



**Studijní materiály k předmětům
C5984, C5985 a C8910**

KŮŽE, USEŇ, PERGAMEN

Gabriela Vyskočilová, Alois Orlita, Magda Součková, Richard Ševčík

Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

Brno 2016



Studijní materiály vznikly díky finanční podpoře v rámci projektu FRMU 1215/2015. Skripta jsou komplexním studijním materiálem k předmětům C5985 Chemie a metodiky konzervování předmětů vyrobených z organických materiálů I – cvičení, C5984 Seminář k předmětu C5985 a C8910 Pokročilé cvičení z chemie a metodik konzervování předmětů vyrobených z organických materiálů II. – cvičení.

Skripta obsahují kompletní látku, probíranou v rámci výše uvedených předmětů, věnují se kolagenním materiálům a to od vlastní stavby těchto materiálů a jejich chemismu, přes zpracování, způsoby degradace, konzervaci až po jejich výsledné uložení.

OBSAH

1	CHEMICKÉ A STRUKTURNÍ SLOŽENÍ KŮŽE.....	6
1.1	BÍLKOVINY	8
1.2	CHEMICKÉ SLOŽENÍ KŮŽE	23
1.3	HISTOLOGICKÁ STAVBA KŮŽE	27
1.4	TOPOGRAFIE KŮŽE	30
1.5	SUROVÁ KŮŽE JAKO KOŽELUŽSKÁ SUROVINA	31
1.6	TECHNOLOGIE VÝROBY USNÍ	32
1.7	ZÁKLADNÍ DRUHY USŇOVÝCH – KOŽENÝCH MATERIÁLŮ	39
2	PERGAMENY	40
2.1	ROZDÍLY MEZI USNÍ A PERGAMENEM	41
2.2	VÝROBA PERGAMENU	42
2.3	DRUHY PERGAMENŮ	44
3	FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ VLASTNOSTI A PŘÍČINY POŠKOZENÍ USNĚ ...	45
3.1	POŠKOZENÍ USNĚ.....	47
4	FAKTORY KLIMATU OVLIVŇUJÍCÍ VLASTNOSTI MUZEJNÍCH, KNIHOVNÍCHA ARCHIVNÍCH KOLAGENNÍCH MATERIÁLŮ.....	54
4.1	TEPLO A VLHKOST	55
4.2	ZÁŘENÍ A SLUNEČNÍ SVĚTLO	58
4.3	POLUTANTY	59
4.4	SKLADOVACÍ PODMÍNKY A OCHRANNÉ OBALY	64
5	VLASTNOSTI USNÍ A PERGAMENŮ A JEJICH TESTOVÁNÍ.....	65
5.1	TESTOVÁNÍ USNÍ A PERGAMENŮ	66
6	BIOLOGICKÁ KOROZE A DESINFEKCE.....	86
7	KONZERVACE KOLAGENNÍCH MATERIÁLŮ	93
7.1	KONZERVACE VAZEBNÍCH USNÍ A PERGAMENŮ.....	94
7.2	METODICKÉ POKYNY KE KONZERVACI USNĚ A PERGAMENU.....	104
7.3	POSTUP PRO OŠETŘENÍ PŘEDMĚTŮ Z TRÍSLOČINĚNÝCH USNÍ S MÍRNĚ DEGRADOVANOU STRUKTUROU MATERIÁLU	107
7.4	POSTUP PRO OŠETŘENÍ PŘEDMĚTŮ Z TRÍSLOČINĚNÝCH USNÍ VE VYŠŠÍM STUPNI DEGRADACE,	109
7.5	OŠETŘENÍ SILNĚ ZNEČIŠTĚNÝCH USNÍ A PERGAMENŮ	111

7.6	DEZINFEKCE PŘEDMĚTŮ Z USNÍ A PERGAMENŮ	112
7.7	SLOŽENÍ A PŘÍPRAVA KONZERVAČNÍCH ČINIDEL	113
7.8	BEZPEČNOSTNÍ POKYNY	115
7.9	KONZERVACE USŇOVÝCH KNIŽNÍCH VAZEB: SOUČASNÉ TECHNIKY V ZAHRANIČÍ 116	
7.9.1	KONZERVOVÁNÍ PERGAMENOVÝCH LISTIN [8]	117
8	ARCHEOLOGICKÁ USEŇ A JEJÍ KONZERVACE.....	119
8.1	DESINFEKCE	129
8.2	REHYDRATACE A ZMĚKČENÍ VYSUŠENÉ USNĚ	131
8.3	FOTODOKUMENTACE.....	133
8.4	ČIŠTĚNÍ.....	135
8.5	ZAKRESLENÍ	140
8.6	POSOUZENÍ A ROZDĚLENÍ MATERIÁLU	141
8.7	URČENÍ SUROVINY A DALŠÍ ANALÝZY	142
8.8	KONZERVACE	145
8.9	TVAROVÁNÍ.....	164
8.10	VÝSLEDNÁ DOKUMENTACE.....	168
8.11	DOPORUČENÉ PODMÍNKY ULOŽENÍ A RIZIKA S ULOŽENÍM SPOJENÁ	169
8.12	KONZERVÁTORSKÁ ZPRÁVA	172
9	PŘÍLOHY	173
10	LITERATURA	191

1 CHEMICKÉ A STRUKTURNÍ SLOŽENÍ KŮŽE

Trvanlivost a opracovatelnost činí z kůže velmi důležitý výrobní a obchodní artikl. Kůže byla a je využívána pro široké spektrum výrobků od oblečení přes sedla, obuv, řemeny, knižní vazby aj. Těmto předmětům je třeba věnovat dostatečnou pozornost již proto, že se jedná o organický materiál, který je náchylnější k degradaci.[7]

Tělní povrch chrání živočicha před vlivem prostředí, ale podílí se také na výměně látkové (doplňkové kožní dýchání). U obratlovců je kůže tvořena pokožkou, škárou a podkožním vazivem. Kožního původu jsou i rohovité útvary jako nehty, drápy, kopyta, rohy, chlupy, ale také žlázy (potní, mazové, pachové aj.) a u většiny druhů se v kůži nacházejí také barviva – pigmenty.

Kůže je pokrývka těla obratlovců a výchozí surovina pro výrobu mnoha dalších materiálů. Čerstvě stažená kůže je velmi nestabilní surovina. Pro získání stability je třeba odstranit snadno degradovatelné části za pomoci chemických a mechanických postupů. Procesem úpravy surové kůže je zvýšena hydrotermální stabilita a odolnost vůči mikrobiálnímu napadení. Ze surové kůže získáváme useň, pergamen nebo kožešinu. Každý materiál má vlastní způsob výroby, funkci i využití.[8, 9]

Pro zpracování kůže na useň je nejdůležitější vláknitá bílkovina kolagen, která je podstatnou částí kožní tkáně. Lze říci, že přeměna kůže na useň je podmíněna reakcí bílkovin s činícími látkami a speciálními koželužskými přípravky. Základními jednotkami bílkovin jsou aminokyseliny.

Useň je vyčíněná kůže. Podle způsobu zpracování ji dělíme např. na bílé jirchy, tříslučiněné, zámišové aj.

Pergamen se získává z nevyčíněné, pouze loužené a odchlupené kůže, a to většinou z ovcí, koz a telat. Po opracování se ještě vlhké napínají na rámy.

Kožešina je vyčíněná kůže se srstí na lícové straně.[8]

Surová zvířecí kůže se skládá z 60–75 % vody, 1–3 % lipidů (u skopovic až 30 %), z minerálních látek (méně než 1 %) a z bílkovin (zbývající část do 100 % hmotnosti).

Vazivovou tkáň tvoří tři základní složky:

- a) **buňky** – živé složky, hrají nejvýznamnější úlohu při syntéze vazivových bílkovin a umožňují látkovou výměnu
- b) **vláknité (fibrilární) bílkoviny** – tvoří primární hmotu vaziva, mají hlavní vliv na mechanickou pevnost a fyzikální vlastnosti

c) nevláknité bílkoviny a nízkomolekulární látky – jsou tvořeny globulárními bílkovinami, vodou, tukovými a jinými složkami.

Nejvíce převládají bílkoviny (asi 80 %), konkrétně fibrilární bílkoviny.[9]

1.1 Bílkoviny

Bílkoviny jsou přírodní makromolekulární látky – biopolymery. Představují základní složku živých organismů a patří mezi nejsložitější organické sloučeniny. Vznikají kombinací 21 základních aminokyselin (AMK). Sloučení základních AMK v peptidické řetězce umožňuje velkou variabilitu a druhovou specifičnost. Jejich vlastnosti jsou podmíněny chemickým složením, velikostí makromolekul, prostorovou strukturou a komplexními vlastnostmi.

Klasifikace bílkovin vychází z jejich vlastností:

- a) chemické složení
- b) tvar molekul
- c) funkce v organismu
- d) rozpustnost za definovaných podmínek
- e) charakteristické znaky terciální struktury.

Nejčastějším kritériem dělení jsou první dva body:

Chemické složení: bílkoviny dělíme podle toho, zda je tvořena pouze základní stavební jednotkou (monomerem) nebo je tvořena sloučením monomerů a složek nebílkovinné povahy.

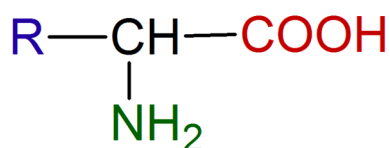
- a) jednoduché bílkoviny – **proteiny** – vznikají kondenzací AMK za odštěpení vody a vzniku peptidických vazeb (např. albuminy, globuliny, protaminy, histony, prolaminy a skleroproteiny)
- b) složené bílkoviny – **proteidy** – obsahují i nebílkovinnou složku, která podmiňuje jejich biologické funkce.

Podle **tvaru molekul** bílkoviny dělíme na:

- a) **globulární** (korpuskulární) jejich rozměry jsou ve třech směrech řádově stejné (např. jednoduché bílkoviny, vaječné a mléčné)
- b) **vláknité** (fibrilární) – mají vláknitou formu, vznikají adicí monomerů nebo šroubovicovitým uspořádáním bílkovin (např. kolagen, kreatin, elastin, myosin, aktin).[9, 10]

Aminokyseliny [5, 9, 10]

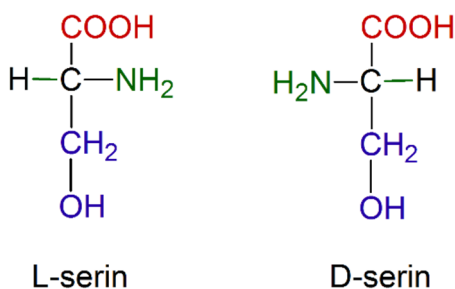
Základními stavebními jednotkami všech bílkovin jsou aminokyseliny (AMK), což jsou z chemického hlediska substituční deriváty karboxylových kyselin, kdy je atom vodíku nahrazen aminovou skupinou $-\text{NH}_2$. Ačkoliv bylo objeveno již několik tisíc těchto sloučenin, na tvorbě bílkovin se jich podílí pouze 21¹. AMK bílkovin mají aminovou skupinu $-\text{NH}_2$ a karboxylovou skupinu $-\text{COOH}$ vázanou na společný uhlíkový atom C_α a proto označujeme tyto AMK (dle jejich struktury) jako 2-aminokarboxylové kyseliny neboli α -aminokyseliny. Obecný vzorec uvádí Obr. 1-1.



Obr. 1-1: Obecný vzorec aminokyselin

Polypeptidové řetězce mohou být různě dlouhé a mohou se skládat z různých AMK. Přehled základních AMK kolagenu uvádí Příloha 1.

Z obecného vzorce je zřejmé, že všechny AMK (vyjma glycinu, u kterého je $\text{R} = \text{H}$) mají chirální atom uhlíku C_α , tedy takový, na který jsou vázány 4 různé substituenty. Z toho vyplývá, že AMK se mohou vyskytovat ve 2 konfiguracích, stejně jako třeba sacharidy. Tyto konfigurace označujeme jako levotočivý (L-) a pravotočivý (D-) (Obr. 1-2), přičemž dle dohody se odvozují od AMK serinu:

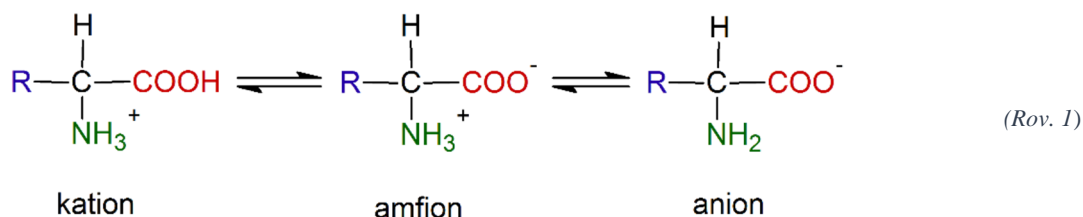


Obr. 1-2: Příklad možných konfigurací AMK na příkladu Serinu

Veškeré kódované AMK se vyskytují výhradně v konfiguraci **L-**. Některé AMK mají ve svém **postranním řetězci** (R-) zastoupeny další **karboxylové** ($-\text{COOH}$) či **aminové skupiny** ($-\text{NH}_2$). Podle poměru celkového počtu těchto skupin je lze rozdělit na **kyselé** ($\text{COOH} > \text{NH}_2$), **neutrální** ($\text{COOH} = \text{NH}_2$) a **zásadité** ($\text{COOH} < \text{NH}_2$). Jelikož se AMK

¹resp. 22, počítáme-li pyrolysin, který se vyskytuje jen v proteinech některých bakterií

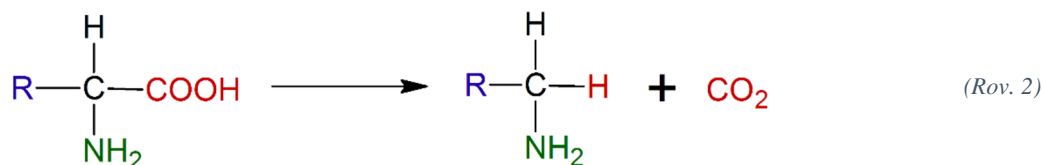
mohou chovat jako **kyseliny** i **zásady**, označujeme je za **amfoterní sloučeniny**, viz (Rov. 1).



U AMK dochází k vnitřní interakci mezi skupinou karboxylovou -COOH a aminovou -NH₂ za vzniku obojetného iontu (amfionu, zwitterionu, betainu). Tato interakce se projevuje při hodnotě pH, specifické pro každou AMK, označované jako izoelektrický bod pI. Molekula se v tomto stavu chová navenek elektricky neutrálně. Jelikož mají AMK iontovou strukturu (amfion), vykazují vlastnosti iontových sloučenin – jsou tuhé, bezbarvé, rozpustné ve vodě, mají vyšší bod tání (resp. rozkladu) a pohybují se ve stejnosměrném elektrickém poli (iontoforéza). Pro AMK se používají tradiční (triviální) názvy a třípísmenné zkratky odvozené z jejich názvů. Pro psaní sekvence AMK dlouhých řetězců se mohou využívat i jednopísmenné zkratky.

Některé AMK je schopen si člověk a živočišné syntetizovat z jiných. AMK, které je schopen si organismus takto syntetizovat, nazýváme jako neesenciální (postradatelné). Ostatní, esenciální (nepostradatelné), musí být obsaženy v potravě. Jedná se především o AMK s heterocyklickým zbytkem, aromatickým či rozvětveným řetězcem. Esenciální AMK se vyskytují především v živočišné potravě. Mezi esenciální AMK (celkem 10) patří valin, leucin, isoleucin, methionin, tryptofan, fenylalanin, threonin, lysin, arginin a histidin.

AMK se mohou rozpadat dekarboxylací na oxid uhličitý a primární amin (Rov. 2).



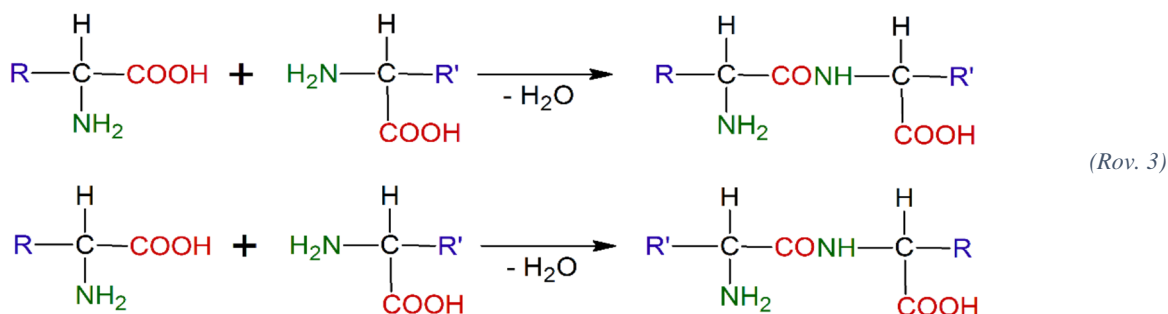
★ Vznik peptidů a bílkovin [5, 9, 10]

K AMK docházíme postupným odbouráváním složitých bílkovinných molekul na stále jednodušší celky s menší molekulovou vahou. V opačném sledu, postupnou kon-

denzací základních AMK, se získávají složitější jednotky s větší molekulovou vahou, tzv. peptidy.

Podle počtu spojených AMK rozlišujeme **oligopeptidy** (2 – 10 AMK), **poly-peptidy** (11– 100 AMK) a **bílkoviny** (100 a více AMK). Peptidy můžeme dále dělit na dipeptidy (2 AMK), tripeptidy (3 AMK), tetrapeptidy(4 AMK) atd. Pro bílkoviny se často využívá označení **proteiny**. Mezi AMK, peptidy a bílkovinami je obdobný vztah jako mezi monosacharidy, oligosacharidy a polysacharidy. AMK jsou stavebními jednotkami peptidů a bílkovin, kdy peptidy mají molekulovou hmotnost (M_r) zhruba do 10 000 a bílkoviny nad tuto hodnotu.

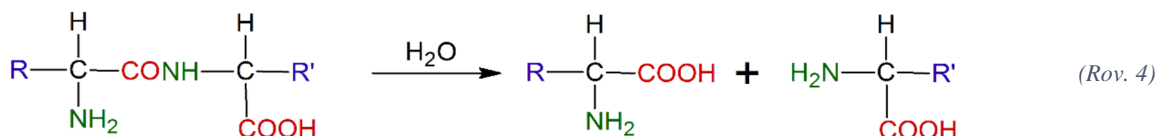
Kondenzace probíhá spojením $-\text{COOH}$ skupiny jedné AMK s $-\text{NH}_2$ skupinou jiné za současného odštěpení molekuly vody jako vedlejšího produktu (Rov. 3).



Vazba mezi skupinou $-\text{NH}_2$ a $-\text{COOH}$ se nazývá **vazba peptidická $-\text{CO}-\text{NH}$** , je kovalentní a rigidní. Příkladem organické kyseliny je kyselina octová CH_3COOH a příkladem od ní odvozené AMK je kyselina aminorctová $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ = glycin.

Z uvedených rovnic je zřejmé, že kondenzací dvou odlišných AMK mohou vzniknout dva různé dipeptidy. Kombinací 21 proteinogenních AMK může vzniknout nepřeborné množství bílkovin², které se vyznačují svými jedinečnými vlastnostmi.

Působením roztoků kyselin, zásad či enzymů je možné peptidy hydrolyzovat za vzniku kratších peptidů nebo jednotlivých AMK (Rov. 4).



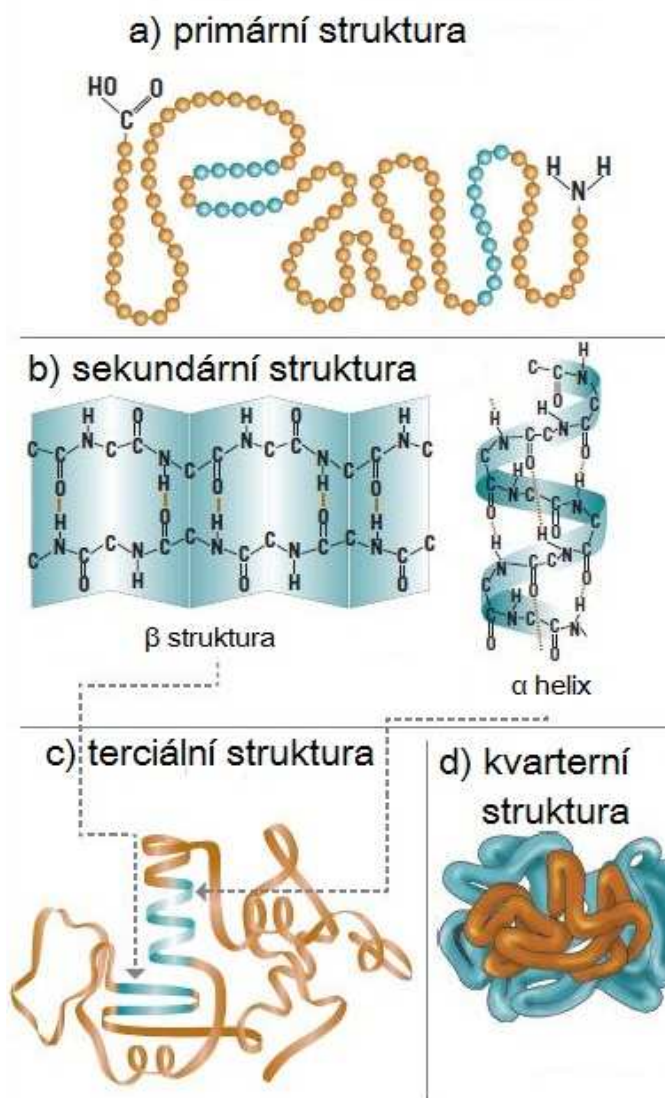
²Z 21 kódovaných AMK může vzniknout 441 různých dipeptidů, 9 261 tripeptidů či 194 481 tetrapeptidů. U proteinů obsahujících 75 AMK může vzniknout přibližně $1,47 \cdot 10^{99}$ různých bílkovin.

Každý protein má polypeptidovou kostru, na kterou jsou navázané postranní řetězce (R-) jednotlivých AMK. Ty určují jedinečné vlastnosti každé bílkoviny.

Struktura vláknitých bílkovin [5, 10-12]

Bílkoviny jsou složené přibližně z 50 % uhlíku, 24 % kyslíku, 18 % dusíku, 6 % vodíku a 2 % jiných prvků (např. síry). Tyto sloučeniny jsou makromolekulami tvořenými několika sty kondenzovaných AMK jednotek. Struktura vláknitých bílkovin je velmi složitá a těžko interpretovatelná. Proto bylo zavedeno několik specifických strukturních kategorií.

Primární struktura bílkovin je dána pořadím jednotlivých AMK v řetězci bílkoviny (Obr. 1-3a). AMK jsou v řetězci uspořádány různým způsobem. Některé AMK se mohou několikrát po sobě opakovat, jiné mohou být zastoupeny vícekrát než ostatní a další nemusí být zastoupeny vůbec. Pořadí AMK v bílkovinném řetězci označovaném jako primární struktura je pro každou bílkovinu charakteristické a je geneticky zakódováno v buněčném jádře. Vřazení nevhodné AMK do polypeptidického řetězce se může projevit pro daný organismus chorobně, neboť primární struktura je přímým odrazem genetického kódu každého jedince. Primární struktura tedy podmiňuje vlastnosti bílkovin i jejich biologickou funkci.



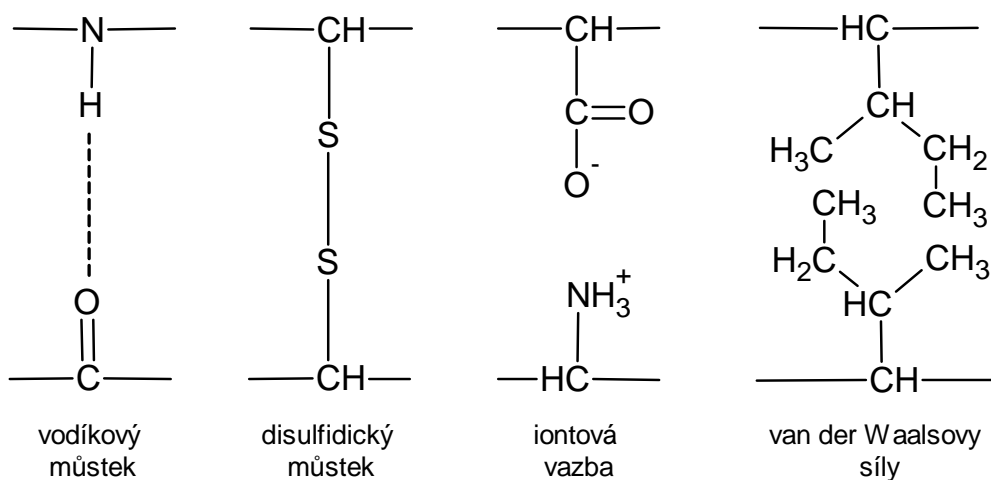
Obr. 1-3: Struktura vláknitých bílkovin [4]

Rovněž předurčuje vyšší stupeň organizace prostorového uspořádání molekuly. Vazba AMK je zprostředkována vazbou –CO–NH.

Sekundární struktura (Obr. 1-3b) je dána strukturou peptidové vazby a vzájemnou prostorovou orientací dvou sousedních AMK zbytků. Makromolekuly bílkovin mají tendenci stabilizovat se vytvářením takových prostorových uspořádání, v nichž si AMK zbytky vzájemně nepřekáží a v nichž se vytvoří co nejvíce vodíkových můstků. Každá peptidová jednotka má možnost otáčet se okolo vazeb vycházejících z C_{α} . Polypeptidový řetězec zaujímá prostorově neuspořádanou strukturu (primární), z níž nejčastěji interakcemi vodíkovými můstky mezi skupinami –NH a =CO vzniká:

- **β -struktura** (skládaný list) – plocha přeložená dvěma paralelně procházejícími řetězci tvoří tvar skládaného listu
- **α -helix** (šroubovice)– tvoří polypeptidický řetězec stočený do závitnice, v níž na jeden závit připadá určitý počet AMK (např. 3,3 AMK zbytků v případě kolagenu). Pootočením vazby vycházející z C_{α} vzniká závitnicovitá spirála – helix.

Terciární struktura (Obr. 1-3c) kolagenu se skládá ze tří polypeptidických řetězců, kdy se každý stáčí podle osy vícenásobné spirály a vzniká pevná vazba. Tento tvar označujeme jako **triple-helix**. Má tyčinkovitý tvar a je základem tropokolagenu. Obecně α -šroubovice i β -skládaný list mohou být v prostoru uspořádány různým způsobem. Molekula bílkoviny tak získává charakteristický globulární nebo vláknitý tvar. Na tvorbě terciální struktury se kromě vodíkových můstků podílejí iontové vazby, disulfidické můstky a Van der Waalsovy síly (Obr. 1-4).

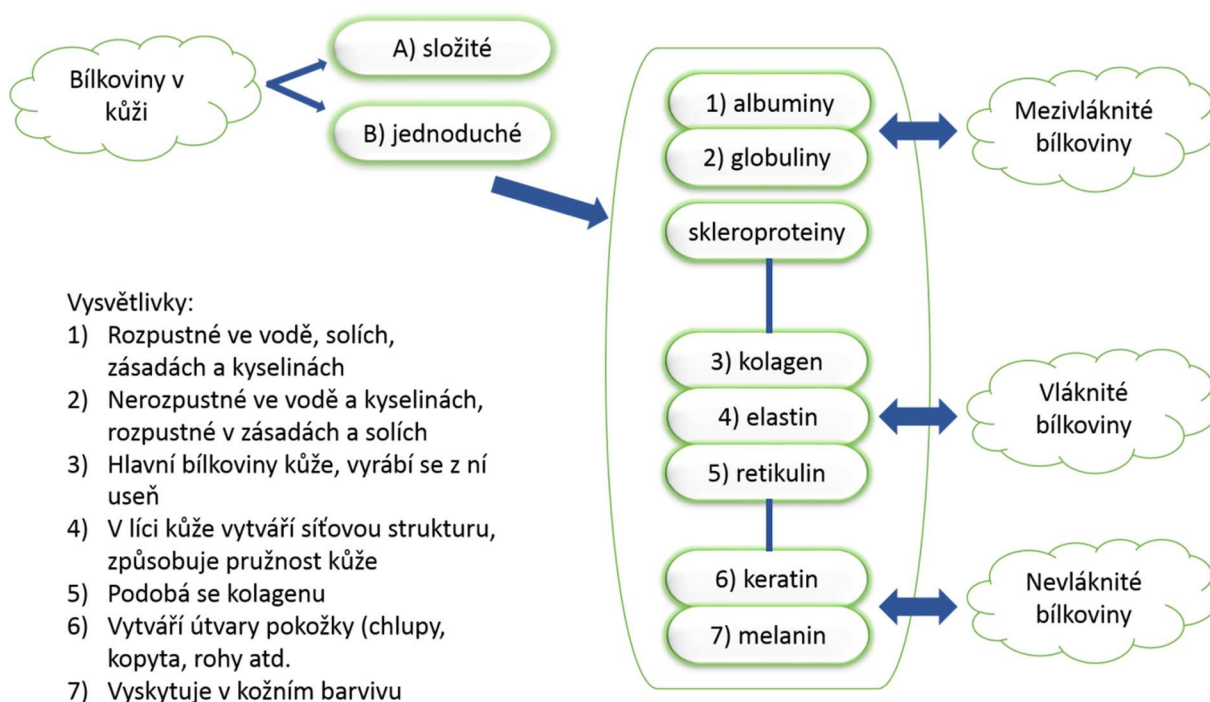


Obr. 1-4: Uspořádání vazeb terciální struktury

Šroubovici si tedy nemůžeme představovat jako závit, kterým lze proložit osu souměrnosti, nýbrž jako útvar nepravidelně zkroucený a zprohýbaný, což je dáno přitahováním vzdálených částí α -šroubovice vodíkovými můstky, elektrickými náboji mezi skupinami $-\text{NH}_3^+$ a $-\text{COO}^-$, vytvářením disulfidických můstků mezi molekulami Cys v protilehlých částech řetězce a rovněž interakcemi mezi nepolárními zbytky AMK.

Uspořádáním makromolekulárních jednotek do vyšších prostorových útvarů vzniká **kvarterní struktura** (Obr. 1-3d), v případě kolagenu vzniká tzv. tropokolagen. Důležitou vlastností tropokolagenových molekul je schopnost vytvářet v extracelulárním prostoru vysoce uspořádané vláknité struktury – tvoří se mikrofibrily a následně fibrily z tropokolagenových vláken. [5, 9] Tato schopnost je dána primární strukturou kolagenu. Uplatňuje se přitom jak polární, tak hydrofobní interakce mezi molekulami. Vznik kvarterní struktury se přirovnává ke krystalizaci.

Bílkoviny kůže



★ **Kolagen [5, 8, 9]**

Kolagen představuje nejrozšířenější živočišnou bílkovinu. Konverzí kolagenu vzniká želatina, respektive klíh.

AMK složení kolagenu je pro jednotlivé živočišné druhy podstatně odlišné. V rozmezí druhů je jeho složení většinou stabilní jen s nepatrnými rozdíly.

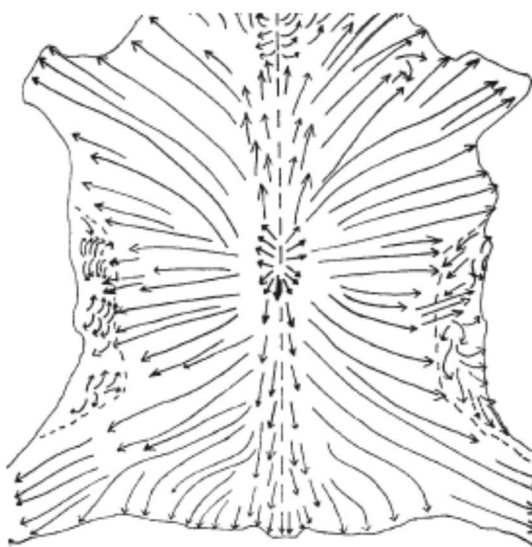
Kolagen tvoří bílé neprůhledné útvary obalené různým množstvím dalších bílkovin. Vlákna jsou dobře identifikovatelná podle příčného pruhování, histologické barvitelnosti, schopnosti botnání a náhlé kontrakce, jíž podléhá přibližně při 60 °C, kdy se část kolagenu rozpouští ve vodě na želatinu nebo klůh.

Hlavními AMK kolagenu jsou glycin, prolin a hydroxyprolin. Zvláštní postavení v molekule kolagenu zaujímá kyselina asparagová a glutamová a AMK lysin a arginin. Tyto sloučeniny mají v polypeptidickém řetězci ještě volné skupiny NH₂ a COOH. Tyto skupiny jsou polární. Mají schopnost obklopotvat se molekulami H₂O. Mimoto reagují se zásadami a kyselinami za vzniku silně ionizovatelných solí a představují do jisté míry reaktivnost kolagenu.

Molekuly AMK jsou spojeny primárně peptidickou vazbou. Kromě toho jsou ale v molekule bílkoviny ještě další vazby:

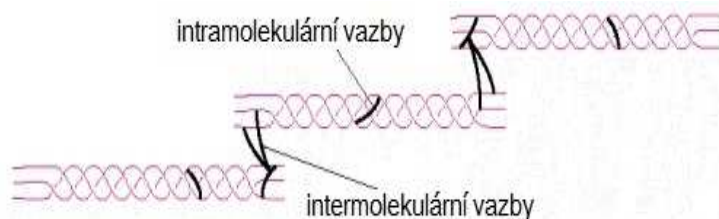
- **Vodíkové můstky** mezi peptidovými skupinami (vazba vedlejších valencí) – koordinační vazba
- **Kovalentní vazba**, např. cystinová, charakterizovaná uskupením –S–S–. Je to nejpevnější příčná vazba v bílkovinách a vyskytuje se hlavně ve starších keratinech.

Kolagen se skládá z asi 20 různých AMK, které mohou být uspořádány do řetězce až o 1000 AMK, délce až 300 nm a Mr 300 000. Struktura kolagenu není homogenní. Nejdelší svazky vláken jsou v centrální oblasti kůže. Propletení vláken není nahodilé. Vlákna jsou paralelní s povrchem kůže a převládá směr, ve kterém rostou. Fyzikální vlastnosti kůže (a následně i usně) ovlivňuje především převládající orientace kolagenových vláken (Obr. 1-5). Ta závisí na části těla, odkud kůže pochází.



Obr. 1-5: Orientace kolagenních vláken v kůži [5]

Specifická struktura kolagenu závisí na primární struktuře polypeptidického řetězce. Tropokolagen je schopen se agregovat na fibrily. Vnitřní stabilita terciární a kvartérní struktury kolagenu je zajištěna intra- a intermolekulárními příčnými vazbami mezi sousedními polypeptidickými řetězci (Obr. 1-6). Mechanická pevnost fibril se stárnutím zvyšuje tvorbou těchto kovalentních příčných vazeb. Kolagen přítomný v kůži a šlachách tvoří silné fibrily, které se spojují do objemných vláknitých svazků.

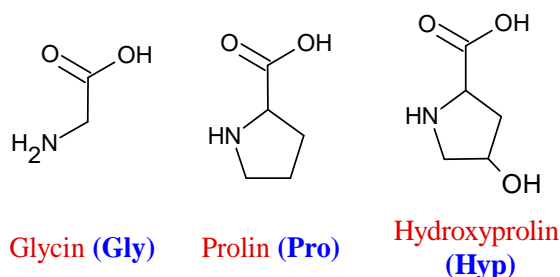


Obr. 1-6: Intra- a inter- molekulární vazby

Existuje celá řada kolagenů, které se liší hlavně AMK složením. Dnes jich známe kolem 30 druhů, ale ne všechny jsou dostatečně prozkoumány. Nejrozšířenějším druhem kolagenu je typ I.

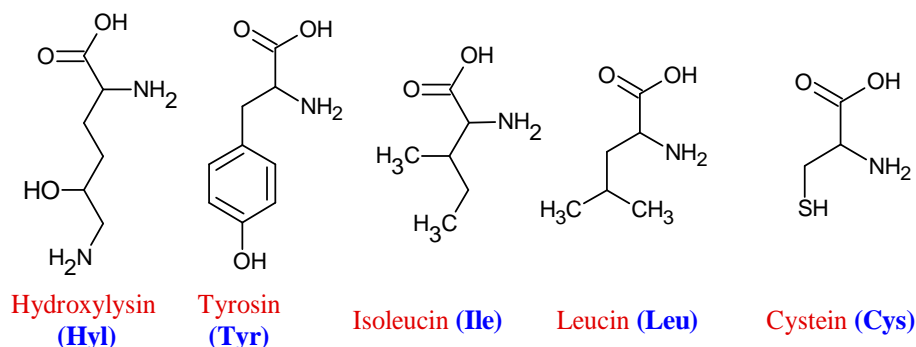
★ Vznik kolagenního vlákna

V primární struktuře je kolagen z největší části tvořen glycinem Gly (30 %) (Obr. 1-7), který je v molekule rozložen zcela pravidelně a zaujímá tak každou třetí AMK v řetězci (Obr. 1-10a, b). Sekvence AMK v kolagenu bývá uspořádána do obecného řetězce $-(\text{Gly-X-Y})_n-$, kde X a Y jsou libovolné AMK. Toto rozložení umožňuje těsné spojení polypeptidických řetězců do trojnásobné šroubovice. Dále je typický prolin Pro (10 %) obvykle v pozici X a hydroxyprolin Hyp (Obr. 1-7) na pozici Y, které podmiňují sterickou rigiditu kolagenu (není možné volné otáčení kolem vazby $\text{C}_\alpha-\text{N}$ a je ztíženo otáčení kolem vazby $\text{C}_\alpha-\text{CO}$). Toto uspořádání nutí řetězce kolagenu vytvářet šroubovice (α -helix), které se zpevňují uspořádáním do trojnásobné šroubovice (tropokolagen). Zralý kolagen obsahuje konstantní množství (13,3 – 13,4 %) těchto AMK. Hydroxyprolin vzniká pouze při syntéze kolagenu a je charakteristickou AMK využívanou k identifikaci kolagenu.



Obr. 1-7: Základní AMK kolagenu

Kolagen obsahuje také tyrosin Tyr, hydroxylysin Hyl (vyskytuje se i v jiných bílkovinách), na které se vážou sacharidové složky, malé množství leucinu Leu, isoleucinu Ile a cysteinu Cys (Obr. 1-8).

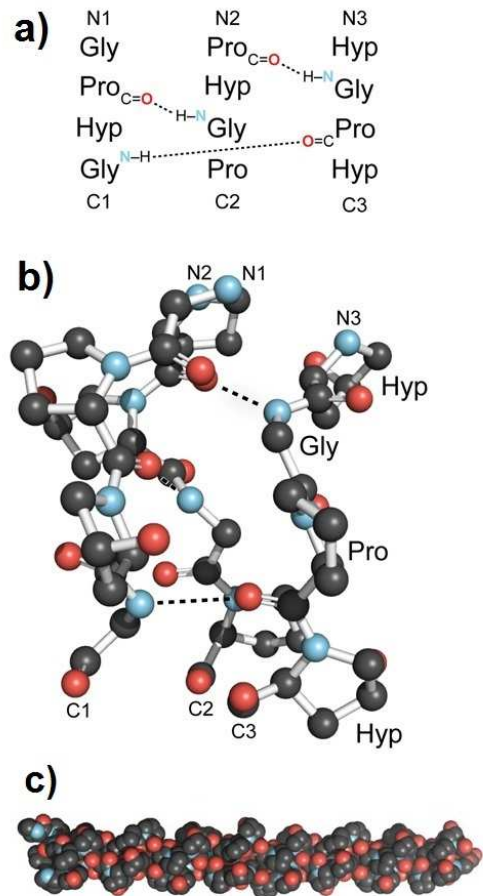


Obr. 1-8: Další AMK vyskytující se v kolagenu

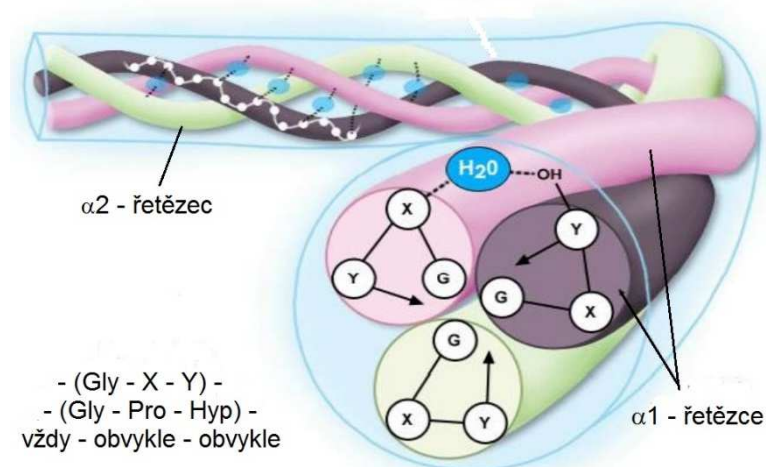
Na úrovni **sekundární struktury** je důležité, jakou konformaci zaujímá hlavní polypeptidický řetězec kolagenu v prostoru. Stabilizace musí být inter-řetězcová (Obr. 1-6). Izolovaný řetězec v této konformaci nemůže existovat bez interakce s dalšími těsně sousedícími řetězci podobných vlastností. Řetězec α je stočen do pravidelné levotočivé šroubovice, na jejímž konci se nachází jak volná aminová skupina (N-koncové skupiny), tak volná karboxylová skupina (C-koncová skupina), které jsou k dispozici pro další vazby. Toto uspořádání je možné právě díky vysokému obsahu Gly, jehož malá molekula je vždy situovaná do středu trojšroubovice, viz Obr. 1-10. RTG spektra kolagenu prokázala, že závit šroubovice mají stoupání 0,95 nm a jednotlivé peptidické jednotky jsou vzdáleny 0,286 μm . Kolagenová šroubovice (ve skutečnosti prostorová křivka spojující atomy C_{α}) není symetrická kolem přímkové osy, ale kolem jiné šroubovice, která je naopak pravotočivá a má stoupání 8,58 nm na závit tvořený 30 AMK. Každý z těchto α -řetězců měří přibližně 290 nm. Prostorové stabilizace se dosáhne inter-

molekulárními interakcemi na **terciální úrovni**, kdy se tři tyto α -řetězce společně stáčíjí do pravidelné pravotočivé šroubovice (terciální struktura).

Terciální strukturu kolagenu tvoří tři řetězce, které jsou navzájem okolo sebe ovinuté a mají společnou osu. Vzniklý tyčinkovitý útvar je dlouhý přibližně 290 nm, má v průměru 1,4 nm, nazývá se **tropokolagen** a je základní stavební jednotkou schopnou agregace na fibrilární útvary kolagenu (Obr. 1-9c). V tropokolagenové molekule jsou všechny tři řetězce stabilizovány intermolekulárními vodíkovými vazbami mezi sousedními řetězci. Tyto vazby mohou vznikat jen tehdy, přiblíží-li se všechny tři řetězce k sobě. U kolagenu je to umožněné tím, že v každé třetí poloze se vyskytuje Gly, tj. AMK bez vedlejšího řetězce. U kolagenu typu I jsou v tropokolagenu dva α -řetězce shodné ($\alpha 1/I$) a třetí se svým aminokyselinným složením liší ($\alpha 2/I$) (Obr. 1-10).[11]

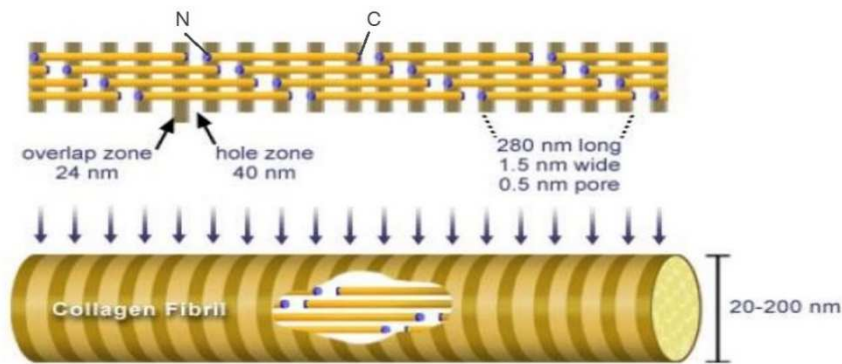


Obr. 1-9: Tropokolagení vlákno [2] – a) AMK řetězec; b) kuličkový model AMK řetězce; c) tropokolagení vlákno



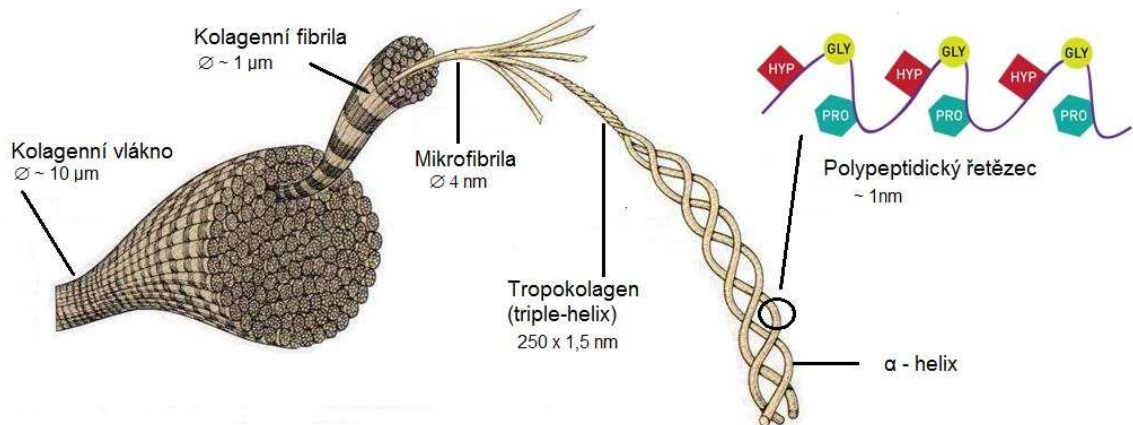
Obr. 1-10: Uspořádání sekundární a terciální struktury

Na úrovni **kvarterní struktury** tvoří pět tropokolagenových molekul mikrofibrilu, která agreguje na fibrily, vykazující příčné pruhování (Obr. 1-11) a spirálovité uspořádání. Interakcí pravidelně uspořádaných polárních a hydrofobních vedlejších řetězců AMK se pět tropokolagenových molekul uspořádá tak, že k sobě přiléhají části s opačně nabitými substituenty v intervalu 67 nm. Tímto způsobem je tvořena mikrofibrila o průměru 4 nm (Obr. 1-12). V mikrofibrile jsou tropokolagenové útvary koaxiálně uspořádány od N-konce k C-konci s mezerami přibližně 35 nm (Obr. 1-11). Stupňovitost ve vzájemném uspořádání tropokolagenových jednotek, které jsou vůči sobě posunuty o vzdálenost 67 nm, je příčinou příčného pásování mikrofibril pozorovatelného pod elektronovým mikroskopem.



Obr. 1-11: Stavba fibrily a její příčné pruhování

Fibrily (200 – 1000) stočené do spirály o vysokém stupni stoupání dále tvoří elementární kolagenové vlákno o průměru asi 5 μm . Z 10 – 300 spirálovitě uspořádaných elementárních vláken vzniká tzv. svazek elementárních vláken, neboli kolagenní vlákno o průměru od několika μm do několika set μm . [11]



Obr. 1-12: Prostorové uspořádání polypeptidického řetězce kolagenu do kolagenového vlákna

Stárnutím kolagenu roste jeho nerozpustnost. V konečné fázi může být rozpustný jen v silně hydrolytickém prostředí. Příčinou je postupný vznik intra- a intermolekulárních příčných vazeb, jež spojují tropokolagenové molekuly do kontinuální polymerní sítě. Nejdůležitější reaktivní skupinou jsou zbytky lysinu a hydroxylysínu.

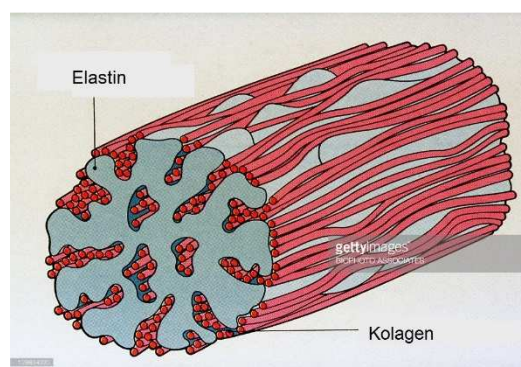
Nepolární řetězce kolagenu obsahují pouze uhlík a vodík, polární obsahují v koncové skupině i kyslík ve formě OH či CO. Obsahuje-li řetězec dusík, pak je zásaditý.

★ Elastin [9]

Elastin se vyskytuje u všech biologicky vyšších i nižších živočišných organismů, kde vyplňuje prostor mezi kolagenními vlákny (Obr. 1-13; Obr. 1-14).

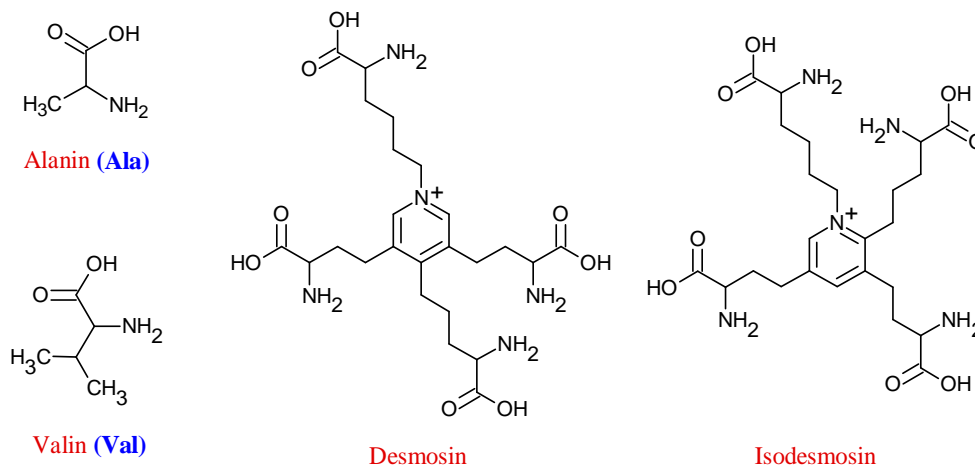


Obr. 1-13: Rozložení elastinu a kolagenu [13]



Obr. 1-14: Rozložení elastinu a kolagenu [14]

AMK složení elastinu je u všech druhů podobné a lze ho považovat za chemicky homogenní bílkovinu. V porovnání s jinými bílkovinami má vysoký obsah valinu Val, alaninu Ala (Obr. 1-15), glycinu Gly a prolinu Pro. Přítomné AMK jsou většinou nepolární a zpravidla obsahují vedlejší hydrofobní řetězec.



