všetkých objektov a identifikáciu všetkých materiálov, preto je dôležité využívať multianalytický prístup a postup analýzy prispôbovať potrebám konkrétnych diel. Využitie viacerých metód pri analýze sa ukázalo ako nápomocné pri vyhodnocovaní sporných výsledkov alebo pri získavaní detailnejších informácií o analyzovanom objekte.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu APVV-20-0410 PolArt.

5. Literatúra

- [1] P. Urbanová, K. Vizárová, S. Klempová, K. Čížová, R. Tiňo, SYNTETICKÉ POLYMÉRNE MATERIÁLY V ZBIERKACH KULTÚRNEHO DEDIČSTVA, 2022. https://educell.sk/wp-content/uploads/2022/03/Resers_SYNTETICKE-POLYMERNE-MATERIALY-V-ZBIERKACH-KULTURNEHO-DEDICSTVA-.pdf.
- [2] F. Waentig, *Plastics in Art: A Study from the Conservation Point of View*, Michael Imhof Verlag, Petersbrg, 2008.
- [3] Y. Shashoua, *Conservation of Plastics 1st Edition*, 2008.
- [4] E. Then, V. Oakley, A survey of plastic objects at The Victoria & Albert Museum, *Conservation Journal*. (1993). <http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-06/a-survey-of-plastic-objects-at-the-victoria-and-albert-museum/> (accessed November 28, 2020).
- [5] B. Keneghan, A survey of synthetic plastic and rubber objects in the collections of the Victoria and Albert museum, *Museum Management and Curatorship*. 19 (2001) 321–331. [https://doi.org/10.1016/S0260-4779\(01\)00054-1](https://doi.org/10.1016/S0260-4779(01)00054-1).
- [6] S. Mossman, *Plastics in the Science Museum, London: A curator 's view .*, in: *Postprints of Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials* Ottawa, Canadian Conservation Institute, Grattan, D. , 1993: pp. 25–35.
- [7] *Preservation Of Plastic ARTefacts in museum collections | Popart*, (n.d.). <http://popart-highlights.mnhn.fr/index.html> (accessed December 1, 2020).
- [8] M. Bacci, C. Cucci, T. van Oosten, Y. Shashoua, J. Rychlý, *Surveying plastic artefacts collections in museums*, in: *POPART - Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections*, 2012. <https://popart-highlights.mnhn.fr/>.
- [9] N. Balcar, A. Lattuati-Derieux, A. Vila, *Analysis of degradation products found during surveys of three French collections*, in: *POPART - Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections*, 2012: pp. 302–308.
- [10] G. Barabant, *Degradation associated with some plastics found during surveys of three French collections*, in: *POPART - Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections*, 2012. <https://popart-highlights.mnhn.fr/>.
- [11] J. Bell, K.M. Thompson, K. Palmer, G. McCarthy, M. Barrett, E. Burrows, P. Nel, *Collaborative Development of Polymer-Based Collection Survey Methodology and*

- Relational Data Model, <https://doi.org/10.1080/00393630.2022.2049034>. (2022). <https://doi.org/10.1080/00393630.2022.2049034>.
- [12] O. Madden, Balancing Ingenuity and Responsibility in the Age of Plastic, in: O. Madden, A.E. Charola, K.C. Cobb, P.T. DePriest, R.J. Koestler (Eds.), *The Age of Plastic: Ingenuity and Responsibility*, Smithsonian Institution Scholarly Press, Washington D.C., 2017. <https://doi.org/doi:10.5479/si.19492367.7>.
- [13] E. Martuscelli, *The Chemistry Of Degradation And Conservation Of Plastic Artefacts Of Pre-Synthetic "Era" Based On Natural Or Artificial Polymers*, Edizioni Paideia Firenze, Firenze, 2010.
- [14] R.S. Williams, *Care of Plastics: Malignant plastics*, (2002).
- [15] K. Curran, A. Možir, M. Underhill, L.T. Gibson, T. Fearn, M. Strlič, Cross-infection effect of polymers of historic and heritage significance on the degradation of a cellulose reference test material, *Polym Degrad Stab.* 107 (2014) 294–306. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2013.12.019>.

Vplyv koncentrácie zmäkčovadla na tepelnú stabilitu mäkčeného polyvinylchloridu

The effect of plasticizer concentration on thermal stability of plasticized poly (vinyl chloride)

Simona Klemková¹, Katarína Vizárová¹, Michal Oravec²

¹Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, simona.klempova@stuba.sk, katarina.vizarova@stuba.sk

²Slovenská národná galéria, Riečna 1, 815 13 Bratislava, michal.oravec@sng.sk

Abstrakt: Mäkčený polyvinylchlorid (PVC-P) je najviac zastúpeným syntetickým polymérnym materiálom v zbierkach moderného a súčasného umenia. Veľká časť predmetov z PVC-P, umiestnených v zbierkach, začala v posledných desaťročiach veľmi rýchlo degradovať. Za účelom spomalenia degradácie a navrhnutia účinnej preventívnej ochrany týchto predmetov je potrebné poznať, ktoré vnútorné a vonkajšie faktory prispievajú k nestabilite PVC-P. Vzhľadom na to, že zmäkčovadlá sú z hľadiska objemu dominantnou zložkou formulácií PVC-P, majú aj veľký vplyv na stabilitu PVC-P. Hlavným cieľom práce bolo preto navrhnuť formulácie PVC-P s rôznou koncentráciou zmäkčovadla, reprezentujúce formulácie PVC-P komerčne vyrábané v 20. storočí, do ktorého sa datuje väčšina predmetov umiestnených v zbierkach, a sledovať zmeny vo vlastnostiach modelových vzoriek pripravených z daných formulácií vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu. Zmeny vlastností modelových vzoriek, spôsobené vplyvom urýchleného tepelného starnutia, boli sledované pomocou UV-Vis a ATR-FTIR spektroskopie. Na základe výsledkov experimentu možno predpokladať, že vplyv koncentrácie dioktylfthalátu (DOP), najpoužívanejšieho zmäkčovadla v druhej polovici 20. storočia, na tepelnú stabilitu PVC-P do veľkej miery závisí aj od teploty, ktorej je PVC-P vystavený.

Kľúčové slová: mäkčený polyvinylchlorid, tepelná stabilita, dioktylfthalát, ATR-FTIR spektroskopia, UV-Vis spektroskopia

Abstract: Plasticized poly (vinyl chloride) (PVC-P) is the most frequently occurring synthetic polymeric material in modern and contemporary art collections. A large number of artworks made of PVC-P began deteriorating rapidly in the last decades. In order to slow the deterioration, it is essential to know which internal and external factors contribute to the instability of PVC-P. Considering the fact, that plasticizers take up the most volume of PVC-P formulations, they also have a huge impact on the stability of PVC-P. Therefore, the aim of this study was to design PVC-P

formulations with different concentrations of plasticizer, using materials that were predominantly used in the 2nd of the 20th century, since many artworks made of PVC-P are dated back to that historical period, and then to study the changes in the properties of model samples made from the designed PVC-P formulations exposed to accelerated thermal ageing by means of UV-Vis and ATR-FTIR spectroscopy. Based on the result of this study, it can be assumed that the effect of concentration of dioctyl phthalate, the most used plasticizer in the 2nd half of the 20th century, on the thermal stability of PVC-P depends on the temperature to which the PVC-P is being exposed.

Keywords: *plasticized poly (vinyl chloride), thermal stability, dioctyl phthalate, ATR-FTIR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy*

1. Úvod

Mäkčený polyvinylchlorid (PVC-P) sa začal komerčne vyrábať už v roku 1939 a vďaka pokroku vo výrobnej technológii koncom 50. rokov 20. storočia tvoril polyvinylchlorid (PVC) takmer 30 % z celkového množstva celosvetovo vyrobených plastov, pričom viac ako polovica z tohto množstva bola použitá práve na výrobu PVC-P.¹ PVC predovšetkým pre veľkú variabilitu v jeho vlastnostiach patrí aj dnes medzi najviac využívané plasty, čo potvrdzujú aj štatistické údaje z roku 2021, podľa ktorých PVC tvoril takmer 13 % z celkového množstva celosvetovo vyrobených plastov, čo ho robí tretím najvyrábanejším plastom na svete.² PVC-P sa používal na výrobu rôznych produktov, či už tmiacich tesnení, dopravníkových pásov, podlahových krytín, fasádnych obkladov, rúrok, profilov, opláštení káblov, tesnení na fľaše, záhradných hadíc, fólii, detských plienok, pršiplášťov, koženky, hračiek, nafukovacích výrobkov alebo medicínskych pomôcok, ako napr. krvných vakov, transfúzných vakov a hadičiek.³⁻⁵ Zásluhou umelcov, reagujúcich na „materiálovú revolúciu“ prebiehajúcu vo vtedajšej spoločnosti, sa PVC-P stal aj súčasťou mnohých umeleckých diel. Tieto umelecké diela, ale aj predmety historického, vedeckého či kultúrneho záujmu, zhotovené z PVC-P, dnes preto tvoria v mnohých svetových pamäťových a fondových inštitúciách veľkú časť zbierok moderného a súčasného umenia. Avšak v posledných desaťročiach začali viaceré predmety zhotovené z PVC-P rýchlo degradovať, keďže PVC-P bol rovnako ako väčšina syntetických polymérnych materiálov navrhnutý tak, aby sa jeho životnosť pohybovala niekde medzi jedným až päťdesiatimi rokmi, pričom veľká časť predmetov z PVC-P umiestnených v zbierkach je oveľa staršia.⁶⁻⁸ Koncom 20. storočia sa preto odborníci z oblasti ochrany kultúrneho dedičstva rozhodli vykonať materiálový prieskum zbierok moderného a súčasného umenia s cieľom identifikácie a stanovenia zastúpenia jednotlivých plastov a taktiež stanovenia ich stupňa degradácie, aby sa mohla následne navrhnuť účinná stratégia ich preventívnej ochrany. Podľa prieskumov vykonaných v dvoch anglických múzeách (Victoria and Albert Museum a British Museum), Škótskom národnom múzeu a Dánskom národnom múzeu patrí PVC-P do skupiny piatich najmenej stabilných

polymérnych materiálov a taktiež bol zaradený do skupiny malígných materiálov, z ktorých sa pri ich degradácii uvoľňujú látky škodlivé pre okolité materiály. K podobným záverom prišli aj posledné rozsiahle prieskumy zbierok vykonané v rámci medzinárodného projektu s názvom Popart, ktorý prebiehal v rokoch 2008 až 2012 v piatich svetových múzeách a galériách (Victoria and Albert Museum, Stedelijk Museum, Musée d'art moderne et d'art contemporain de Nice, Musée d'Art Moderne de Paris a Musée de la Mode de la Ville de Paris). Podľa prieskumov vykonaných v rámci projektu Popart je PVC-P najviac zastúpený syntetický polymérny materiál v zbierkach vybraných múzeí a galérií, tvoriaci až 13 % zo zbierok, pričom až skoro 40 % z predmetov zhotovených z PVC-P tvorili poškodené či zdegradované predmety a okolo 10 % tvorili závažne poškodené či zdegradované predmety.^{4, 9-13}

Na degradácii PVC-P uchovávaného v interiéri pri izbovej teplote má podľa doterajších štúdií najväčší podiel termická eliminácia HCl a migrácia zmäkčovadiel.¹⁴ Hlavnou príčinou nízkej tepelnej stability PVC sú defekty v jeho štruktúre, a to predovšetkým cis-chlóralylové skupiny a chlór naviazaný na terciárnom uhlíku, ktoré sú náchylné na elimináciu HCl a slúžia ako centra iniciácie tepelnej degradácie PVC, ktorú možno zjednodušene opísať ako už spomínanú elimináciu HCl z polymérneho reťazca PVC a následnú tvorbu násobnej väzby medzi uhlíkmi v polymérnom reťazci, vedúcu k destabilizácii vedľajšej stavebnej jednotky, v dôsledku čoho dochádza k odštiepeniu ďalšieho atómu chlóru za postupnej tvorby konjugovaného polyénového systému za súčasného sa uvoľňovania HCl do prostredia.

Na rýchlosť tepelnej degradácie PVC-P môžu okrem iných faktorov vplývať práve aj prítomné zmäkčovadlá, ktoré často tvoria z formulácie PVC-P až 50 hm. % vzhľadom na PVC, ale o ich vplyve na tepelnú stabilitu PVC-P z výsledkov doterajších štúdií nemožno vyvodiť všeobecne platné závery. Niektorí autori tvrdia, že zmäkčovadlá vďaka zriedeniu polyméru prispievajú k zvyšovaniu jeho tepelnej stability, ale z experimentov vyplynulo, že niektoré zmäkčovadla so zvyšujúcou sa koncentráciou vo formulácii PVC-P majú práve opačný vplyv na jeho stabilitu, čo môže súvisieť s ich polaritou a zvyšovaním pravdepodobnosti eliminácie HCl v súvislosti s iónovou polarizáciou, pričom najväčším nedostatkom súčasných štúdií je to, že vychádzajú z termogravimetrickej analýzy, pri ktorej nemožno oddeliť stratu hmoty materiálu, zapríčinenú odparovaním zmäkčovadla, degradáciou zmäkčovadla a dehydrochloráciou PVC. Hlavným prejavom tepelnej degradácie PVC-P je zmena optických vlastností, keďže po siedmom až jedenástom opakovaní polyénovej jednotky sa začína výrazne posúvať žiarenie absorbované PVC k vyšším vlnovým dĺžkam, čo spôsobuje jeho žltnutie.¹⁴⁻¹⁷

Vplyvom zvýšenej teploty môžu degradovať aj samotné zmäkčovadlá, ale pre ich často nízku teplotu varu, dochádza skôr ich odpareniu ako k ich degradácii, keďže v minulosti sa používali pomerne prchavé zmäkčovadlá, ako napr. dibutylftalát (DBP), používaný predovšetkým do prvej polovice 20. storočia, a v porovnaní s dibutylftalátom o niečo menej prchavý dioktylftalát (DOP), používaný vo veľkej miere v druhej polovici 20. storočia, s tendenciou migrovať z objemu PVC-P

na jeho povrch, odkiaľ sa môžu v závislosti od ich polarít, prchavosti, okolitej teploty, rýchlosti prúdenia vzduchu nad povrchom a objemu okolitého vzduchu ďalej odparovať do okolitého prostredia, prenikať do materiálu, ktorý je v kontakte s PVC-P, alebo vytvárať tenký lepkavý film. Dôsledkom straty zmäkčovadiel z formulácie PVC-P je výrazná zmena mechanických vlastností PVC-P, čo má za následok jeho zvýšenú krehkosť, vedúcu k praskaniu, ale aj zmršťovaniu, a tým aj následná znížená odolnosť proti pôsobeniu tepla, svetla a kyselín.^{4,14,18}

Za účelom štúdia tepelnej stability PVC-P s rôznymi koncentraciami zmäkčovadla, ktoré je zložením podobné PVC-P vyrábanému v minulom storočí, boli navrhnuté tri formulácie PVC-P, pozostávajúce zo suspenzného PVC, keďže suspenzná polymerizácia bola komerčne dominantným typom polymerizácie vinylchloridu v druhej polovici 20. storočia,^{3,19,20} DOP, z hľadiska spotrebovaného objemu globálne najpoužívanejšieho univerzálneho zmäkčovadla vo formuláciách PVC-P od približne 50. rokov 20. stor. až skoro po koniec 20. storočia,^{4,21} a stearanu vápenato-zinočnatého, patriaceho do skupiny najviac používaných tepelných stabilizátorov hneď po olovnatých stabilizátoroch, pričom kombinácia solí Ca a Zn bola v rámci skupiny tepelných stabilizátorov na báze kovových mydiel najpoužívanejšia netoxická kombinácia kovov do zdravotne nezávadných aplikácií.^{5,22,23}

2. Experiment

2.1. Modelové vzorky

Navrhnuté formulácie PVC-P boli pripravené použitím polyméru – suspenzného PVC (Fortischem, Nováky, SK), zmäkčovadla – DOP (Tokyo Chemical Industry, Tokyo, JP) a tepelného stabilizátora – stearanu vápenatého a zinočnatého v pomere 1:1 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Zvolená koncentrácia tepelného stabilizátora (3,8 hm. % vzhľadom na PVC) je rovná maximálnej hodnote koncentrácie odporúčanej pre tento typ tepelného stabilizátora vo formuláciách PVC-P,¹⁶ keďže tepelno-stabilizačný účinok stearanu vápenato-zinočnatého je v porovnaní s inými bežne využívanými tepelnými stabilizátormi nižšia. Navrhnuté formulácie PVC-P sa líšili len koncentráciou použitého zmäkčovadla (15; 17,5; 20 hm. % vzhľadom na PVC). Zvolené boli nižšie hodnoty koncentrácie zmäkčovadla, pretože podľa doterajších štúdií sú formulácie PVC-P s nižšou koncentráciou DOP menej stabilné v porovnaní s PVC-P obsahujúcim vyššie koncentrácie DOP, pričom najnižšia hodnota koncentrácie zmäkčovadla (15 hm. % vzhľadom na PVC) je rovná najnižšej koncentrácii DOP, pri ktorej sa ešte prejavuje jeho mäkkaci účinok.²¹ Z uvedených surovín boli na vysokootáčkovej dvojstupňovej fluidnej miešačke LabTech Engineering (LabTech Engineering, Samut Prakan, TH) pripravené suché zmesi. Pripravené suché zmesi sa extrudovali na jednozávitkovom extrúderi Plasticorder Brabender (Brabender, Duisburg, DE) a z výsledných extrudovaných suchých zmesí sa následne pomocou prístroja na granulovanie pripravili granuláty. Modelové vzorky boli pripravené z granulátov

lisovaním vo forme na lisovanie (hrúbka formy: 1 mm) na hydraulickom lise (Fontijne, Delft, NL) s vyhrievanými platňami a hydraulickom studenom lise (TOS Rakovník, Rakovník, CZ). Modelové vzorky boli nastrihané na požadovaný rozmer použitím nožnic na drôt (1,5 x 1,0 cm).

2.2. Urýchlenie starnutia a klimatizovanie modelových vzoriek

Tri modelové vzorky PVC-P zo všetkých formulácií (15; 17,5 a 20 hm. % DOP vzhľadom na PVC) boli vystavené danému počtu dní urýchleného tepelného starnutia pri danej teplote. Pri voľbe podmienok urýchleného tepelného starnutia (teplota a čas urýchleného starnutia) sa vychádzalo z normy ASTM D 3045-92²⁷ a výsledkov predchádzajúcich štúdií.²⁴⁻²⁶ Urýchlené tepelné starnutie prebiehalo pri teplote 50 °C a 90 °C bez prítomnosti vlhkosti v dvoch teplovzdušných sušiarňach s nútenou cirkuláciou vzduchu Model FD 56 (50 °C) a Model FD 115 (90 °C) (BINDER GmbH, Tuttlingen, DE) za účelom sledovania rozdielov v zmenách vlastností modelových vzoriek PVC-P vystavených vyššej teplote a teplote blízkej izbovej teplote. Modelové vzorky PVC-P boli vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu po dobu 4, 8, 11, 25, 38 a 56 dní. Modelové vzorky sa po ich vytiahnutí z teplovzdušnej sušiarne pred meraním UV-Vis a ATR-FTIR spektier klimatizovali v klimatizovanej miestnosti (t = 23 °C, RH = 50 %) po dobu 1 hod (min.) podľa normy STN EN ISO 291:2008.²⁸

2.3. Metódy hodnotenia stavu modelových vzoriek

Zmeny vlastností modelových vzoriek sa hodnotili pomocou UV-Vis a ATR-FTIR spektroskopie.

UV-Vis spektrum modelových vzoriek sa meralo na prístroji CECIL CE3055 UV/Vis spektrofotometer (CECIL Instruments Ltd., Cambridge, UK) s použitím softvéru DataStream (CECIL Instruments Ltd., Cambridge, UK) pri nastaveniach:

- zrkadlový odraz;
- základná línia (baseline): certifikovaný biely štandard WS-1-SL (Labsphere Inc., North Sutton, NH, US);
- rozsah (range): 200-800 nm.

ATR FTIR spektrum modelových vzoriek sa meralo na prístroji Nicolet iS5 FTIR spektrometer s nadstavcom iD7 ATR (Thermo Scientific, Waltham, MA, US) s použitím softvéru OMNIC (Thermo Scientific, Waltham, MA, US) pri nastaveniach:

- kryštál (crystal): ZnSe;
- rozlíšenie (resolution): 4 cm⁻¹;
- počet skenov (number of scans): 32;
- elektronické zosilnenie signálu (gain): automatické (autogain);
- rozsah (range): 550-4000 cm⁻¹.

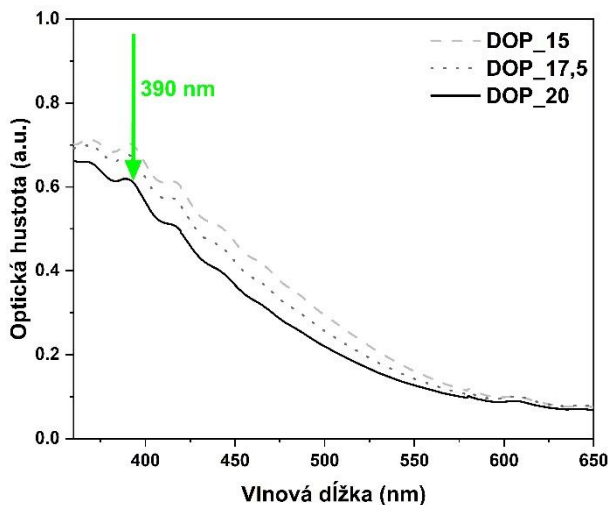
ATR-FTIR spektrum pozadia (vzduch) bolo merané každých 30 minút. Výsledné UV-Vis a ATR-FTIR spektrum je priemerné spektrum (aritmetický priemer) z troch

spektier nameraných na troch vzorkách, reprezentujúcich danú formuláciu PVC-P vystavenú danému času urýchleného tepelného starnutia pri danej teplote. Namerané UV-Vis aj ATR-FTIR spektrá boli normalizované na rozsah 0-1.

3. Výsledky a diskusia

3.1. UV-Vis spektroskopia

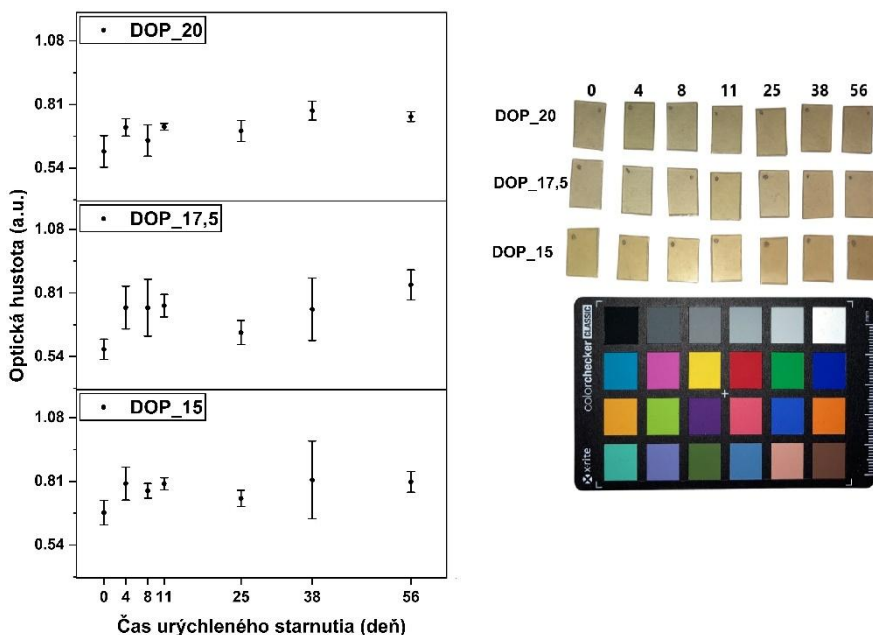
V UV-Vis spektrách nestarnutých modelových vzoriek PVC-P s rôznou koncentráciou DOP, ktoré sú zožltnuté v dôsledku ich vystavenia vyšším teplotám počas ich prípravy, je pozorovateľný rozdiel v optickej hustote pásu pri 390 nm, prislúchajúceho konjugovaným polyénovým sekvenciám so siedmimi polyénovými jednotkami, zodpovednými za žlté sfarbenie modelových vzoriek.²⁹ Čím vyššia je koncentrácia DOP v modelovej vzorke, tým je nižšia optická hustota pásu pri 390 nm, čo môže byť jednak spôsobené riediacim účinkom zmäkčovadla, ale aj ochranným účinkom zmäkčovadla, keďže podľa predchádzajúcich štúdií má DOP schopnosť spomaľovať rýchlosť dehydrochlorácie PVC, počas ktorej dochádza k tvorbe konjugovaných polyénových sekvencií (Obr. 1).¹⁶



Obr. 1: UV-Vis spektrum nestarnutých modelových vzoriek PVC-P.

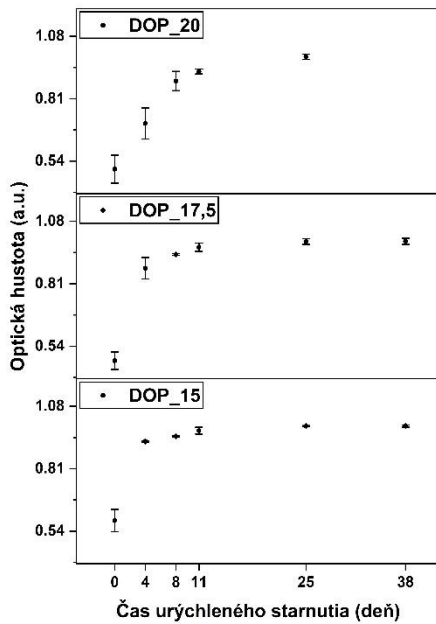
V UV-Vis spektrách modelových vzoriek, vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C, je pozorovateľný nárast hodnoty optickej hustoty pásu pri 390 nm už po 4. dni urýchleného starnutia, a to v prípade všetkých troch formulácií PVC-P, čo sa prejavilo miernym žltnutím vzoriek. Po 4. dni urýchleného starnutia hodnota optickej hustoty daného pásu striedavo klesala a narastala až po

posledný deň urýchleného starnutia. Najväčší nárast optickej hustoty pásu pri 390 nm nastal v UV-Vis spektrách vzoriek s vyššou koncentráciou zmäkčovadla (Obr. 2).

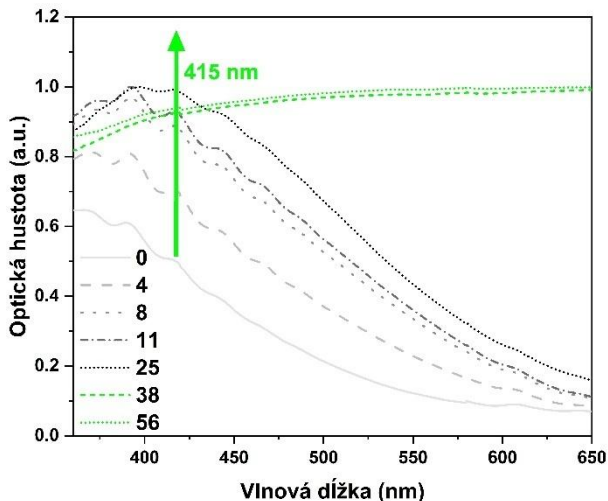


Obr. 2: Optická hustota pásu pri 390 nm ($n = 7$, žltá) v UV-Vis spektrách modelových vzoriek PVC-P vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C.

V UV-Vis spektrách vzoriek, vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C, sa objavil pás pri 415 nm, prislúchajúci konjugovaným polyénovým sekvenciám s ôsmimi polyénovými jednotkami, zodpovedným za oranžové sfarbenie vzoriek.²⁹ Optická hustota tohto pásu počas urýchleného starnutia logaritmicky narastala v prípade vzoriek s 15 a 17,5 hm. % DOP vzhľadom na PVC do 38. dňa urýchleného starnutia a v prípade vzoriek s 20 hm. % DOP vzhľadom na PVC do 25. dňa urýchleného starnutia (Obr. 3). Následne vzorky začali už rapídne tmavnúť, a preto v UV-Vis spektrách týchto vzoriek už neboli rozlíšiteľné pásy prislúchajúce jednotlivým polyénovým sekvenciám rôznych dĺžok. Modelové vzorky tak absorbovali svetlo z celej viditeľnej oblasti elektromagnetického spektra (Obr. 4).



Obr. 3: Optická hustota pásu pri 415 nm ($n = 8$, oranžová) v UV-Vis spektrách modelových vzoriek PVC-P vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C.

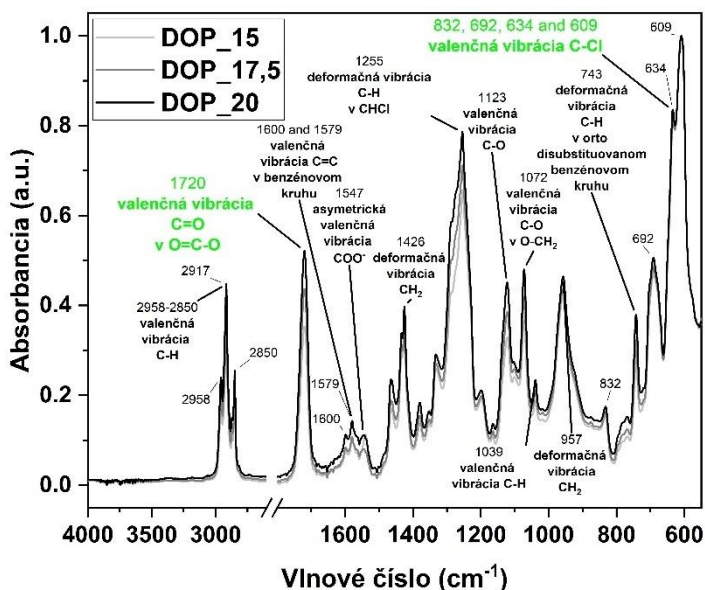


Obr. 4: UV-Vis spektrum modelových vzoriek PVC-P (20 hm. % DOP vzhľadom na PVC) vystavených urýchlenuému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C.

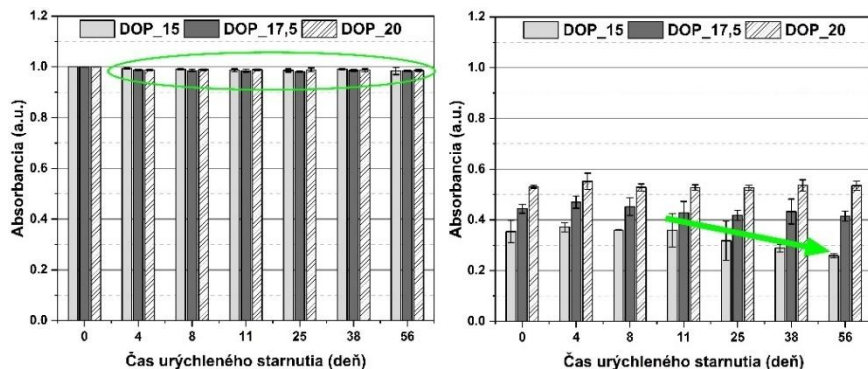
3.2. ATR-FTIR spektroskopia

Tepelná degradácia PVC-P sa v ATR-FTIR spektrách spravidla prejavuje poklesom intenzity absorpčného pásu pri 609 cm^{-1} , prislúchajúceho valenčnej vibrácii C-Cl väzby v PVC, a migrácia zmäkčovadla zase poklesom intenzity absorpčného pásu pri 1720 cm^{-1} , prislúchajúceho valenčnej vibrácii C=O väzby v DOP (Obr. 5).^{25,26,29,30}

ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek, vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C, dochádzalo k len veľmi miernemu poklesu intenzity absorpčného pásu pri 609 cm⁻¹, a to v prípade všetkých troch formulácií. V ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vzhľadom na PVC hodnota intenzity absorpčného pásu pri 1720 cm⁻¹ striedavo narastala a klesala do 11. dňa urýchleného starnutia a od 25. dňa urýchleného starnutia začala hodnota intenzity len klesať. V ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vzhľadom na PVC intenzita absorpčného pásu pri 1720 cm⁻¹ striedavo narastala a klesala až do 38. dňa starnutia a po 56. dni starnutia prišlo k opätovnému poklesu jeho intenzity, ale v prípade vzoriek s 20 hm. % DOP vzhľadom na PVC intenzita tohto absorpčného pásu striedavo narastala a klesala až do posledného dňa urýchleného starnutia. Striedavý pokles a nárast intenzity tohto absorpčného pásu môže značiť stratu zmäkčovadla a zároveň prebiehajúcu oxidáciu dvojných väzieb vytvorených v dôsledku dehydrochlorácie, ktorá môže byť zodpovedná práve za počiatkové spomalenie žltnutia vzoriek. Najväčší pokles intenzity absorpčného pásu pri 1720 cm⁻¹ nastal v ATR-FTIR spektrách vzoriek s najnižšou koncentráciou mäčkovadla (Obr. 6).

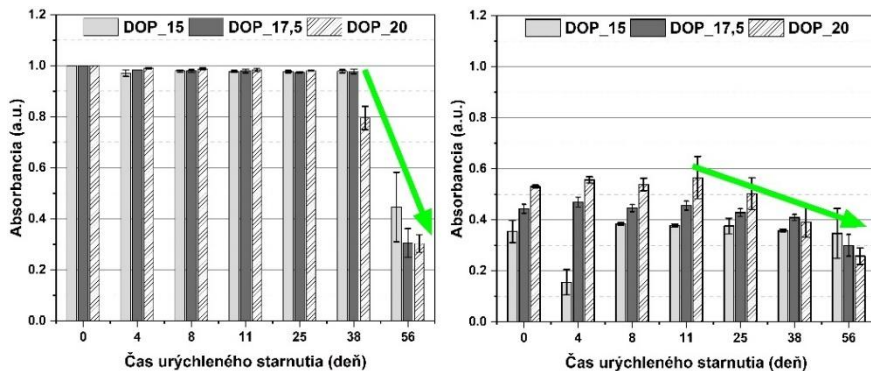


Obr. 5: ATR-FTIR spektrum nestarnutých modelových vzoriek PVC-P.

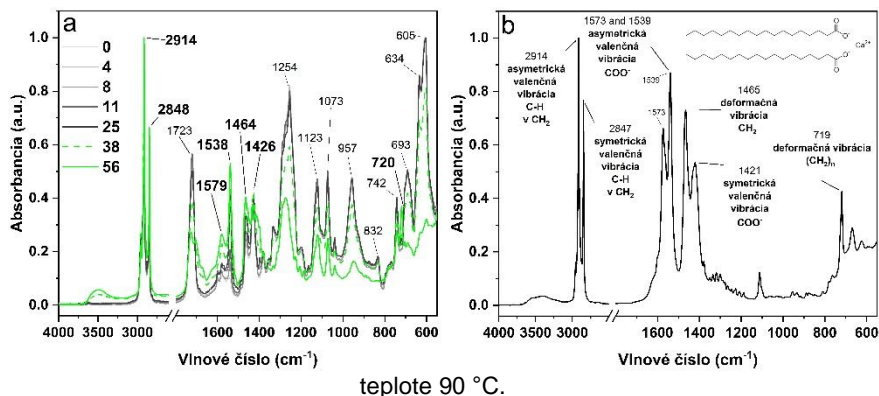


Obr. 6: Intenzita absorpčného pásu pri 609 cm^{-1} (valenčná vibrácia C-Cl, naľavo) a pri 1720 cm^{-1} (valenčná vibrácia C=O, napravo) v ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek PVC-P vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

V ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek, vystavených urýchlenému starnutiu pri teplote $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, prišlo po 56. dni urýchleného starnutia k výraznému poklesu intenzity absorpčného pásu pri 609 cm^{-1} , a to pri všetkých troch formuláciách, ale najväčší pokles v intenzite tohto pásu nastal v ATR-FTIR spektrách vzoriek s 20 hm. % DOP vzhľadom na PVC. Intenzita absorpčného pásu pri 1720 cm^{-1} striedavo klesala a narastala v ATR-FTIR spektrách vzoriek s 17,5 a 20 hm. % DOP vzhľadom na PVC do 11. dňa urýchleného starnutia a od 25. dňa už je pozorovateľný výrazný pokles v intenzite tohto absorpčného pásu, pričom najväčší pokles nastal vo vzorkách s 20 hm. % DOP vzhľadom na PVC. V ATR-FTIR spektrách vzoriek s 15 hm. % DOP vzhľadom na PVC intenzita absorpčného pásu pri 1720 cm^{-1} striedavo klesala a narastala až do 38. dňa starnutia a po 56. dni už je pozorovateľný pokles v intenzite daného absorpčného pásu (Obr. 7). Po 56. dni urýchleného starnutia prišlo v ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek PVC-P aj k výraznému nárastu intenzity absorpčných pásov pri 2914 cm^{-1} a 2848 cm^{-1} , prislúchajúcich asymetrickej a symetrickej valenčnej vibrácii C-H väzby v stearane vápenatom, a taktiež intenzity absorpčných pásov pri $1579, 1538, 1464$ a 1426 cm^{-1} , prislúchajúcich asymetrickej valenčnej vibrácii COO^- , deformačnej vibrácii CH_2 a symetrickej valenčnej vibrácii COO^- v stearane vápenatom. K nárastu intenzity týchto absorpčných pásov prišlo pravdepodobne v dôsledku migrácie použitého tepelného stabilizátora z objemu modelovej vzorky k jej povrchu (Obr. 8).



Obr. 7: Intenzita absorpčného pásu pri 609 cm^{-1} (valenčná vibrácia C-Cl, naľavo) a pri 1720 cm^{-1} (valenčná vibrácia C=O, napravo) v ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek PVC-P vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri



Obr. 8: ATR-FTIR spektrum modelovej vzorky PVC-P (DOP 20 hm. % vzhľadom na PVC) vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C (a) a stearanu vápenatého (b).

Predpokladá sa, že migrácia zmäkčovadla je pri vyšších teplotách riadená difúziou na rozdiel od migrácie zmäkčovadla prebiehajúcej pri nižšej teplote riadenej odparovaním, vedúcim k vzniku tenkého filmu zmäkčovadla, ktorý po nasýtení daným zmäkčovadlom spomaľuje difúziu zmäkčovadla z objemu PVC-P na jeho povrch. Rýchlejší pokles intenzity absorpčného pásu pri 1720 cm^{-1} v spektrách vzoriek s vyššou koncentráciou zmäkčovadla vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C tak môže súvisieť s prvým Fickovým zákonom, podľa ktorého je difúzia zmäkčovadla z objemu PVC-P spočiatku riadená

koncentračným gradientom, preto je rýchlosť difúzie zmäkčovadla vyššia vo vzorkách s vyššou koncentráciou zmäkčovadla. Z týchto vzoriek následne ľahšie migrujú aj ďalšie aditíva, ako. napr. tepelný stabilizátor, čo môže nepriaznivo ovplyvniť rýchlosť dehydrochlorácie PVC, prejavujúcej sa výraznejším poklesom intenzity absorpčného pásu pri 609 cm^{-1} .^{14,16,26}

4. Záver

Z výsledkov použitých spektroskopických metód pri hodnotení zmien vlastností modelových vzoriek PVC-P s rôznou koncentráciou DOP, vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri dvoch rôznych teplotách, vyplýva, že PVC-P s vyššou koncentráciou DOP je pri vystavení vyšším teplotám pravdepodobne menej tepelne stabilný v porovnaní s PVC-P s nižšou koncentráciou DOP. V prípade PVC-P s vyššou koncentráciou DOP dochádza pri jeho vystavení vyšším teplotám k rýchlejšej migrácii zmäkčovadla, v dôsledku ktorej dochádza aj k migrácii tepelného stabilizátora, čím sa následne stáva PVC-P menej tepelne stabilný. Pri PVC-P, vystavenom nižším teplotám, je vplyv koncentrácie DOP na jeho tepelnú stabilitu pravdepodobne len zanedbateľný.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s finančnou podporou projektu APVV-20-0410, Ochrana a konzervovanie novodobých objektov kultúrneho dedičstva s obsahom plastov PolArt.

5. Literatúra

1. Kubík, J., Gfunděl, F. 1958. PVC výroba, zpracovaní a použití. 1. vyd. SNTL: Prague, 1958.
2. Plastics – the Facts 2022 [online]. PlasticsEurope, 2022 [cit. 2023-03-18]. Dostupné na internete: <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>>.
3. Kaufman, M. 1968. A history of the chemistry and industrial production of polyvinyl chloride [online]. London, 1968 [cit. 2023-03-20]. Dostupné na internete: <<https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/15915/2/Kaufman-M-1968-PhD-Thesis.pdf>>. Doctoral thesis. Imperial College London. Thesis supervisors Rupert Hall, Marie Hall.
4. Shashoua, Y. R. 2008. Conservation of plastics: Materials science, degradation and preservation. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. ISBN 978-0-7506-6495-0.
5. Titow, W. V. 1984. PVC Technology. 4. ed. Dordrecht: Springer Netherlands. ISBN 978-94-010-8976-0.
6. Baker, M. T. 2000. Polymers in Museums. In Historic Textiles, Papers, and Polymers in Museums [online]. 2000, vol. 779 [cit. 2023-03-17], pp. 128-135. Dostupné na internete: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2001-0779.ch010>>. ISBN 978-0-841236-52-3.
7. Martuscelli, E. 2010. The Chemistry of Degradation and Conservation of Plastic Artefacts

- of Pre-synthetic "era" Based on Natural Or Artificial Polymers. Florence: Litografia IP, June, 2010, p. 398. ISBN 978-88-87410-48-8.
8. Mustalish, R. 2004. Modern Materials: Plastics. In *The Met* [online]. October, 2004 [cit. 2023-03-18]. Dostupné na internete: <https://www.metmuseum.org/toah/hd/mome/hd_mome.htm>.
 9. Keneghan, B. 1996. Plastics? – Not in My Collection. In *V&A Conservation Journal* [online]. 1996, no. 21 [cit. 2023-03-20], pp. 4-6. Dostupné na internete: <http://www.vam.ac.uk/_data/assets/pdf_file/0003/177753/42730_file.pdf>. ISSN 0967-2273.
 10. Keneghan, B. a i. 2012. In What Condition Are My Artefacts? Case studies. In *Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections* [online]. 2012 [cit. 2023-03-18], pp. 109-137. Dostupné na internete: <https://popart-highlights.mnhn.fr/wp-content/uploads/3_Collection_survey/1_What_is_the_condition_of_the_collection/3_1_InWhatConditionAreMyArtefacts.pdf>. ISBN 978-2-7355-0770-2.
 11. Madden, O., Learner, T. 2014. Preserving Plastics: An Evolving Material, a Maturing Profession. In *Conservation Perspectives: The GCI Newsletter* [online]. 2014, vol. 29, no. 1 [cit. 2023-03-12], pp. 4-9. Dostupné na internete: <<https://www.getty.edu/conservation/publications/resources/newsletters/pdf/v29n1.pdf>>.
 12. Rychlý, J., Rychlá, L. 2018. Stabilita plastov v muzeálnych artefaktoch, možnosti diagnostiky súčasného stavu. In *Zborník príspevkov z konferencie CSTI 2018: Premosťovanie disciplín a druhov dedičstva – efektívna ochrana dedičstva v 21. storočí* [online]. Bratislava: SNM, Marec, 2018 [cit. 2023-03-10], pp. 445-450. Dostupné na internete: <https://www.snm.sk/swift_data/source/odborna_verejnost/csti_2018/zbornik2018.pdf>. ISBN 978-80-8060-435-6.
 13. Williams, R. S. 2002. Care of Plastics: Malignant plastics. In *The WAAC Newsletter* [online]. 2002, vol. 24, no. 1 [cit. 2023-03-10]. Dostupné na internete: <<https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn24/wn24-1/wn24-102.html>>. ISSN 1052-0066.
 14. Rijavec, T. Strlič, M, Cigić, I. K. 2020. Plastics in Heritage Collections: Poly(vinyl chloride) Degradation and Characterization. In *Acta Chimica Slovenica* [online]. 2020, vol. 67, no. 4 [cit. 2023-03-20], pp. 993-1013. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.17344/acsi.2020.6479>>. ISSN 1580-3155.
 15. Gilbert, M., Patrick, S. 2017. Poly(Vinyl Chloride). In *Brydson's Plastics Materials* [online]. 8 ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 2017 [cit. 2023-03-20], pp. 329-388. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00013-X>>. ISBN 978-0-3233-5824-8.
 16. Wypych, G. 2020. *PVC Degradation and Stabilization*. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2020. ISBN 978-1-927885-61-1.
 17. Yousif, E., Hasan, A. 2018. Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run. In *Journal of Taibah University for Science* [online]. 2018, vol. 9, no. 4, [cit. 2023-03-15], pp. 421-448. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.09.007>>. ISSN 1658-3655.
 18. King, R, Grau-Bové, J., Curran, K. 2020. Plasticiser loss in heritage collections: its

- prevalence, cause, effect, and methods for analysis. In *Heritage Science* [online]. 2020, vol. 8, no. 1 [cit. 2023-03-20]. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1186/s40494-020-00466-0>>. ISSN 2050-7445.
19. Mulder, K., Knot, M. 2001. PVC plastic: a history of systems development and entrenchment. In *Technology in Society* [online]. 2001, vol. 23, no. 2 [cit. 2023-03-20], pp. 265-286. Dostupné na internete: <[https://doi.org/10.1016/S0160-791X\(01\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0160-791X(01)00013-6)>. ISSN 0160-791X.
 20. Nass, L. 1998. *Encyclopedia of PVC*. Boca Raton: CRC Press, 1998. ISBN 978-0-8247-7427-1.
 21. Shashoua, Y. R. 2001. Inhibiting the deterioration of plasticized poly(vinyl chloride) – a museum perspective [online]. Kongens Lyngby, 2001 [cit. 2023-03-20]. Dostupné na internete: <https://www.researchgate.net/publication/246475256_Inhibiting_the_deterioration_of_plasticized_poly_vinyl_chloride-a_museum_perspective>. Doctoral thesis. The Technical University of Denmark. Department of Chemical and Biochemical Engineering. Thesis supervisors Jørgen Kops, Mads Christian Christensen.
 22. Čaučík, P. 1985. *Prísady do plastov*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1985.
 23. Dworkin, R. D. 1989. PVC Stabilizers of the past, present, and future. In *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 1989, vol. 11, no. 1 [cit. 2023-03-18], pp. 15-22. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1002/vnl.730110106>>. ISSN 0193-7197.
 24. Audouin, L a i. 1992. Thermal aging of plasticized PVC. II. Effect of plasticizer loss on electrical and mechanical properties. In *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1992, vol. 45, no. 12 [cit. 2023-03-20], pp. 2097-2103. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1002/app.1992.070451205>>. ISSN 00218995.
 25. Royaux, A. a i. 2017. Aging of plasticized polyvinyl chloride in heritage collections: The impact of conditioning and cleaning treatments. In *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2017, vol. 137 [cit. 2023-03-20], pp. 109-121 Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.011>>. ISSN 01413910.
 26. Shashoua, Y. R. 2003. Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride). In *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2003, vol. 81, no. 1 [cit. 2023-03-20], pp. 29-36. Dostupné na internete: <[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00059-4)>. ISSN 01413910.
 27. ASTM D3045:1992, Standard Practice For Heat Aging Of Plastics Without Load.
 28. STN EN ISO 291:2008, Plastics – Standard atmospheres for conditioning and testing.
 29. Korkusuz, Ç., Tüzüm-Demir, A. P. 2020. Evaluation of the thermal stabilization behavior of hydrotalcite against organic stabilizers for plasticized PVC films. In *Polymer Bulletin* [online]. 2020, vol. 77, no. 9 [cit. 2023-03-18], pp. 4805-4831. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1007/s00289-019-02977-8>>. ISSN 0170-0839.
 30. Tüzüm-Demir, A. P., Ulutan, S. 2012. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air. In *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, vol. 128, no. 3 [cit. 2023-03-18], pp. 1948-1961. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1002/app.38291>>. ISSN 00218995.

Degradace pryže

Degradation of rubber

Kateřina Hájková, Gabriela Vyskočilová

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 5,
625 00 Brno, 476994@muni.cz

Abstrakt: *Pryž ať už syntetická či z přírodního kaučuku má široké spektrum využití. Od technických součástí jako těsnění a uzávěry, přes předměty každodenní potřeby, jakými je například guma nebo hračky až k dílům moderního a současného výtvarného umění. Pryž se využívá už od první poloviny 20. století. Konzervace předmětů z pryže však zůstává poměrně neprobádanou oblastí. Článek vysvětluje základní mechanismy její degradace. Tyto degradační účinky jsou pak zkoumány na sadě modelových vzorků, které byly podrobeny třem různým způsobům umělého stárnutí a na plynových maskách z muzejní sbírky VHÚ. Vliv umělého stárnutí na testovací vzorky a stav plynových masek byl hodnocen pomocí ATR-FTIR, termogravimetrické analýzy a mechanického testování.*

Klíčová slova: pryž, přírodní kaučuk, degradace, plynová maska

Abstract: *Rubber either synthetic or natural is a material found in a wide variety of objects. From technical parts such as gaskets and sealings, everyday objects like erasers or dolls to modern and contemporary art pieces. Rubber is used since the first half of the 20th century. Conservation of rubber is however still quite uncharted territory. In the article the main causes and basic mechanisms of rubber degradation are explained. The effects of degradation of natural rubber in gas masks from a museum collection as well as in test samples that have been exposed to three different accelerated ageing methods are investigated. The effectiveness of these methods and the state of degradation of the gas masks is assessed using instrumental analysis: ATR-FTIR, TGA and mechanical testing.*

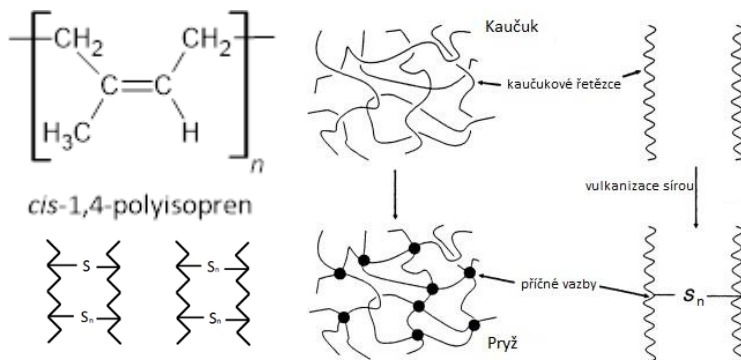
Key words: rubber, natural rubber, degradation, gas mask

1. Úvod

Cílem této práce bylo prozkoumat možnosti analýzy muzejních předmětů z pryže, konkrétně míru jejich degradace s ohledem na zachování jejich fyzického stavu a historické hodnoty. V rámci toho byla zhotovena sada modelových vzorků, které byly podrobeny třem různým způsobům umělého stárnutí. Tyto vzorky byly poté analyzovány pomocí ATR-FTIR spektrometrie, termogravimetrie TGA a mechanickou zkouškou pevnosti v tahu. Získané výsledky byly porovnány se vzorky z historických plynových masek ze sbírek Vojenského historického ústavu VHÚ.

2. Vlastnosti materiálu a jeho degradace

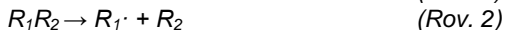
První písemné zmínky o kaučuku pochází již z 16. století [1], trvalo však dlouho, než se pro tuto mléčnou hmotu, získávanou nařezáváním kaučukovníků, našlo praktické využití. V polovině 19. století s objevem nejprve plastifikace a poté i vulkanizace kaučuku konečně mohlo dojít ke vzniku a rozvoji gumárenského průmyslu. Pryž z přírodního kaučuku označuje vulkanizovaný polymer isoprenu, který je díky příčným sulfidickým a polysulfidickým vazbám mimořádně elastický (Obr. 1). Během první poloviny 20. století byla Evropa odstříhnuta od zásob přírodního kaučuku pocházejícího z Ameriky a začaly se tak hojně vyrábět různé druhy kaučuků syntetických (butadienstyrenový, akrylonitrilový, ze syntetického isoprenu). [1–3]



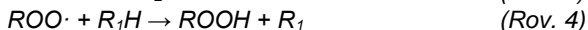
Obr. 1 Struktura pryže z přírodního kaučuku (K. Hájková dle [1, 2, 4, 5])

Dvojnó vazby v polymerním řetězci pryže z přírodního kaučuku snadno podléhají oxidaci, a právě oxidace volnými radikály je hlavním degradačním mechanismem tohoto materiálu.

K iniciační reakci, tj. vzniku volného radikálu, (Rov. 1 a 2) může dojít absorpcí tepla nebo/a UV záření, mechanickým namáháním nebo rozkladem nečistot např. hydroxyperoxidů, které mohou v materiálu vzniknout během zpracování.



Vysoce reaktivní volné radikály pak dále reagují s molekulami kyslíku a tvoří hydroperoxyradikály (Rov. 3), které dále reagují s polymerem za vzniku hydroperoxidu (Rov. 4).



Při rozpadu hydroperoxidu vzniká alkoxyradikál a hydroxylový radikál (Rov. 5), které vstupují do dalších reakcí s polymerem (Rov. 6).



Po počáteční iniciaci již reakce probíhá i bez přístupu světla. Při oxidaci dochází ke štěpení řetězců a vzniku nízkomolekulárních řetězců různé délky. To vede ke vzniku charakteristické lepivé vrstvy na povrchu pryže, ze které těkají degradační produkty jako peroxidy, hydroperoxidy, ketony. Dále dochází také k síťování, tedy vzniku nových příčných vazeb mezi řetězci, které způsobují tvrdnutí a křehkost materiálu a v neposlední řadě také ke vzniku nových funkčních skupin a tvorbě aldehydů, ketonů, alkoholů, či karboxylových kyselin. [6–9]

3. Zkoušené materiály

Práce byla nejprve prováděna na modelových vzorcích a následně i na historických plynových maskách.

Předmětem analýz byly v našem případě dva exempláře plynové masky Fatra FM-2 s různým stupněm poškození, které pochází ze sbírek, respektive patří mezi pomocný sbírkový materiál Vojenského historického ústavu (VHÚ). Jedná se o civilní ochranné masky vyráběné firmou Fatra a.s. od roku 1937. Firma Fatra a.s. byla založena koncernem Baťa na přímý popud Ministerstva obrany a stala se tak prvním zpracovatelem plastů v Československu. Výroba ochranných masek ve firmě ustoupila na počátku 2. světové války a byla zastavena kolem roku 1945. Syntetický butadien-styrenový kaučuk pod názvem Buna se začal vyrábět už od poloviny 30. let v Německu, a využíval se zejména pro výrobu pneumatik, ale v Československu byla výroba butadien-styrenového kaučuku (jako prvního syntetického kaučuku) zahájena až v 60. letech firmou Kaučuk Kralupy. Vzhledem k časovým souvislostem tedy lze předpokládat, že je maska vyrobena z přírodního kaučuku. [10, 11]

Modelové (testovací) vzorky byly připraveny v gumárenské laboratoři firmy Komponenty, a. s. Zlín ve formě lisovaných plotýnek. Směs kaučuku a aditiv byla připravena přímo pro potřebu experimentu. Její základní složení bylo nadefinováno dle dostupných informací o materiálovém složení historických masek a složení gumárenských směsí používaných pro testování různých vlastností pryže z přírodního kaučuku. [12–16] Připravená směs neobsahuje antidegradanty ani plnivá, pouze přírodní kaučuk, síru, kyselinu stearovou, oxid zinečnatý a urychlovače vulkanizace.

Modelové vzorky byly vystaveny třem různým způsobům stárnutí. První sada vzorků byla vystavena atmosférickému staření ve vnitřním prostředí. Vzorky byly po dobu 90 dní umístěny na slunečním místě s volným přístupem vzduchu. Teplota se pohybovala mezi 20-27 °C a relativní vlhkost mezi 25-50 %.

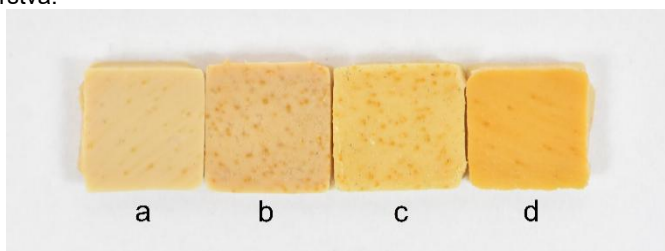
Druhá sada vzorků byla vystavena termooxidačnímu stárnutí. Vzorky byly umístěny v sušárně při 75 °C s volným prouděním horkého vzduchu, bez přístupu světla a bez regulace relativní vlhkosti, po dobu 35 dní.

Třetí sada vzorků byla stařena v UV komoře Q-Sun (T 60-63 °C, RV 50 %) v osmihodinových cyklech, kdy se ohřev a regulace vlhkosti vypínaly a probíhala kondenzace. Vzorky byly v komoře ponechány 35 dní.

4. Vizuální hodnocení degradace

4.1. Modelové vzorky

Nestařený vzorek pryže (Obr. 2a) byl měkký a dobře ohebný, elastický, světle béžové barvy. U vzorků stařených atmosféricky (Obr. 2c) a v UV komoře (Obr. 2d) došlo ke vzniku povrchové vrstvy, která byla žlutooranžová. V případě vzorků z UV komory (Obr. 2d) byla vrstva na pohmat tvrdá a při manipulaci se vzorkem křehká. Při ohýbání či natahování vzorku docházelo okamžitě k tvorbě prasklin a sítě trhlinek, které odhalovaly další vrstvy materiálu. Povrchová vrstva vzorků stařených atmosféricky (Obr. 2c) byla navíc mírně lepkavá a znečištěná prachem, který k ní přilnul. Oproti tomu vzorky stařené termooxidačně (Obr. 2b) byly na pohmat i barevně nejbližší k původnímu materiálu a nevytvořila se na nich žádná viditelná povrchová vrstva.



Obr. 2: Modelové vzorky: a) standard, b) termooxidační staření, c) atmosférické staření, d) UV komora

4.2. Historické vzorky

Vnější strana masek Fatra FM-2 byla opatřena textilní vrstvou, zatímco vnější strana masek byla tvořena samotnou pryží. Obě masky byly znečištěny prachem a nánosem povrchových nečistot, přičemž maska č. 1 (Obr. 3) byla v celkově lepším stavu než maska č. 2 (Obr. 4). Obě masky byly uloženy „naležato“, tedy bez jakékoliv adjustace či figuríny a jejich tvar tak byl mírně deformovaný. U masky č. 2

došlo k výrazné změně barvy z šedé na oranžovočervenou (Obr. 6). Kromě toho u ní také vznikly trhliny a praskliny v místech mechanického namáhání (Obr. 7).



Obr. 3: Maska č. 1



Obr. 4: Maska č. 2



Obr. 5: Vnitřní pryžová strana masky č.1



Obr. 6: Vnitřní pryžová strana masky č. 2



Obr. 7: Detail poškození masky č. 2

5. Metody

5.1. Zkouška mechanických vlastností

U modelových vzorků byla provedena zkouška pevnosti v tahu na trhačím stroji Shimadzu AGS-5knX. Zkouška slouží ke stanovení tahových vlastností při protahování vzorku za konstantní rychlosti až do jeho přetržení. Vzorky o rozměrech 5×25 mm a tloušťce 0,2-0,3 mm byly trhány rychlostí 100 mm min^{-1} do úplného přetržení. Ze získaných hodnot byla vypočtena pevnost v tahu a procentuální maximální prodloužení. [17]

5.2. Termogravimetrie

Zkouška TGA byla prováděna dle normy ISO 9924-1. [18] Tato termická analýza sleduje hmotnostní úbytek tepelně namáhaného vzorku v závislosti na čase nebo teplotě. Jedná se sice o destruktivní zkoušku, ale je potřeba velmi malý vzorek, v tomto případě se jednalo o přibližně 20 mg. Zkouška byla provedena jak pro sadu modelových vzorků, tak pro vzorky odebrané z historických plynových masek. V oblasti polymerních materiálů se TGA využívá pro stanovení rozkladných procesů, stanovení obsahu plniva (saze, silika, vápenec), ke studiu rychlosti rozkladných procesů a ke kvantifikaci složení. Vzorky byly zahřívány na $650 \text{ }^\circ\text{C}$ v inertní N_2 atmosféře, poté zchlazeny na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a opětovně zahřívány v O_2 atmosféře na $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3 ATR-FTIR infračervená spektroskopie

Všechny vzorky byly analyzovány pomocí ATR-FTIR spektroskopie (technikou úplného zeslabeného odrazu) na spektrometru Nicolet iS5, zaznamenáváno bylo 24 skenů při rozlišení 4 cm^{-1} , v rozmezí $4000\text{-}490 \text{ cm}^{-1}$. Navzdory tomu, že se jedná o nedestruktivní techniku, krystal bylo nutné přitlačit poměrně velkou silou a u degradovaných vzorků s křehkou povrchovou vrstvou zůstala na povrchu viditelná stopa.

6. Výsledky

6. 1. Mechanická zkouška

Jak je patrné z výsledků shrnutých v Tabulce 1, sledované hodnoty poklesly u všech degradovaných vzorků. Největší změna vlastností nastala u vzorků stařených termooxidačně, nejmenší naopak u vzorků stařených atmosféricky.

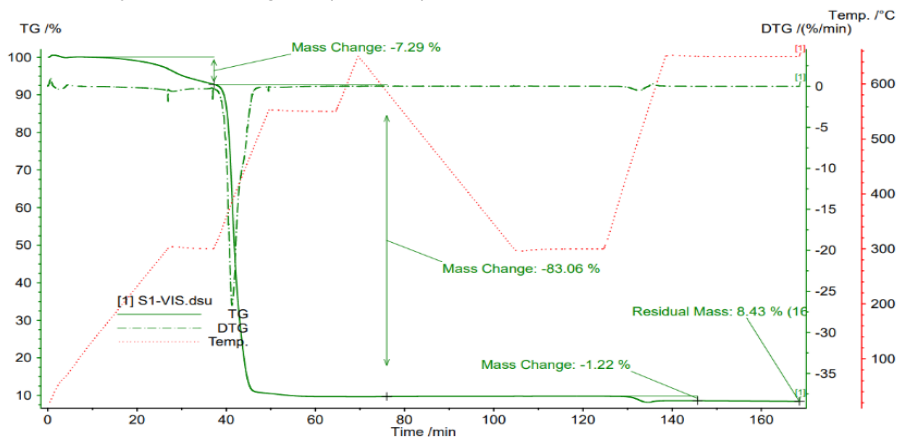
Tab. 1: Výsledky mechanické zkoušky pevnosti v tahu

Typ vzorku	Pevnost v tahu [N mm ⁻²]	Prodloužení [%]
Standard	42,62 ± 4,9	426,42 ± 51,4
Termooxidační staření	15,76 ± 1,4	153,26 ± 18,7
Atmosférické staření	29,10 ± 5,9	273,72 ± 28,7
UV komora	25,24 ± 0,9	296,22 ± 33,1

Z výsledků vyplývá, že míru degradace předmětu nelze usuzovat jen na základě vizuálního hodnocení. Navzdory tomu, že vizuální změny byly markantnější u vzorků stařených v UV komoře a atmosféricky, jednalo se pouze o změny v povrchové struktuře, které výrazněji nezasahovaly do hlubších vrstev vzorku a ve výsledku ovlivnily mechanické vlastnosti materiálu výrazně méně než termooxidační staření. Nutno však podotknout, že se jedná o vzorky, které během staření nebyly nijak mechanicky namáhány a tento závěr zřejmě nebude platit pro předměty, které budou v pohybu, kdy vlivem praskání povrchové vrstvy bude degradace postupovat do hlubších vrstev materiálu.

6. 2. Termogravimetrická analýza (TGA)

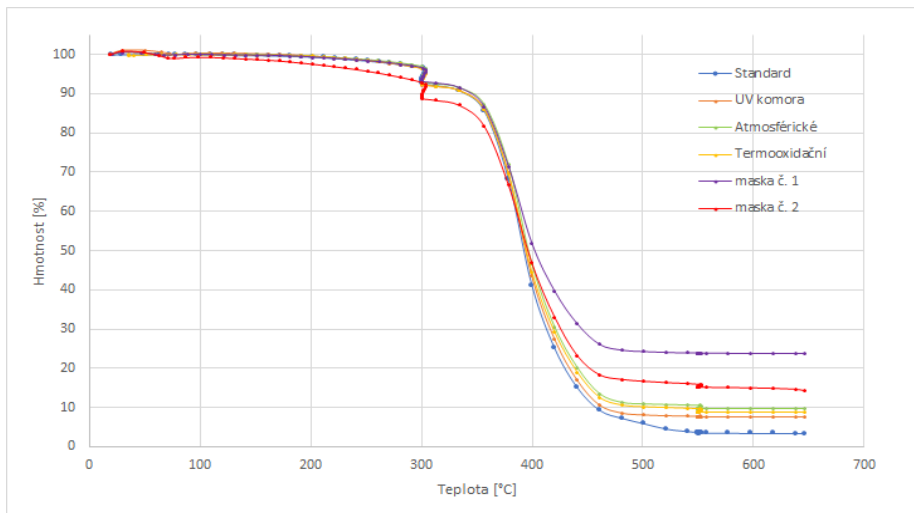
Graf 1 – TG (zelená) a DTG (zelená přerušovaná) křivka vzorku stařeného atmosféricky, teplotní program (červeně)



Na derivované termogravimetrické křivce (DTG v Grafu 1) lze pozorovat celkem tři píky. Na DTG jsou změny hmotnosti zřetelnější a lépe viditelné než na termogravimetrické křivce (TG v Grafu 1). Píky přísluší třem změnám v hmotnosti vzorku, ke kterým došlo během tepelného rozkladu. První pík (cca 30 min, při teplotě kolem 300 °C) přísluší rozkladu nízkomolekulárních látek, v pryžích především plastifikátorů, stabilizátorů a olejů. Druhý pík (40 min, kolem 380 °C) odpovídá rozkladu kaučukových složek a ve třetím kroku (130 min, kolem 512 °C) pak dochází k rozkladu pyrogenního uhlíku. Chybí zde čtvrtý výrazný pík, který by náležel rozkladu plniv. Obsah plniv tak pravděpodobně odpovídá hmotnostnímu zbytku po dokončení analýzy. [19]

Termogram odpovídá pryži z přírodního kaučuku (počtem rozkladných kroků při příslušných teplotách a v příslušné atmosféře). Tato analýza nám tedy může potvrdit, zda se jedná o přírodní nebo syntetický kaučuk, protože butadienstyrenový kaučuk (který byl v našem případě jedinou alternativou) se rozkládá za vyšších teplot. Porovnání tvaru termogramů modelových vzorků a vzorků z historických plynových masek (Graf 2) potvrdilo hypotézu založenou na historické rešerši, že masky jsou skutečně vyrobené z přírodního kaučuku.

Graf 2 - TGA křivka modelových a historických vzorků při ohřevu v inertní atmosféře*



***Poznámka:** Pro lepší přehlednost je v Grafu 2 zobrazen jen ohřev v inertní atmosféře, (obsah pyrogenního uhlíku, ke kterému došlo v oxidační atmosféře byl zanedbatelný - 1-2 hm. %).

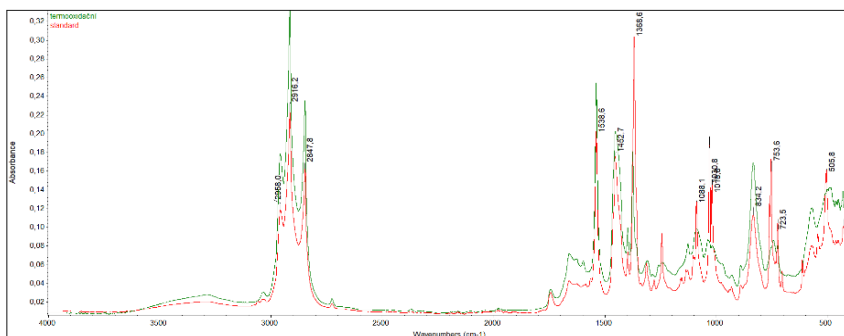
Graf 2 porovnává termogramy všech vzorků. Mírná odlišnost křivky standardu od uměle zestařených vzorků byla zřejmě způsobena pohybem vzorku v pánvičce během chlazení. Žádné změny ve struktuře modelových vzorků způsobené degradací, pomocí této metody nebyly pozorovány

Historický vzorek č. 2 vykazoval celkově větší hmotností úbytek než vzorek č. 1, což pravděpodobně ukazuje na rozdílný obsah plniv, k jejichž rozkladu během TGA nedošlo. Vzorek č. 1 pravděpodobně oproti vzorku č. 2 obsahuje vyšší podíl plniv (vzorek č. 1: 26 hm. %, vzorek č. 2: 12 hm. %) a nižší podíl nízkomolekulárních látek (vzorek č. 1: 6 hm. %, vzorek č. 2: 9 hm. %).

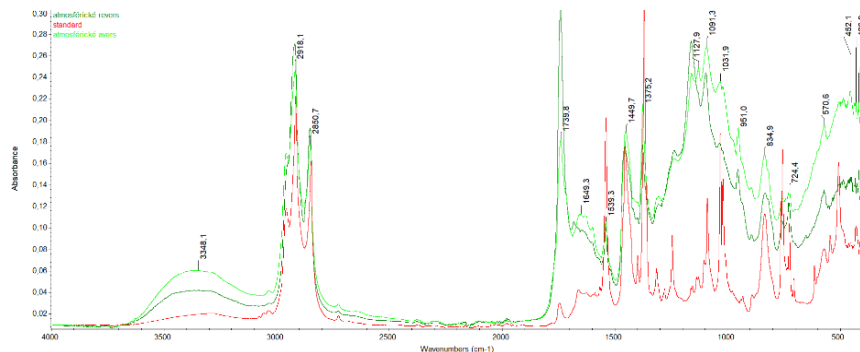
6. 3. Infračervená spektroskopie

Pro přírodní pryž obsahující trisubstituovanou dvojnou vazbu C=C jsou typické pásy v oblasti $3100-3000\text{ cm}^{-1}$, $1680-1660\text{ cm}^{-1}$ a $815\pm 25\text{ cm}^{-1}$. [20] Pás v oblasti kolem 1740 cm^{-1} patří C=O vazbě v esterech. [21] Vibrace C=C vazby v oblasti $1685-1620$ značí, že tyto vazby jsou izolované. [22]

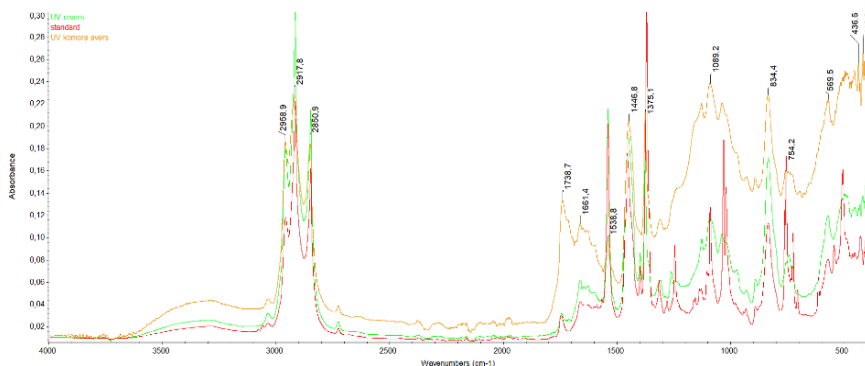
Spektrum 1 Srovnání mezi vzorkem stařeným termooxidálně (zelená) a standardem (červená)



Spektrum 2 Srovnání mezi lícovou (světle zelená) a rubovou (tmavě zelená) stranou vzorku stařeného atmosféricky a standardem (červená)



Spektrum 3 Srovnání mezi lícovou (žlutá) a rubovou (zelená) stranou vzorku stařeného v UV komoře a standardem (červená)



Tab. 2: Přiřazení pásů ATR-FTIR odpovídajícím funkčním skupinám

Vlnočet (cm ⁻¹)	Intenzita*	Vibrace**	Funkční skupina
3640-3150	m-s, br	v(OH)	-OH
3100-3000	m	v(CH)	>C=CH ₂
3000-2840	m	v _{as} (CH ₂)	-C-CH ₂
	m	v _s (CH ₂)	
3000-2840	m-s	v _{as} (CH ₃)	-C-CH ₃
	m-s	v _s (CH ₃)	
1750-1735	s	v(CO)	-CO-O-
1680-1660		Další char. pásy pro v _s (CH)	>C=CH ₂
1480-1385		Další char. pásy pro	-C-CH ₃

		$\nu_s(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$	-C-CH ₂
1300-1000		Další char. pásy pro $\nu(\text{CO})$	-CO-O-
815±25	s	$\gamma(\text{CH})$	=C-H-

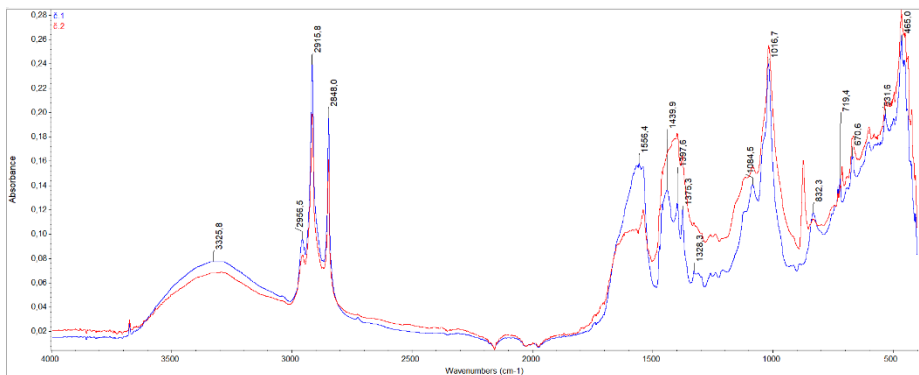
*s-silná, m-střední, br-široký pás

** ν -valenční, ν_s -valenční symetrická, ν_{as} -valenční asymetrická, γ -mimorovinná

U vzorků stařených v UV komoře a atmosféricky (Spektrum 2 a 3) můžeme pozorovat zvýšení intenzity a rozšíření pásů v oblasti 1500-800 cm^{-1} . U vzorků stařených termooxidací sledujeme pokles intenzity pásů v oblasti 1400-1000 cm^{-1} .

U spekter stařených v UV komoře (Spektrum 3) i atmosféricky (Spektrum 2) se objevuje nový široký pás v oblasti kolem 3300 cm^{-1} , který přísluší valenční vibraci vazby O-H skupiny. Dále je u nich vidět nárůst intenzity pásu v oblasti 1740 cm^{-1} , který patří valenční vibraci C=O vazby v esterech, stejně tak se zvyšuje intenzita několika pásů v oblasti 1300-1000 cm^{-1} , které jsou dalšími charakteristickými pásy této skupiny. U spekter standardu a vzorků stařených termooxidací (Spektrum 1) se tyto pásy vyskytují ve srovnatelné intenzitě a pás O-H skupiny se u nich nijak výrazně neprojevuje.

Spektrum 4 Maska č. 1 (modrá) a maska č. 2 (červená)



U obou vzorků masek chybí pás v oblasti 1680-1660 cm^{-1} (Spektrum 4). Výrazný úzký pás v oblasti kolem 1000 cm^{-1} bude v případě těchto historických vzorků nejspíš příslušet aditivu (např. sílice použité jako plnivo). Širší pás v oblasti 1580-

1545 cm^{-1} může příslušet solím organických kyselin jako například stearátům, které se v pryžích běžně vyskytují. [20]

7. Závěr

Připravené modelové vzorky pryže z přírodního kaučuku byly posouzeny vizuálně, pomocí mechanické zkoušky tahových vlastností, termogravimetrickou analýzou a ATR-FTIR spektrometrií.

Pomocí TGA nebyla u modelových vzorků zjištěna žádná změna ve struktuře, ale osvědčila se jako vhodná mikrodestruktivní analýza pro identifikaci a rozlišení pryže přírodní od syntetické. U historických vzorků byl pozorován rozdíl v obsahu plniv, kterých byl přibližně dvojnásobek v masce č. 1. Plniva zvyšují odolnost pryže vůči degradaci, a toto zjištění je tak v souladu s výrazně vyšší mírou degradace u masky č. 2, která jich obsahuje méně.

Pomocí všech ostatních metod byly zaznamenány změny vlastností nebo struktury uměle stařených vzorků. Navzdory tomu, že vizuální změny byly markantnější u vzorků stařených v UV komoře a atmosféricky, jednalo se pouze o změny v povrchové struktuře, které výrazněji nezasahovaly do hlubších vrstev vzorků, a zkouška pevnosti v tahu ukázala, že ovlivnily mechanické vlastnosti materiálu výrazně méně než termooxidační staření.

U vzorků stařených atmosféricky a v UV komoře byl pozorován nárůst intenzity v oblasti 1500-800 cm^{-1} zatímco u vzorků stařených termooxidačně snížení intenzity v oblasti 1400-1000 cm^{-1} . Bez spektra standardu je tak velmi těžké identifikovat vzorek pryžového materiálu, což je vedle velkého množství aditiv hlavním problémem při identifikaci neznámých vzorků. U všech modelových vzorků jsme úspěšně pozorovali degradaci materiálu projevující se hlavně oxidací řetězce.

Historické masky se vzájemně vzhledově výrazně lišily, ale jejich ATR-FTIR spektra nevykazovala mnoho odlišností. Vzhledem k absenci pásů v oblasti 1680-1650 cm^{-1} je komplikované identifikovat pryžový materiál pouze ze spektra i při srovnání s knihovny. Některé výraznější pásy ve spektru však lze přiřadit aditivům, jakými jsou v tomto případě zřejmě silika, stearáty a parafinový vosk.

8. Literatura:

1. Roff W. J., Scott J. R. 2013. *Fibres, films, plastics and rubbers: a handbook of common polymers*. London: Elsevier, 2013. ISBN 1483102998.
2. Princi E. 2019. *Rubber: Science and Technology*. In the series [De Gruyter STEM](#) [online]. 2019, ISBN 9783110640311 [cit. 2023-11-08] Dostupné z: https://books.google.cz/books/about/Rubber.html?id=TXicDwAAQBAJ&redir_esc=y.
3. Pech J. 1971. *Syntetický kaučuk*. 1. vyd. Praha: SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1971.

4. Coran A. Y. 2013. Definition of Vulcanisation. In: The Science and Technology of Rubber [online]. Cambridge: Academic Press, 2013, p. 337-381. [cit. 2020-07-05] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/vulcanization>.
5. Marcín J. 1972. Vulkanizace. Praha: SNTL-Státní nakladatelství technické literatury; 1972.
6. Doležel B. 1981. Odolnost plastů a pryží. Praha: SNTL-Státní nakladatelství technické literatury; 1981.
7. Prokopová I. 2007. Makromolekulární chemie [online]. Praha: VŠCHT; 2007. [cit. 2023-11-08] Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/001.html.
8. Connors S, Murray A, Paroli R, Delgado A, Irwin J. 2000. Spectroscopic Investigation of the Degradation of Vulcanized Natural Rubber Museum Artifacts. In ACS Symposium Series [online]. 2000, 12/28 [2023-11-08]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/44050259_Spectroscopic_Investigation_of_the_Degradation_of_Vulcanized_Natural_Rubber_Museum_Artifacts.
9. Haider K. S. 2012. Rubber Soul – The Investigation of Rubber by Vibrational Spectroscopy [online]. Berlin: Technische Universit at Berlin; 2012 [cit. 2023-12-09]. Dostupné z: https://www.arc.ed.tum.de/fileadmin/w00cgv/rkk/media_rkk/downloads/Publikationen/Haid er_MA-Thesis_RubberSoul_TU_Berlin.pdf.
10. Ducháček V., Hrdlička Z. 2009. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 2009. ISBN 2009978-80-7080-713-2.
11. Fatra a.s. 2015. Fatra 80 [online]. 2015 [cit. 2023-09-08]. Dostupné z: <https://www.fatra.cz/wp-content/uploads/2015/11/FATRA-publikace-80-let.pdf>.
12. Rapouch, K. 2018. Průzkum a možnosti konzervace pryže na plynových maskách. In Kapitoly z konzervování a restaurování plastů. Brno: Technické muzeum v Brně, 2018, s. 42-51. ISBN 978-80-87896-55-6.
13. Connors, S. A. 1998. Chemical and Physical Characterisation of the Degradation of Natural Rubber in the Museum Environment [online]. Kingston-Queen's University, 1998 [cit. 2023-09-10]. Dostupné z: <https://www.collectionscanada.gc.ca/obj/s4/f2/dsk2/ftp01/MQ36018.pdf>.
14. Salaeh S. 2014. Processing of natural rubber composites and blends: relation between structure and properties. In Materials Science [online]. Lyon-Université Claude Bernard: HAL, 2014 [cit. 2023-10-11]. Dostupné z: <https://theses.hal.science/tel-01127232/file/2014LYO10141.pdf>.
15. Sreeja T. D., Kutty S. 2010. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber/Reclaimed Rubber Blends. In Polymer-Plastics Technology and Engineering [online]. 2010, 39(3), p. 501-512 [cit. 2023-10-11]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/232842317_Cure_characteristics_and_mechanic_al_properties_of_natural_rubberreclaimed_rubber_blends.
16. Rooj S., Basak G. C. Maji P. K., Bhowmick A. K. 2011. New Route for Devulcanisation of Natural Rubber and the Properties of Devulcanised Rubber. In Journal of Environmental Polymer Degradation [online]. 2012, 19(2), p. 382-390 [cit. 2023-10-11]. Dostupné z: https://www.academia.edu/4189817/New_Route_for_Devulcanization_of_Natural_Rubber_and_the_Properties_of_Devulcanized_Rubber.

17. ČSN EN ISO 527-1: 2020, Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy.
18. ČSN ISO 9924-1: 2018, Kaučuk a výrobky z pryže - Stanovení složení vulkanizátů a kaučukové směsi pomocí termogravimetrie - Část 1: Isoprenový (IR), butadienový (BR), styren-butadienový (SBR) kaučuk, butylkaučuk (IIR) a ethylen-propylenový kopolymer (EPM) a terpolymer (EPDM).
19. METTLER TOLEDO. TGA of Natural Rubber (NR). In METTLER TOLEDO TA Application Handbook Elastomers, Volume 2 [online]. Dostupné z: https://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB426.html.
20. Smith, B. C. 2016. The Infrared Spectroscopy of Alkenes. In Spectroscopy [online]. Spectroscopy-11-01-2016, Volume 31, Issue 11 [cit. 2023-11-08]. Dostupné z: <https://www.spectroscopyonline.com/view/infrared-spectroscopy-alkenes>.
21. Michele R. Derrick, Dusan C. Stulik, and James M. Landry. 1999. Infrared Spectroscopy in Conservation Science. In Scientific Tools for Conservation [online]. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999 [cit. 2023-09-09]. Dostupné z: http://authenticationinart.org/pdf/literature/infrared_spectroscopy.pdf.
22. Infračervená spektrometrie-Tabulky [online]. VŠCHT [2023-03-02]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/dolensky/uvodstrukturyleciva/soubory/05_UvDoStAnFaLa_IR_Tabulky.pdf.

Čistenie papierových dokumentov: využitie a porovnanie efektivity rôznych metód pri odstránení hmyzích výlučkov

Cleaning of paper documents: use and comparison of the effectiveness of various methods for removing insect accretions

Zuzana Machatová, Radka Zajíčková Benžová, Domenico Pangallo,
Zuzana Farkas

Vysoká škola výtvarných umení, Hviezdoslavovo námestie 18, 814 37 Bratislava 1,
zuzana.machatova@protonmail.com
Univerzitná knižnica v Bratislave, Oddelenie reštaurovania dokumentov Michalská
1, 814 17, Bratislava, radka.benzova@ulib.sk
Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej biológie, Dúbravská cesta 5777/21,
841 04 Karlova Ves, domenico.pangallo@savba.sk, zuzana.kisova@savba.sk

Abstrakt: *Znečistenie výlučkami hmyzu patrí medzi najčastejšie formy poškodenia zbierkových predmetov. V dostupnej literatúre sa stretávame najmä s využitím metód založených na mechanickom odstránení hmyzích výlučkov, pričom pri ich nedostatočnej eliminácii sú ponúkané diskutabilné metódy, ako napríklad bielenie papiera. Cieľom nášho výskumu je testovanie a porovnanie účinnosti rôznych možností odstránenia hmyzích výlučkov z papierových dokumentov a to využitím štandardných foriem čistenia papiera, medzi ktoré patrí mokré čistenie vo vodnom kúpeli, prípadne vodou s pridanými tenzidmi, ako aj pomocou extracelulárnych enzymatických preparátov produkovaných environmentálnymi mikroorganizmami. Pre testovanie efektivity čistiacich metód boli použité modelové vzorky a v ďalšej fáze bude testované čistenie reálnych historických objektov z fondu Univerzitnej knižnice v Bratislave. Vzorky boli vystavené umelému starnutiu pomocou svetla a vlhkého tepla. Pred a po aplikácii čistenia boli podrobené analýzam za pomoci mikroskopie, FTIR spektroskopie, obrazovej analýzy a kolorimetrie..*

Projekt prebieha v spolupráci Vysokej školy výtvarných umení, Oddelenia reštaurovania dokumentov Univerzitnej knižnice v Bratislave a Ústavu molekulárnej biológie SAV.

Kľúčové slová: čistenie, papier, hmyz, muchy, výlučky, exkrementy, enzýmy, preparáty

Abstract: Contamination caused by insect accretions is one of the most common types of damage to heritage objects. Related literature includes mostly methods based on the mechanical removal of insect accretions, while disputable methods such as paper bleaching are offered in case of insufficient elimination. The aim of our research is to test and compare the effectiveness of various options for removing insect secretions from paper documents using standard forms of paper cleaning, which include wet cleaning in a water bath or water with added surfactants, as well as using extracellular enzymatic substrates produced by environmental microorganisms. The effectiveness of cleaning methods was tested on model samples. The cleaning of real historical objects from the collection of the University Library in Bratislava will be tested in the next phase. The model samples were artificially aged by both light and humidity and heat cycles. They were analyzed by an optical microscope, FTIR spectroscopy, visual analysis and colorimetry.

The project will take place in cooperation with the Document Restoration Department of the University Library in Bratislava, the Institute of Molecular Biology of the Slovak Academy of Sciences, and the Academy of Fine Arts.

Keywords: cleaning, paper, insect, flies, frass, droppings, excreta, accretions, flyspecks, enzymes, substrates

1. Úvod

Témou príspevku je problematika čistenia špecifického druhu znečistenia zbierkových objektov, výlučkov hmyzu. Projekt prebieha v spolupráci Vysokej školy výtvarných umení, Oddelenia reštaurovania dokumentov Univerzitnej knižnice v Bratislave a Ústavu molekulárnej biológie SAV. Výskum bol v úvodnej fáze zameraný na čistenie papierových dokumentov, resp. modelových vzoriek z papiera a v budúcnosti bude doplnený o čistenie reálnych historických objektov na papierovej, prípadne inej podložke.

Poškodenie papierových objektov výlučkami hmyzu je mimoriadne časté, má výrazne negatívny vplyv na vizuálnu stránku objektov a priamo súvisí s degradačnými procesmi v papierovej podložke. Súčasná literatúra je pomerne chudobná na informácie o možnostiach odstraňovania hmyzích výlučkov a venuje sa takmer výhradne ich mechanickému čisteniu. American Institute for Conservation pre mechanické odstránenie odporúča použiť ihlu, mikro špachtľu alebo špičku skalpela, prípadne pre minimalizáciu rozrušenia vlákien papiera použitie štetca za vlhka [1]. V starších textoch ako sa ako metóda odstraňovania „mušincov“ spomína okrem zoškriabania čistenie „kysličníkom vodičtým“ (peroxid

vodíka) s liehom v pomere 1:1 a bielenie 2% vodným roztokom chloraminu T [2]. V inom internom dokumente nachádzajúcom sa v príručnej knižnici Oddelenia reštaurovania dokumentov UKB sa píše: „Povrchové navrstvení stop hmyzu se odstraňuje pomoci skalpela nebo měkkou gumou. Škrvny zanechané po zpracování se opracovávají mýdlovým alkoholem, organickými rozpouštědly a někdy i jistými oksyličovadly při zachování všech opatření.“ [3]. Ivan Galamboš v knihe Konzervátorské praktikum odporúča iba mechanické čistenie pomocou skalpela a gumy [4]. V metodickej príručke A-Z konzervátora sa škrvny po hmyze odporúča mechanicky odstrániť skalpelom pretože „sú také rezistentné, že na ne nepôsobí žiadne rozpúšťadlo“ [5].

Výskumu predchádzala okrem prieskumu dostupnej literatúry osobná skúsenosť s problémom odstránenia tohto typu znečistenia štandardnými, overenými a bezpečnými prostriedkami využívanými na poli reštaurovania papierových dokumentov. Po mechanickom odstránení výlučkov z povrchu papiera zostávajú vo väčšine prípadov v papierovej podložke škrvny spôsobené degradáciou papiera vplyvom dlhodobého pôsobenia výlučkov, najmä v súvislosti s ich kyslým pH [6]. Tieto škrvny nie je možné odstrániť čistením pomocou vodných systémov, či už čistou vodou, alebo s použitím tenzidov, a ani čistením pomocou organických rozpúšťadiel. Ako možná alternatíva sa ponúka čistenie na báze chemickej reakcie zahŕňajúca bielenie, alebo použitie enzymatických preparátov. Vzhľadom nato, že všetky metódy bielenia papiera používané v reštaurátorskej praxi majú negatívny dopad na fyzikálne, chemické a mechanické vlastnosti papiera [7], túto metódu sme vo výskume vynechali a zamerali sme sa na čistenie pomocou enzymatických preparátov.



Obr. 1: Mapa Belgium Catholicum seu Decem Provinciae Germaniae Inferioris z roku 1747 znečistená výlučkami hmyzu

2. Metodika

Využitie enzymatických preparátov na historických dokumentoch musí nevyhnutne predchádzať rozsiahle testovanie na modelových systémoch, ktoré budú vhodným spôsobom imitovať znečistenie. Podobne, ako u iných typov znečistenia, ktoré je charakteristické pre historické dokumenty (škvry mikrobiologického pôvodu, škvry od záznamových prostriedkov a pod.), musíme aj u škvry, ktorých pôvodcom je hmyz, pristúpiť v úvodných fázach experimentu na isté zjednodušenie. Dokumenty na papierových podložkách sprevádzali ľudskú činnosť pri najrôznejších podmienkach, pôvodcov znečistenia výlučkami hmyzu môže byť mnoho.

Z praktických dôvodov boli pre prípravu modelových systémov zvolené muchy *Hermetia illucens* (genus *Hermetia*), nakoľko ich chov a vplyv diéty na metabolizmus je pomerne dobre preskúmaný.