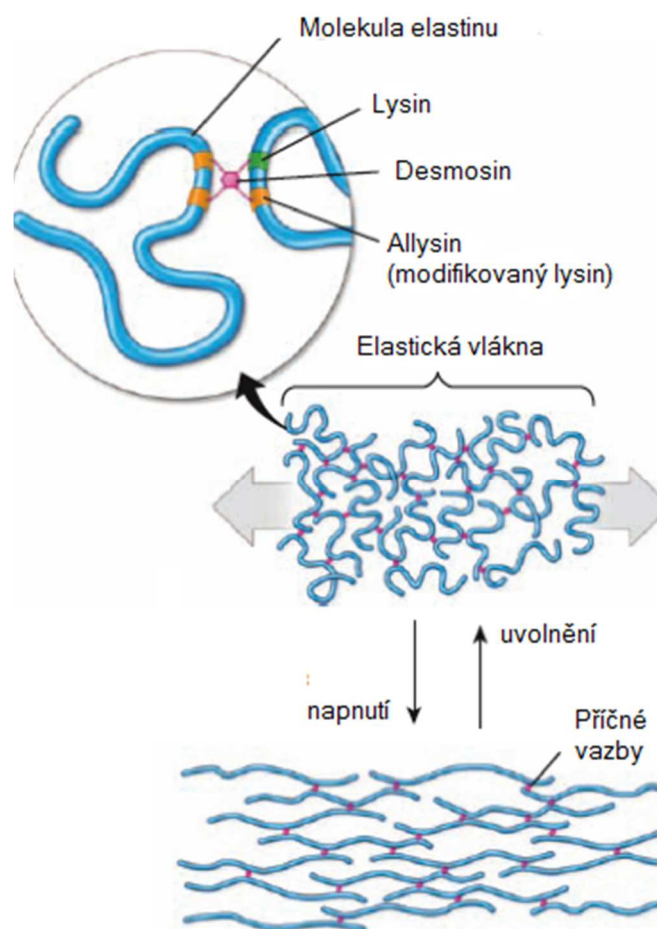
Obr. 1-15: AMK charakteristické pro elastin

Kůže v sušině obsahuje 2 – 5% elastinu.

Protahuje se vratně v širokých mezích (Obr. 1-16) bez větší ztráty tepelné energie. Protážení je vratné až po 300 % původní hodnoty. Elastin se chová jako typický **elastomer** bez pozorovatelné krystalizace při protažení. Vyžaduje přítomnost vody, která plní funkci lubrikantu a snižuje tření při pohybu molekul. Dehydratací dochází ke ztrátě elasticity. Elastické vlastnosti jsou podmíněny AMK složením s charakteristickým obsahem glycinu a nepolárních AMK.

Charakteristické AMK elastinu jsou desmosin a isodesmosin viz Obr. 1-15 (příčně síťující AMK), které nebyly zjištěny v žádné jiné bílkovině. Desmosiny mohou tvořit peptidickou vazbu se čtyřmi peptidovými řetězci. V elastinu dospělých jedinců se vyskytuje jeden až čtyři desmosinové zbytky na každých tisíc AMK zbytků. Vznikají ze čtyř jednotek lysinu a tvoří příčné vazby. Jsou zodpovědné za zesíťovanou strukturu a kaučukovitou elasticitu. Zesíťovanou strukturu potvrzují i mechanické vlastnosti, jeho nerozpustnost a chemická odolnost. Obsah desmosinu v elastinu není konstantní.

Předstupněm elastinu je globulární bílkovina tropoelastin. Má AMK složení velmi podobné elastinu až na dvě výjimky – neobsahuje desmosin a má mnohem víc lysinu. Polypeptidický skelet tropoelastinu tvoří dva řetězce o 400 AMK zbytcích, které mají podobné složení a jsou spojeny kovalentní vazbou. Dimerizace molekul může nastat již při syntéze v buňce. Tropoelastinové molekuly jsou agregovány do vláknitých útvarů a příčně prostorově zesíťovány desmosiny a isodesmosiny při zachování globulárního charakteru.

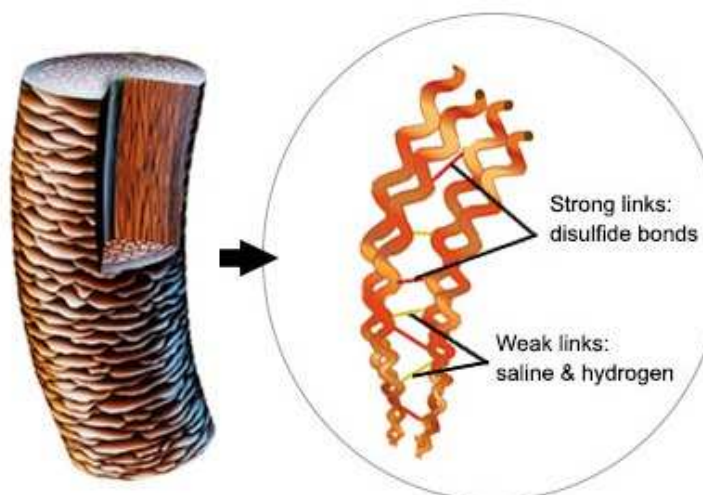


Obr. 1-16: Protážitelnost elastinu [3]

★ Keratin [9]

Keratin je biologický útvar složený ze vzájemně se lišících bílkovin. Společným znakem bílkovin je jejich nerozpustnost ve vodě, odolnost vůči působení proteolytických enzymů i slabých kyselin a zásad a přítomnost příčných vazeb disulfidického typu (Obr. 1-4). Mladý keratin podléhá působení enzymů a alkálií víc než keratin buněk starých zvířat. Po zesíťování jsou jednotlivé bílkoviny spojeny do prostorové sítě, kde ztrácejí svou identitu a jsou součástí makromolekuly s velmi vysokou molekulovou hmotností. Každá charakteristika chemického složení vychází z produktu, u kterého bylo prostorové zesíťování odstraněno. Značná část keratinu tvoří prostorovou α -šroubovici. Je obsažen v chlupcích, kopytech a rozích.

★ Melanin [9]



Obr. 1-17: Keratin [1]

Mezi bílkoviny patří i melanin, který obsahuje síru a železo a je hlavní součástí kožního barviva – pigmentu. Je odolný proti působení chemikálií, pouze silné alkálie a některé enzymy jej ztekucují. Proto se obvykle dá z kůže odstranit teprve po moření. Na kůžích ještěrek nebo hadů vytváří pestré obrazce, které nepodléhají účinkům enzymů v procesu moření.

1.2 Chemické složení kůže [15]

Kůže živočichů se v podstatě skládá z vody, lipidů, minerálních látek (popelovin) a bílkovin. Příklad poměru těchto jednotlivých složek uvádí Tab. 1-1, uvedené hodnoty odpovídají surové kůži po stažení ze zvířete. Podle druhu kůží jsou tyto hodnoty rozdílné.

Tab. 1-1: Složení kůže

SLOŽKA	PROCENTUÁLNÍ ZASTOUPENÍ
H ₂ O	50 – 70 %
Minerální látky (popeloviny)	0,25 – 0,65 %
Bílkoviny	33 – 35 %
Lipidy	0,5 – 30 %

Z hlediska koželužského zpracování kůží na usně jsou nejdůležitější součástí kůže bílkoviny, kterých sušina v holině obsahuje asi 95 %. Vytvářejí vlastní kožní hmotu, která se zpracovává na useň.

V koželužské chemii, která je velmi složitá, se označují vláknité (fibrilární) bílkoviny tvořící základní strukturu usní názvy kolagen, retikulín a elastin.

Nejdůležitější částí vláknité bílkoviny kůže je **kolagen**.

Název pochází z řeckého „*colagené*“ = klišotvorné. Surová kůže obsahuje v sušině 30 – 32 % kolagenových vláken. Kolagenová vlákna tvoří asi 90 % vláknité hmoty. Kolagenová vláknitá spleť je ve studené vodě nerozpustná. Při teplotě nad 58 °C až 68 °C se vlákna smršťují, působením teplejší vody, nad 70 °C, přecházejí v klišové roztoky (kliš, želatina). Ve zředěných alkáliích a kyselinách botnají.

Kolagen představuje nejrozšířenější živočišnou bílkovinu. Tato strukturální bílkovina je hlavní organickou složkou vnitřního podpůrného systému živočišného organismu, kostí, chrupavek, šlach, vaziva a kůže. Kromě toho je významnou složkou cévních stěn, bazálních membrán, rohovek a některých orgánů těla. Kolagenní vlákna často tvoří svazky, které měří v průměru od 0,5 do 15 μm. Nejdůležitější mechanickou vlastností je pevnost v tahu, která při shodné hmotnosti je větší než pevnost ocele.

Jako všechny ostatní bílkoviny je i kolagen tvořený asi z 20 druhů základních AMK (viz Příloha 1). Jeho specifická struktura proto závisí v první řadě na sekvenci AMK zbytků, tj. primární struktuře polypeptidických řetězců. Z ní se odvozují strukturální vlastnosti vyšších řádů a biologické i fyzikální vlastnosti této bílkoviny. Kolagenové

molekuly jsou syntetizovány buněčnými útvary jako jednoduché polypeptidické řetězce, ale svou funkci plní jako součást složité polymolekulární struktury – kolagenové fibrily. Jednotlivé molekuly se přeměňují na složité fibrily mnohostupňovým procesem, na jehož začátku je prekurzor základního řetězce, který má v N-koncové oblasti zvláštní peptidický výhonek, tzv. prokolagenový peptid. Tento peptid, jenž je ještě na buněčné úrovni, je vystaven řadě postupných modifikací, jako je hydroxylace některých Pro a Lys zbytků specifickými enzymy a navázání uhlohydrátových molekul na některé Hyl zbytky. Předpokládá se, že úlohou prokolagenového peptidu je orientace a prostorové uspořádání tří polypeptidických řetězců do kompletní trojné protokolagenové molekuly. Tato molekula je vylučována do mimobuněčného prostoru, kde je prokolagenový peptid enzymaticky odštěpen a molekula získává schopnost agregovat na fibrily. V průběhu stárnutí se mechanická pevnost fibril zvětšuje vytvářením kovalentních příčných vazeb intramolekulárního a intermolekulárního typu.

Existuje více typů kolagenů, které se liší hlavně svým AMK složením. Z přibližně 30 známých typů kolagenů je zvláště důležitých sedm, viz Tab. 1-2. Struktura kolagenů se liší sekvencemi AMK v α -řetězcích.

Tab. 1-2: Nejvýznamnější druhy kolagenů

TYP KOLAGENU	POPIS
Typ I	nejhojnější, tvoří silná vlákna a svazky vláken. Vyskytuje se ve šlachách, vazech, škáře, pouzdrech orgánů a v řídkém vazivu
Typ II	u dospělých se vyskytuje pouze v buněčné hmotě chrupavky a tvoří jen tenké fibrily.
Typ III	podobný typu I, je ale více glykosylován. Vyskytuje se současně s typem I. Tvoří síť tenkých fibril (retikulárních), které obklopují měkké, poddajné tkáně a poskytují jim oporu. Tento typ je také uváděn jako retikulín. Jeho vlákna jsou ale tenčí (0,1 – 1,5 μm) než u kolagenu.
Typ IV	hlavní typ kolagenu v bazálních membránách, netvoří vlákna ani fibrily.
Typ V	vyskytuje se v bazálních membránách placenty a cév
Typ X	nachází se v matrix, která obklopuje hypertrofické chondrocyty v chrupavkách
Typ IX a XI	nacházejí se v chrupavce současně s typem II

Elastin je také důležitá složka kožní hmoty. Vytváří jemnou síťovou strukturu zejména v papilární (lícové) vrstvě kůže. Kůže obsahuje 2 – 5 % elastinu v sušině. Jeho pružnost je tak výrazná, že ho lze pokládat za typický elastomer. Elastická vlákna měří 0,1 – 10 μm a mohou se bez přetržení natáhnout až na 300 % své délky a pak se vrátit

do původní velikosti. Elastická vlákna vznikají z protoelastinu a mikrofibrilárních proteinů. Protoelastin obsahuje velké množství tří hydrofobních AMK – Gly, Pro, Val – které způsobují, že elastin je nerozpustný. Molekuly elastinu jsou příčně vázány speciálními AMK – desmosinem a isodesmosinem – které vznikají interakcí ze čtyř jednotek AMK Lys.

Kromě popsaných vláknitých bílkovin jsou v kůži také nevláknité (globulární) bílkoviny, z nichž za nejdůležitější považujeme **keratin**. Je to dvojlomný skleroprotein složený nejméně ze šesti polypeptidů. Tvoří podstatnou část buněk pokožky a všech jejich útvarů, hlavně rohoviny a chlupů. Je to bílkovina nerozpustná ve vodě, ale vlivem koncentrovaných kyselin a zásad, hlavně za tepla, se rozpouští. Této vlastnosti se v praxi využívá k uvolňování chlupů.

Pro úplnost je zapotřebí zmínit se o **melaninu** (kožním pigmentu), vyskytujícím se těsně pod lícem, v chlupech i ve škáře. Vytváří nepravidelně ohraničené zbarvené plochy viditelné po odstranění chlupů. Melanin je tvořen eumelaninem (v pokožce, v hnědé a černé srsti) a feomelaninem, který je bohatý na Cys a nachází se v ryšavých a hnědých odstínech pigmentů. Melanin je syntetizován přeměnou Tyr v dopachinon, který se mění v melanin. Během koželužského zpracování se kožní pigmenty uvolňují s odstraňují. Stejně tak se postupně odstraňují albuminy a globuliny jako hlavní součásti rosolovité hmoty, která vyplňuje prostory mezi pletivem škáry (mezivláknité bílkoviny)

Další složky kůže [9]

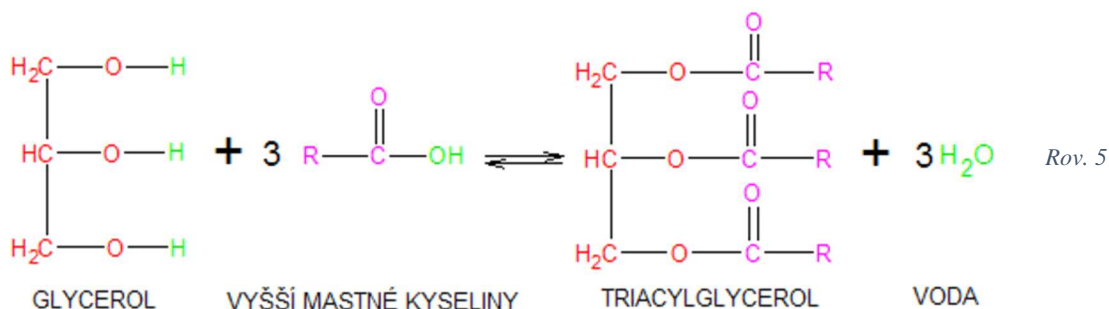
Kůže kromě zmíněných částí obsahuje ještě mnoho dalších složek.

Nevláknité bílkoviny lze izolovat vodou, roztoky solí, slabých kyselin a zásad, ale jen v případě, že nenastává hydrolýza nerozpustných vláknitých bílkovin. Při výrobě usně se tyto z kůže odstraňují.

Voda umožňuje průběh požadovaných biologických pochodů v živém organismu. Ovlivňuje strukturní stabilitu a fyzikálně mechanické vlastnosti bílkovin. Myosin a kolagen udržují vysoký obsah vody v živém organismu. Keratin a elastin mají relativně nízkou afinitu k vodě. Voda v nativní struktuře kolagenu má velký význam z hlediska svého podílu na stabilizaci konformace kolagenové molekuly. Vyskytuje se ve formě vázané, asociované a volné. Vázaná voda je nepostradatelná, asociovaná a volná voda představují rezervní zdroj. Může být vázána intramolekulárně uvnitř triple-helixu a intermolekulárně mezi peptidickými řetězci rozdílných molekul. V prostorech mezi fibri-

lami a v mezivláknitém prostoru je obsažena stále. Voda v kolagenu není vázána stejně pevně.

Přírodní tuky jsou obsaženy hlavně v tukových buňkách, převážně podkožního vaziva. Jedná se o triglyceridy mastných kyselin, kde je glycerol esterifikován vyššími mastnými kyselinami (VMK) viz Rov. 5Rov. 5.



Běžným alkalickým zpracováním se odstraní asi 10 % přírodních tuků (podléhají hydrolýze). Obsah volných mastných kyselin je v kůži nízký, ale působením plísní za nepříznivých podmínek skladování může stoupat.

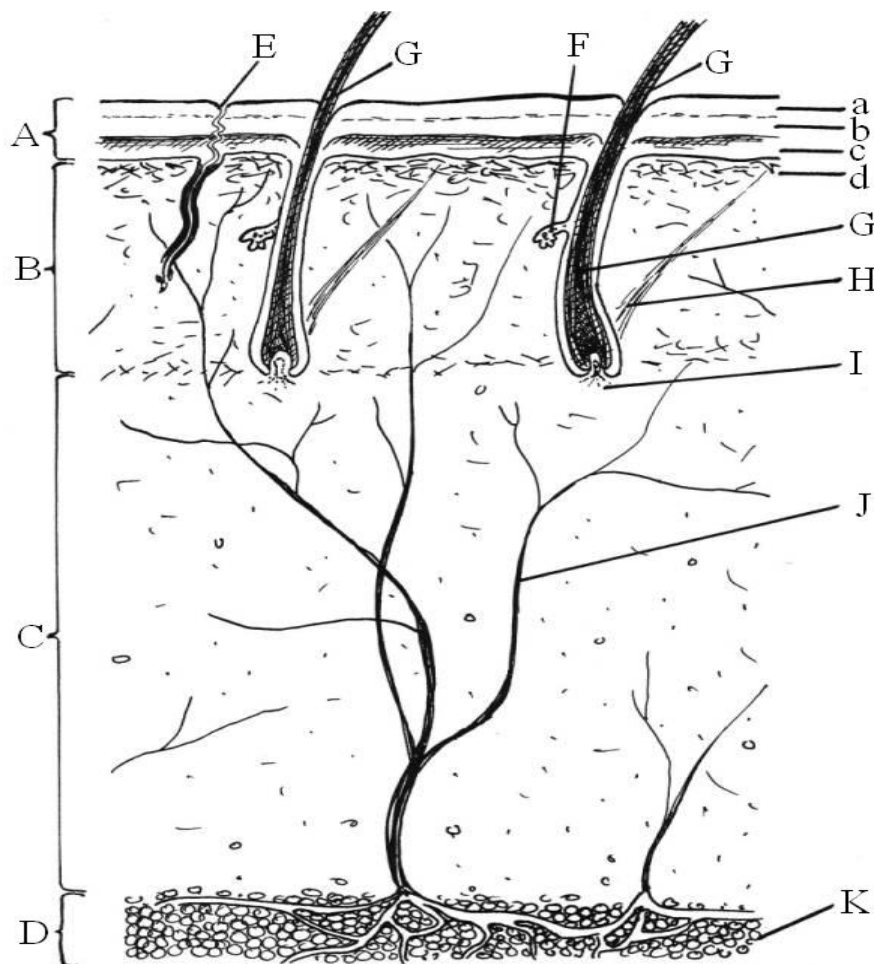
Vosky se nacházejí především v ovčínách ve formě lanolinu. Jedná se o estery vyšších alkoholů, VMK a sterolů.

Papilární vrstva obsahuje **fosfolipidy**, sloučeniny glycerolu, mastných kyselin, kyseliny fosforečné a organických zásad s obsahem dusíku.

Anorganické látky v sušině zabírají kolem 1 %. Jsou to především soli alkalických kovů (Na, K), kovů alkalických zemin (Ca, Mg), kovy (Al, Fe, Cu, Ni, Si), síra ve formě SO_4^{2-} a fosfor ve formě PO_4^{3-} . Některé kovy mají význam jako stopové prvky pro metabolické procesy, jiné jsou složkami vitamínů a hormonů a také se podílí na strukturní stabilitě kolagenu a plní funkci činící látky *in vivo*. Odstranění kovů mění fyzikální vlastnosti bílkovin kožního vaziva.

1.3 Histologická stavba kůže [8, 9, 16]

Jak bylo uvedeno, kůže živočichů (obratlovců) se skládá ze tří vrstev (Obr. 1-18): z **pokožky**– A – (epidermis), **škáry**– B+C – (dermis, cutis) a **podkožního vaziva**– D – (hypodermis).



Obr. 1-18: Řez kůží. A – Pokožka, a) stratumcorneum, b) stratumgranulosum, c) stratumspinosum, d) stratumbasale. B – Papilární vrstva škáry. C – Retikulární vrstva škáry. D – Vazivo podkožní. E – Žláza potní. F – Žláza mazová. G – Chlup. H – Erector pili (zvedáč)

★ Pokožka – Epidermis [8, 9]

Pokožka – A – je vnější a nejtenčí část kůže. Skládá se z buněk, které se stále množí a směrem k povrchu se zplošťují, při tom stárnou, vysychají a keratinizují. Buňky pokožky se nevyvíjejí stejnou rychlostí, nýbrž každá buňka žije a stárne jinak, takže v pokožce jsou vedle sebe buňky v různém stupni vývoje. Přesto, že pokožka (epidermis) je

nejtenčí vrstva kůže (tvoří cca 1 % tloušťky kůže, u vepřovic až 20 %), tvoří ji pět vrstev – od živé tkáně až po odumřelý keratin (Obr. 1-18 a–d):

- Stratumcorneum – odlupující se vrstva odumřelého keratinu
- Stratumlucidum – tenka vrstva plochých stárnoucích keratinocytů
- Stratumgranulosum – vrstva plochých buněk obsahujících keretohyalinové granule, tvoří ochranu před dehydratací
- Stratumspinosum – vrstvy velkých keratinocytů dávající jim ostnitý vzhled
- Stratumbasale (germinativum) – vrstva cylindrických buněk (keratinocytů) tvořící přechod mezi epidermis a dermis.

Při koželužském zpracování se pokožka spolu s chlupy, štětinami a ostatními vedlejšími útvary pokožky odstraňuje. Chlupy (Obr. 1-18 G) jsou svými kořínky (vlasové cibulky) zasazeny poměrně hluboko ve škáře a po jejich odstranění zůstávají na lici kůže prohlubeniny (póry po chlupcích), které jsou součástí lícové kresby. Kresba je tím výraznější, čím jsou chlupy tlustší a hlouběji zasazeny ve škáře. Lícová kresba je jedním z charakteristických znaků, podle nichž se určují druhy usní (Obr. 5-1 - Obr. 5-10; str. 66 - 69)

✪ Škára – Cutis, Dermis [9]

Dermis – **škára** (Obr. 1-18 B, C) je vnitřní a nejtlustší část kůže a tvoří 70–95 % z celkové tloušťky kůže. Ze škáry se dalším zpracováním vyrábí useň.

Škáru tvoří vláknité pletivo (vazivo), tak hustě propletené, že se na příčném řezu kůže jeví jako jednotný celek. Vazivo škáry je z převážné části tvořeno vlákny obsahujícími bílkovinu kolagen. Proto bývá nazýváno kolagenové vazivo škáry. Schematicky je vznik kolagenového vaziva znázorněn na Obr. 1-12, str. 19.

Hustota vláknité spleti určuje pevnost a tažnost usně. Čím je vláknitá spleť hustší, tím je pevnější a méně tažná. Rozdíly v hustotě se projevují nejen podle toho, z jakých druhů zvířat kůže pochází, ale záleží zde i na stáří, pohlaví, způsobu života a podnebí. Rozdíly v hustotě jsou i na jednotlivých kůžích. Například místa ve hřbetní části (kрупону) obsahují pletivo nejhustší (nejjadrnější), proto vykazuje největší pevnost a nejmenší tažnost. V okrajových částech (břišních) je pletivo značně řidší a tím se pevnost v tahu snižuje a tažnost zvyšuje. Nejnížší pevnost vykazují slabiny. Na pevnost vláken hotové usně má vliv způsob činění při koželužském zpracování.

Na průřezu škárrou lze rozeznat dvě vrstvy: horní vrstva se v koželužství nazývá **papilární** (Obr. 1-18B), dolní je vrstva **retikulární** (Obr. 1-18C). Rozhraní mezi oběma vrstvami tvoří myšlená čára spojující cibulky jednotlivých vlasových kořínků a papily. Kolem nich jsou rozloženy buňky mazové (Obr. 1-18F), potní žlázy (Obr. 1-18E) a krevní cévy (Obr. 1-18J), které při špatném konzervování kůže podléhají snadno hnilobě. Projevili-li se tato vada ve větším měřítku, může způsobit štěpení a loupání líce.

Papilární vrstva má pletivo nejjemnější, zejména směrem k líci kůže, kde vytváří téměř hladký povrch, mírně zvrásněný jemnými vláčenky, která líc proplétají a spolu s póry po chlupcích vytvářejí lícovou kresbu charakteristickou pro druh usně. Vrstva retikulární zaujímá větší část dermis. Vláčka v této části kůže jsou tlustší, u některých druhů kůží jsou prostoupena tukovými buňkami (Obr. 1-18K), tato vláknitá spleť je nejpevnější.

Vzájemný poměr tlouštěk papilární a retikulární vrstvy je značně rozdílný, např. u hovězin 1:4, u teletin v mezích od 1:1 do 1:2, u kozin 1:1. Je-li vzájemný poměr příznivější pro vrstvu retikulární (hověziny), je kůže vhodnější pro výrobu pevné, houževnaté usně.

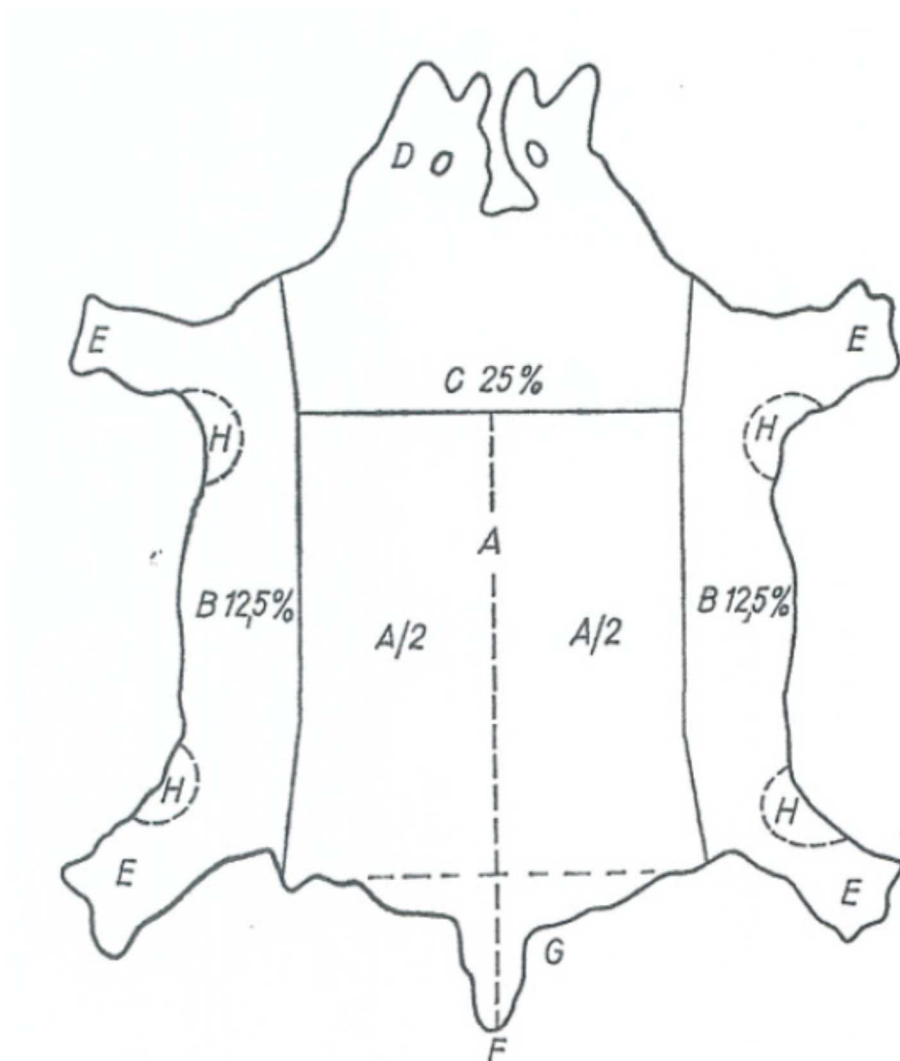
✪ **Podkožní vazivo**

Nejspodnější část kůže tvoří subcutis – podkožní vazivo, ve kterém se ukládá tuk. Ten často tvoří souvislou vrstvu a je pružným spojením mezi kůží a tělem živočicha. Při koželužském zpracování se podkožní vazivo odstraňuje tzv. mízďfením.

1.4 Topografie kůže

Histologická struktura kůže není ve všech částech její plochy stejná.

Nejhodnotnější částí kůže je krupon (Obr. 1-19A). Je tvořen rovnoměrně propleteným hustým pletivem a vyznačuje se stejnoměrnou tloušťkou. Z celkové plochy kůže zaujímá krupon asi 50 %. Rozdělením kruponu podle hřbetní čáry lze získat dva půlkrupony (Obr. 1-19A/2). Krupon je po obou stranách ohraničen tzv. boky – krajinami (Obr. 1-19B), které jsou řidší, měkčí a tenčí než krupon. Velikostí se rovnají asi 25 % celkové plochy kůže. Nejméně stejnoměrný je vaz (Obr. 1-19C). Někdy bývá značně tlustý, jindy nedosahuje ani tloušťky kruponu, zaujímá zbytek plochy, tj. asi 25 %.



Obr. 1-19: Plošné rozdělení kůže: A – krupon; A/2 – půlkrupony; B – boky (krajinami); C – vaz; D – hlava; E – nožiny; F – ocas; G – obza; H – slabiny

1.5 Surová kůže jako koželužská surovina

Jak bylo řečeno výše, jednotlivé kůže se mezi sebou často liší v rámci jednoho druhu. Jak je patrné z mikroskopických řezů, z papilární vrstvy škáry vyrůstá z chlupových cibulek skrz póry srst, která se loužením odstraňuje. Tyto póry pak zůstávají na hotové usni zcela zřetelné a vytváří tzv. lícovou kresbu, která je charakteristická pro jednotlivé druhy kůží.

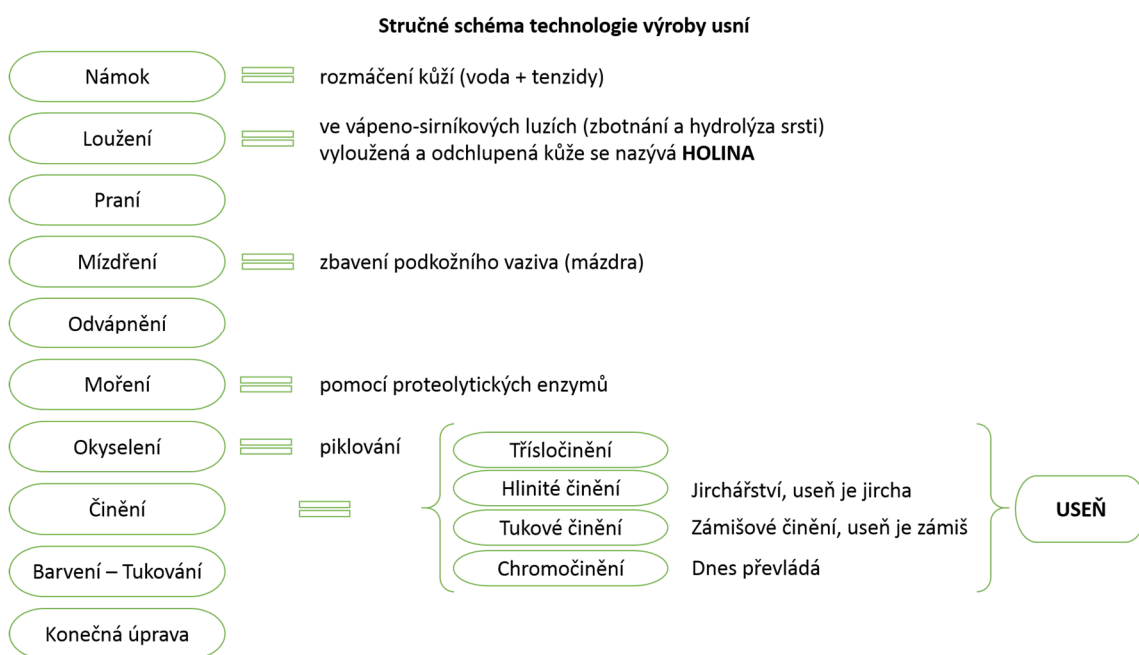
- **Hověziny** (Obr. 5-1 na str. 66) jsou kůže odrostlých hovězích zvířat, která se už neživí mlékem
- **Teletiny** (Obr. 5-3 na str. 67) jsou kůže z mláďat hovězího dobytka, která jsou živena převážně mlékem.
- **Vepřovice** jsou kůže vepřů (Obr. 5-9 na str. 69) a od ostatních koželužských surovin se liší. Téměř celá tloušťka je tvořena papilární vrstvou, proto po odstranění štětín zůstávají v kůži otvory. Retikulární vrstva prorostlá tukem se při výrobě odstraňuje.
- **Koziny** jsou kůže z koz (Obr. 5-5 na str. 67) nebo z kůzlat (**kůzlečiny**) poskytují velmi jemné usně. Usně bývají často používány v knihařství na vazbu knih.
- **Skopovice** jsou kůže z ovcí (Obr. 5-7 na str. 68) nebo z mláďat (**jehněčiny**) se mimo jiné využívají také v knihvazačství. Škára ovčích kůží je poměrně řídká a obsahuje velké množství tuku – lanolinu.
- **Kůže z koní, mul, oslů, mezků** – tyto kůže jsou si velmi podobné a lze je jen těžko rozlišit. Škára je řídká než u hovězin.
- Další druhy kůží
 - **Králičiny** – koželužské, kožešnické, textilní, kloboučnické
 - **Vysoká lovná zvěř** – jelen, daněk, srnec, kamzík, muflon, ale i gazela, antilopa, sob aj.
 - **Reptilie** – kůže z ryb a obojživelníků, ještěřů, hadů, aligátorů
 - **Ptačí kůže** – labutěnky

Charakteristiky jednotlivých kůží jsou podrobněji rozepsány v kapitole 5 na straně 66.

1.6 Technologie výroby usní [9, 17, 18]

Koželužská výroba je proces mechanických a chemických operací, které podněcují řadu přeměn v surové kůži. Jejich výsledkem je useň. Postupy závisí na druhu surové kůže a výsledném použití.

Bezprostředně po stažení je třeba surovou kůži konzervovat buď rychlým způsobem sušením nebo nasolením NaCl.



Příprava k činění [8, 9]

Před samotným činěním je třeba kůži upravit vhodnými způsoby složenými z mnoha kroků.

Námok – bílkoviny se hydratují až do fáze přibližně čerstvé kůže; dochází k odstranění konzervovadel (např. NaCl) a povrchových nečistot.

Loužení – narušuje spojení srsti a dalších keratinových bílkovin se škárrou; dochází ke štěpení disulfidických příčných vazeb keratinu, které jsou součástí cystinových zbytků; dále se modifikuje kolagen, který je pak volnějši a prostupnějši pro chemikálie; nedochází k odstranění elastinu.

Odvápňování holiny upravuje pH vyloužené alkalické kůže s cílem neutralizovat silné zásady; snižuje stupeň botnění.

Moření holiny – proteolytické enzymy umožňují rozpouštění degradovaných produktů bílkovin; rozpouští nebo rozrušuje elastinové vazivo.

Mízdření – odstraňuje podkožního vazivo.

Omykání – mechanické čištění líce od zbytků chlupových kořínek pokožky, pigmentů a jiných polorozpustných nečistot uvolněných loužením.

Štípání se provádí u tlustších kůží za účelem snížit a vyrovnat tloušťku.

Činění [5, 9, 17, 18]

Volba postupu při činění závisí na druhu kůže a účelu výroby. Jsou dána kritéria, která by kůže přeměněná činěním na useň měla splňovat:

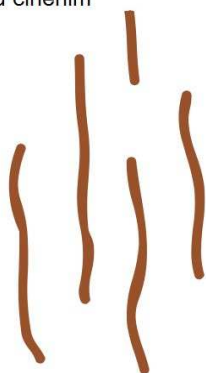
- zvýšená odolnost vůči mikroorganismům
- zvýšená hydrotermální stálost
- zvýšená chemická stabilita
- zachování vlastností struktury v suchém stavu tvořící pevný, ohebný materiál (dosažení lepších mechanických vlastností po usušení – měkkost, ohebnost, pevnost).

Účinnost změn závisí na zvoleném způsobu činění. Činiva jsou sloučeniny schopné vázat se na funkční skupiny kůže a umožňují zesíťování kolagenu (Obr. 1-20). Většina činění zvyšuje hydrofobní vlastnosti a poskytuje usni požadované fyzikální, mechanické, technické a užité vlastnosti.

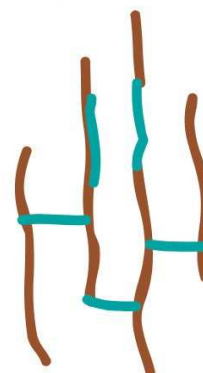
Činící látky tvoří dvě základní skupiny a to anorganické a organické látky.

Činění probíhá v heterogenním systému mezi tuhou fází (holina) a kapalinou (roztok činiva), výjimečně mezi tuhou fází a plynem. Při činění probíhají dva základní procesy – **difúze činiva** do tuhé fáze a **reakce s funkčními skupinami** kolagenu. Po činění je obsah

Kolagenní vlákna v surové kůži před činěním



Vazby vzniklé během činění mezi jednotlivými kolagenními vlákny



Obr. 1-20: Zavedení příčných vazeb do kolagenu [4]

činiva v usni vyšší než jeho koncentrace ve vnějším okolí. Je to způsobeno chemickou reakcí a vazbou činiva na kolagen.

Proces přeměny probíhá v důsledku reakcí mezi kolagenem a činícími látkami. Reaktivitu kolagenu způsobují hlavní funkční skupiny:

- CONH- **peptidická vazba**
- COOH **karboxylová skupina kyseliny glutamové a asparagové**
- NH₂ **aminoskupina bazických AMK**
- OH **hydroxylová skupina threoninu a serinu**
- CONH₂ **amidická skupina asparaginu a glutaminu**

Dobré činicí vlastnosti nezávisí jen na schopnosti vazby na kolagen, požaduje se i vícefunkčnost (schopnost tvořit víc než jednu vazbu, aby se v kolagenu vytvářely příčné vazby stabilizující uspořádanou strukturu).

Bílkoviny mají řadu reaktivních skupin schopných se vázat. Vzniklé vazby mají různou povahu a pevnost.

★ Třísločinění [8, 9, 17, 18]

Třísloviny nemají přesně definované chemické složení. Získávají se z různých částí rostlin. Nejčastěji jsou používány třísloviny z kůry a listů. Z chemického hlediska to jsou sloučeniny vícesytných fenolů (polyhydroxyfenoly s mírně kyselým pH). Mají svíravou chuť, sráží bílkoviny a alkaloidy a vyčiňují kůži. Třísločinění je jeden z nejstarších způsobů činění a bylo známé již ve starém Egyptě.

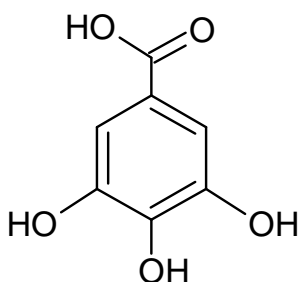
Nejdůležitější funkční strukturou jsou fenolové hydroxyly. Třísloviny jsou složené z několika strukturálně odlišných složek a dělí se do dvou skupin na **hydrolyzovatelné** (pyrogallové) a **kondenzované** (katecholové), které se dále dělí, viz

Tab. 1-3: Rozdělení tříslovin [6, 13]

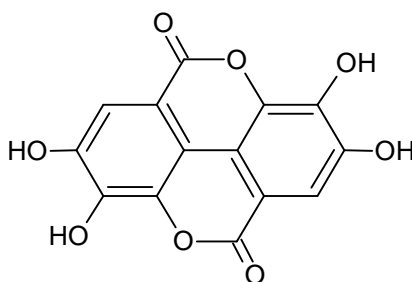
HYDROLYZOVATELNÉ (pyrogallové)	Gallotaniny – estery kyseliny gallové a cukrů
	Elagotaniny – estery kyselin elagových a cukrů
	Neglykosidické estery kyselin fenolkarboxylových
	Rostlinné glykosidy
KONDENZOVANÉ (katecholové)	Třísliiva na bázi flavan-3-olů
	Třísliiva na bázi flavan-3,4-diolů
	Třísliiva na bázi hydroxystilbenů
	Třísliiva neznámé struktury

Hydrolyzovatelné třísloviny (Obr. 1-21, Obr. 1-22) mají strukturu polyesterů tvořených ze dvou základních složek – sacharidu a kyseliny fenolkarboxylové. Účinkem hydrolytických činidel, hlavně kyselin a enzymů se štěpí na původní složky. Typickou tříslovinou je sumach, který je považován za stabilnější než kondenzované třísloviny.

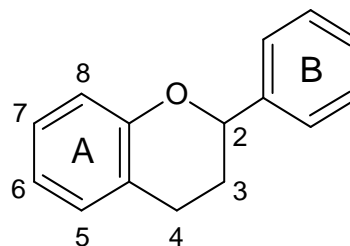
Kondenzované třísloviny (Obr. 1-23) se působením minerálních kyselin neštěpí, ale tvoří hnědočerné kondenzované produkty označované jako flobafeny. Flobafeny jsou odolné vůči biologickému napadení a přecházejí působením kyselin nebo stárnutím na nerozpustné sloučeniny. Typickými tříslovinami jsou mimóza, smrková kůra, quebracho aj.



Obr. 1-21: Kyselina gallová



Obr. 1-22: Kyselina ellagová



Obr. 1-23: Obecný vzorec flavonoidů

K interakci tříslovin s kolagenem dochází především prostřednictvím vodíkové vazby mezi fenolovým hydroxylem a peptidickou vazbou za současného vytěsňování slabě vázané vody. Tyto třísloviny lze odstranit organickými nebo alkalickými rozpouštědly. Vazba kovalentního charakteru se může vyskytovat v té části třísloviny, v níž vznikají chinony oxidací fenolového hydroxyly. Vázání tříslovin probíhá především interfibrilárně.

dividuální a záleží tříslov se vyskytují oba typy společně (dubová kůra). Třísločinně usně obsahují kolem 25 až 35 % tříslova.

Dnes se používají i syntetická tříslova. Jsou to relativně nízkomolekulární polymerní sloučeniny s vyčínující schopností. Pro činění se jen výjimečně používá pouze jeden typ tříslova. Většinou se pracuje se směsí několika druhů přírodních tříslov.

★ Činění hlinitými solemi [8, 9]

Činění solemi hliníku, tzv. jirchářství, je nejstarší minerální činění, přinejmenším stejně staré jako třísločinění. Hlinité soli se vážou na kolagen obdobně jako soli chromu, ale vazba hlinitých solí je nestálá a vyčíněná useň není odolná vůči vodě.³ Pro malou odolnost vůči vodě se kombinovalo s tzv. mazáním. Usně vyčíněné síranem draselno-

³ pro zvýšení odolnosti vůči vodě se vpravují tuky

hlinitým neboli kamencem $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ s přidavkem NaCl jsou bílé, na světle stálé a mají velkou pevnost v tahu. Sůl umístěná do kapilár dehydratuje kolagen. Podobně jako u pseudočinění nestoupá u bílých usní (jirch) T_s a po namočení do vody opět přecházejí v holinu. Význam hliníku poklesl po objevení využití chromu.

✱ Chromočinění [8, 9]

Schopnost solí některých kovů vyčinit kůži na useň byla známa již ve starověku, ale až do 19. st. se používaly jen soli hliníku. Chromočinění se používá od 70. let 19. st. a dnes zaujímá 90 % celkové produkce usní. Činící schopnost mají pouze soli trojmocného chromu, a to ve formě bazických sloučenin (obsahují OH skupinu v koordinační sféře, např. $2Cr(OH)SO_4$). Roztoky chromitých solí podléhají hydrolyze za vzniku bazických solí. Systém je charakteristický rovnováhou závisící na teplotě, času a pH. Hlavní vazba chromu na kolagen se děje přes karboxylovou skupinu. T_s stoupá u chromočiněných usní až na 100 °C. Takto činěná useň je velmi elastická a odolná vůči kyselému rozkladu.

✱ Aldehydické činění [8, 9]

Nejstarší primitivní činění kouřem bylo založeno na reakci kolagenu s aldehydy, případně s fenolickými sloučeninami, vzniklými hořením. Od ostatních druhů činění se aldehydické liší hlavně v tom, že činění probíhá v mírně alkalickém prostředí. Aldehydy reagují především s aminoskupinami. Jsou to polyfunkční činidla tvořící kovalentní příčné vazby v kolagenu. Nejčastější zástupce je formaldehyd, glutaraldehyd nebo glyoxal.

✱ Pseudočinění [9]

Vlastní struktura je navozena pomocí dehydratace s vodou mísitelným rozpouštědlem (aceton). Toto ošetření není stabilní, nezvyšuje T_s a po námoku do vody opět konvertuje na holinu.

✱ Tukočinění [9]

Tento způsob činění patří mezi nejstarší způsoby vydělávání kůže. Tučky mají částečně konzervační charakter, poněvadž odstraňují vodu a zamezují zahnívání. Tučky vhodné k činění obsahují nenasycené mastné kyseliny (např. rybí tuk, rostlinné oleje). Takto činěná useň se nazývá zámišová.

★ **Kombinované činění [8, 9]**

Jednotlivé druhy činění mohou být kombinovány vzájemně. Nejrozšířenější kombinací je použití chromitých nebo hlinitých solí a třísliv. Tříslučinná useň je přečiněna zmíněnými solemi, které zvyšují odolnost usně ke kyselým sloučeninám z okolního prostředí. Přechromování se uplatňuje výjimečně, častěji se chromočiněná či jinak přečiněná useň dočiňuje tříslivem.

Předúprava usní [9]

Čerstvě vyčiněnou useň nelze ihned sušit nebo povrchově upravovat, protože by nezůstala dostatečně měkká a lícová vrstva nemá stejné vlastnosti v celé ploše. Pro konečnou úpravu vzhledu a vlastností se provádí řada procesů, tzv. předúprava, někdy označovaná jako mokrá úprava. Do postupů předúpravy zahrnujeme praní, neutralizaci, barvení, mazání, plnění, aj. Tloušťka usně se upravuje postruhováním, případně štípáním. [9]

Po ukončení činění a zaležení, kdy useň obsahuje asi 70 % vody, je třeba tento obsah snížit ždímáním asi na 35–45 %, aby **postruhování** proběhlo stejnoměrně. Postruhuje se na rubové straně a slouží k dosažení stejnoměrné tloušťky usně. [9]

Useň po činění je kyselá, což způsobují silné minerální kyseliny, hlavně H_2SO_4 , které vyvolávají hydrolytické poškození během stárnutí. Procesem **neutralizace** se silné kyseliny neutralizují nebo se stávají slabými kyselinami. Praním se odstraní soli a část volných kyselých složek. K vlastní neutralizaci slouží zásadité prostředky, např. uhličitan sodný Na_2CO_3 , hydrogenuhličitan sodný $NaHCO_3$, mravenčan vápenatý $Ca(HCOO)_2$ aj. [9]

Mazání (tukování) náleží mezi nejdůležitější operace. Hlavním účelem je získat měkkost, zvýšit tažnost a zlepšit pevnost v ohybu. Toho dosáhneme tukovými nebo jinými změkčujícími látkami a látkami snižujícími povrchové tření vláken ve struktuře a to vpravením mazacího prostředku do usně. Dojde k zabránění slepování vláken při sušení a udržení měkkosti. Mazání zvyšuje voděodolnost a snižuje adsorpci vlhkosti a vzdušných polutantů. K mazání byly užívány tuky, oleje a vosky rostlinného a živočišného původu. Kvalitu a reaktivnost těchto látek lze posoudit dle hodnoty jodového čísla. Z živočišných tuků byl nejčastější lůj z hovězího dobytka a ovcí. Naproti tomu oleje z mořských živočichů jsou vysýchavé a používaly se spíše k činění. Výjimku tvoří

vorvaňovina, která je vynikající stabilní mazadlo. Rostlinné oleje jsou polo- a vysýchavé a nehodí se k mazání, ale spíš ke konečným úpravám usně. Vosky a minerální oleje penetrují snadno do usně, ale rozprostírají se na povrchu vláken a mají tendenci migrovat zpět k povrchu.[8, 9]

Mazadla se vpravují natíráním nebo ponořením do roztavených tuků. Tomuto procesu se také říká **likrování**. [9]

1.7 Základní druhy usňových – kožených materiálů

★ Pergamen

Pergamen je odvodněná, minerálními látkami naplněná a mechanicky opracovaná holina. Holina je kůže, která je loužena ve vápenném luhu a je zbavena srsti, keratinové pokožky a balastních součástí kůže (mázdra). Jako surovina se zpravidla používají skopovice, koziny a teletiny.

★ Bílé usně

Bílé usně se získávají činěním pomocí dodekahydrátu síranu draselno-hlinitého $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O^4$ nebo síranu hlinitého $Al_2(SO_4)_3$. Tento způsob činění se nazývá jirchářství a je znám od starověku. Vazba je málo stálá vůči vodě. Usně jsou bílé, světlostálé, pevné v tahu. Někdy se kamencové činění kombinovalo s činěním pomocí tuků.

★ Třísločiněné usně

Usně jsou činěny rostlinnými třísly, především dubu, kaštanu, quebrachem, mimózou, sumachem aj. Tímto činěním se vyráběly a vyrábějí usně vazební, technické, galanterní, čalounické, obuvnické. Dnes se používají tříslyva syntetická – syntany.

★ Zámešové usně

Zámešové usně se vyčiňují pomocí tuků, dnes především oxidačními produkty polovysychavých tuků (tránů⁵) nebo jejich kombinací s jinými činivými.

★ Reptilie

Kůže z plazů – hadů, ještěřů, krokodýlů, se buď zpracovávají obdobně jako pergamen nebo se činí hlinitými solemi nebo i kombinací tříslyv.

★ Kožešiny

U kožešin bylo původní ošetření provedeno tukem (Eskymáci). Současný postup zahrnuje námok, mizdření, stříhání, činění. Dříve se činilo kvašením pomocí otrub, mouky a organických kyselin. Dnes se činí solemi chromu, hliníku, aldehydy, trány i tříslyvy. Následuje tukování rubní strany, finální úprava a sušení teplým vzduchem.

⁴ Často označovaný jako kamenec hlinitý či hlinito-draselný

⁵ Trán = rybí tuk, často z mořských zvířat

2 PERGAMENY

Kožený materiál se příležitostně používal jako psací již 2500 let před Kristem. Během 2. stol. před Kristem byl v Pergamonu v Malé Asii inovován postup pro přípravu psacího materiálu z kůže, zřejmě v souvislosti s budováním rozsáhlé knihovny panovníkem Eumenesem II.[19]

2.1 Rozdíly mezi usní a pergamenem

Rozdíly mezi usní a pergamenem uvádí Tab. 2-1.

Tab. 2-1: Rozdíl mezi pergamenem a usní

	PERGAMEN	USEŇ
1. STRUKTURA	vrstevnatá	složitá, nepravidelně uspořádaná, vláknitá
2. ŠTĚPENÍ	snadno – na oddělené tenké vrstvy	nesnadno
3. OBSAH ČINÍCÍCH LÁTEK	nulový nebo velmi nízký, jsou umístěny na spodním a vrchním povrchu	velké množství činících látek rozdělených v celé vláknité struktuře
4. SMRŠTĚNÍ⁶	smršťuje se za nižší teploty	smršťuje se za vyšší teploty
5. ABSORBCE VODY	absorbuje rychle a ve velkém rozsahu	může absorbovat rychle, ale ne v tak velkém rozsahu
6. PEVNOST	poměrně pevný, tuhý a méně ohebný	měkčí a ohebnější
7. KONVERZE	lze převést činěním na useň	většina usní nemůže být převedena v pergamen

Často se tvrdí, že useň a pergamen se liší tím, že pergamen neobsahuje činící látky. U historických pergamenů, kdy se při výrobě pergamenu použily lázně zkvašených rostlinných látek, to však neplatí. Základ rozdílu mezi historickým pergamenem a usní není jen v činění, ale ve stádiu mechanického zpracování a to v napínání mokré odchlupené kůže na rámy během sušení (viz dále).

⁶ Platí pro nedegradované materiály

2.2 Výroba pergamenu

Výroba pergamenu se v minulosti skládala z následujících kroků.

Krátkodobá konzervace surových kůží před zpracováním se prováděla sušením nebo solením.