2.1. Príprava modelových systémov

Pre prípravu modelových systémov bolo obstaraných 120 lariev *H. illucens* v ranných štádiách vývoja (Obr. 2). Larvy konzumujú širokú škálu organických látok a sú schopné sa prispôbiť výžive s rôznymi pomermi živín, pričom kvalita ich výživy má vplyv na vlastnosti a reprodukčné schopnosti dospelcov [8]. Larvy boli chované v teráriu a boli kŕmené stravou zloženou z čerstvého ovocia a zeleniny s prídavkom pivovarnického mláta [9]. Larválne štádium trvalo 18 – 36 dní, z toho prepupálne štádium 7 dní. Púpálne štádium následne trvalo 1 – 2 týždne. Dospelce boli preložené do druhého terária, ktoré bolo vystlané filtračným papierom (100 % celulóza). Dospelce sa dožívali priemerne 21 dní (produktívna fáza experimentu). Dospelce mali v teráriu k dispozícii vodu, glukózový roztok, bežný repný cukor v tuhej forme a sušené mlieko v práškovej forme.



Obr. 2: Larvy *Hermetia illucens*

2.2. Urýchlené starnutie

Po uhynutí hmyzu boli filtračné papiere vybraté z terária a očistené vlasovým štetcom. Následne boli naskenované a segmentované na menšie vzorky podľa distribúcie škvŕn na papierovom nosiči. Vzorky boli podrobené urýchlenému svetelnému starnutiu a starnutiu pri RV 80 % a teplote 60°C po dobu 28 dní.

2.3. Charakterizácia modelových systémov

Keďže aktivitu hmyzu v teráriu nie je možné úplne riadiť, výsledkom sú vzorky, ktorých charakter je značne heterogénny (Obr. 3). Prvým krokom bola segmentácia na menšie plochy, ktorých znečistenie je možné opísať pomocou metód obrazovej analýzy, kým sa pristúpilo k ostatným meraniam – kolorimetrii a FTIR spektroskopii.



Obr. 3: Modelové systémy pred urýchleným starnutím

Obrazová analýza

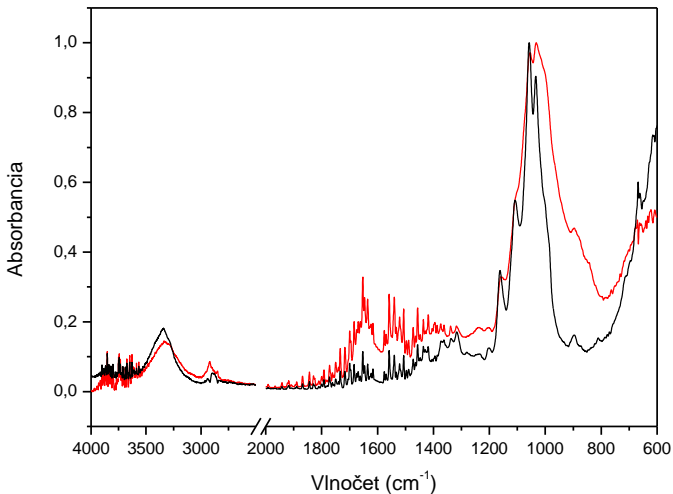
Na obrazovú analýzu bol použitý program Fiji (just ImageJ). Cieľom využitia obrazovej analýzy bolo kvalitatívne a semikvantitatívne popísať zmeny na škvŕnách (výlučkov hmyzu) počas urýchleného starnutia a počas ošetrenia škvŕn enzymatickými preparátmi. Obhliadkovým prieskumom a kolorimetricky bolo možné škvŕny rozdeliť na dve skupiny – hnedšie škvŕny (typ A) a zelenšie škvŕny (typ B).

Boli zvolené dva prístupy – analýza s využitím metódy pre gély (modul *Gels*) a metóda s manuálnym prahovaním. Manuálna prahovanie vyžaduje konverziu 8-bitový obraz v stupňoch šedej, následne boli sledované parametre plocha (škvŕny), stredná hodnota šedej (mean grey value) a Feretov maximálny a minimálny priemer. Rámec pre hodnotenie gélov umožňuje sledovať tie isté parametre, v niektorých prípadoch s lepšou kontrolou výpočtu plôch škvŕn. Hlavným prínosom využitia modulu je možná úspora času pri spracovaní väčšieho množstva informácií.

Na základe takto charakterizovaných plôch na modelových vzorkách bolo možné pristúpiť k ďalším meraniam.

FTIR spektroskopia

Merania ukázali, že pre tento druh znečistenia sú charakteristické látky prevažne proteínového charakteru. Tieto pozorovania sú v dobrej korelácii s referenčnou literatúrou. Pre ďalšie výpočty boli vybraté pásy pri 3069, 1656 a 1538 cm^{-1} a 950 a 995 cm^{-1} .



Obr. 4: FTIR spektrum modelového systému na mieste škvrny (výlučkov hmyzu, červená čiara) a spektrum nosiča (čierna čiara)

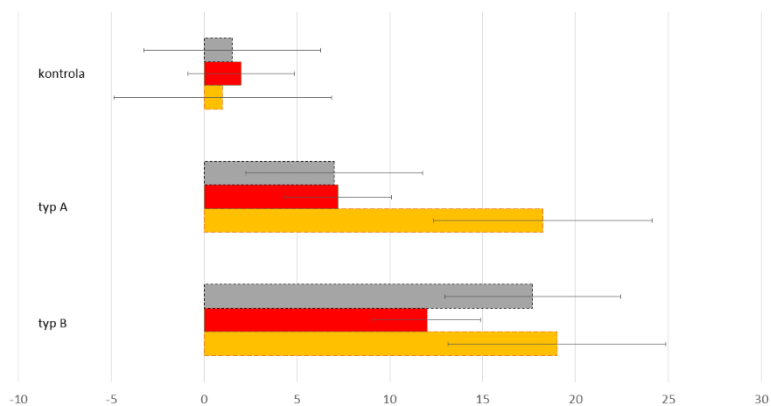
2.3. Aplikácia enzýmov

Pre čistenie výlučkov hmyzu boli využité extrakty baktérie *Exigobacterium undae* (vzdušný izolát – Krásna Hôrka; [10]) a kvasinky *Sporidiobolus metaroseus* (izolát zo živočíka, [10]), kultivované v prítomnosti živočíšneho gleja, ľanového oleja a hmyzieho trusu. Využitý bol hrubý extrakt extracelulárnych enzýmov, ktorých bližšia charakterizácia je popísaná v referenčnej literatúre. Základná dávka zmesi hydroláz bola 50 mikrolitrov nanosených mikropipetou v kvapalnej forme alebo po zamiešaní do gélu. Vzorky boli uložené na odsávacom stole. Dĺžka aplikácie bola 60 alebo 180 sekúnd, následne bolo zapnuté odsávanie a enzým sa z materiálu vypláchol destilovanou vodou. Odsávanie

bolo zapnuté 60 alebo 180 sekúnd a vzorky sa následne nechali usušiť medzi filcami. Pre prehľadnosť budeme ďalej uvádzať iba výsledky zo 180 s. aplikácie.

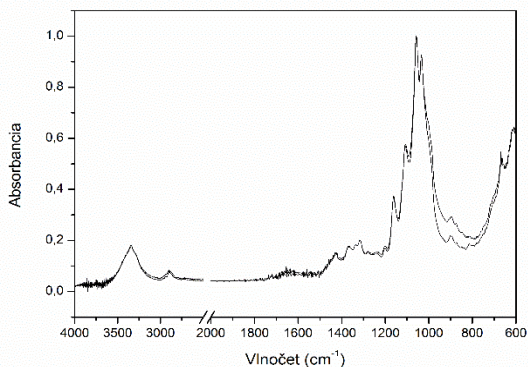
3. Výsledky a diskusia

Kolorimetrické merania ukázali, že aplikácia enzymatických preparátov priniesla výraznú zmenu študovaných škvŕn (Obr. 4). Priemerná hodnota ΔE_{ab}^* kontrolných vzoriek ošetrených destilovanou vodou je 2,44, kým ΔE_{ab}^* u hnedších typov škvŕn (typ A) dosiahlo hodnotu 17,60 a u zelenších typov škvŕn (typ B) 28,30.



Obr. 5: Hodnoty zmien farbových súradníc – ΔL^* sivá farba, Δa^* červená farba a Δb^* žltá farba pre *Exiguobacterium undae*, filt., ultivované s hmyzím trusom

Bezprostredne po aplikácii bola v FTIR spektrách zaznamenaná redukcia plôch pod pásmi bielkovín ($3069, 1656, 1538 \text{ cm}^{-1}$) – Obr. 5. Najvýznamnejšie zmeny zachytáva Tab.1.



Obr. 6: FTIR spektrá namerané na mieste aplikácie enzýmu po ošetrení (čierna čiara)

V tejto fáze výskumu boli hodnotené prvé porovnania účinnosti odstraňovania výlučkov hmyzu na modelových systémoch. Treba však poznamenať, že experiment je potrebné realizovať na väčšom počte vzoriek – zvlášť u filtrátov baktérie a kvasinky pestovanej v prostredí ľanového oleja.

Tab.1: Zmeny plôch pod pásmi po aplikácii enzymatického čistenia

Názov	ΔA (1652 cm^{-1}) %	FWHM (fitted) 1652 cm^{-1}	ΔA (1538 cm^{-1}) %
E. undae, filtrát, hmyzí trus	79	22,73	87
E. undae, filtrát, živočíšny glej	74	17,12	71
E. undae, filtrát, ľanový olej	59	15,40	74
S. metaroseus, filtrát, hmyzí trus	72	20,85	77
S. metaroseus, filtrát, živočíšny glej	63	15,47	75
S. metaroseus, filtrát, ľanový olej	55	12,24	70
Kontrola	12	n.a.	35

4. Záver

Prvé výsledky ukázali, že extrakty získané z *Exiguobacterium undae* a *Sporodiobolus metaroseus*, kultivovaných v prítomnosti výlučkov hmyzu a živočíšneho gleja výrazne prispievajú k odstráneniu výlučkov hmyzu z povrchu modelových systémov.

V ďalšej fáze testovania by sme sa chceli sústrediť na štúdium vlastností modelových systémov ošetrovaných enzymatickými preparátmi po urýchlennom svetelnom starnutí a starnutí pri zvýšenej teplote a relatívnej vlhkosti a na rozšírenie metód hodnotenia o metódy povrchovej charakterizácie a meranie zmien mechanických vlastností.

Podakovanie

Ďakujeme Oddeleniu dreva, celulózy a papiera a Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémiie ÚPSP, FChPT STU v Bratislave za možnosť využiť FTIR spektrometre

Práca bola podporená z grantu **APVV-19-0059**, *Farebné škvrny na historických papieroch: biologická a chemická charakterizácia spojená s ich odstraňovaním* a grantu KEGA **005VŠVU-4/2021** *Integrácia medziodborového výskumu do edukačného procesu reštaurovania-konzervovania*

5. Literatúra

1. BPG Surface Cleaning. 2021. Book and Paper Group Wiki. The American Institute for Conservation (AIC). Accessed March 16 [online]. 2023 [cit. 2023-03-16] Dostupné na: <https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Surface_Cleaning>
2. Ochrana knižných fondov v knižnici, autor a rok vzniku neuvedený, dostupné v príručnej knižnici na Oddelení reštaurovania dokumentov, Univerzitná knižnica v Bratislave, s. 71. interný dokument
3. Mizin P., Cerevitinov I. A. 1950. kapitola IX. Restaurace, konzervace a technologické zpracování dokumentárního materiálu. In: Теория и практика архивного дела : технология хранения документальных материалов. dostupné v príručnej knižnici na Oddelení reštaurovania dokumentov, Univerzitná knižnica v Bratislave, s.165. fotokópia českého prekladu kapitoly
4. Galamboš, I. 1972. Konzervovanie a reštaurovanie papiera, In: Konzervátorské praktikum. Bratislava: Muzeologický ústav Slovenského národného múzea, s. 237
5. Gažo, J. 1982. *A-Z konzervátora*. Bratislava: Ústredná správa múzeí a galérií, Metodická príručka. s. 234

6. Ellis. M. 1998. A Glossary of Paper Conservation Terms. Conservation Center of the Institute of Fine Arts, New York City [online]. 2023 [cit. 2023-03-16] Dostupné z: https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Glossary_of_Terms#F
7. Ďurovič, M. Restaurování a konzervování archiválií a knih. Praha: Paseka, 2002. ISBN 80-7185-383-6. s. 210
8. Gobbi, P., Martinez-Sanchez, A. Rojo, S. 2013. The effects of larval diet on adult life-history traits of the black soldier fly, *Hermetia illucens* (Diptera: Stratiomyidae). *European Journal of Entomology*. 110. 461-468. 10.14411/eje.2013.061.
9. Scala, A., Cammack, J.A., Salvia, R. et al. 2020. Rearing substrate impacts growth and macronutrient composition of *Hermetia illucens* (L.) (Diptera: Stratiomyidae) larvae produced at an industrial scale. *Sci Rep* 10, 19448 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76571-8>
9. Guidini Lopes I., WH Yong J., Lalander C. 2022. Frass derived from black soldier fly larvae treatment of biodegradable wastes. A critical review and future perspectives. In: *Waste Management* 142 s. 65–76
10. Jeszeová, L. Benžová, R., Gluščíková, M. Šišková, A., Kisová, Z., Planý, M. Kraková, L., Bauerová-Hlinková, V., Pangallo, D. 2019. Biocleaning of historical documents: The use and characterization of bacterial enzymatic resources, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volume 140, Pages 106-112, ISSN 0964-8305
11. Kisová, Z., Pavlovič, J., Šefčíková, L., Bučková, M., Puškárová, A., Kraková, L. Opálková Šišková, A., Kleinová, A., Machatová, Z. Pangallo, D. 2021. Removal of overpainting from an historical painting of the XVIII Century: A yeast enzymatic approach, *Journal of Biotechnology*, Volume 335, Pages 55-64, ISSN 0168-1656

Dezinfekcia pomocou jemnej hmly

Disinfection through a fine mist

Rebeka Zembjaková, Jitka Neoralová, Petra Vávrová

Národní knihovna České republiky – Centrální depozitář, Oddělení vývoje a výzkumných laboratoří, Sodomkova 2/1146, 102 00 Praha 15 – Hostivař
Rebeka.Zembjakova@nkp.cz

Abstrakt: Národní knihovna České republiky už niekoľko desiatok rokov, okrem dezinfekcie v parách butanolu v hermeticky uzavretom boxe, využíva aj povrchovú dezinfekciu knižničných dokumentov pomocou jemnej hmly. Fondy z kontaminovaného prostredia, ktoré ale nevykazujú známky aktívneho napadnutia plesňami, sú ošetrované zmlžovaním (foggovanie, nebulizácia), kedy je prístrojom vytvorený jemný aerosól dezinfekčnej látky. Lhká poletujúca hmla pokryje povrch knižničných materiálov mikrovapôčkami, rýchlo vysychá a na povrchu nevznikajú žiadne škvrny ani kvapky. Na začiatku bol používaný jemný zmlžovač s dezinfekčnou látkou, ktorý na chrbte niesol obsluhujúci pracovník prechádzajúci medzi regálmi v depozitári. Neskôr bolo toto zariadenie nahradené novším mobilným zmlžovacím zariadením, ktoré je položené na podlahe, alebo na vyvýšenom mieste. Oba tieto prístroje boli predovšetkým zamerané na dezinfekciu v uzavretých priestoroch, a to celých súborov kníh alebo depozitárov. V auguste 2022 bol zakúpený automatický prístroj pre individuálnu dezinfekciu kníh zmlžovaním, NEBULA od firmy Oracle. Príspevok je zameraný na predstavenie zariadenia, jeho výhody a tiež obmedzenia.

Kľúčové slová: dezinfekcia, knižničné fondy, dezinfekcia zmlžovaním, NEBULA

Abstract: The National Library of the Czech Republic has been using surface disinfection of library documents with a fine mist for several years, in addition to butanol vapour disinfection in a hermetically sealed box. Potentially contaminated collections that show little or no evidence of contamination are treated by fogging or misting, where a fine aerosol of disinfectant is produced by the device. The light, floating mist covers the surface of library materials with micro-droplets, dries quickly and leaves no stains or drops on the surface. Initially, a fine mist sprayer of disinfectant was used, which the operator carried on his back as he walked between shelves. This was later replaced by a newer mobile fogger that is placed on the floor or in an elevated position. Both of these devices were primarily designed to disinfect enclosed spaces, such as entire bookshelves or repositories. In August 2022, an automatic machine, the NEBULA from Oracle, was purchased for individual book disinfection by fogging. The article focuses on the introduction of the machine, its advantages and limitations.

Keywords: *disinfection, library funds, disinfection by fogging, NEBULA*

1. Dezinfekcia zmlžovaním

Dezinfekcia zmlžovaním je metóda aplikácie, pri ktorej sa veľmi jemné kvapôčky dezinfekčného prostriedku rozprašujú v miestnosti vo forme hmly a pokrývajú povrch potenciálne kontaminovaného materiálu. Pomocou prístroja je vytvorený jemný aerosól dezinfekčnej látky, ktorý sa v priebehu niekoľkých hodín usadí na ošetrovaných predmetoch. Dezinfekcia je iba povrchová a vo vnútri knižného bloku k dezinfekcii nedôjde. Metóda je bezpečná, ľahká poletujúca hmla dezinfekčnej látky pokryje povrch knižničných materiálov mikrokvapôčkami, dezinfekcia rýchlo vysychá a na povrchu nevznikajú žiadne kvapky ani škrvny.

2. Zmlžovacia komora

Národná knižnica Českej republiky už niekoľko rokov prevádzkuje zmlžovaciu komoru v Centrálnom depozitári v Hostivaři, ktorá je určená pre hromadné baktericídne a fungicídne ošetrovanie knižničných fondov formou povrchovej dezinfekcie pomocou jemnej hmly. Fondy z kontaminovaných priestorov sú ošetrované zmlžovaním (foggovanie, nebulizácia), kedy je prístrojom vytvorený jemný aerosól dezinfekčnej látky.

2.1. Mobilné zmlžovacie zariadenie

Na začiatku bol používaný jemný zmlžovač IGEBA s dezinfekčnou látkou poháňaný benzínom, ktorý niesol obsluhujúci pracovník prechádzajúci medzi regálmi. Neskôr bolo toto zariadenie nahradené novším mobilným zmlžovacím zariadením Hurricane Ultra II s elektrickým pohonom, ktoré je položené na podlahe alebo na vyvýšenom mieste. Priamo v napadnutých priestoroch, je možné vďaka mobilnému zariadeniu vykonať hromadné dezinfekčné ošetrovanie knižničných fondov, celých súborov kníh alebo depozitárov, práve zmlžovaním.

Vzhľadom k tomu, že biocídne prípravky nie sú pri rozprašovaní úplne zdravotne nezávadné, je potrebné, aby obsluhujúci pracovník používal ochranné pracovné pomôcky ako napríklad plášť, prípadne ochranný overal, rukavice, čiapku a celotvárovú masku s filtrom alebo polomasku doplnenú okuliarmi. S vylúčením poškodenia zdravia je možné s fondom manipulovať bez rukavíc až po uschnutí prípravkov.



Obr. 15: Preventívna povrchová dezinfekcia zmlžovaním povinných výťažkov regionálnych denníkov z depozitára Stredočeskej vedeckej knižnice v Kladne pomocou prístroja Hurricane Ultra II

3. Automatický dezinfekčný stroj NEBULA®

Počas pandémie sa skúmala možnosť prenosu vírusu COVID-19 vo verejných knižniciach z kontaminovaného povrchu knižničných materiálov na ľudí. Zistilo sa, že vírus môže zostať aktívny niekoľko dní, najmä na plaste používanom na laminovanie obalov kníh. Existuje teda riziko prenosu vírusu z postihnutej domácnosti na zamestnancov knižnice pri vracaní vypožičaných kníh a prípadne aj riziko prenosu na iných čitateľov. Preventívna karanténa, pri ktorej sa vrátené knihy umiestnili do oddeleného priestoru na 5 dní, kým vírus nezmizne, nebola možná vo všetkých inštitúciách. Bolo to predovšetkým z dôvodu priestorových obmedzení, ale aj z personálnych dôvodov. Výhodiskom bola povrchová úprava knižničných fondov. Metódy využívajúce UV-C žiarenie alebo ozón boli zamietnuté kvôli negatívnym účinkom na papier a iné organické materiály knižnej väzby. Aj v tomto prípade sa knihy musia ošetrovať v oddelenej miestnosti, pretože germicídne žiarenie aj ozón sú škodlivé pre ľudské zdravie.

V septembri 2022, na základe inštitucionálnej podpory vedy a výskumu Ministerstva kultúry Českej republiky, bolo preto Národnou knižnicou Českej republiky zakúpené automatické zariadenie NEBULA® na dezinfekciu knižničných dokumentov ako sú knihy, noviny, časopisy, šanóny a zložky dokumentov. Toto zariadenie možno umiestniť priamo do priestoru, kde sa knihy vracajú. Knihy sa môžu povrchovo upraviť v čase príjmu pred ďalšou manipuláciou. Ošetrovanie trvá niekoľko sekúnd, preto nedochádza k výraznému spomaleniu pracovných procesov ani k hromadeniu neošetrených kníh.

Princípom dezinfekcie v tomto zariadení je zastavenie činnosti baktérií, plesní a vírusov biocídnym pôsobením kvartérnych amóniových solí (QAC). Zariadenie sa skladá z dvoch komôr, ktorými knižničný dokument prechádza pomocou dopravníkových pásov. Knihy prechádzajú zmlžovacou „nebulizačnou“ komorou, kde je dezinfekčný roztok aplikovaný vo forme jemnej hmly na všetky vonkajšie časti knihy. Nasleduje rýchle sušenie v sušiackej komore. Stroj sa ľahko používa a je bezpečný pre obsluhu zariadenia. Systém pracuje v uzavretej zmlžovacej komore s odťahom a presne smerovaným prúdom vzduchu v sušiackej komore. Stroj NEBULA® obsluhuje technik, ktorý umiestni knihu na dopravný pás. Ten na základe nastaveného programu presunie dokument do zmlžovacej komory a následne do sušiackej komory, kde dôjde k rýchlemu sušeniu. Intenzitu postreku a počet sušiacich cyklov je možné užívateľsky nastaviť a prispôsobiť ošetrovaným materiálom knižničných dokumentov. Stroj je schopný automatickej detekcie sily knižného bloku a podľa toho nastavuje individuálne výšku vysúšacej lišty. Stroj sa ľahko ovláda a eliminuje riziká vdychovania biocídov, pretože je napojený na externý veľkokapacitný vysávač.



Obr. 16: Automatický dezinfekčný stroj NEBULA

3.1. Testovanie účinnosti dezinfekčných látok

V rámci vývoja a výskumu v Oddelení vývoja a výskumných laboratórií NK ČR zatiaľ prebehli prvotné testy účinnosti dodanej dezinfekčnej látky a tiež iných, bežne dostupných dezinfekcií, používaných na archívne materiály, ktoré by mohli byť používané ako alternatíva v tomto prístroji.

3.1.1. Dezinfekčné prostriedky

V rámci experimentu, okrem dodanej dezinfekčnej látky Nebula na báze kvartérnych amóniových solí, boli vybrané ďalšie dve, ktorých účinnosť na povrchy kultúrneho dedičstva bola už v minulosti testovaná. Bol vybraný dezinfekčný systém na báze nanočastíc striebra Sanosil S010 Ag – roztok s koncentráciou 5 % H₂O₂ a 0,01 % Ag. Druhou látkou, na porovnanie, bol AJATIN PLUS roztok 10%, ktorý je na báze kvartérnych amóniových zlúčenín.

3.1.2. Vzorky a kultivačné médium

Modelovým materiálom v prvej etape experimentu bol zvolený filtračný papier Whatman Grade 1 v rozmere 2 x 2 cm a to predovšetkým vďaka dostupnosti a finančnej nenáročnosti pri vyššej spotrebe vzoriek v priebehu optimalizácie postupu.

Na kultiváciu vlákňitých húb bolo použité kultivačné médium Malt Extract Agar (MEA, HiMedia).

3.1.3. Kmene mikroorganizmov

K hodnoteniu antimikrobiálneho účinku vybraných dezinfekčných prostriedkov boli použité kmene vlákňitých húb, ktoré sa na knižničných materiáloch bežne vyskytujú a za určitých podmienok môžu potenciálne spôsobiť poškodenie materiálu. Čisté kultúry vlákňitých húb pochádzajú zo Sbirky kultur hub (CCF, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha, <https://www.natur.cuni.cz/biologie/botanika/struktura/sbirka-kultur-hub-ccf>).

Aspergillus niger CCF 3264, *Cladosporium cladosporioides* CCF 3419, *Penicillium chrysogenum* CCF 3209.

3.1.4. Príprava suspenzií testovaných mikroorganizmov a cielené inokulácie vzoriek

Suspenzia na cielenú inokuláciu vzoriek bola pripravená pomocou sterilnej sterovej tyčinky, ktorou bol zotretý povrch čistých kultúr vlákňitých húb a následne prenesený do sterilného fyziologického roztoku (0,9% NaCl). Suspenzia spór nebola nijako riedená. Na agarové MEA médium bol umiestnený sterilný modelový materiál. Následne bol stred materiálu inokulovaný 10 µl pripravenej suspenzie spór daných plesní.

Účinnosť dezinfekčných prostriedkov bola testovaná na samotné spóry plesní i na vegetatívne mycélium.

Vzorky boli rozdelené na dve kategórie – bez prekultivácie a s prekultiváciou. Vzorky bez prekultivácie boli podrobené účinku dezinfekčných prostriedkov hneď po kontaminácii vlákňitými hubami, následne boli kultivované a kontrolované po 5 dňoch. Vzorky s prekultiváciou boli inokulované a následne kultivované 48 hodín

pri 24 °C. Behom tejto doby dochádzalo k rozvoji vegetatívneho mycélia bez fruktifikačných orgánov. Po dvoch dňoch boli vzorky dezinfikované, následne prenesené na čisté agarové MEA médium a ich kontrolná kultivácia pokračovala ďalšie 3 dni.

3.1.5. Uživatelské nastavenia stroja NEBULA®

Počas testovania bola menená intenzita postreku a to v rozmedzí od 2 sekúnd do 10 sekúnd (2 s, 4 s, 6 s, 8 s, 10 s). Dlhšia dĺžka postreku je neúčelná, keďže v čase nad 10 sekúnd sa už množstvo jemnej hmly dezinfekčného prostriedku hromadí na povrchu dezinfikovaného materiálu vo forme kvapaliny.

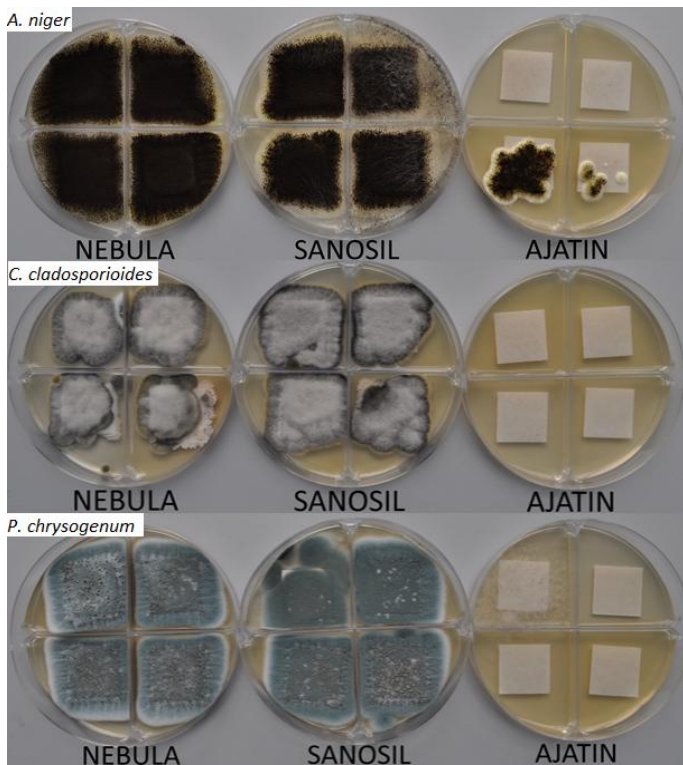
Petriho misky so vzorkami boli prilepené spodnou časťou na podložke, ktorá bola umiestnená na dopravný pás stroja NEBULA®, ktorý ich presunul do zmlžovacej komory, kde prebehla dezinfekcia. Následne bol použitý 1 sušiaci cyklus.

4. Výsledky a diskusia

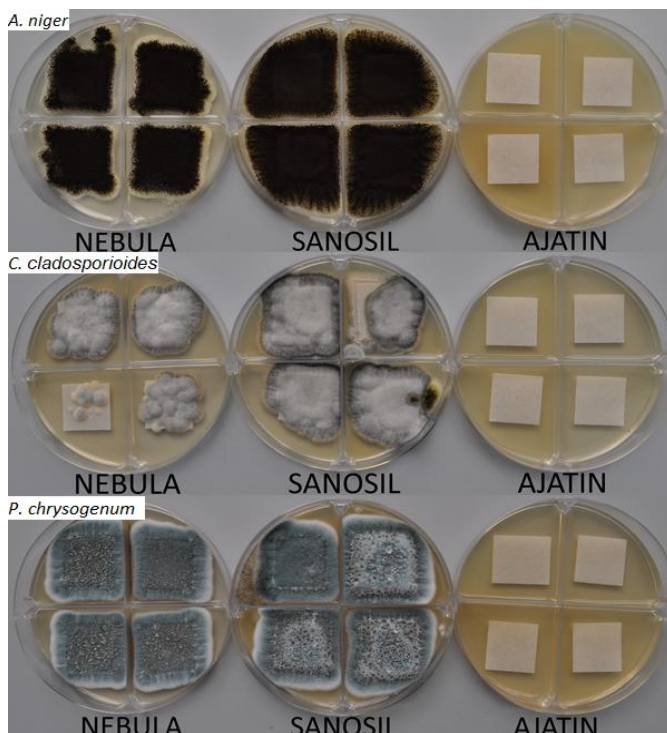
Cieľom prvej fázy experimentov bolo overenie účinnosti vybraných dezinfekčných prostriedkov na zvolené druhy mykromycét, a to vo forme spór aplikovaných na modelový materiál, a vo forme vegetatívneho mycélia (s 48 h prekultiváciou inokulovaných vzoriek na MEA). Úmyslom bolo otestovať vybrané dezinfekcie a stanovenie ich doby pôsobenia vo forme jemnej hmly potrebnej k eliminácii plesní, v prípade, pokiaľ by mal byť prístroj NEBULA® používaný na dezinfekciu knižničných fondov, ktorých biologická kontaminácia na povrchu by nebola len potenciálna, ale reálna.

4.1. Dezinfekcia vzoriek bez prekultivácie

Vzorky bez prekultivácie, nanesené na agarovom MEA médiu, boli podrobené účinku dezinfekčných prostriedkov priamo v Petriho miske, hneď po inokulácií spórami plesní, následne boli kultivované v termostate pri teplote 24 °C a kontrola prebehla po 5 dňoch od dezinfekcie. Na ukážku sú vybrané fotografie vzoriek s najväčším časovým rozstupom intenzity postreku – 2 sekundy a 10 sekúnd.



Obr. 17: Vzorky bez prekultivácie po dezinfekcii jemnou hmlou s dobou postreku 2 sekundy a nárastom mycélia po 5 dňoch

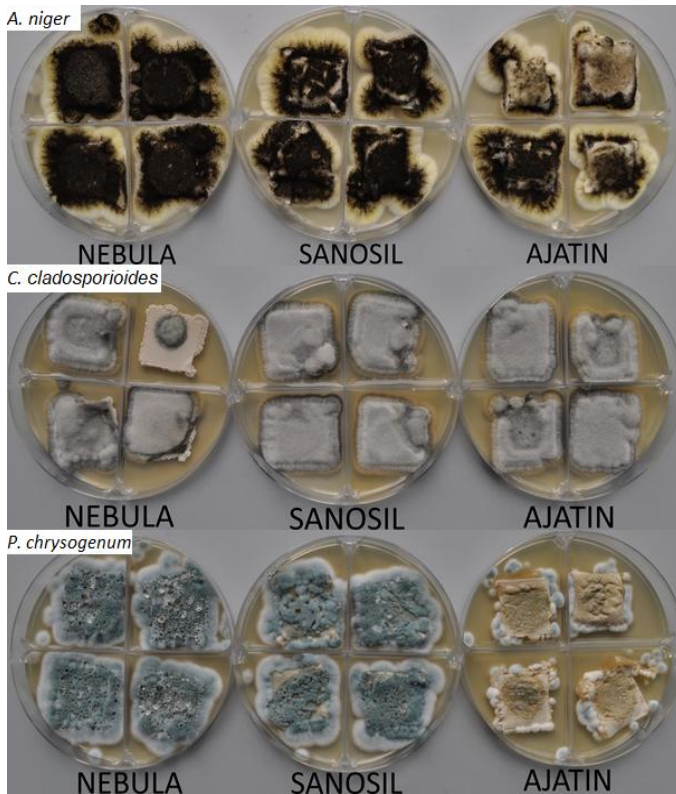


Obr. 18: Vzorky bez prekultivácie po dezinfekcii jemnou hmlou s dobou postreku 10 sekúnd a nárastom mycélia po 5

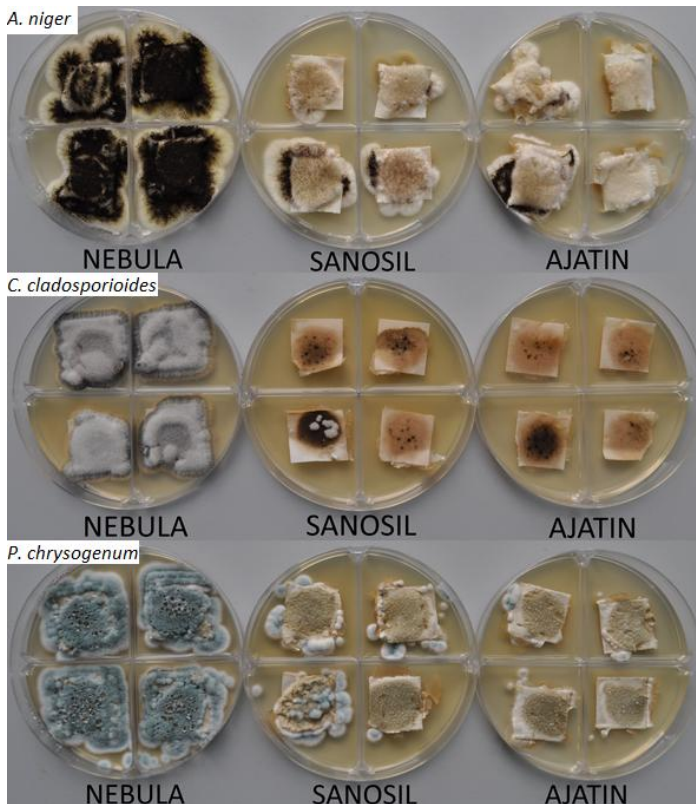
Prezentované výsledky na Obr. 3 a Obr. 4 ukazujú veľmi dobrú účinnosť dezinfekčného prípravku AJATIN PLUS roztok 10% na spóry vybraných druhov plesní už aj v čase pôsobenia dezinfekcie 2 sekundy.

4.2. Dezinfekcia vzoriek s prekultiváciou

Vzorky s prekultiváciou po inokulácii spórami plesní boli kultivované v termostate pri teplote 24 °C po dobu 48 hodín. Následne potom boli podrobené účinku dezinfekčných prostriedkov priamo v Petriho miske na agarovom médiu. Hneď po dezinfekcii boli vzorky papiera spolu s vegetatívnym mycéliom, ktoré obsahovali, prenesené na nové, čisté agarové médium a tiež uložené v termostate. Finálna kontrola prebehla po 3 dňoch od dezinfekcie, čiže po 5 dňoch od inokulácie vzoriek. Na ukážku sú vybrané fotografie s najväčším časovým rozstupom intenzity postreku – 2 sekundy a 10 sekúnd.



Obr. 19: Vzorky s prekultiváciou po dezinfekcii jemnou hmlou s dobou postreku 2 sekundy a nárastom mycélia po 3 dňoch od dezinfekcie



Obr. 20: Vzorky s prekultiváciou po dezinfekcii jemnou hmlou s dobou postreku 10 sekúnd a nárastom mycélium po 3 dňoch od dezinfekcie

Prezentované výsledky na Obr. 5 a Obr. 6 vykazujú veľmi dobrú účinnosť dezinfekčného prípravku AJATIN PLUS roztok 10% na vegetatívne mycélium v čase pôsobenia dezinfekcie 10 sekúnd. Taktiež sa javí ako účinný Sanosil S010 Ag, ktorý u väčšiny vzoriek vybraných druhov plesní dokázal do veľkej miery eliminovať rast nových spór.

5. Záver

Z prvotnej fázy testovania vyplýva, že Sanosil S010 Ag eliminoval rast plesní iba v rastovej fáze s časom pôsobenia 10 sekúnd. Na plesne vo forme spór jeho účinok nemal vplyv.

U dodaného dezinfekčného prípravku Nebula na báze kvartérnych amóniových solí si všetky testované mykromycéty na kontrolovaných vzorkách uchovali dostatočnú životaschopnosť. Dezinfekčný účinok QAC je možné zvýšiť prídavkom alkoholu, čo by z pohľadu ochrany knižničných fondov predstavovalo priaznivejšie zloženie, pretože QAC môžu ovplyvňovať mechanické vlastnosti niektorých materiálov.

AJATIN PLUS roztok 10% vykazuje fungicídny účinok ako na spóry plesní, tak i na ich vegetatívne mycélium už s časom pôsobenia 2 sekundy. Tento roztok i napriek jeho účinnosti nebude môcť byť užívaný v praxi a to z dôvodu znehodnocovania povrchu knižničných fondov. Pri jeho aplikácii vo forme jemnej hmly sa povrchy kníh javili ako lepkavé a mastné. Taktiež, i napriek uzavretej zmlžovacej komore s odťahom stroja NEBULA®, výpary prípravku unikali von a pôsobili veľmi dráždivo na dýchacie cesty.

Vzhľadom k tomu, že zariadenie NEBULA® bolo vyvinuté k dezinfekcii plôch, ktoré nie sú tak intenzívne zasiahnuté bude sa v ďalšej fáze testovania pracovať s nižšou koncentráciou spór plesní, inými druhmi vláknitých húb či baktérií a rôznou dĺžkou doby postreku, či počtom sušiacich cyklov.

Podakovanie

Táto práca vznikla na základe inštitucionálnej podpory dlhodobého koncepčného rozvoja výskumnej organizácie poskytovanej Ministerstvom kultúry Českej republiky.

6. Literatúra

1. BACÍLKOVÁ, Bronislava. Některé novější dezinfekční přípravky a jejich vliv na papír. In: STOP „Mikrobiologické poškození sbírek“. Praha: Státní ústřední archiv v Praze, 1999.
2. BACÍLKOVÁ, Bronislava. Ochrana archivních materiálů před živelními pohromami v síti archivů České republiky – část Poškození mikroorganismy a dezinfekce. Závěrečná zpráva grantového úkolu. Praha: Státní ústřední archiv v Praze, 2004.
3. DU, Wen-Xian, DANYLUK, Michelle D., HARRIS, Linda J. Efficacy of aqueous and alcohol-based quaternary ammonium sanitizers for reducing Salmonella in dusts generated in almond hulling and shelling facilities. *Journal of Food Science*, 2010, vol. 75 (1), s. M7–13.
4. VÁVROVÁ, Petra, NEORALOVÁ, Jitka, ZEMBJAKOVÁ, Rebeka. 2022. Automatický dezinfekční stroj NEBULA®. e-zpravodaj Národní knihovny ČR. Praha. 9(4), 6.
5. VIZÁROVÁ, Katarína, HANUS, Jozef, LALÍKOVÁ, Nina, JABLONSKÝ, Michal, ČIŽOVÁ, Katarína, DUBÍNYOVÁ, Lenka, HANUS, Michal. Nové trendy v oblasti eliminácie mikrobiologickej kontaminácie pri ochrane objektov kultúrneho dedičstva. In: Zborník príspevkov z konferencie CSTI 2015. Integrácia konzervačnej vedy a technológií do interdisciplinárnej ochrany materiálov a objektov dedičstva. Bratislava: STU, SNM, 2015, 271- 287. ISBN 978-80-8060-377-9

Výskum účinnosti mikrobiálnych enzýmových preparátov pri odstraňovaní pečiatok z papierových dokumentov

Investigation of the effectiveness of microbial enzyme preparations in removing stamps from paper documents

Zuzana Farkas^a, Alena Opáľková Šišková^{c,d}, Mária Bučková^a, Andrej Poljovka^a, Marcel Zámocký^a, Eva Vadkerti^b, Bence Farkas^e, Domenico Pangallo^a

a, Ústav molekulárnej biológie, Slovenská Akadémia Vied, Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava, Slovakia; zuzana.farkas@savba.sk (Z.F.);

maria.buckova@savba.sk (M.B.); andrej.poljovka@savba.sk (A.P.);

marcel.zamocky@savba.sk (M.Z.); domenico.pangallo@savba.sk (D.P)

b, Univerzitná knižnica v Bratislave, Michalská 1, 81417, Bratislava, Slovakia; eva.vadkerti@ulib.sk (E.V.)

c, Ústav polymérov, Slovenská Akadémia Vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovakia; alena.siskova@savba.sk (A.O.Š.)

d, Ústav materiálov a mechaniky strojov, Slovenská Akadémia Vied, Dúbravská cesta 9, 845 13 Bratislava, Slovakia; alena.siskova@savba.sk (A.O.Š.)

e, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská Dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia; bence.farkas@uniba.sk

Abstrakt: Výskum v oblasti biologického čistenia papierových dokumentov predstavuje novú a náročnú úlohu. Jedným z hlavných cieľov našej práce bolo enzymatické odstránenie nežiadúcej alebo nevhodne odtlačenej pečiatky z papierových dokumentov bez použitia zaužívaných mechanických postupov. Štúdia skúma dve rozdielne techniky odstraňovania pečiatok z rôznych vzoriek papiera (ručného a strojového) dodaných Univerzitnou knižnicou v Bratislave. Metódy biočistenia papierových dokumentov zahŕňali priamu aplikáciu extracelulárnej enzymatickej zmesi (EEM) izolovanej z lipolytickej kvasinky *Sporidiobolus metaroseus* a rekombinantného proteínu CthediskatG extrahovaného z *Chaetomium thermophilum* var. *dissitum*, ako i použitie kombinácie mikrobiálnych enzýmových preparátov (EEM a CthediskatG) s agarózovými hydrogélmi. Efektívnosť čistiacej schopnosti jednotlivých metód sa stanovila pomocou rôznych spektrofotometrických meraní – využitím kolorimetrickej analýzy a metódy infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou využívajúcu úplný odraz

(ATR-FTIR), pričom prostredníctvom Skenovacej elektrónovej mikroskopii spojenej s energetickou disperznou spektroskopiou (SEM-EDX) sa vykonali mikroštruktúrne a chemické analýzy niektorých vzoriek. Vykonané analýzy preukázali, že čistiace prístupy založené na využití EEM sa prejavili ako najvhodnejšia voľba. Obe aplikácie EEM (priama, aj enzým-hydrogélková) urýchľujú proces odstraňovania pečiatok z reálnych vzoriek papiera, pričom na úplne odstránenie šmúh je odporúčané aj následné ošetrovanie pomocou N, N-dimetylformamidu.

Kľúčové slová: mikrobiálne enzýmy, papierové dokumenty, pečiatky, enzymatické čistenie

Abstract: Research in the field of biological cleaning of paper documents represents a useful and challenging task. Removing undesirable color stamps from the paper without using mechanical procedures was one of the key goals of our work. In this study, two different techniques for stamp removal from different paper samples (handmade and machine-made), supplied by the University Library in Bratislava, were investigated. Methods used for biocleaning of paper documents included the direct application of an extracellular enzyme mixture (EEM) isolated from the lipolytic yeast *Sporidiobolus metaroseus* and the recombinant protein CthediskatG extracted from *Chaetomium thermophilum* var. *dissitum*, as well as the use of a combination of microbial enzyme preparations (EEM and CthediskatG) with agarose hydrogels. The effectiveness of the cleaning ability of the individual methods was determined by various spectrophotometric measurements - using colorimetric analysis and the Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). Microstructural and chemical analyzes of some samples were performed using Scanning Electron Microscope-Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). The analysis showed that the EEM-based approaches proved to be the most suitable choice. Both EEM applications (direct and enzyme-hydrogel) speed up the process of removing stamps from real paper samples, while post-treatment with N,N-dimethylformamide is also advised for complete removal of marks.

Keywords: microbial enzymes, paper documents, stamps, enzymatic cleaning

1. Úvod

Pri reštaurovaní a digitalizácii papierových dokumentov a kníh je častou prekážkou nevhodne odtlačená pečiarka zakrývajúca dôležitú časť exponovaného miesta, čím dochádza k poškodeniu hodnoty diela. Pečiatkové farby predstavujú komplexnú zmes zlúčenín, ktoré môžu obsahovať okrem syntetických farbív a pigmentov aj uhľovodíky, rastlinné alebo minerálne oleje slúžiace ako rozpúšťadlo, alkyfenoly, ďalej ricínový olej, glycerol a iné prísady (1). Súčasné stratégie odstránenia pečiatok zahŕňajú použitie organických rozpúšťadiel, ako je

napríklad N,N-dimethylformamid (DMF; 2,3), aj keď je pokladaný za nebezpečný pre zdravie ľudí i životné prostredie (4,5).

Alternatívne metódy, akými sú aj mikroorganizmy, sú v reštaurátorskej praxi čoraz viac využívané pri odstraňovaní nežiadúcich substrátov z povrchu predmetov kultúrneho dedičstva. Mikrobiálny proces – biočistenie je zabezpečené živými mikroorganizmami a hlavne ich extracelulárnymi enzýmami (6,7), ktoré minimalizujú riziká pre umelecké diela i ľudské zdravie (8). Hydrolytické enzýmy predstavujú veľmi užitočný nástroj pri biočistení rôznych druhov umeleckých diel (9-13), ako i použitie hydrogélův na čistenie papierových artefaktov (14-17). Aj keď enzymatické čistenie veľkých povrchov sa považuje za nákladný proces, pre malé alebo konkrétne reštaurátorské postupy možno mikrobiálne enzýmy pokladať za účinnú alternatívu k živým mikroorganizmom (18-21), akými sú aj lipolytické enzýmy, peroxidázy či lakázy.

2. Materiál a metódy

Štúdia sa venuje mikrobiálnemu enzymatickému odstráneniu pečiatok z ručných a strojových papierov pomocou dvoch rôznych postupov – využitím priamej aplikácii enzýmov extraktov alebo na základe enzým-hydrogélového systému. Na základe našich predchádzajúcich zistení (7) o preukázanej lipolytickej aktivity kvasinky *S. metaroseus* pri odstraňovaní olejového náteru sme sa rozhodli otestovať hydrolytickú schopnosť EEM preparátu pri biočistení pečiatok z papierových dokumentov. Ďalším enzýmom použitým v tomto experimente bola rekombinantná kataláza-peroxidáza CthediskatG, získaná z huby *Ch. thermophilum var. dissitum*. Hodnota 12x koncentrovaného EEM bola v experimente 0.54 mg ml^{-1} , zatiaľ čo rekombinantný enzým CthediskatG mal koncentráciu 1 mg ml^{-1} .

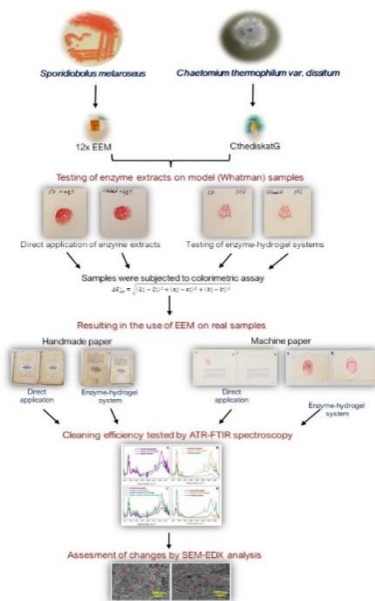
Z chemického hľadiska, atrament prítomný na papierových listoch obsahuje okrem syntetických farbív a pigmentov, aj lipidovú zložku. Z tohto dôvodu sme výber kvasinky produkujúcej EEM pokladali za jeden z možných alternatív na ich prípadné odstránenie (22). Na druhej strane, termostabilný enzým CthediskatG s katalázovo-peroxidázovou aktivitou bol zvolený pre potencionálnu schopnosť peroxidázy degradovať syntetické farbivá (1).

V štúdií sa podrobili analýzám rôzne druhy opečiatkovaných papierových dokumentov. Pre posúdenie účinnosti mikrobiálnych enzýmových preparátov (EEM a CthediskatG) pri odstránení pečiatky slúžil najprv Whatman papier ako modelový. Na stanovenie farebných rozdielov medzi neošetrenými a enzýmami ošetrenými vzorkami sa využila kolorimetrická analýza vykonaná prístrojom Color Reader CR-10 Plus (Konica Minolta, Tokio, Japonsko). Na základe získaných hodnôt CIE $L^*a^*b^*$ bol pomocou rovnice vyhodnotený celkový farebný rozdiel ΔE^*_{ab} (20).

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

Pre každú modelovú vzorku papiera boli kolorimetrické údaje (L^* , a^* , b^*) priemernou hodnotou piatich meraní získaných zo 4 bodov. Čím vyššia hodnota ΔE^*ab sa dosiahla, tým bol postup čistenia efektívnejší.

Po zhodnotení efektivity enzýmových preparátov na modelových vzorkách, historické papierové exempláre pochádzajúce z Univerzitnej knižnici v Bratislave, ako napríklad kniha „*Die schöne Oesterreicherinn oder Carolinens Schicksale von Oesterreich nach Preußen*“ napísaná Von Johann Adam Braun v roku 1779 (ručný papier), či vzorky strojového papiera boli podrobené nadchádzajúcim experimentom. Predúpravou povrchu vzoriek pomocou 0.3 % hydrogén peroxidu (H_2O_2), ako katalyzátora reakcie, sa enzýmy (EEM a CthediskatG) následne naniesli buď priamo alebo ako enzým-hydrogélový systém a nechali pôsobiť. V niektorých prípadoch bolo náležité využiť aj niekoľko mikrolitrov DMF, na dodatočnú elimináciu rezíduí pečiatky. Pre zistenie efektivity biočistenia boli vzorky papierov pred aj po ošetrení enzýmami podrobené spektrofotometrickým meraniam založených na kolorimetrickej analýze a ATR-FTIR metóde. Utilizáciou SEM-EDX, ako výkonnej techniky v analýze materiálov, sa získali údaje o možných zmenách štruktúry a elementárneho zloženia vzoriek papiera pred a po postupoch odstraňovania pečiatok. Obr. 1 interpretuje využité materiály a metódy v tejto prípadovej štúdií.



Obr. 1 Testovanie účinnosti mikrobiálnych enzýmových preparátov pri odstraňovaní pečiatok z rôznych papierových dokumentov.

3. Výsledky

Prvá fáza biočistenia preukázala pomocou priamej aplikácie enzýmov na modelových papieroch (Whatman) náležitú potrebu využitia aj malého množstva 0.3 % H₂O₂ pre dosiahnutie vyššej účinnosti enzymatického ošetrovania. V našom prípade to bolo 20 µl, optimálne množstvo, ktoré zamedzí poškodeniu papierového materiálu. Tento aspekt bol pravdivý pre obe enzymatické stratégie (EEM, ako aj CthediskatG) realizované počas experimentu. Účinnosť odstránenia pečiatky z modelových vzoriek sa prejavila vyššia pri priamej aplikácii EEM, čo môže byť spôsobená tým, že nejde o jeden špecifický enzým ako v prípade CthediskatG, ale o komplexnú zmes extracelulárnych enzýmov, ktoré pôsobia synergicky.

V prípade agarózových hydrogélův experimenty preukázali, že pH 6 (testovalo sa aj pH 7 a pH 9.5) sa prejavila ako najvhodnejšia voľba spomedzi troch variantov pre nasledujúce testy. Na základe týchto zistení boli mikrobiálne enzýmy (EEM a CthediskatG) injektované do agarózových hydrogélův, čím sa vytvorili enzým-hydrogélůvé systémy. Rovnako ako v prípade priamej aplikácie bolo potrebné povrch orazeného papiera vopred ošetriť 20 µl 0.3 % H₂O₂. Kolorimetrické merania zistili, že tento nový metodický postup biočistenia preukázal pre CthediskatG-hydrogélůvý systém vyššiu efektivitu, ako v prípade EEM-hydrogélůvého systému (Tab. 1), aj keď celkový farebný rozdiel ΔE^*_{ab} zistený medzi dvoma systémami malo hodnotu iba 1.6. Toto zistenie možno pripísať skutočnosti, že počiatočná koncentrácia enzýmu CthediskatG bola dvakrát vyššia ako koncentrácia EEM.

Tab. 1: Kolorimetrická analýza. Výsledky získané po odstránení pečiatky enzým-hydrogélůvým systémom z modelových vzoriek papiera.

Sample	CIE L* a* b*	CIE values of stamp	0.3 % H ₂ O ₂ 12x EEM	ΔE^*_{ab}	0.3 % H ₂ O ₂ CthediskatG	ΔE^*_{ab}
New stamp	L*	70.02	77.23	8.9	79.68	10.5
	a*	15.14	18.25		16.6	
	b*	11.58	7.37		7.81	

Po skúšobných testoch vykonaných na modelových papieroch môžeme konštatovať, že najvhodnejšie možnosti predstavuje priama aplikácia EEM a CthediskatG-hydrogélůvého systému. Avšak pre malé zistené rozdiely medzi hodnotami ΔE^*_{ab} hydrogélůvých systémův (Tab. 1), ktoré dokáže rozlíšiť len skúsený pozorovateľ bez pomoci spektrofotometrických meraní (23) a pre vyššie náklady i časovo náročné postupy pri produkcii rekombinantného proteínu CthediskatG, naše nasledujúce experimenty boli uskutočnené pomocou EEM-hydrogélůvého systému.

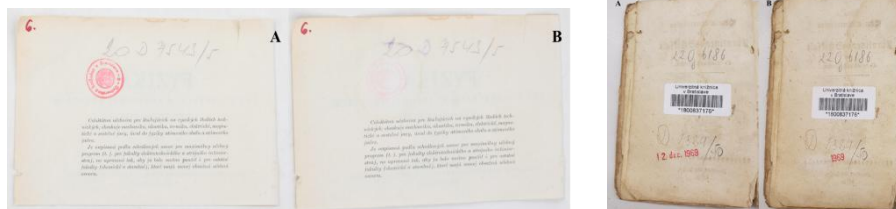
V ďalšej časti štúdie sa skúmala účinnosť čistiackej schopnosti mikrobiálnych enzýmov už na reálnych, vyradených vzorkách papiera, ako na ručných, tak i na strojových papieroch. Na základe kolorimetrických meraní sa dosiahli relevantné výsledky pre priamu aplikáciu EEM na strojovom papieri, kde nameraná čistiacia schopnosť pred a po ošetrovaní enzýmom mala hodnotu 16.6 (Tab. 2). Napriek tomu,

malé množstvo DMF bolo potrebné použiť na dodatočnú úpravu, inak by po enzymatickej úprave zostali viditeľné škvrny. Je pritom dôležité deklarovať, že enzým urýchlil proces čistenia, pričom personál nemusel byť dlhodobo vystavený prchavým molekulám DMF.

Tab. 2: Farebný rozdiel stanovený na základe CIE L*, a*, b* po priamej aplikácii EEM a dodatočnej úpravy DMF na ručnom a strojvom papieri.

Sample	CIE values	Untreated stamp	0.3% H ₂ O ₂ / 12x EEM and DMF	ΔE_{ab}^*
Book "Title page" (handmade)	L*	72.33	79.35	11.30
	a*	11.98	3.68	
	b*	15.64	12.55	
Sample 1 (machine made)	L*	74.23	86.66	16.60
	a*	16.70	6.12	
	b*	13.93	11.60	

V prípade priamej aplikácie EEM na ručný papier sa použila vyradená titulná strana knihy „Die schöne Oesterreicherinn oder Carolinens Schicksale von Oesterreich nach Preußen“. Aj keď získané hodnoty ΔE_{ab}^* boli nižšie (Tab. 2), účinnosť čistiacej schopnosti EEM/DMF je evidentná, ako je to možné vidieť aj na Obr. 2. Tieto dôkazy vedú k použitiu EEM s dodatočnou úpravou DMF ako jednu z možných alternatív odstraňovania pečiatok z papierových dokumentov.



Obr. 2: Priama aplikácia enzýmov – príklady papierových dokumentov otestovaných v našej štúdií.

Rovnako ako v prípade priamej aplikácie, aj tentokrát boli podrobené enzým-hydrogélovému čisteniu dva druhy papiera – ručný i strojový so starou pečiarkou na svojom povrchu. Po 24 h pôsobení EEM-hydrogélového systému môžeme skonštatovať, že celkový farebný rozdiel ΔE_{ab}^* dosiahol v oboch prípadoch podobné hodnoty: pre ručný papier 12,05 a pre strojový 11,39. Napriek tomu, že sa dosiahol čiastočné odfarbenie, hydrogél bol schopný adsorbovať časť farbiva do svojej štruktúry, dodatočná úprava pomocou DMF bola potrebná. Po ošetrení DMF sa hodnota ΔE_{ab}^* zvýšila o 6,65 pre ručný papier, pričom dodatočná úprava pre strojový papier nebola ani po aplikácii DMF dostatočná (zistený rozdiel bol 0.81). Vysvetlené to môže byť tým, že agarózové hydrogély sú menej stabilné pri kyslom

pH (24), čiže rozdielne pH papiera spôsobuje aj rozdielnu účinnosť čistiaceho systému. Faktom je, že každý papier nesie unikátne vlastnosti, a teda aj samotné čistenie nemusí priniesť v každom prípade rovnaký efekt. Odstránenie pečiatky preto závisí od typu papiera (strojový alebo ručný), zloženia farby pečiatky, oxidačných procesov, pH ako aj od použitej čistiacej úpravy (25).

ATR-FTIR spektroskopia, podobne ako kolorimetrická analýza, zaznamenala rozdiely v intenzite bandov pri všetkých čisteniach ručného papiera i strojového papiera. V prípade ručného papiera, ošetrovaného ako priamo, tak i EEM-hydrogélovým systémom sa zistilo, že spektrá sú veľmi podobné, ale mierne sploštené či posunuté. Vrchol okolo 1600 cm^{-1} možno pripísať farbivu, keďže pri použití oboch čistiacich metód zmizol, čo konštatuje, že všetky spôsoby čistenia sú porovnateľne účinné. Pri strojovom papieri sa to s takou určitosťou nedá deklarovať, spektrá sa viditeľne líšia len intenzitou jednotlivých vrcholov. Pečiatky sú menej výrazné ako pri ručnom papieri, čo môže súvisieť s povrchovou morfológiou strojového papiera a možno aj s vyšším obsahom lignínu. Pre oba prípady (ručný aj strojový papier) však ATR-FTIR merania preukázali, že enzymatické postupy neovplyvnili celulózu prítomnú v papieri. Pri využití SEM-EDX metódy bola pozornosť venovaná len menej hodnotným papierovým vzorkám (strojovým), vzhľadom na jej deštruktívny charakter. Získané výsledky naznačujú, že zmeny v zložení anorganických prvkov by mohli súvisieť s odstránením pečiatky, hoci na potvrdenie tejto hypotézy sú potrebné špecifické experimenty zamerané na zloženie atramentov. Obrázok SEM však naznačuje, že postupy EEM neovplyvnili štruktúru papiera a tento aspekt je tiež v súlade s analýzou ATR-FTIR.

Podakovanie

Ďakujeme projektu VEGA: „Bio-čistenie farebných škvŕn na historických dokumentoch: mikrobiálne, enzymatické a chemické prístupy“ (Projekt č. 2/0099/21), APVV projektu: „StainsAway - Farebné škvŕny na historických papieroch: biologická a chemická charakterizácia spojená s ich odstraňovaním“ (APVV-19-0059) za financovanie tejto štúdie a projektu Európskeho fondu regionálneho rozvoja: 313011V578.

4. Literatúra

1. J. Pavlovič, Z. Farkas, L. Kraková, D. Pangallo, 2022. Color Stains on Paper: Fungal Pigments, Synthetic Dyes and Their Hypothetical Removal by Enzymatic Approaches. *Applied Sciences*, 12(19), 9991. <https://doi.org/10.3390/app12199991>.
2. M.A. Smith, N.M. Jones, S.L. Page, M.P. Dirda, 1984. Pressure-sensitive tape and techniques for its removal from paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, 23(2), 101-113. <https://doi.org/10.1179/019713684806028241>.
3. H. Szczepanowska, H. C.M. Lovett, 1992. A study of the removal and prevention of fungal stains on paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, 31(2), 147-160. <https://doi.org/10.1179/01971369280606664>.
4. M.J. Li, T. Zeng, 2019. The deleterious effects of N, N-dimethylformamide on liver: A mini-

- review. *Chemico-biological interactions*, 298, 129-136. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2018.12.011>.
5. B. Shi, X.X. He, W. Wu, C.L. Hsien, 2019. Economic and Risk Analyses of an Industrial N, N-Dimethylformamide Recovery Process. *Chemical Engineering & Technology*, 42(5), 1116-1126. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800216>.
 6. G. Ranalli, E. Zanardini, 2021. Biocleaning on Cultural Heritage: New frontiers of microbial biotechnologies. *Journal of Applied Microbiology*, 131(2) 583-603. doi: 10.1111/jam.14993.
 7. Z. Kisová, J. Pavlovič, L. Šefčíková, M. Bučková, A. Puškárová, L. Kraková, A. Opálková Šišková, A. Kleinová, Z. Machatová, 2021. Removal of overpainting from an historical painting of the XVIII Century: A yeast enzymatic approach. *J. Biotechnol.*, 335: 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2021.06.008>.
 8. A. Balloi, F. Palla, 2017. Biocleaning. In F. Palla, G. Barresi, *Biotechnology and Conservation of Cultural Heritage*. 2017, pp. 68. ISBN 978-3-319-46166-3.
 9. G. Ranalli, G. Alfano, C. Belli, G. Lustrato, MP. Colombini, I. Bonaduce, E. Zanardini, P. Abbruscato, F. Cappitelli, C. Sorlini (2005) Biotechnology applied to cultural heritage: biorestitution of frescoes using viable bacterial cells and enzymes. *J Appl Microbiol* 98(1):73–83. doi:10.1111/j.1365-2672.2004.02429.x
 10. I. Schwarz, A. Blüher, G. Banik, E. Thobois, KH. Maurer (1999) The development of a ready-for-use poultice for local removal of starch paste by enzymatic action. *Restaurator* 20(3–4):225–244. doi:10.1515/rest.1999.20.3-4.225.
 11. SAM. Hamed (2012) A preliminary study on using enzymes in cleaning archaeological wood. *J Archaeol Sci* 39(7):2515–2520. doi:10.1016/j.jas.2012.02.026.
 12. F. Valentini, A. Diamantia, M. Carbone, EM. Bauer, G. Palleschi (2012) New cleaning strategies based on carbon nanomaterials applied to the deteriorated marble surfaces: A comparative study with enzyme based treatments. *Appl Surf Sci* 258(16):5965–5980. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.076.
 13. N. Barbabietola, F. Tasso, C. Alisi, P. Marconi, B. Perito, G. Pasquariello, AR. Sprocati (2016) A safe microbe-based procedure for a gentle removal of aged animal glues from ancient paper. *Int Biodeter Biodegr* 109:53–60. doi:10.1016/j.ibiod.2015.12.019.
 14. J.A.L., Domingues, N., Bonelli, R. Giorgi, E. Fratini, F. Gorel, P. Baglioni, 2013. Innovative hydrogels based on semi-interpenetrating p(HEMA)/PVP networks for the cleaning of water-sensitive cultural heritage artifacts. *Langmuir*, 29: 2746–2755.
 15. C. Mazzuca, L. Micheli, M. Carbone, F. Basoli, E. Cervelli, S. Iannuccelli, S. Sotgiu, A. Palleschi, 2014. Gellan hydrogel as a powerful tool in paper cleaning process: a detailed study. *J. Colloid Interface Sci.*, 416: 205–211. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.10.062.
 16. G. De Filpo, A.M. Palermo, R. Munno, L. Molinaro, P. Formoso, F.P. Nicoletta, 2015. Gellan gum/titanium dioxide nanoparticle hybrid hydrogels for the cleaning and disinfection of parchment. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 103: 51–58. DOI: 10.1016/j.ibiod.2015.04.012.
 17. P. Cremonesi, 2016. Surface cleaning? Yes, freshly grated Agar gel, please. *Stud. Conserv.*, 61: 362-367. <https://doi.org/10.1179/2047058415Y.0000000026>.
 18. N. Konkol, C. McNamara, J. Sembrat, M. Rabinowitz, R. Mitchell, 2009. Enzymatic decolorization of bacterial pigments from culturally significant marble. *Journal of cultural heritage*, 10(3), 362-366. doi: 10.1016/j.culher.2008.10.006.
 19. Č. Tavzes, F. Šilc, A. Kladnik, K. Fackler, K. Messner, F. Pohleven, R.J. Koestler, 2009. Enzymatic degradation of mould stains on paper analysed by colorimetry and DRIFT-IR spectroscopy. *International biodeterioration & biodegradation*, 63(7), 873-879. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.07.001>.
 20. G. Germinario, I.D. van der Werf, G. Palazzo, J.L.R. Ros, R.M. Montes-Estelles, L. Sabbatini, 2017. Bioremoval of marker pen inks by exploiting lipase hydrolysis. *Progress in Organic Coatings*, 110: 162-171. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.02.019.
 21. R. Ruginescu, M. Enache, O. Popescu, I. Gomoiu, R. Cojoc, C. Batrinescu-Moteau, G. Maria, M. Dumbravician, S. Neagu, 2022. Characterization of some salt-tolerant bacterial hydrolases with potential utility in cultural heritage bio-cleaning. *Microorganisms*, 10(3), 644. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10030644>.
 22. Q. Zhang, J. Zou, G. Shi, L. Zhang, 2010. Analysis of major components in water based stamp pad inks and their imprints by ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry. *Se Pu.*, 28(12):1132-6.

23. W.S. Mokrzycki, M. Tatol, 2011. Color difference ΔE : a survey. *Mach. Graph. Vis.*, 20: 383-411.
24. R.V. Barrulas, A.D. Nunes, S.O. Sequeira, M.H. Casimiro, M.C. Corvo, 2020. Cleaning fungal stains on paper with hydrogels: The effect of pH control. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 152: 104996. doi: 10.1016/j.ibiod.2020.104996.
25. M. Ďurovič, 2002. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*, Paseka, Praha, ISBN 80-7185-383-6.

Uloženie dokumentov Slovenskej národnej knižnice v historickej klíme

Storing documents of the Slovak National Library in a historical climate

Ondrej Híreš*

* Slovenská národná knižnica: Ochrana fondov, Konzervačné a digitalizačné centrum, Ul. Francúzskych partizánov 2499, 038 61 Vrútky, ondrej.hires@snk.sk

Abstrakt:

Ochrana objektov kultúrneho dedičstva je úzko spojená s preventívnou ochranou a zabezpečením vhodných podmienok uloženia pre zbierkové predmety. Medzi najvýznamnejšie faktory, ktoré majú vplyv na vlastnosti väčšiny materiálov sú klimatické podmienky uloženia - teplota a relatívna vlhkosť. Pre prostredie knižníc a archívov existuje viacero platných noriem a príručiek, ktoré v rôznej miere stanovujú vhodné klimatické podmienky pre uloženie knižničných a archívnych dokumentov. V poslednej dobe sa dlhodobo zažitý štandard klimatických podmienok uloženia zbierok pri fixnej hodnote teploty (16-18 °C, príp. 21 °C) a relatívnej vlhkosti (50±5 %) začínajú prehodnocovať. Jednou z noriem, ktorá prináša koncept tzv. historickej klímy a prijateľných výkyvov hodnôt teploty a relatívnej vlhkosti je európska norma STN EN 15757. Tento príspevok sa zaoberá aplikáciou tejto normy pri monitorovaní klimatických podmienok v hlavnom depozíte Slovenskej národnej knižnice a skúsenosťami s ich vyhodnotením.

Kľúčové slová: *teplota, relatívna vlhkosť, preventívna ochrana, EN 15757*

Abstract:

The preservation of cultural heritage objects is closely connected with preventive preservation and ensuring suitable storage conditions for collection items. The climatic conditions of storage - temperature and relative humidity belong to the most important factors that influence the properties of most materials. For the libraries and archives, there are several valid standards and guidelines that, to varying degrees, determine suitable climatic conditions for storing library and archive documents. Recently, the long-established standards of climatic conditions for storing collections at a fixed value of temperature (16-18 °C, or 21 °C) and relative humidity (50±5%) are beginning to be re-evaluated. The European standard STN EN 15757 is one of the standards that brings the concept of the so-called of historical climate and acceptable fluctuations of temperature and relative humidity values. This paper deals with the application of this standard in the monitoring of climatic conditions in the main depository of the Slovak National Library and experiences with their evaluation.

Keywords: temperature, relative humidity, preventive conservation, EN 15757

1. Úvod

Ochrana objektov kultúrneho dedičstva patrí k hlavným úlohám zbierkových a fondových inštitúcií na celom svete. Naplnenie tohto poslania je úzko spojené so zabezpečením vhodných podmienok prostredia, v ktorom sú tieto objekty dlhodobo uložené alebo vystavované. Najvýznamnejšie faktory, ktoré majú vplyv na vlastnosti väčšiny materiálov sú klimatické podmienky uloženia - teplota (T) a relatívna vlhkosť (RV). Ich kontrola, pravidelné vyhodnocovanie prípadne ich regulácia patria medzi základe princípy preventívnej ochrany.

Existuje viacero platných noriem a príručiek, ktoré v rôznej miere stanovujú vhodné klimatické podmienky pre uloženie knižničných a archívnych dokumentov, ktorým sa detailnejšie venuje nasledujúca kapitola. V poslednej dobe sa dlhodobo zažité štandardy klimatických podmienok uloženia zbierok pri fixnej hodnote T (16-18 °C, príp. 21 °C) a RV (50±5 %) začínajú podrobovať kritickej analýze. Medzi hlavné dôvody patrí fakt, že energetické nároky spojené s udrzovaním týchto striktných hodnôt sú finančne náročné a sú spojené so zvýšenou uhlíkovou stopou. [1,2] Systém regulácie teploty sa pre mnohé inštitúcie, aj na pozadí extrémneho zvýšenia cien energií v poslednej dobe, stáva finančne absolútne nedostupný. Navyše je veľmi ťažké zaistiť regulované podmienky v prostredí väčšiny historických budov, v ktorých sídli väčšina pamäťových a fondových inštitúcií a je tak v nich uložená väčšina objektov kultúrneho dedičstva. [3]

V súčasnosti sa začína pri uložení objektov kultúrneho dedičstva využívať namiesto striktného dodržiavania fixných hodnôt T a RV princíp uloženia v tzv. historickej klíme a predchádzanie akýmkoľvek krátkodobým neprijateľným výkyvom T a RV. Historická klíma sa definuje ako podmienky, v ktorých boli objekty uložené a aklimatizované dlhodobo (minimálne počas jedného roku). Samozrejme je možné tento prístup využiť, len za predpokladu, že bolo odborne preukázané, že historická klíma nemá na uložené objekty negatívny vplyv.

Prvou normou, ktorá je založená na princípe historickej klímy je európska norma STN EN 15757 *Konzervovanie kultúrneho majetku. Požiadavky na teplotu a relatívnu vlhkosť na obmedzenie mechanického poškodenia v organických hygroskopických materiáloch spôsobeného podnebíom*.

2. Normy a usmernenia

Existuje viacero platných noriem a usmernení, ktoré pre uloženie knižničných a archívnych dokumentov v rôznej miere stanovujú vhodné hodnoty T a RV. Normy vydávajú národné alebo medzinárodné organizácie (napr. ISO - International Organization for Standardization, CEN - European Committee for Standardization, ANSI - American National Standards Institute) a usmernenia vydávajú zväčša rôzne spolky (napr. ASHRAE - American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, IFLA - International Federation of Library Associations and

Institutions). V nasledujúcej tabuľke sú uvedené najvýznamnejšie normy a usmernenia pre klimatické podmienky uloženia knižničných a archívnych dokumentov (Tab. 1).

Tab. 1: Najvýznamnejšie normy a usmernenia pre klimatické podmienky uloženia knižničných a archívnych dokumentov [4]

rok vydania	dokument	podmienky uloženia
2001	ANSI/NISO Z39.79	$T < 21\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$, $RV = 35 - 50\% \pm 5\%$
2003	ISO 11799	$T = 2 - 18\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, $RV = 30 - 45\% \pm 3\%$ (dlhodobé uloženie) $T = 14 - 18\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, $RV = 35 - 50\% \pm 3\%$ (fond určený k vypožičiavaniu)
2010	EN 15757	$T =$ bez limitu, $RV =$ v intervale odvodenom od historickej klímy
2011	ASHRAE Handbook	klasifikácia budov do kategórií AA až D podľa prípustných zmien hodnôt T a RV
2015	ISO 11799	odporúčané rozsahy T a RV
2016	IFLA - Principles for the Care and Handling of Library Materials	$T < 10\text{ °C}$, $RV = 50 - 65\%$
2018	EN 16893	riziko poškodenia materiálu vplyvom T a RV v závislosti od citlivosti materiálov na hydrolýzu
2018	ISO/TR 19815	riziko poškodenia materiálu vplyvom T a RV v závislosti od citlivosti materiálov na hydrolýzu
2019	ASHRAE Handbook - HVAC Applications Chapter 24	klasifikácia budov múzeí, galérií a knižníc do kategórií AA až D podľa prípustných zmien hodnôt T a RV

Staršie dokumenty špecifikovali presné intervaly hodnôt T a RV pre rôzne druhy materiálov (papier, pergamen a pod.). Niekedy si boli tieto hodnoty v rozpore, čo vytváralo otázky, ktoré podmienky sú tie vhodné a majú sa dodržiavať. [4] Tento prístup sa začal podrobovať kritickej analýze, a najmä v zahraničí sa na danú tému viedli viaceré odborné diskusie. [3] To neskôr viedlo k zavádzaniu konceptu „prijateľných/kontrolovaných výkyvov“ a „historickej klímy“ čoho výsledkom boli viac flexibilné intervaly prípustných hodnôt T a RV.

3. EN 15757

Princíp historickej klímy a prijateľných výkyvov sa uplatňuje aj v norme STN EN 15757 *Konzervovanie kultúrneho majetku. Požiadavky na teplotu a relatívnu vlhkosť na obmedzenie mechanického poškodenia v organických hygroskopických materiáloch spôsobeného podnebí* platnej od roku 2010. Historická klíma je v norme definovaná ako „klimatické podmienky prostredia, v ktorých boli objekty kultúrneho dedičstva vždy uložené alebo boli v nich uložené dlhšiu dobu (najmenej jeden rok) a sú v nich aklimatizované“. [5] Dôležitou súčasťou normy je stanovenie priemernej T a RV, sezónneho cyklu a prijateľných krátkodobých výkyvov T a RV. Sezónny cyklus sa stanoví na základe stredného mesačného kĺzavého priemeru, ktorý je aritmetickým priemerom všetkých hodnôt RV meraných počas tridsiatich po sebe nasledujúcich dňoch zložených z pätnástich dní pred a pätnásť dní po čase, v ktorom sa stanovuje sezónny cyklus. To znamená, že pre ročný záznam musí monitoring prebiehať po dobu trinástich mesiacov, pretože pre výpočet dát je nutné pripočítať pätnásť dní na začiatku a pätnásť dní na konci merania. Krátkodobé výkyvy sú definované ako rozdiel medzi aktuálne nameranou hodnotou RV a danou hodnotou sezónneho cyklu. Horný a spodný limit prijateľného intervalu zodpovedá 7. a 93. percentilu výkyvov RV zaznamenaných v sledovanom období. Týmto spôsobom sa vylúčia najvyššie a najrizikovejšie výkyvy. Poprípade táto norma pripúšťa kolísanie RV v rozmedzí max. ± 10 %. Závislosť hodnôt stredného mesačného kĺzavého priemeru v čase zvyrazňuje dlhodobé trendy prostredia a odlišuje krátkodobé výkyvy. Tento spôsob vyhodnocovania hodnôt T a RV umožňuje lepšie pochopiť napríklad striedanie zimných a letných cyklov, identifikáciu jednotlivých mikroklimatických oblastí vo vnútri budovy alebo vymedzenie náhlych skokových zmien.[3,5]

4. Aplikácia v SNK

4.1. Popis stavu hlavného depozitu

Hlavný depozit Slovenskej národnej knižnice (SNK) bol konštruovaný a postavený na prelome 60. a 70. rokov 20. storočia. Má trinásť nadzemných a dve podzemné podlažia pričom pre uloženie dokumentov sa využívajú nadzemné poschodia 4.-13. Z východnej a západnej strany majú poschodia plnú železobetónovú stenu a pozdĺž celej južnej a severnej strany sú presklené. Z vonkajšej strany celej južnej a severnej steny sú inštalované železobetónové svetlólamy, ktoré do istej miery zabraňujú priamemu osvetlu priestorov depozitu. Poschodia sú predelené na samostatnú východnú a západnú časť. Poschodia 4., 5. a 6. prešli v roku 2015 rozsiahlou rekonštrukciou. Vybudovali sa tak klimatizované úložné priestory bez prístupu vonkajšieho slnečného svetla, v ktorých by malo byť prostredie s podmienkami 16 – 18 °C a vlhkosť 40 – 60 %. [6] Zvyšné nadzemné podlažia sú v pôvodnom stave bez funkčného systému vzduchotechniky. Pôdorys a dispozícia všetkých nadzemných podlaží je rovnaká.

4.2. Priebeh merania

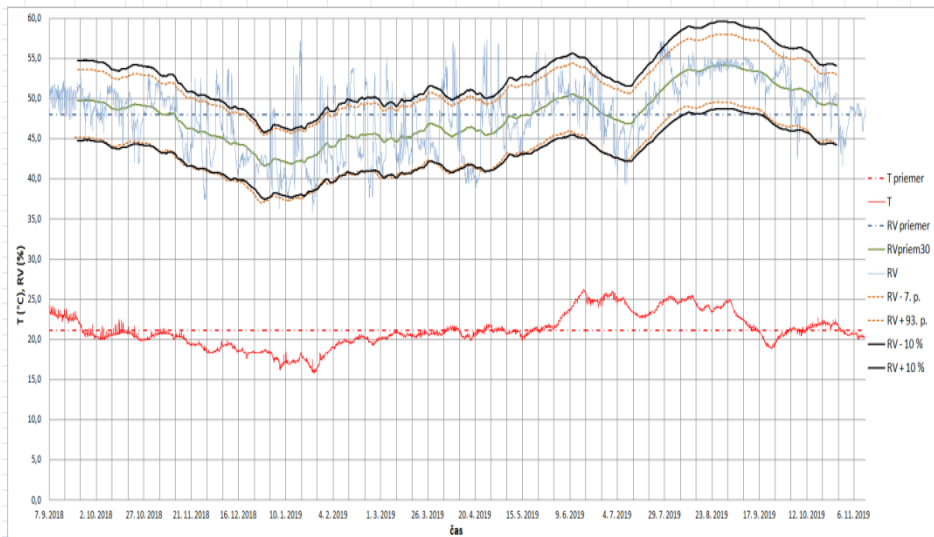
Dlhodobé sledovanie T a RV prebiehalo od 7.9.2018 12:00 do 12.11.2019 10:00. Sledovanie a vyhodnotenie klimatických podmienok podľa normy STN EN 15757 sa v priestoroch hlavného depozitu uskutočnilo s cieľom stanovenia historickej klímy a zhodnotenia T a RV podľa tejto normy. Zároveň sa výsledky môžu použiť pre stanovenie požadovaných podmienok v novom depozite, o vybudovanie ktorého sa SNK dlhoročne pokúša.

Pre monitorovanie T a RV sa použil prenosný batériový záznamník teploty a relatívnej vlhkosti s displejom HDL-TRH-D (HIVUS, Slovensko) - kapacita pamäte 32 000 údajov; interná, kombinovaná sonda TRH; teplotný rozsah -20 °C až $+70\text{ °C} \pm 0,9\text{ °C}$; relatívna vlhkosť 0 až 100 % $\pm 5\%$. Ako obslužný program pre nastavovanie parametrov, analýzu, vyhodnocovanie a archiváciu údajov na počítači sa použil program EHDLog Software ver. 8.04 (HIVUS, Slovensko).

Monitorovanie podmienok prebiehalo na viacerých poschodiach súčasne, a to konkrétne na 4., 8. a 12. poschodí.

4.3. Výsledky

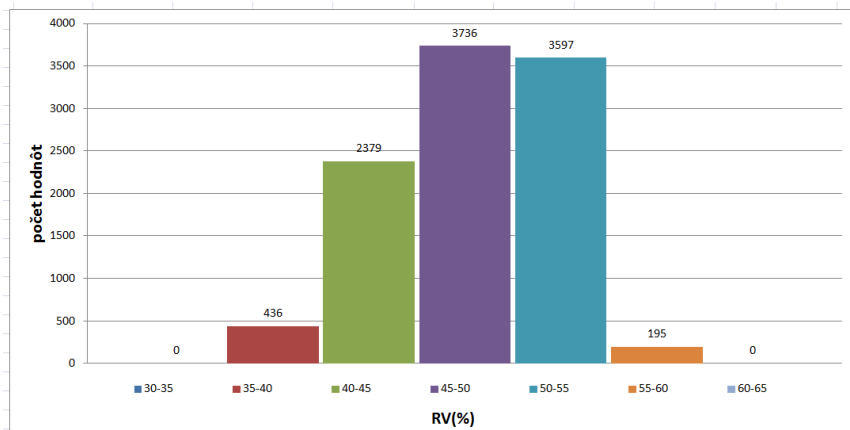
Pre účely tohto príspevku sa hodnotili len výsledky monitorovania východnej strany 4. a 8. poschodia. Spracované údaje pre 4. poschodie sú uvedené v nasledovnom obrázku (Obr. 1), spracované údaje pre 8. poschodie sú uvedené v Obr. 3. Spoločne sú vybrané údaje uvedené v sumárnej tabuľke (Tab. 2).



Obř. 1: Záznam T a RV pre 4. poschodie (V). Priemerná hodnota T v celom sledovanom období (červená prerušovaná), záznam priebehu T (červená), priemerná hodnota RV v celom sledovanom období (modrá prerušovaná), záznam priebehu RV v celom sledovanom období (modrá), mesačný kĺzavý priemer hodnôt RV (zelená), prijateľná odchýlka od mesačného kĺzavého priemeru RV zodpovedajúca 7. a 93. percentilu (oranžová) a prijateľná odchýlka od mesačného kĺzavého priemeru RV zodpovedajúca ± 10 % (čierna).

Priemerná hodnota T v celom sledovanom období bola 21,2 °C, minimálna hodnota dosiahla 15,9 °C a maximálna 26,3 °C. Priemerná hodnota RV v celom sledovanom období bola 48,0 %, minimálna hodnota dosiahla 35,9 % a maximálna 57,3 %. Z grafického záznamu možno vyhodnotiť dva sezónne cykly - zimný cyklus v mesiacoch november - apríl a letný cyklus v mesiacoch máj - október. Priemerná hodnota T v zimnom cykle bola 19,6 °C, minimálna hodnota dosiahla 15,9 °C a maximálna 21,9 °C. RV vyhodnotená pomocou kĺzavých priemerov dosiahla v zimnom cykle priemernú hodnotu 45,0 %, minimálnu hodnotu 41,6 % a maximálnu hodnotu 48,9 %. V letnom cykle bola priemerná T 22,5 °C, minimálna T 18,9 °C a maximálna T 26,3 °C. RV vyhodnotená pomocou kĺzavých priemerov dosiahla v letnom cykle priemernú hodnotu 50,3 %, minimálnu hodnotu 45,9 % a maximálnu hodnotu 54,2 %. Krátkodobé výkyvy mimo tolerovaný rozsah sa zaznamenali najmä v období január až apríl a nie v lete akoby sa dalo očakávať. Bolo to spôsobené obdobím miernej a vlhkej zimy sprevádzanou častými zrážkami. Z pohľadu normy STN EN 15757 bolo z celkového počtu 9622 meraní 88,89 % hodnôt RV v prijateľnom intervale stanovenom hranicou ± 10 % resp. 86,18 % ak sa na stanovenie prijateľného intervalu použije 7. a 93. percentil.

Celkovo možno zhodnotiť, že monitorovaný priestor je takmer 96 % dní v roku v prijateľnom intervale RV 40 - 60 %, ktorý je všeobecne považovaný za vhodný pre uloženie knižničných a archívnych dokumentov. Sú to podmienky, ktoré zaručujú dostatočnú ochranu pred rozvojom mikrobiologickej kontaminácie a zároveň nepredstavujú zvýšené riziko mechanického poškodenia pri manipulácii vplyvom zvýšenej krehkosti. Detailnejšie zobrazenie distribúcie hodnôt RV je uvedené v nasledovnom obrázku (Obr. 2).

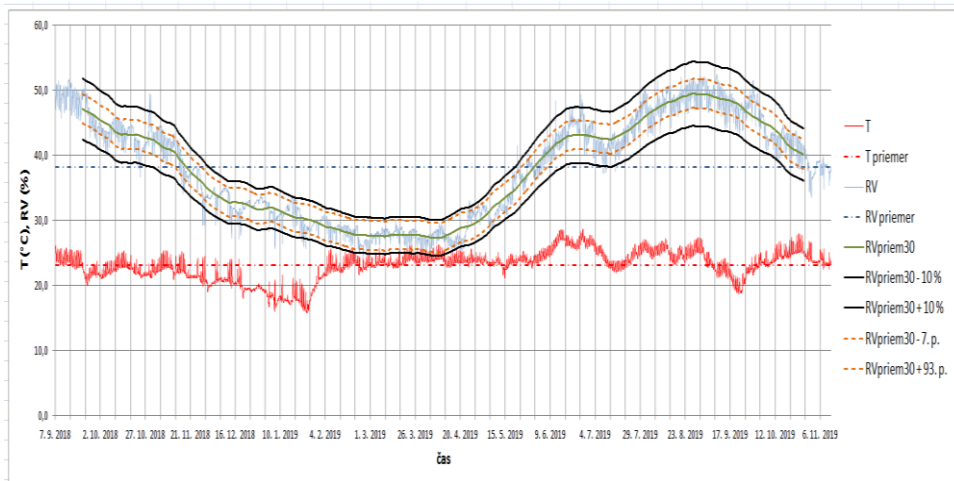


Obr. 2: Distribúcia hodnôt RV meraných na 4. poschodí.

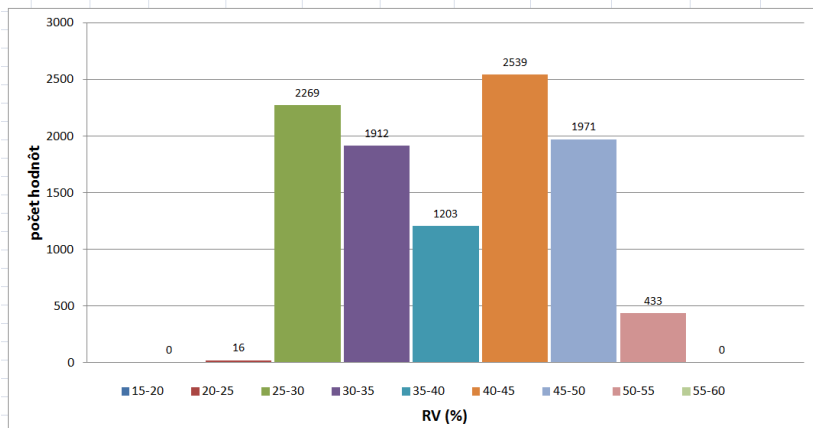
Spracované údaje pre 8. poschodie sú uvedené na nasledovnom obrázku (Obr. 3). Priemerná hodnota T v celom sledovanom období bola 23,1 °C, minimálna hodnota dosiahla 15,8 °C a maximálna 28,7 °C. Priemerná hodnota RV v celom sledovanom období bola 38,2 %, minimálna hodnota dosiahla 24,3 % a maximálna 52,5 %. Z grafického záznamu možno vyhodnotiť dva sezónne cykly - zimný cyklus v mesiacoch november - apríl a letný cyklus v mesiacoch máj - október. Priemerná hodnota T v zimnom cykle bola 22,2 °C, minimálna hodnota dosiahla 15,8 °C a maximálna 26,7 °C. RV vyhodnotená pomocou kĺzavých priemerov dosiahla v zimnom cykle priemernú hodnotu 31,6 %, minimálnu hodnotu 27,3 % a maximálnu hodnotu 42,9 %. V letnom cykle bola priemerná T 24,0 °C, minimálna T 15,8 °C a maximálna T 28,7 °C. RV vyhodnotená pomocou kĺzavých priemerov dosiahla v letnom cykle priemernú hodnotu 44,8 %, minimálnu hodnotu 38,4 % a maximálnu hodnotu 49,5 %. Z pohľadu normy STN EN 15757 bolo z celkového počtu 9622 meraní 86,12 % hodnôt RV v prijateľnom intervale stanovenom hranicou ± 10 % resp. 98,07 % ak sa na stanovenie prijateľného intervalu použije 7. a 93. percentil.

Celkovo možno zhodnotiť, že monitorovaný priestor je necelých 48 % dní v roku v prijateľnom intervale RV 40 - 60 %, ktorý je všeobecne považovaný za vhodný pre uloženie knižničných a archívnych dokumentov. Detailnejšie zobrazenie distribúcie hodnôt RV je uvedené v Obr. 4.

Z údajov vyplýva, že na 8. poschodí sú dokumenty uložené v relatívne suchých podmienkach, ktoré ich na jednej strane chránia pred napadnutím mikroorganizmami, ale na druhej strane spôsobujú ich zvýšenú krehkosť a náchylnosť na mechanické poškodenie.



Obr.3: Záznam T a RV pre 8. poschodie (V). Priemerná hodnota T v celom sledovanom období (červená prerušovaná), záznam priebehu T (červená), priemerná hodnota RV v celom sledovanom období (modrá prerušovaná), záznam priebehu RV v celom sledovanom období (modrá), mesačný kízavý priemer hodnôt RV (zelená), prijateľná odchýlka od mesačného kízavého priemeru RV zodpovedajúca 7. a 93. percentilu (oranžová) a prijateľná odchýlka od mesačného kízavého priemeru RV zodpovedajúca $\pm 10\%$ (čierna).



Obr. 21: Distribúcia hodnôt RV meraných na 8. poschodí.

Tab. 2: Sumárne vyhodnotenie vybraných údajov.