Namáčení– kůže se ponořila do velkého objemu studené vody na 48 hodin s občasným zamícháním, tím se smyla krev, špína, extrahovala se sůl a dosáhlo se rehydratace kůže.

Námok se prováděl v kamenné nebo v dřevěné kádi, případně v koželužských jámách, a kůže se tam promíchávala pomocí rukou nebo dřevěných pádel.[20]

Loužení – až asi do 8. stol. n. l. se používaly kvasné tekuté lázně z čerstvých zelených rostlinných látek. Od začátku 8. stol. se užíval nový postup využívající alkalické vápenné roztoky: vápenná voda či 5–30% disperze vápna ve vodě. Vápenná voda má vynikající odchlupovací účinky, uvolňuje a rozpíná živočišnou kůži, působí jemně a rovnoměrně. Kůže se ponořily do vápenného roztoku na 8 dní (až na 16 dní za chladného počasí), během kterých se kůže občas zamíchaly. Alkalita vápna rozrušila keratin chlupů a epidermis a chlupy mohly být seškrábány z kůže.

U ovčí kůže byl proces trochu odlišný. Aby se vlna nepoškodila, užívala se vápenná pasta, která se roztírala na rubovou stranu kůže. Alkálie penetrovaly skrz kůži ke chlupovým kořínkům, které se uvolnily z kůže, chlupy se roztřídily, praly, sušily a prodávaly obchodníkům s vlnou. Kůže se opět ponořila do vápna, a potom se štípala na dvě vrstvy. Lícová vrstva se obvykle činila rostlinnými třísly a rub se zpracovával na pergamen.

Odchlupení a mízdření– kůže se odchlupovaly na dřevěném prknu speciálním nožem. Povrch se pak škrábal, aby se odstranily zbytky chlupů a povrchový tuk. Pak se kůže obvykle vracely na několik dní do vápenného roztoku a následně máčely ve vodě den nebo dva. Dnes se k odchlupování a mízdření používají speciální stroje.

Sušení– kvalita pergamenu závisí na pečlivé kontrole při sušení.⁷ Kůže byla upevněna do pravoúhlého dřevěného rámu a to tak, aby se mohlo reagovat na změnu rozměrů

⁷Když se kůže vyjme z odchlupovací lázně, je její vláknitá struktura vysoce spleťtá, vlákna běží všemi směry a proplétají se. Jsou obklopena mezivláknennou lepivou viskózní hmotou, která je složena z nevláknitých bílkovin (albuminů a globulinů) a mukopolysacharidů. Při napínání a sušení se určitý počet vláken trhá, a to umožňuje ostatním vláknům uspořádat se do vrstev rovnoběžných s povrchem. Mezivláknenná hmota je stlačena rovnoměrně kolem vláken a tak i uschne. Tím zpevňuje vrstvy napjatých vláken. Vznikne napjatý plošný materiál, hladký, relativně neelastický, světlý, většinou opakní.

kůže během sušení. K upevnění se používaly dřevěné kolíky, které je možné snadno povolovat, kovové hřebíky, které však mohou způsobovat trhání kůže okolo sebe, kovové svorky, které také nejsou moc vhodné, protože mohou při styku s pergamenem způsobit skvrny. Variantou pro pravoúhlý rám byl rám oválný z pružného dřeva (vrba).

Ještě mokrá kůže byla **škrábána** po obou stranách. Během škrábání se kůže opakovaně zvlhčovala a byla průběžně znovu napínána. Plně napnutá kůže byla sušena vzduchem. Rychlost sušení musela být kontrolována, vystavení přímému slunečnímu světlu nebo rychlý pohyb vzduchu mohly způsobit poškození pergamenu.

Když byla kůže dostatečně suchá, oba povrchy se škrábaly a tlusté oblasti kůže se ořízly z rubové strany tak, aby se získala jednotná tloušťka. Jestliže pergamen nebyl určen pro knižní vazbu, škrábal se i líc, aby se odstranil charakteristický lesk. Vysoký lesk byl nežádoucí pro psací pergamen. Povrch byl dále broušen, bělen, plněn, mazán a hlazen.

V současné době je popsán historický postup považován za příliš pomalý a neekonomický, proto se místo čistých vápenných roztoků používají tzv. „přiosřené“ s přídavkem Na_2S . Toto rychlé loužení však odebírá příliš mnoho mezivláknenné hmoty ze struktury kůže, působení roztoku může být nerovnoměrné, což může vést k perforaci kožní hmoty, vlákna jsou citlivá k narušení při mechanickém zpracování a k mikrobiálnímu napadení.

Za účelem získání homogenního pergamenu se přidává před napínáním formaldehyd. Získaný pergamen je bělejší, vrstvicí efekt je méně výrazný, vláknitá struktura je tužší.

Výroba pergamenu je podrobně popsána v knize R. Fuchse „Pergament“.⁸[23]

Poškození pergamenu vzniklá při výrobě

Znalost postupu výroby pergamenu pomáhá i při identifikaci poškození pergamenu, která můžeme pozorovat u listin či rukopisů. Jedná se o zeslabení nebo až proříznutí pergamenu při škrábání, vznik děr a barevných skvrn následkem nepřiměřené mikrobiální a s tím spojené enzymové aktivity.

⁸Proces výroby pergamenu lze vyzkoušet i v takřka domácích podmínkách. Pergamen byl vyráběn v rámci řešení mezinárodního výzkumného projektu IDAP v Národní knihovně viz lit [21]. a již před tím se studenty Vyšší odborné školy restaurování a konzervačních technik, o. p. s. v Litomyšli. Postup historické výroby pergamenu byl prezentován i na semináři „Odkaz na pergamene“ v Martině. [22] Pro výrobu je nezbytné zajistit si vhodné napínací rámy a funkční nástroje, zvláště nože pro odchlupování a mízdření.

2.3 Druhy pergamenů

Pro přípravu pergamenu mohou být použity kůže všech živočišných druhů. Nejčastěji byly používány kůže ovčí, kozí, telecí, vepřové, divokých zvířat (například srnčí). Bůvolí kůže byly na pergamen zpracovávány v Indočíně. Tento pergamen se užíval na výrobu stínových loutek, podobně jako oslí pergamen v Turecku.[23]

Vellum – tento název označuje jemný psací materiál vyrobený většinou z teletiny.

Jižní (italský) a severní (německý) pergamen– u jižního pergamenu bývá broušena pouze masová strana kůže, většinou kozí nebo ovčí. U severního pergamenu jsou broušeny obě strany, většinou u teletiny.[8, 19]

Byzantský pergamen– má lesklý a hladký povrch, který vznikl nanesením vaječného bílku, pšeničného škrobu a lněného semínka a následným broušením a leštěním povrchu.

Děložní pergamen – byl vyráběn z kůží nenarozených zvířat. Jde o tenký, velmi pevný a jemný pergamen o malé ploše.

Zlatotepecký pergamen (kůže) – je připravován z hovězích střev, většinou ze slepého střeva. Má podobné vlastnosti jako děložní pergamen, je transparentní.

Transparentní pergamen– tenký, částečně transparentní pergamen byl vyráběn z kůží opracovaných arabskou gumou, vaječným bílkem, živočišným klihem a jinými látkami schopnými vázat velké množství vody. Nebyl napnut, pouze vyrovnán mírným tlakem tak, že vznikla transparentní folie.

Jako transparentní materiál se také používá telecí zmetkovice (kůže z nedonošeného, mrtvě narozeného mláděte nebo z mláděte vyjmutého z těla uhynuté matky), která se po vápnění a odchlupení ztenčí, vlhčí a následně lisuje, čímž se stane transparentní. Pro stejný účel se používá i tzv. bubnová kůže, která se po vápnění a odchlupení nechává vyschnout volně na vzduchu a tím samovolně transparentní.

Pergamenový papír– nemá s pergamenem nic společného. Je to různými způsoby ošetřený papír, který vypadá jako pergamen.

Pergamenový klich – vyrábí se z odpadu z výroby pergamenu. Je to tradiční adhezivum.[19, 23]

3 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ VLASTNOSTI A PŘÍČINY POŠKOZENÍ USNĚ

Stárnutím pergamenů i usní dochází ke změně některých vlastností způsobených fyzikálně-chemickými vlivy. Následky působení těchto vlivů je možné sledovat a stanovit.

Teplota smrštění T_s je makroskopický projev **denaturace bílkovin**. Sekundární a terciární struktura bílkovin se může měnit působením vnějších podmínek (fyzikálních i chemických dějů, jako třeba zvýšením teploty, působením silných kyselin, zásad či iontů těžkých kovů). Tato změna může být buď **vratná** (dočasná) či **nevratná** (trvalá). Vratná změna konfigurace molekuly je rovnovážná, někdy se chybně označuje jako vratná denaturace. Nevratná změna (**denaturace**) je doprovázena ztrátou biologické aktivity dané bílkoviny. Tento děj se využívá například při vaření masa či vajec – tyto potraviny se tak stávají stravitelné, přičemž si zachovávají svoji biologickou hodnotu.

Kolagenové řetězce jsou ve zpracované usni stabilizovány zesíťováním. Je-li kolagen najednou vystaven působení tepla a vody začne transformace pravidelně uspořádané (spirálové) formy do neuspořádaného svinutí a začne probíhat částečná hydrolýza. Useň získává kaučukovité chování. T_s částečně závisí na druhu zvířete, výrazněji na způsobu čínění viz Tab. 3-1. Čínění zavádí do kolagenu příčné vazby a T_s se zvyšuje. Stárnutím usně se tato teplota smrštění naopak snižuje a může být brána i jako kritérium degradace.[8, 9, 24]

Tab. 3-1: Přibližné hodnoty T_s různě činěných usní [8, 25]

DRUH ČINĚNÍ	T_s [°C]
Nečiněná kůže	58–65
Vápnem loužený kolagen	50–60
Pergamen	55–64
Tukové čínění	50–63
Formaldehydové čínění	63–73
Třísločinění – hydrolyzovatelné	75–80
Třísločinění – kondenzované	80–85
Hlinitočinění	49–63
Chromočinění	100–105

Kolagen má amfoterní vlastnosti, protože AMK existují jako bipolární ionty v závislosti na **pH**. Bílkovina se zdá jako elektroneutrální v izoelektrickém bodě, který u nativního kolagenu odpovídá hodnotě pH 7. U třísločiněných usní je tento bod

v rozmezí pH 4 – 6. Bílkoviny v izoelektrickém bodě mají nejlepší užitné vlastnosti – minimální rozpustnost a botnání. Hodnoty pH slouží ke kvalitativnímu posouzení přítomnosti silných kyselin. Stárnutím usní (hydrolyzou) se mohou kyseliny uvolňovat a způsobovat narušení vláken, čímž dochází ke zhoršení vlastností usně.[8, 9, 24]

Na řadu vlastností usně má významný vliv **obsah vody** a s tím spojený **obsah vlhkosti**. Obsah vody závisí na struktuře, obsahu hydrofilních a hydrofobních skupin, úpravě usně, teplotě a relativní vlhkosti okolí. Voda obsažená v usni je vázaná nebo volná a uvolňuje se z vláknité struktury se změnou relativní vlhkosti v podobě vodní páry. Usně obsahují za běžných podmínek kolem 14 % vlhkosti, starší nebo poškozené usně obsahují méně vlhkosti, většinou kolem 10 %. Přítomná voda působí jako změkčovadlo.[5, 8, 9, 24]

Tuk přítomný v usni pochází především z výroby a jeho množství se pohybuje v širokém rozmezí. Nebývá rozložen rovnoměrně. Největší obsah je v povrchových vrstvách a v měkkých a tenkých částech. Obsah tuku stárnutím klesá. Tuk má vliv např. na pevnost, plasticitu, měkkost, propustnost pro vodu a tepelně izolační vlastnosti.[8, 9, 24]

K posouzení kvality usně a popisu vlastností usně se stanovují další parametry jako je **obsah popela** charakterizující obsah minerálních anorganických látek. Lze tak zjistit způsob činění. **Obsah oxidu chromitého Cr_2O_3** udává množství chromitých solí přepočtené na Cr_2O_3 . **Obsah látek vyloužitelných vodou** stanovuje především nevázaná činiva, plnidla, barviva a soli. **Obsah dusíku a kožní hmoty** charakterizuje obsah kolagenu a na něj vázaného činiva. Stanovuje se také sorpce a desorpce vody, kapilární savost, aj.[8, 24, 26]

3.1 Poškození usně

Z dochovaných nálezů jako např. „ledový muž Ötzi“, bahenní lidé, svitky z mrtvého moře, egyptské mumie aj. víme, že usně je schopná „přežít“ ve vhodném prostředí po staletí. Přežití jinak citlivého organického materiálu je možné v jeho přirozeném prostředí při snížené teplotě nebo relativní vlhkosti bez velkých výkyvů hodnot. Reakce materiálu je ovlivněna příliš malým nebo příliš velkým množstvím vody v okolí, snížením teploty nebo působením světla. Jednotlivé druhy usní se od sebe liší a každý druh může mít specifický mechanismus poškození, ale díky společnému kolagennímu základu je většina mechanismů rozkladu podobná.

V muzejních sbírkách jsou nejčastěji zastoupeny usně tříslučiněné a věnuje se jim i největší počet výzkumných prací. Podobná poškození jako u tříslučiněných usní se vyskytují i u usní činěných jiným způsobem.[5]

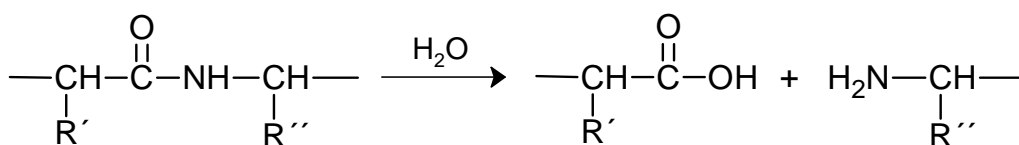
Hlavními příčinami poškození usně je **hydrolyza** a **oxidace**. Obě reakce jsou ovlivněny okolním prostředím i samotnou usní (voda, teplo, světlo, pH, polutanty). Nedávné výzkumy nasvědčují tomu, že hydrolytický rozklad tříslučiněné usně je zapříčiněn SO₂ a NO₂ přítomnými ve vzduchu. Oxidace se děje účinkem světla, kyslíku, tuků apod.[5]

Tříslučiny se rozkládají oxidací a kyselou hydrolyzou a produkty jejich rozkladu mohou podporovat oxidaci a hydrolyzu kolagenu.[5]

★ Kyselá hydrolyza

Makromolekula kolagenu je „rozdělena“ působením vody na dvě části (Rov. 6). Na jednu část se váže hydroxylový anion OH⁻ a na druhou vodíkový ion H⁺. Jsou-li hydrolyzovány skupiny v hlavním řetězci, dochází k výraznému snížení M_r a následně k poklesu pevnosti polymeru. Hydrolyza je pomalá, ale může ji urychlovat zvýšená teplota systému, zásadité i kyselé prostředí.[27]

Uplatňuje-li se při hydrolyze disociace kyselin, pak mluvíme o **kyselé hydrolyze**.



Rov. 6: Kyselá hydrolyza kolagenu – působením vody dochází k rozštěpení peptidických vazeb [11]

Adsorpcí SO₂ z průmyslových exhalací vzniká H₂SO₄, kterou pokládáme za hlavního činitele kyselá hydrolyzy v usni. Sluneční záření přeměňuje SO₂ na SO₃, který je adsor-

bován činný. Následně dochází k hydrataci na H_2SO_4 , která se disociuje za vzniku H_3O^+ iontů.

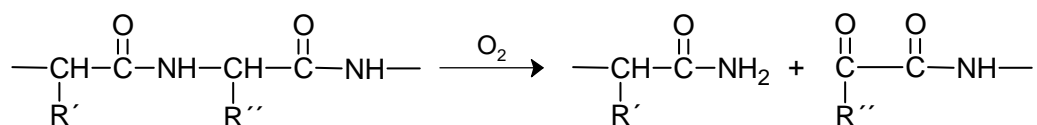
Tyto ionty postupně rozrušují vazby mezi AMK v kolagenním řetězci. V usni jsou přítomny organické kyseliny a kyselé zbytky z činění, které zvyšují koncentraci H_3O^+ iontů (tj. snižují pH) a potenciál kyselé hydrolyzy.[5]

H_3O^+ ionty ve vodě mohou selektivně rozrušit vazby uvnitř polymerní struktury vedoucí ke ztrátě integrity struktury. Konečným výsledkem je rozrušení kolagenu na želatinový koloidní roztok. Zvýšená vlhkost (> 70 %) a nízké pH (<3) výrazně zvyšují rychlost těchto hydrolytických reakcí.[5]

Ačkoli kyselá hydrolyza je nejběžnější příčinou poškození, mohou se vyskytovat i jiné hydrolytické reakce v kyselých, zásaditých a neutrálních podmínkách.[5]

★ Oxidace

Oxidace může probíhat následkem účinku kyslíku (Rov. 7), světla, tepla nebo přítomností radikálů s vysokou volnou energií.[5]



Rov. 7: Oxidace kolagenu – účinkem O_2 dochází k rozrušení peptidických vazeb [11]

Volné radikály jsou zahrnuty ve většině oxidačních reakcí. Jsou to vysoce reaktivní atomy nebo skupiny atomů obsahující nepárové elektrony, nejčastěji přítomné na atomu dusíku nebo kyslíku. Mohou mít (současně) pozitivní či negativní náboj, případně jsou elektroneutrální. Jejich reaktivita je ovlivněna teplotou a koncentrací. Hlavní reakce produkující volné radikály a spojené s poškozením usně jsou zapříčiněny viditelným (VIS) a ultrafialovým (UV) zářením, vzdušnými polutanty jako O_3 , oxidy dusíku, SO_2 , H_2O_2 a produkty autooxidace lipidů. Volné radikály jsou produkovány reakcí mezi kyslíkem a různými lyofilními biologickými materiály (tkáně a mikroorganismy).

Přestože tepelná denaturace ničí strukturu kolagenu, kofaktory⁹ biooxidace zůstávají nepoškozené a mohly by ještě reagovat s kyslíkem. Volné radikály jsou pravděpodobně nejběžnější příčinou poškození organických materiálů.[5, 27]

★ Fotooxidace

Světelné záření se uplatňuje v rozsahu od ultrafialové (UV), přes oblast viditelného záření (VIS) až po blízké infračervenou oblast (NIR), tedy v rozsahu vlnových délek 200 – 1400 nm. Vazby v makromolekule mají energii 300 – 500 kJ.mol⁻¹, záření VIS a NIR má tedy nedostatečnou energii k rozrušení vazby, ale záření UV pod 400 nm má tuto energii dostatečnou.[5]

Energie z VIS záření je odražena jako světelná energie nebo převedena na tepelnou energii. Světlocitlivé materiály (barviva) jsou energií přeměňovány a ztrácí barevnost. Fotolýza polymerů umožňuje štěpení uhlíkové vazby v polymerním řetězci a způsobuje rozštěpení příčných vazeb řetězce a vznik malých monomerů.[5]

Je-li přítomen kyslík, dochází k fotooxidaci. Absorbovaný foton reaguje s kyslíkem za vzniku aktivního volného radikálu kyslíku, který postupně reaguje s vodou za vzniku H₂O₂ (silné oxidační činidlo).[5]

Fotooxidace poškozuje polymery. Má za následek ztrátu pevnosti, křehnutí, praskání, změnu rozpustnosti, snižování pH a barevnou změnu. Příčinou poškození je štěpení řetězce, změny v amorfním/krytalickém poměru, štěpení příčných vazeb, změna hustoty a vznik nových funkčních skupin a kyselých produktů. Tyto reakce mohou probíhat i v kolagenním řetězci.[5]

★ Atmosférické polutanty

Ozon O₃ je silné oxidovadlo. Nejreaktivnější složka vzduchu způsobuje štěpení polymerního řetězce. Obsah O₃ v rozmezí 0,01 – 0,02 ppm ve vzduchu je dostatečný

⁹**Kofaktor** je nízkomolekulová, neaminokyselinová struktura, která spolu s řetězcem AMK tvoří tzv. složené enzymy. Kofaktory jsou nezbytné pro funkci daného enzymu, bez kofaktoru nemá tento enzym žádnou aktivitu. Hlavní funkcí kofaktoru je přenos atomů, skupin atomů nebo elektronů při chemické reakci, která je katalyzována enzymem. Vyskytují se především v enzymech, které katalyzují oxido-redukční děje (oxidoreduktázy) nebo přenos skupin (transferázy). Molekula kofaktorů je často tvořena heterocyklickou sloučeninou a mnoho kofaktorů jsou deriváty vitamínů rozpustných ve vodě. Také není vzácností, když kofaktory navíc váží molekuly kovů nebo jsou samy tvořeny kovy, stopovými prvky, jako je mangan, železo, kobalt, nikl, měď, zinek nebo molybden.

k iniciaci autooxidace nenasycených mastných kyselin NeMK. Reaguje s mnoha typy organických molekul poskytujícími radikály. NeMK a oleje jsou zvláště citlivé k oxidaci s O_3 . Vytváří meziprodukty, které postupně produkují aldehydy a H_2O_2 , který pak s nimi reaguje za vzniku kyselin. V živých systémech může ozonolýza způsobit disulfidické síťování AMK obsahujících síru ve skupině $-SH$. [5, 27]

Oxid siřičitý SO_2 je na povrchu usně přeměněn slunečním zářením na SO_3 . Za přítomnosti kyslíku se může SO_3 rozložit na SO_2 a O_3 . Useň činěná kondenzovanými tříslovinami absorbuje dvakrát více SO_2 než useň činěná hydrolyzovanými tříslovinami. Kondenzované třísloviny kvůli svému polymerizované – kondenzovanému stavu tvoří neproniknutelný povrch, na který může být soustředěn SO_2 . Absorpce SO_2 závisí na okolní koncentraci a rychlosti usazování na povrchu. SO_x reagují s vodou za vzniku H_2SO_3 a H_2SO_4 , které disociují za vzniku nebezpečného H_3O^+ . [5]

Oxid dusičitý NO_2 je silný katalyzátor peroxidace polynenasycených mastných kyselin. Sluneční světlo a voda produkují radikály kyslíku a trioxidu dusíku NO_3 . Takto aktivovaný kyslík reaguje rychle s organickými materiály za vzniku dalších radikálů, které způsobují štěpení. Ethylenová skupina v NeMK je ihned „napadena“ NO_2 za vzniku dalších volných radikálů. [5]

Oxid uhličitý CO_2 je běžně přítomnou složkou vzduchu a má malý vliv na poškození usně. [5]

★ Kovy a soli

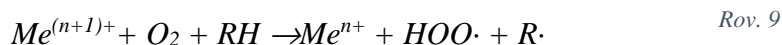
Kovy zpravidla považujeme za katalyzátory oxidační reakce, ale jejich význam je komplexní. Hořčík a železo zvyšují rychlost fotolýzy, zinek a hliník ji snižují a souběžně železo a hliník mohou působit jako antioxidanty. Některé kovy jako měď, kobalt a železo podléhají jednoelektronovým redoxním reakcím. Mohou se zapojit jako katalyzátory autooxidace a peroxidace polynenasycených mastných kyselin. Železo je nejaktivnější promotér peroxidace tuků. Do usně se dostává při její výrobě nebo z rostlinných tříslov a organické složky ho snadno chelatují. V aerobních podmínkách železo vystupuje jako katalyzátor oxidace SO_2 ze vzduchu na SO_3 , který se následně přeměňuje na H_2SO_4 . Ta skrz hydrolyzu způsobuje rozklad kolagenu. [5]

Různé soli kovů ovlivňují také T_s usně, a to rozdílnou měrou. Ionty jsou řazeny podle jejich vlivu na teplotu smrštění: Cl^- , Br^- , K^+ , SCN^- , Mg^{2+} , Na^+ , Cs^+ , Li^+ a Ca^{2+} (přítomnost Ca^{2+} iontů způsobuje největší pokles T_s). Důvodem různých účinků

solí na T_s je odlišný stupeň adsorpce nebo síly iontové vazby každé soli k molekule proteinu. Některé soli mohou být přítomny v usni ve vyšší koncentraci jako důsledek snížení vlhkosti.[5]

★ Vliv kationtů kovů [11]

Ionty přechodných kovů obecně katalyzují všechny oxidační reakce probíhající jak na povrchu, tak ve struktuře polymerních materiálů, jejich význam je tedy komplexní. Mechanismus katalýzy ionty přechodných kovů na molekule RH (kde R značí uhlovodíkový zbytek s aktivním vodíkem H) popisují uvedené reakce Rov. 6 a Rov. 7, jejichž produkty jsou hydroperoxidové ($HOO\cdot$) a organické radikály ($R\cdot$) (Rov. 9).[11]



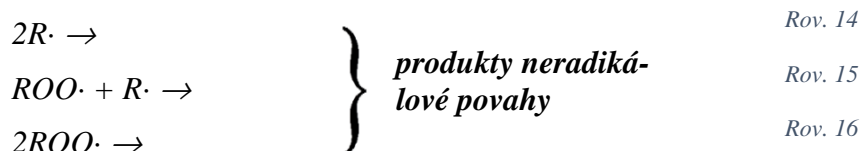
Vzniklé volné radikály reagují se vzdušným kyslíkem (Rov. 10) a následně s další makromolekulou polymeru R'H (Rov. 11) za vzniku hydroxyperoxidu ($ROOH$) a organického radikálu ($R'\cdot$).[11]



Již stopové množství iontů přechodných kovů ale může reakci (Rov. 11) katalyzovat. Tato katalýza pravděpodobně probíhá tak, že ionty přechodných kovů rozkládají vzniklé hydroperoxy na další reaktivní radikály za současného snižování svého oxidačního stavu (Rov. 12). V další reakci (Rov. 13) může takto vzniklý redukovaný ion znovu reagovat s dalším hydroperoxidem za vzniku nového hydroperoxidového ($HOO\cdot$) a organického radikálu ($R\cdot$). Regenerovaný ion přechodného kovu tak může znovu vstoupit do reakce (Rov. 12) a tvorbou dalších radikálů dále katalyzovat celý proces (Rov. 11)



Poslední fází celého procesu je terminace, kdy vznikají produkty neradikálové povahy (Rov. 14 - Rov. 16), které již nejsou aktivní a obsahují hydroxylové, karbonylové i karboxylové funkční skupiny.[11]



Tímto mechanismem pravděpodobně probíhá také oxidace kolagenu usní a pergamenů označovaná jako „černý rozpad“ (black rot), která je katalyzovaná ionty přechodných kovů. Jedná se o jedno z nejzávažnějších poškození kolagenních materiálů, jehož makroskopickým projevem je ztráta pevnosti, křehkost a práškovatění kolagenních vláken. U takto poškozených kolagenních materiálů ale nebyl zaznamenán pokles jejich hodnot pH.[11]

★ Teplo

Dodáním vnějšího tepla dojde k převodu tepelné energie na energii kinetickou. Vnější energie způsobí zvýšení pohybu molekul, který urychluje srážky mezi sousedními molekulami a vzrůstá tak rychlost reakce. U polymerů probíhá pohyb molekul do té doby, dokud vazby držící řetězec pohromadě nemohou déle odolávat a rozruší se. Teplotní degradace může vést k oddělení triple helixu. Teplotní procesy se využívají např. k denaturaci proteinu a určení T_s . Vnější teplo, vlhkost obsažená v materiálu a okolní vzduch spolu vzájemně souvisí.[5, 27]

Dlouhodobý účinek mírného kolísání teploty okolí způsobuje ztrátu schopnosti usně adsorbovat vodní páru ze vzduchu. Po dlouhodobém kolísání useň ztrácí schopnost znovu získat vlhkost a stává se tvrdou a křehkou. Pokud useň ztrácí nebo získává vlhkost rychlými výkyvy, bude docházet k vypařování nebo kondenzaci vody.[5]

Obvykle useň, která je vysoce degradovaná, netvrdne, ale je vláknitá a porézní a taková bude ztrácet nebo získávat vlhkost mnohem rychleji než useň nedegradovaná. Příčinou jsou fyzikální a chemické změny, tak jako změna čísla pročinění a soudržnosti, růst propustnosti vláknité struktury a růst hygroskopicity.[5]

★ Voda

Za normální teploty a relativní vlhkosti existují v usni dva druhy vody – volná (několikvrstvá) a vázaná (molekulová).[5]

Volná voda je přítomná mezi propletenými vlákny kolagenu. Je přítomna jako monovrstva vázaná na silná a slabá místa v proteinu a v několika vrstvách v interfibrilárním prostoru. Slabě vázaná voda je vázána van der Waalsovými silami na povrchu fibril. Množství vrstvené volné vody je 0,07 – 0,25 g vody na 1 g suchého kolagenu, tato hodnota ale také závisí i na relativní vlhkosti (RH). Volná voda se pohybuje z a do fibrilární struktury se změnami RH, zatímco vázaná voda je pevně spojena s molekulou bílkoviny. Volná voda může vstoupit dovnitř makromolekuly a zvýšit rychlost reakcí (hydrolyza, oxidace). Její ztráta způsobuje tuhost. Množství volné vody se mění s fyzikálním stavem usně.[5]

Vázaná voda je přítomna v kolagenové struktuře a ovlivňuje fyzikální a chemické vlastnosti. V kolagenu je množství vázané vody asi 2 moly na tripeptid (0,07g vody/g suchého kolagenu) při rovnovážné RH kolem 10 %. Jejím odstraněním se mění intra- a intermolekulární vazby a dochází k nevratnému tuhnutí. Lyofilizace může způsobit odstranění vázané vody a to je také příčinou denaturace interfibrilárních proteinů.[5]

✪ **Tuky, oleje, vosky**

Produkují vysoce energetické volné radikály, které urychlují oxidaci proteinů. Jsou vpraveny do usní po činění jako mazadla a jako ochrana před slepením při vysychání usně. Sulfatované oleje mají esterovou vazbu mezi organickým zbytkem a skupinou-SO₃, jenž není stabilní a je snadno hydrolyzovatelná za současného uvolnění H₂SO₄. [5]

✪ **Tříslika**

Tříslika mají silně antioxidační aktivitu. Síla aktivity závisí na počtu a umístění fenolových OH skupin. Hydrolyzovaná tříslika se zdají mít vyšší antioxidační schopnost než tříslika kondenzovaná.[5]

Antioxidační schopnost může být významně snížena UV zářením, H₂O₂ a O₃. Tříslika také mohou obsahovat nečistoty ve formě iontů kovů, které mohou katalyzovat autooxidační reakce. V historii technologie činění byly k odstranění železitých nečistot užívány citrátové, oxalátové a tartrátové soli a Na₄P₂O₇. Antioxidační schopnost třísliiv může být snížena také metylací, neboť činiva mohou methylaci podléhat.[5]

4 FAKTORY KLIMATU OVLIVŇUJÍCÍ VLASTNOSTI MUZEJNÍCH, KNIHOVNÍCH A ARCHIVNÍCH KOLAGENNÍCH MATERIÁLŮ

Fyzikální vlastnosti prostředí knihovních a archivních depozitářů (teplota a vlhkost vzduchu, světlo) a obsah polutantů (plynných i pevných z vnějších i vnitřních zdrojů) ovlivňují vlastnosti a životnost uložených sbírkových materiálů. Kolagenní materiály – pergameny a usně – tvoří významnou část jak archivních a knižních sbírek, tak i muzejních kolekcí.

4.1 *Teplota a vlhkost*

★ **Vysoká teplota**

Teplota působí jako iniciátor oxidace a urychluje chemické reakce, např. hydrolyzu. Teplota prostupuje celou strukturou a je aktivní i při nepřítomnosti světla. Radikály se mohou vytvořit v nečiněném kožním kolagenu při 50 °C během jedné minuty. Třísločinná usně se oxiduje snáze než nečiněný kožní kolagen nebo pergamen. Bylo zjištěno, že po skladování 2 roky při 50 °C za suchých podmínek je stupeň oxidace třísločinné usně srovnatelný s usně skladovanou více než 60 let při pokojové teplotě. V závislosti na typu usně může tato hladina oxidativního štěpení snížit teplotu smršťení pod teplotu smršťení nečiněné kůže, tj. cca 65 °C.

★ **Vysoká teplota a vysoká vlhkost**

Molekuly kolagenu obsahují množství aminokyselin s polárním postranním řetězcem a koncovými skupinami s náboji, proto kolagen snadno ztrácí nebo přijímá vlhkost z okolního ovzduší.

Dlouhodobé skladování za vyšší teploty a vlhkosti způsobuje hydrolytickou degradaci hlavního řetězce kolagenu s následným snížením teploty smršťení a postupným snížením pevnosti.[28]

★ **Nízká vlhkost**

Malý obsah vlhkosti je vázán vodíkovými vazbami na polární skupiny kolagenových molekul. Takto vázaná voda tvoří v pergamenu skladovaném při 20 °C a relativní vlhkosti 50 – 60 % 12 – 14 % hmotnosti suchého pergamenu. Prodloužené skladování při méně než 40% relativní vlhkosti vede k postupnému snížení obsahu této vázané vody, což se projevuje snížením pružnosti a zkrěhnutím pergamenu. Může nastat smršťení a zkroucení kolagenového materiálu. Když se obsah vázané vody sníží pod 8 % hmotnosti pergamenu či usně, ztrácí kolagen postupně schopnost zpětné absorpce vlhkosti a suchý zkrěhlý materiál již nelze zvlhčit.

★ Kolísání vlhkosti

Kolísání vlhkosti v usni může způsobit mechanické poškození při cyklech smrštění – roztažení. Snížení vlhkosti vypařováním může způsobit chemické reakce na rozhraní pevné a kapalné látky. Navíc rychlá absorpce vlhkosti vede ke zvýšení teploty usně, které může nastartovat smrštění nebo želatinizaci velmi poškozených usní. Kromě toho usně trpí fyzikálním napětím při změnách vlhkosti a teploty. Tento stresový faktor roste úměrně štěpení, protože rychlost absorpce a desorpce vlhkosti se zvyšuje se vzrůstajícím poškozením.

Kolísání vlhkosti má negativní vliv i na strukturu pergamenu, a zvláště na adhezi barevné vrstvy iluminací k pergamenu. Závislost roztažnosti pergamenu na vlhkosti je jiná než závislost roztažnosti barevné vrstvy. Je to dáno jejich odlišným chemickým složením a strukturou. Při změnách vlhkosti je vyvoláno smykové namáhání na rozhraní pergamen – barevná vrstva, a to může vést k odloupení barevné vrstvy.

★ Vysoká vlhkost

Riziko mikrobiální kontaminace je vysoké, když je vlhkost vyšší než 65 %.

Nadměrná vlhkost vede k rozvolnění struktury kolagenových vláken, jejich napnutí fixované při sušení pergamenu během výroby mizí, vlákna se tvarují do přirozeného, méně uspořádaného stavu., což se projeví zkroucením a zvlněním pergamenu.

★ Shrnutí

Z uvedených informací vyplývá, že objekty z činěných usní nebo pergamenů by měly být skladovány při konstantní teplotě a vlhkosti. Postup chemických reakcí může být zpomalen nízkou teplotou a konstantní vlhkostí.

Teplota 18 °C představuje přijatelný kompromis mezi ochranou kolagenních materiálů a pohodlím zaměstnanců v depozitářích. Pro objekty, které nemusí být vystaveny a pravidelně užívány, může být nastavena nižší teplota. Relativní vlhkost v depozitářích by měla být mezi 50 a 55 %, ale stálá, pokud je to možné. Usně s nízkou hydrotermální stabilitou a teplotou smrštění blízko k 35 °C by měly být skladovány v chladu při nízké a stabilní relativní vlhkosti. Usňové objekty, které při pokojové teplotě při normální nebo vysoké relativní vlhkosti želatinizují, by měly být skladovány v mrazicím boxu.

V normě ČSN ISO 11799 Informace a dokumentace – Požadavky na ukládání archivních a knihovních dokumentů jsou stanoveny následující podmínky pro uchovávání kolagenních materiálů. Pro srovnání jsou v Tab. 4-1 uvedeny i podmínky pro skladování papíru.[29]

Tab. 4-1: Klimatické požadavky pro ukládání archivních a knihovních dokumentů dle normy [29]

TYP MATERIÁLU	TEPLOTA [°C]			RELATIVNÍ VLHKOST [%]		
	MIN	MAX	Přípustná denní změna v rozmezí	MIN	MAX	Přípustná denní změna v rozmezí
Papír, optimální ochrana	2	18	±1	30	45	±3
Papír, úseky manuálního ukládání, pravidelně užívané předměty	14	18	±1	35	50	±3
Pergamen, kůže	2	18	±1	50	60	±3

4.2 Záření a sluneční světlo

S každou vlnovou délkou je spojena energie, která může způsobit strukturální změnu materiálu. Když tato strukturální změna vede k oslabení nebo zvýšení náchylnosti k dalším změnám, potom dojde k degradaci ozářeného materiálu. Z tohoto důvodu je třeba snížit ozáření kolagenních materiálů na minimum. UV záření by mělo být vyloučeno úplně, ale i viditelné světlo může být škodlivé.[20]

Vystavení kolagenního materiálu slunečnímu světlu vede k fotodegradaci kolagenu¹⁰ a změně zbarvení, u pergamenu obvykle zežloutnutí. Stupeň reakce závisí na intenzitě a energii světelného zdroje, stejně jako na době ozáření; nižší vlnové délky a UV záření poškozují nejvíce.

Světlo působí na kolagenní materiály následujícími způsoby:

- Na počátku ozáření se mohou tvořit nové příčné vazby, což způsobí úbytek pružnosti a zkřehnutí.
- Prodloužené ozáření způsobí degradaci a rozštěpení hlavního řetězce v kolagenové molekule a postupné snížení pevnosti. To je pozorovatelné více u pergamenu než u činěných usní, protože v něm chybí příčné vazby činících látek s kolagenem.
- Změna barvy způsobí postupné žloutnutí pergamenu v oblastech vystavených slunečnímu světlu nebo UV záření.

¹⁰Kolagen obsahuje stopy tyrosinu a vyšší obsah fenylalaninu. Tyto AMK (stejně jako cystin a tryptofan, které nejsou v kolagenu obsaženy) reagují fotoaktivně a tvoří v hlavním řetězci bílkovin volná radikálová místa, což vede k degradaci tohoto hlavního řetězce.

4.3 Polutanty

Polutanty bývají obecně míněny nečistoty v prostředí, které pocházejí z přírodních nebo člověkem vytvořených zdrojů. V oblasti ochrany kulturního dědictví je lépe použít upřesněnou definici, která polutanty definuje jako reaktivní chemické sloučeniny v plynném, kapalném nebo pevném stavu (částice), které se nacházejí v prostředí okolo památek. Tyto sloučeniny reagují s materiály uměleckých děl a značně urychlují jejich přirozené stárnutí.[30]

Polutanty jsou vytvářeny jak vnějšími, tak vnitřními zdroji. Vnější polutanty jsou funkcí klimatu, zeměpisné polohy, počtu a typu průmyslu a dopravních prostředků, užívaných pohonných látek a podobně. Z plyných polutantů bývají obecně spojeny se zdroji mimo budovy oxid siřičitý a oxidy dusíku. Jejich zdroje mohou být přírodní nebo vytvořené člověkem. Další plyné polutanty jako organické kyseliny, formaldehyd a výpary rozpouštědel se tvoří a hromadí v interiérech a mohou dosahovat vysoké koncentrace v uzavřených prostorách. Některé, např. ozón, mají zdroje jak uvnitř, tak vně budov. Formaldehyd je spojovaný s vnitřním znečištěním, ale hladiny formaldehydu uvolňovaného ve venkovním prostředí stoupají, zvláště ve spojitosti s užitím pohonných látek na alkoholové bázi. Stav polutantů v ovzduší je obecně velmi proměnlivý a je nutné stále sledovat aktuální informace v této oblasti.[31]

Jemné částice v ovzduší jsou tvořeny dvěma primárními zdroji: jedním jsou pevné materiály ze zemského povrchu, druhým částice vytvořené atmosférickými reakcemi. Větší částice o průměru 2,5 – 100 μm pocházejí z kouře a prachu z průmyslových procesů, zemědělství, stavebnictví, silničního provozu, rostlinných pylů a dalších přírodních zdrojů. Částice s průměrem menším než 2,5 μm pocházejí ze spalování fosilních paliv, zvláště z uhelných elektráren a z automobilového provozu, ale také ze síranových a dusičnanových aerosolů, které vznikají, když oxidy síry a dusíku kondenzují v atmosféře. Nejjemnější prachové částice, které pochází ze spalovacích procesů, jsou černé o průměru jen několik desetin mikrometru, zatímco prach z půdy je obvykle hnědý s průměrem několik mikrometrů nebo i větší. Organické látky bývají žluté a jejich velikost kolísá.

V muzejních budovách pocházejí prachové částice hlavně z vaření a vytápění, rostlin a stavebních materiálů. Dalším zdrojem prachových částic jsou návštěvníci, kteří je přinášejí na botách a oděvu.

Lidé jsou účinkům polutantů přizpůsobivější než umělecké předměty. Žijící organismy mají obranné systémy a jsou schopné určité „sebeopravy“ jako odpovědi na napadení. V případě uměleckých objektů každá chemická reakce mezi polutantem a objektem způsobuje poškození objektu. Ačkoliv poškození může být na molekulární hladině a není viditelné, následují nevratné chemické změny. To je důvod, proč jsou koncentrace polutantů pro muzejní účely požadovány extrémně (o dva až tři řády) nižší než hodnoty stanovené zdravotnickými organizacemi (Tab. 4-2; Tab. 4-3).[30]

Tab. 4-2: Doporučované hodnoty vnějších plynných polutantů pro muzea [30]

POLUTANT $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	NAVRHOVANÝ LIMIT		SROVNÁVACÍ HODNOTY		DOPORUČENÍ WHO ¹¹
	Citlivé materiály	Ostatní	Přirozená hladina	Město	
NO ₂	<0,1 - 5	3,8 – 19,1	0,4 - 93	3,8 - 90	199 (1 hod) 40,2 (celoročně)
SO ₂	<0,1 – 1,1	1,1 – 5,3	2,7 – 37,3	5,3 - 251	506 (10 min) 50,6 (celoročně)
O ₃	<0,1	1–10	2–200	130–290	120 (8 hod)

Tab. 4-3: Doporučované hodnoty vnitřních plynných polutantů pro muzea [30]

POLUTANT $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	NAVRHOVANÝ LIMIT		SROVNÁVACÍ HODNOTY		DOPORUČENÍ WHO
	Citlivé materiály	Ostatní	Přirozená hladina	Město	
H ₂ S	<0,01	0,14	0,01 – 14,2	0,14 – 7,1	152
Kyselina octová	<12,5	100–700	0,12 - 10	0,25 - 40	
Kyselina mravenčí	<9,5	9,5 - 38	0,1 – 7,6	0,1 – 32,5	
Formaldehyd	<0,12 – 6,2	12,5 - 25	0,5 - 2	2–30 62,5 – 75 (nové domy)	100 (30 min)

¹¹WHO – World Health Organization

Kolagenní materiály řadíme mezi materiály citlivé na všechny polutanty uvedené v tabulkách výše (Tab. 4-2; Tab. 4-3).[32]

Jednotlivé polutanty ohrožují objekty v závislosti na materiálech, z kterých jsou objekty zhotoveny. Svou roli v celkovém riziku poškození hrají integrita objektu (tj. kvalita materiálů, historie objektu a skladovací podmínky), podmínky prostředí (relativní vlhkost a teplota) a konzervační ošetření.

Je také třeba brát zřetel na synergii vnitřního klimatu a mikroklimatu: riziko poškození směsí polutantů není jen prostý souhrn rizik jednotlivých polutantů, ale polutanty se ovlivňují navzájem. Kvůli těmto a mnoha dalším parametrům, které přispívají k potencionálnímu poškození polutanty, je obtížné definovat standardy polutantů pro skladování objektů kulturního dědictví.

Další komplikací je to, že koncentrace polutantů je zpravidla měřena v prostředí, kde již poškození nastalo. Nevíme, které polutanty byly přítomny na počátku poškození, ani jaké byly jejich koncentrace, když poškození aktuálně začalo, nebo jak dlouho trvalo, než poškození vzniklo. Často je začátek poškození postupný a zvláště u uložených objektů není hned pozorovatelný. Když je poškození objeveno, může být jeho příčina nepřesně připsána pouze podmínkám uložení.

★ Oxid siřičitý SO₂

Hlavním zdrojem oxidu siřičitého bylo spalování fosilních paliv. V současné době se koncentrace oxidu siřičitého v ovzduší pohybuje v daleko menších hodnotách než ve 20. století, protože spalování fosilních paliv (vytápění domácností, tepelné elektrárny) bylo na konci 20. století značně omezeno.

V roce 1935 byl v Anglii uskutečněn test dlouhodobého skladování usňových vazeb: do usní připravených různými způsoby bylo svázáno přes 300 svazků. Tyto svazky byly skladovány v Britské knihovně v Londýně (ovzduší s vysokým obsahem plynných polutantů) a jejich duplikáty v Národní knihovně ve Walesu (čisté ovzduší). Vazby byly prohlíženy každých 5 let a byla zjišťována mechanická poškození - praskání povrchu, snadnost odírání nebo zlomení hřbetu. Zkouška skončila po 35 letech skladování. Bylo zjištěno, že zatímco velká část knih skladovaných v Londýně dosáhla pokročilého stupně poškození už po 20 letech, ve Walesu byla za celou dobu skladování pozorována pouze u některých knih malá poškození.[33]

Tento pokus umožnil stanovit normu pro oxid siřičitý s ohledem na skladování usní. Ostatní polutanty jako oxid dusičitý a ozon byly při pokusu nalezeny v koncentracích, které vlastnosti usní neovlivňují, proto bylo poškození usní připsáno na vrub pouze oxidu siřičitému. V knihovně ve Walesu byla po 60 letech skladování zjištěna v usních akumulace 0,5 % síranů, která byla podle stavu usní vyhodnocena jako přijatelná. Naopak akumulace 2,5 – 5 % síranů nalezená v Britské knihovně vedla ve většině případů k poškození. Z pokusu vyplývá, že vyhovující vnitřní koncentrace oxidu siřičitého nemá činit více než 0,06 ppb,¹² jestliže chceme zachovat nízkou rychlost poškozování usně.[34]

Výsledky pokusu s dlouhodobým skladováním usňových vazeb byly zhodnoceny ve výzkumných projektech Evropské komise: STEP Leather Project, ENVIRONMENT Leather Project, MAP a IDAP.[33-36]

Useň je přirozeně kyselá látka, do které byly kyselé materiály zavedeny při výrobě. Oxid siřičitý může způsobit tzv. „red rot“ poškození neboli červený rozpad (zeslabení a práškovatění) usně. Tento jev je provázen velmi nízkým pH usně.

Pergamen má významně vyšší odolnost k polutantům než tříslučiněné usně. Molekuly rostlinných třísliiv obsahují četné hydroxylové skupiny, které reagují s oxidem siřičitým, takže přítomnost rostlinných třísliiv hraje aktivní roli ve zvýšení poškození a kyselosti. Pergamen neobsahující třísloviny absorbuje daleko méně oxidu siřičitého a změny pH jsou významně pomalejší než u tříslučiněných usní skladovaných ve stejně znečištěném ovzduší.

¹²V literatuře nebo při vlastním měření koncentrace polutantů lze narazit na dva typy jednotek koncentrace. Jsou to jednotky objemové a hmotnostní. Nejužívanější objemovou jednotkou jsou ppb, ppm případně ppt:

1 ppm parts per million – na jednu sledovanou částici připadá 10⁶ částic

1 ppb parts per billion – na jednu sledovanou částici připadá 10⁹ částic

1 ppt parts per trillion – na jednu sledovanou částici připadá 10¹² částic

Hmotnostní koncentrace je udávána v $\mu\text{g.m}^{-3}$, případně mg.m^{-3} . Při užití stavové rovnice ideálního plynu

$$P.V = R.T$$

získáme přepočítací rovnici

$$\mu\text{g.m}^{-3} = \text{ppm} \cdot 40,9 \cdot Mr,$$

kde Mr se rovná molekulové váze polutantu v g.mol^{-1} .

$$\text{ppb} = (\mu\text{g.m}^{-3} \cdot 10^3) / (40,9 \cdot Mr)$$

Objemové jednotky jsou závislé na teplotě a tlaku, hmotnostní nikoliv. Často je možné získat výsledky v obou jednotkách. Laboratoře dávají přednost objemovým, zprávy pro EU hmotnostním.

★ Oxidy dusíku NO_x

Oxidy dusíku je souhrnný název pro oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO₂. Hlavními zdroji oxidů dusíku je silniční doprava (významný podíl má ovšem i doprava letecká a vodní) a spalovací procesy ve stacionárních zdrojích. Méně než 10 % celkových emisí NO_x vzniká ze spalování přímo ve formě NO₂. [30-32]

NO_x poškozují usně a pergamen. NO₂ zvyšuje poškození na usních způsobené SO₂. Hraniční koncentrace oxidů dusíku, která již způsobuje degradaci usní a pergamenů, zatím nebyla přesně vyčíslena. [30, 31]

★ Ozón O₃

Ozón je označován za sekundární znečišťující látku, protože není významnou měrou primárně emitován z antropogenních zdrojů znečišťování ovzduší.

Sluneční světlo z ozónu tvoří vysoce reaktivní oxidanty, které mohou způsobit oxidační degradaci hlavního řetězce kolagenových molekul. Tato degradace je urychlována kyselostí: studie přirozeně zestárlých vazeb ukázaly, že poškození je relativně slabé, dokud se pH kůže nebo pergamenu nesníží pod hodnotu 3, pak se poškození urychluje. [30, 31]

★ Kyselina mravenčí a octová, formaldehyd a acetaldehyd

Tyto látky se mohou uvolňovat ze stavebních materiálů, z výstavních vitrín a nábytku. Jejich zdrojem jsou dále dřevěné výrobky, barvy, laky, koberce a jiné podlahové krytiny a další vybavení.

V kolagenových materiálech může formaldehyd tvořit příčné vazby, a to může ovlivnit jejich pevnost.

Kyseliny octová a mravenčí způsobují poškození pergamenu a usní. Známkou poškození je želatinizace kolagenních materiálů a snížení teploty smrštění. Dochází i k denaturaci proteinových materiálů. [37]

★ Prachové částice

Prachové částice urychlují degradaci některých třísloučených usní, které se také projevují snížením teploty smrštění. [38]

4.4 Skladovací podmínky a ochranné obaly

Nejlepší způsob ochrany a prodloužení života tříslučiněných usní a pergamenů je skladování ve stabilním neznečištěném prostředí s minimem škodlivých faktorů jako teplo, vysoká nebo nízká vlhkost a elektromagnetické záření. Jestliže se pro konzervaci usní používají další materiály, výběr těchto materiálů musí být učiněn opatrně, aby nedošlo ke kontaminaci usní prodlouženým kontaktem se škodlivými materiály (adheziva, tukovací směsi, konsolidanty a další).

Proteinové materiály jako usně, peří, želatinované fotografie jsou svou přirozeností poněkud kyselé. Aby se zabránilo chemické reakci s jejich obalem, tyto materiály se nemohou skladovat v kontaktu s alkalickými papíry, spíše v papírových obalech s neutrálním pH.[30]

5 VLASTNOSTI USNÍ A PERGAMENŮ A JEJICH TESTOVÁNÍ

Vlastnosti pergamenů a usní **závisí na** mnoha faktorech, zvláště pak na:

- Vlastnostech výchozí suroviny – kůže. Každé zvíře, z kterého je kůže stažena, je jedinečné, určené druhem plemene a stářím, podmínkami života (druh potravy, poranění a prodělaná onemocnění) i způsobem porážky.
- Způsobu zpracování výchozí suroviny
- Způsobu dalšího zpracování usní a pergamenů
- Skladovacích podmínkách
- Způsobu a šetrnosti manipulace s objekty zhotovenými z usní a pergamenů

Vlastnosti usní a pergamenů **můžeme posuzovat** z různých hledisek [9]:

- Přírozené vlastnosti – souhrn vlastností, které vyplývají z celkového stavu materiálu. Zjišťují se zrakem a hmatem – plocha, tloušťka, plnost, průhlednost, barevnost
- Chemické a fyzikálně chemické vlastnosti (chemické složení, obsah vlhkosti, obsah popela, obsah tuku, obsah látek vyloužitelných vodou, pH)
- Fyzikálně mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, tažnost, pevnost v roztržení štěrbin, pevnost ve dvojohybu, sorpce a desorpce vodních par, propustnost pro plyny a páry, porozita) – ovlivňují užité vlastnosti výrobku
- Vlastnosti povrchové úpravy (otěr, stálost na světle, odolnost vůči ohybu)

Podmínky některých zkoušek jsou definovány příslušnými normami. Většinou se jedná o zkoušky destruktivní s velkou spotřebou materiálu. Proto je u testování historických objektů, které chceme uchovat, nelze použít.