	4. poschodie	8. poschodie
T_{priem} (°C)	21,2	23,1
T_{min} (°C)	15,9	15,8
T_{max} (°C)	26,3	28,7
T_{leto} (°C)	18,9 - 26,3	18,6 - 28,7
T_{zima} (°C)	15,9 - 21,9	15,8 - 26,7
RV_{priem} (%)	48,0	38,2
RV_{min} (%)	35,9	24,3
RV_{max} (%)	57,3	52,5
RV_{leto} (%)	38,7 - 57,2	34,3 - 52,5
$RV_{priem30 leto}$ (%)	45,9 - 54,2	38,4 - 49,5
RV_{zima} (%)	35,9 - 57,3	24,3 - 44,5
$RV_{priem30 zima}$ (%)	41,6 - 48,9	27,3 - 42,4
RV v intervale ± 10 % (%)	88,89	98,07
RV v intervale 7. a 93. percentilu (%)	86,18	86,12

Pri porovnaní hodnôt T a RV pre 4. a 8. poschodie sú viditeľné rozdiely medzi rekonštruovaným 4. a pôvodným 8. poschodím. A to pri maximálnych T , a najmä pri intervale RV . Pri rekonštruovanom 4. poschodí sa zaznamenali menšie intervaly a zároveň vyššie hodnoty RV z dôvodu inštalovanej vzduchotechniky a dostatočnej izolácie priestoru. Výskyt T nad 18 °C je však prekvapivý, keďže mal byť daný priestor dimenzovaný na podmienky 16 -18 °C. [6] Pri zhodnotení oboch priestorov

z hľadiska stability prostredia podľa toho, koľko % nameraných hodnôt RV bolo v stanovenom bezpečnom intervale (± 10 % alebo medzi 7. a 93. percentilom), tak je viditeľné, že medzi nimi už taký rozdiel nie je, prípadne je na tom nerekonštruované 8. poschodie dokonca lepšie (88,89 % vs. 98,07 %). V nerekonštruovanom poschodí sú samotné hodnoty síce horšie (vyššia T, nižšia RV), ale z pohľadu stability zhodnotenia podľa normy STN EN 15757 priestor vykazuje porovnateľné alebo aj lepšie výsledky ako rekonštruované 4. poschodie. Tento zaujímavý fakt možno vysvetliť samotným konceptom historickej klímy - dokumenty sú v nerekonštruovanom poschodí dlhodobo aklimatizované a do T a RV nezasahuje nič okrem samotnej budovy a vonkajších podmienok. Na druhej strane, rekonštruované poschodie vytvára „umelé“ prostredie, do ktorého zasahujú aj systémy vzduchotechniky a v prípade ich zlého nastavenia prípadne poruchy tak môžu výrazne vplývať na stabilitu prostredia v danom monitorovanom priestore.

5. Záver

Norma STN EN 15757 predstavuje prvú z medzinárodných noriem, ktorá je založená na princípe historickej klímy a prijateľných výkyvov. Tento koncept vychádza z predpokladu, že riziko fyzického poškodenia vplyvom výkyvov, ktoré nepresahujú už historicky overený rozsah, na ktorý sú objekty aklimatizované, je veľmi nízke. [3] Samozrejme je možné tento prístup využiť, len za predpokladu, že bolo odborné preukázané, že historická klíma nemá na uložené objekty negatívny vplyv. Princíp prijateľných výkyvov predstavuje súčasný trend pri uložení objektov kultúrneho dedičstva. Nahradil trend uloženia pri presne stanovených hodnotách T a RV, ktorý je z viacerých dôvodov (najmä energetických) problematické dodržať.

Spôsob vyhodnocovania hodnôt T a RV podľa spomínanej normy umožňuje lepšie pochopiť napríklad striedanie zimných a letných cyklov alebo identifikáciu jednotlivých mikroklimatických oblastí vo vnútri budovy. [3,5] Výpočet krátkodobých výkyvov vzhľadom na kízavý priemer zohľadňuje prirodzené sezónne cykly aj povolenú konštantu relaxácie napätia materiálu. [3] Ďalším porovnaním T v depozite s T okolia je možné ohodnotiť izolačnú schopnosť budovy depozitu, t.j. do akej miery a v akom čase reaguje vnútorná teplota v depozite na zmeny vonkajšej teploty. Tento krok sa pri monitorovaní podmienok v SNK neuskutočnil z technických dôvodov. So získanými údajmi je možné ďalej pracovať a vyhodnotiť prostredie podľa štandardu ASHRAE [3], prípadne odvodiť ďalšie charakteristiky (napr. normalizovaný denný rozsah, životnosť materiálov a pod.) [4]

Na základe monitorovania a vyhodnotenia historickej klímy a sezónnych cyklov sa pre budúci depozit stanovili podmienky 18 - 21 °C a RV 40 - 55 %. Dokumenty uložené na nerekonštruovaných poschodiach sú v zimnom cykle uložené pri relatívne nízkej vlhkosti (27,3 - 42,4 %), ktorá zvyšuje riziko mechanického poškodenia vplyvom manipulácie, čo bude potrebné v budúcnosti zmeniť.

Porovnaním výsledkov zrekonštruovaného a nezrekonštruovaného poschodia z pohľadu zaznamenaných krátkodobých výkyvov možno povedať, že medzi týmito prostrediami nie sú výrazné rozdiely. Energetická a finančná náročnosť prevádzky

rekonštruovaného depozitu je však neporovnateľná. Podľa zaznamenaných výsledkov je možné, že vzduchotechnika nefunguje tak akoby by mala, na druhej strane je pri zaznamenaných intervaloch T a RV viditeľný výrazný dopad izolácie rekonštruovaného poschodia a minimalizovaného vplyvu slnečného žiarenia v porovnaní s pôvodným nerekonštruovaným poschodím. Podľa očakávania sa zaznamenali dve rôzne historické klímy, avšak porovnateľné z pohľadu vyhodnotenia na základe krátkodobých výkyvov mimo tolerovaný rozsah. Pri vyhodnotení monitorovania sa porovnávali aj dva spôsoby stanovenia bezpečného rozsahu krátkodobých výkyvov, a to aj ako 7. a 93. percentil výkyvov RV zaznamenaných v sledovanom období a aj ako rozmedzie ± 10 %.

Norma STN EN 15757 predstavuje vhodný spôsob pre dlhodobé monitorovanie a vyhodnocovanie klimatických podmienok pri uložení knižničných a archívnych dokumentov na základe princípu historickej klímy a prijateľných výkyvov a je dobrým základom pre hlbšie pochopenie a zhodnotenie stavu monitorovaného miesta uloženia.

Hoci sa prístup v normách a usmerneniach pre uloženie knižničných a archívnych dokumentov časom mení a prehodnocuje, z pohľadu konzervátora sa nemení nič na požiadavkách na vhodné podmienky uloženia knižničných a archívnych dokumentov. Zbierky je potrebné ukladať na miestach bez prístupu slnečného žiarenia, pri čo najnižšej T, pri vhodných hodnotách RV v intervale 40 - 60 % a bez výrazných výkyvov hodnôt T a RV. Samozrejmosťou je vhodný stavebno-technický stav miesta uloženia. V praxi je potrebné na tieto požiadavky prihliadať a v dostupných možnostiach (najmä finančných) vytvárať pre zbierky vhodné prostredie tak, aby sa naplnilo základné poslanie zbierkových a fondových inštitúcií na celom svete - zachovať zverené objekty kultúrneho dedičstva pre ďalšie generácie.

6. Použitá literatúra

1. Erhardt, D.: Applying science to the question of museum climate. In: Museum Microclimates. Contributions to the conference in Copenhagen, 19-23 November, 2007. The National Museum of Denmark, s. 11–18.
2. Burmester, A., Eibel, M.: Klima und Kulturgut, Die Munchner Position zu den Internim Guideliness der Bizot Gruppe. Restauro, 3, 2013, s. 53–59.
3. Selucká, A., Jakubec, P.: Současné standardy mikroklimatu v muzeální praxi. In: Fórum pro konzervátory-restaurátory. Brno: Technické muzeum v Brně, 2014. ISBN 978-80-86413-89-3.
4. Verticchio, E., Frasca, F. Bertolin, Ch., Siani, A.M.: Climate-induced risk for the preservation of paper collections: Comparative study among three historic libraries in Italy. In: Building and Environment, 206, 2021.
5. STN EN 15757: Konzervovanie kultúrneho majetku. Požiadavky na teplotu a relatívnu vlhkosť na obmedzenie mechanického poškodenia v organických hygroskopických materiáloch spôsobeného podnebí, 2010.
6. Slovenská národná knižnica: Rekonštrukcia depozitov SNK je v plnom prúde

[online]. [citované 20.03.2023] Martin, 2014. Dostupné z:
<https://www.snk.sk/sk/o-kniznici/media/tlacove-spravy/1086-rekonstrukcia-depozitov-snk-je-v-plnom-prude.html>

Dendrológia vchodových dverí v kaplnke sv. Anny v objekte SNM na hrade Modrý Kameň

Dendrology of entrance door in the chapel of St. Anne in the SNM building at Modrý Kameň Castle

Ladislav Reinprecht

Drevárska fakulta, Technická univerzita Zvolen, Masarykova 24, SK-960 01 Zvolen
reinprecht@tuzvo.sk

Abstrakt: Dendrologické prieskumy kultúrnych pamiatok na báze dreva sú vykonávané s cieľom skorého odhalenia hnilôb, požerkov a iných defektov zhoršujúcich ich funkčnosť a estetiku, a tiež zistenia zvýšených vlhkostí vytvárajúcich potenciál pre hnilobné i iné deštrukcie pamiatok. Dendrológiou vchodových drevených dverí v kaplnke sv. Anny v objekte Slovenského národného múzea (SNM) na hrade Modrý Kameň v rokoch 2017 a 2019 sa identifikovali ich bio-poškodenia – hnilobné od huby drevomorka domáca (*Serpula lacrymans*) a požerkové od lariev črvotoča bodkovaného (*Anobium punctatum*), a takiež ich atmosférické zvetrania. Následne boli navrhnuté rekonštrukčné opatrenia na záchranu dverí, vrátane likvidácie biologických škodcov, odstránenia trhlín a obnovu náterov.

Kľúčové slová: historické dvere, diagnostika, drevomorka domáca, rekonštrukcia.

Abstract: Dendrological surveys of wood-based cultural monuments are carried out with the aim of early detection of fungal-rots, insect-galleries and other defects impairing their functionality and aesthetics, as well as of detection of increased humidity creating the potential for rotting and other destructions of monuments. The dendrology of the entrance wooden door in the chapel of St. Anna in the building of the Slovak National Museum (SNM) at Modrý Kameň Castle in 2017 and 2019, documented their bio-damage by the dry-rot fungus *Serpula lacrymans* and the larvae of *Anobium punctatum*, as well as their atmospheric weathering. Subsequently, reconstruction measures were proposed to save the doors, including the elimination of pests, the removal of cracks, and the restoration of coatings.

Keywords: historic door, diagnostic, dry-rot fungus, reconstruction.

1. Úvod

Záchrana artefaktov na báze dreva „plastiky, oltáre, historické nábytky, okná, dvere a iné“, ktoré sú v rôznom stupni poškodenia vplyvom hnilôb od drevokazných húb, požerok od drevokazného hmyzu, plesnivení od mikroskopických húb, a/alebo povrchových zvetraní vplyvom UV žiarenia, kyslíka, vody a iných poveternostných činiteľov, sa v praxi realizuje pomocou konzervátorských a reštaurátorských techník [1, 2, 3].

Návrhy na záchranu drevených artefaktov by mali vychádzať z ich prvotnej defektoskopie, použijúc in-situ a podľa potreby aj in-vitro techniky – zmyslové „zrak, hmat, ...“ a v súčasnosti bežne aj prístrojové „vlhkomer, ultrazvuk, CT, mikroskopia svetelná, SEM i iná, spektrálna analýza FTIR i iná, molekulárna genetika, ...“ [1, 2, 3].

2. Biologické a atmosférické poškodenia vchodových dverí

Cieľom príspevku je dokumentovať skutkový stav vchodových drevených dverí v kaplnke sv. Anny v objekte Slovenského národného múzea (SNM) na hrade Modrý Kameň, ktoré boli v priebehu času poškodené biologickými činiteľmi i poveternostnými vplyvmi.

Dendrologické prieskumy vchodových dverí boli vykonané v rokoch 2017 a 2019 [4, 5]. V rámci nich sa zistili významné biologické poškodenia dverí vplyvom hniloby spôsobenej celulózožovornou drevokaznou hubou drevomorka domáca (*Serpula lacrymans*), a tiež vplyvom požerok od lariev črvotoča bodkovaného (*Anobium punctatum*) – obr. 1.



Obr. 1: Biologické poškodenia dverí – hniloba a požerky.

Povrchy krídiel a zárubní vchodových dverí exponované slnečnému žiareniu a zrážkovej vode vykazovali aj výrazné atmosférické zvetrania – trhliny v dreve i v náteroch, odlúpnutie drevených líšt, a pod. – obr. 2.



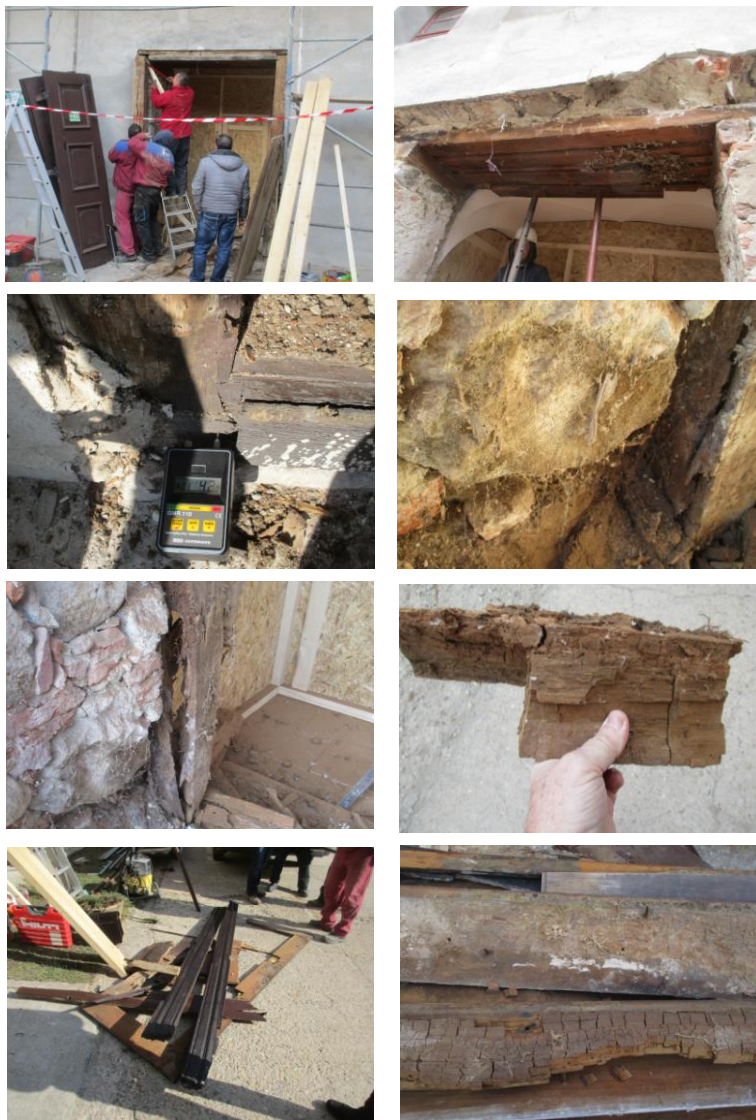
Obr. 2: Atmosférické poškodenia dverí – trhliny a odlúpnutia.

3. Rekonštrukčné opatrenia na záchranu vchodových dverí

Na záchranu vchodových drevených dverí v kaplnke sv. Anny SNM na hrade Modrý Kameň boli odporučené nasledujúce rekonštrukčné opatrenia [4, 5] – obr. 3:

- Dôkladne odstrániť všetky zvyšky materiálov v oblasti futra a zárubne dverí (drevo, kameň, omietka, betón), ktoré boli v minulosti napadnuté mycéliami celulózovornej drevokaznej huby drevomorka domáca (*Serpula lacrymans*).

- Mikrovlnným žiarením sterilizovať materiály zostávajúce v okolí dverí, a to do vzdialenosti cca 1,5 metra od zistenej aktivity huby *S. lacrymans*.
- Odstrániť zdroje spodnej a kapilárnej vody v okolí dverí.
- Vhodným biocídom (fungicíd + insekticíd; zdravotne nezávadný; účinný; ...) ošetriť drevené materiály pre výrobu kópie vchodových dverí (zárubne a futro), a to podľa zásad uvedených v norme STN EN 335 pre 2. triedu použitia dreva, respektíve z exteriéru a v kontakte s múrmi pre 3. triedu použitia dreva.
- Reštaurovať krídla dverí v spojení s vytmelením trhlín a s obnovou náterov.



Obr. 3: Zahájenie rekonštrukcie vchodových dverí – ukážky z vybratia hnílých zárubní a futier, ich zvýšenej vlhkosti v kontakte s múrmi ($w = 42\%$), prítomnosti povrazcovitých mycélií „rhizomorfy“ v dreve i v múroch, a kockovitej hniloby dreva.

PodĎakovanie

Ďakujem za podporu tejto práce projektu VEGA 1/0665/22.

5. Literatúra

1. Reinprecht, L. 2016. Wood Deterioration, Protection and Maintenance. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, United Kingdom, 357 p. ISBN 978-1-119-10653-1.
2. Reinprecht, L. 2016. Diagnosis, Sterilization and Restoration of Damaged Timber Structures. Technická univerzita vo Zvolene, „Vedecká monografia“, 69 p. ISBN 978-80-228-2921-2.
3. Unger, A., Schniewind, A. P., Unger, W. 2001. Conservation of Wood Artifacts. Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, 578 p. ISBN 3-540-41580-7.
4. Reinprecht, L. 2017. Dendrologický posudok na skutkový stav historických dverí v objekte Slovenského národného múzea na hrade v Modrom Kameni. 12 s.
5. Reinprecht, L. 2019. Dendrologický posudok na rozsah biologického poškodenia vstupných dverí do kaplnky sv. Anny v objekte Slovenského národného múzea na hrade v Modrom Kameni. 11 s.

Aplikácia spektrálnych metód na štúdium mikrobiálnej kontaminácie papierových objektov kultúrneho dedičstva

Patrícia Paračková, Michal Čeppan, Barbora Kaliňáková, Milena Reháková, Lukáš Gál

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, patricia.parackova@stuba.sk

Abstrakt: Mikroorganizmy, predovšetkým mikroskopické vlákňité huby a baktérie, predstavujú jeden z najvýznamnejších faktorov degradácie celulóзовých objektov kultúrneho dedičstva. Mikroskopické vlákňité huby kontaminujúce písomné dedičstvo dokážu svojou degradačnou aktivitou spôsobiť rôzne závažné chemické, fyzikálne či estetické zmeny, ktoré môžu viesť k úplnej deštrukcii napadnutého objektu. S cieľom správnej, kvalitnej a dôslednej ochrany je potrebné poznať kompletný súbor informácií o prítomných mikrobiálnych spoločenstvách. Včasná detekcia mikrobiálnej kontaminácie umožňuje aplikáciu relatívne neinvazívnych metód na jej odstránenie ešte pred viditeľným a trvalým poškodením objektu. Prieskum mikroflóry dokáže napomôcť pri výbere vhodného konzervačného zásahu a navyše umožní i prípadnú kontrolu jeho efektívnosti. Ako vhodná alternatívna konvenčných metód monitorovania mikrobiálnej kontaminácie sa ukazuje kombinácia spektrálnych metód a štatistického spracovania dát. Spektrálne metódy sú rýchle, jednoduché, nedeštruktívne a je možné využiť ich priamo v prostredí pamäťových inštitúcií. Predložená práca sa zaoberá preskúmaním spektrálnych vlastností vybraných mikroskopických vlákňitých húb a posúdením možnosti využitia kombinácie FTIR spektroskopie a PCA analýzy ako metódy určenej na monitorovanie mikrobiálnej kontaminácie s cieľom rozlíšenia vitálnych a devitalizovaných foriem mikromycét. Navrhnutá metóda bola schopná rozlíšiť spektrá vitálnych a devitalizovaných vlákňitých húb iba v jedinom modelovom prípade – *Alternaria alternata* mycélium.

Kľúčové slová: mikroskopické vlákňité huby, biodeteriorácia, FTIR spektroskopia, PCA analýza

Abstract: Microorganisms, especially microscopic filamentous fungi and bacteria, represent one of the most significant factors in the degradation of cellulose objects of cultural heritage. Microscopic filamentous fungi contaminating written heritage can cause severe chemical, physical or aesthetic changes due to their degradation activity, which can lead to the destruction of the object. For proper, high-quality and consistent protection, it is necessary to know the complete information about the microbial communities present. Early detection of microbial contamination allows the application of relatively non-invasive methods to remove it even before visible

and permanent damage to the object. The survey of microflora can help in selecting a suitable conservation intervention and, in addition, allow possible control of its effectiveness.

A combination of spectral methods and statistical data processing appears to be a suitable alternative to conventional methods for monitoring microbial contamination. Spectral methods are fast, simple, non-destructive and can be used directly in the environment of memory institutions. The submitted work deals with studying the spectral properties of selected microscopic filamentous fungi and assessing the possibility of using a combination of FTIR spectroscopy and PCA analysis as a method designed to monitor microbial contamination in order to distinguish between vital and devitalized forms of micromycetes. The method was able to distinguish the spectra of vital and devitalized filamentous fungi only in one model system – *Alternaria alternata* mycelium.

Keywords: filamentous fungi, biodeterioration, FTIR spectroscopy, PCA analysis

1. Úvod

Veľké percento cenného historického dedičstva je zaznamenané na papierových nosičoch. Vynález papiera je úzko prepojený s rozvojom civilizácie, nakoľko umožnil zaznamenávanie získaných ľudských skúseností a vedomostí, ktoré sa tak mohli v materiálovej podobe jednoducho prenášať medzi jednotlivými generáciami [1]. Patrí k najstarším a najvýznamnejším informačným médiám, ktoré ľudstvo vymyslelo a ktoré umožnilo sociálny, kultúrny a vedecký rozvoj. Ako aj iné objekty kultúrneho dedičstva, i písomné artefakty podliehajú okrem prirodzeného starnutia i rôznym nezvratným degradačným zmenám, ktoré vznikajú ako dôsledok pôsobenia rozličných vonkajších činiteľov. Jedným z najvýznamnejších faktorov degradácie celulózových objektov je prítomnosť mikroorganizmov, a to najmä baktérií a mikroskopických vláknitých húb.

Je dôležité podotknúť, že mikroorganizmy prítomné v prostredí pamäťových inštitúcií predstavujú riziko nielen pre samotné objekty kultúrneho dedičstva, ale aj pre pracovníkov a ľudí, ktorí prichádzajú s kontaminovanými materiálmi a artefaktmi do kontaktu [2].

Vláknité huby nachádzajúce sa v prostredí archívoch, knižníc a iných pamäťových inštitúcií sú najčastejšie z rodov *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Chaetomium* a *Trichoderma* [3]. V dôsledku ich degradačnej aktivity papierové objekty kultúrno-historickej hodnoty podliehajú rôznym zmenám chemického, fyzikálneho či estetického charakteru. Mikromycéty sú vybavené celým radom enzýmov, ktorých kombinované pôsobenie môže viesť k úplnej deštrukcii kontaminovaného objektu. Na degradácii základnej stavebnej zložky papiera – celulózy – sa podieľa enzymatický komplex synergicky pôsobiacich komponentov nazývaný celuláza. Celulázy sú schopné hydrolyzovať β -1,4-glykozidické väzby a výsledkom ich pôsobenia je transformácia celulózy na molekuly glukózy, ktoré následne slúžia vláknitým hubám ako zdroj uhlíka a energie

[4] [5]. Enzymatickým štiepením celulóзовých vlákien papier postupne stráca svoju pevnosť, stáva sa krehkým a dochádza k zmene jeho pôvodných vlastností. Súčasne dochádza k mechanickému poškodeniu, a to vplyvom penetrácie hýf do štruktúry papierového nosiča [4]. Pre určité druhy vláknitých húb je charakteristická produkcia pigmentov alebo slabých organických kyselín, ktoré vyvolávajú na kontaminovaných objektoch farebné zmeny [6]. Vznikajúce škvrny môžu mať rôzne sfarbenie (žlté, hnedé, čierne, a i.) a výrazne ovplyvňujú estetickú hodnotu objektov [7].

Doteraz sa za účelom detekcie a identifikácie mikroorganizmov využívajú prevažne kultivačné techniky. Ich hlavou nevýhodou je, že poskytujú len obmedzené množstvo informácií, nakoľko veľká časť mikroorganizmov nie je schopná rásť v štandardných laboratórnych podmienkach [8], [9]. Pri výbere adekvátnych a efektívnych spôsobov ochrany kontaminovaných artefaktov je potrebné poznať kompletný súbor informácií o prítomných mikrobiálnych komunitách, t. j. druh mikroorganizmov, ich vlastností, vzťah ku kontaminovanému objektu a úroveň ich aktivity (viabilné alebo devitalizované). Včasná detekcia a charakterizácia mikrobiálnej kontaminácie umožňuje aplikovať relatívne neinvazívne metódy na jej odstránenie skôr, ako sa prejaví viditeľné a trvalé poškodenie napadnutých artefaktov [10]. Poznanie informácie o viabilite prítomnej mikroflóry môže napomôcť pri výbere vhodného konzervačného zásahu a navyiac umožní i prípadnú kontrolu jeho efektívnosti.

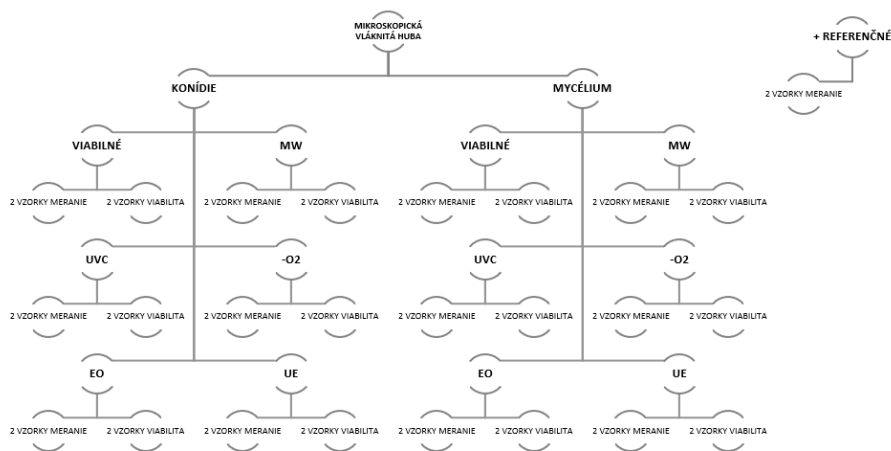
V oblasti ochrany kultúrneho dedičstva pred mikrobiálnou aktivitou rastie neustály záujem o nové metódy, ktoré sú časovo nenáročné, jednoduché, nedeštruktívne a neinvazívne. Mimoriadne zaujímavé sú metódy, ktorých prístrojové vybavenie umožňuje použitie priamo v inštitúciách, v ktorých sú uložené zbierky. Ako perspektívne metódy monitorovania mikrobiálnej kontaminácie sa ukazujú kombinácie spektrálnych techník a metód štatistického spracovania dát, ktoré dokážu splniť uvedené požiadavky.

V súčasnej dobe nie je využitie spektrálnych metód na identifikáciu a detekciu mikroorganizmov na celulóзовých objektoch kultúrneho dedičstva ešte dostatočne preskúmané. Existujú však mnohé práce, v ktorých je popísané využitie spektrálnych metód za účelom charakterizácie materiálov rôznych umeleckých diel, historických pamiatok či budov, archeologických objektov či starobylých dokumentov [11]–[15]. Taktiež jestvuje viacero štúdií z iných oblastí ako napríklad mikrobiológia potravín, životného prostredia, agrikultúry či medicíny, v ktorých sa skúma aplikácia spektrálnych metód na sledovanie, detekciu a identifikáciu mikrobiálnej kontaminácie [16]–[19].

Cieľom práce bolo štúdium FTIR spektrálnych vlastností modelových systémov pozostávajúcich z mikrobiálne kontaminovaných papierových substrátov so zameraním na rozdiely spektier vitálnych a devitalizovaných foriem vybraných druhov vláknitých húb. V predchádzajúcom výskume [20], [21] sa za týmto účelom preukázal potenciál kombinácie UV-Vis-NIR a NIR optovláknovej spektroskopie s Analýzou hlavných komponentov (PCA).

2. Experimentálna časť

Modelové systémy mikrobiálneho znečistenia papiera pozostávali z dvoch hlavných komponentov – papierové nosiče a mikroskopické vláknité huby. Pripravili sa tri základné skupiny modelových systémov – viabilné, devitalizované a referenčné. Skupinu referenčných vzoriek tvorili papierové nosiče bez nanesených vláknitých húb, vystavené rovnakým podmienkam ako viabilné či devitalizované vzorky. Schému prípravy vzoriek je možné vidieť na Obr. 1.



Obr. 1: Schéma prípravy modelových systémov

Skúmanými mikroorganizmami boli mikroskopické vláknité huby *Alternaria alternata* (AA, CCM F-128), *Aspergillus niger* (AN, CCM 8189), *Cladosporium herbarum* (CH, CCM F-159), *Penicillium chrysogenum* (PCH, CCM F-362) a *Trichoderma atroviride* (TV, CCM F-534). Mikromycéty vo forme konídií a mycélií boli nanosené na papierový nosič – Whatman™ 1 CHR, ktorý predstavuje najjednoduchší typ papiera zloženého z čistých celulózových vlákien bez obsahu aditív.

Časť pripravených vzoriek sa devitalizovala vybranými spôsobmi, ktoré boli zvolené ako dostupné a ktorých cieľom bolo zachytiť vlastnosti čo najširšieho rozsahu produktov vzoriek. Vybranými metódami devitalizácie boli – aplikácia UVC žiarenia (UVC), mikrovlnného žiarenia (MW), účinok etylénoxidu (EO) a zväzku urýchlených elektrónov (UE). Pred samotným meraním FTIR spektier sa všetky pripravené vzorky kondiciovali v klimatizovanej miestnosti 24 hodín. Dôvodom zavedenia tohto kroku je, že každá metóda devitalizácie mení obsah vody

v papierovom substráte a v samotnej biomase v inom pomere. Uložením vzoriek v klimatizovanej miestnosti sa malo docieľiť vyrovnanie množstva vlhkosti v substráte a vo vlákniť hube, čím sa zabezpečili rovnaké podmienky pred meraním. Po 24 hodinách kondicionovania sa vždy dve vzorky asepticky preniesli do sterilného kultivačného média a vzorky sa nechali kultivovať na rotačnej trepačke 72 hodín. Po uplynutí uvedeného časového intervalu nasledovala vizuálna kontrola viability. Nedostatočná devitalizácia konídií sa prejavila ich klíčením a formovaním mycélia. V prípade neúspešnej devitalizácie mycélií sme mohli pozorovať ich rozrastanie na papierovom substráte. Spektrálne dáta jednotlivých vzoriek sa získali meraním pomocou FTIR spektrometra Thermo Scientific™ Nicolet™ iS20 metódou ATR (*angl.* Attenuated Total Reflectance). Vzhľadom na charakter vzoriek, dokonale rovnomerné nanosenie vláknitých húb na papierové nosiče nebolo možné dosiahnuť. S cieľom obmedziť vplyv nerovnomerného nánosu sa vždy merali dve vzorky na piatich miestach. Získané spektrálne dáta sa ďalej spracovali nasledujúcim postupom:

1. Interpolácia v intervale 4000 cm^{-1} – 600 cm^{-1} , 150 bodov.
2. Odčítanie priemerného spektra pozadia (získané meraním zodpovedajúcich referenčných vzoriek) od každého spektra vitálnych a devitalizovaných modelových systémov.
3. Normalizácia každého spektra v intervale 0 – 1, čím sa potláča vplyv nánosu vzorky na spektrá a je výhodná z hľadiska analýzy tvaru spektier.
4. Výpočet priemerného normalizovaného spektra zo súboru 10 spektier, výpočet smerodajnej odchýlky SDO súboru spektier.

Súbory normalizovaných spektier zodpovedajúce vitálnym a devitalizovaným vláknitým hubám sa zobrazili graficky a analyzovali sa metódou štatistického spracovania dát nazývanou Analýza hlavných komponentov (*angl.* Principal Component Analysis, PCA). PCA metóda umožňuje detegovať tendenciu vzoriek s podobnými vlastnosťami zhľukovať sa do skupín a odhaliť latentnú vnútornú štruktúru dát. Analýza navyiac umožnila identifikáciu možných odľahlých spektier, ktoré sa následne zo súboru spektrálnych dát vylúčili.

3. Výsledky a diskusia

Niektoré formy vláknitých húb nebolo možné vybranými metódami devitalizovať. V týchto prípadoch bude vhodné najprv experimenty zopakovať pri rovnakých či upravených podmienkach.

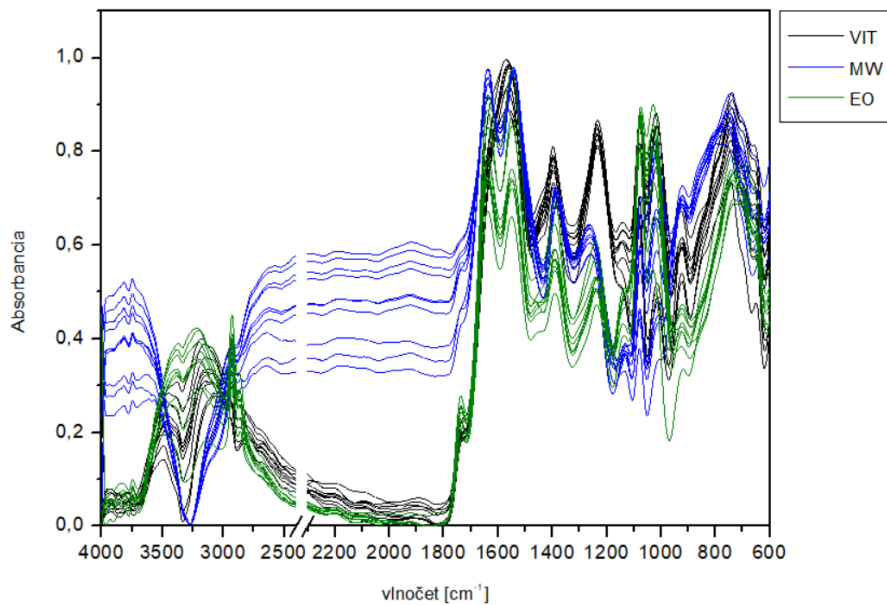
Rozdiely v spektrách vitálnych a devitalizovaných foriem vláknitých húb sa hodnotili na základe analýzy metódou PCA. Rozptyľový diagram komponentového skóre, výsledok PCA, umožňuje pozorovať rozdelenie vzoriek do jednotlivých zhľukov. Platí, že vzorky lokalizované v jednom zhľuku sú si navzájom podobné a zároveň sú odlišné od vzoriek patriacich do iných klastrov. V tab. 1 je zhrnuté, v ktorých rozptyľových diagramoch komponentového skóre sa zistila jednoznačná odlišnosť spektier vitálnych a devitalizovaných foriem (Áno), v ktorých sa nepozorovalo ich jednoznačné rozlíšenie (Nie) a v ktorých je rozlíšenie len

čiasťočné (Čiasťočne). Dvojrozmerný diagram komponentového skóre vláknitej huby *Alternaria alternata* (obr. 2) je možné uviesť ako jediný príklad, u ktorého došlo k jasnému a jednoznačnému odlíšeniu spektier vitálnych a devitalizovaných mycélií. Na dvojrozmernom diagrame, ktorý zodpovedá konídiám *Trichodermy atroviride* (obr. 3) je možné pozorovať, že spektrá vitálnych vzoriek síce vytvárajú samostatný klaster, ale nachádzajú sa pomerne blízko k skupine spektier vzoriek devitalizovaných pomocou zväzku urýchlených elektrónov. Odlíšenie spektier viabilných mycélií *Trichodermy atroviride* od vzoriek devitalizovaných urýchlenými elektrónmi taktiež nie je výrazné. Podobná situácia nastala v prípade mycélií vláknitej huby *Aspergillus niger* a na zodpovedajúcom diagrame komponentového skóre sa skupina spektier viabilných vzoriek nachádza pomerne blízko k skupinám spektier vzoriek devitalizovaných pomocou urýchlených elektrónov a etylénoxidu. Odlíšenie spektier v týchto prípadoch je teda možné považovať len za čiasťočné. Na rozptylovom diagrame prislúchajúcej analýze spektier konídií vláknitej huby *Aspergillus niger* (obr. 4) je možné pozorovať oddelenie spektier viabilných vzoriek od spektier vzoriek devitalizovaných prostredníctvom urýchlených elektrónov, UVC a mikrovlnného žiarenia. Spektrá viabilných vzoriek sa však úplne prekrývajú so spektrami vzoriek devitalizovaných pomocou etylénoxidu. Na rozptylových diagramoch, ktoré vznikli analýzou spektrálnych dát konídií a mycélií vláknitej huby *Cladosporium herbarum*, je taktiež možné pozorovať prekrývanie spektier viabilných vzoriek a vzoriek devitalizovaných etylénoxidom. V prípade konídií a mycélií *Penicillium chrysogenum* nedochádza k oddeleniu spektier viabilných vzoriek.

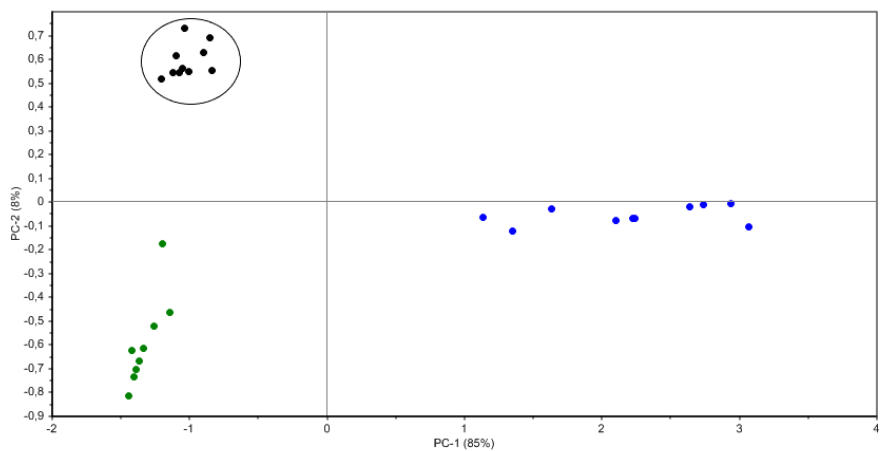
Tab. 1 Výsledky Analýzy hlavných komponentov

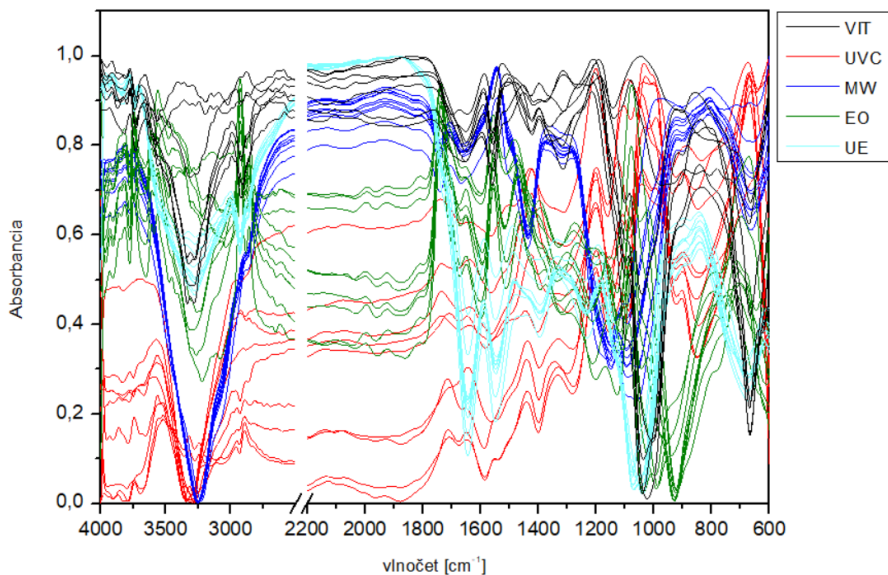
Mikroskopická vláknnitá huba	Forma	Odlíšenie spektier vitálnych a devitalizovaných mikromycét
<i>Alternaria alternata</i>	Konídie	Čiasťočne
	Mycélium	Áno
<i>Aspergillus niger</i>	Konídie	Nie
	Mycélium	Čiasťočne

<i>Cladosporium herbarum</i>	Konídie	Nie
	Mycélium	Nie
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Konídie	Nie
	Mycélium	Nie
<i>Trichoderma atroviride</i>	Konídie	Čiastočne
	Mycélium	Čiastočne

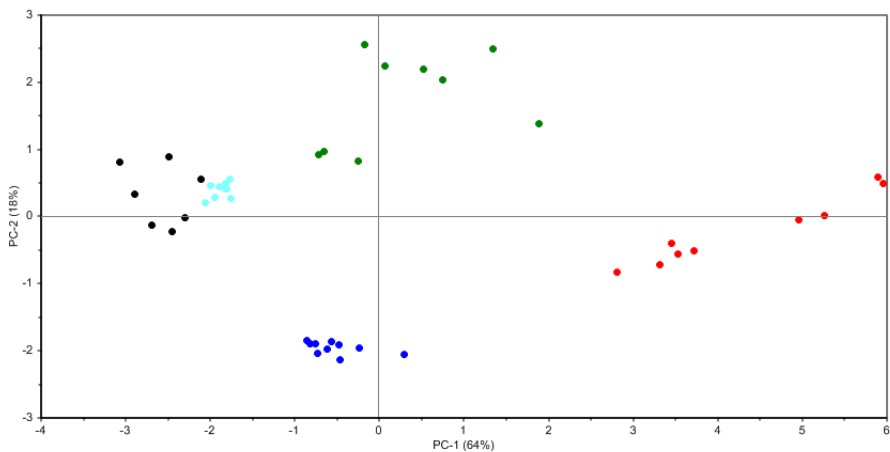


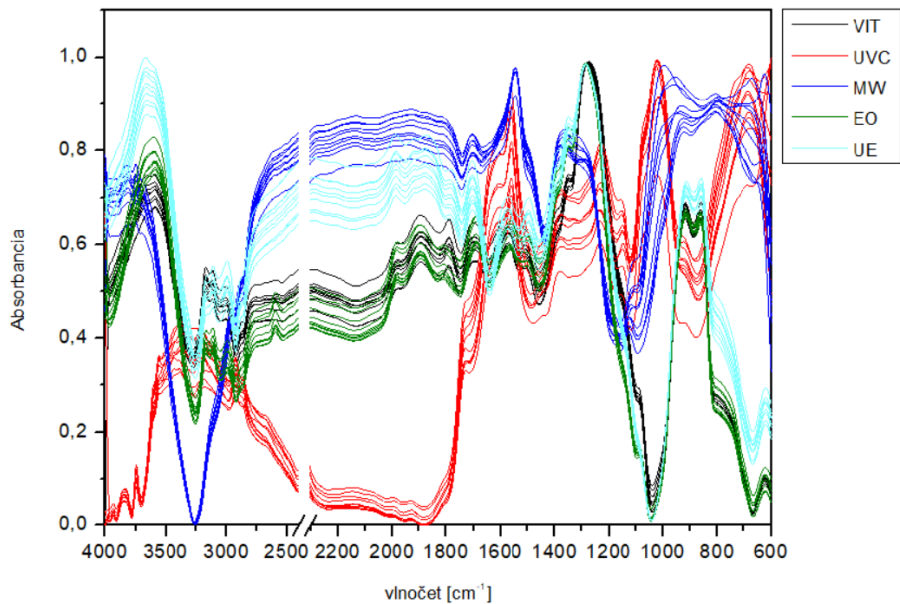
Obr. 2: FTIR spektrá a dvojrozmerný rozptylový diagram spektrier mycelií vláknitej huby *Alternaria alternata* – vitálne mikromycéty a mikromycéty po jednotlivých spôsoboch devitalizácie



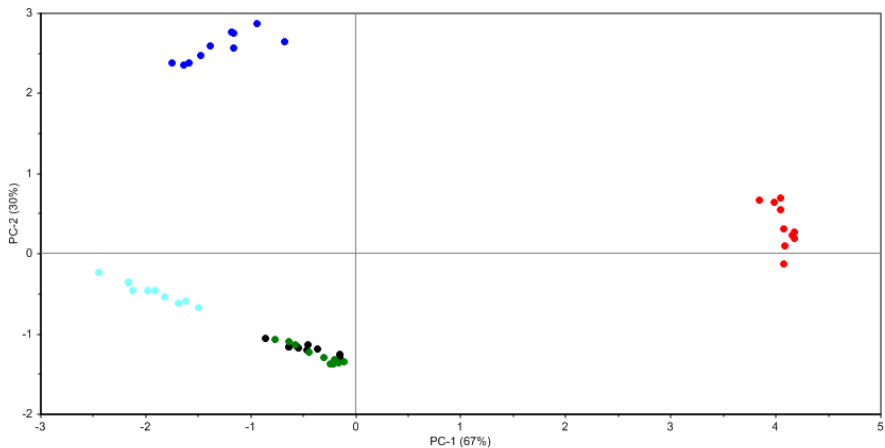


Obr. 3: FTIR spektrá a dvojrozmerný rozptylový diagram spektrier koníí vláknitej huby *Trichoderma atroviride* – vitálne mikromycéty a mikromycéty po jednotlivých spôsoboch devitalizácie





Obr. 4: FTIR spektrá a dvojrozmerný rozptylový diagram spektier konídií vláknitej huby *Aspergillus niger* – vitálne mikromycéty a mikromycéty po jednotlivých spôsoboch devitalizácie



4. Záver

Cieľom práce bolo preskúmanie spektrálnych vlastností mikroskopických vláknitých húb kontaminujúcich papierové objekty kultúrneho dedičstva v IČ spektrálnej oblasti so zameraním sa na rozdiely v spektrách ich vitálnych a devitalizovaných foriem. Na štatistické posúdenie odlišnosti spektier sa použili dvojrozmerné rozptylové diagramy komponentového skóre získané Analýzou hlavných komponentov. K jasnému a jednoznačnému oddeleniu spektier vitálnych vzoriek od vzoriek devitalizovaných vybranými spôsobmi došlo iba v jedinom modelovom prípade – *Alternaria alternata* mycélium.