5.1 Testování usní a pergamenů [5]

Určení druhu zvířete [5, 9]

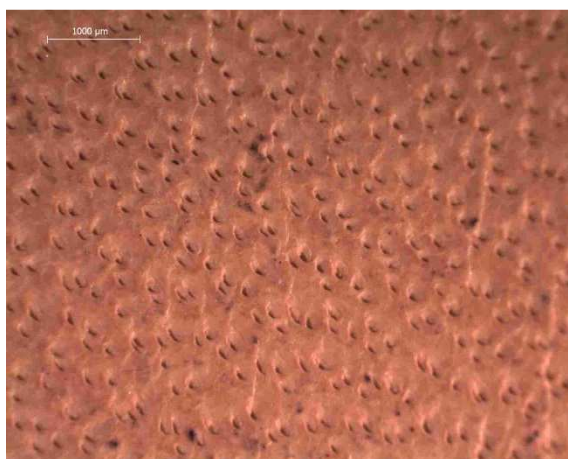
1) **Mikroskopicky**– struktura kůže je pro každý druh zvířete typická, a to jak její průřez, tak vzorek, který je na líci usně vytvořen jamkami (folikulami), které zůstávají po odstranění chlupů. Tento vzorek je charakteristický pro každý druh kůže.

Hovězina

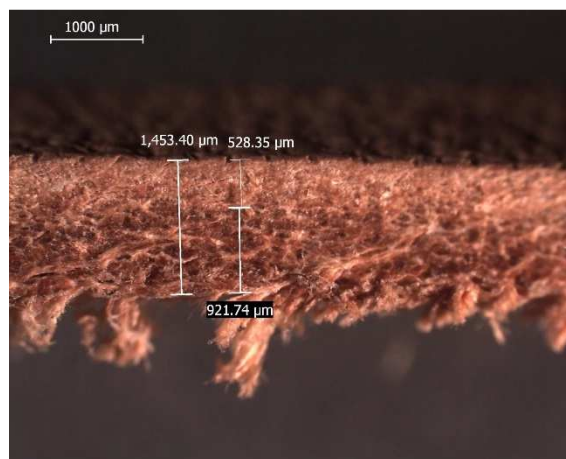
Hovězí kůže (Obr. 5-1; Obr. 5-2) mívá tloušťku obecně mezi 4 a 6 mm, plochu 3,3 – 4,2 m²/kus a hmotnost 15 – 60 kg/kus. Papilární vrstva zabírá přibližně 20 % celkové tloušťky, retikulární vrstva tvoří kolem 75 %. Chlupy jsou rovné, relativně hrubé a vyplňují papilární vrstvu ve stejné vzdálenosti.

Svazky vláken retikulární vrstvy jsou relativně velké (0,1 mm v průměru) a proplétají se v relativně velkém úhlu k povrchu.

Folikuly jsou v ploše rozmístěny v celé ploše bez uspořádání



Obr. 5-1: Líc hovězíny [GV]



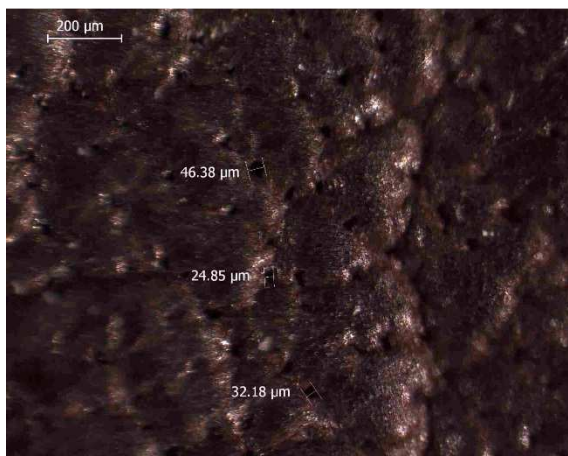
Obr. 5-2: Příčný řez hověžinou [GV]

Teletina

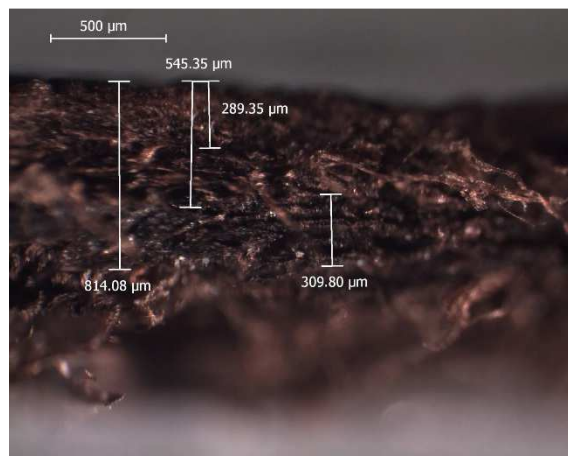
Je miniatura dospělé hovězí kůže (Obr. 5-3; Obr. 5-4). Poměr papilární vrstvy k celkové tloušťce je přibližně 30 %, retikulární pak asi 60 %, ale tloušťka kůže a velikost svazků vláken je závislá na stáří zvířete, oboje se zvyšuje s věkem.

Kůže telete starého jeden měsíc má tloušťku 1 mm a plochu 0,5 – 0,7 m²/kus. Svazky vláken koria jsou jemné a proplétají se ve středním úhlu. Kůže telete starého 6 měsíců má tloušťku 1,3 mm, plochu 1 m²/kus, svazky vláken koria jsou silnější a proplétají se ve větším úhlu. Ve 12 měsících, když je tele již plně vzrostlé, je tloušťka kůže 3 mm

a plocha 2,7 m²/kus. Struktura vláken odpovídá dospělému zvířeti. Hmotnost může být od 3 do 8 kg/kus.



Obr. 5-3: Teletina – líc [GV]

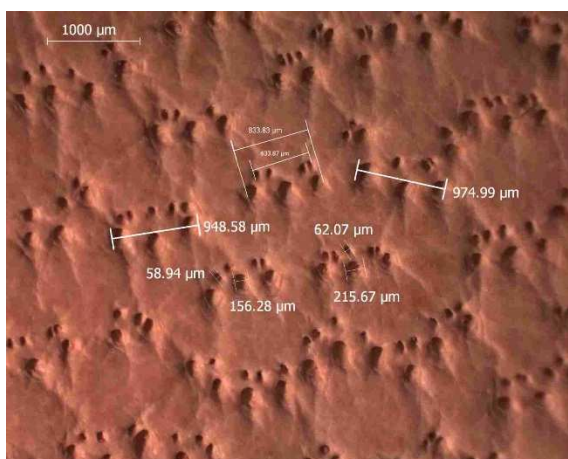


Obr. 5-4: Teletina – příčný řez [GV]

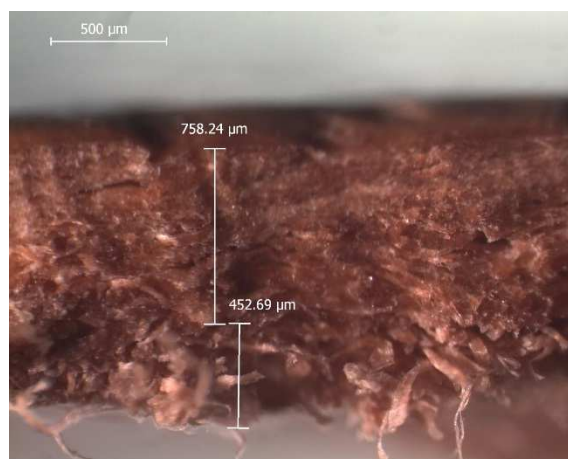
Kozina

Tloušťka kozin bývá 1 – 3 mm a plocha 0,5 – 0,7 m²/kus. Papilární vrstva tvoří víc než polovinu tloušťky celé kůže, vrstva retikulární je řídkší, ale pevná. Chlupy jsou jak hrubé, tak jemné (Obr. 5-5), přímé a procházejí skrz papilární vrstvu. To dovoluje jemné proplétání vláken papilární a retikulární vrstvy a obě vrstvy tedy nejsou oddělené (Obr. 5-6). Svazky vláken retikulární vrstvy jsou relativně jemné a proplétají se kompaktně ve středním úhlu.

Folikuly jsou uspořádány do skupinek po 3 větších jamkách, které jsou na jedné straně obklopeny několika jemnějšími jamkami.



Obr. 5-5: Kozina – líc [GV]



Obr. 5-6: Kozina – příčný řez [GV]

Skopovice

Hustota a zkadeření vláken v papilární vrstvě omezují prostor, skrz který mohou vlákna retikulární vrstvy pronikat do vrstvy papilární, a proto není přechod mezi oběma vrstvami příliš zřetelný (Obr. 5-7; Obr. 5-8). Přírodní tuk je uložen ve vrstvě tukových buněk na přechodu mezi papilární a retikulární vrstvou. Tyto tukové buňky přerušují kadeření vláken, a když je tuk během výroby usně odstraněn, zhroucené tukové buňky přispívají k uvolnění vláken v této oblasti. Vlákná retikulární jsou jemná a méně kompaktně propletená než u kozí a telecí kůže. Proto je skopovice měkčí než kozina.

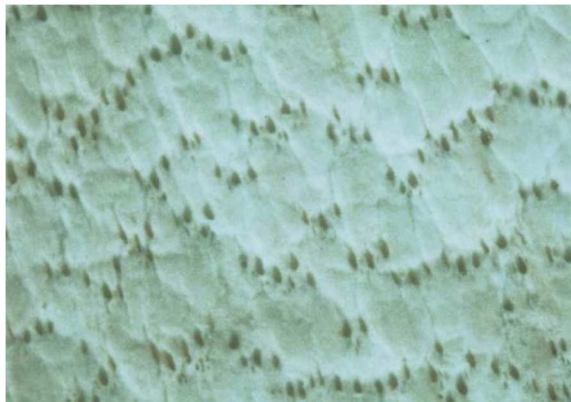
Existuje několik typů ovcí, každý má různou strukturu kůže.

Hairsheep – původem z tropických zemí – je relativně malé zvíře, poskytuje tenkou kůži (0,8mm) o ploše 0,4-0,5 m²/kus. Jemná vlákna koria se proplétají kompaktně bez rozdělení mezi vrstvami papilární a retikulární.

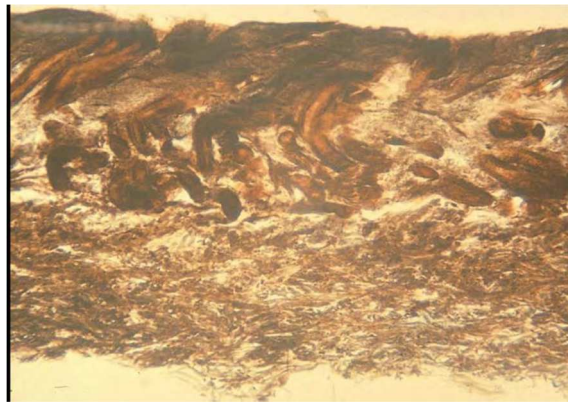
Woolbearingsheep (původem z Británie) má 2-3 mm silnou kůži o ploše 0,5-0,6 m²/kus. Retikulární vrstva zahrnuje nejméně polovinu celkové tloušťky.

Domáci horská ovce s hrubou vlnou má nižší hustotu vlny s menší tendencí k uvolňování spojení papilární a retikulární vrstvy.

Pro výrobu kůží **chamois** je lícová vrstva odštěpena a užívá se jen korium. [5]



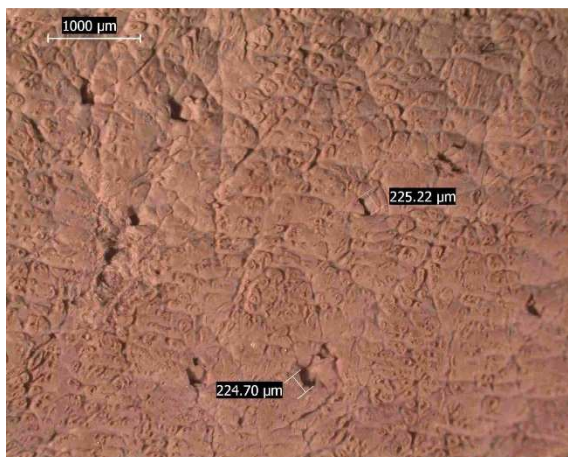
Obr. 5-7: Skopovice – líc [5]



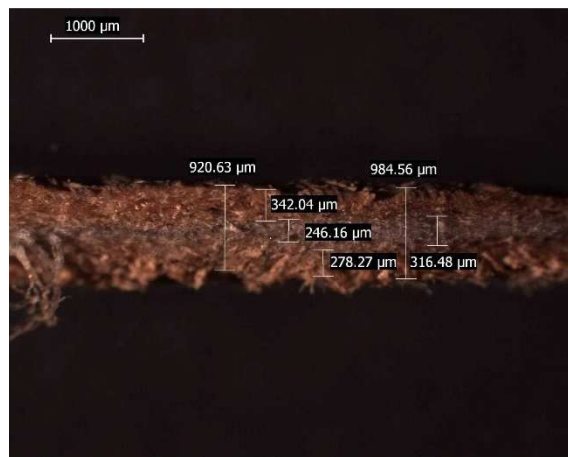
Obr. 5-8: Skopovice – příčný řez [5]

Vepřové usně

Vepřovice se významně liší ve struktuře od výše popsaných kůží (Obr. 5-9; Obr. 5-10). Téměř celá tloušťka kůže je tvořena papilární vrstvou, chlupy prostupují celou tloušťkou kůže, a proto po odstranění štětín zůstávají v kůži otvory viditelné i na rubní straně. Jamky jsou výrazně větší, s velkými rozestupy mezi sebou.



Obr. 5-9: Vepřovice – líc [GV]



Obr. 5-10: Vepřovice – příčný řez [GV]

Ve větším rozlišení jsou fotografie usní uvedeny v Příloze 2

2) **Analýza DNA** extrahované z objektu je dobře využitelná pro nečiněné materiály a pro tukočiněnou chamois useň. U tříslu a minerálně činěných usní mohou mechanismy příčných vazeb vzniklé při činění rušit extrakci.

Určení typu činění [5, 39]

1) **Vizuálně a omakem:** barva a struktura vzorku napovídá, jestli je nečiněný nebo činěný tříslou, hliníkem nebo chromem. Tříslučiněné usně (nebarvené) jsou přirozeně světle hnědé až „tělové“ barvy, např. Obr. 5-5 na str. 67, na omak ohebné a pružné. Oproti tomu usně chromočiněné jsou bílé,¹³ na příčném řezu je uprostřed viditelný světle zelený pruh a v porovnání s tříslučiněnou usní jsou pevnější. Hlinitočiněné usně jsou bílé a velmi jemné.

2) **Spalování vzorku:** vzhled popelu je charakteristický pro jednotlivé typy činění

- Chromočiněná useň – zelený popel
- Hlinitočiněná useň – bílý popel
- Tříslučiněný, tukočiněný a nečiněný vzorek kompletně shoří.

Z mnoha nečiněných materiálů zůstávají bílé zbytky, které lze zaměnit za bílý popel po hlinitočiněných usních. V některých případech vyžaduje získání popela vysokou teplotu a dlouhý čas.

¹³ Při zpracování dochází k odstranění přirozeného pigmentu kůže

3) Jednoduché chemické testy se užívají pro identifikaci způsobu činění usně na jednotlivých vláknech nebo malé skupině vláken.

- **Rostlinná třísliiva:** na mikroskopické sklíčko se umístí dva vzorky, každý se zvlhčí kapkou destilované vody. K jednomu vzorku se přidá kapka 1 – 2% (w/v) vodného roztoku FeCl_3 . Přítomnost rostlinných třísliiv způsobí tmavomodré, černé nebo zelené zbarvení (Obr. 5-11).

- **Hlinité sloučeniny:** dva vzorky se umístí na mikroskopické sklíčko, každý vzorek se zvlhčí kapkou 2N vodného roztoku NH_4OH . K jednomu vzorku se přidá jedna kapka 0,1% (w/v) roztoku alizarinové červeni S (sodium alizarin sulphonate) v 90% (v/v) ethanolu. Po pěti minutách se odstraní za pomoci filtračního papíru přebytečné činidlo a přidá se několik kapek 2N vodného roztoku CH_3COOH . Přítomnost hliníkových sloučenin způsobí červené zbarvení, které je po okyselení stabilní.

- **Kondenzované třísloviny I:** na mikroskopické sklíčko se umístí dva vzorky. Jeden vzorek se zvlhčí 2 kapkami 1% (w/v) roztoku vanilinu v 90% (v/v) ethanolu. Přebytek činidla se odstraní filtračním papírem a k oběma vzorkům se přidají 2 kapky koncentrované HCl . Tmavočervené zbarvení znamená přítomnost kondenzovaných tříslovin (Obr. 5-12).

- **Kondenzované třísloviny II:** do skleněné zkumavky se odměří 2,4 ml okyseleného n-butylalkoholu připraveného smísením 95 ml n-butylalkoholu a 5 ml 37% HCl , přidá se 5 mg vzorku usně. Následně se přikápně 40 μl 2% (w/v) roztoku $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve 2N HCl . Směs se po dobu 50 min udržuje při 100 °C. Vývoj červeno-oranžového až karmínového produktu indikuje přítomnost kondenzovaných tříslovin (Obr. 5-13).

- **Hydrolyzovatelné třísloviny – gallotaniny:** dva vzorky se umístí na mikroskopické sklíčko. K jednomu vzorku se přidá kapka 2N H_2SO_4 . Po třech minutách se odstraní přebytečné činidlo filtračním papírem. Ke stejnému vzorku se přidají 2 kapky 0,7% (w/v) roztoku rhodaninu v 99% ethanolu (methanolu). Po 5 min se odstraní přebytečné činidlo filtračním papírem. K oběma vzorkům se přidá kapka 2N KOH . Růžové až červené zbarvení je způsobeno přítomností kyseliny gallové, která vznikla kyselou hydrolyzou hydrolyzovatelných taninů.

- **Hydrolyzovatelné třísloviny – ellagotaniny:** ke 2 ml pyridinu ve skleněné zkumavce se přidá 5 mg vláken, následně se přidá 150 μl 37% HCl a směs se zahřeje na

30 °C. Po 5 min se přidá 150 µl 1% (w/v) NaNO₂ ve vodě. Směs se udržuje 20 min při 30 °C. Vznik modrého zbarvení indikuje přítomnost ellagotaninů (Obr. 5-14).



Obr. 5-11: Důkaz rostlinných třísliiv [GV]



Obr. 5-12: Důkaz kondenzovaných tříslovin I [GV]



Obr. 5-13: Důkaz kondenzovaných tříslovin II [GV]



Obr. 5-14. Důkaz ellagotaninů [GV]

Analytické instrumentální metody [11, 26]

- **Chromatografické metody**
 - HPLC – aminokyselinová analýza (změny v primární struktuře kolagenu), přítomnost a typ rostlinného třísliiva
 - Gelová permeační chromatografie
 - GC-MS – rozkladné produkty kolagenu
- **Elektromigrační separační metody**
 - 2D elektroforéza – změny v izoelektrickém bodě a molekulové hmotnosti kolagenu

- **Metody termické analýzy**
 - Termická mikroskopie – teplota smrštění
 - DSC – teplota denaturace a změna entalpie
 - Další – TA, DTA, DTMA (dynamická termomechanická analýza)
- **Spektroskopické metody**
 - FTIR spektroskopie – změny konformace sekundární struktury kolagenu
 - FT Ramanova spektroskopie – sekundární uspořádání kolagenového řetězce
 - Kolorimetrie – změna barevnosti
 - EPR spektroskopie – spektroskopie elektronové paramagnetické rezonance – sledování vzniku, reakcí a rozpadu volných radikálů
 - NMR spektroskopie - změny aminokyselin
- **Elektronová mikroskopie**
 - SEM – skenovací elektronová mikroskopie, morfologické změny struktury
 - TEM – transmisní elektronová mikroskopie, morfologické změny struktury
- **Rentgenová fluorescenční spektroskopie** – detekce prvků (hliník, draslík, vápník, chrom)

Fyzikálně-mechanické vlastnosti

Tyto vlastnosti souvisí do značné míry se strukturou usní a pergamenů. Vlákňité uspořádání kolagenových řetězců dodává těmto materiálům dobré mechanické vlastnosti, zejména pevnost v tahu, tažnost a odolnost proti opakovanému ohybu. Závisí na tom, z jakého místa a jakým způsobem byly testované vzorky odebrány. Zkoušky se provádějí na vzorcích odebraných ve dvou směrech – rovnoběžně se hřbetem usně/pergamenu a kolmo ke hřbetu usně/pergamenu – na speciálních přístrojích. Fyzikálně-mechanické vlastnosti se mění i s vlhkostí a teplotou testovaných materiálů, proto je ideální provádět je v klimatizované zkušebně. Kondicionování vzorků před měřením (23 °C, 50% relativní vlhkost) je nutností.

★ **Pevnost v tahu a tažnost**

Podstatou zkoušky je jednoosé namáhání zkušebního tělesa tahem. Vlákna se protahují, narušují se jejich vzájemné spoje, až se nakonec přetrhnou. Pevnost v tahu je defi-

novaná jako největší dosažená síla při zkoušce tahem vztažená na jednotku plochy počátečního příčného průřezu pracovní části zkušebního tělesa.

Tažnost se stanoví současně s pevností v tahu. Je to poměrné prodloužení počáteční délky pracovní části zkušebního tělesa při jeho přetržení. Tažnost kolagenních materiálů se výrazně mění podle místa, odkud byl odebrán vzorek. Nejvyšší tažnost prokazují vzorky ze slabin a vazů, naopak nejmenší pak jádrná část usně (zadek, hřbet a žebra).

✦ Další zkoušky

Pro posouzení vhodnosti kolagenních materiálů pro některé výrobky, jako jsou knižní vazby nebo funkční řemeny, je vypovídající zkouškou stanovení odolnosti vůči opakovanému ohybu – index praskání. Dalšími důležitými fyzikálně-mechanickými zkouškami jsou zdánlivý modul pružnosti v tahu usně při prodloužení, torzní tuhost a zdánlivý modul pružnosti ve smyku usně a deformační vlastnosti při vydutí usní.[9]

Určení stupně poškození

✦ Smyslově

Oranžovo-červené zbarvení tříslučiněné usně indikuje tzv. red rot (kyselé poškození). Jemným třením povrchu usně se zjistí, zda uvolňuje práškovité částice nebo zda je tuhá. Poškození red rot má i charakteristický kyselý zápach.

✦ Chemické testy

Chemické testy usní jsou také definovány v příslušných normách. Z historických materiálů lze však odebrat jen limitované množství vzorku.

Wouters [40] popisuje analytické schéma pro určení obsahu těkavých látek (hlavně vlhkost), teploty smrštění, pH, obsahu aniontů jako síranů, chloridů, dusičnanů a fosforečnanů, typu a obsahu taninů, obsahu tuku a obsahu kationtů jako hliník, chrom, železo. Na tyto analýzy se vyžaduje vzorek menší než 200 mg. Stárnutá usně je však velmi heterogenní materiál, a proto lze dojít u jednotlivých vzorků k velkým odchylkám. Toto analytické schéma je založeno na instrumentálních metodách jako HPLC a atomová absorpční spektroskopie.

pH [5]

Měření pH pevných látek je problematické, a i v tomto případě se vlastně měří pH vodného extraktu. Získaný výsledek závisí na koncentraci iontů v extraktu, který je určen obsahem vody užití k extrakci daného množství pevné látky. K získání reprodukovatelných výsledků je nutné pevně stanovit poměr vzorku k vodě. To bylo mezinárodně definováno jako 5 g usně k 100 ml vody. Jen zřídka je možné získat historický vzorek této velikosti, ale podobné výsledky byly získány i z menších vzorků při zachování tohoto poměru. Při užití standardní skleněné elektrody je možné snížit velikost vzorku na 0,25 g extrahovaných 5 ml vody a nyní jsou dostupné mikroelektrody, které mohou měřit např. extrakt připravený ze vzorku 0,025 g extrahovaného v 0,5 ml vody. Ve zmíněném Woutersově schématu byl 1 g usně extrahován 50 ml vody. Výsledky získané touto metodou byly o 0,4 jednotky vyšší než výsledky získané standardní metodou.

Poškození red rot vzniká působením silných kyselin na tříslučiněné usně, zvláště na činěné kondenzovanými taniny. Tyto silné kyseliny, hlavně kyselina sírová, mohly být k usním přidávány během výroby nebo byly tvořeny In situ z oxidu siřičitého absorbovaného ze znečištěné atmosféry. Jestliže standardní extrakt z tříslučiněné usně má pH vyšší než 3,5, není pravděpodobné, že useň obsahuje takové množství silných kyselin, které by způsobilo poškození red rot. Useň s pH pod 2,8 je již zřejmě takto poškozená.

V České republice se pro měření pH kolagenních materiálů v konzervátorské a restaurátorské praxi běžně používá pH metr s dotykovou elektrodou, která se přiloží na kapku destilované vody na povrchu testovaného materiálu. Tímto způsobem se však, jak bylo vysvětleno výše, měří pH povrchové vrstvy, a ne materiálu v celé jeho tloušťce.

Obsah síranů [5]

Sírany se do usně mohou dostat v průběhu výroby nebo ze vzdušného prostředí. Obsah síranů v usni se obecně určuje gravimetricky přidáním chloridu barnatého k vodnému roztoku a zvážením množství sraženého síranu barnatého. Mnoho usní obsahuje pouze malé množství síranů, takže k získání výsledků je třeba velký vzorek. Alternativní metody jako je volumetrie (odměrná analýza) nebo aniontová chromatografie, požadují daleko menší vzorky.

Obsah tuků [5]

Oleje a tuky, které jsou přidávány ke kůži během jejího zpracování, mají chránit vlákna před splením během sušení a poskytnout jí požadovanou měkkost a pružnost. Mohou být aplikovány jako pasta k teplé, mokré kůži a impregnovat strukturu vláken nebo jsou aplikovány ve formě emulze v likrovacím procesu, který byl zaveden na konci 19. století.

Když usně stárnou, stávají se tvrdými, křehkými a nepoddajnými. Současně se snižuje obsah materiálů, které se mohou extrahovat organickými rozpouštědly. Lze předpokládat, že tuk přidaný během výroby stárnutím mizí.

Metody k určení obsahu tuku v materiálu zahrnují extrakci vzorků usně organickými rozpouštědly jako je petrolether nebo dichlormethan v Soxhletově přístroji. Požadované množství vzorku je velké. Alternativní metoda používá plynovou chromatografii/hmotovou spektrometrii.

Obsah vlhkosti [5]

Obsah vlhkosti kolagenního materiálu se zjišťuje gravimetricky. Zkušební vzorek se vysuší do konstantní hmotnosti a rozdíl hmotnosti vzorku před a po sušení je pokládán za hmotnost vlhkosti.

Nové usně obsahují při 20 °C a 65 % relativní vlhkosti prostředí asi 14% vlhkosti. Staré, poškozené usně jí obvykle obsahují méně, asi 10 %. Je obecně zjištěno, že poškozené usně absorbují a desorbují méně vlhkosti a pomaleji než usně nové. Výjimkou jsou degradované usně obsahující hygroskopické produkty štěpení.

Mikroskopické metody stanovení poškození kolagenních materiálů [41]

★ Odhad soudržnosti vláken






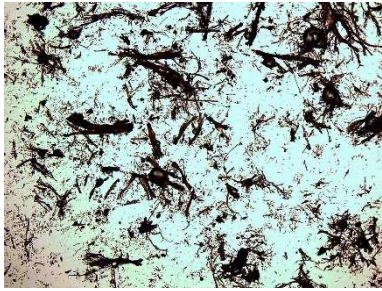
Zkouška se používá pro pergamen i pro činěné materiály (Obr. 5-15).



Obr. 5-15: Příprava ke zkoušce soudržnosti materiálu a pro měření T_s mikroskopicky [MS]

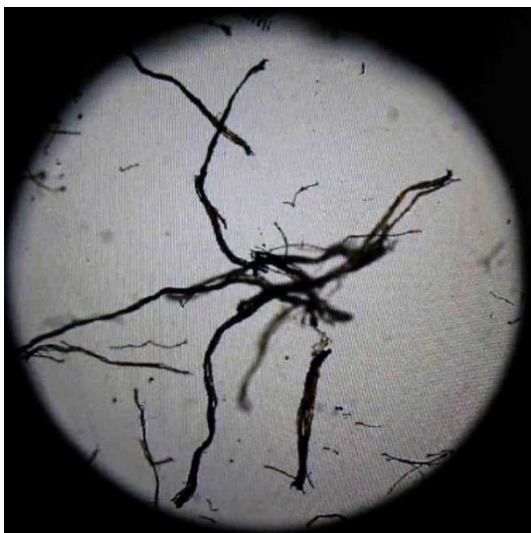
Z rubu zkoumaného kolagenního materiálu se tupou hranou skalpelu uvolní několik vláken a posouzením jejich soudržnosti a práškovatění se odhaduje stav jeho poškození. U vzorku se hodnotí podíl zastoupení vláken a prachových částic a jejich velikost. Velmi poškozené usně jsou typické vysokým podílem práškovitých částí a krátkými vlákny. Useň v tomto stavu se snadno smrští ve styku s vodou nebo dokonce s vysokou vzdušnou vlhkostí, proto u ní nelze použít konzervační zákrok založený na použití vody. Vyšší citlivosti metody lze tedy dosáhnout, jestliže se uvolněná vlákna smočí kapkou vody a nechají na vzduchu volně vyschnout. Výsledky zkoušky lze posuzovat s pomocí lupy, mikroskopu, případně i bez veškerých pomůcek pouhým okem.

Podle výsledků této zkoušky lze testovaný materiál rozdělit na tři třídy:

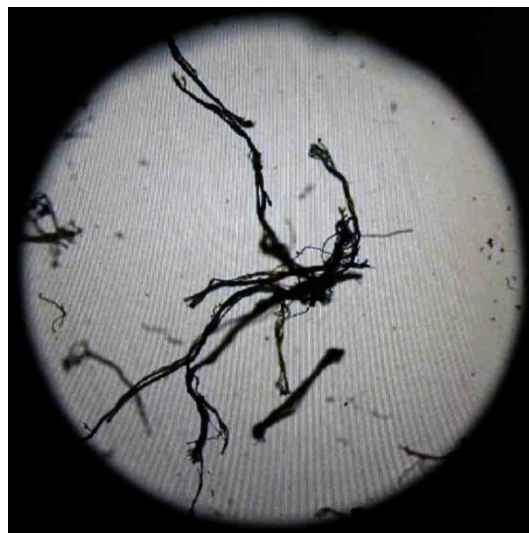
Třída č. 1 - makro	Třída č. 1 – mikro	Popis
		<p>Vlákna jsou dlouhá, soudržná, jejich zastoupení je relativně větší než zastoupení prachových částic. Materiál je v dobrém stavu.</p>
Třída č. 2 - makro	Třída č. 2 - mikro	Popis
		<p>Zastoupení soudržných vláken a prachových částic je stejné, vlákna jsou kratší než u třídy č. 1. Po namočení vláken a uschnutí není pozorováno jejich smrštění. Materiál je mírně degradovaný.</p>
Třída č. 3 - makro	Třída č. 3 - mikro	Popis
		<p>Zastoupení vláken je relativně menší než zastoupení prachových částic a jsou ještě kratší než u třídy č. 2, případně zcela ztrácí soudržnost. Po smočení dochází k jejich smrštění. Materiál je silně degradovaný.</p>

★ Teplota smršťení

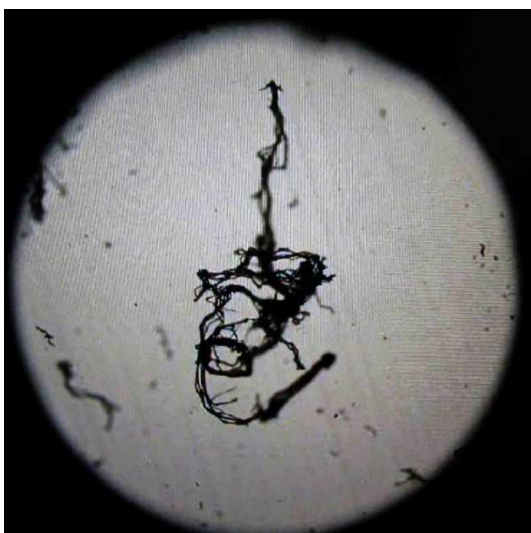
Molekuly kolagenu jsou molekuly vysoce organizované. Tuto organizovanost ztrácejí, jestliže jsou zahřáty ve vodě na 58-68 °C, kdy se uvolní příčné vazby (vodíkové můstky) mezi jednotlivými řetězci v trojšroubovici kolagenu a molekuly kolagenu se smršťují (Obr. 5-16 - Obr. 5-19).



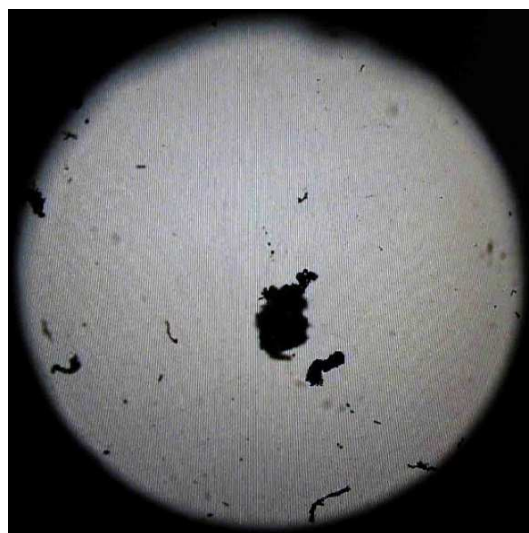
Obr. 5-16: Vlákna před smršťováním, zvětšení 40x [MS]



Obr. 5-17: Začátek smršťování, zvětšení 40x [MS]



Obr. 5-18: Vlákna během smršťování, zvětšení 40x [MS]



Obr. 5-19: Vlákna po kompletním smršťování, zvětšení 40x [MS]

Když dojde k vnesení dalších příčných vazeb do kolagenu, například při činění nebo při výrobě usní, zvýší se původní teplota smršťení nečiněné čerstvé kůže, která je asi 58-64 °C, až na 87 °C u tříslučiněných a nad 100 °C u chromočiněných usní. Teplota smršťení nového pergamentu připraveného tradičním způsobem bez dočiňování je asi o 10 °C nižší než teplota smršťení surové čerstvé kůže, tedy asi 57 °C.

★ Vztah teploty smrštění a chemického poškození usně

Rozpad přirozeně poškozených usní je způsoben kyselým hydrolytickým a oxidativním štěpením, která jsou konkurenční, ale současně se doplňují a vzájemně ovlivňují.

Analýzou přirozeně zestárlých usní bylo zjištěno, že teplota smrštění velmi dobře odráží změny v distribuci aminokyselin způsobené oxidací (tj. snížení obsahu lysinu, argininu, hydroxylysinu a zvýšení obsahu asparaginu a glutaminu) i chemické štěpení taninů, přítomnost rozpustných síranů a vodíkových iontů, které jsou připisovány hydrolytickému poškození.[33]

Chemické štěpení nepůsobí u pergamenů, na rozdíl od činěných usní, práškovatění vláken. Při zahřátí ve vodě nebo dokonce při přímém kontaktu s vodou při pokojové teplotě může ale docházet ke ztrátě uspořádané vláknité struktury a k tzv. želatinizaci.

Přibližné hodnoty T_s některých nepoškozených kolagenních materiálů jsou uvedeny (Tab. 5-1).

Tab. 5-1: T_s vybraných druhů nepoškozených usní

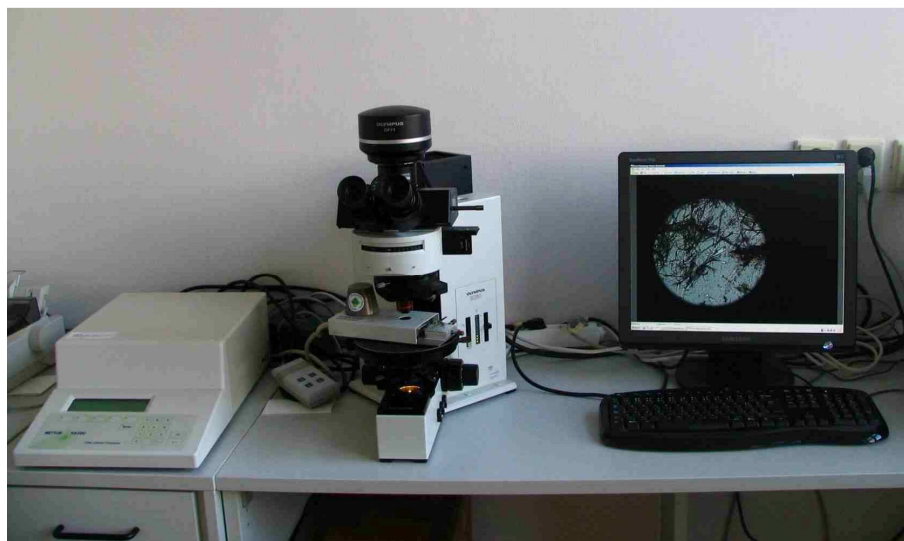
DRUH ČINĚNÍ	T_s [°C]
Nečiněná kůže	58–65
Vápnem loužený kolagen	50–60
Pergamen	55–64
Tukové činění	50–63
Formaldehydové činění	63–73
Třísločinění- hydrolyzovatelné	75–80
Třísločinění - kondenzované	80–85
Bílé hlinitočiněné usně	49–63
Chromočinění	100–105

★ Standardní metoda měření teploty smrštění podle normy:

Význam znalosti teploty smrštění pro hodnocení usně je všeobecně znám již dlouhou dobu. Počáteční teplota smrštění usní hraje významnou úlohu v určení trvanlivosti a rychlosti poškozování usní: vyšší počáteční teplota smrštění znamená vyšší fyzikální a chemickou stabilitu a tím i vyšší ochranu vůči poškození materiálu. V České republice se stanovuje podle normy ČSN EN ISO 3380 ve speciálním zkušebním přístroji. Značnou nevýhodou této tradiční metody jsou rozměry zkušebního tělesa 50 x 3 mm. Proto byla vypracována modifikace stanovení teploty smrštění mikroskopicky.[33, 41]

★ Mikroskopická metoda stanovení teploty smršťení

K měření teploty smršťení mikroskopickou metodou je nutný mikroskop a elektricky vyhříváný stolek, jehož chod lze kontrolovat (Obr. 5-20). Skutečnou teplotu na používaném mikroskopickém sklíčku, které se klade na vyhříváný stolek, je třeba přeměřit dotykovým teploměrem nebo kalibrovat proti látce se známým bodem tání (např. azobenzen, bod tání 68 °C a benzil, bod tání 95 °C).



Obr. 5-20: Měření teploty smršťení: řídicí jednotka, topný stolek a mikroskop [MS]

Příprava vzorku

Vzorek vlákna z rubové strany materiálu o hmotnosti cca 0,3 mg je na 10 minut namočen do destilované vody, rozvlákněn tupou hranou skalpelu jako u zkoušky odhadu soudržnosti vláken, umístěn na mikroskopické konkávní sklíčko, překryt destilovanou vodou a krycím sklíčkem. Měření se může provádět jen s několika vlákny, ale takový vzorek neposkytne výsledek vypovídající o celkovém poškození materiálu. Jestliže byl kolagenní materiál ošetřen oleji, tuky nebo vosky, tyto látky by měly být odstraněny promytím vláken v acetonu, protože by mohly ovlivnit měření.

Sklo se vzorkem je umístěno na stolek pod mikroskop a zahříváno rychlostí 2 °C za minutu. Rychlost zahřívání stolku má vliv na naměřenou teplotu smršťení: změna rychlosti z 0,5 na 4 °C za minutu zvýší naměřenou teplotu smršťení o 3 – 4 °C. Proto se užívá konstantní rychlosti 2 °C za minutu.

Smršťování je pozorováno při čtyřicetinásobném zvětšení.

Provádějí se nejméně dvě měření stejného vzorku, v případě odchylky větší než 2 °C se provede třetí měření a v úvahu se berou dva výsledky, které jsou si nejbližší.

Průběh smršťování

Fyzikální stav vzorku během zvyšování teploty se popisuje třemi teplotními intervaly (metoda School of Conservation z Kodaně, užívaná v mezinárodních projektech STEP, ENVIRONMENT, MAP a IDAP):

A – Smršťovací aktivita je pozorována v jednotlivých vláknech.

B – Smršťovací aktivita v jednom vlákně je bezprostředně následována smršťovací aktivitou v druhém vlákně.

C – Nejméně dvě vlákna prokazují smršťovací aktivitu souběžně. Počáteční teplota tohoto intervalu je označována jako teplota smršťování.

Pozorované smršťování má ideální průběh:

nulová aktivita – A₁ – B₁ – C – (B₂) – (A₂) – kompletní smršťování

V praxi mohou některé intervaly úplně chybět. Např. když poškození vláken dosáhlo určité úrovně – kolem teploty smršťování 30 °C – dochází většinou ke smršťování pouze v jednotlivých vláknech, intervaly B a C nejsou pozorovány. V některých případech není pozorován interval C, potom se za teplotu smršťování označuje počátek intervalu B₁. Délka celkového intervalu smršťování, tj. mezi první a poslední známkou smršťování, značně kolísá. Odráží se tu rozdíly ve stabilitě materiálu způsobené:

- nejednotným stupněm poškození
- nejednotným činěním
- počátečním ošetřením materiálu.

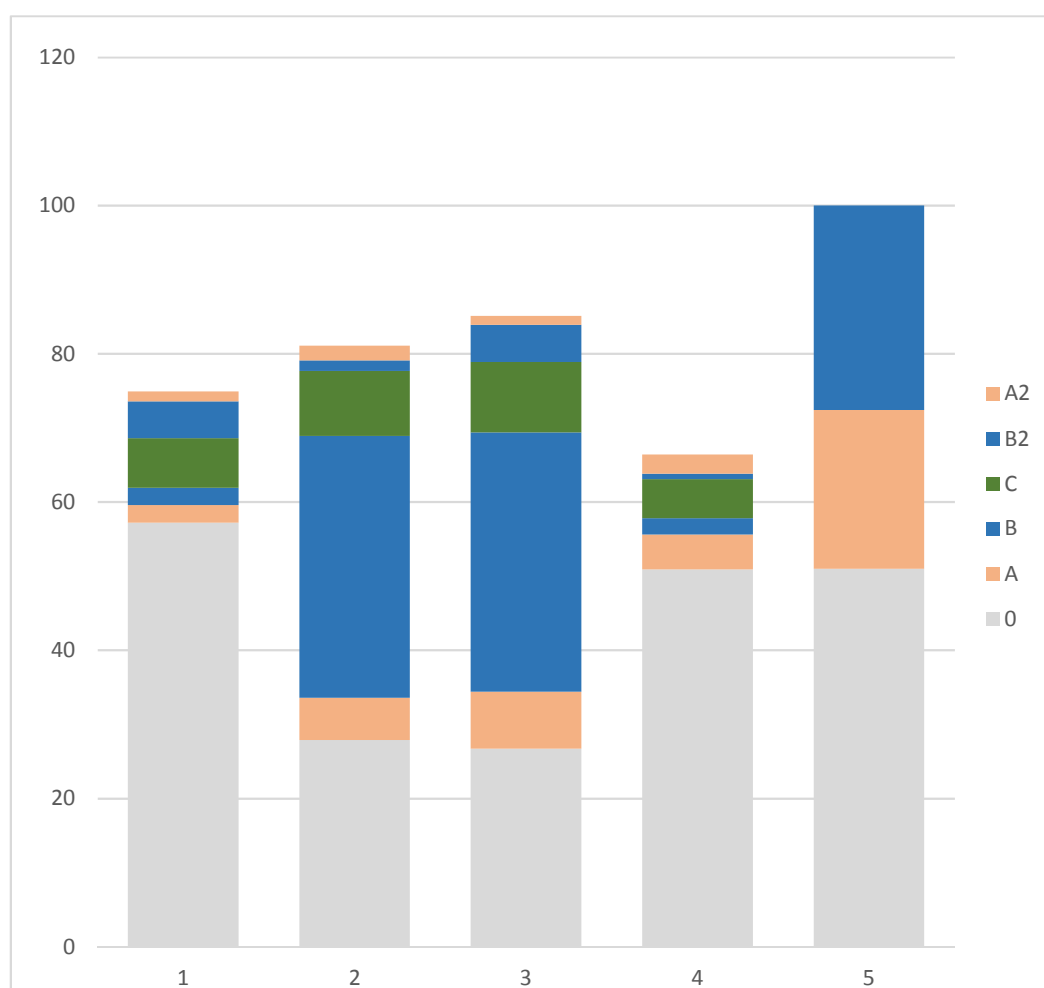
Přesnost stanovení závisí na dvou faktorech:

- na vizuálním záznamu teploty, kterou může zkušený pozorovatel zapsat s přesností 0,1 °C
- na větším nebo menším náhodném výskytu simultánní smršťovací aktivity, která se užívá ke stanovení teploty smršťování (rozlišení intervalu B a C).

Změny teploty smršťování souvisí se změnami kolagenové struktury, přítomností činících látek, pH a podmínkami skladování obecně.

Protože teplota smrštění odráží velmi dobře stav usně i pergamenu jako celku, lze doporučit mikroskopické určení teploty smrštění jako metodu na testování stavu poškození historických objektů z kolagenních materiálů v praktické konzervaci i na testování trvanlivosti nových materiálů určených pro restaurátorské zákroky, knižní vazbu apod.

Kromě samotné Ts je potřeba brát v úvahu i celý interval smrštění. Ačkoli Ts může dosahovat hodnot odpovídajících usni ve velmi dobrém stavu, šířky a počátky jednotlivých intervalů nám mohou naznačit, že již začíná docházet k narušení kolagenní struktury, které ještě ale není tak vážné, aby se projevilo přímo na samotné Ts, viz Graf 1.



Graf 1: příklad možného rozpětí jednotlivých intervalů v průběhu smršťování; 1) nově zhotovená usně; 2 – 5) vzorky různě starých či jinak degradovaných usní

★ Mikroskopická analýza a formulář hodnocení pergamenů a činěných usní

Pro potřeby výzkumného projektu IDAP byl vytvořen a během projektu užíván formulář „Parchment Assessment Report“, kam byla kromě obecných údajů o pergamenu a jeho vybraných vlastnostech uváděna i teplota smrštění měřená mikroskopicky a mikroskopická analýza vláken z vybrané oblasti pergamenu. Formulář lze s menším omezením použít i pro hodnocení činěných usní.[35]

Mikroskopická analýza kolagenových vláken je nenáročná na přístrojové vybavení. Doplňuje vizuální hodnocení materiálu a dává informaci o poškození kolagenových vláken. Využitelnost získaných informací vzrůstá s rostoucí praxí.

Testování usní a pergamenů nám před provedením konzervačního zákroku pomůže odpovědět na důležité otázky:

- Z jakého druhu zvířete jsou pergamen nebo useň vyrobeny
- Jak byly vyrobeny
- Jak moc a jakým typem poškození jsou postiženy

Formulář „Parchment Assessment Report“ obsahuje následující informace:

1. **Způsob odebrání vzorku** – zda byl vzorek odřezán, vyvrtán nebo odškrábán.
2. **Umístění vzorku ve struktuře pergamenu** – zda většina vláken pochází z líce, rubu nebo vnitřní části vzorku.
3. **Vzhled suchého vzorku**– vzorek 1x1 mm nebo menší je umístěn na podložní sklíčko a pozorován pod mikroskopem při zvětšení 20x – 40x. Zaznamenává se charakteristika povrchu:
 - **Neprůhledný**– opakní hladký s viditelnými vlákny
 - **Neprůhledný**– opakní se sklovitou vrstvou
 - **Transparentní** – ne pro činěné vzorky
 - **Chlupatý** povrch s trčícími vlákny
 - **Trhliny** v povrchu
4. **Vzhled mokrého vzorku**– ke vzorku na podložním sklíčku se přidá pár kapek destilované vody a vzorek se nechá úplně provlhčit. Zaznamená se charakteristika povrchu při zvětšení 20x–40x:
 - Hustá a soudržná vláknitá struktura
 - Hustá pouze s několika viditelnými vlákny

- Část vzorku se během pozorování smrštila
- Celý vzorek se smrštil během pozorování
- Část/většina vzorku získala vzhled želatiny (zprůhlednění) – ne pro činěné vzorky
- Část/většina vzorku ztrácí vláknitou strukturu
- Celý vzorek ztratil vláknitou strukturu (vlákna již nejsou viditelná)
- Zbytky přídatných látek, z povrchové kontaminace atd.
- Části/celý vzorek se rozdělil do vrstev (vloček)

5. **Jak snadno lze oddělit vlákna z mokrého vzorku**

Po charakterizaci za mokra se vzorek skalpelem rozdělí na lícovou a rubovou vrstvu a dále se hodnotí obě části. Po pěti minutách namočení vzorku ve vodě se preparačními jehlami oddělují jednotlivá vlákna. V případě, že se vlákna oddělují bez dotyku preparačních jehel, jedná se o snadné rozvláknění. Když musí být užitá síla, jedná se o obtížné rozvláknění, případy mezi se hodnotí jako méně obtížné rozvláknění. Vlákna by měla být oddělena co nejvíce. Někdy se vzorek snadno rozdělí do částic a až po použití větší síly do vláken. Tento případ se zaznamená do poznámek. Doporučené zvětšení pro pozorování této části zkoušky je 10x – 60x.

6. **Obsah vláken** – vlákna se rozprostřou na mikroskopické sklíčko. Zaznamená se přibližný celkový počet vláken při zvětšení větším než 100x:

- Méně než 10
- Mezi 10 a 20
- Více než 20

7. **Charakteristika vláken** – zaznamenává se pro dlouhá i krátká vlákna i částice.

8. **Obsah**- mnoho, málo, velmi málo, žádné

9. **Popis:**

- **Šroubovice:**

- **Třepeň** – neporušená vlákna mají strukturu podobnou zakroucenému lanu s vlákny sestávajícími z menších vláken a základních vláken. Po porušení mohou vlákna trčet ven ze šroubovice (jako nitě u odřeného lana).
- **Štěpení** – když se šroubovicová struktura rozvine, vlákno se štěpí. Štěpení může být patrné v různých stupních, od malého až k úplnému rozvinutí. Lze zaznamenat umístění štěpení – konce či středy šroubovice.
- **Zploštění** – celé vlákno nebo častěji jeho část (mezi šroubovicemi) mohou být široké a ploché.