Podakovanie

Práca bola finančne podporovaná projektmi APVV grant č. 20-0410, VEGA grant č. 1/602/19 a Programom na podporu mladých výskumníkov STU. Poďakovanie patrí aj spoločnosti PROGRESA FINAL SK za devitalizáciu vzoriek zväzkom urýchlených elektrónov a Slovenskej národnej galérii za etylénoxidovú devitalizáciu.

5. Literatúra

- [1] Michal Ďurovič, *Restaurování a konzervování archiválií a knih*, 1. Praha: Paseka, 2002.
- [2] E. Di Carlo *et al.*, "Fungi and Bacteria in Indoor Cultural Heritage Environments: Microbial-related Risks for Artworks and Human Health," *Environ. Ecol. Res.*, vol. 4, no. 5, pp. 257–264, 2016.
- [3] A. C. Pinheiro, S. O. Sequeira, and M. F. Macedo, "Fungi in archives, libraries, and museums: a review on paper conservation and human health," *Crit. Rev. Microbiol.*, vol. 45, no. 5–6, pp. 686–700, 2019.
- [4] Ž. Savković, M. Stupar, N. Unković, A. Knežević, J. Vukojević, and M. Ljaljević Grbić, "Fungal Deterioration of Cultural Heritage Objects," *Biodegrad. Technol. Org. Inorg. Pollut.*, 2022.
- [5] K. Pietrzak *et al.*, *A modern approach to biodeterioration assessment and disinfection of historical book collections*. Arden Prepress Studio Sp. z o.o., 2016.
- [6] O. M. Bankole, "A review of biological deterioration of library materials and possible control strategies in the tropics," *Libr. Rev.*, vol. 59, no. 6, pp. 414–429, 2010.
- [7] S. I. Dunca and Ardelean Elena, "STUDY OF THE CONTAMINATING MICROBIOTA OF OLD PAPER SUPPORTS," *Eur. Sci. J.*, vol. 3, no. September, pp. 237–251, 2014.
- [8] J. Adamiak *et al.*, "First evaluation of the microbiome of built cultural heritage by using the Ion Torrent next generation sequencing platform," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 131, pp. 11–18, 2018.
- [9] A. Pyzik, K. Ciuchcinski, M. Dziurzynski, and L. Dziewit, "The bad and the good-

- microorganisms in cultural heritage environments-an update on biodeterioration and biotreatment approaches," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 1, pp. 1–15, 2021.
- [10] N. R. Konkol, C. J. McNamara, E. Hellman, and R. Mitchell, "Early detection of fungal biomass on library materials," *J. Cult. Herit.*, vol. 13, no. 2, pp. 115–119, 2012.
- [11] G. Bitossi, R. Giorgi, M. Mauro, B. Salvadori, and L. Dei, "Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation: A survey," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 187–228, 2005.
- [12] G.-L. Liu and S. G. Kazarian, "Recent advances and applications to cultural heritage using ATR-FTIR spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopic imaging," *Analyst*, 2022.
- [13] J. Bell, P. Nel, and B. Stuart, "Non-invasive identification of polymers in cultural heritage collections: evaluation, optimisation and application of portable FTIR (ATR and external reflectance) spectroscopy to three-dimensional polymer-based objects," *Herit. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–18, 2019.
- [14] Y. Yan *et al.*, "FTIR Spectroscopy in Cultural Heritage Studies: Non-destructive Analysis of Chinese Handmade Papers," *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 35, no. 4, pp. 586–591, 2019.
- [15] M. Reháková *et al.*, "Identification of iron-gall inks in historical drawings by Fibre Optics Reflection Spectroscopy – Extension to the NIR spectral range," *J. Cult. Herit.*, vol. 27, pp. 137–142, 2017.
- [16] F. A. Saif, S. A. Yaseen, A. S. Alameen, S. B. Mane, and P. B. Undre, "Identification and characterization of *Aspergillus* species of fruit rot fungi using microscopy, FT-IR, Raman and UV–Vis spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 246, p. 119010, 2021.
- [17] A. Almansob *et al.*, "Effective treatment of resistant opportunistic fungi associated with immuno-compromised individuals using silver biosynthesized nanoparticles," *Appl. Nanosci.*, vol. 12, no. 12, pp. 3871–3882, 2022.
- [18] K. Wang, H. Pu, and D. W. Sun, "Emerging Spectroscopic and Spectral Imaging Techniques for the Rapid Detection of Microorganisms: An Overview," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 17, no. 2, pp. 256–273, 2018.
- [19] V. Shapaval *et al.*, "Characterization of food spoilage fungi by FTIR spectroscopy," 2012.
- [20] P. Paračková, "Spektrálne vlastnosti modelových systémov mikrobiálneho znečistenia papiera," Slovenská technická univerzita, 2019.
- [21] P. Paračková, M. Čeppan, B. Kaliňáková, and M. Reháková, "Application of UV-Vis-NIR fiber optic spectroscopy to study spectral properties of microbial contamination of the paper substrate," *CHEM-CH 6th Int. Congr. Chem. Cult. Herit. Abstr. B.*, p. 20, 2022.

Rekonzervácia a konzervácia novovekých nožíkov z hradiska Bojná - Valy a Vyšného Kubína

Reconstruction and conservation of modern- period knives from the Bojná-Valy and Vyšný Kubín hillforts

Marián Knoll

Archeologický ústav v.v.i. SAV v Nitre, Akademická ulica č. 2, 949 21 Nitra
marian.knoll@savba.sk

Abstrakt: *Príspevok chronologicky textom, fotodokumentačne a tabuľkovo prezentuje rekonzerváciu a konzerváciu novovekých železných nožíkov pochádzajúcich z archeologických lokalít Bojná – Valy a Vyšného Kubína. Všetky nožíky (11 kusov) boli objavené v rámci systematických výskumov obidvoch lokalít v rokoch 2004, 2007, 2008, 2010, 2012 a 2021. V týchto rokoch sa priebežne aj zakonzervovali. Počas štandardného vizuálneho prieskumu ich stavu v depozitári sa zistilo, že na ich povrchu sa vyskytujú lokálne miesta korózných produktov. Na základe týchto skutočností bola vznesená požiadavka na ich komplexnú rekonzerváciu. Ostatné nekonzervované nožíky absolvovali proces konzervácie. Celý priebeh prác sa realizoval v rokoch 2021 – 2023 a bol textovo i obrazovo zaznamenaný. Počas obnovovacích procesov boli objavené výrobné značky (puncce) a dva fragmenty mosadznej intarzie. Získané poznatky a exaktné údaje sa zaznamenali do tabuľky. Všetky tieto ošetrené úžitkové predmety predstavujú novovekú industriu európskeho nožiarskeho remesla nájdenú na území dnešného Slovenska. Nožíky sú aj podnetom pre ďalšie bádanie ich pohybu resp. prenosu v kontexte stredoeurópskeho priestoru. Príspevok bol realizovaný v rámci projektu Vega 2/0043/22.*

Kľúčové slová: *Rekonzervácia a konzervácia, Bojná – Valy, Vyšný Kubín.*

Abstrakt: *Using text, photo-documentation and a table, the paper chronologically presents the process of reconstruction and conservation of the modern-period iron knives from the archaeological sites Bojná-Valy and Vyšný Kubín. The eleven knives were discovered during systematic excavations of both sites in 2004, 2007, 2008, 2010, 2012 and 2021. The knives were then preliminarily conserved in the years of their discovery. A standard visual inspection of the finds in the depository revealed signs of corrosion products on their surface. Consequently, there emerged a need for comprehensive re-conservation. Other, previously not conserved knives were conserved for the first time. The works were carried out between 2021 and 2023 and recorded both in text and photo documentation. During the restoration processes, we discovered production marks (hallmarks) and two fragments of brass*

inlay. The findings and the exact data are presented in the table. All those everyday use items are examples of the modern-period European knifsmith industry found in present-day Slovakia. The knives inspire further research on the import and circulation of knives in Central Europe. The paper was supported by the VEGA 2/0043/22 grant.

Keywords: *Reconstruction and conservation, Bojná – Valy, Vyšný Kubín*

1.1 Reštaurátorský prieskum reálneho stavu železných nožikov

Nožík č.1 Nožík nebol nájdený v tvarovo kompletnom stave, jeho rukoväť sa nezachovala. Povrch čepele pokrývala značná vrstva čiernej farby. V spodnej časti čepele na ostrí sa lokálne vyskytli korózne škvrny oranžovohnedej farby. Záštita sa zachovala na oboch stranách. Skúška s magnetom potvrdila dobrú súdržnosť vnútornej štruktúry kovu. Hmotnosť: 20,456 g.

Nožík č.2 Nožík bol objavený v pomerne ucelenom stave s povrchom pokrytým vrstvou jemného ílu. Absentovala spodná časť ostria čepele a koncová časť rukoväte. Na rukoväti sa zachovala jedna dierka v pôvodnom stave. Druhú dierku vypĺňala krusta. Magnetizácia nožika bola dobrá. Nálezová hmotnosť: 23,097 g.

Nožík č.3 Nožík v minulosti absolvoval konzerváciu náterom čiernej vrstvy farby. Z pôvodného tvaru chýbala len koncová časť rukoväte. V strednej časti jeho ľavej strany sa vynímal nit z medi. Na rukoväti sa nachádzali dve dierky prekryté farbou. Na pravej strane sa zachovala nepoškodená záštita. Skúška magnetom dopadla veľmi dobre. Hmotnosť: 17,180 g.

Nožík č.4 Nožík dávnejšie absolvoval konzervačný proces. Tvarovo nebol úplný, ostrie čepele absentovalo na troch miestach a taktiež koncová časť rukoväte. Na ľavej strane sa zachovala záštita oddeľujúca čepeľ od rukoväte. V rukoväti sa uchoval nit a jedna dierka bez nitu. Magnetizácia nožika bola dobrá. Hmotnosť: 12,528 g.

Nožík č.5 Tento nožík vyzdvihli z pôdy s najlepšie zachovalou čepeľou. Absentovala iba malá časť koncovej časti rukoväte vizuálnym odhadom približne 1 cm². Na rukoväti boli viditeľné tri dierky, nity sa nenašli. Skúška magnetizácie bola dobrá. Hmotnosť: 21,484 g.

Nožík č.6 Zo všetkých nožikov bol tento nožík dĺžkovo najkratší. Povrch pokrývala vrstva čiernej farby a záštita nebola zakonzervovaná. V záštite sa nachádzal jeden nit z plnej guľatinky. V rukoväti bol druhý nit vyrobený z dutej guľatinky a jedna nitová dierka prekrytá farbou. Skúška s magnetom dopadla dobre. Hmotnosť: 11,945 g.

Nožík č.7 Čepeľ nožika nebola kompletná, jej značná časť špičky ostria sa nezachovala. Nožík mal objemovo i tvarovo lepšie zachovanú rukoväť ako čepeľovú časť. V rukoväti boli dobre viditeľné tri dierky, no každá mala iný priemer.

Povrch pokrývala intenzívna korózna vrstva v kombinácii s pevnými krustami. Nožík nebol konzervovaný. Magnetizácia bola dobrá. Hmotnosť: 16,941 g.

Nožík č.8 Nožík bol objemovo i tvarovo zachovalý. Jeho povrch pokrývala viditeľná korózna vrstva a miestami sa vyskytovali aj pevné krusty, bol bez konzervátorského zásahu. V spodnej časti ostria čepele sa nachádzala dierka spôsobená koróznym prostredím. V koncovej časti rukoväte sa nachádzala trhlina v materiáli, ktorá vznikla primárne počas výrobného procesu tzv. ryhovaním kovu. Na rukoväti sa nachádzali dve dierky, nity sa nezachovali. Celková magnetizácia bola dobrá. Hmotnosť: 16,870 g.

Nožík č.9 Najmasívnejšiu a najdlhšiu čepel mal práve tento nožík. Zachovaný fragment rukoväte tvoril z celkovej dĺžky len 1/5. Na rukoväti sa zachovala jedna dierka, ktorú vyplňala pevná krusta. Nožík nebol kvalitne zakonzervovaný a jeho magnetizácia bola veľmi dobrá. Hmotnosť: 17,957 g.

Nožík č.10 Tvarovo najzaujímavejší nožík bol aj najdlhším, preto sa do tabuľky zmenšil približne o 15% svojej pôvodnej dĺžky. Jeho vrchná časť bola ohnutá do mierneho oblúka. Čepel s veľmi dobre zachovaným špicom ostria bola tvarovo užšia ako samotná rukoväť. V rukoväti sa nachádzali tri dierky. Prvá nemala nit, v druhej sa nachádzal železný nit a v tretej len torzo tiež železného nitu. Koncová časť rukoväte bola poškodená a časť materiálu sa nezachovala. Celková magnetizácia dopadla veľmi dobre. Hmotnosť: 22,757 g.

Nožík č.11 Jediný nožík z tejto kolekcie, ktorý bol objavený na nálezisku vo Vyšnom Kubíne. Zo všetkých prezretých nožíkov mal najkompletnejší tvar, najzachovalejšiu kovovú časť (železnú aj mosadznú) a mimoriadne dobrú magnetickosť. Na rukoväti sa zachovali skoro úplné dva fragmenty dreva. Analýza ich určila ako drevo tisu obyčajného (*taxus baccata*). Nožík napriek miernemu ohnutiu v stredovej časti bolo možné posúdiť ako 80% kompletný.

1.2. Proces ošetrenia a obnovy železných nožíkov

Nožík č.1 Základné očistenie sa uskutočnilo viacnásobnými oplachmi acetónom a štetcami s tvrdými štetinkami. Následné abrazívne tlakové opieskovanie odstránilo z povrchu zvyšky čiernej farby a koróznou vrstvu aj s krustami. Mokrou cestou prebiehalo chemické dočistenie a stabilizovanie povrchu. Mosadzný fragment a záštita boli po celý dobu zakryté lepiacou páskou. Po vysušení povrchu bol nožík obojstranne zakonzervovaný dvoma vrstvami 5%-ným Paraloidom B 72 v časovom intervale vyschnutia obidvoch vrstiev 24 hod [Knoll, M.-Hunka, J.] Na záver sa zrealizovalo meranie kovov, ktoré potvrdilo predpoklad, že sa jedná o zliatinu Cu – mosadz (**Obr. 1**). Hmotnosť po vyčistení: 18,343 g a hmotnosť po konzervácii: 18,343 g.

Nožík č.2 Prvotne sa uskutočnilo čistenie suchou cestou s mosadznou kefou a tvrdými štetcami. Následné tlakové opieskovanie Aluminiumoxidom Al_2O_3 odstránilo z povrchu nežiadúce vrstvy. Stabilizácia nožíka prebiehala v roztoku CH_3COCH_3 . Po vyschnutí povrchu sa celoplošne aplikoval chemický prípravok Inkor WRZ 300. Vyschnutie trvalo 48 hod. Obidva mosadzné fragmenty (intarzia, záštita) zostali nezakonzervované. Použitý nit je Fe. Analýza kovov určila nasledovné zastúpenie: 75% Cu, 15% Zn a ostatné sprievodné prvky. Hmotnosť po vyčistení 15,737 g a hmotnosť po konzervácii 18,343 g.

Nožík č.3 Očistenie nožíka sa realizovalo mechanicky, manuálne so štetcami a viacnásobnými oplachmi acetónom. Následné abrazívne opieskovanie odstránilo z povrchu zvyšky farby a korózne vrstvy i krusty. Na stabilizovanie povrchu sa použil roztok $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Záštita zachovaná na pravej strane obsahuje 75% Cu, 15% Zn a zvyšok tvoria Pb a Sn. Na rukováti sa odkryla jamka vedľa prvej diery. Po vyschnutí bol predmet obojstranne zakonzervovaný len minerálnym voskom zn. Revax. Hmotnosť po vyčistení 16,810 g a hmotnosť po konzervácii 16,842 g.

Nožík č.4 Na odstránenie pôvodnej konzervácie sa použil acetón a tlakové opieskovanie. Po vysušení bol nožík zakonzervovaný celoplošne Paraloidom B 72. Na záver konzervácie sa aplikoval minerálny vosk zn. Revax. Záštita a nit neboli konzervované. Hmotnosť po vyčistení 12,100 g a po konzervácii 12,253 g.

Nožík č.5 Po vyzdvihnutí z pôdy sa nožík primárne očistil od nánosov zeminy suchou cestou pomocou mosadznej kefy a tvrdých štetcov. Následné regulované, tlakové opieskovanie odstránilo z povrchu predmetu všetky nežiadúce vrstvy. Na dočistenie sa použila oceľová kefa a brúsny papier zrnitosti P 180. Stabilizácia predmetu sa dosiahla v roztoku CH_3COCH_3 . Po vyschnutí povrchu bol nožík celoplošne natretý a zakonzervovaný prípravkom Inkor WRZ 300. Hmotnosť po vyčistení 18,518 g a hmotnosť po konzervácii 18,570 g.

Nožík č.6 Konzervačná vrstva čiernej farby sa odstránila viacnásobnými oplachmi v acetóne a štetcami. Abrazívne tlakové opieskovanie odstránilo z povrchu zvyšky farby a nežiadúcu koróznou vrstvu. Mokrou cestou prebiehalo chemické dočistenie a stabilizácia v roztoku CH_3COCH_3 . Po vyschnutí povrchu sa nožík obojstranne natrel dvomi vrstvami 5%-ným Paraloidom B 72 v časovom intervale vyschnutia obidvoch vrstiev 24 hod. Na záver konzervácie sa celoplošne aplikoval minerálny vosk zn. Revax. Hmotnosť po vyčistení: 11,282 g a hmotnosť po konzervácii 11,367 g.

Nožík č.7 Tento nožík v minulosti nebol konzervovaný. Vyčistenie povrchu sa realizovalo mechanicky manuálne a s využitím mosadznej kefy a brúsneho papiera zrnitosti P 180 [Knoll, M.-Gere, M.]. Na zakonzervovanie nožíka sa celoplošne aplikoval minerálny vosk zn. Revax. Hmotnosť po vyčistení 15,870 g a hmotnosť po konzervácii 15,100 g.

Nožík č.8 Nožík bol v minulosti zakonzervovaný náterom čiernej farby. Rekonzervačný proces sa uskutočnil v klasickej časovej postupnosti. Acetón

odstránil farbu, opieskovanie povrchu a jeho stabilizácia v roztoku CH_3COCH_3 . Koncová časť v okolí nitu praskla, takže sa scelila dvojzložkovým lepidlom zn. Quik – Cure, umožňujúcim prípadnú reverzibilitu. Po vysušení povrchu bol nožík zakonzervovaný natretím jednou vrstvou 10%-ným Paraloidom B 72 v časovom intervale vytvrdnutia vrstvy 24 hod. Hmotnosť po vyčistení: 15,870 g a hmotnosť po konzervácii: 892 g.

Nožík č. 9 Acetónom a štetkami sa z povrchu odstránila čierna farba a konzervácia pokračovala štandardne (**Obr. 2**). Hmotnosť po vyčistení: 17,617 g a po konzervácii 17,658 g.

Nožík č.10 Na povrchu nožíka sa lokálne objavili korózne škvrny, takže bola vznesená požiadavka na rekonzerváciu (**Obr. 3**). Hmotnosť po vyčistení: 22,022 g a po konzervácii 22,030 g

Nožík č.11 Obnova sa realizovala klasickými konzervačnými postupmi [Robak, Z.-Knoll M.-Bialeková, D.]. Nožík bol podrobený RTG (**Obr. 4-6**) prieskumu Hmotnosť po vyčistení 24,078 g a hmotnosť po konzervácii 24,127 g.

1.3. Záverečné poznatky z rekonzervácie a konzervácie

Na nožíkoch č.1 a č. 2 boli odkryté mosadzné intarzie. Ostrie nožíka č. 3 je po obnove plne funkčné. S týmto nožíkom sa pokusne nakrájalo jablko a jeho ostrie je teraz tak funkčné, že sa ním reálne dá porezať napr. prst. Nožík č. 4 má vyčistený dutý mosadzný nit s priemerom 1,40 mm a obojstranne zachovalú záštitu. Nožík č. 6 si zachoval záštitu spolu s nitom iba na ľavej strane. Na rukoväti sa v prvej dierke nachádza dutý mosadzný nit so šírkou 7,15 mm a priemerom 1,60 mm. U nožíka č.7 sa vyskytli tri dierky s priermi 3 mm, 3 mm a 2 mm. Nožík č. 8 má zachovalé dva železné nity. Nožík č. 11 je celý najkomplexnejšie zachovalý. Použitie drevo na jeho rukoväti bolo identifikované ako drevo tisu.

Celý priebeh rekonzervácie a konzervácie nožíkov je detailne zaznamenaný. Obnovou týchto 11-ich novovekých predmetov sa zlepšil ich fyzický aj vizuálny stav, dosiahli sa reálne tvary a priblížila sa pôvodná hmotnosť. Pre všetky nožíky boli vyhotovené identické kazetové puzdrá, ktoré sa spoločne vložili do depozitáru s ustálenou teplotou do 20°C a relatívnou vlhkosťou 40%. Prieskum stavu nožíkov je naplánovaný o 12 mesiacov. Všetky získané poznatky a výsledky z tohto prieskumu budú následne publikované v samostatnom príspevku.

Práca vznikla v rámci projektu Vega 2/0043/22.

2. Obrázky, tabuľky a vzorce



Obr. 1: Čepeľ nožíka číslo 1 po dávnejšej konzervácii (vľavo) a po rekonzervácii.

























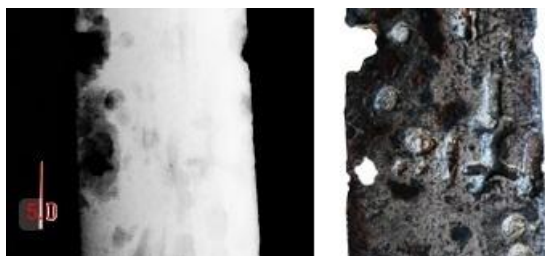
Obr. 2: Nožík číslo 9 po dávnejšej konzervácii (vľavo) a po rekonzervácii.



Obr. 3: Nožík číslo 10 po dávnejšej konzervácii (vľavo) a po rekonzervácii.

Tab. 1: Výsledné hmotnosti nožikov po rekonzervačných a konzervačných procesoch.

1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 Bojná-Valy 11 Vyšný Kubín	Výrobné značky	Hmotnosť pred čistením	Hmotnosť po vyčistení	Hmotnosť po konzervácii
	1 	20,456 g	18,315 g	18,343 g
	2 	23,097 g	15,737 g	15,828 g
	3 	17,180 g	16,810 g	16,842 g
	4 	12,528 g	12,100 g	12,253 g
	5 	21,484 g	18,518 g	18,570 g
	6 	11,945 g	11,282 g	11,367 g
	7 	16,941 g	15,083 g	15,100 g
	8 	16,870 g	15,870 g	15,892 g
	9 	17,957 g	17,617 g	17,658 g
	10 	22,757 g	22,022 g	22,030 g
	11 	24,818 g	24,078 g	24,127 g



Obr. 4: RTG snímok poukazuje na korózne miesta. Vpravo detail puncu



Obr. 5: . RTG snímok odkryl fragment záštity. Vpravo detail originálu.



Obr. 6: RTG snímok stredovej časti a vpravo obrázok nožička zvrchu.

3. Literatúra

1. Knoll, M., Hunka, J. 2017. Konzervácia kovových nálezov v Archeologickom ústave SAV v Nitre – nové poznatky. In: Remeslo a kniha 2017, Martin: Slovenská národná knižnica, 68 – 77.
2. Knoll, M., Gere, M. 2021. Obnova keltských spŕn z Komárna. In: Luxta Danubium No 17, Komárno: Podunajské múzeum v Komárne, 128 – 135.
3. Robak, Z., Knoll, M., Bialeková, D. 2013. Rekonzervácia a rekonštrukcia opaskového kovania z 9. storočia z Pobedimu. In: Interdisciplinarita vo vedeckom výskume pri rozvoji a ochrane kultúrneho dedičstva: Zborník príspevkov konferencie CSTI 2013 Conservation Science Technology and Industry. Bratislava: SNM, ISBN 978 80 227 399 1-7, 146 - 150.

Charakterizácia modifikačného systému s využitím hydrotalkitov – interakcie s rozpúšťadlami

Characterization of the modification system using hydrotalcites - interactions with solvents

Soňa Malečková, Eva Guzikiewiczová, Katarína Vizárová, Jana Jurišová, Milan Králik

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, sona.maleckova@stuba.sk

Abstrakt: Významná časť tradičných nosičov informácií (kníh a archívnych dokumentov) je práve na kyslom papieri, ktorý podlieha ľahšie degradácii. Snaha o jeho stabilizáciu a predĺženie životnosti je predmetom rozsiahlych výskumov. Žiadny z dostupných postupov nie je ideálny, a preto sa hľadajú nové postupy a vhodné účinné látky. V tejto práci sme sa zamerali na výskum novej účinnej látky z hľadiska stabilizácie papierových nosičov informácií – hydrotalkity ($Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 H_2O$) a jeho fungovanie v špeciálne navrhnutom zmesnom rozpúšťadle (nepolárne rozpúšťadlo - intermediát - voda) v podobe koloidných disperzií. Hydrotalkity predstavujú neutralizačnú látku zabezpečujúcu deacidifikáciu. Na lepšie preniknutie častíc hydrotalkitu do štruktúry papiera slúži voda, ktorá súčasne spôsobuje napučívanie vlákien a umožňuje prienik aktívnych deacidifikačných zložiek aj do bunkovej steny vlákien. Izopropanol predstavuje intermediát zabezpečujúci miešateľnosť nepolárneho rozpúšťadla a vody, ktoré sú inak nemiešateľné. Príliš veľké množstvo izopropanolu a vody však negatívne vplyva na papierové nosiče informácií (potrebný minimálny prídavok). Pomery nepolárne rozpúšťadlo:izopropanol:voda sa dajú určiť z príslušného ternárneho fázového diagramu.

Kľúčové slová: deacidifikácia, kyslý papier, hydrotalkit, zmesné rozpúšťadlo

Abstract: A significant part of traditional information carriers (books and archival documents) is on acidic paper, which is more easily degraded. The effort to stabilize it and extend its lifespan is the subject of extensive research. None of the available procedures are ideal, and therefore new procedures and suitable active substances are being sought. In this work, we focused on the research of a new active substance - hydrotalcite ($Al_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) and its functioning in a specially

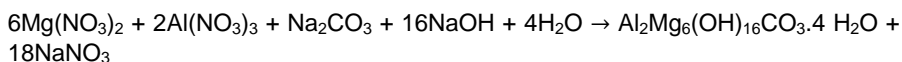
designed mixed solvent (non-polar solvent - intermediate - water) in the form of colloidal dispersions. Hydrotalcites represent a neutralizing agent ensuring deacidification. Water is used to better penetrate the hydrotalcite particles into the paper structure, which at the same time causes the fibers to swell and enables the penetration of the active deacidification components into the cell wall of the fibers. Isopropanol represents an intermediate ensuring the miscibility of a non-polar solvent and water, which are otherwise immiscible. However, excessive amounts of isopropanol and water have a negative effect on paper information carriers (minimum addition required). Non-polar solvent:isopropanol:water ratios can be determined from the appropriate ternary phase diagram.

Keywords: deacidification, acid paper, hydrotalcite, mixed solvent

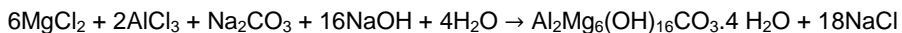
1. Úvod

Metóda stabilizácie papierových nosičov informácií hydrotalkitmi je kvapalný proces. Koloidný roztok pozostáva z perfluórheptánu (PFH), isopropanolu (IPA), vody a hydrotalkitu. Hydrotalkity predstavujú neutralizačnú látku zabezpečujúcu deacidifikáciu. Na lepšie preniknutie častíc hydrotalkitu do štruktúry papiera slúži voda, ktorá spôsobuje napučovanie vlákien a umožňujúce prienik aktívnych deacidifikačných zložiek aj do bunkovej steny vlákien. Isopropanol predstavuje intermediát, ktorý zabezpečuje miešateľnosť PFH a vody, ktoré sú inak nemiešateľné. Príliš veľké množstvo isopropanolu a vody však negatívne vplyva na papierové nosiče informácií a preto je potrebné ich pridať v čo najnižšom možnom množstve. Pomery PFH : isopropanol : voda sa dajú určiť z príslušného ternárneho fázového diagramu.

Hydrotalkity patria medzi aniónové íly a názov „hydrotalkity“ sa používa ako referenčný názov pre viaceré izomorfné zlúčeniny (tzv. LDH – layered double hydroxides). Najbežnejší hydrotalkit, sa pripravuje reakciou:



Alternatívou je príprava z chloridov podľa reakcie:



Hydrotalkity sa využívajú pre ich vlastnosti vhodné na deacidifikáciu a stabilizáciu tradičných nosičov informácií, sú zásadité, majú vysoký špecifický povrch, tvoria homogénne zmesi s drobnými kryštálkami a po dehydratácii majú možnosť rekonštrukcie originálnej, pôvodnej štruktúry [1].

2. Experimentálna časť

V rámci experimentu boli použité vzorky hydrotalkitov pripravené na Oddelení anorganickej technológie ÚACHTM FCHPT. Vzorky boli dodané vo forme prášku alebo gélu (obsah vody bol stanovený po dodaní vzoriek). Postup prípravy a zloženie vzoriek je popísaný v Tab. 1.

2.1. Príprava hydrotalkitov

Pri príprave hydrotalkitov sa vychádzalo z údajov podľa literatúry [2]. Vlastná syntéza prebiehala podľa reakcie (1) a (2). Stechiometrický pomer Mg : Al = 3 : 1 bol pri niektorých vzorkách zachovaný a časť vzoriek bol pripravený s pomerom Mg : Al = 5 : 1, resp. 4 : 1, keďže hliník nie je vhodný pre ošetrovanie kyslého papiera [1].

Použité chemikálie:

Mg(NO₃)₂·6H₂O p.a. Lachema,

Al(NO₃)₃·9H₂O p.a. Lachema

Na₂CO₃ p.a. Lachema

NaOH p.a. Centralchem

MgCl₂·6H₂O p.a. Lachema

AlCl₃·6H₂O p.a. Lachema

kyselina citrónová bezvodá p.a. Centralchem

Magnesium stearate C₃₆H₇₀MgO₄, puriss, Sigma Aldrich

Calgon power powder

Použitie povrchovo aktívnych látok (PAL)

Za cieľom ovplyvnenia výslednej štruktúry a veľkosti častíc hydrotalkitov a tým aj ich vlastností sa k reakčným zložkám pridávali povrchovo aktívne látky – PAL, s deaglomeračným a inhibičným účinkom.

Na základe patentu [3] bola ako inhibítor rastu zvolená kyselina citrónová. Prídavkom týchto aditív možno ovplyvniť veľkosť častíc vznikajúceho HT.

Na zabránenie zhlukovania častíc HT sa použiť stearát sodný. Karboxylové skupiny obsiahnuté v stearáte umožnia obalenie zvlášť každej z častíc precipitovaného HT, čím sa zlepšia aj deaglomeračné vlastnosti.

Kyselina citrónová a stearát horečnatý boli použité v množstve 10-50 % vzhľadom na množstvo vyrobeného hydrotalkitu. Tieto látky sa rozpustili v roztoku Na₂CO₃.

Pripravené vzorky hydrotalkitov (Tab. 1) v gélovitej ako aj práškovitej forme boli podrobené testovaniu deacidifikačných vlastností.

Tab. 9: Vzorky hydrotalkitov, ich zloženie a príprava

ozn.	forma	zloženie a príprava
8B	prášok	Mg : Al = 5 : 1; pomalé zmiešavanie reaktantov, zrenie 2 h 60°C, premytie, filtrácia, sušenie, rozpráškovanie, kalcinácia 4 h 500 °C
9B	prášok	Mg : Al = 4 : 1; pomalé zmiešavanie reaktantov, premytie, filtrácia, sušenie, rozpráškovanie
12A	gél	Mg : Al = 5 : 1; rýchle zmiešanie reaktantov 10 min 2500 ot/min, premytie, odstredenie, <i>95,4 % hmot. vody</i>
12B	prášok	12A gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškováný v achátovej miske
14A	gél	Mg : Al = 5 : 1; rýchle zmiešanie reaktantov s prídavkom 10 % kys. citrónovej, premytie, odstredenie; <i>94,3 % hmot. vody</i>
14B	prášok	14A gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškováný v achátovej miske
15A	gél	Mg : Al = 5 : 1; rýchle zmiešanie reaktantov s prídavkom 50 % kys. citrónovej, 10% stearát horečnatý (na hmotnosť produktu), premytie, odstredenie; <i>91,6 % hmot. vody</i>
15B	prášok	15A gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškováný v achátovej miske
16A	gél	Mg : Al = 5 : 1; rýchle zmiešanie reaktantov s prídavkom prípravku CALGON (pripravil sa nasýtený roztok, ktorý sa použil na prípravu roztoku Na ₂ CO ₃) 10 min 2500 ot/min, premytie, odstredenie; <i>90,0 % hmot. vody</i>
16B	prášok	16A gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškováný v achátovej miske
17B	prášok	Mg : Al = 3 : 1; použité soli – MgCl₂ , AlCl₃ ; pomalé zmiešavanie reaktantov (vtedy nevzniká gél), premytie, filtrácia, sušenie, rozpráškovanie
18A	gél	Mg : Al = 3 : 1; použité soli – MgCl ₂ , AlCl ₃ ; rýchle zmiešanie reaktantov 10 min 2500ot/min, premytie, odstredenie; <i>93,6 % hmot. vody</i>
18B	prášok	18A gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškováný v achátovej miske
19A	gél	Mg : Al = 3 : 1; použité soli – MgCl ₂ , AlCl ₃ ; rýchle zmiešanie reaktantov s prídavkom 50% kys. citrónovej, 10% stearát horečnatý (na hmotnosť produktu) 10 min 2500ot/min, premytie, odstredenie; <i>94,0 % hmot. vody</i>
19B	prášok	19A gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškováný v achátovej miske
20A	gél	Mg : Al = 3 : 1; použité soli – MgCl ₂ , AlCl ₃ ; rýchle zmiešanie reaktantov s prídavkom prípravku CALGON (pripravil sa nasýtený roztok, ktorý sa použil na prípravu roztoku Na ₂ CO ₃), 10 min 2500 ot/min, premytie, odstredenie; <i>93,7 % hmot. vody</i>
20B	prášok	20A gél vysušený pri 60 °C, 24 h, rozpráškováný v achátovej miske

Použité rozpúšťadlá:

- isopropanol (IPA), (99 %, CentralChem)
- perfluórheptán (PFH) získaný destiláciou Bookkeepers Deacidification Spray, Preservation Technologies B.V.
- deionizovaná voda

Testovací papier:

NOVO bezdrevitý N-LF (N- Lignin-free): bielená sulfitová buničina, bez obsahu lignínu, kyslý, živícovo glejený s kamencom, OBA-free, (Ceiba), povrchové pH 4. Testovací papier pre deacidifikáciu papiera, doporučený Nemeckým inštitútom pre štandardizáciu DIN na kontrolu kvality deacidifikačných procesov (ISO 18344); výrobca KLUG-CONSERVATION

2.2. Metódy

Mikroskopia

Na meranie približnej veľkosti častíc HTlc v koloidných disperziách sa použil fluorescenčný mikroskop Leica DM6 M. Vzorka sa pripravila nakvapkaním malého množstva pretrepáneho roztoku na sklíčko pomocou mikropipety a potom sa prekryla krycím sklíčkom. Prebytočná tekutina bola zotretá. Našla sa reprezentatívna časť vzorky a použilo sa zväčšenie vhodné na odčítanie veľkosti častíc (analýza obrazu softvérom Leica).

Turbidimetria

Turbidimeter Orion AQ3010, ThermoScientific bol použitý na meranie turbidimetrie (stupňa zákalu). Použitý prístroj je schopný merať hodnoty len do (1000 – 1200) NTU (Nephelometric Turbidity Units) (Vinter V et al. 2013). Pri vyšších hodnotách je potrebné riedenie. Pri riedení sa jednotky NTU prepočítavajú podľa vzťahu:

$$T = T_d x \frac{V_S + V_D}{V_S}$$

V_S – roztok bez zriedenia, V_D – roztok po zriedení

Pri riedení sa pridávalo zmesné rozpúšťadlo PFH-IPA-voda v rovnakom pomere ako bola pripravená vzorka/modifikačný roztok.

Stanovenie povrchového pH

Digitálny pH meter 5310 Jenway bol použitý na meranie povrchového pH vzoriek. Meralo sa podľa normy STN 500374. Výsledná hodnota je priemernou hodnotou minimálne 3 meraní.

Príprava koloidných disperzií:

- požadovaná hmotnostná koncentrácia je 4,3g/l hydrotalkitu v zmesi rozpúšťadiel

Príprava koloidných disperzií z gélov: na základe obsahu vody v géle (Tab. 1) a podľa zostrojeného fázového diagramu sa pridá potrebné množstvo PFH a IPA

Príprava koloidných disperzií z práškov: ku vzorke HT sa pridá 25 ml PFH, 0,2 ml vody (snaha o minimálne množstvo vody vo výslednom roztoku) a 2,4 – 3 ml IPA podľa správania sústavy

Modifikácia kyslých papierov

Prúžok testovacieho papiera sa ponoril do príslušnej modifikačnej sústavy. Následne sa umiestnila uzavretá skúmavka/ffľaška na trepačku (10 min pri 142 otáčkach/min). Po vybratí z modifikačnej sústavy sa vzorky voľne sušili na sitách.

3. Výsledky a diskusia

3.1. Zostrojenie fázového diagramu ternárneho systému PFH – izopropanol – voda

Miešateľnosť trojzložkového systému rozpúšťadiel vyjadruje ternárny fázový diagram (Obr. 2). Na jeho základe vieme určiť, v akom pomere sú dané rozpúšťadlá miešateľné a kde sú v jednej fáze.

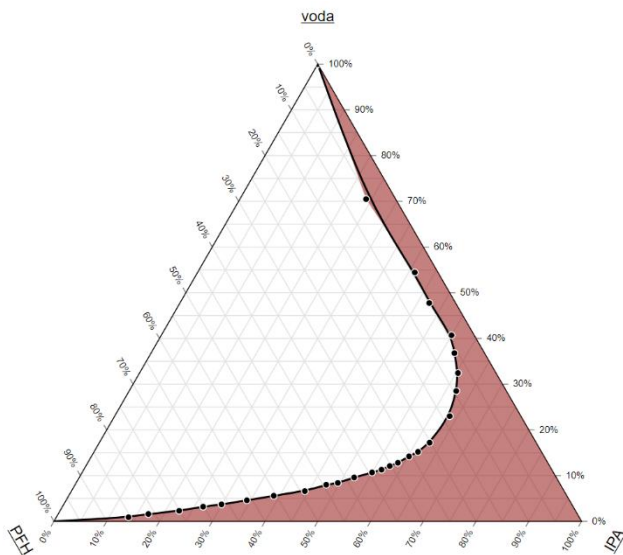
K nepolárnemu PFH bolo pridané určité množstvo vody (Tab. 2, Obr. 1) a následne sa postupne prikvapkával isopropanol ako intermediát. Po pridaní IPA k PFH s vodou sa disperzia najskôr zakalila a následne po pridávaní ďalšieho určitého objemu IPA sa opäť vyčírila (Obr. 1).



Obr. 22: Vzorový príklad: Pridanie vody k PFH-voda pláva na povrchu; pridanie cca vyše 0,5 ml IPA-disperzia sa zakalí; vyčírenie po pridání dostatočného množstva IPA

Tab. 2: Zloženie ternárneho systému PFH-IPA-voda, vyjadrené cez objemové percentá (%)

PFH [%]	IPA [%]	H ₂ O [%]	PFH [%]	IPA [%]	H ₂ O [%]	PFH [%]	IPA [%]	H ₂ O [%]
85,5	13,7	0,9	42,0	49,6	8,4	13,5	63,5	23,0
81,3	17,1	1,6	38,3	52,1	9,6	9,5	62,0	28,5
75,2	22,6	2,3	34,4	55,0	10,7	7,2	60,3	32,4
70,2	26,7	3,2	32,3	56,5	11,3	5,7	57,5	36,8
66,4	29,9	3,7	30,3	57,6	12,1	4,3	55,0	40,7
61,2	34,3	4,6	28,4	58,8	12,8	5,0	47,2	47,7
55,6	38,9	5,6	25,6	60,2	14,2	4,4	41,2	54,5
49,1	44,2	6,6	23,4	61,4	15,2	5,6	23,9	70,4
44,4	47,6	8,0	20,2	62,6	17,2			



Obr. 23: Fázový diagram systému PFH-IPA-voda

Vo vnútornej oblasti vzniknutej krivky (binodálna krivka) existujú dve fázy vedľa seba. Vo vonkajšej oblasti ohraničenej binodálnou krivkou všetky body predstavujú jednofázový homogénny systém [5,6].

3.2. Meranie povrchového pH vzoriek modifikovaných disperziami hydrotalkitov

Jednotlivé modifikačné sústavy boli pripravené podľa postupov uvedených v experimentálnej časti. Rovnako aj priebeh samotnej modifikácie (Obr. 3).

Tab. 10: Povrchové pH modifikovaných vzoriek a kontrolnej/nemodifikovanej vzorky

povrchové pH nemodifikovaného N-LF papiera										4,39
práškové HT										
vzorka HT	8B	9B	12B	14B	15B	16B	17B	18B	19B	20B
povrchové pH	5,8	5,1	7,0	5,9	5,7	4,3	5,6	4,6	6,0	5,4
gélové HT										
vzorka HT	12A	14A	15A	16A	18A	19A	20A			
povrchové pH	6,4	6,3	6,4	5,7	5,5	4,9	5,2			

Hodnoty povrchového pH modifikovaných papierov sa zvyčajne pohybovali v kyslej oblasti. V niektorých prípadoch boli hodnoty pH ≥ 6 (12A, 12B, 14A, 15A a 19B).



Obr. 24: Testovací papier NOVO bezdrevitý (N-LF) modifikovaný príslušnými modifikačnými sústavami, použitý na meranie povrchového pH. Zľava vz. 8B, 9B, 14B, 15B a 12B.

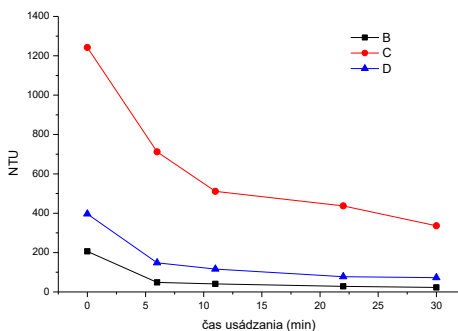
3.3. Meranie turbidimetrie disperzií (sledovanie rýchlosti usádzania častíc)

Meranie zakalenia v jednotkách NTU pomocou turbidimetra bolo uskutočnené hneď po pretrepaní v ruke a následne bola stanovená kinetika usádzania jednotlivých druhov hydrotalkitov v zmesnom rozpúšťadle v priebehu hodiny (alebo podľa potreby/rýchlosti usadzovania) (Tab. 6 a 7, Obr. 4 – 7).