- Drsný (nerovný) povrch – povrch vláken se může jevit jako hladký nebo s viditelnou strukturou povrchu, ale někdy povrch vypadá více nerovný, hrubý a odřený. K pozorování je často potřebné větší zvětšení.
 - Praskliny – na povrchu vlákna.
 - Smrštění – smrštěná vlákna mají charakteristický vzhled, jsou více zkroucená (stočená) a deformovaná, zbotnalá a silnější.
 - Svazky – může být obtížné nebo nemožné oddělit vlákna ve vodě. Někdy zůstanou tyto svazky neoddělených vláken nebo částí vláken (mohou mít vzhled želatiny nebo být částečně rozpuštěné).
- **Vzhled želatiny** – při oddělování vláken jehlami jsou někdy lepkavá jako gel.
- Rozpuštěná – když jsou vlákna částečně nebo zcela proměněná v hmotu podobnou želatině, a dokonce se rozpouští ve vodě.

6 BIOLOGICKÁ KOROZE A DESINFEKCE

Biologická koroze je poškození materiálů mikroorganismy (plísně a houby), hmyzem a někdy i hlodavci. Dezinfekci (zneškodňování mikroorganismů) a dezinfekci (zneškodňování hmyzu) lze obecně provádět chemickými a fyzikálními metodami nebo jejich kombinací. Byla vyvinuta široká škála chemických prostředků, které se liší šetrností k materiálům, svou účinností a také škodlivostí pro člověka a životní prostředí. Při nesprávném výběru prostředku může dojít k vážnému poškození historického předmětu (změna barvy, složení, denaturace bílkovin atd.). Přehled desinfekčních prostředků viz Příloha 3: Přehled desinfekčních prostředků

Použití desinfekčních prostředků k likvidaci plísní je v konzervátorské praxi nevyhnutelné, přestože největší snaha by měla směřovat k rozšíření preventivní péče a zajištění optimálních podmínek pro uložení.

Chemické ochranné prostředky (biocidy) je možné aplikovat na předměty formou roztoků, kdy je účinná látka rozpuštěná ve vhodném rozpouštědle, nebo ve formě aerosolů, kdy účinná látka – kapalina, je rozptýlená v plynu anebo přímo použít účinnou látku v plynné fázi - tzv. plynování (fumigace). Kapalné biocidní látky se aplikují na předmět pomocí tampónů, nátěrem, nebo přímo ponořením předmětu do roztoku. Tento způsob v sobě skrývá řadu nebezpečí pro ošetřovaný materiál, např. botnání materiálu, poškození písma atd. Poněkud šetrnější metodou je postřik předmětu aerosolem. Předmět přichází do styku s menším množstvím kapaliny než v případě ošetření kapalnými biocidy. Plynování je metoda, při níž účinná látka působí ve formě par nebo plynu. V hermeticky uzavřeném prostoru se vytváří atmosféra, která je pro biologické škůdce toxická. Tato metoda zajišťuje usmrcení biologických škůdců, nikoli však dlouhodobou ochranu proti nim. Po ukončení plynování je třeba ošetřený předmět uložit do nekontaminovaného prostředí, protože, jak již bylo řečeno, plynování je pouze likvidační zásah a neposkytuje předmětu dlouhodobou ochranu. Výhoda této metody spočívá v tom, že nedochází k přímému styku ošetřovaného materiálu s rozpouštědlem, což je v řadě případů výhodné.[42]

Obecně tyto přípravky:

1. Musí mít dostatečnou mikrobiální/baktericidní/fungicidní účinnost
2. Nesmí negativně měnit vlastnosti desinfikovaného předmětu ani během stárnutí
3. Nesmí měnit negativně vlastnosti konzervačních prostředků, do kterých jsou přidávány

4. Nesmí být toxické pro člověka

V konzervátorské praxi se nejčastěji k desinfekci (nejen usní, ale i většiny ostatních materiálů) používají alkoholy. Ethanol se obecně k desinfekci používá již od počátku 20. století. Jako nejvhodnější byly zjištěny koncentrace v rozmezí 50 – 90 % (v/v) spíše než koncentrovaný alkohol. Alkoholy se považují za desinfeciens s nespecifickým účinkem. Hlavní antimikrobní účinek je způsoben koagulací a denaturací bílkovin buněčné stěny, cytoplazmatické membrány i bílkovin obsažených přímo v cytoplasmě. Děj probíhá pouze při určité koncentraci, proto vodné roztoky alkoholů vykazují mnohem lepší účinky na mikroorganismy než čistý alkohol. Alkoholy mají vliv i na lipidy obsažené v membránách.¹⁴ Alkoholy tedy narušují buněčnou stěnu a cytoplazmatickou membránu a následně dochází ke zhroucení buněčného metabolismu. Alkoholy jsou účinné proti vegetativním formám bakterií (i mykobakterií), virům i plísním. Způsobují sice inhibici enzymů potřebných ke klíčení (germinaci), ale tento děj je reversibilní. Po odstranění alkoholů z prostředí může znovu dojít ke klíčení spor. Alkoholy tedy nemají účinek sterilizační, ale pouze dezinfekční. Míra rezistence plísní vůči alkoholům je dána především stavbou buněčné stěny (složení, tloušťka, porozita) a cytoplazmatické membrány.[43]

Plísně (spadají do podskupiny hub) vyžadují k vývoji kyslík (jsou aerobní) a uvolňují oxid uhličitý. Jejich rozkladná činnost je závislá především na přítomnosti organických látek ve formě cukrů, tuků a bílkovin. Mohou se rozrůstat jak na povrchu napadeného materiálu, tak i v jeho vnitřních vrstvách.¹⁵ Do okolního prostředí vylučují enzymy, pomocí nichž se rozkládají organické látky. Houby vyžadují kyselější pH materiálu (4,5 – 7), zatímco bakterie vyžadují pH neutrální, případně slabě alkalické. Přítomnost plísní je ovlivněna především relativní vlhkostí, přítomností kyslíku a kyselějším pH. Vliv světla nemá na růst plísní výraznější vliv.[44]

U kolagenního materiálu se nejčastěji setkáváme s plísněmi rodu *Aspergillus* a *Penicillium*.

Přípravky používané k desinfekci usně jsou většinou založeny na alkoholech (samotných i jejich kombinacích). Výhodou vypařovacích fungicidů (páry alkoholu) je okamžitá dekontaminace a usmrcení zárodků plísní. Nicméně alkoholy neposkytují dlouho-

¹⁴ Způsobují změny propustnosti membrány, případně ji rozpouští.

¹⁵ To ovlivňují strukturální vrstvy a dostupnost O₂.

dobé ošetření. Alkoholem ošetřené předměty je v případě archeologických nálezů potřeba okamžitě dále zpracovat.

V případě historických předmětů je nutné tyto umístit v podmínkách nepříznivých pro vývoj plísní. Někdy je tedy potřeba dlouhodobá aktivní antimikrobní ochrana, kdy netěkavá biocidní látka je vpravena do materiálu. Často využívaný Septonex,¹⁶ patří mezi kationaktivní povrchově aktivní látky (PAL), které se dobře rozpouští v kyselém, neutrálním i zásaditém prostředí. Při aplikaci PAL do konzervačních roztoků může dojít k nežádoucím reakcím (např. vodné disperze s anionaktivním emulgátorem mohou přidáním Septonexu koagulovat). Na vlákna se záporným nábojem (celulózová i kolagenová) se kationaktivní povrchově aktivní sloučeniny intenzivně váží a kinetika procesu je velmi rychlá. Kvarterní amoniové soli vykazují značné změkčující účinky na vlákna a jsou často aplikovány jako změkčující přípravky. Většina těchto přípravků vykazuje silné antimikrobní účinky a používají se i jako fungistatika. Antimikrobní účinnost je založena na silné adsorpci PAL na povrch buněk mikroorganismů, jejichž sorbovaný film brání respiračním funkcím orgánů těchto organismů. Z výzkumů vyplývá, že antimikrobní účinnost Septonexu proti plísním ve formě vodně-ethanolových roztoků je dostatečná při koncentraci 2 – 5 %. Nicméně dochází ke zhoršení mechanických vlastností a ke snížení pH u papírů a proto jej nelze doporučit jako dlouhodobý dezinfekční prostředek pro papír. Nicméně je možné ho použít jako dlouhodobou antimikrobní ochranu při přípravě škrobu nebo pergamenových lepidel. Roztoky Septonexu lze použít pro okamžitou desinfekci s následným trojím promytím.[45]

K dekontaminaci plísní a dalších mikroorganismů je možné použít více postupů. Jako nejúčinnější se ukazuje využití vypařovacích biocidů. Jedná se o uzavření ošetřovaného předmětu v prostředí nasyceného parami alkoholu nebo jiného biocidu po dobu alespoň 24, respektive 48 hodin. Dále je možné ošetřované předměty otírat nebo krátkodobě máčet v biocidu. Z výzkumů vyplývá, že otírání ani krátkodobé máčení (do 10 min) v alkoholech neredukuje plísňovou kontaminaci. Je to způsobeno tím, že kontakt alkoholu se zárodky plísní je příliš krátký, protože alkohol velmi rychle vyprchá. Je potřeba předměty vystavit dlouhodobějšímu působení alkoholů.[46]

Průběh jednotlivých postupů je uveden níže.

¹⁶N-(2-kabetoxy-pentadecyl)-trimethyl-amonium bromid, patří mezi soli kvarterních amoniových sloučenin

★ Desinfekce vypařovacími biocidy

Nejčastěji se k desinfekci využívají páry alkoholů (obvykle n-butylalkoholu, ethanolu, iso-propylalkoholu, n-propylalkoholu), páry o-fenyl-fenolu, (Preventol O, Dowcide), p-chlor-m-kresolu, thymolu (výrobce Spolana Neratovice), viz Příloha 3: Přehled desinfekčních prostředků Příloha 3

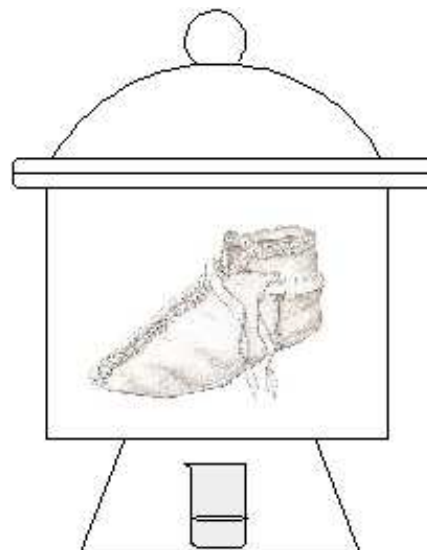
Páry alkoholů jsou účinné biocidy proti plísním i bakteriím. Neovlivňují odstín ošetřovaných archiválií ani jejich fyzikální vlastnosti. Z hlediska bezpečnosti pro materiály je z nich nejvhodnější butanol. Je možné ho použít také při ošetřování listin opatřených pečeti z šelaku a z vosku s příměsí pryskyřic. Rovněž nepoškozuje většinu razítek a inkoustů a je použitelný i pro kožené materiály. Bylo zjištěno, že při dodržení určitých podmínek (hermeticky uzavřený prostor, 80 – 96% (v/v) roztok butanolu, doba působení 48 h, teplota 25 °C) dochází k usmrcení jak vegetativních forem plísní tak i jejich spor. Postup je sice zdouhavější (v závislosti na tloušťce), ale nedochází ke vnášení dalších látek do usně.

O-fenyl-fenol se převážně používá pro aplikaci na papír, pergamen a kožené vazby.

Thymol jako vypařovací fungicid je vhodný pro objekty, u nichž se neprojeví případná barevná změna (tříslučinné usně a dřevo). Po dezinfekci thymolem je nutné některé materiály, zejména pergameny, větrat.

P-chlor-m-kresol je poměrně šetrný prostředek, takže se může použít i pro tak citlivé materiály jako je pergamen, případně jiné materiály v bílých nebo světlých odstínech, protože neovlivňuje jejich barevnost.[42]

Desinfekce vypařovacími biocidy se provádí ve vzduchotěsně uzavřeném prostředí, kam se kromě předmětu umístí nádobka s alkoholem nebo jiným biocidem. Hermeticky uzavřená nádoba by měla být v prostředí o teplotě 25 °C. Po uzavření nádoby dojde k prosycení parami v celém objemu nádoby i předmětu v ní umístěném (Obr. 6-1). Předmět se v nádobě nechá alespoň 48 hodin, průběžně by měla být kontrolována teplota i vlhkost. Po vyjmutí z nádoby se useň nechá odvětrat v digestoři nebo na dobře větraném místě.[25, 47]



Obr. 6-1: Příklad vzduchotěsně uzavřené nádoby – ve spodní části nádobka s vypařovacím biocidem, v horní části nádoby desinfikovaný předmět [GV]

★ Desinfekce toxickými plyny

Práce s dezinfekčními plyny – formaldehydem, ethylenoxidem a methylbromidem, podléhá přísným hygienickým a bezpečnostním předpisům, takže je lze aplikovat jen na specializovaných pracovištích.

Formaldehyd je plyn, který se dobře rozpouští ve vodě – přípravek Formalin. Má vysoký biocidní účinek, ale nelze jej doporučit pro ošetření pergamenu. V konzervátorské praxi se někdy používají páry formaldehydu z Formalinu nebo z tablet paraformaldehydu k dezinfekci prostorů, dřeva a textilu. Působí pouze povrchově, jeho účinnost je možné zvýšit evakuací prostoru. Zůstává poměrně dlouhou dobu zadržen v materiálu, který se musí odvětrávat.

Ethylenoxid proniká pórovitými materiály a ovlivňuje je velmi málo. Proto se často využívá v archívech a v knihovnách pro dezinfekci fondů. Pracoviště používající ethylenoxid je vybudované např. v Národním archivu v Praze na Chodovci nebo v Technickém muzeu v Brně.

Methylbromid je účinný jak pro dezinfekci, tak pro dezinsekcii.[42]

★ Postřik a natírání

Aplikace biocidu postřikem nebo natíráním nejjednodušší a nejrychlejší. Lze použít vhodně naředěné alkoholy a další i komerční přípravky. Nevýhodou může být přítomnost vody a jiných látek, které sorbují do materiálu a jejichž účinek na ně může být negativní. Přípravek se jednoduše rozprašovačem nastříká na povrch předmětu. Takto ošetřené předměty je vhodné okamžitě uzavřít do zipového PE sáčku nebo vložit mezi filtrační papíry prosycené alkoholem nebo použitým biocidem a zatížit. Bude tak docházet k dlouhodobějšímu kontaktu plísní s biocidem. Postřik a natírání nejsou tak účinné, protože dochází k velmi rychlému vypaření účinné látky, která se nestihne dostat dovnitř materiálu.[46, 48]

★ Máčení v desinfekčním prostředku

Provádí se pouze u předmětů, které to dovolují. V případě využití alkoholů je potřeba předmět ponořit do 80% (v/v) roztoku alkoholu alespoň na 1 h a následně zatížit mezi filtračními papíry. K máčení je možné použít i Ajatin. Ten se často používá při dlouhodobějším uložení.[46]

★ Desinsekce

Pro dezinfekci hmyzu se mohou použít různé metody: mechanické, fyzikální, biologické a chemické.

Mechanická dezinfekce zahrnuje sběr a ničení hmyzu, instalaci pastí a lapačů a hubení hmyzu pomocí čistících strojů, nejčastěji vysavačů.

Dezinfekce fyzikální zahrnuje působení nízkých nebo vysokých teplot, záření a tlaku, případně jejich kombinaci. Fyzikální metody však nejsou obecně použitelné pro všechny materiály. Pro usmrcení dřevokazného hmyzu se v současné době používá rovněž γ -záření (gama-záření), jehož zdrojem je radioaktivní izotop ^{60}Co . Gama záření je pro dezinfekci archiválií nevhodné, protože je poškozuje.

Chemická dezinfekce je nejčastěji užívanou metodou pro hubení škodlivého hmyzu. Tzv. insekticidy se aplikují ve formě roztoků, nejčastěji postřikem. Fumiganty jsou insekticidy, které se používají v plynném stavu. Jsou vysoce účinné pro všechny škůdce, ale jedovaté i pro teplotokrevné živočichy. Jejich používání je proto značně složité a mohou s nimi pracovat pouze speciálně školení pracovníci. Nejvýznamnějšími fumiganty jsou kyanovodík, fosfan, sulfurylfluorid, methylbromid a ethylenoxid.

Kyanovodík a fosfan (fosfin) se používají pro plynování historických budov (kostely, knihovny atd.), které obsahují dřevo napadené dřevokazným hmyzem.

Sulfurylfluorid se používá především v zahraničí. Využívá se opět pro dezinfekci celých budov.

Methylbromid a ethylenoxid byly diskutovány výše.

Kromě výše zmiňovaných toxických plynů se pro plynování začínají aplikovat i tzv. **inertní plyny (dusík, argon a oxid uhličitý)**, které nejsou toxické. Princip úhynu hmyzu v atmosféře inertního plynu s nízkým obsahem kyslíku spočívá v paralýze nervového systému a kolapsu dýchání.

Výhoda **dusíkové**(N_2) atmosféry spočívá v tom, že při použití vhodné relativní vlhkosti nedochází k poškození materiálu památkových objektů. Je vhodná i pro tak citlivé materiály jako jsou pigmenty. Dusík je netoxický plyn, není příliš drahý a snadno se aplikuje, proto je dobrou alternativou k toxickým fumigantům. Plynování se provádí v plynovacích komorách nebo ve speciálních foliích, které nepropouští plyn. Aby došlo k zahubení hmyzu, doporučuje se snížit koncentraci O_2 až na 0,1 % (obvykle 0,3 – 1 % při různé RH) a udržet ji po celou dobu aplikace. Během procesu plynování je nutné

inertní plyn zvlhčovat, aby nedošlo k poškození materiálů vysušením. Zvlhčování dusíku se provádí vodou nebo směsí H₂O – glycerol.

Působení dusíkové atmosféry pro památkové objekty bylo vyzkoušeno na pergamentu, knihách, textilu, dřevě a barevných vrstvách. Účinkem dusíkové atmosféry (při různých teplotách a relativních vlhkostech) se snižuje mikrobiální aktivita a dochází k úhynu brouků, larev, kukel a vajíček hmyzu. Na bakterie je účinek této atmosféry zanedbatelný. Pro památkové objekty se doporučuje použití dusíkové atmosféry při koncentraci O₂ v rozmezí 0,5 – 1 %, při teplotě 22 – 25 °C a relativní vlhkosti 40 – 45 %, s dobou expozice 3-4 týdny. Tato doba působení by měla být dostatečná pro inhibici (zpomalení) mikrobiálního růstu a likvidaci hmyzu.

Argon (Ar) je další inertní plyn používaný k hubení hmyzu v památkových objektech. Při porovnání účinku argonové a dusíkové atmosféry, se jeví argon jako účinnější. Při použití argonu nedochází k poškození barevné vrstvy.

Oxid uhličitý (CO₂) může být alternativou k ethylenoxidu. Je bezpečný vůči potravinám, je nehořlavý, nevýbušný, neexplozivní, je levný a snadno dostupný. CO₂ netvoří depozity a nebezpečná residua. Pro plynování se používá 60% koncentrace CO₂ ve vzduchu. CO₂ usmrcuje všechna vývojová stadia hmyzu. Doba expozice závisí na druhu hmyzu a také na teplotě. Lze takto ošetřit celou řadu citlivých materiálů, např. knihy s vazbou z usně nebo pergamentu, fotografie, textil, sušené květiny, dřevo, olejové malby, aj. Nevýhodou této metody je, že pro každý druh hmyzu musí být vytvořeny speciální podmínky plynování (délka expozice, koncentrace oxidu uhličitého).[42]

7 KONZERVACE KOLAGENNÍCH MATERIÁLŮ

Účelem konzervace výrobků z kolagenních materiálů (usní a pergamenů) je zpomalit procesy stárnutí bez omezení funkční a estetické hodnoty předmětu.

V první fázi je nutno provést popis předmětu včetně fotodokumentace zachycující jeho stav při převzetí. Následující fází konzervačního postupu je obvykle mechanické očištění předmětu, po kterém je teprve možno s předmětem manipulovat.

Jestliže jsou usně nebo pergameny napadeny mikroorganismy, což bývá důsledek nevhodných klimatických podmínek skladování, je nutné je před veškerou manipulací vhodným způsobem dezinfikovat (kapitola 6, kapitola 8.1)

Před volbou dalšího konzervátorského zásahu by měl být proveden odhad stupně degradace ošetřovaného materiálu, který určuje jeho citlivost k vodným roztokům konzervačních činidel. Při běžných konzervátorských a restaurátorských zákrocích, při kterých se užívají čistící a tukovací látky, které předměty vyrobené z usní za normálních okolností nemění, maximálně způsobí lehké ztmavnutí u tříslučiněných objektů nebo mírné zažloutnutí u pergamenových, může dojít u předmětů z kolagenních materiálů citlivých na vodu k silnému nevratnému zežloutnutí až zhnědnutí (u bílých hlinitočiněných usní a pergamenů) nebo ztmavnutí až zčernání (u tříslučiněných usní), ve vyšším stupni poškození ke zkřehnutí, smrštění a popraskání usně na části objektu nebo i celoplošně.

Nečistoty, které nebylo možno odstranit mechanicky, se odstraní chemickým čištěním. Tím se obecně rozumí použití specifických, zpravidla tekutých nebo pěnových přípravků, které uvolní a odstraní špínu. Při čištění předmětů z usní se zpravidla jedná o vodné roztoky látek majících detergenční účinek nebo o rozpouštědlo obsahující detergenty.

Další součástí konzervace předmětů z usní je doplnění lubrikačních složek do struktury tzv. tukováním. S ohledem na způsob čištění musí být tento základní postup konzervace dále modifikován. Z dosavadní praxe je známo, že například při čištění některých velmi starých tříslučiněných usní tyto po použití vodného roztoku detergentů mohou po usušení ztvrdnout natolik, že následné tukování na tom nemůže již mnoho změnit. Pro takové speciální případy je třeba použít alternativní postupy.

7.1 Konzervace vazebních usní a pergamenů

Historie konzervace usňových a pergamenových knižních vazeb v Národní knihovně ČR

Zprávy o konzervaci historických vazeb z kolagenních materiálů jsou do 80. let minulého století v Národní knihovně řídké a nepřesné.

Do roku 1979 spočíval způsob konzervace historických tříslučiněných vazeb v mechanickém předčištění vazby, tj. zbavení prachu a mechanických nečistot, případně v předčištění pěnou vodního roztoku detergentů o nízké koncentraci. Po uschnutí očištěné vazby následovalo tukování mazací směsí. Tzv. „stará“ tukovací pasta se skládala ze stolního oleje, včelího vosku, karnaubského vosku, boraxu a hydroxidu sodného. Nejsou známy žádné údaje o váhovém či objemovém zastoupení jednotlivých složek.

Tukovací pasta „nová“ se skládala z lanolinu, včelího vosku, cedrového oleje a hexanu. Z tohoto období se nezachovala dokumentace s přesnějším popisem způsobu ošetření kožených vazeb ani seznam ošetřených svazků.

V 60. letech 20. století proběhla konzervace a dezinfekce části knižního fondu 2-naftolem. Základem ošetření byla dezinfekce 2-naftolem v etylalkoholu a acetonu, v některých případech byly použity i thymol, prací prášek Azur, chloroform, kyselina šťavelová a konzervační pasta, jejíž součástí byly amylacetát, žlutá vazelína, řepkový olej, karnaubský vosk a stearin. Podle záznamů bylo takto ošetřeno na 30 000 vazeb, seznam signatur ošetřených svazků však nebyl zachován.

Takto nakonzervované vazby se však vyznačují barevnými změnami pergamenových vazeb a vazeb z bílých vazebních usní (červenání až hnědnutí) na částech vystavených světlu a změknutím až houbovitostí a lepivostí vazebního materiálu. Bylo zřejmé, že ke konzervování historických knižních vazeb nelze přistupovat živelně, ale je nutné konzervační postupy a materiály důkladně vyzkoušet před jejich aplikací v praxi.

V roce 1973 začal Výzkumný ústav kožedělný Otrokovice (VÚK) na žádost Národní knihovny ČR řešit problém konzervace tříslučiněných vazebních usní. Jako výsledek výzkumu byl roku 1979 vydán „Technologický předpis pro konzervaci tříslučiněných vazebních usní, zejména z období 17. až 18. století“.[49]

Konzervační postup podle tohoto předpisu obsahoval tyto kroky:

- Mechanické čištění a posouzení vzhledu vazby
- Chemické čištění 1% (v/v) vodným roztokem Flavolu OMK

- Stanovení základních charakteristik usně (plocha, pH povrchu, schopnost sání)
- Blokování vodnými roztoky 8% (w/v) fluoridu draselného a 12% (w/v) hydrogenuhličitanu draselného

- Tukování – „Směs podle Britského muzea“ nebo „Směs VUK“.

Stav vazby před a po konzervaci, množství použitých činidel a kontroly stavu vazeb po určitém časovém období byly zaznamenány v konzervačním protokolu.

Podobně řešil VÚK výzkumný úkol „*Vývoj technologie pro záchranu a konzervaci bílých vazebních usní a pergamenů zejména z období 16. a 17. století*“, jehož výsledkem se stal roku 1986 „*Technologický předpis pro konzervaci bílých vazebních usní a pergamenů zejména z období 16. a 17. století*“.[50]

Tento konzervační postup se skládal z následujících operací:

- Mechanické čištění
- Chemické čištění směsí 80% (v/v) isopropanolu v destilované vodě
- Měření pH
- Neutralizace a dočinění kyselým uhličitanem sodným a formaldehydem v isopropanolu
- Tukování – směs silikonového oleje, klišárenského tuku a vosku E v chloroformu.

V letech 1979-1990 bylo podle obou „Technologických předpisů“ v Národní knihovně nakonzervováno přes 1700 tříslučiněných a přes 800 pergamenových a bílých vazebních usní. V roce 1994 byla provedena kontrola 670 takto ošetřených tříslučiněných vazebních usní uskladněných v Barokním sálu Klementina. S využitím záznamů o provedení konzervace byl porovnán vzhled vazby před a bezprostředně po konzervaci se současným stavem. Zvláštní pozornost byla věnována výskytu skvrn na usni, lepivosti povrchu usně a výskytu zkrhlé usně a prasklin speciálně v oblasti hran, hřbetní drážky, hřbetu a výzdoby desek mramorováním či stříkáním. U 62 % zkontrolovaných svazků byl zjištěn dobrý stav vazebních usně bez negativní změny v porovnání se stavem vazby před konzervací. U 89 % svazků bez zdobení nedošlo vlivem konzervace a následného skladování ke zhoršení stavu vazby. Přitom není prokázáno, že zbývajících 11 % nezdobených vazeb, u nichž byly zaznamenány negativní změny, bylo poškozeno v důsledku konzervace. Poněkud jiná situace je u vazebních usní zdobených mramoro-

váním nebo stříkáním (nepravidelné tmavé skvrny na povrchu usně). U 33 % zdobených svazků byla výzdoba zachována a ani za 13 let skladování se jejich stav nezhoršil. U 28 % bylo zdobení potlačeno, bez dalších negativních důsledků na stav usně.

U 12 % vazeb se projevilo nežádoucí křehnutí hned po konzervaci a u 23 % až při kontrole po 13 letech po ošetření. Během kontroly nakonzervovaných vazeb se ukázala důležitost dokonalé dokumentace všech zákroků během konzervace včetně popisu stavu vazby před a bezprostředně po konzervaci pro vyhodnocení účinnosti zákroku a jeho vlivu na historický materiál.

V roce 1992 byl konzervační postup podle „Technologického předpisu“ pro bílé vazební usně a pergameny přehodnocen z důvodů hygienických i provozních. **Roku 1993 byl navržen inovovaný konzervační postup**, který se od původního lišil složením používaných činidel:

- Chemické čištění 1% (v/v) Flavolem OMK
- Neutralizace a dočínění – Ebotan DA a Novaltan PF v etylalkoholu
- Tukování – lineární alfa-olefin 20-24 ve směsi cyklohexanu a etylalkoholu.[51, 52]

Postupně se ustoupilo od hromadného konzervování historických kožených a pergamenových vazeb, a i od neutralizace a dočiňování. „*Metodický pokyn ke konzervaci usňových nebo pergamenových knižních vazeb a ostatních sbírkových předmětů vyrobených z kůže a pergamenu*“ z roku 1999 [5], který byl formulován jako výstup řešení programového projektu „*Zastavení degradace historických kožených knižních vazeb, pergamenů a jiných kožených výrobků způsobené vodou*“ řešeného v NK ČR v letech 1996-1997, zredukoval **postup konzervace sbírkových předmětů** na následující kroky:

- Mechanické čištění
- Popis a odhad stupně degradace materiálu
- Chemické čištění 1% (v/v) Alvolem ve vodě (pro tříslučiněné usně v dobrém stavu) či 80 – 90% (v/v) vodným roztokem isopropanolu (pro degradované tříslučiněné usně, bílé vazební usně a vazební pergameny)
- Tukování

Jako **tukovací prostředky** jsou zde doporučovány již dříve osvědčené:

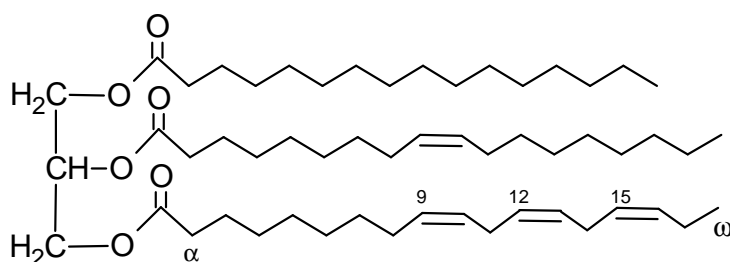
- tukovací směsi VUK (lanolin, japonský vosk, paznehtní olej a Preventol O extra v extrakčním benzínu 60/80),
- modifikovaná směs podle Britského muzea (lanolin, včelí vosk, cedrový olej a Preventol O extra v extrakčním benzínu 60/80), inovovaná směs pro bílé vazební usně a pergameny (lineární alfa-olefin 20-24 a Septonex v extrakčním benzínu 60/80) a
- „tukovací směs K2“ (lineární alfa-olefin 14-18, paznehtní olej a etoxylovaný mastný alkohol 18-20 ETO v extrakčním benzínu 60/80), která se však v současné době nevyrábí.

Tukování historických usní (nejen vazebních)

Tukování je důležitým krokem v procesu výroby usně. Tukovací činidlo se vnáší do usně s cílem zabránit slepení vláken během vysychání usně s cílem zachovat určitou pružnost a vláčnost usně. Tak se také snižuje povrchové tření vláken, absorpce vody a useň tak získává i určitou odolnost proti vodě. Tukovací směs by měla být vždy nahřata na 30°C, aby došlo k homogenizaci tukovací směsi.[53]

★ Tukovací činidla

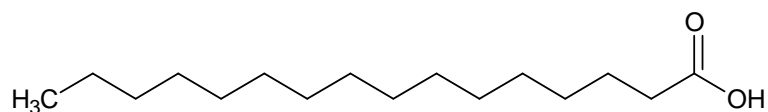
Jako tukovací činidla se užívají **tuky, oleje a vosky** živočišného a rostlinného původu v pevném stavu, jako viskózní kapaliny nebo jako pasty. Většina z přírodních tuků a olejů jsou triglyceridy (Obr. 7-1) – estery glycerolu a organických mastných kyselin.



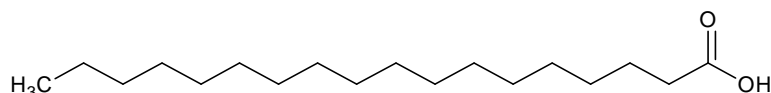
Obr. 7-1: Obecný vzorec triglyceridu

Mastné kyseliny jsou nasycené či nenasycené. Nasycené jsou chemicky stabilní a za normálních podmínek nereagují s kyslíkem. Nejdůležitější jsou kyselina palmitová

(Obr. 7-2) a stearová (Obr. 7-3), které jsou za normální teploty pevné bílé krystalické látky s bodem tání 62 °C (kys. palmitová), resp. 69 °C (kys. stearová).

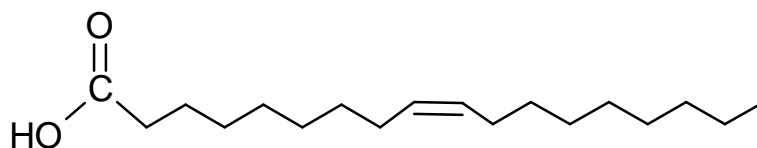


Obr. 7-2: Kyselina palmitová

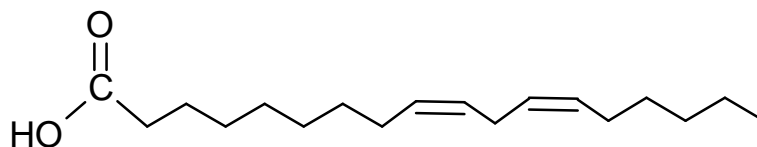


Obr. 7-3: Kyselina stearová

V nenasycených kyselinách je jeden nebo více uhlíkových atomů vázáno dvojnou vazbou. Počet dvojných vazeb nejběžněji kolísá od jedné (např. kyselina olejová, Obr. 7-4), přes dvě (kyselina linolová, Obr. 7-5) až do tří dvojných vazeb.



Obr. 7-4: Kyselina olejová

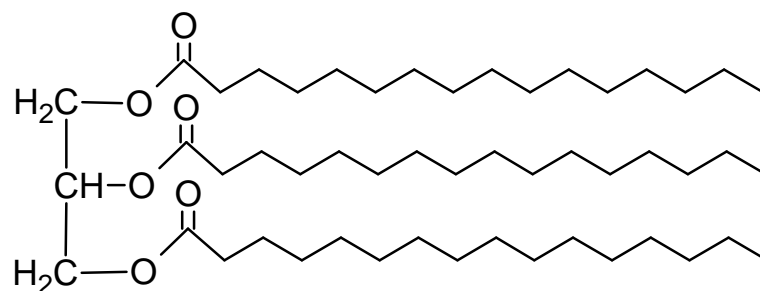


Obr. 7-5: Kyselina linolová

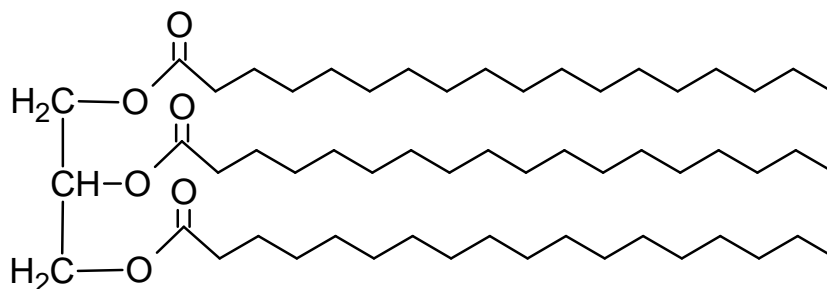
Dvojná vazba je reaktivnější než jednoduchá a nenasycené mastné kyseliny jsou méně stabilní než nasycené. Triglyceridy s vysokým zastoupením nenasycených mastných kyselin mají tendenci absorbovat kyslík a tvořit gummy nebo pryskyřice. Tukovací účinek mizí a useň tvrdne. Takové oleje jsou nazývány vysychavé oleje.

Přirozené tuky a oleje jsou stále směsí několika mastných kyselin a jejich vlastnosti závisí na poměru nasycených a nenasycených mastných kyselin. Např. tuky s vysokým obsahem nasycených mastných kyselin budou pevné, zatímco tuky s vysokým obsahem nenasycených mastných kyselin budou za normální teploty kapalné.

Palmitin a stearin (Obr. 7-6 a Obr. 7-7) jsou základní pevné triglyceridy nebo živočišné tuky.

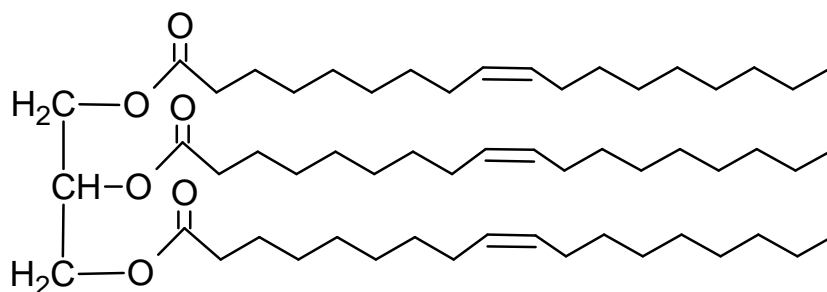


Obr. 7-6: Palmitin



Obr. 7-7: Stearin

Olein (Obr. 7-8) je kapalná část živočišného tuku a základní složka rostlinných nevy-sychavých olejů.



Obr. 7-8: Olein

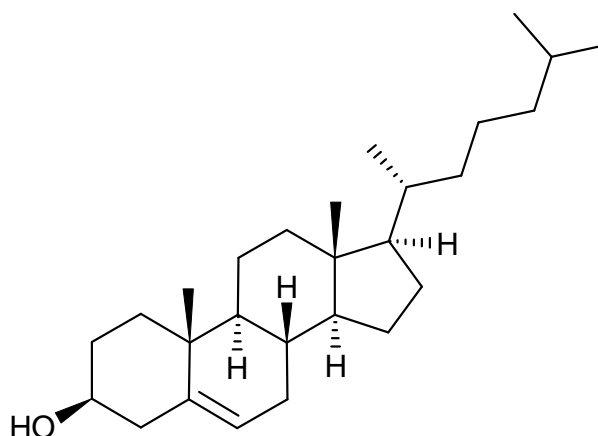
Živočišné tuky jsou získávány lisováním, škvařením nebo extrakcí tuků z částí zvíře-cí kostry. Lůj je tuk z dobytka nebo ovcí. Čistý lůj je bílá pevná látka sestávající z palmitinu a stearinu s podílem oleinu.

Paznehtní olej je nažloutlý, téměř bez zápachu, extrahovaný z kopyt dobytka. Tento olej má mnoho oleinu, ale obsahuje také menší podíl palmitinu a stearinu. Tyto pevné složky krystalizují při nízké teplotě.

Oleje získávané z mořských živočichů, jako treska a některé velryby, mají vysoký podíl nenasycených mastných kyselin. Některé z těchto mastných kyselin mají více než

čtyři dvojné vazby a jsou užívány jako vysýchavé oleje. Výjimkou je spermacetový olej extrahovaný z vorvaně. Tento olej obsahuje kromě triglyceridů i sloučeniny vysokomolekulárních alkoholů podobných voskům. Je vysoce prchavý a je výborným tukovacím činidlem, ale dnes je jeho užití omezeno ochranou vorvaňů.

Tuk extrahovaný z ovčí vlny (adeps lanae) je sloučeninou mastné kyseliny a vyššího alkoholu. Dvěma základními složkami jsou lanolin a cholesterol (Obr. 7-9).



Obr. 7-9: Cholesterol

Rostlinné oleje jsou získávány z plodů a ze semen. Všechny obsahují nenasycené mastné kyseliny. Olivový olej je téměř čistý olein a je považován za nevysýchavý olej. Ačkoliv je olejem s dobrými tukovacími vlastnostmi, má tendenci žluknout, a proto je méně vhodný pro tukování usní. Oleje pocházející ze semen jsou všechny polovysýchavé nebo vysýchavé (lněný olej).

Vosky se liší od triglyceridů tím, že jejich mastné kyseliny mají vyšší molekulovou váhu a kombinují se nikoliv s glycerolem, ale s alkoholy s vyšší molekulární hmotností. Mají tuhou konzistenci. Pocházejí přímo z živočišných, rostlinných nebo minerálních zdrojů. Včelí vosk se tradičně užívá pro konzervaci usní.

Minerální oleje jsou zcela odlišné od triglyceridů, protože neobsahují mastné kyseliny ani glycerol, ale mají dlouhý řetěz uhlovodíku. Penetrují suchou usní, ale méně se rozšiřují přes povrch mokřých vláken. Mají tendenci migrovat, a když se nahromadí na vnějším povrchu usně, mohou tvořit šedé povlaky.

★ Degradace tuků

Triglyceridy žluknou (degradují) štěpením ve vazbě glycerol a mastná kyselina. Tato změna je podporována růstem plísní na usni. Volné mastné kyseliny jsou tuhé při pokojové teplotě a mají tendenci krystalizovat na povrchu usně v podobě bílých výkvětů.

Tyto výkvěty se podobají povlakům plísní, ale na rozdíl od nich působením vyšších teplot tají a migrují zpátky do usně. Dají se odstranit bez poškození povrchu, ale mají tendenci se znovu objevovat. Vážnější forma výkvětů je vytvořena jako výsledek oxidace vysýchavých olejů. Tento výkvět nejprve vypadá jako malá tečka pryskyřičnatého materiálu na povrchu usně, ale může vytvořit i pryskyřičnatý lepivý potah povrchu usně. Oxidace vysýchavých olejů je urychlena teplými vlhkými podmínkami a přítomností těžkých kovů.

★ Volba tukovacího činidla

Pro tukovací činidla užívaná během výroby usní je důležitou schopností zajistit požadovaný stupeň měkkosti a pružnosti.

Pro konzervování se berou v úvahu nejen tukovací vlastnosti, ale i změny činidla v čase.

Např. vysýchavé oleje mohou po oxidaci způsobit tvrdnutí usně a vznik výkvětu. Přirozený tuk obsahuje proměnný poměr oleinu, který má jodové číslo 83 a podíl oleinu se odrazí v hodnotě jodového čísla. Každý olej s jodovým číslem vyšším než 83 obsahuje vysýchavé oleje. Oleje ze semen jako lněný olej a některé rybí oleje mohou mít jodové číslo vyšší než 190-200.¹⁷

Netriglycerolové tuky jako lanolin, minerální oleje nebo některé moderní syntetické oleje jsou chemicky stabilní, světloodolné a nezanechávají výkvěty.

★ Aplikace tukovacích činidel v konzervování

Zatímco při výrobě usní může být useň ponořena do tukovacího činidla a lze mechanicky dosáhnout jeho plnou penetraci, při konzervaci usňových vazeb může být činidlo aplikováno pouze na povrch usně, často pouze v jedné vrstvě a velmi šetrně.

¹⁷Jodové číslo vyjadřuje v procentech obsah jodu vázaného na tuk. Je měřítkem obsahu dvojných vazeb.

Tukovací činidla mohou být aplikována jako roztoky v nepolárním rozpouštědle, které vnese činidlo hluboko do usně, hrozí zde ale také nebezpečí zpětné migrace, když se rozpouštědlo vypařuje. Polární rozpouštědla by neměla být užívána k tukování tříslučinně usně, protože rozpouští rostlinná třísliva a přináší je na povrch usně, která tmavne a křehne.

Při stárnutí useň tvrdne a vlákna v kůži se slepují. Při tukování potom roztok tukovacího činidla ve vhodném rozpouštědle proniká do vnitřního vláknenného prostoru, kde se akumuluje ve větších mezivláknenných prostorech usně.

Uvolnění vláken pro adhezi tukovacího činidla je možno dosáhnout zvlhčením usně před aplikací tukovací směsi. Voda může být případně vnesena do usně aplikací emulze vody a nepolárního rozpouštědla s užitím vhodného emulgátoru k vytvoření relativně stálé emulze.

Tukovací směs by měla vždy před aplikací zahřáta přibližně na 30 °C, aby došlo k její lepší homogenizaci i penetraci.

★ **Tukovací činidla užívaná v konzervování historických usní a pergamenů mají mít tyto vlastnosti:**

1. nevysychavý olej s jodovým číslem nižším než 83
2. relativně nízký podíl kyseliny stearové – vyvarovat se výkvětů
3. nesmí způsobovat změnu zbarvení při stárnutí
4. musí dobře tukovat bez mastného omaku
5. musí být chemicky stabilní, bez vzniku škodlivých produktů štěpení (rozkladu)
6. mít známé složení

Usně činěné olejem nebo mozkem, které ztvrdly, mohou být změkčeny vodou a tukovacím činidlem jako je paznehtní olej nebo glycerid trioleát v polárním rozpouštědle jako je aceton. Toto rozpouštědlo uchovává jemné štěpení usně a zabraňuje adhezi vláken během schnutí mokré usně. Jiný způsob měkčení těchto usní je mechanicky bez tukovacích činidel jen pomalým jemným hnětením.

Ideální tukovací činidlo by mělo zlepšovat fyzikálně-mechanické vlastnosti vazebních usní (pevnost v tahu, pružnost a roztažitelnost) a zvýšit jejich odolnost ke změnám klimatu. Dalšími požadavky na ideální tukovací činidla jsou reversibilita, dlouhodobá stabilita a zdravotní nezávadnost.

Účinné tukovací činidlo je tvořeno těmito součástmi:

- Tuk nebo olej – jen čisté látky
- Vosk
- Voda nebo rozpouštědlo (lze doplnit hygroskopickým činidlem pro zajištění vlhkosti a tudíž pružnosti pomocí vzdušné vlhkosti [54])
- Emulgátor (jen v nezbytném množství).

Naopak **nesmí obsahovat** sulfátované oleje, které mohou být zdrojem kyseliny sírové a příčinou kyselé degradace kůže, tzv. „red-rot“(viz str. 62).

Dávka tukovacího činidla se používá co nejnižší, ale celé ošetření může být opakováno. Tím se zamezí tomu, aby useň lepila. Velké množství vosku na povrchu usně uzavře povrch a omezí v ní tak změny vlhkosti. Tukovací činidlo se aplikuje tak, že se vetře do struktury usně, a to co možná nehlouběji. Při aplikaci tukovacího činidla s rozpouštědlem se použije nejprve nižší koncentrace činidla a nanáší se opakovaně po odpaření předchozí dávky rozpouštědla.

V případě poškozené usně doporučuje Fuchs pro první tukování použít samotné činidlo bez vody a pro opakování roztok tukovacího činidla ve vodě.[54]

7.2 Metodické pokyny ke konzervaci usně a pergamenu [25]

✱ Omezení použití konzervačních postupů

Níže uvedené konzervační postupy nelze doporučit pro materiály postižené vysokým stupněm degradace struktury (kapitola 0 Určení stupně poškození na str. 73), neboť by mohlo nastat zhoršení jejich stavu a vzhledu. Problematické jsou tříslučiněné usně zdobené mramorováním, u kterého může dojít ke změně barevných odstínů, někdy i k rozmazání skvrn nebo k jejich ztmavnutí. V případech historicky cenných vazeb s bohatým barevným zdobením se proto doporučuje přistupovat ke konzervaci individuálně po společném vyjádření odborného konzervátora, restaurátora a správce fondu.

✱ Mechanické čištění

Mechanické čištění od volně usazeného prachu lze nejlépe provést vysavačem opatřeným vlasovým kartáčkem. Pak se předmět lehce otírá flanelem nebo obdobným vhodným materiálem. K mechanickému čištění lze použít také pryže.

✱ Popis objektu

Popis samotného předmětu včetně zhodnocení jeho dosavadní historie je nedílnou součástí konzervace. Popis předmětu musí obsahovat:

- Evidenční číslo (signaturu) předmětu a jeho původ
- Charakteristiku deponitáře (vlhkost, teplota, stavební situace apod.)
- Dobu skladování předmětu, jeho stáří
- Popis předmětu (stav, rozměry, druh usně, zdobení, přítomnost jiných materiálů)
- Výsledky zkoušek vedoucích k odhadu stupně degradace materiálu (pH, soudržnost vláken, teplota smrštění) viz Příloha 4.
- Druh poškození – celkový rozpad kůže
 - dílčí poškození
 - u knižních vazeb uvést, zda se jedná o poškození na přechodu desky a hřbetu nebo převážně na hřbetu či deskách
 - ztráta pevnosti
 - poškození hmyzem

- poškození plísněmi
- jiná poškození (charakterizovat je)

Příklad formuláře zaměřeného na konzervaci knižní vazby, viz Příloha 4.

Během konzervace se do formuláře zapisuje postup konzervace a použítá konzervační činidla.

Zhodnocení a dokumentace stavu předmětu po konzervaci slouží spolu s popisem předmětu a dokumentací před konzervací k vyhodnocení účinnosti konzervace a jako základ ke kontrolám stavu předmětu po delší době skladování.

✪ **Odhad stupně degradace materiálu**

Zahrnuje

- Měření pH
- Zkoušku soudržnosti vláken
- Měření teploty smrštění

Podrobnosti k jednotlivým zkouškám jsou uvedeny v kapitole „Vlastnosti usní a pergamenů a jejich testování“.

Měření pH

Vysoký obsah volných kyselin v usní se odrazí v hodnotě pH menší než 3. Takové usně by byly při styku s vodou nebo s látkami obsahujícími vodu nenapravitelně poškozeny.

K měření pH usní i pergamenů lze užít pH metr s dotykovou elektrodou. Přesnější údaje o kyselosti celé hmoty, nejen povrchu, získáme měřením pH vodného extraktu materiálu, které však vyžaduje odebrání určitého množství látky ze zkoumaného objektu. K tomuto měření jsou také vhodné nové systémy pH metrů se speciálními mikroelektrodami.

Odhad soudržnosti vláken

Uvolněním několika vláken kůže z rubu zkoumaného materiálu tupou hranou skalpelu a posouzením jejich soudržnosti a práškovatění je možno určit velmi poškozené kůže: jsou typické vysokým podílem práškovitých částí a krátkými vlákny. Kůže v tomto stavu se snadno smrští ve styku s vodou nebo s vysokou vzdušnou vlhkostí, proto u ní nel-

ze použití zákrok založený na použití vody. Vyšší citlivosti metody lze tedy dosáhnout, jestliže se uvolněná vlákna smočí kapkou vody a nechají na vzduchu volně vyschnout. Výsledky zkoušky lze posuzovat s pomocí lupy, mikroskopu, případně i bez veškerých pomůcek pouhým okem.

Podle výsledků této zkoušky lze testovaný materiál rozdělit na tři třídy (Odhad soudržnosti vláken, s. 75):

Třída č. 1: Vlákna jsou dlouhá, soudržná, jejich zastoupení je relativně větší než zastoupení prachových částic. Materiál je v dobrém stavu.

Třída č. 2: Zastoupení soudržných vláken a prachových částic je stejné, vlákna jsou kratší než u třídy č. 1. Po namočení vláken a uschnutí není pozorováno jejich smršťení. Materiál je mírně degradovaný.

Třída č. 3: Zastoupení vláken je relativně menší než zastoupení prachových částic a jsou ještě kratší než u třídy č. 2, případně zcela ztrácí soudržnost. Po smočení dochází k jejich smršťení. Materiál je silně degradovaný.

Měření teploty smršťení

Při mikroskopické metodě stanovení teploty smršťení pomocí vyhřívaného stolku sledujeme (viz str. 79), při jaké teplotě dojde ke smršťení vláken usně či pergamentu (uvolněných stejným způsobem jako při odhadu soudružnosti vláken) ve vodě. [8] Výše teploty smršťení nových usní závisí na způsobu jejich činění: u nečiněné kůže je asi 70 °C, u bílých hlinitočiněných usní 49-63 °C, u tříslučiněných usní 70-87 °C a u chromočiněných usní až 100°C.

Teplota smršťení velmi dobře odráží změny materiálu způsobené oxidačním i hydrolytickým poškozením. Vyšší teplota smršťení znamená vyšší fyzikální a chemickou stabilitu a tím i větší odolnost proti poškození materiálu. Při teplotě smršťení menší než 45 °C nejsou vhodné konzervační zákroky založené na vodě.

K provedení zkoušky je nutný mikroskop a topný stolek, který je schopný zajistit plynulou rychlost zahřívání sledovaných vláken rychlostí 2 °C za minutu až do dosažení teploty, při které nejméně dvě vlákna z testovaného vzorku souběžně prokazují smršťovací aktivitu. Tato teplota je zaznamenána jako teplota smršťení.

7.3 Postup pro ošetření předmětů z třísločinných usní s mírně degradovanou strukturou materiálu

1) Charakteristika konzervovaného materiálu

- a) pH vyšší než 4
- b) soudružnost vláken ve třídě 1-2
- c) teplota smrštění vyšší než 45 °C

2) Chemické čištění pěnou Alvolu

Aby nedošlo k poškození předmětu, je třeba ochránit části, které nemají přijít do styku s pracovními roztoky. Například knižní blok se zabalí do čisté, suché a nepoužité folie z plastické hmoty (polyetylenu), která se upevní pomocí gumiček nebo tkalounů, a zůstane zabalen po celou dobu konzervace.

Potřebné množství 1% (v/v) roztoku Alvolu ve vodě se nalije do ploché misky. Do druhé misky se přichystá destilovaná voda. Několikanásobným vymačkáváním textilních tamponů v Alvolu se v misce vytvoří pěna a tampony smočenými v pěně se vytírá lícová vrstva usně tak dlouho, dokud se uvolňují nečistoty.

Tampony je nutno měnit. Dokonalejšího vyčištění slepotisku se dosáhne čištěním měkkým kartáčkem. Při použití polyuretanové nebo mořské houby je třeba často vymývat houbu čistou vodou a důkladně ji vymačkat před dalším smočením v pěně – jednak proto, aby se pěna nezašpinila, jednak proto, aby se nečistou hubkou špína jen nerozmazala po celém povrchu.

Po skončení čištění se zbytky pěny a roztoku Alvolu pečlivě setrou z vazby tamponek nebo hubkou smočenou v destilované vodě a důkladně vymačkanou. Useň se následně osuší přiložením suchého filtračního papíru.

3) Tukování za mokra

Doporučované přípravky (složení přípravků viz kapitola „Složení a příprava konzervačních činidel“)

- Tukovací směs VÚK
- Corex TU

Účelem ošetření je zabránit nadměrné kontrakci kolagenových vláken a vnitřnímu pnutí při vysychání materiálu.

Provádí se bezprostředně po čištění. Tukovací směs se zahřeje na 25 - 30 °C, kdy by mělo dojít k homogenizaci směsi. Do kádinky nebo jiné vhodné nádoby se nalije potřebné množství tukovacího přípravku. Přípravek se nanáší na očištěný materiál štětcem vhodné velikosti (šířka asi 2 cm). Nanášení musí být stejnoměrné a provádí se v několika nátěrech (zpravidla 2 – 4 podle savosti usně). Předmět se pak ponechá vyschnout při teplotě pracovní místnosti. Knižní vazba se při schnutí ponechává ve svislé poloze. Vysychání trvá podle druhu materiálu dvě i více hodin.

4) Dotukování (Přetukování)

Doporučované přípravky

- Tukovací směs VUK – na tříslučiněné usně s „uzavřenějším“ povrchem, neboť nižší koncentrace tukových složek umožňuje snazší pronikání roztoku do nitra usní.
- Corex TU – viz Tukovací směs VUK.
- Tukovací směs podle britského muzea modifikovaná – pro tříslučiněné usně s „otevřenějším“ povrchem a s odřenou lícovou vrstvou.
- Corex BT – viz Tukovací směs podle britského muzea.

Tukovací směsi se uchovávají v chladnu, před použitím se důkladně protřepou a zahřejí na teplotu 25 – 30 °C.

Množství nanášené tukovací směsi závisí na tloušťce materiálu a ploše konzervovaného předmětu. Tukovací roztok o teplotě 25 – 30 °C se nanáší štětcem vhodné velikosti co nejstejněji na líc suchého čistého předmětu a to ve dvou až čtyřech nátěrech. První nátěr se provede s minimálním množstvím tukovací směsi. Po nanesení celého množství tukovací směsi se ponechá předmět uschnout při teplotě místnosti s relativní vlhkostí 40 – 60 %. Po vyschnutí se přetře líc předmětu flanelovým hadříkem, aby se odstranily případné přebytky tukových složek z líce usně.[55]

7.4 Postup pro ošetření předmětů z tříslučiněných usní ve vyšším stupni degradace, z bílých vazebních usní a z pergamenů

1) Charakteristika konzervovaného tříslučiněného materiálu

- pH nižší než 4
- soudružnost vláken ve třídě 3
- teplota smrštění pod 45 °C

Uvedený konzervační postup je doporučován i pro předměty z bílých vazebních usní a z pergamenů.

2) Chemické čištění

Části předmětu, které nemají přijít do styku s pracovními roztoky, je třeba zabalit do folie z plastické hmoty (viz str. 107). Jako čistící roztok se užívá 80 – 90% (v/v) vodný roztok isopropylalkoholu, kdy dochází k menšímu provlhčení materiálu než při čištění pěnou Alvolu.

Čištění se provádí pomocí textilních tamponů nebo hubkou smočenou v roztoku isopropanolu. Lícová vrstva usně se vytírá tak dlouho, dokud se uvolňují nečistoty. Tampony je nutno měnit. Dokonalejšího vyčištění slepotisku se dosáhne čištěním měkkým kartáčkem. Při použití polyuretanové nebo mořské houby je třeba často vymývat houbu čistým čistícím roztokem a důkladně ji vymačkat před dalším smočením.

3) Tukování

Doporučované přípravky pro bílé vazební usně a pergameny

- Tukovací směs pro bílé vazební usně a pergameny

Doporučované přípravky pro tříslučiněné usně

- Tukovací směs podle britského muzea modifikovaná
- Corex BT
- Tukovací směs VUK
- Corex TU

Provede se stejně jako dofukování tříslučiněných usní s mírně degradovanou strukturou (kapitola 7.3, str. 107).

7.5 Ošetření silně znečištěných usní a pergamenů

1) Čištění

Sbírkové předměty a zejména vazby mohou být někdy zašpiněny nejen běžnou špínou, ale i špínou mastnou nebo pevně ulpívající špínou ze zatřeného prachu, případně se na nich mohou vyskytovat i zbytky kdysi použitého transparentního laku neznámého složení. I tyto nečistoty lze odstranit. K tomu je možné použít tyto směsi:

Roztok pro odstranění mastné špíny

- 79 ml dichlormetan
- 20 ml benzin extrakční
- 1 ml Alvol

Roztok pro silně znečištěnou useň se zatřeným prachem

- 40 ml alkohol denaturovaný
- 4 ml terpentýnový olej
- 4 ml glycerin čistý
- 2 ml Alvol
- 50 ml destilovaná voda

Roztok pro odstranění transparentního laku vazby

- 90 ml alkohol denaturovaný
- 10 ml aceton čistý

Před použitím těchto směsí je nutno ověřit účinek na malé ploše a teprve pak provést očištění celé plochy. Uvedené roztoky byly s úspěchem použity např. při konzervaci obuvi z 16. stol. nalezené ve studni Pražského hradu.[56]

7.6 Dezinfekce předmětů z usní a pergamenů

Předměty vyrobené z usní nebo pergamenů, které byly skladovány v nevhodných klimatických podmínkách (nadměrné vlhko), bývají často napadeny mikroorganismy (bakterie, plísně), které je nutno před vlastní mechanickou očistou devitalizovat.

V laboratorních podmínkách je uskutečnitelná dezinfekce parami butylalkoholu.[46] Do hermeticky uzavíratelné nádoby (je možné použít i nepoškozený polyetylenový pytel přiměřené velikosti) se vloží napadený předmět společně s miskou vodného roztoku butylalkoholu (96 – 99 %). Nádoba se uzavře, umístí do prostoru o teplotě 25 °C a předmět se ponechá nejméně 48 hodin v uvolňujících se parách butylalkoholu. Teplota a relativní vlhkost vzduchu v nádobě je během dezinfekce průběžně sledována. Po vyjmutí z dezinfekční nádoby se ošetřený předmět nechá odvětrat v digestoři nebo na dobře větraném místě. Poté může být mechanicky očištěn.

Ošetření není vhodné pro pečeti (nebezpečí popraskání).

Více k desinfekci viz kapitola 6 Biologická koroze a desinfekce (str. 86).

7.7 Složení a příprava konzervačních činidel

Látky, u nichž není uveden konkrétní dodavatel, je možno běžně zakoupit u firem zabývajících se distribucí chemikálií.

Čistící roztok pro materiály v dobrém stavu

Složení: 1% (v/v) roztok Alvolu OMK ve vodě (Alvol – vodný roztok kokosdimetylaminoxidu)

Příprava: 10 ml Alvolu se smíchá s 990 ml destilované vody.

Dodavatel: CHEMOTEX Děčín, a. s., Tovární ul. 63, 407 11 Děčín 32

Čistící roztok pro materiály ve vyšším stupni degradace

Složení: 80% (90%) (v/v) roztok isopropylalkoholu ve vodě

Příprava: 800 (900)ml isopropylalkoholu se smíchá s 200 (100) ml destilované vody.

Tukovací směs VUK

Složení: rafinovaný lanolin
japonský vosk
paznehtní olej
Preventol O extra
extrakční benzin 60/80

Příprava: Uvedena v „Přehledu konzervačních metod II“.[49]

Tukovací směs podle Britského muzea, modifikovaná

Složení: rafinovaný lanolin
včelí vosk
cedrový olej
Preventol O extra
benzin extrakční 60/80

Příprava: Uvedena v „Přehledu konzervačních metod II“.[49]

Tukovací směs pro bílé vazební usně a pergameny

Složení: N-alkan, frakce 20-24

benzin extrakční 60/80

Septonex

V současné době se nevyrábí.

Corex TU

Složení: Lanolin
Japonský vosk
Preventol O Extra
Benzin 60/80

Dodavatel: Ceiba s. r. o.

V současné době se nevyrábí.

Corex BT

Složení: Lanolin
Včelí vosk
Preventol O Extra
Benzin 60/80

Dodavatel: Ceiba s. r. o.

Roztok pro dezinfekci

Složení: 100 ml n-Butylalkoholu
1-4 ml destilované vody

7.8 Bezpečnostní pokyny

Obecná doporučení

Zásady pro bezpečnou práci v chemické laboratoři stanoví ČSN 01 8003.[57] Pro skladování hořlavin platí ČSN 65 0201.[58] Mezi ochranné pomůcky pro konzervování kůží a pergamenů patří rukavice, plášť a ochranné brýle.

Při práci s prachem a chemickými látkami se nedoporučuje používat kontaktní čočky. Zvyšují citlivost očí na prach a chemické výpary jsou činností kapilár absorbovány pod čočky, čímž dochází ke dráždění očí.

Mechanické čištění

Mechanické čištění prachu usazeného na předmětech se provádí v digestoři za použití výše popsaných ochranných pomůcek. Při čištění mimo digestoř nebo při čištění předmětů napadených plísněmi po antimikrobiálním ošetření se použije respirátor.

Chemické čištění

Čištění je prováděno v gumových rukavicích.

Při čištění isopropylalkoholem je třeba pracovat v odvětrávané digestoři, případně v dobře větratelné místnosti. Isopropylalkohol je hořlavinou první třídy, skladuje se v odvětrávané kovové skříni odděleně od ostatních chemikálií.

Pokožku potřísněnou isopropylalkoholem je nutné pečlivě umýt mýdlem a vodou. Zasažené oči se vyplachují vodou. Po požití roztoku je třeba vypít menší množství vody a vyhledat lékařskou pomoc. Nevyvolávejte zvracení! Další informace lze najít na Bezpečnostním listu, který se dodává společně s chemikálií, případně ho lze najít na Internetu.

Tukování

Tukování je prováděno v gumových rukavicích.

Tukovací látky jsou rozpuštěny v benzínu, který působí dráždivě a narkoticky. Odmašťuje pokožku, může způsobit popraskání kůže a kožní záněty. Potřísněnou pokožku je nutné omýt mýdlem a vodou. Zasažené oči se vyplachují čistou vlažnou vodou.

Benzin je hořlavinou první třídy, skladování viz isopropylalkohol.

Natukované předměty se nechávají vyschnout v dobře větratelné místnosti oddělené od konzervačních dílen.

Dezinfekce

Butylalkohol je hořlavinou první třídy. Skladování a první pomoc jsou stejné jako u isopropylalkoholu.

7.9 Konzervace usňových knižních vazeb: současné techniky v zahraničí [5]

V posledních 25 letech se pro konsolidaci usní nejvíce používá Klucel G (hydroxypropylcelulosa). Připravuje se jako 1 – 2% (w/v) roztok v ethanolu nebo isopropylalkoholu. Při aplikaci přímo na poškozenou useň je Klucel G obvykle okamžitě účinný při konsolidaci práškovité usně s menšími změnami v jejím vzhledu.

Bylo však zjištěno, že film vytvořený Klucel G se degraduje kyselinou sírovou a produkty degradace usní.

V 80 letech byla v Leather Conservation Centre (Northampton, Anglie) vyvinuta nová látka SC6000, emulze akrylového polymeru a vosku, která dává pevnost a chrání povrch usně. V praxi se však zjistilo, že nepenetruje dostatečně do líce usně. Poměrně silný voskový a akrylový film, který se tvoří na povrchu líce usně, způsobuje odštěpení lícové vrstvy od koria. Látka také dodává povrchu nežádáný lesk.

Proto byla testována směs, kterou tvořily stejné díly (1:1:1) SC6000 : Klucel G : 2% ethanol. Tato směs dobře penetrovala do líce velmi poškozené usně. Její výhodou také je, že tuhost povlaku je zmírněná a lesk se tlumí.

Směsí SC6000/Klucel lze ošetřit usně postižené kyselým rozpadem „red-rot“.

Nevratné práškovité poškození usně je konečný stav kyselé hydrolyzy. Konzervace se jen snaží zastavit další rozvoj poškození a posílit poškozenou strukturu. Proces může být zpomalen ochranou kůže před polutanty, které zesilují hydrolytické reakce. Vosková složka směsi poskytne usni ochranu. U méně rozvinutých případů poškození „red-rot“ přidá jemné zvlhčení prostřednictvím lehké aplikace metylcelulosity ve vodě usni vlhkost a určitou pružnost. Nátěr směsí SC6000/Klucel aplikovaný na zvlhčenou useň pomůže uchovat získanou vlhkost a zvýší odolnost povrchu. Nátěr nepenetruje do usně tolik jako olejové přípravky, které mohou způsobovat další vysušení usně.

Obecně lze konstatovat, že směs SC6000/Klucel G je velmi užitečný konsolidant při konzervaci křehké a zestárlé usně. Směs může být velmi prospěšná pro ošetření povrchu nové usně a při opravách papíru, včetně aplikace na pergamenové vazby a dokumenty.

7.9.1 Konzervování pergamenových listin [8]

U pergamenových listin a rukopisů se zvyšuje komplikovanost konzervačních zásahů přítomností dalších látek, jako jsou inkousty, barviva a pigmenty, které jsou citlivé na degradační faktory způsobující mechanické a chemické poškození objektu. U listin bývají také často připojeny voskové pečeti. Podrobnosti o jejich konzervování lze nalézt v literatuře.[8, 59]

Suché čištění

Používají se pryže různé tvrdosti, štětce, kartáčky, skalpely.

Čištění povrchu barevné vrstvy se provádí pomocí různě jemných štětců, gum, proudy vzduchu, ultrazvuku, aerosolového dávkovače, v rámci fixace barev pomocí štětce a hrubší nečistoty se odstraňují pomocí skalpelu nebo špachtle. Je nutné dbát na šetrný přístup k čištění, nemělo by dojít k přečištění ani jakémukoliv minimalizování barevné vrstvy. Mechanické čištění barevné vrstvy není reverzibilní. Komplikované je čištění sprášující či odlupující se barevné vrstvy, v takových případech je nutné zvolit bezdotykový způsob čištění.

Mokrý čištění

Mokrý čištění (čištění systémy obsahujícími vodu a rozpouštědlo) téměř vždy ovlivňuje strukturu pergamenu. Dochází k vymývání plniv (křídly), které působí jako alkalická rezerva.

Před mokrým čištěním je nutné zjistit snášenlivost barevné vrstvy s čistícím systémem a případně chránit text fixativem.

Pro čištění se užívá vodný roztok ethanolu s minimálním obsahem ethanolu 50 %.

Zbytky klišu nebo škrobu se nejprve naměkčí 4% vodně-alkoholovým roztokem (1:1) Tylose MH 4000 a pak se opatrně seškrábou skalpelem a setrou smotkem vaty namočeným ve směsi voda – ethanol.

Měkčení a vyrovnávání deformací

Pro změkčení a vyrovnání pergamenu je nutné zavést do pergamenu optimální obsah vody a zabezpečit její rovnoměrné rozložení do hmoty pergamenu.

Nejšetrnější metodou je měkčení působením zvýšené relativní vlhkosti prostředí. Při krátkodobém působení vysoké relativní vlhkosti na pergamen dojde k rychlé a vysoké absorpci vodních par. Absorbovaná voda pergamen změkčuje a ovlivňuje jeho mechanické vlastnosti. Měkčení vodními parami se provádí ve zvlhčovací komoře s regulací vlhkosti.[8, 23]

Po vyjmutí z komory se pergamen musí hned vyrovnat. To se provádí jeho umístěním mezi filtrační papíry, plst' a dřevěné desky. Na pergamen se nesmí působit velkým tlakem (nelisovat!), jinak hrozí jeho zprůhlednění. Zákrok se provádí v prostředí o relativní vlhkosti 55 – 60 % a teplotě 20 °C.

Další možností je nepřímé měkčení vodními parami za použití textilie Gore-tex, která jednosměrně propouští vodní páry. Při této metodě se pergamen nedostane do přímého styku s vodou. Pergamen je umístěn mezi netkanou textilií, Gore-tex a vlhkou látku či filtrační papíry. Vše se opět uloží mezi dřevěné nebo skleněné desky. Po změkčení (zákrok trvá 15 minut až několik hodin) následuje vyrovnávání. Tento typ měkčení není příliš vhodný pro pergameny s barevnou vrstvou, u které hrozí obnovení lepivosti pojiva a následné rozmazání. U těchto pergamenů se více osvědčilo vlhčení v komoře s postupným zvyšováním vlhkosti.

Měkčení močovinou se v současné době nepoužívá s ohledem na sporné výsledky.[8]

Ani změkčování psacího pergamenu tukováním, při kterém se využívala přírodní vorvaňovina nebo syntetická vorvaňovina Syncet, se v současnosti neuznává. Rizikem je působení rozpouštědel na otevřenou strukturu historického pergamenu, možné promaštění povrchu a poškození písma.[8]

8 ARCHEOLOGICKÁ USEŇ A JEJÍ KONZERVACE

Jak již bylo zmíněno dříve, s vyčiněnou kůží neboli usní a jejími variacemi se setkáváme již od pravěku. V podstatě se jedná o jeden z prvních materiálů, který se člověk naučil zpracovávat na užité předměty (oděvy, nádoby, obydlí apod.). I z těchto důvodů se jedná o materiál, se kterým se lze setkat při archeologických výzkumech.

V porovnání s anorganickými materiály jsou organické materiály (textil, useň, dřevo) vždy minoritní. Nejen kvůli faktu, že nálezy organických materiálů nejsou v porovnání s anorganickými zdaleka tak časté a obsáhlé, ale zejména kvůli jejich choulostivosti je o to větší potřeba věnovat jejich zpracování a zachování dostatečnou péči.

Paradoxně se useň většinou **dochovává** v extrémním, velmi suchém nebo naopak silně podmáčeném prostředí. Taková prostředí poskytují usní výborné podmínky pro její uchování. Téměř bezvýhradně se dochovává useň tříslučinná vyzvednutá z vlhkých, anaerobních prostředí (rašeliniště, mořská hlubina). Barviva a pigmenty se obvykle nedochovávají, nicméně ve velmi vzácných případech se lze setkat i s usní malovanou či barvenou. Usně činěné tukem, hlinitými solemi respektive nečiněné (pergamen) se dochovávají spíše v suchém prostředí (naváté písky)

Barevně zdobené tříslučinné usně spolu s hlinito- nebo tukočiněnou, případně i nečiněnou, kůží stejně jako pergameny se dochovávají spíše v suchém prostředí. Ve vlhku tyto podléhají rychlé hnilobě a rozpadají se. Zmíněné druhy kůže se dochovávají v prostředí s vyšším obsahem solí, které zpomalují poškození způsobené mikroorganismy. Speciálním případem jsou nálezy kůže v rašeliništích.[5, 60]

Stav dochování je ovlivněn:

- samotnou podstatou předmětu (kvalita suroviny – druh, stáří zvířete, část těla, kvalitou)
- způsobem zpracování,
- historií předmětu
- fyzikálním poškozením (roztržení, díry) chemickým a biologickým
- prostředím, ve kterém byl nalezen

Všechny zmíněné faktory ovlivňují kvalitu kolagenního vlákna, kdy dochází k jeho slábnutí a pozvolnému rozpadu kožní hmoty.[5]

Mechanismus půdní degradace a vzájemné vztahy mezi usní, půdou, vlhkostí půdy, mikroby, obsahem kyslíku aj. jsou poměrně málo známé. Z dosavadního výzkumu vyplývá, že v první fázi dochází v půdě k odstranění lipidických složek, které jsou potravou pro půdní mikroby. Následně dochází k mikrobiálnímu napadení kolagenu.

Zkušenost praví, že obecně dobře zachované jsou usně ze starých žump, odpadních jímek, bažin, kdežto usně nalezené v hlíně a jiných zeminách (jíl) bývají často velmi poškozeny.[61]

★ Hlavní faktory degradace

- a) **fyzikální** faktory – opotřebením běžnou činností, abraze v půdním prostředí, fyzický tlak (namáhání) po zasypání a při exkavaci;
- b) **biologické** napadení – hmyz, plísně, bakterie (využívají kolagen);
- c) **chemické** poškození – oxidace a hydrolýza; Oxidace vede ke křehnutí, snížení pevnosti, odbarvení a vyblednutí. Kovové soli obvykle způsobují černání a tvorbu skvrn, mohou způsobit křehnutí a další problémy. Hydrolýza se projevuje ve vlhkém prostředí nebo tam, kde je rostoucí pH či teplota. Useň nejlépe přežívá v prostředí o pH 4 – 8.

Jak již bylo naznačeno dříve, archeologická useň je velmi citlivý materiál a práce s ní zahrnuje jistá **rizika**.

- a) **abnormální smrštění** – způsobené příliš rychlým schnutím či špatnou dehydratací¹⁸
- b) **ztvrdnutí** – zapříčiněné neúplným mechanickým a/nebo chemickým čištěním (mazadla neúspěšně penetrují do hmoty a rychle schnou) nebo způsobené nevhodně zvoleným mazadlem
- c) **chybná interpretace detailů** – je vhodné zakreslit předmět po mechanickém očištění, ale ještě před dalším postupem.[61]

Při zpracování archeologické usně se setkáváme s rozdílnými **přístupy a pohledy** ze strany konzervátora a archeologa.

¹⁸ Bohužel smrštění se nelze vyhnout téměř nikdy a vždy k nějakému dojde. Cílem je dosáhnout co nejmenšího smrštění (cca do 5 %).

Z pohledu konzervátora je nejpodstatnější zachovat nález ve vlhkém stavu a nedopustit vysušení. S vlhkým materiálem se pracuje výrazně lépe, nedochází k masivním rozměrovým změnám a čas potřebný ke konzervaci může být až o polovinu kratší. Je tedy potřeba důrazně apelovat na archeology, aby **useň po vyjmutí uložili do PE zipovatelných sáčků (Obr. 8-1) a neprodleně nález předali konzervátorovi!**

Ještě před přistoupením ke zpracování je třeba vzít v potaz, k jakým účelům předmět byl a bude využíván. Pokud se jednalo o předmět, jehož funkcí bylo držet tvar, např. nádoby, pochvy zbraní, brnění, helmy apod., kdy byla vyžadována co nejvyšší pevnost a tuhost, nemá smysl snažit se takové usni vnutit pružnost a ohebnost. Ohebnost nebyla přirozenou vlastností takového předmětu a došlo by k narušení její přirozenosti.

Z pohledu archeologa je nejpodstatnější zachovat archeologickou evidenci (Obr. 8-1). Pokud tedy jako konzervátoři vyžadujeme, aby archeolog vyjmul a především uložil useň dle našich požadavků, je třeba splnit i požadavek archeologa na **důsledné do-držování** jím uvedené **evidence**. Upravovat si evidenci dle svého klíče není praktické. Následné přiřazení k příslušnému nálezu může být zmatené, komplikované a někdy až nemožné.



Obr. 8-1: Příklad možného uložení nálezu před konzervací – označený uzavíratelný sáček [GV]

✦ Rozdělení a vzhled jednotlivých druhů usně

Archeologickou useň lze z konzervátorského hlediska rozdělit podle stavu dochování na useň vlhkou (promáčenou, zahrnuje i mořské nálezy), suchou a mineralizovanou.

Promáčená useň bývá nalézána v prostředí jímek, studní, zásypů, pohřebišť, ale i v mořích, řekách, jezerech apod., obvykle tedy v anaerobním prostředí. Je obvykle

téměř černá (Obr. 8-1) z důvodu nasycení kožní hmoty huminovými látkami¹⁹ a jako výsledek reakce mezi ionty železa (z půdy nebo z vlastní usně) a třísly. Useň vyzdvižená z moře mívá různé odstíny světle hnědé.

Useň, která byla zasypána pod vrstvou zeminy, bývá pokryta nánosem hlíny, jílu a dalších těžko odstranitelných půdních nánosů. Železité soli a krusty mineralizátů (minerálních látek) mohou zkreslit povrch, mořské krusty se mohou tak pevně připojit k usni, že téměř nemusí být rozpoznatelná původní povaha/materiál předmětu.[5]

Suchá useň se nalézá v prostředí dlouhodobě suchém s malým obsahem vody (pouště). Na našem území byla takovým nalezištěm oblast v okolí Starého města u Uherského Hradiště, kde byly nalezeny předměty z doby Velké Moravy. Useň se zde dochovala, protože podloží je písčité a případné srážky nebyly v písku dlouhodobě zadrženy a vždy došlo k poměrně rychlému vyschnutí. Suchá useň nebývá zdaleka tak tmavá,²⁰ bývá relativně ohebná (má přirozený obsah vlhkosti) a pokud nebyla v kontaktu s jiným materiálem, především kovy, nebývá výrazně mineralizovaná.[5]

Mineralizovaná useň může být suchá i vlhká. K mineralizaci dochází v případě, že se vyskytuje ve spojení především s kovovými předměty. Kompletně mineralizované usně jsou nejčastěji nalézány



Obr. 8-2: Příklad mineralizované usně – část pochvy se zbytkem dřevěné nebo kovové výztuže [GV]

v aerobním, kyselém prostředí, které urychluje korozi kovů. Kovy jako železo

a slitiny mědi v půdě podléhají korozi a jejich korozní produkty se rozpouští v podzemních vodách. Železo ochotně tvoří nerozpustné komplexy s třísly. Useň ve velmi těsné blízkosti s korodujícími kovy a vodou je napadána rozpuštěnými solemi kovů. Nejčastěji se setkáváme s oxidy a fosforečnany železa, uhličitany a chloridy mědi. Vysoký obsah mineralizátů v promáčené usni indikují skvrny a snížení ohebnosti. Úplně mineralizovaná useň je tuhá, křehká a drolivá a okrově zbarvená, bez viditelných organických obsahů (Obr. 8-2). Některé původní strukturální rysy mohou být ale zachovány. Tento druh nálezů je náchylný k fyzikálnímu poškození během nevhodné manipulace a uložení[5]

¹⁹ Přírodní organické látky vznikající rozkladem převážně rostlinných zbytků.

²⁰ V písčitém prostředí není tak vysoký podíl huminových látek a tříslovin, nízká RH

Jako samostatnou kapitolu můžeme považovat příležitostné nálezy kůže vyčiněné tzv. *in situ*. Příkladem jsou nálezy tzv. bahenních lidí (Bog bodies/ Pog bodies) (Obr. 8-3). Původně se jednalo o nativní nečiněnou lidskou kůži, kdy došlo k jejímu vyčinění díky vlastnostem rašeliny o nízkém pH a pak ke vzniku příčných vazeb mezi kolagenními vlákny kůže způsobenými přítomností rašelíníku²¹ a dalších rostlin bohatých na taniny. Zjednodušeně můžeme říci, že došlo ke specifickému vyčinění kůže a díky tomu se nám tyto „mumie“ dochovaly. Obsáhlý seznam nálezů Bahenních lidí uvádí Wikipedie.[5, 62]



Obr. 8-3: Tollundský muž (<http://news.nationalgeographic.com/news/2014/07/140718-bog-bodies-denmark-archaeology-science-iron-age/>)

Asi poslední možností je zachování kolagenního materiálu v trvale zmrzlém prostředí (permafrostu). Příkladem je náhodný nález člověka z doby bronzové, známého jako Öetzi, který byl nalezen v Alpách a dochoval se i se svým oblečením. Dalším příkladem je nález ze sibiřského Altaje, kde bylo nalezeno tělo mladé skytské ženy, označované jako Ledová princezna. V petrohradské Ermitáži je v archeologické sbírce vystavena celá řada nálezů skytských bojovníků, kteří se mnohdy zachovali i s vlasy, tetováním apod. (Obr. 8-4).



Obr. 8-4: Mumie skytského bojovníka dochovaná i s tetováním

²¹ Pojem rašelíník zahrnuje 150 – 350 druhů mechů (v Evropě 54, v Česku 34) rostoucích převážně na rašeliništích v rašelině. Rašelíník okyseluje prostředí, protože váže kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} a uvolňuje H^+ ionty)

★ Zásah po vyzdvižení ze země

Obecně platí, že archeologické usně po vyjmutí ze svého původního prostředí velmi rychle vysychají, čímž dochází k jejich druhotné degradaci, často již nevratné deformaci a rozpadání (Obr. 8-5). Pokud není možné je okamžitě a komplexně zpracovat, je nezbytně nutné zabránit vysušení. Po prvotním očištění je vhodné useň prosytit 50% (v/v) ethanolovým roztokem a následně uložit do uzavíratelného obalu (PE sáček, krabice, apod. viz Obr. 8-1). Nemáme-li možnost useň prosytit ethanolom, je možné vlhký materiál vložit do sáčku nebo nádoby s malým množstvím vody, případně i přídavkem vhodného fungicidu, a neprodyšně uzavřít.



Obr. 8-5: Příklad nevhodně uložené usně [GV]

Umístění ve vlhku přináší riziko především v podobě napadení kolagenního materiálu plísněmi. Zejména v teplém prostředí tak dochází k sekundární kontaminaci způsobené rozvojem mikroorganismů, mnohdy doprovázené i rozvojem hmyzích larev. Nádoba by tedy měla být uložena v chladu (1 – 5 °C),²² temnu, ale **ne v mrazu!** Stav materiálu by měl být průběžně kontrolován, zda nedochází k vysoušení a k růstu plísní. S vlhkou usně by mělo být manipulováno co nejméně, protože je velmi křehká.[5, 63]

Suché usně většinou nepotřebují žádnou speciální péči. Pokud si drží přirozenou vlhkost a s tím spojenou ohebnost, je potřeba zajistit, aby nedošlo k její ztrátě. Toho lze dosáhnout umístěním v neprodyšně uzavíratelné nádobě bez přídavku vody či ethanolu. Rizikem může být náhlý vzrůst RH okolního prostředí, který způsobuje u suchých usní posun vláken a možné poškození, při RH nad 65 % pak růst plísní. Při růstu plísní dochází k produkci metabolických enzymů, které způsobují vznik pigmentových skvrn. Při vyšším RH mohou bakterie poškozovat kolagen, a to hlavně v případě pergamenu.

²² I v lednici může dojít k růstu „slizu“ – spíš než při laboratorní teplotě.

Bakterie také napadají kožesiny a to především jejich chlupové kořínky. UV záření pak způsobuje vyblednutí, oxidaci kolagenu a jeho křehnutí.[64]

Useň ze zasolených nalezišť je možno okamžitě nechat odsolovat v čisté vodě, kterou je potřeba pravidelně měnit. Přítomnost solí lze kontrolovat konduktometricky nebo lze měřit přítomnost chloridů (např. pomocí iontově selektivní elektrody) až do jejich úplného odstranění.[5]

Existence mineralizovaných usní může být maskována objemovou korozí, takže je nejuvhodnější, aby nálezy byly vyzdvihnuty i s okolní zeminou. Malé kusy do délky 200 mm mohou být obvykle vyzvednuty v bloku, ale větší nebo kompletní nálezy vyžadují vyztužení zespodu a zboku, aby se zabránilo zhroucení. Úplně mineralizované nálezy po odkrytí běžně nepodléhají změnám, ale jsou v ohrožení, pokud kov, s kterým jsou v kontaktu, podléhá čerstvé korozi nebo pokud nejsou chráněny před fyzickým poškozením, např. při manipulaci. Železo, které není úplně oxidované před svým odkrytím, může po vyjmutí začít znovu korodovat. Pokud necháme předmět nekontrolovaný, může začít opět docházet k pozvolnému rozpadu kovových prvků, následně k mineralizaci usně a jejímu rozpadnutí.[64]

Zahraniční literatura [65] uvádí možnost zpevnění materiálu ihned na místě. Na našem území zatím takový zásah ještě nebyl popsán. Jedná se tedy čistě o teoretickou informaci.

Pro posílení lámavých předmětů je někdy nutné jejich zpevnění ihned na místě nálezů. Zpevnění pak umožňuje vyzvednutí a pozdější bezpečný transport, manipulaci, zaznamenání a rekonstrukci položek, které by jinak mohly být ztraceny nebo poškozeny. Pokud je jako první opatření vyžadována konsolidace, je mimořádně důležité, aby byly odebrány vzorky před a po konsolidaci. Ideální konsolidant pro usně ještě nebyl nalezen.

Konzervátoři standardně využívají materiály, poskytující odolnost, pevnost, stabilitu, flexibilitu, reverzibilitu a udržitelnost barvy a povrchové kvality. Pryskyřice dříve i dnes používané ke konsolidaci suché usně jsou založené na akrylátových pryskyřicích jako je Paraloid B72, F10, založené na celulóze jako je Klucel G, a další jako polyvinylbutyryl (Movital B30H). Široký rozsah potenciálních konsolidantů, který byl v minulosti zkoumán, zahrnuje želatinu, polyuretany, polyvinylacetátové emulze, epoxypryskyřice a polyvinylacetát/ethylenové kopolymery (Vinamul 3252).[65]

★ Povaha poškození

Ke ztmavnutí a zkřehnutí předmětu může dojít už během používání, a to z důvodů oxidace tuků a olejů obsažených v usni, případně vlivem zásaditého pH. Druhy poškození a jejich činitelé uvádí Tab. 8-1

Suché usně bývají velmi křehké a těžko manipulovatelné:

- RH nižší než 50 % - křehnutí vlivem ztráty vody, která působí jako mazadlo; následuje smršťování, křehnutí a odlupování na vrstvy
- oxidace tuků a olejů – tvrdnutí a tmavnutí
- vysoká RH a teplota – hydrolýza

Vlhká useň bývá většinou v relativně dobrém stavu. Každopádně může docházet k:

Tab. 8-1: Činitelé poškození a jejich následky

Činitel poškození	Důsledek
Mikrobiální aktivita a vyluhování	Ztráta tuků a tříslov, poškození srsti
Vyloužení tříslov	Hydrolýza a slábnutí kolagenu
Hydrolýza	Rozpad
Biochemické reakce	Diskontinuita mezi vlákny lícové a rubové vrstvy a rozštěpení na dvě vrstvy
Reakce tříslovin obsažených v usni s železem obsaženým i v půdě.	Tmavnutí a černání
Zvýšení pH	Tmavnutí usně ²³

Surová kůže, střeva, pergamen a poločiněné usně většinou ve vlhkém prostředí nepřezívají, protože voda penetrující do vláken způsobuje hydrolýzu a bakteriální napadení. Dobře vyčiněná useň a kožešiny mají ve vlhku mnohem lepší pravděpodobnost dochování. Přítomnost mědi a tříslovin v půdě zpomaluje bakteriální napadení.

Suché prostředí někdy i s vysokým obsahem solí uchová surovou kůži, střeva, činěnou i poločiněnou useň a někdy dokonce i pergamen, protože zpomaluje hydrolýzu a působení bakterií. Ve vlhku přežívá pouze činěná useň. V prostředí s kyselějším pH dochází k mnohem rychlejší hydrolýze a vyluhování tříslovin než v prostředí se slabě kyselým či neutrálním pH. Usně z mořských vraků se dochovávají díky zásaditému pH

²³Třísloviny v usni fungují jako pH indikátory.

prostředí. Přesný důvod, proč tomu tak je, zatím není znám. V místech, kde jsou v půdě obsaženy třísliviny,²⁴ dochází k činění *in situ*. [64]

✦ **Hodnocení materiálu**

Již malé zvětšení a dobré osvětlení pomáhají určit, zda byl povrch barevně upravován nebo zda na něm byly umístěny nějaké např. kovové aplikace. Barvy se sice většinou nedochovávají, stejně jako pojiva a lepidla, ale jejich zbytky mohou být rozeznány za použití UV nebo IR záření. Lícová kresba a tloušťka mohou vypovídat o druhu materiálu. Je možné určit, zda šlo o useň činěnou tukem či tříslivem, ale konkrétnější identifikace třísliva je téměř nemožná. Teplota smrštění vypovídá o stupni poškození.

Rozbalování suchých a srolovaných předmětů, např. pergamenů, je možné provádět pouze velmi opatrně, a to za opatrného kontrolovaného postupného zvlhčování pergamentu v prostředí s vyšší RH.

✦ **Stabilizace**

U suchého materiálu je potřeba kontrolovat a udržovat RH v rozmezí 50 – 60 %, především u malovaných a zlacených usní je nutné se vyvarovat náhlým výkyvům RH. Pokud materiál pochází z extrémně suchého prostředí, je třeba ho postupně pomalu „aklimatizovat“ na vhodnou vlhkost. Teplota by měla být udržována do 18 °C, což snižuje riziko biologického napadení. Vystavení světlu, a především jeho UV složce, by mělo být minimální.

U mokřích a vlhkých nálezů je nutné zabránit neřízenému vyschnutí a růstu mikroorganismů, např. uložením v chladu a temnu. Není potřeba useň uchovávat úplně ponořenou ve vodě, tím dochází k dalšímu zbytečnému vyluhování třísliv a dalších látek.

✦ **Konzervace a komplexní zpracování**

Konzervace a komplexní zpracování je časově náročné a skládá se z mnoha dílčích kroků:

1. Desinfekce
2. Rehydratace (pouze v případě nutnosti)

²⁴ Ne všechny třísliviny jsou schopny činit useň, některé mají spíš bakteriostatický účinek.

3. Fotodokumentace
(Tento krok je vhodné provádět až po hrubém očištění a rehydrataci, kdy je teprve možné přesněji rozpoznat jednotlivé artefakty a lze s nimi lépe manipulovat. Při převzetí souboru artefaktů je často možné provést pouze základní předávací fotodokumentaci – počet, stav apod.)
4. Očištění
5. Zakreslení
6. Rozdělení
7. Určení suroviny a další analýzy
8. Vlastní konzervace
9. Tvarování a restaurování
10. Zakreslení a fotodokumentace
11. Uložení
12. Konzervátorská zpráva

Jednotlivé kroky tohoto postupu jsou podrobně rozepsány dále.

8.1 Desinfekce

Useň se často vyskytuje v prostředí vhodném pro růst plísní a bakterií (jímky, krypty atd.) a jako organický materiál je velmi citlivá k napadení těmito činiteli. Vzhledem k tomu, že vždy je na prvním místě vlastní zdraví konzervátora (i dalších osob manipulujících s nálezem), je nezbytné dodržovat bezpečnostní hygienická opatření, jako jsou práce v jednorázových rukavicích (nitrilové, vinylové, latexové), v případě potřeby pak i s rouškou. Tato opatření by měla být dodržována i archeology!

Prvním krokem od předání nálezů archeologem konzervátorovi je desinfekce. Ta by měla být provedena i v případě, že useň nevykazuje známky napadení plísněmi.

Desinfekci lze provést různými postupy a přípravky viz kapitola 6 Biologická koroze a desinfekce na str. 86.

Desinfekce v parách alkoholu nebo jiného vypařovacího biocidu (alkoholy, Preventol O, Thymol) – předmět se vloží do vzduchotěsně uzavíratelné nádoby spolu s nádobkou obsahující vypařovací biocid (Obr. 8-6). V případě alkoholů se používá 80 – 96% (v/v) roztok v destilované vodě. Po uzavření nádoby dojde k prosycení parami biocidu v celém prostoru nádoby a postupně dochází k usmrcení vegetativních forem plísní i jejich spor. Doba působení by měla být alespoň 48 h při teplotě 25°C. Doba působení závisí na charakteru materiálu a může být příslušně prodloužena (silnější usně nebo jiné materiály je vhodné nechat v parách delší dobu). Po vyjmutí z nádoby se useň nechá odvětrat v digestoři nebo na dobře větraném místě.[47]



Obr. 8-6: Možné uspořádání desinfekční komory – biocid (96% n-butylalkohol) je nalit přímo na dno nádoby[GV]

Postřik a natírání biocidu – je nejjednodušší a nejrychlejší. Lze použít vhodně naředěné alkoholy a další, i komerční přípravky. Přípravek se jednoduše rozprašovačem nastříká nebo štětcem natře na povrch předmětu. Takto ošetřené předměty je nutné okamžitě dál zpracovat. Pokud to není možné, je potřeba materiál uzavřít do zipového PE sáčku nebo vložit mezi filtrační papíry prosycené použitým biocidem a zatížit. Bude tak docházet k dlouhodobějšímu kontaktu plísní s biocidem. Nevýhodou může být přítomnost vody a jiných látek, které sorbují do materiálu a jejichž účinek na ně může být negativní.[48, 66]

Máčení v biocidu – se provádí pouze u předmětů, které to dovolují. V případě využití alkoholů je vhodné předmět ponořit do 80% (v/v) roztoku alkoholu alespoň na 1 h a následně zatížit mezi filtračními papíry. K máčení je možné použít i Ajatin. Ten se často používá při dlouhodobějším uložení. Máčení v biocidu je jednou z možností, kdy není možné useň zpracovat ihned a je potřeba ji na delší dobu uložit.[66]

Velmi nevhodný k desinfekci usně je peroxid vodíku, který jakožto silné oxidační činidlo způsobuje oxidaci usně. V minulosti se používal i fenol, který je ale silně toxický a nesplňuje dnešní hygienické požadavky.

Lze použít i jiné komerční výrobky dostupné v lékárnách a drogeriích. Jejich nevýhodou může být přídavek dalších látek, např. parfémů apod., které mohou mít negativní vliv na useň. Je proto třeba si řádně zjistit a prostudovat složení jiného zamýšleného přípravku a zvážit, zda je takový přípravek vhodný. Obecně by desinfekční přípravky neměly obsahovat chlor a peroxid vodíku.

Přehled desinfekčních prostředků uvádí Příloha 3. Více k desinfekci je uvedeno v kapitole 6 Biologická koroze a desinfekce.

8.2 Rehydratace a změkčení vysušené usně

Archeologická useň se na našem území obvykle nalézá v promáčeném nebo alespoň provlhčeném stavu. Jen v málokterých případech bývá useň již při nálezu suchá. Pokud je useň vlhká až promáčená, je žádoucí ji takto udržet a zamezit vyschnutí hmoty. Bohužel se často setkáváme s případy, kdy byla useň neodborně nebo jen „dočasně“ uložena, a došlo k jejímu vysušení (viz Obr. 8-5, str. 124).

Tímto vysušením dojde ke ztvrdnutí a zkřehnutí, kdy je materiál neohebný a nelze s ním pracovat, a v neposlední řadě také k nevratnému smrštění. Pokud se nám do rukou dostane takto vyschlá useň, je to sice komplikace, ale i tento problém lze celkem efektivně vyřešit a alespoň částečně usni navrátit její vlastnosti (ohebnost, pružnost) a následně i tvar. Původní velikost ale již navrátit nelze. Překvapivé může být zjištění, že i dehydratovaná useň, která již jednou prošla procesem smrštění, se při volbě nevhodného postupu konzervace může znovu smrstit. Stejně tak může použitím nevhodného konzervačního postupu dojít k jejímu zkřehnutí a ztvrdnutí.

Možností rehydratace je více. Jejich účinnost však není vždy dostatečná.

a) Rehydratace v prostředí o vysoké relativní vlhkosti – useň se umístí do hermeticky uzavíratelné nádoby (např. exsikátoru) spolu s nádobkou s vodou a uzavře se (Obr. 6-1, str. 89, Obr. 8-6, str. 129). Celý objem nádoby se tak prosytí vodní párou, která pomalu prostupuje i skrz kožní hmotu a postupně dojde k jejímu změkčení. Useň je potřeba průběžně kontrolovat, zda nedochází k růstu plísní (Obr. 8-7). Místo vody lze použít například i 80% (v/v) roztok n-butylalkoholu. Postup je časově náročný (až 2 měsíce), poskytuje ale nejlepší výsledky.[48]



Obr. 8-7: Růst plísní v prostředí o vysoké RH, bez přídavku biocidu [GV]

- b) Měkčení zábalem n-butanolu** – useň se zabalí do buničité vaty zvlhčené 10% (v/v) roztokem n-butanolu v destilované vodě a vloží se do uzavíratelného PE sáčku nebo jiné neprodyšně uzavíratelné nádoby. Po 1 až 2 týdnech se useň vybalí, očistí tamponem smočeným v naředěném 10% (v/v) n-butanolu, opět zabalí do zvlhčené buničité vaty a uzavře do PE sáčku. Takto je možné pokračovat, až do požadovaného změkčení. Výhodou tohoto postupu je průběžné čištění a odstraňování nečistot.
- c) Měkčení ponořením do n-butanolu** – usně se ponoří do 5 – 10% (v/v) roztoku n-butanolu v destilované vodě. Roztok je po týdnu možné vyměnit a pokračovat v rehydrataci až několik týdnů (dle stavu a tloušťky). Výsledné usně jsou relativně ohebné. Výhodou je průběžné vymývání nečistot.
- d) Měkčení zábalem isopropylalkoholu** – useň se zabalí do buničité vaty namočené v 75% (v/v) roztoku isopropylalkoholu ve vodě a vloží se do uzavíratelného PE sáčku na 1 – 2 týdny. Při každém dalším zábalu se postupně snižuje obsah vody až do 100% isopropylalkoholu. Výhodou je průběžné odstraňování nečistot. Výsledné usně mají lepší vlastnosti, ale nejsou tvarovatelné.[48]
- e) Prosyčení roztokem 30% (v/v) glycerolu v ethanolu** – usně se vloží do připraveného roztoku a po 2 – 4 týdnech dojde k jejich změknutí. Výsledné usně jsou poměrně ohebné a měkké.[48]
- f) Ponoření v destilované vodě** – usně se vloží do nádoby s čistou destilovanou vodou. Přibližně po týdnu dojde k jistému změknutí, nicméně usně jsou poměrně křehké a tuhé. Tento postup není příliš vhodný.

Jak bylo zmíněno u každého popsaného postupu, jejich účinnost je různá. Společnou nevýhodou všech je ovšem velká časová náročnost (až 2 měsíce).

8.3 Fotodokumentace

Fotodokumentace je podstatná při konzervaci jakéhokoli předmětu a materiálu, nejen usně. Fotodokumentaci lze rozdělit na vstupní, průběžnou a výstupní.

Vstupní dokumentace (Obr. 8-8) by měla být provedena před zahájením jakékoli manipulace (kromě výše zmíněné desinfekce a rehydratace) jako doklad nálezového stavu (množství materiálu, úroveň znečištění, výskyt bakteriálního napadení apod.). Vstupní dokumentace může sloužit i jako doklad o předaném materiálu a jeho množství.



Obr. 8-8: Příklad vstupní fotodokumentace [GV]

Průběžná fotodokumentace by měla být prováděna průběžně po celou dobu práce s předměty. Tato dokumentace pak dokládá jednotlivé pracovní kroky (rozdíly v průběhu čištění) nebo nově zjištěné informace (např. zdobení). Archeologické usně jsou mnohdy silně znečištěny a vstupní fotografie mohou být zavádějící (nemusí být patrný tvar apod.), proto je dobré nafotit i předměty očištěné pro lepší představu o stavu a velikosti materiálu. Vzhledem k tomu, že archeologické usně se při čištění silně promáčí, je dobré je nechat následně lehce oschnout případně osušit (otupovat hadříkem, papírovými utěrkami) a následně fotografovat. Takto osušený materiál se tolik neleskne a fotografie mají lepší výpovědní hodnotu.

Závěrečná **výstupní fotodokumentace** (Obr. 8-9) se provádí na již kompletně konzervovaných, tvarovaných a osušených předmětech. S nafoceným výsledným předmětem už by dále nemělo být z konzervátorského hlediska manipulovat (kromě uložení, badatelské či výstavní činnosti).



Obr. 8-9: Výsledná fotodokumentace [GV]

Stručná pravidla pro fotodokumentaci jsou:

Předmět nebo fragment je vždy opatřen evidencí a škálou.

Pokud to předmět umožňuje, fotí se lícová i rubní strana.

Metodika uvádí, že u lícové strany se evidence umísťuje vlevo kdežto barevná škála vpravo a při focení rubní strany je evidence vpravo a škála vlevo. Na umístění evidence a škály až tak nezáleží, zejména pokud charakter předmětu takové rozmístění neumožňuje, nicméně je vhodné dodržovat jednotnou formu umístění evidence a škály po celou dobu práce. Dodržení jednotné formy umístění evidence a barevné škály umožňuje okamžité rozlišení lícové a rubové strany předmětu na pořízených fotografiích. Ačkoli se zpočátku může zdát, že focení archeologické usně s barevnou škálou je zbytečné (protože promáčená usně je téměř černá a vše vypadá stejně), po konzervaci dochází k barevným změnám oproti vstupnímu stavu a je žádoucí tyto změny zaznamenat při fotodokumentaci. Barevné rozdíly se mohou objevit i mezi výslednými konzervovanými usněmi, protože vliv na výslednou barvu usně mají i použité konzervační postupy.

Je dobré fotografovat na neutrálním, pokud možno omyvatelném, pozadí (šedý stůl, šedá fólie). Jako nevhodné pozadí k focení se ukazuje papír i textil, kde dochází k jeho promáčení a zašpinění.

Pravidla pro fotodokumentaci byla převzata z Certifikované metodiky pro konzervátory textilu dostupné na <http://konzervovani.sci.muni.cz/?page=fotodokumentace>. Podrobnější informace ohledně možností a způsobů fotografování, nastavení fotoaparátu a podmínek fotografování jsou dostupné na zmíněném webovém odkazu.

8.4 Čištění

Základním pravidlem u čištění historických usní nebo knižních vazeb je snaha o minimalizaci promáčení kožní hmoty.²⁵ V případě archeologických usní je tento požadavek téměř nemožné dodržet.

Vysušené usně velmi snadno sají vodu, a i při sebemenším kontaktu vody nebo ovlhčeným tamponem dochází k okamžitému prosáknutí vody do kožní hmoty.

Usně vlhké, které dlouhodobě ležely v prostředí o vysoké vlhkosti uvedený problém nemají.

Následné postupy konzervace využívají prosycení usní vodou, případně je voda postupně vytěšňována.

U AU můžeme očekávat, že u usní zakopaných v zemině došlo k částečnému „vymytí“ tříslovin do půdy. Otázkou je, zda se zbylé třísloviny uvolňují do konzervačních roztoků (většinou vodně-alkoholových). Roztoky po konzervaci byly zkoušeny na přítomnost tříslovin a v žádném z nich již nebyla přítomnost třísloviny dokázána. Můžeme tedy tvrdit, že v průběhu konzervace pravděpodobně již nedochází k vyplavování tříslovin do konzervačních roztoků.[67]

Výjimkou je konzervace kombinovaných materiálů (např. useň – textil, useň – kov), kdy nelze předmět rozdělit a konzervovat každou část zvlášť. Takové předměty většinou není možné ponořit do konzervačních roztoků a je třeba se skutečně vyvarovat nadměrného prosycení vodou.

Fragmenty pro konzervaci bývají většinou nalézány ve skupině a až po očištění je možné je rozdělit na jednotlivé předměty a jejich části, odřezky, odpad a neurčitelné části.

Čištění se skládá z mechanického a chemického způsobu a jejich kombinace. Obecně platí, že čištění je vhodné vyzkoušet na malém vzorku a až následně postup aplikovat na větší části a celou skupinu.