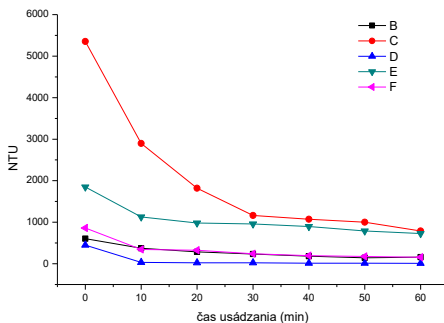
Tab. 11: Výsledky turbidimetrie merané pre práškové vzorky HT zmesnom rozpúšťadle

	0 min [NTU]	6 min [NTU]	10 min [NTU]	20 min [NTU]	30 min [NTU]	40 min [NTU]	50 min [NTU]	60 min [NTU]
čistý PFH	2,44							
8B	zakalené nad hodnotu 1000 NTU (prístroj to už nie je schopný zmerať a je potrebné riedenie), aj po zriedení 2:5 bol roztok príliš zakalený							
9B	zakalené nad hodnotu 1000 NTU (prístroj to už nie je schopný zmerať a je potrebné riedenie), aj po zriedení 2:5 bol roztok príliš zakalený							
12B	206	48,2	40,5	28,4	22,6	-	-	-
14B	1242	712	511	437	336	-	-	-
15B	396	148	116	77,5	72,8	-	-	-
16B	606	-	373	287	233	183	143	159
17B*	5355	-	2898	1820	1162	1071	1001	791
18B	450	-	33,8	22,7	22,3	13,56	14,84	11,18
19B*	1847	-	1127	980	959	896	791	728
20B	861	-	343	324	241	194	177	155

* Disperzie boli riedené v pomere 2 : 10



Obr. 25: Priebeh usádzovania častíc vzoriek 12B, 14B a 15B (prášky) v zmesi rozpúšťadiel



Obr. 26: Priebeh usádzovania častíc vzoriek 16B, 17B, 19B, 20B a 18B v zmesi rozpúšťadiel

Tab. 12: Turbidita disperzií obsahujúcich gélové hydrotalkity

	0 min [NTU]	10 min [NTU]	20 min [NTU]	30 min [NTU]	40 min [NTU]	50 min [NTU]	60 min [NTU]
12A	869	881	941	1069	1391	1708	1950
12A zr.*	80,0	71,2	44,3	35,8	30,6	25,9	21,6
14A	1825	1858	1975	-	-	-	-
15A*	2655	2658	2742	2974	5043	5019	2616
16A*	3865	4134	4793	4949	-	-	-
18A	1073	1134	1417	1728	-	-	-
19A	795	794	890	1361	1969	-	-
20A*	2493	2874	4551	-	-	-	-

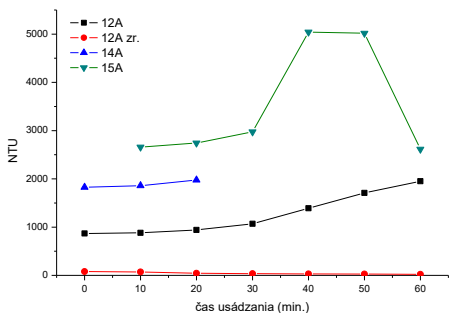
*riedenie: 12A zr.- riedenie 1 : 10, 15A a 20A riedená v pomere 1 : 1,
16A riedenie 3 : 7

Meranie turbidity disperzií obsahujúcich gélové hydrotalkity predstavuje problém. Hodnoty sa postupne zvyšujú keďže disperzie sú príliš husté a postupným usadzovaním sa zahusťujú. Na Obr. 8 v nádobách s čiernym vrchnákom, sú vzorky, ktoré boli vložené do turbidimetra a usadzovali sa 50 min. V čase 0 min (hneď po pretrepaní) boli pevné častice rovnomerne rozdispergované v celom objeme, ale časom ako sa usadzovali, vznikala hustejšia disperzia v spodnejšej časti, disperzia na povrchu sa javila ako číra. Turbidimeter meral zahusťujúcu sa zmes, keďže tvorila väčšiu časť celkového objemu (Obr. 8).

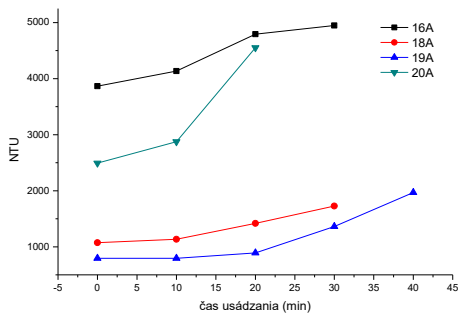
Posledná hodnota vzorky 15A rapídne klesla (Obr. 6). Rapídny pokles hodnôt bol spôsobený usadením tuhých častíc a zmeraním takmer číreho roztoku.

Riešením tohoto problému by bolo zriediť vzorku. Vzorka 12A bola zriedená v pomere 1:10 (Obr. 9). Disperzia už síce nie je taká hustá, ale po modifikácii testovacieho papiera touto zriedenou disperziou dosahovalo povrchové pH nízke hodnoty: pH = 4,9 (nezriedená vzorka mala povrchové pH = 6,4).

Veľmi husté koloidné disperzie by mohli spôsobiť problémy pri aplikácii na papier- mohli by vytvárať škvrny na povrchu



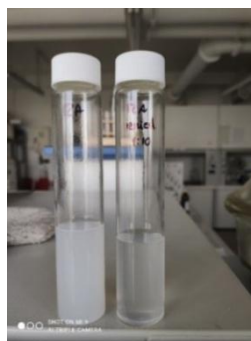
Obr. 27: Priebeh usadzovania častíc vzoriek 12A, 12A zr., 14A a 15A (gély) v zmesi rozpúšťadiel



Obr. 28: Priebeh usadzovania častíc vzoriek 16A, 18A, 19A a 20A (gély) v zmesi rozpúšťadiel



Obr. 29: Vzorky gélov 12A, 14A a 15A po 50 min



Obr. 30: Porovnanie roztokov 12A a 12A zr. hneď po zamiešaní

3.4. Optická mikroskopia – veľkosť častíc

Na základe obrazovej analýzy bola zmeraná približná veľkosť častíc.

Tab. 13: Veľkosť častíc práškových hydrotalkitov v PFH ako zložky zmesného rozpúšťadla

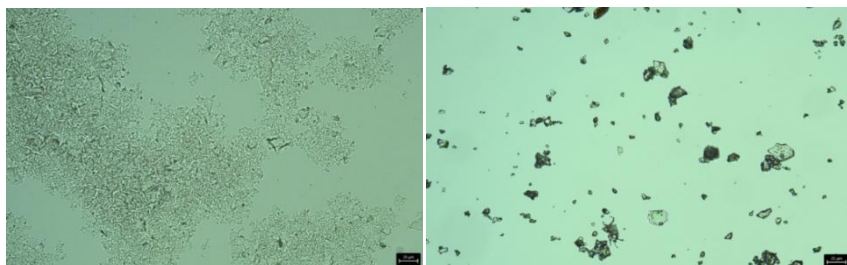
8B (µm)	9B (µm)	12B (µm)	14B (µm)	15B (µm)	16B (µm)	17B (µm)	18B (µm)	19B (µm)	20B (µm)
1,75	1,52	1,94	1,61	1,41	1,38	1,20	1,59	1,51	2,22
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
0,15	0,15	0,31	0,10	0,12	0,07	0,09	0,14	0,21	0,14

Tab. 14: Veľkosť častíc práškových hydrotalkitov v PFH ako zložky zmesného rozpúšťadla

12A (μm)	12A zr. (μm)	14A (μm)	15A (μm)	16A (μm)	18A (μm)	19A (μm)
1,54 ± 0,09	1,24 ± 0,10	1,12 ± 0,11	1,63 ± 0,23	1,64 ± 0,06	1,31 ± 0,15	1,47 ± 0,14

Priemerné rozmery častíc sa pohybujú v intervale od 1 po 2 μm s výnimkou vzorky 20B kde hodnoty stúpili aj nad hodnotu 2 μm.

Boli viditeľné rozdiely v správaní gélovej a práškovej formy vzorky hydrotalkitu.



Obr. 31: Mikroskopický záber gélovej vzorky hydrotalkitu 12A (naľavo) a práškovej vzorky toho istého hydrotalkitu 12B (napravo).

Medzi gélovou (A) a práškovou (B) formou toho istého hydrotalkitu (vzorky č. 12) sú značné rozdiely. Práškový hydrotalkit sa zhlukuje do menších agregátov, kdežto v gélovej forme sa vytváral takmer súvislú jednu vrstvu (Obr.10).

4. Záver

Cieľom práce bolo pripraviť a následne otestovať sériu vzoriek hydrotalkitov pripravených vo forme prášku a gélu, navrhnúť a pripraviť systavy na modifikáciu papiera a overiť vhodnosť ich aplikácie na deacidifikáciu kyslých modelových vzoriek papiera.

Experimentálne sa zostrojil ternárny fázový diagram pre systém rozpúšťadiel perfluórheptán-voda-izopropanol pre potreby prípravy zmesných rozpúšťadiel s rôznym podielom vody.

Pripravila sa séria modifikačných sústav hydrotalkit + zmes rozpúšťadiel (PFH-isopropanol-voda), pričom sa vychádzalo z ternárneho diagramu. Spolu bolo pripravených a testovaných 17 modifikačných sústav obsahujúcich rôzne druhy hydrotalkitu, z toho 10 vo forme práškov a 7 vo forme gélov.

Pomocou turbidimetrie sa sledovala rýchlosť usádzania častíc v pripravených disperziách a prostredníctvom optickej mikroskopie s obrazovou analýzou sa

sledovala veľkosť častíc. Priemerné rozmery častíc sa pohybujú v intervale 1 - 2 μm .

Gély v zmesi rozpúšťadiel majú rovnomerne rozdispergované častice, ktoré sa pomaly usádzajú. Systém sa javil ako stabilný. Problémom je hustota príslušnej disperzie a už vysoký podiel vody (pohybuje sa v rozmedzí 90-96 hmot. % na hmotnosť pripraveného gélu). Ich hustota môže spôsobovať problémy pri aplikácii na papier. Vysoký podiel vody automaticky zvyšuje podiel potrebného izopropanolu ako intermediátu (vychádza sa z ternárneho diagramu pre systém rozpúšťadiel PFH – IPA – voda). So zvyšujúcim objemovým percentom vody v systéme sa zvyšuje aj objemové percento izopropanolu. V našom prípade obsahoval systém 45 - 58 % izopropanolu, čo je možné považovať za vysoký podiel. Izopropanol môže spôsobiť poškodenie pečatí, rozpíjanie atramentov, atď. Ďalším riešením je znižovanie potrebného množstva izopropanolu (a tým aj vody v géle).

V druhej časti experimentu sa testovala vhodnosť pripravených sústav na modifikáciu kyslého testovacieho papiera z hľadiska rovnomernosti pokrytia povrchu papiera a zmeny hodnoty pH povrchu. Hodnoty povrchového pH modifikovaných kyslých papierov sa vo väčšine prípadov pohybovali v kyslej oblasti, u vzoriek 12B, 14A, 14B, 15A, 19B boli hodnoty $\text{pH} \geq 6$.

Vzhľadom na dosiahnuté výsledky sa ako perspektívne javia vzorky: 12B, 14B a 19B. Všetky sú vo forme práškov. Experimentálne práce poukazujú na použitie práškov ako vhodnejšej formy účinnej látky v modifikačných sústavách na deacidifikáciu kyslých papierov.

5. Literatúra

1. Milan Králik a kol. (2019) Kritická analýza literárnych a patentových poznatkov o stabilizačných/deacidifikačných systémoch pre prírodné a syntetické polymérne materiály. Výskumná správa v rámci APVV č. 18-0155 MUFUSCEM, FCHPT STU, Bratislava, 2019.
2. Nishimura S., Takagaki A. and Ebitani K. (2013), Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations, *Green Chemistry*, 15, 2026-2042, DOI: 10.1039/c3gc40405f
3. Patent US 2013/0331497A1 (2013) Process for the manufacture of nano-scale, primary coated hydrotalcite and hydrotalcite

Reštaurátorský výskum a priebeh reštaurovania grafiky s výjavom Bitky pri Lützen

Restoration research and the course of restoration of the graphics of the Battle of Lützen

Ivana Miháliková, Zuzana Machatová, Martina Šottová

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Hviezdoslavovo námestie 18, 81437, Bratislava 1, imihalikova@gmail.com

Abstrakt: *Príspevok predstavuje reštaurátorský prieskum a reštaurovanie semestrálnej práce v Ateliéri reštaurovania diel na papieri a iných médií Vysokej školy výtvarných umení v Bratislave- grafického listu s výjavom Bitky pri Lützen. Pomocou reštaurátorského výskumu sa podarilo rozšíriť informácie o stave pamiatky a jej miery zachovania. Jeho cieľom bolo preskúmať dielo rôznymi metódami (deštruktívnymi a nedeštruktívnymi) a na základe týchto poznatkov, vypracovať vhodný návrh na reštaurovanie. Výskum bol primárne zameraný na skúmanie rozsahu poškodení, znečistenia a na získanie poznatkov o použitých materiáloch. Metódy vykonané počas výskumu boli rozdelené na deštruktívne a nedeštruktívne.*

Kľúčové slová: *grafika, lept, kníhtlač, reštaurovanie papiera, reštaurátorský výskum*

Abstract: *The paper presents restoration research and subsequent restoration of a work of art on paper with a scene of the Battle of Lützen, assigned as a semestral work in the Studio of Artwork on Paper and Photography Restoration, at the Academy of Fine Arts and Design in Bratislava. The restoration research aims to expand the information about the condition of the monument and its degree of preservation. Its aim is to examine the work by different methods (destructive and non-destructive) and, on the basis of this knowledge, to draw up an appropriate restoration proposal. The research was primarily aimed at investigating the extent of damage, pollution and at gaining knowledge of the materials used. The methods carried out during the research were divided into destructive and non-destructive.*

Keywords: *graphics, etching, letterpress printing, paper restoration, restoration research*

1. Úvod

Predmetom reštaurátorského výskumu sú dve grafiky umiestnené do sekundárnej papierovej pasparty, ktorá slúžila ako dvojstránka v knižnej väzbe. Jej celková výška je 31,5 cm a šírka sa pohybuje v rozmedzí 75,3-44,5 cm. V prípade oboch grafik a pasparty ide o ručný papier. Pamiatka je obdĺžnikového formátu a skladá sa z textovej časti, ktorá je realizovaná tlačou z výšky (knihtlač) a z ilustrácie vytvorenou grafickou technikou lept.

2. Nedeštruktívne metódy výskumu

Počas obhliadky nedeštruktívnymi metódami sa nevstupovalo a nezasahovalo do originálu diela a výskum pozostával iba z pozorovania deštrukcií pod rôznymi svetelnými vlnovými dĺžkami alebo pod USB mikroskopom. Všetky objavené nálezy alebo poškodenia na pamiatke boli fotograficky zadokumentované.

Pozorovanie pri ostrom bočnom osvetlení

Ostré bočné osvetlenie zvýraznilo pokrčenie pamiatky, ktoré je najvýraznejšie na grafike s bojovým výjavom. Plocha s textom je pokrčená iba mierne a v dolnej časti pasparty sa nachádzajú natrhnuté kúsky papiera. Miesto roztrhnutia grafiky je najviac zdegradované a pokrčené, čo spôsobuje badateľnú deformáciu formátu. Zo zadnej strany je deštrukcia ešte viditeľnejšia, pokrčené miesta v oblasti roztrhnutia grafiky a na celej odtrhutej časti grafiky reliéfne vystupujú do priestoru.



Obr. 1: Razantné bočné osvetlenie- predná strana.

Pozorovanie pri UV žiarení

UV-indukovaná fluorescencia na pamiatke zvýraznila niekoľko škvŕn spôsobených prítomným adhezívom. Najvýraznejšie sú najmä po obvode grafik a pasparty. Na grafike s textom môžeme pozorovať luminiscenciu pásu (tzv. Tide line), spôsobenú vztlánaním nezistenej látky. Prechádza vodorovne cez celú šírku

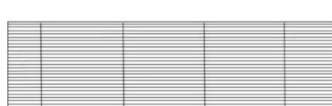
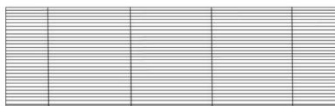
pamiatky. Tento pás je viditeľný z prednej aj zadnej strany, pričom zo zadnej strany je jeho intezita o niečo výraznejšia.



Obr. 2: UV žiarenie – predná strana.

Hustota útoky a osnovy papierového nosiča

Vyhodnotenie vzorky o rozmere 3x10 cm. Priesvit umožnil odpozorovať hustotu usporiadania línií v osnove vďaka čomu môžeme predpokladať, že podložka bola vyrobená v 15.- 17. storočí. Spresnenie tohto datovania nám určuje hustota drôtov útoky keďže v 17. storočí bola hustota drôtov 100-120 na ploche 10 cm.



Obr. 3: Grafika s výjavom bitky.

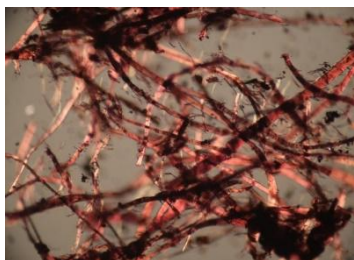
Obr. 4: Grafika s textom.

3. Analýza materiálov

Deštruktívne metódy výskumu sa vykonali až po vyhotovení fotodokumentačných materiálov pamiatky pred samotným chemicko-technologickým výskumom a po získaní všetkých potrebných informácií o stave diela, ktoré boli zistené pri nedeštruktívnych metódach výskumu. Pri deštruktívnych metódach je potrebný zásah do originálneho materiálu diela. Odber vzoriek sa vykonal na miestach, ktoré nie sú pre diváka badateľné, ale mali by byť pre samotný výskum dostatočne hodnotné.

Rozbor vlákien papiera

Vzorka podrobená analýze vlákninového zloženia bola odobratá z textovej časti grafiky. Táto vzorka bola rozvláknená na jednotlivé vlákna a na každý fragment bol kvapnutý indikátorový roztok. Pri tomto výskume bol použitý Hersbergov roztok, Graffov roztok C a Sutermeisterov roztok podľa [1], [2], [3].. Analýza preukázala prítomnosť ľanu aj konope (handroviny) – Obr. 5 a 6. V preparátoch boli pozorované aj škrobové zrná, čo môže indikovať prítomnosť zvyškov adhezíva. Povrch vlákien je kompaktný, málo fibrilovaný a analýza veľkosti častíc preukázala, že priemerná dĺžka vlákien v skúmaných vzorkách sa pohybuje okolo 2500 μm (Obr. 7).



Obr. 5: Herzbergov roztok, zväčšenie 200x.



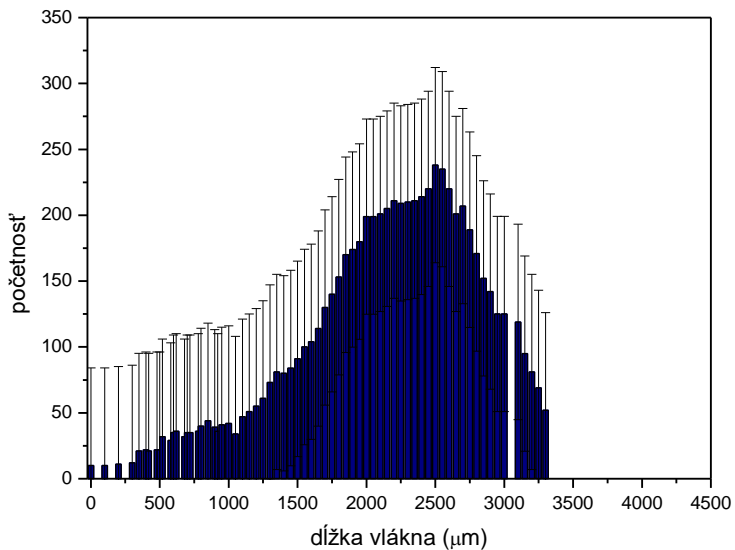
Obr. 6: Graffov roztok C, zväčšenie 200x

Mikrochemické dôkazové reakcie

Vzorky odobraté z oboch častí grafického listu boli podrobené mikrochemickým dôkazovým reakciám na prítomnosť lignínu, bielkovín a škrobu. U oboch vzoriek bola preukázaná prítomnosť škrobu, prítomnosť bielkovín ani lignínu sa nepreukázala. Predpokladáme, že zdrojom škrobu môže byť adhezívum zo staršej výsračky okraja.

Analýza distribúcie veľkostí častíc (vlákien)

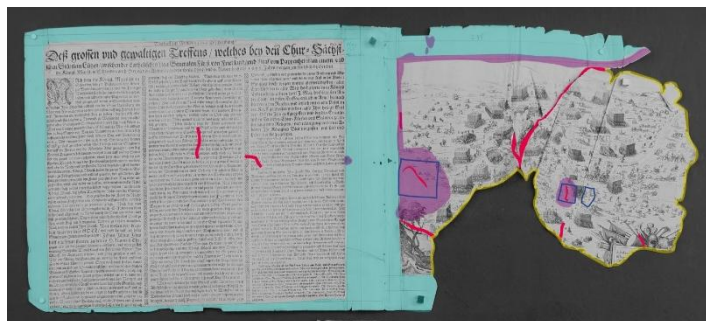
Mikrosnímky získané pri analýze vlákninového zloženia boli ďalej spracované v programe Fiji (just ImageJ), s využitím modulu pre analýzu častíc (Particle analysis).



Obr. 7: Distribúcia veľkostí vlákien v študovanej vzorke.

4. Zhodnotenie technického stavu

Pamiatka je dosť poškodená a to najmä grafika s bojovým výjavom, ktorá je roztrhnutá na dve časti a absentuje z nej asi štvrtina papierového nosiča. Sekundárne zásahy predstavuje papierová pasparta (do ktorej sú grafiky umiestnené), tri záplaty prilepené zo zadnej časti pamiatky a taktiež bola veľkosť formátu oboch grafík sekundárne upravovaná. Dielo je celoplošne pokryté prachovým depozitom a lokálne znečistené hnedožltými škvrnami.



Obr. 8: Distribúcia rôznych typov defektov na grafických listoch

5. Záver

Reštaurátorský výskum priniesol informácie o zložení diela na úrovni použitých materiálov, aj ich technického spracovania charakterizáciou usporiadania línií papierenského sita. Získané informácie následne umožnili citlivejší výber materiálu pre doplnenie absentovanej hmoty, ak aj výber sita pre lepšiu integráciu doplnenej hmoty. Zvolený postup napomohol vytvoreniu stabilnejšieho celku, ktorý je predpokladom pre dôstojnú prezentáciu originálu vo fragmentálnom stave.

PodĎakovanie

Ďakujeme Oddeleniu dreva, celulózy a papiera a Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémiie ÚPSP, FChPT STU v Bratislave za možnosť využiť FTIR spektrometre.

Práca bola podporená z grantu APVV-19-0059, Farebné škvrny na historických papieroch: biologická a chemická charakterizácia spojená s ich odstraňovaním a grantu

KEGA 005VŠVU-4/2021 Integrácia medziodborového výskumu do edukačného procesu reštaurovania-konzervovana.

6. Literatúra

1. Sutermeister, E.. 1920. Chemistry of Pulp and Paper Making. 1. vyd. New York: John Wiley & Sons, Inc. London: Chapman & Hall, limited
2. Franke, 1993. Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1993. ISBN 978-3-642-51106-6
3. Souček, M. 1977. Zkoušení papíru. Nakladatelství technické literatury, Praha: 1977.

Reštaurovanie tienidla z majetku Janka Jessenského

Restoration of lamp shade of Janko Jessenský's personal property

Lenka Červeňová , Sylvia Birkušová, Ivan Pilný, Zuzana Machatová

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Hviezdoslavovo nám 175/18,
814 37 Staré Mesto, lenka.cervenova@student.vsvu.sk, machatova@vsvu.sk

Abstrakt: *Majiteľom reštaurovanej pamiatky z Múzea mesta Bratislavy bol JUDr. Janko Jesenský (* 30. december 1874, Martin – † 27. december 1945, Bratislava). Bol slovenský básnik, prozaik, prekladateľ a advokát. Tienidlo je kupolovitého tvaru s kruhovým pôdorysom. Výška 29cm, Šírka 39cm, Obvod 137cm. Vrchná tkanina pokrývajúca celý povrch tienidla je okrovo šedej farby so slabo viditeľnými kvietkami, na pohľad značne znečistená. Cez jednotlivé perforácie vidíme spodnú tkaninu, ide o šedo bielu tkaninu. Textilné tienidlo je napnuté na kovovej konštrukcii. Tienidlo je na povrchu vrchnej tkaniny zdobené ozdobnými točenými šnúrami, ktoré ho delia na 10 rovnakých častí v tvare rovnoramenného trojuholníka. Trojuholníky sú v spodnej štvrtine predelené ďalšími točenými šnúrami do oblúčikov, ktoré sú vo vnútri členené ozdobnými točenými šnúrami na rovnostranné trojuholníky*

Kľúčové slová: *textilný objekt, tienidlo lampy, viskóza, dekolórácia*

Abstract: *The owner of the monument from the Bratislava City Museum was JUDr. Janko Jesenský (* December 30th, 1874, Martin – † December 27th, 1945, Bratislava). He was a Slovak poet, novelist, translator and lawyer. The shade is dome-shaped with a circular floor plan. Height 29cm, Width 39cm, Circumference 137cm. The upper fabric covering the entire lampshade is nowadays ocher gray with a faint flower pattern, and looks significantly soiled. We can see the underlying fabric through the individual perforations, it is a gray and white fabric. The textile shade is stretched on a metal structure. The shade is decorated with decorative twisted cords on the surface of the upper fabric, which divide it into 10 equal parts in the shape of an isosceles triangle. The triangles are divided in the lower part with other twisted cords into arcs, which are divided inside by decorative twisted cords into equilateral triangles.*

Keywords: *textile object, lamp shade, viscose, decoloration*

1. Úvod

Tienidlo lampy z Múzea mesta Bratislavy (ev. č. J-000925) predstavuje unikátny kompozitný objekt, ktorý vyniká komplexnosťou z hľadiska variability materiálov, závažnosti poškodenia, ako aj v otázkach prístupu k reštaurovaniu s cieľom priblížiť pôvodný charakter diela s rešpektom voči súčasnému autentickému výrazu pamiatky.

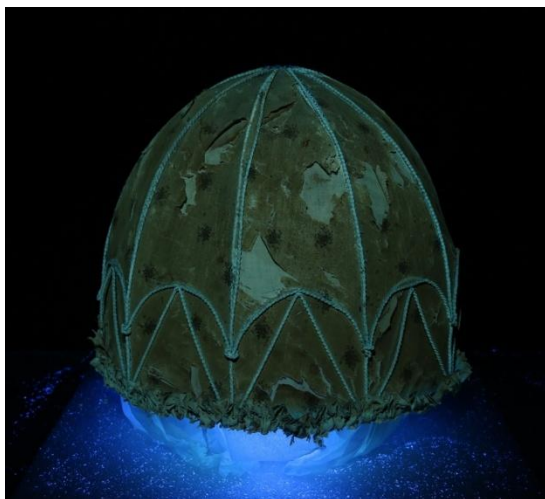
2. Nedeštruktívny prieskum

Pri prieskume na viditeľnom svetle sme zaznamenali množstvo perforácií vo forme predratia, pretrhnutia nielen osnovných, ale aj útkových nití, oderu, výrazné vyblednutie, degradáciu materiálu a znečistenie. V spodnej oblasti kde je riasenie uvoľnené sme odhalili časti vrchnej tkaniny, ktoré neboli vystavené slnečnému žiareniu, čím si zachovali svoju pôvodnú farebnosť. Na základe tohto objavu môžeme predpokladať, že pôvodne bolo celé tienidlo svetlo modré. Rovnako tak v hornej časti v mieste, kde sa tienidlo upevňuje závitom na stojan sú ozdobné točené šnúry modrej farby.



Obr. 1: stav pred reštaurovaním, bočný pohľad.

Pri pozorovaní pod UV žiarením sme nezistili na povrchu prítomnosť mikrobiologickej kontaminácie či škodcov, avšak predpokladáme ich výskyt vo vnútri vlákien. Prachové znečistenie bolo značne viditeľné pri pozorovaní na viditeľnom svetle.



Obr. 2: stav pred reštaurovaním, UV-indukovaná fluorescencia.

Pomocou optickej mikroskopie sme zistili dostavu u jednotlivých tkanín – hustotu osnovy a útku. V rámci reštaurátorského výskumu bolo uskutočnené zmeranie rozmerov a zakreslenie strihu objektu, grafické zobrazenia tkanín, motívu, sekundárnych zásahov. Analýzou tkanín pomocou optickej mikroskopie boli identifikované typy vlákien. Vyhotovené boli aj snímky pri pôsobení UV žiarenia. V rámci deštruktívneho výskumu bolo z objektu odobraných desať vzoriek. Vzorky boli pozorované pomocou stereomikroskopie za účelom zistiť druh použitého materiálu a hrúbku vlákien. Pri pozorovaní pomocou stereomikroskopie bola vo vzorkách z častí točených šnúr objavená kontaminácia výtrusmi z neznámych z húb alebo plesní (Obr. 4). Na základe tohto zistenia boli odobrané stery zo spomínaných častí a odoslané na ďalšie skúmanie.



Obr. 3: Lícna tkanina s prichytávajúcimi niťami pri točených šnúrach, fragment vzoru.



Obr. 4: mikrosnímka znečistenia sprevádzané mikrobiologickými kontaminantmi, excitácia modrým svetlom, zväčšenie 400x

3. Reštaurovanie

Cieľom reštaurovania bude ošetrovanie objektu a jeho vyčistenie od kontaminácie výtrusmi plesní, ktoré sa nachádzajú vo vnútri vlákien pôsobením pár butanolu po dobu 24 hodín. Ďalej bude nasledovať vyčistenie objektu od prachového depozitu, vyrovnanie fixácia uvoľnených a zohnutých častí, vyčistenie zafarbenia, zatečenia a zašpinenia. Kvôli optickému sceleniu, ale i zabráneniu ďalšieho mechanického poškodenia budú perforácie podložené vhodným materiálom a následne zachytené technikou skeletovania pre fixovanie uvoľnených častí. Taktiež bude objekt fixovaný povrchovo – celá plocha bude prekrytá jemným hodvábnym materiálom –

krepelínou zafarbenou v pôvodnom modrom odtieni ako pred vyblednutím pre priblíženie pôvodného charakteru objektu.

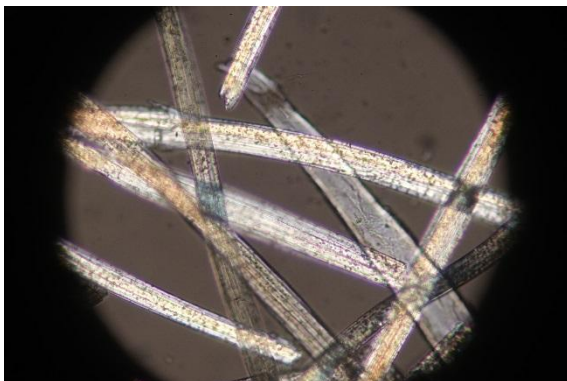
Dostupnými metódami nebolo možné identifikovať použité modré farbivo, pre identifikáciu by bolo potrebné využiť ďalšie inštrumentálne metódy (HPLC, prípadne TLC).

4. Analýza materiálov

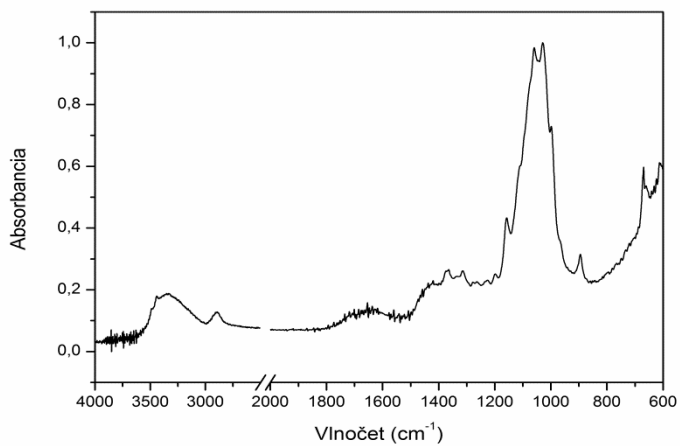
Deštruktívne metódy výskumu preukázali, že podšívka a vlákno z poľahu obsahujú vlákna zrelej bavlny. V FTIR spektrách nachádzame pásy, ktoré sú charakteristické pre celulózu. V oblasti $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ nachádzame $\nu(\text{OH})$ pri 3346 cm^{-1} , asymetrické a symetrické $\nu(\text{CH})$ evidujeme pri 2914 a 2850 cm^{-1} . $\nu(\text{C-O-C})$ vibrácie nachádzame následne pri 895 cm^{-1} , asym. C-O-C vibrácie a $\nu(\text{C-OH})$ vibrácie glykozidovej väzby pozorujeme pri 1105 cm^{-1} , C-O-C vibrácie β -(1→4)-glykozidovej väzby pozorujeme pri 1165 cm^{-1} . Deformačné vibrácie $\delta(\text{C-H})$ pri 1315 cm^{-1} . Pás pri 1422 cm^{-1} zodpovedá aromatickým skeletálnym vibráciám a rovinným deformačným vibráciám (CH) a (CH_2) celulózy, pás pri 1370 cm^{-1} zodpovedá rovinným $\delta(\text{CH})$ [1].

FTIR spektrá lemovacej nite sú typické pre hodváb. Sú to najmä prekrývajúce sa pásy $\nu(\text{NH})$ a $\nu(\text{OH})$ pri 3275 cm^{-1} , amid B pri 3068 cm^{-1} , následne $\nu(\text{CH})$ pri $2970, 2925$ a . Pás amid I. zodpovedajúci $\nu(\text{C=O})$ β -štruktúry nachádzame pri 1628 cm^{-1} , amid II. pri 1516 cm^{-1} . Pri 1441 cm^{-1} je to pás zodpovedajúci $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ β -štruktúry, polyalanín-glycínovým segmentom a polyalanínovým segmentom. Pás amid III. nachádzame pri 1232 cm^{-1} (β -štruktúra).

Všetky vzorky odobraté z vrchnej lícovej tkaniny (celkovo tri vzorky) majú charakteristiky typické pre matovanú viskózu. Pri mikroskopickom skúmaní sú prítomné typické pozdĺžne orientované striácie, povrch vlákien je štruktúrovaný drobnými indentáciami (matovanie). Vzorka sa farbí Pikrokarmínom K na červeno, Herzbergovým roztokom tmavočerveno, Sutermeisterovým a Graffovým roztokom C na svetločerveno. Farbivom Texchrome (kyslý fuchsin, kyselina pikrová, kyselina tannová, anilínová modrá WS) sa farbí na svetlomodro. V FTIR spektrách (Obr. 6) nachádzame pásy charakteristické pre viskózu, zhoda s referenčnou literatúrou však nie je úplná. Sú to najmä pásy OH skupín pri 3346 cm^{-1} , prítomnosť valenčných vibrácií ($-\text{CH}$) skupín pri $2933, 2888 \text{ cm}^{-1}$. Pás deformačných vibrácií (CH_2) a (C-OH) nachádzame pri 1420 cm^{-1} čo nie je úplne typické pre viskózové vlákna [2]. Rovnako pás pri 1162 cm^{-1} je pomerne dobre rozlíšený. Na druhej strane ostrý pás pri 894 cm^{-1} potvrdzuje prítomnosť celulózy II.



Obr. 5: mikrosnímka vlákien z lícu, vrchnej tkaniny v polarizovanom svetle, zväčšenie 200x



Obr. 6: FTIR spektrum vlákien z lícu

3. Záver

Prítomnosť syntetických vlákien predstavuje osobitnú výzvu s ohľadom stanovenie optimálnych podmienok uloženia, prípadne vystavovania pamiatky. Dekolorácia a štruktúrne narušenie viskózovej textilie môže byť následkom fotochemickej a termickej degradácie, vyplývajúcej z primárnej funkcie objektu. Ďalšia perspektíva objektu bude závisieť na podmienkach uloženia. Odporúča sa filtrovanie denného svetla a obmedzenie intenzity umelého osvetlenia vhodne zvolenými LED-diódami na 50 lx, počas doby vystavovania diela [3].

PodĎakovanie

Ďakujeme Oddeleniu dreva, celulózy a papiera a Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémie ÚPSP, FChPT STU v Bratislave za možnosť využiť FTIR spektrometre.

Práca bola podporená z grantu APVV-19-0059, Farebné škvrnny na historických papieroch: biologická a chemická charakterizácia spojená s ich odstraňovaním a grantu

KEGA 005VŠVU-4/2021 Integrácia medziodborového výskumu do edukačného procesu reštaurovania-konzervovania.

3. Literatúra

1. Chung, Ch., Lee, M., Choe, E. K. 2004. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. In Carbohydrate Polymers. 58, 417-420. 10.1016/j.carbpol.2004.08.005.
2. Heliopoulos, N., Kouzilos, G., Giarmenitis, A., Papageorgiou, S., Stamatakis, K., Katsaros, F. 2020. Viscose Fabric Functionalized with Copper and Copper Alginate Treatment Toward Antibacterial and UV Blocking Properties. In Fibers and Polymers 21, 1238-1250. 10.1007/s12221-020-9578-4.
3. Caring for textile collections in museums. Advice sheet. Dostupné na <https://collectionstrust.org.uk/wp-content/uploads/2017/01/Museums-Galleries-Scotland-Caring-for-textile-collections-in-museums-March-2009.pdf> [cit. 28-04-2023]

Reštaurovanie grafiky s motívom Veduty

Restoration of 17. century etching with the Veduta motif

Lenka Červeňová, Boris Kvasnica, Martina Šottová, Zuzana Machatová,

Vysoká škola výtvarných umení v Bratislave, Hviezdoslavovo nám 175/18, 814 37
Staré Mesto, lenka.cervenova@student.vsvu.sk, machatova@vsvu.sk

Abstrakt: Cieľom reštaurátorského výskumu bolo zistiť stav objektu pred reštaurovaním, základné parametre objektu, identifikáciu materiálového zloženia, použitých techník a technologických postupov pri zhotovovaní objektu. Cieľom výskumu bolo zistiť rozsah a charakter poškodení, množstvo perforácií, rozsah poškodenia, znečistenia. Ďalej bolo potrebné zistiť príčiny poškodenia, ich dôsledky a prítomnosť sekundárneho zásahu. Podľa toho výskumu sme vytvorili návrh a postup na reštaurovanie.

Kľúčové slová: reštaurovanie grafického listu, dielo na papierovej podložke, lept, výskum papiera

Abstract: The goal of the restoration research was to determine the condition of the object before restoration, the basic parameters of the object, the identification of the material composition, the techniques and technological procedures used in the construction of the object. The aim of the research was to find out the extent and nature of damage, the number of perforations, the extent of damage and contamination. Furthermore, it was necessary to find out the causes of damage, their consequences and the presence of secondary intervention. Based on that research, we created a proposal and procedure for restoration.

Keywords: conservation and restoration of graphic art, work of art on paper, etching, paper research

1. Úvod

Prvou fázou výskumu boli nedeštruktívne metódy, ktoré pozostávali z viacerých druhov vizuálneho výskumu: pozorovanie objektu pri rozptýlenom dennom svetle (VIS), kde bola pozorovaná štruktúra a povrch diela, typy mechanických poškodení v podobe pretrhnutia, perforácií a straty originálneho materiálu. Ďalej pozorovanie na presvecovacom stole, kde sme sledovali výskyt perforácií, možné vodoznaky, či slepotlač. Pozorovaním objektu pri ultrafialovom žiarení bol skúmaný možný výskyt sekundárnych zásahov.

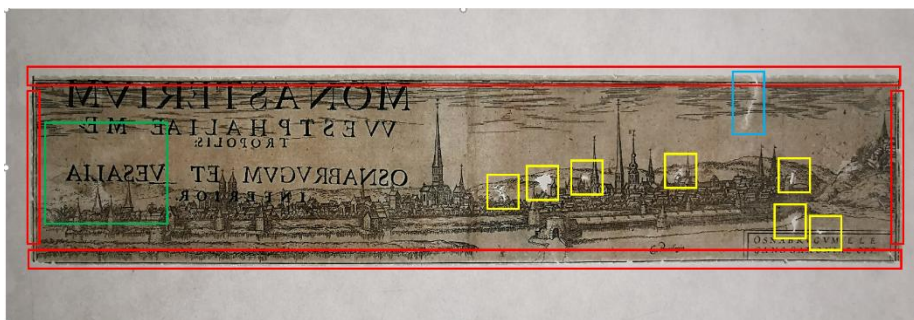
Obhliadkový prieskum poukázal na zásah v podobe sekundárneho podlepenia, ktoré však bolo v čase obhliadkového výskumu sňaté. Priesvit odhalil vnútornú štruktúru papiera z papiernickej formy, ktorá nebola viditeľná voľným okom. Pozorovaním sme nezistili prítomnosť žiadnych vodoznakov, či sekundárneho zásahu. Prieskum diela pod uv nepotvrdil výskum žiadnych ďalších sekundárnych zásahov, retuši, ani plesní, či iných druhov poškodení.

Ďalšou fázou bol výskum deštruktívnymi metódami, pri ktorom bola z objektu odobraté dve vzorky.

Na základe realizovaného výskumu a zistení sme pristupovali k reštaurátorskému zásahu.

2. Zhodnotenie technického stavu

Nosičom diela je papierová podložka bez podlepenia. Na diele sa nenachádza žiadny sekundárny zásah, laková vrstva ani stopy znečistenia, či napadnutia plesňami. Na základe výskumu sme zistili že ide vcelku o kompaktné dielo, avšak s drobnými perforáciami, ktoré ho značne oslabujú.



Obr. 1: Stenčenie hrúbky originálu (orámovanie zelenou), perforácie a výpadky (orámovanie žltou), pretrhnutie (orámovanie modrou), poškodenie okrajov (orámovanie červenou).

2. Metodika výskumu

Pre analýzu materiálov boli použité invazívne a neinvazívne metódy prieskumu. Narušený stav okraja a uvoľnené časti nosiča umožnili odber vzorky za účelom prieskumu. Pre charakterizáciu bola využitá infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR), analýza vlákninového zloženia a mikrochemické dôkazové reakcie.

FTIR spektrometria bola vykonaná vďaka Oddeleniu Polygrafie a Aplikovanej Fotochémie FCHPT STU v Bratislave na zariadení EXCALIBUR Series Digilab, FTS 3000 MX s ATR nástavcom s použitím rozsahu merania $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, citlivosť 16 , rozlíšenie 4 cm^{-1} .

Analýza vlákninového zloženia bola realizovaná s využitím mikroskopu Nikon Labophot 2-POL s fotoaparátom Fuji X-T30, integrovaného pomocou Cam Link 4K.

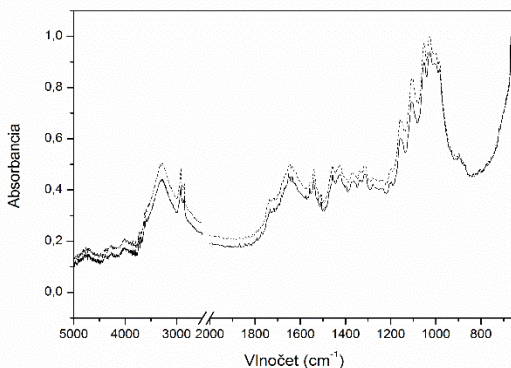
2.1. Nedeštruktívne metódy prieskumu

FTIR spektroskopia

Vo oboch študovaných vzorkách pozorujeme podobné charakteristiky (Obr. 2). V oblasti $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ nachádzame široký pás pri $3630, 3600$ a 3283 cm^{-1} zodpovedá $\nu(\text{OH})$ celulózy, dvojica pásov pri 2919 a 2849 cm^{-1} zodpovedá $\nu(\text{CH})$ celulózy. Dekonvolúcia preukázala tiež prítomnosť pásu pri 3077 cm^{-1} (amid B) a $\nu(\text{N-H})$ vibrácii), jeho intenzita je však slabá.

V oblasti $2500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ pozorujeme pásy pri 1730 a 1719 cm^{-1} , zodpovedajúce $\nu(\text{C=O})$ esterov a kyselín. Pri $1656, 1634$ a 1600 cm^{-1} evidujeme komplikovaný súbor pásov, ktorý je pravdepodobne výsledok signálu viazanej vody, pásu amid I a

$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ karboxylátov. S prítomnosťou karboxylátových skupín súvisia aj pomerne ostré pásy pri 1557 a 1540 cm^{-1} , ku ktorým môže prispievať tiež pás amid II. Pás pri 1456 cm^{-1} zodpovedá symetrickým vibráciám $\delta(\text{CH}_2)$ skupín celulózy. Pás pri 1315 cm^{-1} korešponduje s vibráciami $\omega(\text{CH}_2)$, $\text{C6 } \rho(\text{CH}_2)$. Pás deformačných vibrácií $\delta(\text{COH})$ nachádzame pri 1236 cm^{-1} . Pás pri 1158 cm^{-1} prislúcha asymetrickým $\nu(\text{C-O-C})$. Pás pri 1105 cm^{-1} zodpovedá $\nu(\text{C-O})$ sekundárnych alkoholov. Maximum pri 1026 cm^{-1} zodpovedá $\nu(\text{C-O-C})$ pentózového kruhu, ramená pri ~ 1100 a $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ môžu súvisieť s prítomnosťou $\nu(\text{C-OH})$ sacharidových jednotiek. Pás pri 1000 cm^{-1} zodpovedá pravdepodobne (C-C) , (C-OH) , (C-H) vibráciám glukózového kruhu a bočných skupín. Maximum pri 870 cm^{-1} zodpovedá vibráciám $\delta/\nu(\text{COC})$, (CCO) a (CCH) . Pásky pri 799 a 601 cm^{-1} zodpovedajú asymetrickým a symetrickým C-C-O , C-O-C vibráciám polysacharidového reťazca.



Obr. 2: FTIR spektrum vzoriek odobratých z okraja grafického listu (čierna plná čiara – predná strana, čierna prerušovaná čiara – zadná strana)

2.2. Deštruktívne metódy prieskumu

Odobraté vzorky boli rozvláknené v destilovanej vode a podrobené farbeniu podľa [1], [2], [3]. Výsledky sú zhrnuté v Tab.1.

Z morfológického hľadiska môžeme pozorovať dva typy vlákien:

1. Hrubostenné vlákna cylindrického tvaru o šírke 25 – 35 μm , ktorých celková šírka sa po dĺžke vlákna mierne mení ($\pm 4 \mu\text{m}$). Ukončenie vlákna možno vo vzorke pozorovať len veľmi vzácné a je prevažne ostré. Po dĺžke vlákna nachádzame v nepravidelných odstupoch charakteristické fisúry a vzácné i strangulácie. Znaky majú charakter jednoduchých rýh, rýh v tvare písmena V a X. Lúmen pomerne nepravidelný, jeho šírka sa po dĺžke vlákna mení. Predpokladáme, že ide o vlákna ľanu.
2. Široké prevažne tenkostenné vlákna o strednej šírke 35 – 55 μm , so zaobleným ukončením s naznačenými kolmo na pozdĺžnu os vlákna orientovanými fisúrami. Fisúry sú jednoduché alebo kumulované, v tvare prisma V. Šírka lúmenu sa pozdĺž vlákna mení. Môže byť veľmi úzky, lokálne aj obliterovaný. Predpokladáme, že ide o konopné vlákna.