Mechanické čištění zahrnuje čištění na sucho nebo pod jemným proudem vody, za pomoci např. zubních kartáčků, štětců, Wishab houby a dalších pomůcek. Uvádí se i možnost čištění pomocí ultrazvukové lázně kdy se useň rozloží na jemné umělohmotné síťce.[5, 65, 68]

²⁵ Vysoký obsah vlhkosti aktivuje třísloviny a dochází k urychlení degradace.

Ultrazvukem ale může dojít k narušení už tak poškozených kolagenních vláken a k částečnému rozpadu. K použití ultrazvukového čištění by mělo dojít pouze u materiálu velmi pevného a ve velmi dobrém stavu, rozhodně ne u křehkých kousků.

V případě, kdy je useň silně poškozena a dochází k jejímu rozpadání, je možné ji umístit mezi umělohmotné, případně kovové sítky, a čistit ji kartáčkem přes mřížku. Zde ale může docházet k „propisování“ struktury sítky na povrch usně.

Pokud se na usni vyskytují nerozpustné mineralizáty, odstraňujeme tyto opatrně mechanicky za pomoci skalpelů a dalších většinou zubařských nástrojů.[64]

Mechanicky jsme schopni odstranit pouze největší nánosy nečistot, ale pro vymytí z kožní hmoty je vždy potřeba přistoupit i k čištění chemickému stejně jako při odstraňování mineralizátů.

Chemické čištění zahrnuje použití detergentů a jiných chemikálií. Pokud je useň pouze znečištěná od hlíny nejsou na ní žádné krusty a mineralizáty, pak stačí použít tenzid, nejčastěji Alvol (1% (v/v) vodný roztok). Jak bylo zmíněno výše, u suchých usní by nemělo dojít ke kompletnímu promáčení usně a je vhodné použít k čištění jen Alvolovou pěnu. Nicméně i tak dochází k promáčení a vzhledem k tomu, že je žádoucí odstranit ze substrátu co největší množství detergentu, je nezbytné na závěr useň propláchnout v destilované vodě. Pokud to předmět dovoluje, může dojít i k vícedennímu vyluhování v destilované vodě, kdy je voda pravidelně vyměňována. Do vody může být přidán

i biocid (lihový roztok, Ajatin, Septonex apod.). Pokud nelze předmět celý namočit, pak ihned po aplikaci tenzidu, je třeba tento vytírat kartáčkem nebo houbičkou ovlhčenými destilovanou vodou.[61, 64, 68]

Může se zdát, že použití tenzidů je zbytečné, ale z praxe se ukazuje, že pouhé čištění kartáčkem ve vodě není dostačující. V případech kdy byl použit i tenzid byly výsledné usně mnohem čistší a neobsahovaly zdaleka takové množství zbytkových nečistot.²⁶ Otázkou je, zda pak dochází k úplnému vymytí tenzidu z kožní hmoty a jaký mají vliv na případné DNA a AMK analýzy. Na toto téma zatím nebyly publikovány žádné výsledky.

Dalším přípravkem používaným k čištění usně je isopropylalkohol. V porovnání s tenzidem se může jevit jako výhodnější, protože nedochází k tak rozsáhlému promáčení vodou jako při čištění Alvolem. Na druhou stranu ale isopropylalkohol nedosahuje

²⁶ Nečistoty jsou nežádoucí nejen z estetického hlediska, ale především z preventivního, kdy by mohly být zdrojem další koroze.

příliš dobrých čistících výsledků. Jako přípravek s dobrými čistícími vlastnostmi se ukázal i 5 – 10% (v/v) roztok n-butanolu ve vodě. Výhodou čištění pomocí alkoholů je jejich přirozený desinfekční účinek a následné úplné vytěkání z kožního substrátu.

Jak již bylo řečeno výše, usně mohou být znehodnoceny **mineralizáty nerozpustných solí a železitými skvrnami**, které lze někdy odstranit pomocí chemického čištění, např. chelatačními činidly, minerálními a organickými kyselinami a jinými přípravky. Odstraňování skvrn je považováno za poněkud kontroverzní. Zatím nebylo publikováno mnoho výsledků na toto téma a účinek jednotlivých přípravků na useň není příliš dobře znám. Především pak nejsou známy vlivy chemického čištění z dlouhodobého hlediska.

Useň bývá znečištěna nejen hlínou, ale i korozními produkty z materiálů vyskytujících se v kontaktu s ní apod. Jako porézní materiál absorbuje rozpustné soli (Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- aj.) z půdy i vody. Povrch může být pokryt nerozpustnými solemi (např. CaCO_3 , CaSO_4 aj.). Co největší množství solí je nutné z usně odstranit. To může probíhat dlouhodobým vymýváním v destilované (nebo alespoň demineralizované) vodě, kdy dochází i k vymývání použitého detergentu. Přítomnost všech solí lze měřit konduktometricky nebo pomocí iontově selektivních elektrod, přítomnost pouze Cl^- můžeme určit jejich reakcí s roztokem AgNO_3 nebo chloridovým testem.²⁷[65]

Při vymývání solí z kožní hmoty je velká spotřeba vody. Jako ekonomičtější variantu Hamilton [65, 68] popisuje postup, kdy jsou fragmenty umístěny do textilního sáčku (např. ze záclonoviny apod.) a ten se umístí do záchodové nádržky. Pravidelným splachováním dochází k průběžnému vyprazdňování nádržky a tím i k vymývání nečistot. Vzhledem k tomu, že se u nás používá chlorovaná voda, bude nutné kůži ještě nějakou dobu máčet ve vodě alespoň demineralizované. Další spíše technickou otázkou je zanášení nádržky vyplavenými nečistotami.

Hamilton [65, 68] uvádí také možnost konsolidace před čištěním u velmi křehkých usní, kdy by mohlo dlouhodobým máčením dojít k jejich rozpadu. Konsolidace se provádí 5% (w/v) roztokem Paraloidu B-72. Rozpustné soli by se měly procházet skrze pryskyřici do roztoku, i když mnohem pomaleji. Klíčovou otázkou pak je, jakým způsobem se bude useň dále čistit. Paraloid totiž na povrchu vytváří tenký film, který je pak mechanicky velmi těžko odstranitelný.

²⁷ Soupravu na chloridový test dodává firma Merck

Odstraňování korozních produktů a mineralizátů:

Existují dva druhy skvrn – **černé skvrny sulfidů** a skvrny způsobené **korozí kovů** vyskytujících se v kontaktu s usně, většinou železa. Je třeba pamatovat, že chemikálie užívané k odstranění rzi a mineralizátů (kyselina šťavelová, EDTA) mohou způsobit další hydrolyzu proteinů kolagenních vláken a mohou odstraňovat číniva, barviva, barevné dekorace a jiné aplikace, které jsou součástí charakteru předmětu.

Využití chemikálií musí být provedeno dostatečně opatrně.[65, 68]

Skvrny sulfidů jsou vcelku nebezpečné, mohou poškozovat kožní hmotu a je vhodné je odstranit. Odstraňují se mnoha organickými látkami a polymery s 3 – 10% přídavkem H_2O_2 . Stav se musí kontrolovat v krátkých intervalech. Peroxid je bělidlo a může velmi negativně ovlivnit např. textilní vlákna. Předmět by měl být ošetřován vždy jen několik hodin denně. Po každém použití peroxidu musí být předmět pečlivě propláchnut.[69]

Postupů pro **odstranění skvrn železa** existuje celá řada. Někdy je vhodnější ponechat skvrny a zabránit tak poškození způsobenému snahou odstranit je za každou cenu. Některé kovové skvrny jsou stálé a nemusí do budoucna způsobovat problémy.

Možnosti odstranění železitých skvrn:

- **3 – 5% (w/v) roztok citronanu sodného nebo EDTA.** Předmět se máčí a sleduje 2 – 3 hodiny. Následuje promytí v tekoucí vodě až do vymytí veškerých reziduí.[65]
- **3% (w/v) vodný roztok $KMnO_4$.** Přebytek červené barvy se následně odstraní promytím v 5% (w/v) roztoku $NaHSO_3$ ve vodě. Dále je useň ponořena do 5 – 10% (w/v) roztoku $NaHCO_3$ ve vodě po dostatečně dlouhou dobu, nutnou pro dosažení úplné penetrace. Závěrečné ošetření je prováděno v 1% (v/v) HCl ve vodě. Ta rozpouští usazeniny a reaguje s $NaHCO_3$ za vzniku plynného CO_2 , který vybublá. Odstraňuje tedy kontaminanty.[70]
- **Oakite 33** - přípravek založený na kyselině orthofosforečné, používaný k odstranění oxidů kovů, **H_3PO_4 , a CH_3COOH** . Roztok každé z kyselin s $pH \leq 2$ byl aplikován 2 – 3 h. Mezi účinkem kyselin nebyl pozorován žádný rozdíl.
- **3 – 10% (w/v) kyselina citronová, šťavelová nebo fluorovodíková.** Opět se musí kontrolovat a dobře vymývat. Když jsou skvrny odstraněny pomocí kyselin, pak se musí ponořit na hodinu do 1 – 2% (w/v) roztoku $NaHCO_3$ pro

neutralizaci kyselin, které mohly zůstat ve hmotě. Poté se vymývají v destilované vodě a ukládají do lednice, dokud nebude dokončen proces dehydratace.[69]

- **3 – 10% (w/v) kyselina šťavelová**, která má v porovnání s ostatními výraznější **bělící účinek**. Bělení je při použití kyselin výhodou navíc. Usně jsou po odkryvu obecně tmavě hnědé, nejspíš díky fialovo-černé barvě chemických složek vznikajících mezi činivými a železitými solemi z půdy. V důsledku chemického čištění se barva archeologických usní blíží původní barvě materiálu. Stopy opotřebování jsou tak lépe viditelné.

Názory na čištění pomocí kyselin se různí. Někteří autoři [61] uvádějí, že není důvod obávat se vzrůstající kyselosti, pokud jsou po aplikaci zbylé kyseliny dobře vymyty. Jiné zdroje [64] oproti tomu uvádějí, že kyseliny jsou velmi rizikové. Chemikálie používané k zesvětlení působí nepříznivě. Zásady a silné kyseliny vyluhují třísloviny a barviva a způsobují hydrolýzu kolagenu. Rozpouštědla ve směsi s vodou extrahují tříslovina.

Žádné podrobnější studie týkající se použití kyselin jako čistících přípravků a jejich vlivu na kolagenní materiál zatím nebyly publikovány a je třeba rozšířit výzkum i tímto směrem.

Závěrem lze shrnout, že pokud chceme useň čistit za přispění chemikálií, je třeba toto dobře zvážit a uvědomit si případná rizika s tím spojená.

8.5 Zakreslení

Zakreslení předmětů či fragmentů není sice nezbytný krok a lze jej při velkém množství materiálu či nedostatku času opominout, každopádně je ale tento krok vhodný pro identifikaci a kontrolu. Zakreslení má hned tři výhody – ochrana proti ztrátě identifikace, základní vizuální zhodnocení souboru a měření smrštění usní během procesu jejich konzervace.

V případě většího množství materiálu je po zakreslení a popsání příslušnou **evidencí** možné všechny kousky vložit do jedné nádoby a konzervovat hromadně. Po konzervaci je pak na základě nákresu možné přiřadit každému kousku jeho původní „místo“.

Další výhodou je kontrola **vstupního a výstupního stavu**. Bez ohledu na zvolený konzervační postup téměř vždy dochází ke smrštění předmětu či fragmentu. Porovnáním s nákresem jsme schopni říci, jaká byla jeho původní velikost. Porovnáním nákresu před a po konzervaci je možné spočítat případné smrštění.

Zakreslení slouží také jako rychlá **vizuální kontrola** souboru a jeho stavu. Během čištění může být odhaleno mnoho zajímavých detailů a zakreslení je snadná cesta jejich zaznamenání.

Do nákresů si dále můžeme zapisovat další poznámky k jednotlivým fragmentům, např. materiál, tloušťku, stručný popis stavu apod.

Nejčastěji se tvar předmětu obkreslí na papír obyčejnou tužkou a po konzervaci se každý kousek znovu obkreslí např. červenou pastelkou, čímž snadno rozlišíme obrysy předmětu před a po zásahu. Při zakreslování je stejně jako při fotodokumentaci vhodné useň lehce osušit. Lze zakreslovat na obyčejný kancelářský či jiné druhy dostupných papírů. Jako vhodný se ukázal i papír na pečení, u kterého nedochází k tak velkému promáčení ani zašpinění (případné nečistoty lze celkem snadno odstranit) a je možné odstříhnout potřebné množství (výhodné např. u velkých souborů).[5]

U kombinovaných předmětů useň-kov je možné k zaznamenání využít i RTG snímkování.[64]

Příklad zakreslení předmětu viz Příloha 5.

8.6 Posouzení a rozdělení materiálu

Před samotnou konzervací by měly být usně zhodnoceny, rozděleny a vypracován jejich seznam.

Seznam by měl obsahovat:

- Množství materiálu
- Druh materiálu (předměty, fragmenty, odřezky, odpad) – většinou určuje archeolog
- Zhodnotit důležitost nálezů a určení jeho vědecké hodnoty
- Zaznamenat obecný stav, důležitost jednotlivých kusů – u velkého množství je možné určit kusy pro konzervaci a kusy, které nebudou dále z archeologického hlediska zpracovány
- Určit možnosti – čas, vybavení, materiál – pro konzervaci a budoucí péči [64]

Nálezy usní nejsou většinou tak časté a obsáhlé a obvykle se zachovává veškerý materiál. Pouze v případech, kdy je nalezeno skutečně velké množství materiálu, rozhoduje se, co vše zachovat a co je možné „vyhodit“.

8.7 Určení suroviny a další analýzy

Určení druhu suroviny a další níže popsané analýzy by měly být provedeny ještě před samotnou konzervací nebo by mělo dojít k odebrání vzorku, ke kterému je možné se vrátit. Při konzervaci dochází k vnášení druhotných přípravků do usně, které mohou ovlivňovat výsledky prováděných zkoušek.

URČENÍ DRUHU SUROVINY je důležitou informací především pro archeology. Na samotnou konzervaci a výběr vhodného konzervačního postupu nemá druh suroviny vliv.[5]

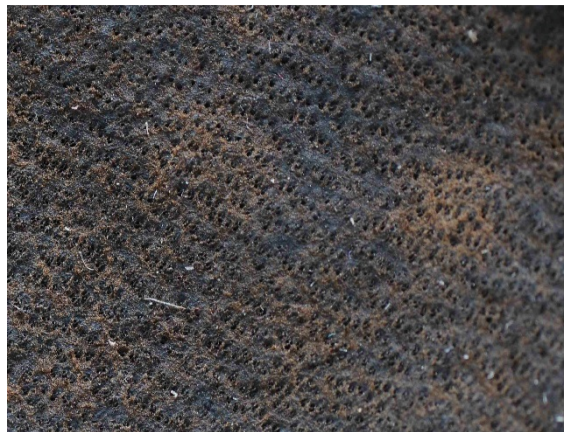
Surovina se stejně jako v případě usně historické určuje pozorováním lícové vrstvy (Obr. 8-10 - Obr. 8-13). Každé zvíře má charakteristickou lícovou kresbu folikulů viz kap.0Určení druhu zvířete na str. 66. Problémem v případě archeologických nálezů může být značná degradovanost této vrstvy. Líc může být mechanicky narušen, zbroušen či úplně chybět. V takovém případě není možné určit druh zvířete. Další komplikací mohou být neodstranitelné nánosy zeminy či jiné špíny. Ta mnohdy úplně zaplní folikuly. Ty mohou sice být lehce viditelné, nicméně určení druhu kůže může být zkresleno a výsledky mohou být nepřesné.

Líc se pozoruje buď lupou či pod mikroskopem (v odraženém světle). Jak již bylo zmíněno dříve, je třeba najít správný směr pozorování, protože vlivem růstu chlupů jsou folikuly z různých stran různě pozorovatelné.[5, 8, 24, 69]

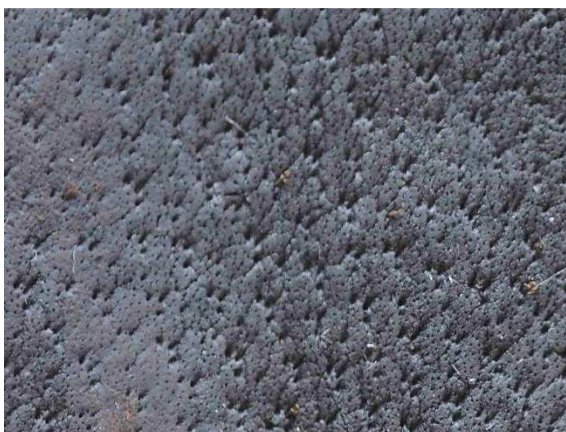
Další možností určení suroviny je analýza DNA nebo analýza aminokyselin, na jejímž základě lze určit druh zvířete. Nevýhodou obou zmíněných analýz je vysoká cenová náročnost a poměrně malá dostupnost.[71]



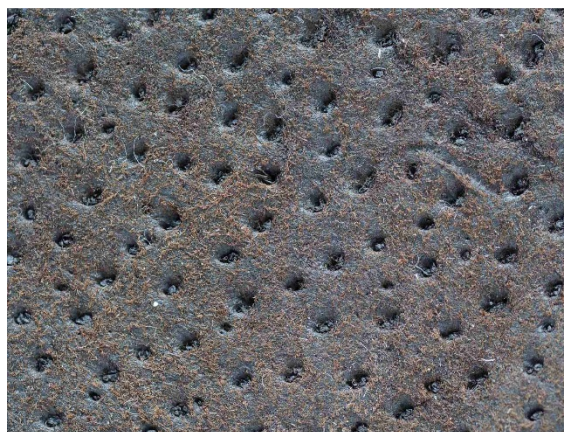
Obr. 8-10: Hověžina – líc [GV]



Obr. 8-11: Skopovice – líc [GV]



Obr. 8-12: Vepřovice – líc [GV]



Obr. 8-13: Vepřovice – rub [GV]

URČENÍ pH pro konzervaci význam má. Spíše než k vlastní konzervaci se vztahuje k určení stupně degradace usně. Jak ukázaly výsledky (Tab. 8-2) pH archeologické usně je silně ovlivněno prostředím, v kterém byla uložena a přizpůsobuje se hodnotě pH prostředí (zemina působí jako pufr). Z tohoto hlediska tedy nemá pH AU takovou výpovědní hodnotu jako v případě usní historických (nearcheologických), kde by se hodnoty pH měly pohybovat v rozmezí od 4,5 – 5,5 a pokud pH klesne pod 3,5 je taková useň označena za silně degradovanou a je třeba volit vhodný konzervační postup.

Tab. 8-2: Změna pH usně ovlivněná pH půdy

VZOREK	pH	VZOREK	pH
Chromčíněná useň – nová	6,1	Třísločíněná useň – nová	4,2
Chromčíněná useň - 1 rok zakopaná	6,7	Třísločíněná useň - 1 rok zakopaná	7,2
Chromčíněná useň - 2 roky zakopaná	6,9	Třísločíněná useň - 2 roky zakopaná	6,8
Zemina	6,9		

Obecně se pH usní měří dotykovou pH-elektrodou, tedy pouze povrchově. U mokrých usní odpadá potřeba provlhčení vzorku a případné nebezpečí vzniku barevné skvrny.

Měření pH by se mělo provádět až po očištění. Nečistoty výsledek zkreslují.

Pro kontrolu je dobré proměřit pH i po konzervaci, nicméně toto není nezbytné. Žádný z níže uvedených konzervačních postupů výrazně nesnižuje ani nezvyšuje pH.[5, 8, 24]

STANOVENÍ TEPLoty SMRŠTĚNÍ je opět parametr vypovídající o úrovni degradace materiálu. Zkouška se provádí stejně jako u historických usní. Odebraná vlákna

se nechají prosytit vodou (u mokrých tento krok odpadá) a pod mikroskopem s elektricky vyhřívaným stolkem se pozoruje interval smrštění (viz kapitola 0). Tato zkouška se zatím u usní archeologických příliš neosvědčila. Interval smrštění je velmi špatně a těžko sledovatelný v porovnání se smrštěním vzorků historických usní. Zatím nebyly publikovány práce o vztahu Ts a kvality či úrovně degradace AU a je otázkou jakou výpovědní hodnotu výsledek vůbec má.[5]

URČENÍ DRUHU ČINĚNÍ je informace hodnotná především pro archeology. U archeologických usní si můžeme být téměř úplně jisti, že kůže byla činěna rostlinným třísliivem. Do budoucna se však budeme moci setkávat i s kůžemi chromočiněnými. Jak bylo zmíněno dříve (kap. 0), chrom se k činění kůže používá od konce 19. století; již dnes je možné se výjimečně setkat s nálezy usní, které by mohly být chromočiněné.

Jiné druhy činění neposkytují tak odolnou useň a mohly by se dochovat jen výjimečných, především ve výrazně suchých podmínkách. V případě archeologie se jedná o skutečně vzácné nálezy.

Určení třísliv- či chromočinění může tedy sloužit i jako jakási orientační datovací metoda.

Běžně lze způsob činění určit z teploty smrštění, druh činiva pak lze určit relativně jednoduše pomocí kapkovacích reakcí (kap. 0) nebo metodou FTIR. Nevýhodou u archeologických usní je ovlivnění této analýzy nálezovým prostředím a potřeba extrakce třísliva z usně. Jak ukazují výsledky z výzkumů, v půdě pravděpodobně dochází k degradaci třísliva a jeho postupnému „vymývání“ z usně. Pro extrakci i velmi malého vzorku třísliva je potřeba relativně velké množství vzorku (alespoň 1 gram).[5, 8, 24, 71]

PRVKOVÁ ANALÝZA může být doplňkovou analýzou, nicméně pro konzervaci samotnou nemá významný smysl. Lze ji provést např. XRF analýzou (která bývá dostupná i v mobilní fázi, ale poskytuje pouze orientační informaci o přítomnosti prvků). Pokročilejší metodou je spojení prvkové analýzy s elektronovou mikroskopií u metody SEM-EDX (případně varianta WDX). Pro tuto analýzu je potřeba jen malé množství vzorku (5x5 mm), který není potřeba nijak zvlášť upravovat (stačí odstřížek či úlomek). Analýza nám poskytuje podrobné informace o prvkovém složení kvalitativním i kvantitativním. Analýzou může určit, zda byla useň činěna chromem a poskytuje nám i informace o prvkovém složení prostředí, ve kterém byla uložena.[71]

8.8 Konzervace

Pokud je mokrá archeologická useň ponechána, aby volně vysychala, kontrakční síly budou způsobovat smrštění a useň ztuhne a ztvrdne. Tento stav je již jen těžko vratný. Cílem každé stabilizace vlhké usně je, aby se v suchém stavu zachovala velikost a tvar, pokud možno s minimálním zásahem. Konzervační proces by měl být cílen k poskytnutí usně vhodné k příležitostné manipulaci, studiu a uložení v běžném muzejním stavu, a to v důsledku zvýšení její mechanické pevnosti, flexibility a odolnosti vůči výkyvům prostředí. Další krok může zahrnovat vytvarování pokroucených kusů a další zásahy směřující ke zlepšení vzhledu významných kusů určených k vystavení.

V průběhu konzervace je nutné zavést do mezivláknitých prostor vhodné mazadlo, které vytěsní a nahradí vodu a nedojde tak ke zhroucení a slepení kolagenních vláken.

Výběr konzervačního prostředku se řídí jak stavem usně, tak dalšími faktory jako jsou např. viskozita a délka polymerního řetězce konzervačního prostředku.

Obecně se při konzervaci archeologických usní používají tři metody:

- Konzervace založená na odstranění vody pomocí méně těkavých látek, které pokryjí vlákna a nedojde tak ke smrštění, např. glycerolem
- Konzervace založená na odstranění vody a jejím následném nahrazení jiným mazivem
- Vymrazování (lyofilizace)

KONZERVACE ARCHEOLOGICKÉ USNĚ V MINULOSTI A DNES

V minulosti se AU často konzervovala pouhým prosycením hmoty **tukovací směsí**. Prosycení se provádělo natíráním nebo ponořením a následným setřením přebytků. Vždy docházelo ke smrštění, obvykle o 5 – 10 %. S odstupem času se tento postup ukázal jako nevhodný.[5]

Další možností bylo použití výrobku **Bavon**,²⁸ který se aplikoval několikadenním ponorem s následným setřením přebytků. Po aplikaci ale docházelo ke smrštění, křehnutí a vzniku těžko odstranitelných bílých depozitů emulgovaných olejů.[5]

V 70. letech 20. století bylo v Britském muzeu vyvinuto **vymrazování glycerolem nebo PEGem** prosycené usně. Impregnační lázeň bylo potřeba zahřívát, a to vedlo ke smrštění a silnému zkroucení. Postup byl proto následně modifikován. Glycerol i níz-

²⁸ Přípravek založený na směsi alkylované kyseliny jantarové a minerálních olejů; používaný v průmyslu jako lubrikant a pro získává voděodolnosti chromočiněných usní.

komolekulární PEGy (nepotřebují zahřívání) se nakonec ukázaly jako dobrá volba při vymrazování za sníženého tlaku. V roce 1979 bylo v Anglii zřízeno jedno z prvních pracovišť vybavené vakuovým vymrazováním.[64]

Vakuové vymrazování je v současnosti v zahraničí velmi využívaný postup. Vymrazování je dvoustupňový proces. V prvním kroku dochází k ošetření usně ve vodě rozpustnými složkami, jako je glycerol nebo PEG 400 k získání rozměrové stability během vymrazení a k zajištění flexibility a soudržnosti struktury usně. Glycerol a PEG funguje jako kryoprotektory, jenž chrání strukturu usně před poškozením způsobeným tvorbou krystalů ledu a rozpínání během rychlého ochlazování před vymrazením. Ve druhém kroku – vakuovém vymrazování – krystaly ledu ve zmrzlém předmětu sublimují za nízkého tlaku. Tento způsob sušení překoná přirozené síly vlastního povrchového napětí, které má v sobě kapalná voda a probíhá poměrně rychle. Mrazení je rychlé, ale nákladné. Umožňuje dávkové zpracování a zpracování velkých souborů spíše než zpracování jednotlivých kusů zvláště. Je možné **vymrazovat i bez vakua**, což umožňuje použití jednoduššího vybavení, ale proces je zdoluhavější. Vzhled takto zpracované usně je suchý a jemný, detaily výzdoby, výroby a nošení jsou dobře zachované a dobře viditelné.[5, 61, 64]

Kite [5] uvádí případ, kdy byly vakuovým vymrazováním konzervovány kombinované předměty. Výsledky jsou však neurčité. V polovině případů byl výsledek uspokojivý, ale v polovině případů došlo k následnému výskytu koroze kovů. Koroze kovů způsobuje křehnutí usně až s následným rozpadem nebo oddělením kovu od usně. U takových předmětů je vhodné předmět zdokumentovat pomocí RTG snímkování.

Impregnace PEG s následným mrazením bylo využito i ke konzervaci „bahenních lidí“.

V neposlední řadě byl s PEG následným mrazením využit ke konzervaci „zmuchlané“ a pomačkané pokožky s chlupy.²⁹ Kůže byla prosycena pryskyřicemi z měkkých dřev, tzv. stockholmským dehtem, který má velmi dobré baktericidní vlastnosti a je pravděpodobně důvodem dochování nečiněné, surové kůže. Kůže byla nejprve máčena v chelatačních činidlech, následně impregnovaná PEG 1500 a vymrazená.[5]

²⁹ Nalezena v Coppergate v Yorku, určená jako teletina.

Od počátku konzervace AU byla patrná také snaha **odstranit vodu** z usně pomocí rozpouštědel s nižším povrchovým napětím, ve kterém mohl být rozpuštěn i vlastní prostředek pro ošetření usní. Obecně byla useň ponořena do několika acetonových lázní, vždy do ustálení rovnováhy až do úplné dehydratace a následně pak bylo vpravováno mazadlo. Tento způsob konzervace se často používá dodnes a u nás je nejčastějším způsobem.

Neustále se však hledají nové účinnější postupy, které by nahradily PEG 400 nebo glycerolové ošetření. PEG i glycerol jsou poměrně silně hygroskopické přípravky a při nevhodném uchování mohou na useň působit velmi negativně.³⁰ Nová technika využívaná běžně v medicíně je **plastinace**.³¹ Tato metoda zahrnuje dehydrataci mokré usně v lázni acetonu, který je pak vytěsněn silikonovým olejem (ve vakuu). Následná polymerace oleje se provádí za použití katalyzátoru. Toto ošetření je rozměrově stabilní, flexibilní a estetické, ale jsou zde otázky ohledně dlouhodobé stability polymeru stejně jako skutečnost, že tento postup je ireverzibilní.[5]

Literatura popisuje celou řadu možností konzervace archeologických usní. Níže budou popsány odzkoušené postupy, jejich vliv na useň a vzájemné porovnání mezi sebou. V některých případech byla literatura poměrně skoupá na informace a postupy byly pouze informativní. V těchto případech jsme navrhli provedení takových postupů dle dostupných informací a vlastní zkušenosti.

Téměř u každého postupu jsou používány běžně dostupné chemikálie. Pro konzervaci jsou plně dostačující chemikálie technické, ale lépe chemikálie označované jako čisté (čistota cca 99%) a není potřeba používat chemikálie o vyšší čistotě (např. p.a. = pro analýzu apod.), které jsou také dražší. Při práci s chemikáliemi je třeba také brát v potaz možná rizika práce s nimi (kap. 7.8.). Vždy bychom měli pro danou chemikálii mít k dispozici i její bezpečnostní list (dodán s chemikálií nebo dostupný na Internetu), kde jsou rozepsány jak vlastnosti, tak případná rizika a zásahy první pomoci.

³⁰ Zadržují vodu a mohou způsobit růst plísní a bakteriální napadení.

³¹ Technika používaná k uchování histologických preparátů.

1) *Dehydratace v postupně se zvyšující koncentraci ethanolu*

Princip: Postupným zvyšování koncentrace ethanolu (EtOH) v destilované vodě dochází k vytěsnění přebytečné vody z usně. Pro doplnění maziva je potřebné usně následně ponořit a prosytit 30% (v/v) roztokem glycerolu v EtOH.[72-74]

Postup: Očištěná useň se ponoří do 20% (v/v) roztoku EtOH v destilované vodě. Přibližně po 2 týdnech se koncentrace EtOH zvýší o 10 % oproti původnímu roztoku a takto se postupuje až do 80% (v/v) koncentrace. Následně je useň ponořena do 30% (v/v) roztoku glycerolu v EtOH asi na 1 týden. Nádoba s každým roztokem musí být dobře uzavřena, aby nedocházelo k odtěkání EtOH.

Je vhodné sledovat, zda došlo k ustálení rovnováhy (jestli je výměna mezi roztokem a usní již dokončena). Jednou z možností kontroly může být měření hustoty. Pokud se hustota ustálí, můžeme si být jisti, že výměna je již kompletní (ustavila se rovnováha) a lze navýšit koncentraci EtOH. Podle hustoty kontrolujeme i koncentraci, a to porovnáním s tabulkou, viz Příloha 6. Další možností kontroly výměny a celkové koncentrace roztoku je použití lihoměru. Pokud nedisponujeme žádným měřicím zařízením, lze říci, že 2 týdny jsou obecně dostatečně dlouhá doba k ustálení rovnováhy a lze navýšit koncentraci roztoku. Rychlost výměny a ustavení rovnováhy pochopitelně závisí na množství fragmentů a především na jejich tloušťce.

Po vyjmutí z roztoku glycerolu je možné useň na 1 hodinu vložit do acetonu (kvůli odstranění přebytku glycerolu).

Na závěr se useň osuší, vloží mezi savou vrstvu, např. filtrační papír³² a lehce zatíží, aby nedošlo ke zkroucení. U trojrozměrných předmětů po otření přebytku glycerolu přistupujeme ke tvarování.

Vzhled: Takto konzervované usně mají tmavě hnědou barvu (Obr. 8-14, Obr. 8-15), jsou příjemné na omak, vláčné a velice dobře ohebné. U poškozenějších kusů může být lícová vrstva lámavější. Fragmenty dosušované v acetonu mají světlejší barvu, jsou sušší, méně ohebné, lámavější, křehčí a tvrdší.

Výhody a nevýhody: Nevýhodou tohoto postupu je časová náročnost, výhodou pak příjemný omak a celkově dobrá manipulovatelnost, dále pak minimální smrštění předmětu (bez použití dosušení v acetonu do 5 %, při dosušení v acetonu až 10%) (Příloha 9). Postup je proto vhodný i pro konzervování trojrozměrných předmětů, u kterých by

³² Papíry či jinou savou vrstvu je potřeba průběžně měnit.

velké smrštění mohlo způsobit problémy. V neposlední řadě je výhodou i cena a dostupnost potřebných surovin.

Konzervací v ethanolu by se hodnota pH usně měla snížit maximálně o hodnotu 0,5 (Příloha 8).



Obr. 8-14: Umytá a lehce osušená useň před konzervací [MŘ]



Obr. 8-15: Useň po konzervaci [MŘ]

2) *Dehydratace v postupně se zvyšující koncentraci acetonu*

Princip: Postupným zvyšování koncentrace acetonu v destilované vodě dochází k vytěsnění přebytečné vody z usně. Pro doplnění maziva uvádí literatura použití tukovací směsi Bavon, v našich podmínkách nahrazené tukovací směsí VÚK, Britskou tukovací směsí nebo směsí Corex. Tato metoda nebyla v literatuře podrobně rozepsána, proto byl navržen a vyzkoušen vlastní modifikovaný postup.[65, 68]

Postup: Useň se ponoří do 20% (v/v) roztoku acetonu v destilované vodě. Koncentrace acetonu se zvyšuje vždy po hodině o 20 % oproti původnímu roztoku a to až do 100 % acetonu. Nádoba musí být velmi dobře uzavřena, aby nedocházelo k odtěkání acetonu.

Po vyjmutí ze 100% acetonu se fragmenty nechají lehce oschnout, natukují se a následně se vloží mezi savou vrstvu, např. filtrační papír, a lehce zatíží, aby nedošlo ke zkroucení. U trojrozměrných předmětů přistupujeme ke tvarování.

Vzhled: Takto konzervované usně jsou hodně suché, lámavé a tvrdé, pokud nedojde k tukování, pak i světle hnědé³³ (Obr. 8-16, Obr. 8-17). Tukováním dochází k výraznému ztmavnutí, jinak se ale vlastnosti usně v porovnání s netukovanou usní příliš nemění.

Výhody a nevýhody: Výhodou tohoto postupu je rychlost a případně dosažení velmi příjemné barevnosti (pokud nebude useň tukována, viz Obr. 8-16, Obr. 8-17), nevýhodu pak lámavost a tvrdost získaných usní. Bohužel smrštění u této metody dosahuje 10 až 20 % (nezávisle na tukování, Příloha 9) a postup je tedy absolutně nevhodný pro trojrozměrné předměty. I v tomto případě je cena a dostupnost potřebných surovin velmi příznivá. Konzervací v acetonu docházelo k průměrnému snížení pH usně o hodnotu 1,2 (Příloha 8).

³³ Není-li useň tukována, poskytuje konzervace v acetonu nejsvětější useň ze všech.



Obr. 8-16: Umytá a lehce osušená useň před konzervací [MŘ]



Obr. 8-17: Useň po konzervaci, šipky označují netukované kusy [MŘ]

3) *Dehydratace ve sledu organických rozpouštědel*

Princip: Voda se z usně vytěsňuje sérií lázní organických rozpouštědel s klesající polaritou v následujícím pořadí:

x% (v/v) H₂O – x% (v/v) isopropylalkohol → 100% isopropylalkohol → 100% EtOH nebo MeOH → 100% methylethylketon → 100% aceton → 100% ether

Není vždy nutné použít všechny lázně. Obvykle se jich používá méně v závislosti na poškození usně, někdy může stačit jen sušení v acetonu viz postup 2) na str. 150. Bližší informace o provedení postupu literatura neuvádí (o navyšování koncentrace isopropylalkoholu nebo potřebných časech) a proto byl opět navržen a vyzkoušen námi modifikovaný postup. O tukování se literatura rovněž nezmiňuje a tento krok nebyl učiněn, nicméně by mělo být možné useň po dehydrataci natukovat.[65, 68]

Postup: Useň se vždy na 60 minut ponoří do roztoku isopropylalkoholu v destilované vodě s postupně rostoucí koncentrací (25% (v/v), 50% (v/v) a 75% (v/v)) a nakonec do 100% isopropylalkoholu. Následuje ponoření do 100% EtOH na dobu 30 minut a závěrečná lázeň ve 100% acetonu rovněž po dobu 30 minut.

Po vyjmutí z posledního organického rozpouštědla se fragmenty nechají lehce oschnout a vloží mezi savou vrstvu, např. filtrační papír a lehce zatíží, aby nedošlo ke zkroucení. U trojrozměrných předmětů přistupujeme ke tvarování.

Vzhled: Výsledné usně jsou světle hnědé, přesušené, relativně lámavé a tvrdé (Obr. 8-18, Obr. 8-19)

Výhody a nevýhody: Výhodou metody je rychlost. Jednoznačnou nevýhodou je stav výsledné usně se smrštěním až 20 % (Příloha 9), stejně jako potřeba relativně velkého množství rozpouštědel. Tento postup navíc snižuje pH usně nejvíce a to až o hodnotu 1,5 (Příloha 8).



Obr. 8-18. Umytá a lehce osušená useň před konzervací [MŘ]



Obr. 8-19: Useň po konzervaci [MŘ]

4) *Dehydratace a prosycení usně směsí glycerolu a ethanolu*

Princip: Literatura uvádí použití glycerolu jak v alkoholu, tak ve vodě s rozsahem koncentrací glycerolu 10 – 40 % (v/v) (nejčastěji pak 30%), do kterého se předměty vloží na 2 týdny a následně se suší ve 3 acetonových lázních po 3 hodinách.[65]

Postup: Byla odzkoušena konzervace za použití nejčastěji zmiňovaného roztoku (30% (v/v) roztok glycerolu v 96% ethanolu), do kterého se ponoří useň. Stejně jako u výše zmíněných dehydratačních metod je potřeba nádobu uzavřít tak, aby nedocházelo k vytěkání ethanolu. Koncentrace, případně hustota, byla průběžně kontrolována (viz výše). Přibližně po 14 dnech dojde k ustálení rovnováhy. Jako nejlepší se ukázal postup, kdy je useň po ustálení rovnováhy ponořena do nového, čerstvě připraveného roztoku glycerolu v EtOH a v něm je ponechána ještě 1 týden. Dojde k odstranění zbývající vody, která by jinak mohla způsobit větší smrštění.

Po vyjmutí ze závěrečné glycerolové lázně se usně osuší tamponky, vloží se mezi svou vrstvu (např. filtrační papíry) a lehce zatíží. I zde je potřeba stav průběžně kontrolovat a papíry v případě potřeby vyměňovat.

Některé zdroje uvádějí možnost „dosušení“ v lázni 100% acetonu. Použití acetonu ale není nezbytné. Podporuje však rychlejší vysušení, případně odstranění přebytku glycerolu. Usně ale pak mohou být přesušené.

Vzhled: Takto konzervované usně mají tmavší hnědou barvu (Obr. 8-20, Obr. 8-21), jsou ohebné, vláčné a příjemné na omak. V případě, že nedojde k výměně lázně, jsou usně sušší, nicméně nedojde k úplnému ztvrdnutí jako u konzervace v acetonu či jiných organických rozpouštědlech. Usně, které prošly acetonem, mívají světlejší a velmi přirozenou barvu.

Výhody a nevýhody: Výhodou tohoto postupu je relativní rychlost (do 3 týdnů), uspokojivý vzhled i manipulovatelnost, stejně jako celkové smrštění (při použití 1 lázně kolem 5 %, při použití 2 lázní 0 – 5 %) (Příloha 9). Snížení pH je zde však poněkud větší a to až o hodnotu 1,5 (Příloha 8).

Poznámka: Glycerol je relativně vysoce hygroskopická látka. Pokud by useň byla uložena ve vlhkém prostředí, může zde dojít ke snadnému růstu plísní. Naopak pokud useň bude uložena v příliš suchém prostředí, může na sebe glycerol vázat vodu přirozeně vázanou v usni a způsobit přesušení.[5, 64]



Obr. 8-20: Umytá a lehce osušená useň před konzervací [MŘ]



Obr. 8-21: Useň po konzervaci [MŘ]

5) Konzervace v Polyethylenglykolu 400

Princip: Při konzervaci je voda z usně vytěšňována Polyethylenglykolem (PEG), ten zároveň slouží i jako mazivo, a proto po konzervaci není potřebné tukování. Lze použít PEG o různé molekulové hmotnosti, nejčastěji se pak uvádí PEG 400.³⁴ Jako rozpouštědlo či „ředidlo“ lze použít vodu nebo ethanol.³⁵ Použití vody je sice levnější, nicméně pak je potřebné do lázně přidat fungicid (Preventol O extra, H₃BO₃ aj.). Postup s využitím vody je v porovnání s užitím alkoholu zdoluhavější a výsledná useň je údajně těžší. Koncentrace PEG se postupně zvyšuje z 1 – 10% (v/v) na výsledný 60 – 85% (v/v) roztok. Literatura neuvádí podrobnější postup konzervace, ale je vhodnější postupně zvyšovat koncentraci roztoku, než použít rovnou vysoce koncentrovaný roztok, protože při postupném zahušťování roztoku dochází k jeho lepší penetraci a prosycení hmoty.[60, 65, 68, 74, 75]

Postup: Useň se ponoří do 10% (v/v) roztoku PEGu 400 v destilované vodě s přídatkem 1 % biocidu (viz desinfekce). Při použití ethanolu není potřebné biocid přidávat, v tomto případě se koncentrace lázně zvyšuje odpařováním ethanolu. Přibližně po 1-2 týdnech odpařování se k původnímu roztoku, ve které jsou usně ponořené, přidá 20% (v/v) roztok PEGu ve vodě a takto se průběžně postupuje až do dosažení přibližně 60% roztoku. Kontrolu koncentrace lze provádět měřením hustoty a porovnáním s tabulkou, viz Příloha 7. Po dosažení 60% (v/v) koncentrace lze předměty vyjmout, osušit, vyrovnat mezi savou vrstvou (např. filtrační papír) a lehce zatížit. Při příliš rychlém vysychání může dojít k většímu smrštění. Fragmenty rozložené mezi filtračním papírem je možné vložit do pootevřeného nebo proděravělého PE sáčku a zpomalit tak vysychání.

Doba, po které se přidává roztok PEGu 400 je individuální a záleží na usních i na prostředí kde je nádoba umístěna. Literatura se příliš neshoduje na výsledné koncentraci PEG. Jako dostačující se uvádí rozmezí 60 – 85% (v/v), ale lze se setkat s nižšími i vyššími hodnotami. Námi zkoušená konzervace do 60% (v/v) koncentrace se ukázala jako dostačující.

Vzhled: usně konzervované za pomoci PEG mají příjemný vzhled (Obr. 8-22, Obr. 8-23), manipulovatelnost, ohebnost a poměrně malé smrštění (do 5 %). V porovnání s jinými metodami bývají usně poměrně těžké a někdy i hodně mastné.

³⁴ Literatura uvádí možnost použití i PEG o vyšší M (600 a více). Z praxe se ale ukazuje, že při jejich použití následně docházelo k penetraci na povrch a vzniku bílých sraženin.

³⁵ Je možné použít i jiná rozpouštědla, např. 2-methylpropanol, toluen aj.

Výhody a nevýhody: Výhodou konzervace usně v PEG je jejich výsledný vzhled a malé smrštění (do 5 % viz Příloha 9). Naopak nevýhodou je dlouhá doba konzervace (až několik měsíců), relativně vysoká cena PEG v porovnání např. s glycerolem. V neposlední řadě je nevýhodou také celkem vysoká hygroskopicita PEG, který může vázat vodu v množství až 40 % celkové hmotnosti polymeru (Zelinger). Tento způsob konzervace způsobuje snížení pH usně až o hodnotu 1 (Příloha 8).

Poznámka: Usně konzervované jakýmkoli PEG je třeba uložit v prostředí s kontrolovaným klimatem, protože PEG je poměrně hodně hygroskopický a s výkyvy teploty a relativní vlhkosti se může stát nestabilní. Po čase může docházet k degradaci vazeb mezi kolagenem a PEG, který je bohatý na hydroxylové skupiny. Z tohoto důvodu nemusí být tato metoda plně reversibilní. Může docházet k pohybu PEG mezi buňčnou strukturou a docházet k poškození.[76]

PEG urychluje korozi železa a nelze takto konzervovat usně kombinované s kovem!



Obr. 8-22: Umytá a lehce osušená useň před konzervací [MŘ]



Obr. 8-23: Useň po konzervaci [MŘ]

6) Vymrazování

Vymrazování je v zahraniční literatuře často zmiňovaná metoda, nicméně u nás tento postup konzervace archeologické usně zatím publikován nebyl. V rámci výzkumu jsme provedli pouze základní zkoušku a pro hlubší testování by bylo potřeba výzkum rozšířit.

Princip: První fází je nasycení usně 15 – 50% (v/v) roztokem³⁶ PEG ve vodě s přídavkem 1 % (w/v) H₃BO₃ nebo jiného fungicidu. Prosyčená useň se zbaví přebytků PEG a měla by být hluboce zmrazena při teplotě -20 až -30 °C po dobu 2-4 týdnů. Vymrazování probíhá za sníženého tlaku a je potřeba speciální technické uspořádání, které není příliš dostupné (v běžných muzeích). Literatura uvádí možnost vymrazení prosyčené usně i v obyčejném mrazicím boxu. Z důvodů dostupnosti pouze obyčejného mrazicího boxu jsme proto zkoušeli PEGem prosyčenou useň vymrazit takto.[60, 65]

Postup: Fragmenty byly 1 týden máčeny v 15% (v/v) roztoku PEGu 400 v destilované vodě s přídavkem 1 % (w/v) H₃BO₃. Při tomto postupu se nádoba zakryla fólií, aby nedošlo k odpaření vody. Po vyjmutí z roztoku byly usně lehce osušeny, rozloženy na fólie a na 3 týdny vloženy do mrazničky.

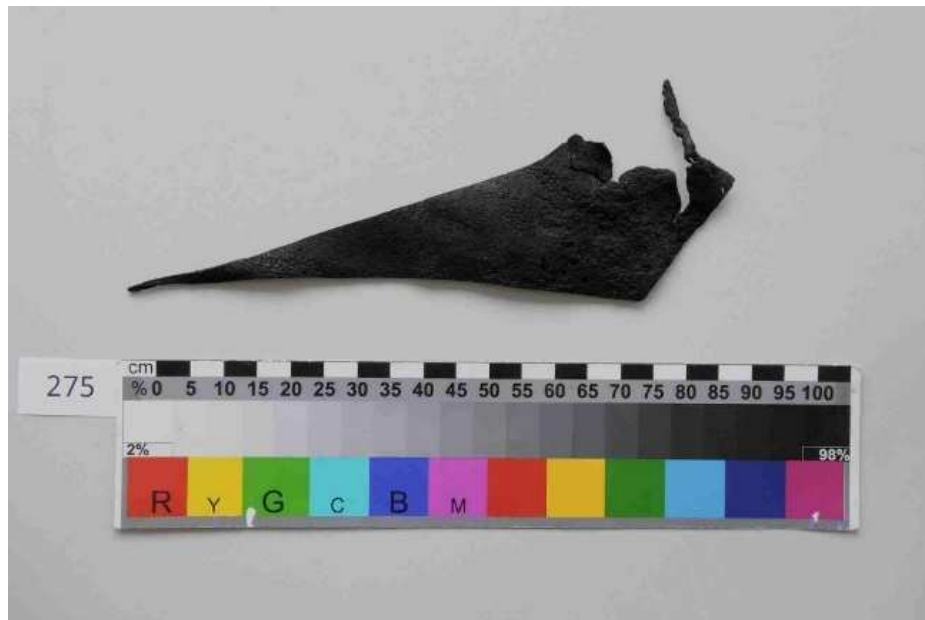
Fragmenty je potřebné položit na měkkou podložku (fólii) či mřížku. V žádném případě by useň neměla být položena přímo na vnitřní stěny mrazicího boxu, aby nedošlo k jejich přimrznutí, neboť při vyndávání by mohlo snadno dojít k nevratnému poškození. Ukázalo se, že pokud jsou fragmenty jen proložené fólií, je dobré vkládat je do mrazničky jen v jedné vrstvě, jinak na předmětech pod fólií zůstává vrstva ledu. Pro více vrstev předmětů jsou vhodná síta či patra.

Vzhled: Po vyjmutí z mrazničky se usně jevily ve velmi dobrém stavu, ale po rozmrznutí a oschnutí ztvrdly. Výsledná barva byla tmavě hnědá (Obr. 8-24, Obr. 8-25), useň je na omak suchá a lámavá.

Výhody a nevýhody: Výše popsaný postup se příliš neosvědčil. Výsledná useň je suchá a lámavá, dochází k velkému smrštění (kolem 10 %, viz Příloha 9) a snížení pH je až o hodnotu 1,2 (Příloha 8). Tato metoda by mohla poskytovat uspokojivé výsledky při použití vhodného mrazicího zařízení, kde dojde k velmi rychlému zmrazení až na -30°C. Při pomalém mrazení nedochází k sublimaci vody obsažené v usni a po vyjmutí dochází k seschnutí a smrštění

³⁶ Koncentrace je závislá na stavu usně, pro silně degradované usně je doporučována horní hranice.

Pokud přistoupíme k vymrazování tvarovatelných trojrozměrných předmětů, měly by být tyto natvarovány do své budoucí podoby ještě před vymrazováním. Je tedy třeba zvážit „konstrukční“ materiál, který bude použit pro vytvoření kostry.



Obr. 8-24: Umytá a lehce osušená useň před konzervací [MŘ]



Obr. 8-25: Useň po konzervaci – vymrazování za normálního tlaku [MŘ]

7) *DALŠÍ POSTUPY*

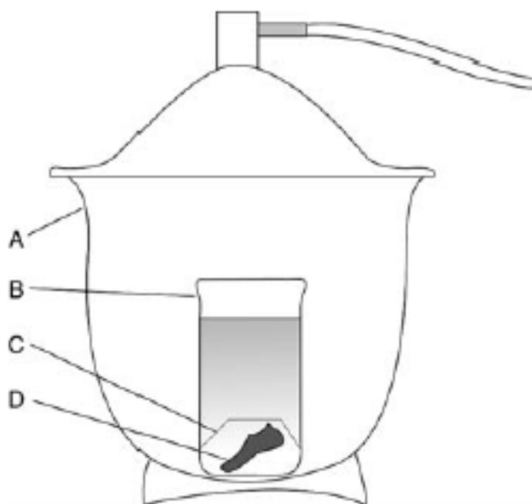
KONZERVACE PASIVAČNÍM POLYMEREM [60]

Tento postup byl vyvinut na americké Texas A&M University, Preservation Research Laboratory pro účely archeologické konzervace. Protože PEG vykazuje jisté nedostatky spojené s migrací a nestabilitou (spojené s výkyvy klimatu) snažili se vědci z uvedené instituce vyvinout postup, který by minimalizoval rizika spojená s chemickou nestabilitou přípravků a následným poškozením usně. Tento postup je založen na použití silikonového oleje, který zde plní úlohu mazadla, ve spojení s dalšími nezbytnými složkami.