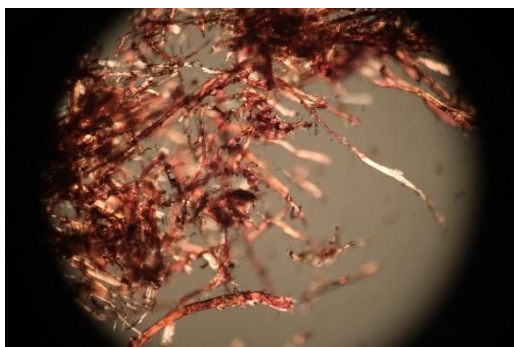
Tab. 1: Zhrnutie výsledkov analýzy vlákninového zloženia

Názov	Reakcia	Záver
Fluoroglucinol-HCl-EtOH	Bez zafarbenia	neobsahuje lignín
Herzbergov roztok (Obr. 3)	Červené sfarbenie	Handrovina
Sutermeisterov roztok (Obr. 4)	Svetločervené sfarbenie	Handrovina
Graffov roztok C (Obr. 5)	Svetločervené sfarbenie	Handrovina
IKI + kyselina sírová	Modré a červené sfarbenie	Handrovina

Následne boli vykonané mikrochemické skúšky. Skúška na prítomnosť bielkovín s negatívnym výsledkom, bola realizovaná pomocou biuretovej reakcie, skúška na prítomnosť škrobu s roztokom podľa Klemma mala pozitívny výsledok. Škrob mohol byť prítomný vo forme zvyškového adhezíva z odstráneného podplepenia, alebo ako zložka glejdiel papiera.



Obr. 3: Nefarbený preparát v polarizovanom svetle, zväčšenie 100x



Obr. 4: Herzbergov roztok, polarizované svetlo, zväčšenie 200x



Obr. 5: Vzorka farbená Sutermeisterovým roztokom, prechádzajúce svetlo, zväčšenie 100x

2.3. Zhrnutie výsledkov

Dielo bolo vytvorené na nosiči z handroviny s obsahom ľanu a pravdepodobne aj konope. Vlákna sú veľmi krátke a pomerne výrazne fibrilované, čo však môže súvisieť so stavom papierového nosiča na zvolenom mieste odobrania vzorky a spôsobom odberu. Mikrochemické dôkazové reakcie preukázali prítomnosť škrobu. Predpokladáme, že škrob môže byť prítomný vo forme zvyškového adhezíva sekundárneho podlepenia. FTIR spektroskopia poukázala na možnú prítomnosť bielkovín, ktoré mohli byť súčasťou pôvodného glejenia, pravdepodobnejšia sa však zdá teória, že pochádzajú z jednej z mnohých starších vysprávok perforácií a okraja. Toto zistenie nie je v dobrej korelácii s výsledkami výskumu mikrochemickými metódami, príčinou môže byť vyšší detekčný limit metódy.

3. Priebeh reštaurovania

Dielo bolo vyčistené kombináciou suchého a mokrého čistenia, následne rovnomerne scelené v miestach perforácii, natrhnutí a doplnené po okrajoch. Na základe priesvitu bolo dielo počas dopĺňania absentujúcich častí umiestnené na papiernickej forme, čím sa v doplnených častiach vytvorila podobná vnútorná štruktúra a rovnomerne rozložil vnútorný tlak. Doplnením absentujúcich častí, sceleniu perforácií došlo k skonsolidovaniu a celkovému spevneniu diela. Po neutrálnej retuši bola pamiatka scelená aj opticky.

4. Záver

Nedeštruktívne a deštruktívne metódy výskumu prispeli k charakterizácii a identifikácii materiálov nosiča diela s námetom veduty. Analýza materiálov umožnila citlivejší výber materiálov pre dopĺňanie chýbajúcich častí.

PodĎakovanie

Ďakujeme Oddeleniu dreva, celulózy a papiera a Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémiie ÚPSP, FChPT STU v Bratislave za možnosť využiť FTIR spektrometre. Práca bola podporená z grantu APVV-19-0059, Farebné škvrny na historických papieroch: biologická a chemická charakterizácia spojená s ich odstraňovaním a grantuKEGA 005VŠVU-4/2021 Integrácia medziodborového výskumu do edukačného procesu reštaurovania-konzervovania.

5. Literatúra

1. Sutermeister, E.. 1920. Chemistry of Pulp and Paper Making. 1. vyd. New York: John Wiley & Sons, Inc. London: Chapman & Hall, limited
2. Franke, 1993. Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1993. ISBN 978-3-642-51106-6
3. Souček, M. 1977. Zkoušení papíru. Nakladatelství technické literatury, Praha: 1977.

Štúdium vlastností papiera po aplikácii zväzku urýchlených elektrónov

A Study of Paper Properties after Application of Electron Beam

Ing. Dušana Grešová, Ing. Alena Maková

Ústav prírodných a syntetických polymérov, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Dusana.Gresova@minv.sk

Slovenský národný archív, Drotárska cesta 42, P.O.Box 115, 840 05 Bratislava 45, Alena.Makova@minv.sk

Abstrakt: Zhoršujúci sa fyzický stav archívnych dokumentov uložených nielen v budove Slovenského národného archívu, ale i v iných archívoch na Slovensku, podnecuje hľadanie nových metód ich hromadného sterilizačného ošetrovania. Technológia zväzku urýchlených elektrónov má potenciál konkurovať etylénoxidovej sterilizácii (toxické pre ľudí a životné prostredie) a poskytnúť tak nový prístup k hromadnej dekontaminácii archívnych a knižných zbierok uložených v pamäťových inštitúciách. Predmetom práce je štúdium vplyvu zväzku elektrónov na vzorky drevitého papiera, monitorovaním zmien optických a ťahových charakteristík spolu s pH pred a počas urýchleného starnutia papierov ožiarených expozičnými dávkami 5 – 300 kGy. Ako doplnková neinvazívna technika bola použitá FTIR spektroskopia. Z pohľadu zmien sledovaných vlastností drevitého papiera sú zo študovaných možností najvhodnejšie dávky ožiarenia do 50 kGy. V rozsahu nízkych expozičných dávok (5 – 15 kGy) došlo v prípade drevitého papiera k pozitívnym zmenám v optických a ťahových vlastnostiach (pokles b^* a nárast tržnej dĺžky). So zvyšovaním expozičnej dávky (> 50 kGy) už dochádza k degradácii celulózy, ktorá sa v prípade 48 dní urýchlene starnutého drevitého papiera ožiareného dávkou 300 kGy prejavuje nárastom súradnice b^* o 36,7 %, poklesom tržnej dĺžky o 61,8 % a poklesom pH o 25,0 % v porovnaní s neožiarenou rovnako starnutou vzorkou.

Kľúčové slová: Zväzok urýchlených elektrónov, dezinfekcia papiera, kolorimetria, tržná dĺžka.

Abstract: The deteriorating physical condition of archival documents stored not only in the building of the Slovak National Archives but also in other archives in Slovakia stimulates the search for new methods of mass sterilisation treatment. Electron beam technology has the potential to compete with ethylene oxide sterilisation (toxic to humans and the environment) and thus provide a new

approach to mass decontamination of archival and book collections stored in memory institutions. The present work aims to study the effect of the electron beam irradiation on wood paper by monitoring changes in optical and tensile characteristics along with pH before and during accelerated ageing of paper treated with exposure doses 5 – 300 kGy. In addition, FTIR spectroscopy was also used as a complementary non-invasive technique. From the point of view of the changes in the observed properties of the wood paper, the most suitable of the studied options are irradiation doses up to 50 kGy. In the range of low exposure doses (5 – 15 kGy), positive changes in optical and tensile properties (decrease in b^ and increase in breaking length) were observed in the case of wood paper. However, with increasing exposure dose (> 50 kGy), cellulose degradation is already occurring, manifested by a 36,7 % increase in b^* , a 61,8 % decrease in breaking length and a 25,0 % decrease in pH in the case of 48 days accelerated aged wood paper with absorbed radiation dose of 300 kGy compared to the non-irradiated, similarly aged sample.*

Keywords: *Electron beam, paper disinfection, colorimetry, breaking length.*

1. Úvod

Papier je nosičom informácie v prevažnej väčšine archívnych dokumentov. Archívy v Slovenskej republike ochraňujú, spravujú a sprístupňujú viac ako 22 500 archívnych fondov a zbierok predstavujúcich celkom cca 186 000 bežných metrov materiálu. [1]

Papier podlieha procesu prirodzeného starnutia. Proces degradácie papiera súvisí s prítomnosťou kyslých látok, vlhkosti, svetla, tepla, oxidačných činidiel alebo mikroorganizmov. [2] Zlý technický stav budov pamäťových inštitúcií, nevhodné klimatické podmienky uloženia archívnych dokumentov, aj absencia mechanickej očisty, navyše priamo podporujú rast mikroorganizmov, čo urýchľuje proces degradácie papierových nosičov a vedie k strate pôvodnej informácie. Aj keď pamäťové inštitúcie vykonávajú preventívne opatrenia, ako je systém cirkulácie vzduchu alebo kontrola teploty a vlhkosti vzduchu, tieto metódy nedokážu natrvalo zabrániť mikrobiologickému znehodnoteniu papiera. [3, 4] Na poškodení papiera sa podieľa aj hmyz, pre ktorý je papier dobrým zdrojom potravy. [5]



Obr. 1: Príklady poškodenia archívnych dokumentov v SNA.
Foto: Alena Maková, Roman Zelený

Na dezinfekciu dokumentov uložených v depotoch Slovenského národného archívu (ďalej SNA) sa využíva niekoľko metód. V budove SNA bola zriadená etylénoxidová sterilizačná komora, ktorá bola prvýkrát spustená dňa 19.6.1985 (dva roky po odovzdaní budovy a nasťahovaní väčšiny dokumentov). Etylénoxidová sterilizácia bola realizovaná do roku 2014, kedy bolo z technických dôvodov odporúčené ukončenie prevádzky. [6] V súčasnej dobe využíva SNA etylénoxidový sterilizátor (zariadenie Slovenskej národnej galérie vo Zvolene), poskytovaný za poplatok aj pre inštitúcie mimo pôsobnosti Ministerstva kultúry. Okrem spomínanej spolupráce sa celoročne podľa potreby vykonáva butanolová dezinfekcia (na menšie množstvá dokumentov). Na dezinfekciu depotov, manipulačných a iných priestorov sa od roku 2021 používajú germicídne lampy, využívajúce ultrafialové žiarenie vlnovej dĺžky 253,7 nm; spektrum UVC. [7] Táto metóda je vhodná na dezinfekciu povrchov a vzduchu, nie samotných archívnych dokumentov.

Dôležitou súčasťou ochrany kultúrneho dedičstva je preto vývoj alternatívnych, menej intervenčných konzervačných techník, ktoré by boli schopné zabezpečiť dezinfekciu veľkého množstva archívnych dokumentov. Keďže využívanie etylénoxidovej sterilizácie predstavuje určité zdravotné riziko, rozhodli sme sa preveriť technológiu zväzku urýchlených elektrónov. Medzi výhody radiačnej sterilizácie patrí krátky čas procesu, ktorý prebieha pri izbovej teplote, za sucha. Nezanecháva rezíduá. Je odporúčaná EÚ a WHO, nakoľko je priateľská k životnému prostrediu, šetrná k sterilizovanému materiálu a nie je nositeľom rizík pre zdravie ľudí. [8]

Predmetom práce je hľadanie reálnych možností uplatnenia zväzku urýchlených elektrónov na sterilizáciu dokumentov na papierovom nosiči.

2. Experiment

Výber papierov tejto práce prebiehal za predpokladu, že asi 80 – 85 % z celkového množstva dokumentov predstavujú papiere z obdobia rokov 1850 – 1970, teda dokumenty na drevitom (kyslom) papieri s nízkou odolnosťou voči prirodzenému starnutiu. [1] Bezdrvéné papiere reprezentujú kvalitnejšie papiere.

Tento typ papiera je určený na dlhodobú archiváciu. Priekleповý papier patrí k najtenším papierom, ktoré sa nachádzajú v archívoch.

Druh papiera	Označenie	Plošná hmotnosť	Hrúbka	pH
Drevitý	D	66 g/m ²	0,06 mm	5,92
Bezdrvový	B	71 g/m ²	0,08 mm	8,25
Priekleповý	P	41 g/m ²	0,03 mm	6,44

2.1. Expozícia vzoriek zväzkom urýchlených elektrónov

Ožarovanie vzoriek papierov zväzkom urýchlených elektrónov prebiehalo v Trenčíne v spolupráci so spoločnosťou PROGRESA FINAL SK s.r.o. Zariadenie pracoviska pozostáva z lineárneho elektrónového urýchľovača UELR 5-1S od výrobcu NIIIEFA. Výkon zväzku je 1kW. Energia elektrónov sa pohybuje v rozmedzí od 3,6 do 6,2 MeV.

Vzorky drevitého papiera boli ožiarené expozičnými dávkami 5, 15, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 a 300 kGy.

2.2. Urýchlené starnutie

Urýchlené starnutie vzoriek papierov prebiehalo v klimatizačnej komore KKS 240 IG Smart pri teplote 80 °C a vlhkosti 60 % na oddelení ochrany archívnych dokumentov v SNA. Starnutie bolo sledované v časových intervaloch 0, 3, 6, 13, 26 a 48 dní. Pre množstvo nameraných údajov sú v príspevku porovnávané merania vzoriek nestarnutých (0 dní) a starnutých 48 dní.

3. Použité metódy merania

3.1. Meranie optických vlastností

Na meranie L^* , a^* , b^* súradníc bol použitý spektrofotometer SpectroDens (TECHKON, Königstein, Germany), ktorý využíva spektrálne remisné meranie podľa ISO 5-3/4 a program Spectro Connect 2.4. Podložku tvorilo desať kancelárskych papierov. Výsledné hodnoty sú uvádzané ako priemer z troch meraní. [9]

Nastavenia prístroja pri meraní L^* , a^* , b^* súradníc:

- osvetlenie – D65,
- štandardný pozorovateľ – 10°,
- polarizačný filter – vypnutý.

3.2. Meranie mechanických vlastností

Na meranie ťahových vlastností vzoriek papierov bol použitý trhací stroj INSTRON 1122, podľa normy STN EN ISO 1924-2. Merania boli realizované v klimatizovanom laboratóriu (vlhkosť vzduchu 50 % a teplota 23 °C) na ODCP STU v Bratislave. Výsledné hodnoty predstavujú aritmetický priemer z desiatich

nameraných údajov.

3.3. Stanovenie pH vodného výluhu za studena

Kyslosť vzoriek papiera vyjadrená hodnotou pH vodného výluhu za studena, po extrakcii v 1 g vzorky v 50 ml objeme deionizovanej vody v celej jej hmote, bola stanovená podľa normy STN ISO 6588 (1999). Na meranie bol použitý prenosný pH meter Jenway model 370, Anglicko, s presnosťou 0,01. Výsledná hodnota je aritmetický priemer z dvoch nameraných údajov.

3.4. FTIR spektroskopia

Na meranie IČ spektier vzoriek papierov bol použitý FTIR spektrofotometer (EXCALIBUR Digilab FTS 3000MX, USA) s nástavcom pre techniku ATR.

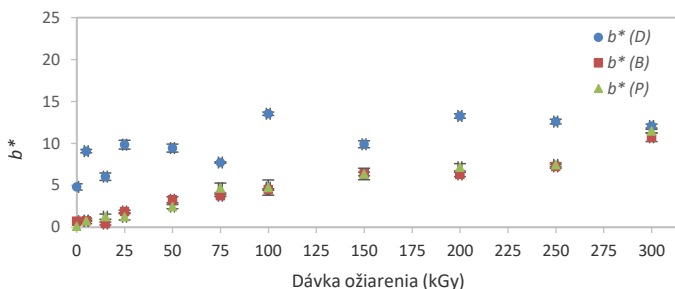
Nastavenia prístroja:

- rozsah merania – 4000 – 600 cm^{-1} (voči vzduchu)
- citlivosť – 8,
- počet skenov jedného merania – 30. [9]

4. Výsledky

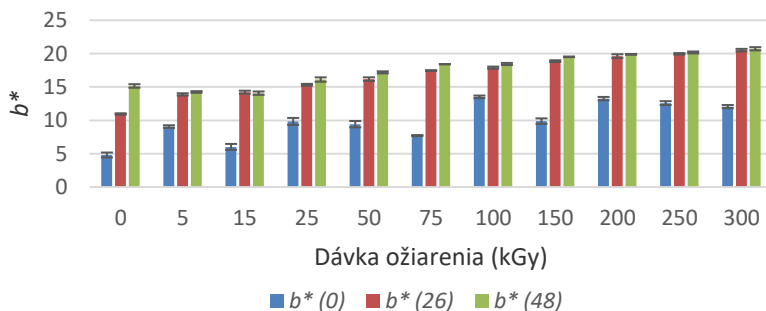
4.1. Vyhodnotenie optických vlastností

Všeobecne možno povedať, že so zvyšovaním dávky ožiarenia (5 – 300 kGy), taktiež urýchleným starnutím (3 – 48 dní) dochádza k znižovaniu hodnoty súradnice L^* a k výraznému zvýšeniu hodnoty súradnice b^* , súvisiace s degradáciou celulózy. V prípade nestarnutej vzorky drevitého papiera v priebehu rôznych stupňov ožiarenia zmeny nie sú jednoznačné (obr.2).



Obr. 2: Vývoj súradnice b^* nestarutých vzoriek drevitého (D), bezdrevného (B) a priekleповého (P) papiera, ožiarených expozičnými dávkami 5 – 300 kGy.

Najmenšia farebná odchýlka ($\Delta E^*_{ab} = 1,30$) bola vypočítaná pre nestarutú vzorku drevitého papiera po ožiarení 15 kGy. Expozičná dávka 5 a 15 kGy mala pozitívny vplyv aj na 48 dní umelo starutý drevitý papier, nakoľko došlo k nárastu súradnice L^* a poklesu súradníc a^* a b^* (obr.3). Ide však len o nepatrné zmeny, ktoré korelujú s nízkymi hodnotami celkovej farebnej odchýlky $\Delta E^*_{ab} = 1,22$ (48DA) a 1,31 (48DB). Zmeny ΔE^*_{ab} boli počítané voči hodnotám neožiarenej vzorky drevitého papiera pri danej dobe umelého starnutia.



Obr. 3: Vývoj súradnice b^* drevitého papiera nestarutého (modrá), umelo starutého 26 dní (červená) a 48 dní (zelená) v priebehu ožiarení 5 – 300 kGy.

4.2. Vyhodnotenie mechanických vlastností

Pri vyhodnocovaní mechanických vlastností bola pozornosť sústredená predovšetkým na zmeny tržnej dĺžky papierov ako v priebehu urýchleného starnutia, tak aj vplyvom pôsobenia rôznych dávok ožiarenia (5 – 300 kGy).

Výsledky ťahových vlastností drevitého papiera vyplývajú z jeho nerovnomernej štruktúry. Nemožno povedať, že zvyšujúca dávka ožiarenia úmerne znižuje ťahové vlastnosti drevitého papiera (viditeľné v tabuľke 1). Neožiarený drevitý papier v prvých dňoch starnutia (3,6,13 dní) zvyšuje ťahové vlastnosti – tržné zaťaženie, tržnú dĺžku ako i index prerhnutia, ďalším starnutím dochádza k ich poklesu. Po 48 dňoch starnutia nastal pokles tržnej dĺžky neožiarenej vzorky drevitého papiera o 10,2 % (v porovnaní s neožiarenou a nestarnutou vzorkou). Po ožiarení vzorky 5 kGy došlo v starnutej vzorke (48 dní) drevitého papiera k nárastu tržnej dĺžky o 4,8 %. Podobný trend je viditeľný aj pri porovnaní 48 dní starnutých vzoriek ožiarených 25 kGy (nárast o 1 %) a 50 kGy (nárast o 0,6 %). Pri vyšších dávkach ožiarenia už dochádza k výraznému zníženiu tržnej dĺžky starnutých vzoriek drevitého papiera (maximálny pokles tržnej dĺžky o 61,8 % nastal po ožiarení vzorky 300 kGy).

Tab. 1: Vývoj tržnej dĺžky l_t nestarnutého (0 dní) a starnutého (48 dní) drevitého papiera po ožiarení 5 – 300 kGy.

Ožiarenie [kGy]	l_t [m] - 0 dní	l_t [m] - 48 dní	% rozdiel l_t (0 – 48 dní)	% rozdiel l_t (48 dní)
0	2546,7	2286,7	10,2	-
5	2813,5	2396,2	14,8	4,8
15	3284,0	2165,1	34,1	5,3
25	3240,1	2310,3	28,7	1,0
50	2868,8	2299,8	19,8	0,6
75	3094,4	1602,8	48,2	29,9
100	2587,4	1412,8	45,4	38,2
150	2618,7	1410,2	46,1	38,3
200	2690,5	1271,2	52,8	44,4
250	2344,2	1002,1	57,3	56,2
300	1955,3	873,6	55,3	61,8

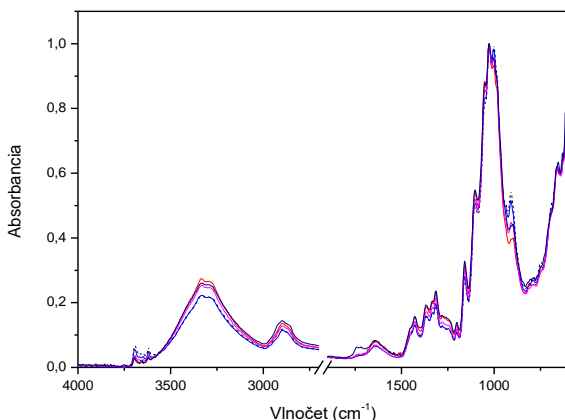
4.3. Vyhodnotenie pH

V priebehu urýchleného starnutia dochádza vo všetkých neožiarených vzorkách papierov k poklesu hodnôt pH. Najnižší pokles pH bol pozorovaný po ožiarení vzorky drevitého papiera expozičnou dávkou 5 kGy, kde i po urýchlenom starnutí 48 dní nastáva štatisticky nevýrazný pokles pH (o 4,6 %), v porovnaní s neožiarenou vzorkou. Vyššie dávky ožiarenia spôsobujú výrazné štatistické zmeny pH.

4.4. Vyhodnotenie IČ spektroskopie

FTIR spektrum skúmaných papierov (drevitý, bezdrevný a prieklepový) je prakticky totožné so spektrom celulózy. Pásky pozorované pri vlnočte 3660 – 2900 cm^{-1} sú charakteristické pre valenčné vibrácie O-H a C-H väzieb v polysacharidoch.

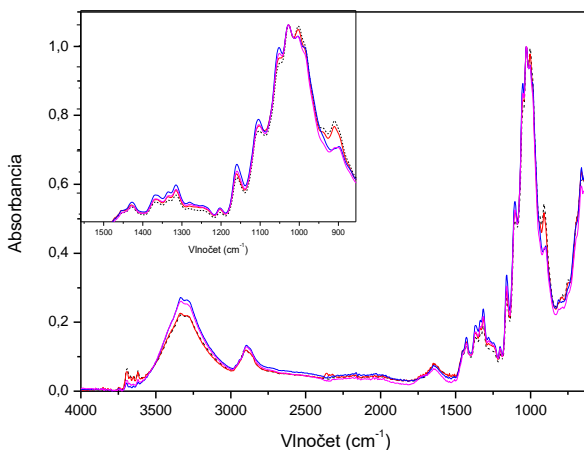
Pásky pri 3617 až 3696 cm^{-1} zodpovedajú $\nu(\text{OH})$ skupín, voľnej vode. Symetrickým a asymetrickým vibráciám $\nu(\text{CH}_2)$ a $\nu(\text{CH}_3)$ skupín zodpovedajú pásky pri 2900 a 2850 cm^{-1} . Pás pri 2895 cm^{-1} sa pripisuje valenčným vibráciám C-H všetkých uhľovodíkových zložiek v polysacharidoch. Pás lokalizovaný pri 1633 cm^{-1} je charakteristický pre molekuly vody viazané v celulóze. Pásky pri 1428, 1368, 1335, 1027 a 896 cm^{-1} zodpovedajú vibráciám $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$, $-\text{OH}$ a C-O väzbám v celulóze. Pás pri 1420 – 1430 cm^{-1} je spájaný s množstvom kryštalického podielu v celulóze, zatiaľ čo pás pri 896 cm^{-1} je pripisovaný amorfnému podielu v celulóze (obr.4). [10]



Obr. 4: Normované FTIR spektrum vzoriek dreveného papiera nestarutého a neožiareného (*čierna*) a ožiareného 5 kGy (*červená*), 15 kGy (*modrá*), 25 kGy (*ružová*) a 300 kGy (*fialová*).

Proces degradácie papiera spôsobuje skrátenie reťazca, spolu s následným znížením obsahu kryštalickej formy celulózy. Pásky pri 1430, 1375 a 900 cm^{-1} sú citlivé na zmeny v kryštalickej a amorfnej fáze celulózy. Pokles intenzity týchto troch pásov spojených so starnutím indikuje redukciu kryštalickej celulózy. [10]

Ožiarenie vzoriek papierov zväzkom urýchlených elektrónov spôsobilo v IČ spektre dreveného papiera len nepatrné zmeny predovšetkým v oblasti 1630 – 900 cm^{-1} (pásky typické pre celulózu). Vplyvom ožiarovania vzoriek dreveného papiera 5 – 50 kGy došlo k zmene tvaru pásu pri 910 cm^{-1} (viditeľné na priblížení oblasti normovaného FTIR spektra na obrázku 5). Po ožiarení vzorky dreveného papiera dávkou 300 kGy vzniká nový pás pri 1740 – 1743 cm^{-1} , čo naznačuje tvorbu C=O.



Obr. 5: Normované FTIR spektrum vzoriek drevitého papiera nestarutého a neožiareného (*čierna*) a 48 dní umelo starutých papierov neožiarenej vzorky (*červená*), vzorky ožiarenej 5 kGy (*modrá*) a vzorky ožiarenej 300 kGy (*ružová*).

5. Záver

So zámerom preštudovať zmeny vzniknuté v priebehu umelého starnutia a vplyvom pôsobenia zväzku urýchlených elektrónov na drevitý papier, boli vzorky papierov vystavené rôznym dávkam žiarenia 5 – 300 kGy.

Po ožiarení 48 dní starutého drevitého papiera 5 a 15 kGy došlo k nárastu súradnice L^* a poklesu súradníc a^* a b^* , čo znamená, že spomínané dávky ožiarenia by mohli mať pozitívny vplyv na optické vlastnosti starutého drevitého papiera. S ďalším zvyšovaním expozičnej dávky už hodnota súradnice b^* exponenciálne stúpala, pričom svoje maximum dosiahla pri dávke ožiarenia 300 kGy.

Z ťahových vlastností bola v tomto príspevku porovnávaná zmena tržnej dĺžky drevitého papiera. Po ožiarení vzorky expozičnou dávkou 5, 25 a 50 kGy došlo v starutej vzorke drevitého papiera k nárastu tržnej dĺžky (maximálne o 4,8 % pri ožiarení vzorky dávkou 5 kGy). S postupným zvyšovaním dávky ožiarenia (> 75 kGy) klesá tržná dĺžka, pričom najnižšiu hodnotu dosiahla vzorka 48 dní starutého drevitého papiera ožiarená dávkou 300 kGy.

Štatisticky nevýrazný pokles pH bol v prípade všetkých troch papierov pozorovaný pri dávkach ožiarenia do 50 kGy. Drevitý papier vykázal najnižší pokles pH pri ožiarení 5 kGy, kde i po 48 dňovom urýchlenom starnutí došlo k štatisticky nevýraznému poklesu pH (o 4,6 %) v porovnaní s neožiarenou vzorkou.

Vplyvom ožiarenia 5 – 50 kGy došlo v IČ spektre drevitého papiera k zmene

tvaru pásu pri 910 cm⁻¹. Po ožiarení vzorky drevitého papiera dávkou 300 kGy vzniká nový pás pri 1740 cm⁻¹.

V rozsahu nízkych dávok ožiarenia (5 – 15 kGy) došlo v prípade drevitého papiera k pozitívnym zmenám v optických a ťahových vlastnostiach papiera. Je možné, že nižšie hodnoty ožiarenia (< 5 kGy) by mohli mať rovnako pozitívny vplyv na sledované parametre papiera. Následne bude nevyhnutné preskúmať účinok žiarenia a zvoliť optimálnu dávku ožiarenia na aktuálnu mikroflóru archívnych dokumentov.

PodĎakovanie

Ďakujeme Oddeleniu dreva, celulózy a papiera a Oddeleniu polygrafie a aplikovanej fotochémie ÚPSP FCHPT STU v Bratislave za ústretovosť a možnosť uskutočniť merania.

6. Literatúra

1. Ragáčová, J. 2009. Archívy v krízových situáciách. Zborník príspevkov z XIII. archívnych dní v Slovenskej republike. Spoločnosť slovenských archívárov. ISBN 978-80-970205-3-8.
2. Jablonsky, M., Hrobonova, K., Katuscak, S., Lehotay, J., Botkova, M. 2012. Formation of Acetic And formic acid in unmodified and modified papers during accelerated ageing, Cellulose Chem. Technol. 46, 331-340.
3. Sequeira, SO., Cabrita, EJ., Macedo, MF. 2014. Fungal biodeterioration of paper: how are paper and book conservators dealing with it? An international survey. Restaur 35:181–199. <https://doi.org/10.1515/rest-2014-0005>.
4. Hwang, Y.; Park, H.-J.; Potthast, A.; Jeong, M.-J. 2020. Evaluation of cellulose paper degradation irradiated by an electron beam for conservation treatment. Cellulose. doi:10.1007/s10570-020-03604-w.
5. Bratu, E, Moise IV, Cutrubinis M, Negut DC, Virgolici M. 2009. Archives decontamination by gamma irradiation. Nukleonika 54:77–8.
6. Maková, A., Tichý, I. 2020. Mikrobiologický prieskum dokumentov uložených v Slovenskom národnom archíve do roku 2020. Slovenský národný archív.
7. UV ZÁŘENÍ. [cit. 19. 3. 2023] Dostupné na: <http://germicidni.cz/>.
8. Radičná sterilizácia. [cit. 19. 3. 2023]. Dostupné na: <https://www.progresafinal.sk/>.
9. Grešová, D. 2019. Stabilita fotografií zhotovených technikou kyanotypie. Diplomová práca. STU v Bratislave, 82 s.
10. Hajji, L., Boukir, A., Assouik, J., Pessanha, S., Figueirinhas, J. L., & Carvalho, M. L. 2016. Artificial aging paper to assess long-term effects of conservative treatment. Monitoring by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). Microchemical Journal, 124, 646–656. doi:10.1016/j.microc.2015.10.015.

Konzervácia reliktov textílií na železných nálezoch z 9. storočia. (Radošina hrob č.6)

Matej Ruttkay, Viliam Mezey

Archeologický ústav Slovenskej akadémie vied, v. v. i, Akademická 2, 949 21
(ArÚ SAV)

Abstrakt: V rámci archeologického výskumu pohrebiska z doby veľkomoravskej v Radošine sa preskúmala jazdecký hrob č. 6. Súčasťou hrobovej výbavy boli aj železné predmety (sekera, britva, kovania z vedierka, ostrohy, pracky), na ktorých sa našli relikty textílií, resp. odtlačky tkanín. Uvedené predmety boli vyzdvihnuté aj s pôvodným blokom hliny a doskúmané i konzervované v laboratórnych podmienkach. Podobné nálezy sú výzvou pre konzervátora, kedy sa v komunikácii s archeológom musí rozhodnúť, čo a v akej forme zachovať, alebo či dané relikty separovať. Štúdiá predstavuje riešenie ku ktorému dospeli autori a podrobne približuje proces konzervácie.

Kľúčové slová: železné nálezy, textil, konzervovanie, 3D vizualizácia, vedro, ostrohy, pracka, sekera

Abstract: As part of the archaeological research of a burial ground from the Great Moravian era in Radošina examined equestrian grave no. 6. the built-in grave equipment also included iron objects (axe, razor, bucket fittings, spurs, buckles), on which textile relics were found, or fingerprints fabrics. The listed items were also picked up with the original block of clay and examined and preserved in laboratory conditions. Similar findings are for the conservator, in communication with the archaeologist, he must decide what and in what form, when, or whether separate the given relics. The presentation shows to what solution adult authors and in detail approximates the conservation process.

Keywords: iron finds, textiles, conservation, 3D visualization, bucket, spurs, belt-buckles, axe

„Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-19-0563 a Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV - VEGA 2/0124/20“

1. Úvod

V rámci výskumu zázemia významného včasnostredovekého náleziska v Bojnej sa leteckým prieskumom a šikmým snímkovaním podarilo v r. 2018 identifikovať medzi obcami Behynce a Radošina v polohe Jochy porastové príznaky naznačujúce prítomnosť pohrebiska. Štruktúra rozloženia zachytených hrobov naznačovala, že by mohlo ísť o pohrebisko z včasného stredoveku. Následný povrchový prieskum, okrem iného priniesol aj zlomok včasnostredovekej sekery, čo

indikovalo možnosť datovania do veľkomoravskej doby. V záujme presnejšej identifikácie a lokalizácie hrobov sa vykonal geofyzikálny prieskum magnetometrom (dr. M. Cheben, AÚ SAV), ktorý však nepriniesol žiadané výsledky. Z toho dôvodu sa rozhodlo o realizácii dvoch zisťovacích sond.

Pohrebisko leží v juhovýchodnej časti katastra obce Radošina a rozkladá sa na k severozápadu sklonenom miernom svahu na ploche približne 100m (SZ-JV) x 90m (SV-JZ) v nadmorskej výške približne 240-243 m n. m.. V rámci zistených sond sa potvrdili niektoré hroby zachytené leteckým snímkovaním, ale zároveň sa zistili ďalšie, spravidla menej zahĺbené, ktoré šikmé snímky nezachytili. Potvrdil sa predpoklad, že poloha je narušená vodovodnou ryhou. Osobitnú pozornosť si zasluhuje hrob 6 (obr. č. 1) s orientáciou dlhšou osou SV-JZ a rozmermi hrobovej jamy 3,2x1,6 m. Jeho stredová časť bola porušená dávnejším výkopom pre vodovodné potrubie. Tým sa porušil – zničil priestor trupu pochovaného. V hrobovej jame sa zachytili pozostatky vnútornej drevenej konštrukcie (truhly?) s rozmermi približne 230-245cm x 80-105cm. Telo mŕtveho bolo uložené vo vystretej polohe na chrbte s hlavou na SV. Pri dolných končatinách sa zachovali viaceré kovové nálezy v značne skorodovanom stave – pri pravom boku železná britva a na holenných kostiach a chodidlách železná sekera – bradatica, železné kovania vedierka, dve ostrohy a pracky z upínacích remeňov. Ide o charakteristické archeologické nálezy najmä pre obdobie Veľkej Moravy (Galuška 2022, 119-120) Už pri začisťovaní bolo zrejmé, že na skorodovaných predmetoch sú zachované časti textílií resp. ich odtlačkov, prípadne koží.

Z dôvodu zlého stavu zachovania sme sa rozhodli odobrať nálezy v blokoch, aby bol možný detailný výskum a najmä konzervácia zachovaných relikto. Po vyzdvihnutí a zabalení boli všetky nálezy transportované do laboratórií ArÚ SAV do Nitrý, kde sa ďalej spracovávali. Po základnej fotodokumentácii sa zabezpečili röntgenové snímky v laboratóriách firmy JESSENIUS - diagnostické centrum a.s. (obr. 9; 12). Žiaľ, špecializovaný röntgen na kovy alebo tomograf sa nepodarilo zabezpečiť.

Železné nálezy s textíliami boli do laboratórií dovezené v dvoch kompaktných blokoch (obr. 2; 3), v ktorých sa nachádzali fragmentované nálezy, z ktorých jedna časť bola viditeľná a prístupná a druhá sa nachádzala v korpuse hlíny. Materiál bol v suchom stave. Po zdokumentovaní boli očistené od hlíny, korieňov rastlín a rôznych usadenín. Podobne uvádza (Benešová, Berger, Blecha a kolektív, 2011, 57 – 60). Po mechanickom očistení bolo možné identifikovať na železných predmetoch ďalšie časti relikty textílií a ich odtlačkov.

Na predmetoch boli doposiaľ zistené dve desiatky fragmentov textílií (obr. 4 – 7), ale to nemusí byť konečné číslo, keďže na nedostupných častiach sa môžu nachádzať ďalšie organické časti. Pri práci a základnej analýze nám pomohli pomôcky ako je stereolupa (Zeiss Discovery 12), stereomikroskop (Nikon SMZ1270) a spektrometer (NITON XL3t 980 GOLDD+). Niektoré predmety stačilo očistiť len mechanickým spôsobom pomocou skalpela, tenkej ihly, dreveného špáradla, vatového špáradla, jemného štetca. Pri veľmi tvrdej hline nám pomohol aj perový ultrazvuk (LMPrower UltraLED).

Pri mokrom čistení textil trošku zmäkol a z pórov vlákien sa rozpustila zvyšná hlina. Pri takomto postupe nebol železný predmet s textilom vložený do destilovanej vody, ale pomocou vatových tyčiniek sa destilovaná voda nanášala na textil (obr. 7). Nakoľko textilie na železných predmetoch boli dostatočne pevné nebolo nutné ich inou formou spevňovať. Spevňovaniu, lepeniu a samotnému konzervátorskému postupu sa pristúpilo iba ku kovovým častiam.

2. Konzervovanie a reštaurovanie

Pri konzervovaní železných častí, bolo potrebné aby boli dostatočne očistené od nánosov hliny a korózie. Agresívna korózia sa odstraňovala mechanicky pomocou mikrovŕtačky (Proxon), a rôznymi skalpeli. Ako bolo už spomenuté, na železných častiach sa nachádzali aj textilie, preto chemické odstránenie korózie nebolo možné. Po očistení sa železné nálezy spevňovali 10% Paraloidom B72 (obr. 8). Tento postup lakovania sa opakoval 3 krát. Lakovanie Paraloidom B 72 uvádza aj (Šimík, 2002, 15 – 18). Následne po pomalom vyschnutí bol na železné časti nálezov nanesený roztok včelieho vosku.

Po ukončení konzervácie sa všetky nálezy dôkladne zabalili do špeciálnych krabíc a uskladnili v depozitári s kontrolovanou vlhkosťou a teplotou. V prípade bloku s kovami vedierka sme sa rozhodli kovové fragmenty neseparovať, ale v záujme ich zachovania ponechať v hlinenej mase.

Vďaka dobrej spolupráci konzervátora a archeológa a šetrnému vyzdvihnutiu nálezu v teréne sa podarilo zastabilizovať železné nálezy, ako aj zachovať dôležité organické súčasti hrovej výbavy. Na základe analýz predpokladáme, že ide o plátno, vlákna majú plátňovú väzbu. Tento typ väzby má výborné vlastnosti a to v hustote a v tvrdosti vlákien (Marešová 2020, 18-20) Ďalšie analýzy doložia, či ide o vlákno rastlinné alebo živočíšne. Je veľmi pravdepodobné, že do hrobu vložené predmety (sekera a ostrohy) boli zabalené v plátno, prípadne sa nachádzali v plátennom vrecúšku.

3. Obrazová príloha



Obr. 1: Radošina, okr. Topoľčany - výskum hrobu č. 6 (foto M. Ruttkay ArÚ SAV).



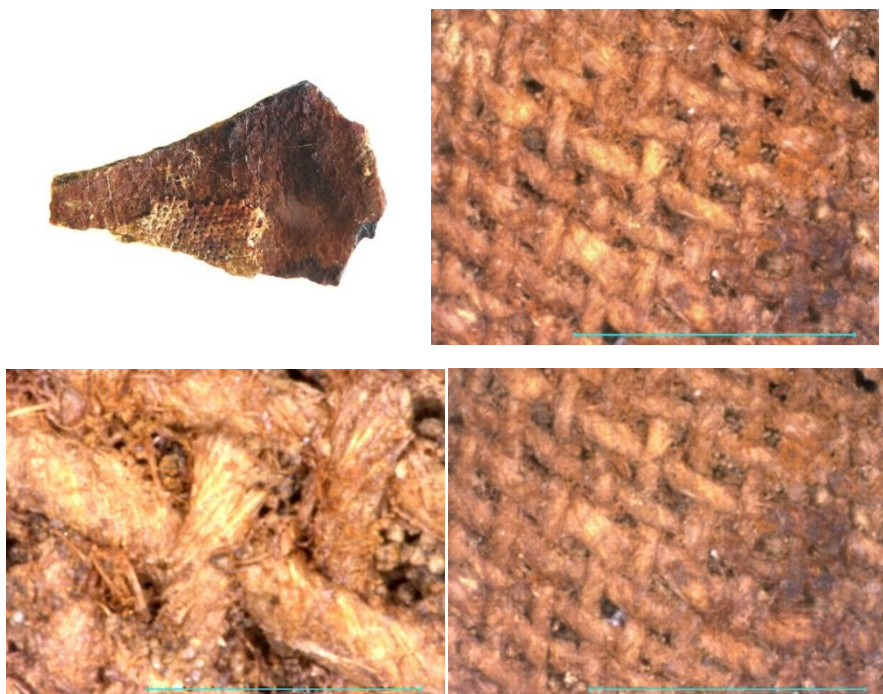
Obr. 2: Radošina, okr. Topoľčany – vybraný blok – ostrohy, kovania vedierka a kovania remeňa - z hrobu č. 6. (foto M. Ruttkay ArÚ SAV).



Obr. 3: Radošina, okr. Topoľčany – vybraný blok – sekera - z hrobu č. 6.
(foto M. Ruttkay ArÚ SAV).



Obr. 4: Radošina, okr. Topoľčany, hrob č. 6. Zvyšky textílii na železnej sekere (foto V. Mezey - ArÚ SAV).



Obr. 5: Radošina, okr. Topoľčany. Zvyšky textílii na železnej sekere.
(foto V. Mezey – ArÚ SAV).



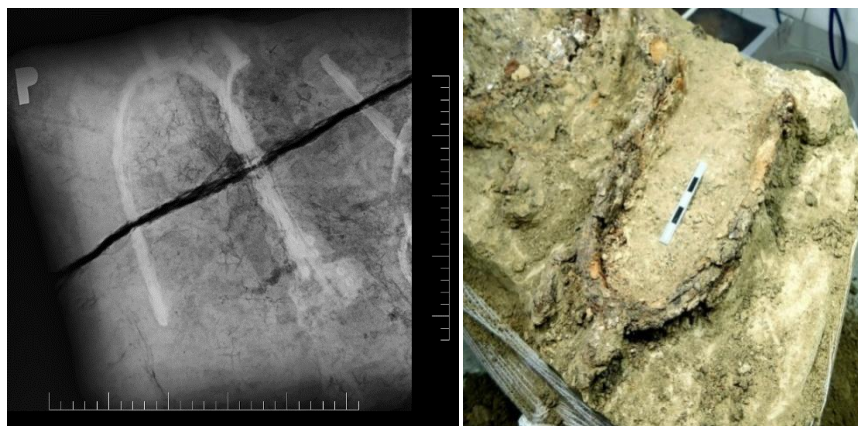
Obr. 6: Radošina, okr. Topoľčany, hrob č. 6. Vlákna a časť kože na prevliečke-pracke (foto V. Mezey – ArÚ SAV).



Obr. 7: Radošina, okr. Topolčany, hrob č. 6. Čistenie nálezov.
(foto V. Mezey; Š. Antoš – ArÚ SAV).



Obr. 8: Radošina, okr. Topolčany, hrob č. 6. Spevňovanie železných častí sekry
Paraloidom B 72 (foto Š. Antoš – ArÚ SAV).



Obr. 9: Radošina, okr. Topoľčany, hrob č. 6. Röntgen ostrôh (vľavo) Autor JESSENIUS - diagnostické centrum a.s. Neočistené ostrohy (vpravo) (foto V. Mezey – ArÚ SAV).



Obr. 10: Radošina, okr. Topoľčany, hrob č. 6. Ostrohy pred (vpravo) a po konzervácii (foto V. Mezey – ArÚ SAV)



Obr. 11: Radošina, okr. Topoľčany, hrob č. 6. čistenie pracky
(foto V. Mezey – ArÚ SAV)



Obr. 11: Radošina, okr. Topoľčany, hrob č. 6. pracka po zakonzervovaní
(foto T. Arpaš – ArÚ SAV)



Obr. 12: Radošina, okr. Topoľčany, hrob č. 6. Fotografia a röntgen sekery. (foto: -
JESSENIUS - diagnostické centrum a.s.; V. Mezey – ArÚ SAV)

4. Literatúra

1. Čiháková, A., Richtmrová K. 2010. Konzervování archeologického nálezu ze Salmovského paláce – textil. Textil v múzeu, 2010, 9 – 18, ISSN 1804-1752.
2. Galuška, L. 2022. Uherské Hradiště-Sady. 500 years of Christianity in Central Europe.II. Archaeological analysis. Brno 2022.
3. Marešová, A. Možnosti zvýšení flexibility archeologických textilií. Praha 2020. Bakalárska práca. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
4. Vyskočilová, G., Orlita A., Součková M., Ševčík R. Kůže, useň, pergamen, Brno 2016. Masarykova univerzita.
5. Benešová, J., Berger, I. a kolektiv 2011. Konzervování a reštaurovaní kovu. Technické muzeum v Brne 2011, ISBN 978 - 80 – 86611 – 38 – 9 (AMG)
6. Šimčík, A, 2002. Prehľad starších metód stabilizácie korózných vrstiev na archeologických nálezoch zo železa. Zborník z workshopu stabilizácie železných archeologických nálezov. Technické múzeum v Brne.