Postup: Useň se důkladně očistí a promyje ve vodě.³⁷ Následně se ponoří do acetonu při pokojové teplotě a vzduchotěsně uzavře. Po 3 dnech se vymění lázeň acetonu a nádoba s usní ponořenou v nové acetonové lázni se umístí do komory, kde se sníží tlak na hodnotu 28 Torr (např. exsikátor). Takto se z usně odstraní zbytek vody. Useň v nádobě je potřeba přikrýt hliníkovou fólií, aby bylo zajištěno ponoření v acetonu po celou dobu. Po vyjmutí z acetonové lázně se useň okamžitě ponoří do silikonového oleje PR-12 s 3% přídavkem sířovadla CR-20 (methyltrimethoxysilan) a opět se přikryje hliníkovou fólií, aby bylo zajištěno stálé ponoření. Opět se umístí do vakuovatelné nádoby a tlak se sníží opět na 28 torrů. Jakmile dojde k plynulému vymizení bublinek, je možné vypnout pumpu a useň se nechá v tomto prostředí. Po uplynutí 3 h se nádoba otevře, v roztoku dojde k vyrovnání atmosférického tlaku a useň se v roztoku nechá dalších 24h při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě. Následující den se useň vyjme, přebytek silikonového oleje se nechá stéct a zbytek se otře a otupuje nežmolčujícím savým materiálem. Nakonec se useň vytře nežmolčujícím hadrem smočeným několika kapkami katalyzátoru CT-32 (dibutylcindiacetát). Po 5 min se přebytek nevstřebaného silikonového oleje a katalyzátoru setře a useň se vyleští. Useň se vloží do zipového sáčku spolu s tampónkem ovlhčeným katalyzátorem a uzavře se. Useň se nechá v parách katalyzátoru 48h, což zajistí, že polymerace bude pokračovat do hloubky. Po vyjmutí z par katalyzátoru se useň nechá dobře vyvětrat. Následné zhodnocení stavu ukázalo, že při aplikaci této metody nedošlo k žádnému smršštění. Zkoušky urychleného stárnutí takto ošetřených usní ukazují, že nedochází k žádnému poškození vlivem výkyvu teploty a relativní vlhkosti, stejně jako UV zářením.

³⁷ Pokud konzervujeme seschlou, ale čistou useň není potřebné ji vymývat a dehydratovat v acetonu, ale ihned ji vložit do silikonového oleje.

Vakuem není možné využít při konzervaci velmi křehkých a nestabilních usní. Celý postup lze provést i bez použití vakua, nicméně to trvá mnohonásobně delší dobu.



- A) Vakuová komora
- B) Nádoba s acetonem
- C) Aluminiová fólie
- D) Předmět ponořený v acetonu [60]

Tento postup zatím bohužel nebyl odzkoušen, ačkoli publikované výsledky vypadají jako velmi slibné pro konzervaci archeologické usně. Nevýhodou tohoto postupu je relativně náročné laboratorní vybavení a potřeba hůře dostupných chemikálií.

DEHYDRATAČE VE SMĚSI ACETON – LAKOVÝ BENZÍN [61]

Tento postup je založen na stejném principu jako výše zmíněné dehydratace s použitím různých rozpouštědel. V tomto případě se používá směs acetonu s lakovým benzínem³⁸ (Whitespirit) v poměru 1:3. Tento postup údajně podává velmi dobré výsledky, kdy se na povrchu usně již po krátké době objevují kapky vody. Bohužel literatura neuvádí bližší specifika postupu (počet lázní, dobu dehydratace). Takto dehydratované usně údajně vykazují nejmenší smrštění. Po dehydrataci je opět nutné zavést do usně vhodné mazadlo.

³⁸ Působí jako katalyzátor dehydratace.

DEHYDRATAČE V ACETONU 2 [70]

Voda se z usně odstraní za použití acetonu. Je potřeba useň máčet postupně ve 4 lázních nového čistého acetonu a to 24h v každé z nich. Po odstranění vody se useň ponoří do 3% (v/v) roztoku paznehtního oleje v acetonu, ve kterém se ponechá alespoň týden.

TUKOVÁNÍ TUKOVACÍ SMĚSÍ

Pouhé natukování tukovací směsí se ukázalo jako nedostatečné. Dochází k úplnému ztvrdnutí a ztmavnutí usně.

8.9 Tvarování

Rekonstrukce a tvarování do původního tvaru je obtížný a choulostivý proces, který by neměl být proveden bez předchozích zkušeností a potřebných znalostí materiálu i předmětu (přibližný původní tvar a funkce). Pokud to stav materiálu dovoluje, je někdy vhodné tvarovat předmět ihned nebo co nejdříve po odkrytí. Pokud předmět ihned po nálezů alespoň trochu drží svůj původní tvar a není možné ihned přistoupit ke konzervaci, je vhodné ho vypodložit a tvar zafixovat.

Vlhká useň stejně jako useň čerstvě prosycená konzervačním prostředkem obvykle nedrží tvar sama o sobě a je nutné ji vypodložit a zafixovat tvar. Základní tvar je možné si zhotovit např. z modelíny.³⁹ Modelína se vytvaruje do přibližně požadovaného tvaru, obalí se mikrotenovým sáčkem nebo potravinářskou fólií a na takto zhotovené pracovní kopyto se položí useň a podle potřeby dotvaruje. Různé „výdutě“ je možné dle potřeby vycpat (např. tampónky). Pokud useň na pracovním kopytě odpovídá požadovanému tvaru, je potřeba ji ještě zafixovat, aby při vysychání nedocházelo ke kroucení. Fixaci je možné provést obvazem, kdy se celý předmět opatrně, ale relativně pevně, obváže tak, aby kopíroval tvar kopyta. Výhodou fixace obvazem je odstranění přebytečného množství konzervačního přípravku (nasákne se do obvazu) a předmět tak není přesycen tukovací složkou. Takto zafixovaný předmět se nechá pomalu vysychat několik dní až týdnů. Pro pomalejší vysychání je možné předmět obalit ještě do fólie nebo sáčku, ale je třeba kontrolovat, zda nedochází k plesnivění, případně lze sáček místy proděravět (aby měl předmět přísun vzduchu a nedošlo k zapaření).

Často se setkáváme pouze s částmi předmětů (např. svršky obuvi). Pokud dojde k nálezů celého předmětu, bývá většinou rozpadlý na jednotlivé díly, protože švy jsou obvykle kompletně rozpadlé.⁴⁰ K „montáži“ přistupujeme, pokud máme všechny díly předmětu nebo alespoň části, které k sobě evidentně patří. Nikdy se nesnažíme sešít předmět, protože nevíme přesně, jaký steh byl použit. Vhodné je použít pouze bodové šití, které jasně dává znát, že steh není původní a že jde pouze o technickou nutnost potřebnou pro správnou interpretaci předmětu.

Bodové šití se provádí krejčovskou pevnou nití vhodné barvy.

³⁹ Výhodou modelíny je možnost různých úprav v požadovaných místech (přidávání, ubírání, navyšování, zvětšování, zmenšování).

⁴⁰ K šití se používaly rostlinné, případně živočišné nitě, které se málokdy dochovávají.

Je-li to nezbytné, lze přistoupit i k lepení. Lepení se provádí až po „vyschnutí“ a zafixování tvaru. Používá se vyzina nebo methylcelulóza, která je v porovnání s vyzinou pružnější. Při lepení je potřeba lepit plochy, které se překrývají. Lepit spoje, které se pouze dotýkají, není možné. Případně je možné spoje podlepit např. velmi tenkou usní. Lepení usně je poměrně obtížné a přistupujeme k němu až v nejzazší chvíli.

Vyzina a příprava lepidla: [77]

Vyzina je kolagenní materiál získaný vysušením plovacích měchýřů jeseterovitých ryb, dříve nejčastěji vyzy velké.

Lepené spoje jsou vysoce pevné, trvanlivé a pružné. Nicméně může docházet ke ztvrdnutí usně.

Výhodou je přírodní charakter materiálu, nevýhodou pak vysoká cena.

Na drobné kousky nastříhaná vyzina se zalije nadbytkem destilované vody a nechá se několik hodin až dní botnat. Voda by měla dosahovat asi 1 cm nad vrstvu vyziny.

Po nabotnění se přebytek vody slijí, případně se voda úplně vylíje a zalije se novou destilovanou vodou.

Vyzina se opatrně zahřívá na vodní lázni. **Teplota nesmí překročit 60 °C!** V opačném případě dojde k želatinaci a ztrátě lepivých vlastností. Lze přidat i desinfekční prostředek, např. Preventol O, Ajatin. Vyzina se následně nanáší v tenké vrstvě.

Vyzinu je možné uchovávat několik dní, nejlépe v chladu při teplotě asi 5°C. Pro opětovné rozpuštění je potřeba ji opatrně zahřát. Vzhledem k ceně je vhodné připravit vždy pouze potřebné množství.

Methylcelulóza a příprava lepidla

Jedná se o methylester celulózy, je netoxická, hypoalergenní a rozpustná ve studené vodě (ne v horké).

Používá se jako slabé lepidlo. Je pružná, snadno odstranitelná a neplesniví.

Do přibližně 100 ml studené destilované vody se vsypou asi 2 lžičky práškové methylcelulózy. Promíchá se a nechá v lednici do druhého dne botnat.

Pokud je lepidlo příliš husté/řídké je možné podle potřeby přidat buď vodu nebo methylcelulózu.

Takto připravené lepidlo se uchovává v lednici.

Pomalým vysycháním usně dojde k jejímu zpevnění a tvar by měl i po odstranění kopyta zůstat stálý. Nicméně pro dlouhodobé uložení i vystavování je vhodné každý trojrozměrný předmět opatřit vlastním kopytem (kostrou, výztuží), na kterém bude předmět adjustován.

Pokud se jedná o celé předměty, může být dostačující pouze vycpat jejich tvar papírem, gázou či jinou nebarvenou textilií (obě mohou zanechávat vlákna). Případně lze zhotovit kopyto přímo na míru každému předmětu vyřezáním vhodného tvaru z PES, PP, PET případně i PU nebo jiné snadno řezatelné pěny či plastu, které se v požadovaných místech mohou dovycpat měkčím materiálem (textil, papír). Při použití silně kyselého materiálu s velmi nízkým pH je potřeba výztuž obalit inertní vrstvou (fólií).

Chceme-li vypočítat pouze součásti předmětů, např. svršky obuvi, je dobré si připravit kopyto požadovaného tvaru, na kterém bude součást dobře držet a ponechá si svůj tvar. I zde je možné použít různé pěny vyřezané do potřebného tvaru. Další možností je zhotovit si kopyto z papíroviny nebo papírmaše. Takové kopyto lze tvarovat buď přímo podle vytvarované části anebo podle pracovního kopyta, na kterém docházelo k fixaci a vysychání usně (z modelíny nebo jiné hmoty). Vždy je potřeba použít mezivrstvu, např. z potravinové nebo jiné nepropustné fólie či materiálu. Část předmětu nebo pracovní kopyto se nejprve vyloží fólií a teprve na ni se vrství papírmaše nebo papírovina.

Příprava papíroviny:

Na přípravu papíroviny se velmi dobře osvědčila papírová plata na vejce.⁴¹

Papír se natrhá na menší kusy a prosytí vodou. Nabotnalý papír se rozmixuje. Do papíroviny lze přidat i lepidlo ředitelné vodou (Herkules nebo jiné akrylátové lepidlo, methylcelulóza, škrob, tapetovací lepidlo).

Papírovina se nanáší na fólii do požadovaného tvaru.

Příprava papírmaše:

Noviny nebo jiný tenký papír se natrhá na pásy (nebo jiné požadované tvary). Natrhaný papír se namáčí v řídkém lepidle (naředěný Herkules nebo jiné výše zmíněné lepi-

⁴¹ Mnohokrát recyklovaný papír, který se snadno rozpouští a bobtná.

dlo) a jednotlivé pásky a kousky se kladou na fólii přes sebe do požadovaného tvaru. Po vytvoření několika vrstev se lepidlo nechá proschnout.

Pokud je kopyto příliš tenké a neudrželo by váhu předmětu, je možné ve vrstvení pokračovat. Většinou kopyto zhotovené z přibližně 10 vrstev bylo po zaschnutí překvapivě pevné a tedy dostatečné pro udržení požadované váhy.⁴²

Protože pro zhotovené papírmaše i papíroviny většinou používáme recyklovaný a potišťený papír, který bývá poměrně kyselý, stejně jako některá lepidla, je dobré výsledné kopyto opět obalit fólií, aby nedošlo k přímému kontaktu usně s rizikovými materiály. Pokud vyvstanou obavy, že bude při těsném kontaktu neprodyšné fólie a usně docházet k plesnivění,⁴³ je možné vytvořit ještě mezivrstvu z gázoviny nebo jiné nebarvené textilie (Obr. 8-26).

Takto adjustovaný předmět je i s kopytem možné uložit do depozitáře, případně vystavit, aniž by došlo k deformaci tvaru a zkreslení výpovědní hodnoty.



Obr. 8-26: Konzervovaná a natvarovaná bota uložená na kopytu pro dlouhodobé uložení. Kopyto je zhotoveno z papírmaše, vycpaném gázovinou a obaleném mezivrstvou z potravinové fólie [GV]

⁴² Počet vrstev je orientační, vždy závisí na hmotnosti předmětu, který budeme adjustovat.

⁴³ Což by při dodržení správných podmínek ukládání být nemělo.

8.10 Výsledná dokumentace

Konzervované, vyrovnané a přebytků tukovadel zbavené usně se znovu zdokumentují – nafotí a zakreslí. Focení výsledného produktu nám umožní porovnat stav před a po konzervaci, především pak tvar a barvu (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** - **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**)

Zakreslení nám ukazuje, k jak velkému smrštění během práce došlo (bohužel téměř vždy k určitému smrštění dojde, vždy v závislosti na postupu) a u velkého souboru, kde bylo konzervováno mnoho nálezů najednou, nám pomáhá určit a dodržovat evidenci fragmentů, která je z hlediska archeologie tím nejdůležitějším.

Dojde-li ke ztrátě archeologické evidence, chybí nálezu kontext a pro archeologa se stává bezvýznamným a z hlediska konzervace by pak celý zdlouhavý postup byl ztrátou času.

8.11 Doporučené podmínky uložení a rizika s uložením spojená

Konzervované předměty by měly být

- a) Uloženy v uzavíratelné krabici – chrání před světlem, prachem a tlumí výkyvy RH a teploty. Do krabice je možné přidat i indikátor vlhkosti.
- b) Přehledně označené a v případě neprůhledných krabic opatřené obrázkem – jako ochrana před zbytečnou a neúmyslnou manipulací.
- c) Uloženy ve vhodných materiálech – nejčastěji papírové krabice. U usní není potřebné nutně dodržovat požadavek na použití nekyselého papíru, každopádně ale příliš kyselý papír také není vhodný. Pokud v depozitáři nedochází k velkým výkyvům vlhkosti a teploty, je možné použít i plastové uzavíratelné krabice.
- d) Tvarované předměty by měly být uloženy na svém vlastním kopytě či jiné kostře.
- e) Pravidelně kontrolovány – především růst plísní – napadení mikroorganismy. S tím souvisí i kontrola prostředí.

Při dlouhodobém nevhodném uložení předmětů v depozitáři může dojít

k následujícím nežádoucím jevům:

- a) Ztmavnutí světlých usní, případně vyblednutí barevných
- b) Růst plísní a jiné biologické napadení
- c) Migrace tuků na povrch
- d) Oxidace následovaná ztvrdnutím
- e) Měknutí původních úprav a dekorací
- f) Usazování prachu a zvýšení rizika různých nečistot

Tyto jevy nemusí být způsobeny jen nevhodnou konzervací, může k nim dojít vlivem podmínek uložení nebo mohou být dány vlastní povahou materiálu. Archeologická useň je z hlediska objasnění mechanismů degradace zatím nepříliš prozkoumaným tématem a není zcela jasné, jak k těmto jevům dochází, ani zda a jak jim můžeme předcházet. Stejně tak nebyly dosud ani sjednoceny přesné požadavky na jejich uložení.

Doporučené podmínky uložení

Jak již bylo zmíněno výše, velký vliv na stav usně má prostředí, kde je useň uložena. Obecně se pro uložení usní uvádí teplotní optimum mezi 12 – 18 °C s relativní vlhkostí kolem 50 – 55 %. Depozitární uložení by mělo být bez přístupu světla (viditelné i UV záření způsobují degradaci), při vystavování by maximální hladina osvětlení neměla přesáhnout 200 lx (pro nebarvené usně), respektive 50 lx (pro barevné usně, pergameny apod.). (Tab. 8-3)

Především by nemělo docházet k prudkým výkyvům jak teploty, tak relativní vlhkosti. Stejně tak by výše uvedené hodnoty neměly být dlouhodobě překračovány a to oběma směry. Při teplotě nad 20 °C dochází k urychlení chemické degradace, příliš velké sucho (pod 45 %) způsobuje vysychání, zkrěhnutí a praskání (snížení mechanické odolnosti), příliš vysoká vlhkost (nad 65 %) ovlivňuje především růst plísní a bakterií (mikrobiální napadení). Časté a náhlé změny relativní vlhkosti způsobují smrštění, ztuhnutí a praskání usní. (Tab. 8-4)

Tab. 8-3: Doporučené hodnoty pro uložení a vystavování usně

Faktor	Doporučené podmínky
Teplota [°C]	12 – 18 °C
Relativní vlhkost [%]	50 – 55 %
Osvětlení [lx]	50 lx (barevné) 200 lx (nebarevné)
Max roční expozice (lxh)	12 500 lxh

Tab. 8-4: Přehled rizikových faktorů a jejich vliv na useň

Rizikový faktor	Důsledek
Teplota na 20 °C	Urychlení chemické degradace
RH nad 65 %	Mikrobiální napadení
RH pod 40 %	Snížení mechanické odolnosti, křehnutí, praskání
Časté a náhlé změny RH	Smrštění, tuhnutí, praskání
Viditelné a UV záření	Degradace, křehnutí
Prach a popílek	Urychlení chemické degradace, ulpívání na povrchu, možný zdroj mikroorganismů
Plynné polutanty (SO _x , NO _x , O ₃)	Chemická degradace bílkovin, tuků, činících látek, urychlení červeného rozpadu (Red rot)
Nadměrné a nevhodné tukování	Lepivost, ulpívání prachu, bílé výkvěty
Hmyz	Destrukce
Růst mikroorganismů	Barevné skvrny, degradace

Komplikovanější je uložení kombinovaných materiálů. Obecná pravidla říkají, že podmínky ukládání i vystavování by se měly přizpůsobit citlivějšímu materiálu. Například optimální prostředí pro uložení a vystavení částečně mineralizované usně je závislé na organické i minerální složce. Chlad a sucho minimalizují chemické změny a jsou pravděpodobně prospěšnější. V tomto případě je tedy vhodné volit podmínky podobné uložení kovů a hornin.[5, 8, 24, 60, 64, 78]

8.12 Konzervátorská zpráva

Ačkoli jsou depozitáře plné v minulosti konzervovaných archeologických usní, setkáváme se se záznamy o jejich konzervaci jen velmi sporadicky a většinou tyto záznamy vůbec neexistují. Tento fakt komplikuje situaci především v případě potřeby rekonzervace usně, protože bez konzervátorské zprávy nevíme, jaké materiály a postupy byly v minulosti pro konzervaci použity. Tato situace však není specifickým jen u nás, ale se stejnými problémy se setkávají i konzervátoři v zahraničí.

Je tedy bezpodmínečně nutné vždy po zpracování předmětu vypracovat alespoň stručnou konzervátorskou zprávu.

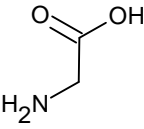
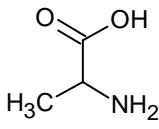
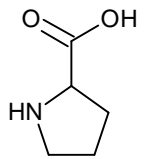
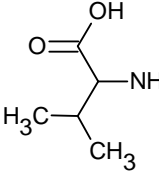
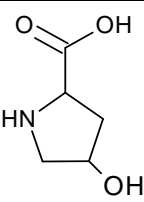
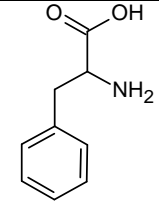
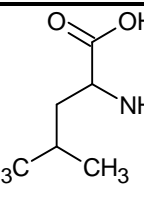
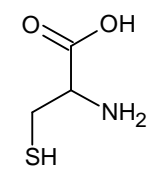
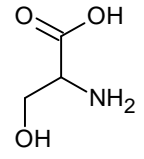
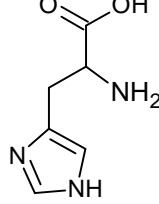
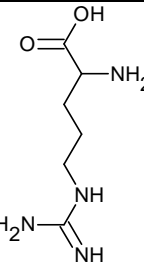
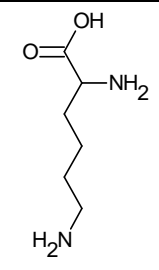
Konzervátorská zpráva by měla obsahovat:

- a) Evidenční číslo nálezů a stručná charakteristika materiálu (kov, keramika, ušně...)
- b) Datum předání ke konzervaci a datum vrácení
- c) Určení materiálu
- d) Rozměry
- e) Provedené analýzy a získané výsledky
- f) Postup konzervace – podrobný popis provedení konzervátorského zásahu a informace o použitých materiálech
- g) Fotodokumentace – před zásahem i po něm
- h) Doporučené podmínky uložení – vychází z materiálu, jeho stavu a provedení zásahu
- i) Další poznámky

Čím komplexnější zpráva je, tím hlubší informace zanecháme, proto se vždy snažíme do konzervátorské zprávy uvést co nejvíce informací, poznatků, výsledků a doporučení.

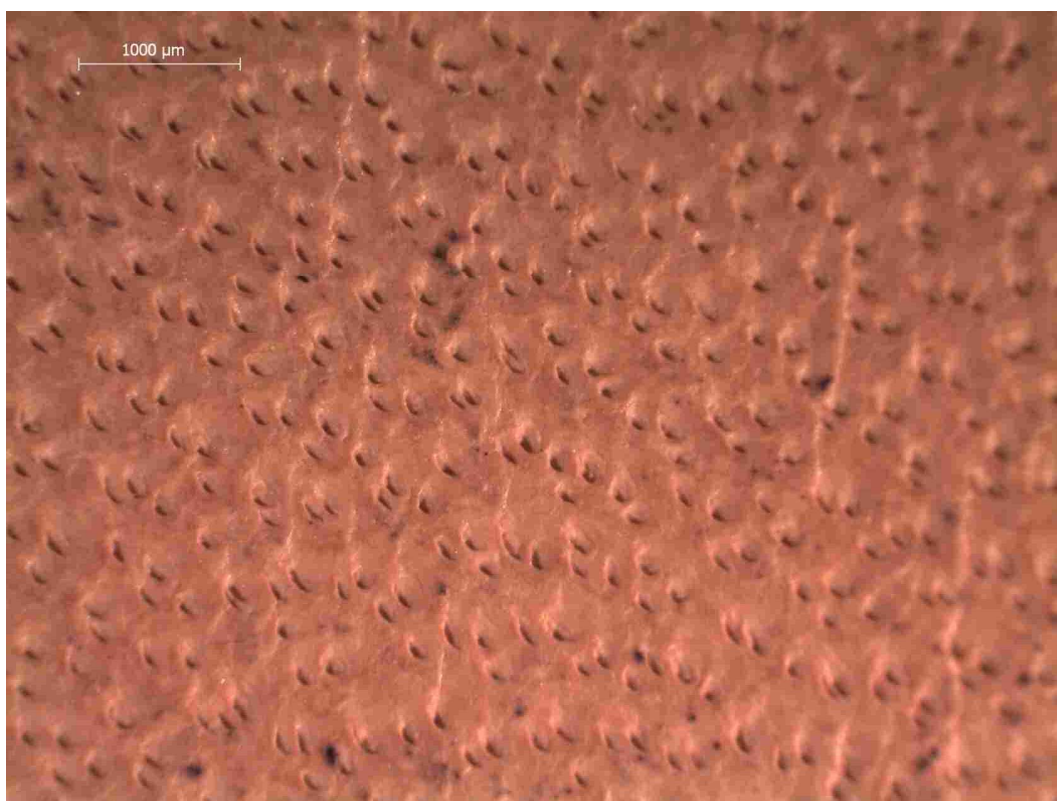
9 PŘÍLOHY

Příloha 1: Přehled základních AMK kolagenu

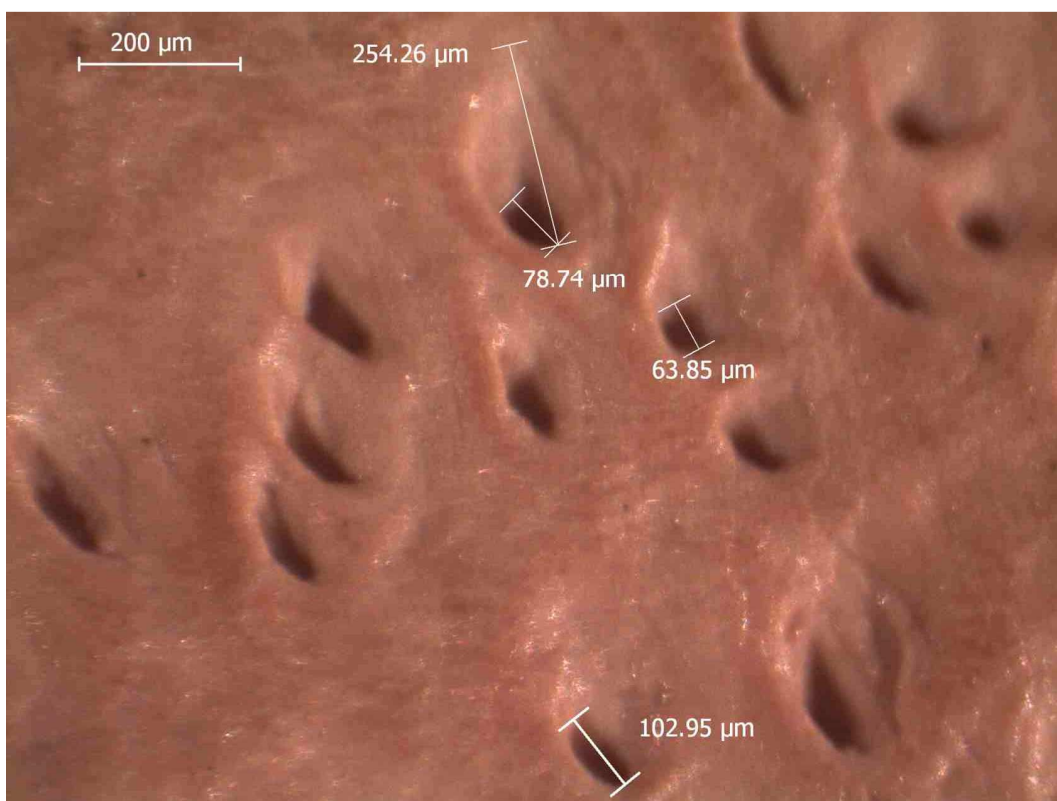
AMK	Zkratka	Vzorec	Obsah (%)	AMK	Zkratka	Vzorec	Obsah (%)
Glycin	Gly		26,5	Alanin	Ala		8,7
Prolin	Pro		17,5	Valin	Val		
Hydroxyprolin	Hyp		14,4	Fenylalanin	Phe		1,0
Leucin	Leu		7,1	Cystin	Cys		
Serin	Ser		4,3	Histidin	His		0,6
Arginin	Arg		8,4	Lysin	Lys		5,9

K. asparagová	Asp	<chem>NC(C(=O)O)CC(=O)O</chem>	3,5	Kys. glutamová	<chem>NC(C(=O)O)CCC(=O)O</chem>	5,7
---------------	-----	--------------------------------	-----	-------------------	---------------------------------	-----

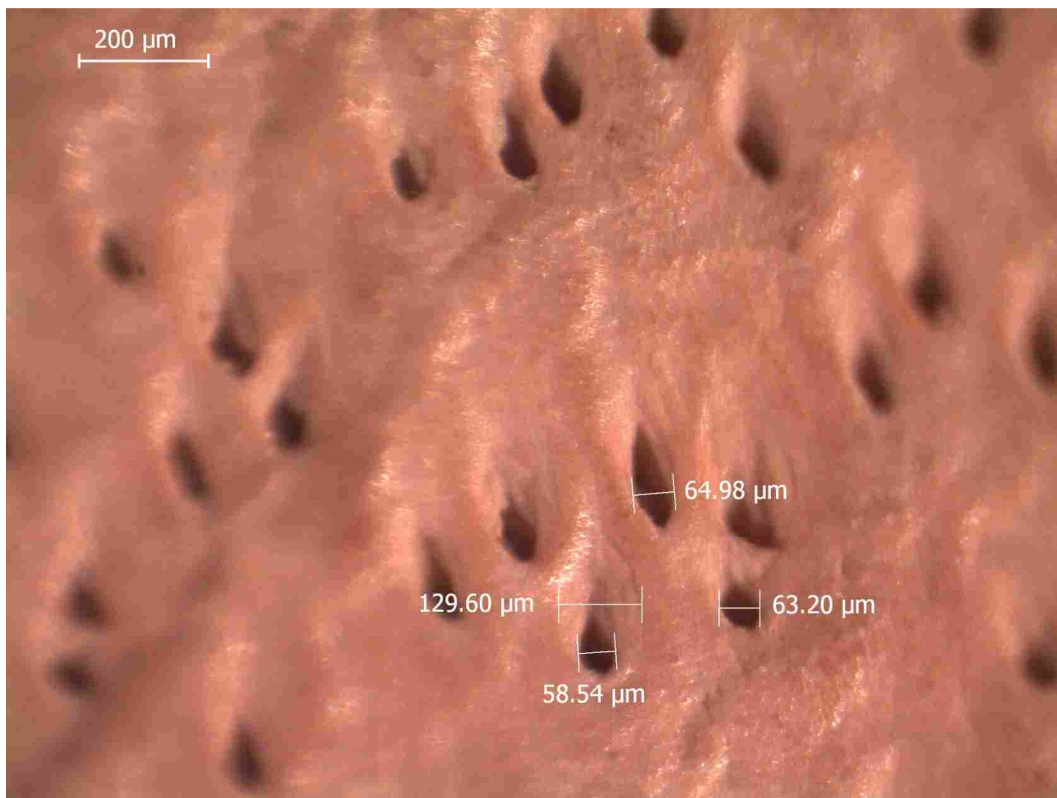
Příloha 2: Druhy nejběžnějších usní



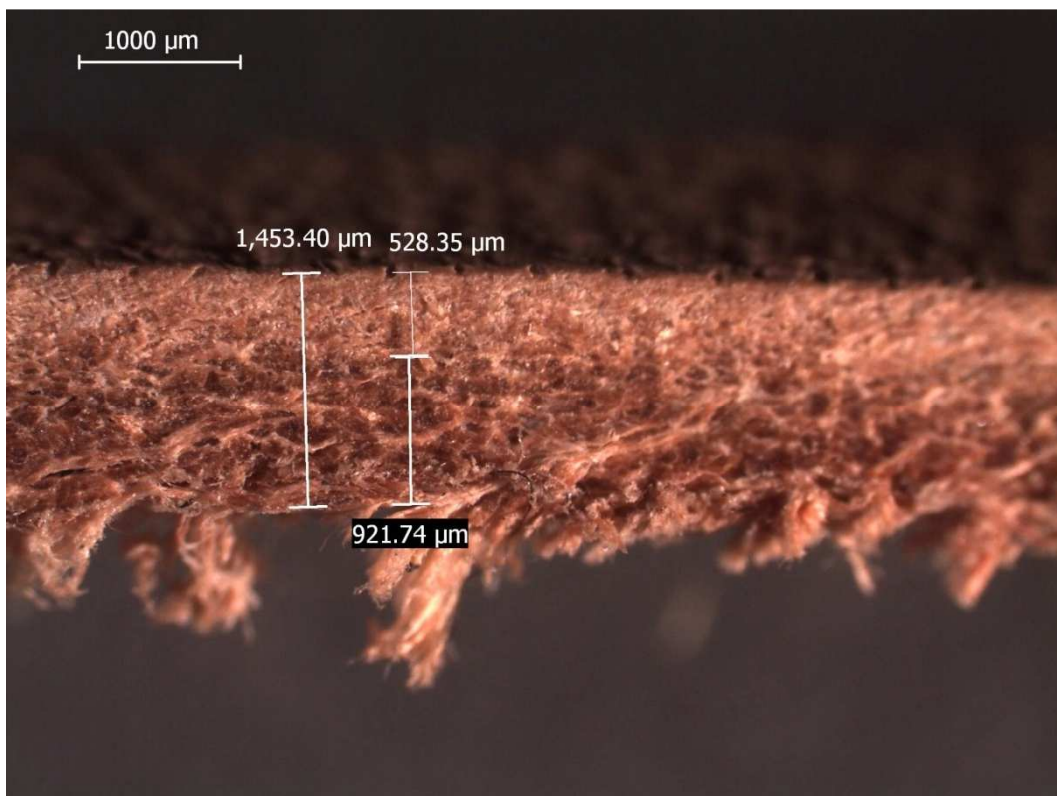
Obr. 9-1: Hověžina – líc, zvětšení 20x [GV]



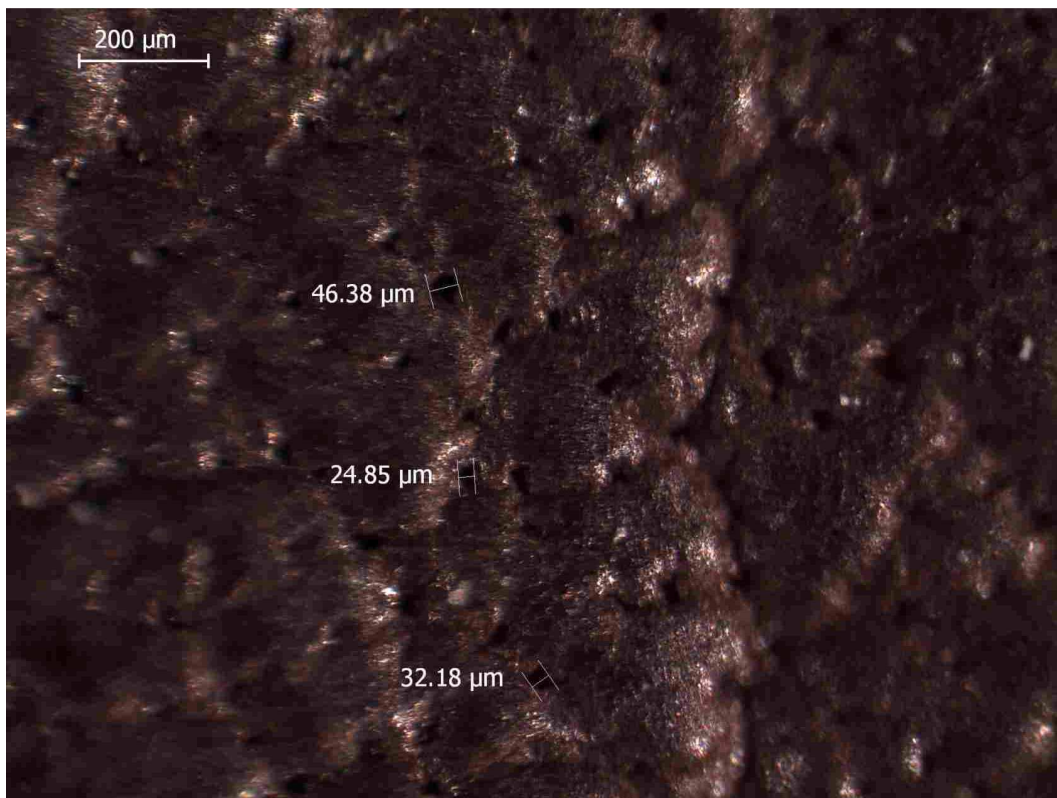
Obr. 9-2: Hověžina – detail + velikost pórů, zvětšení 80x [GV]



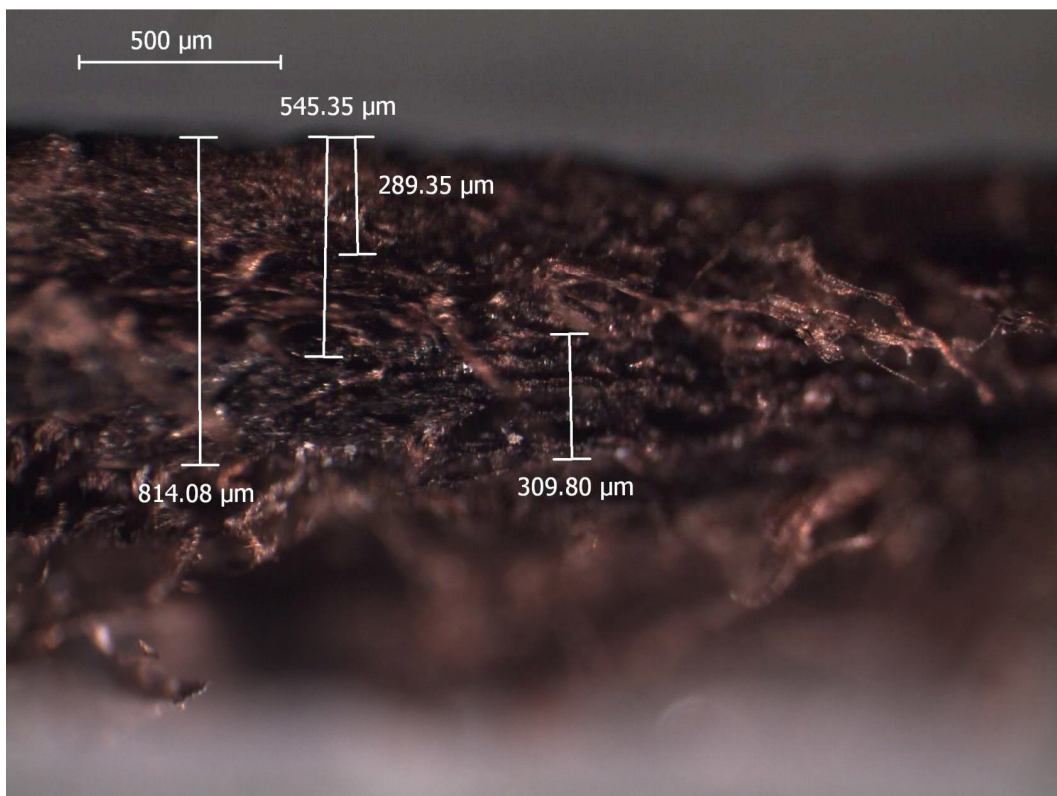
Obr. 9-3: Hověžina – detail + velikost pórů, zvětšení 80x [GV]



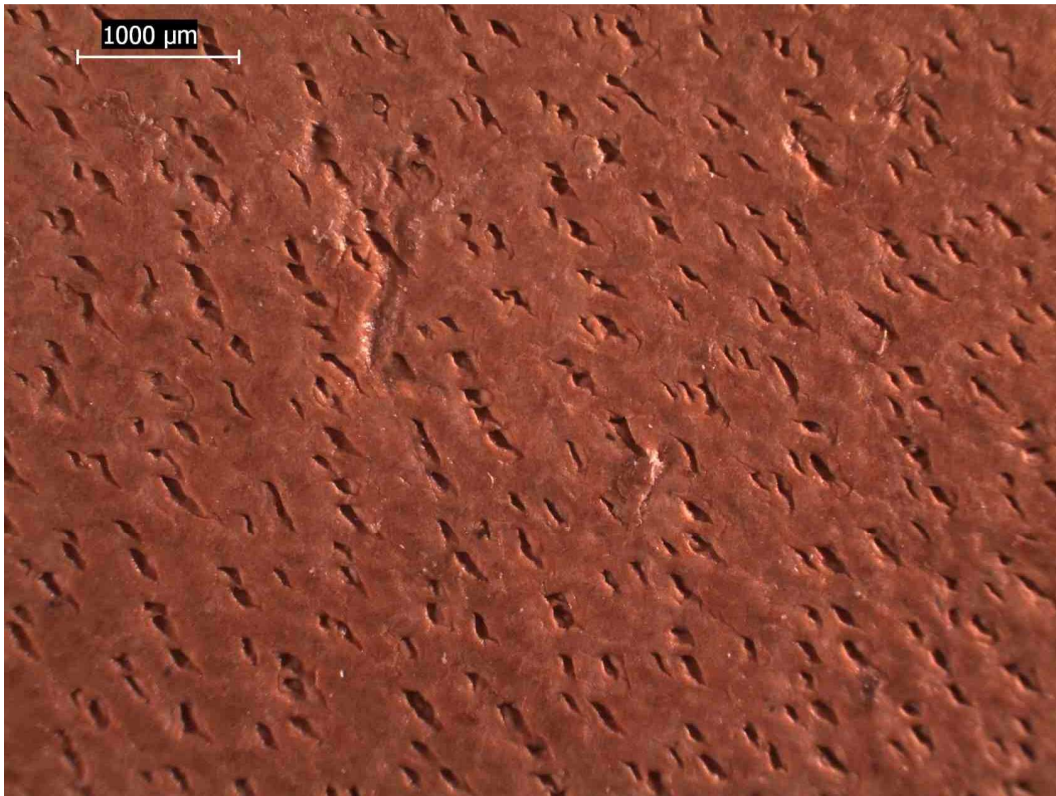
Obr. 9-4: Hověžina – příčný řez, zvětšení 20x [GV]



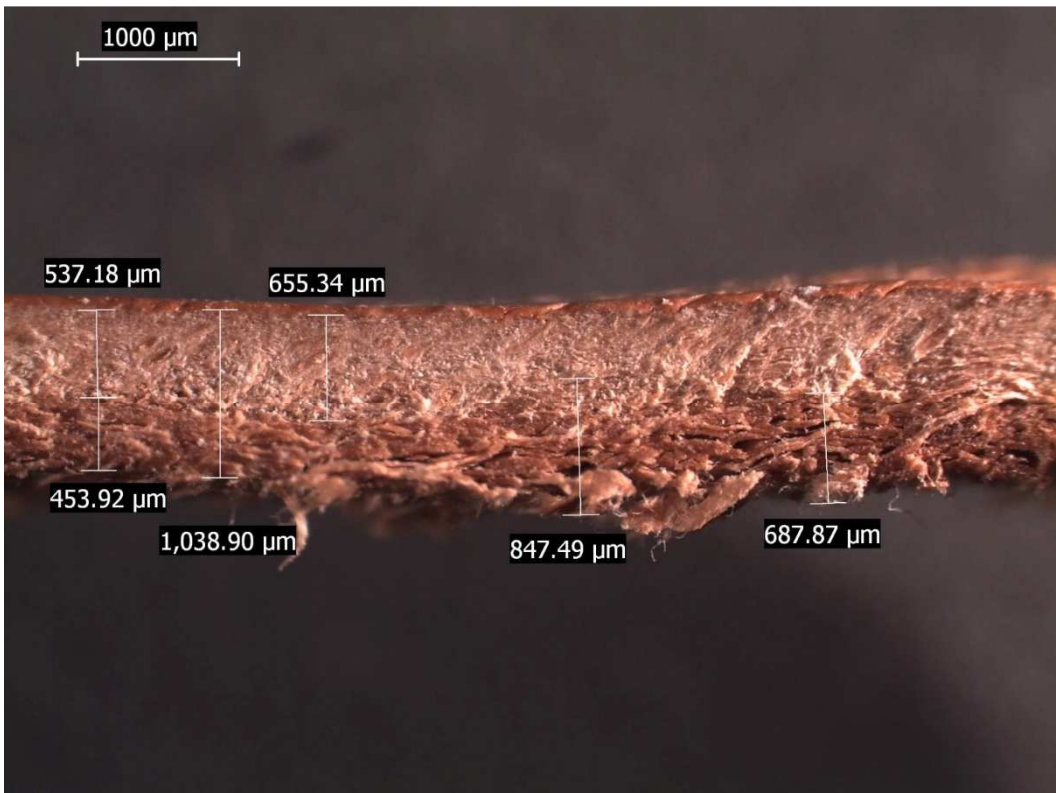
Obr. 9-5: Teletina – líc + velikost pórů, zvětšení 80x [GV]



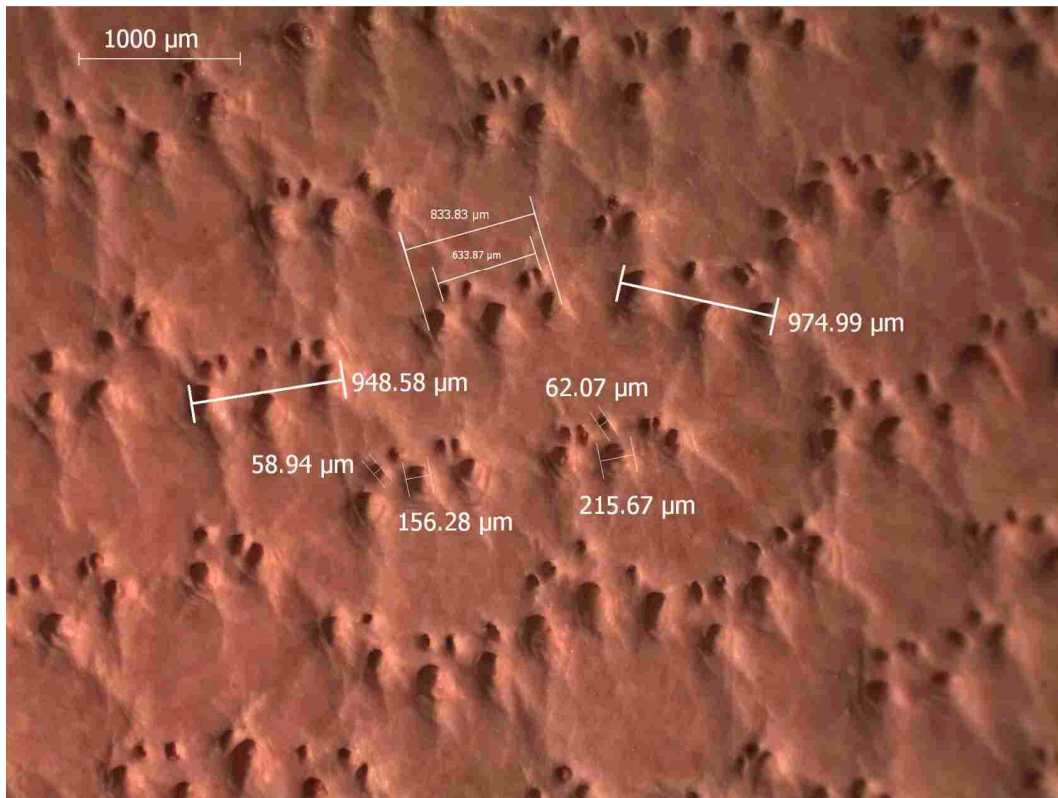
Obr. 9-6: Teletina – příčný řez, zvětšení 50x [GV]



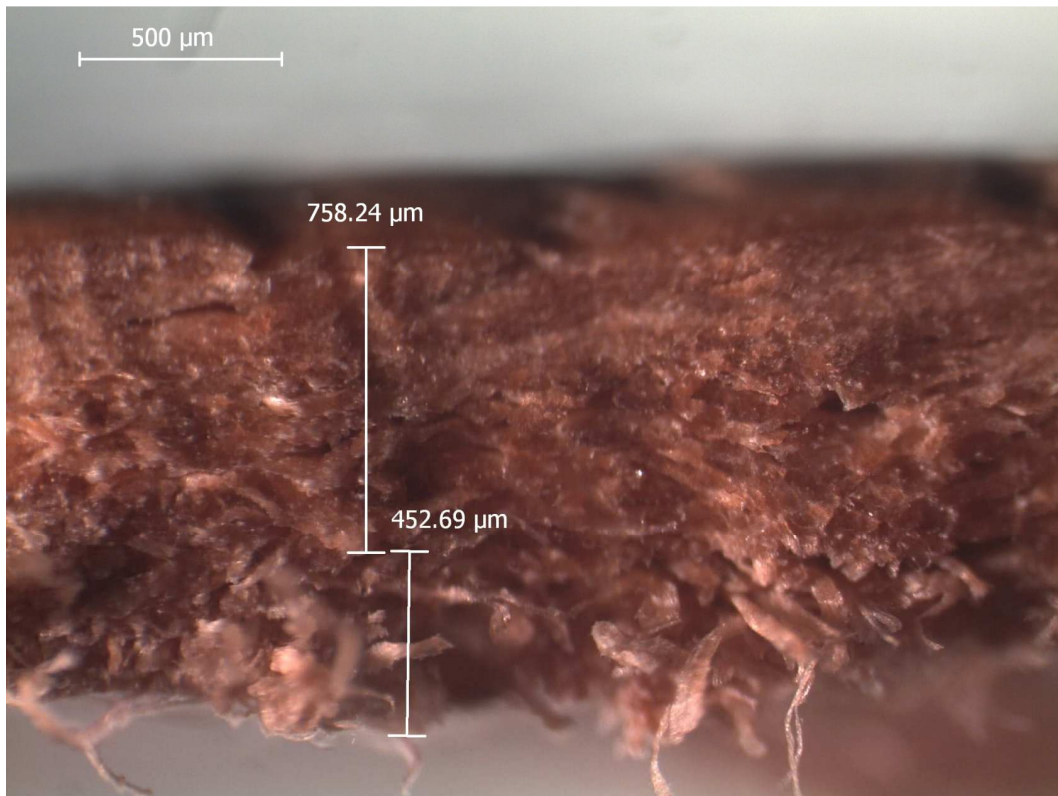
Obr. 9-7: Teletina – líc, zvětšení 20x [GV]



Obr. 9-8: Teletina – příčný řez, zvětšení 20x [GV]



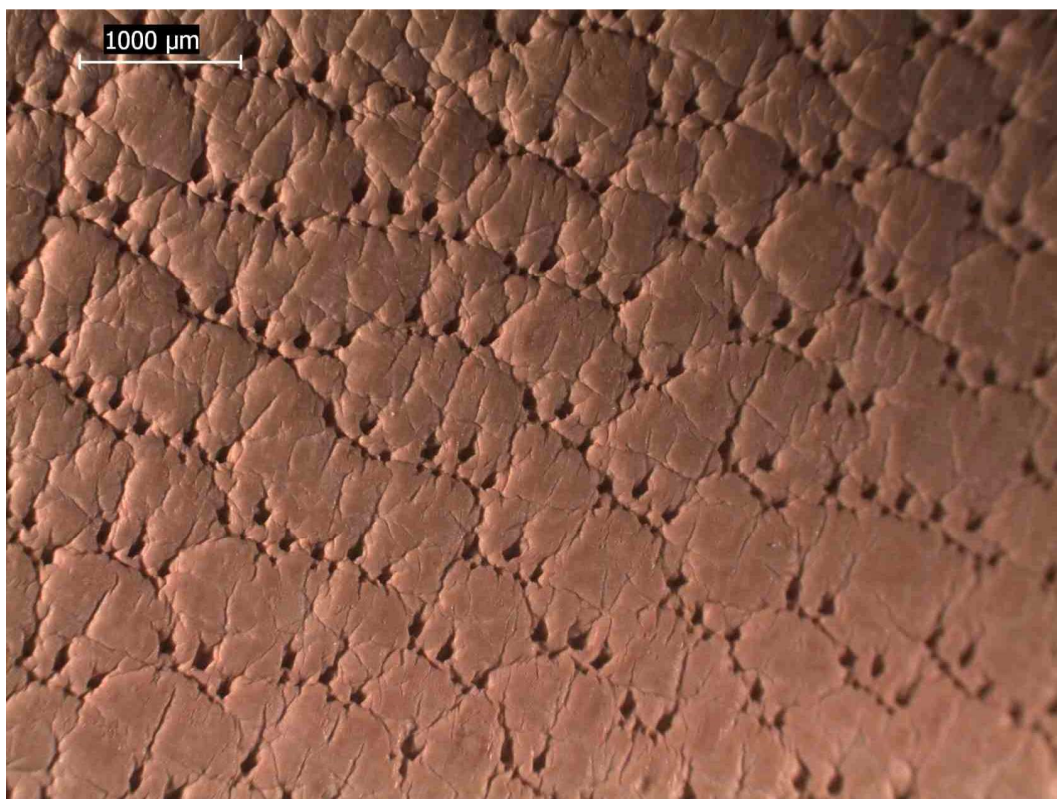
Obr. 9-9: Kozina – líc + velikost pórů, zvětšení 20x [GV]



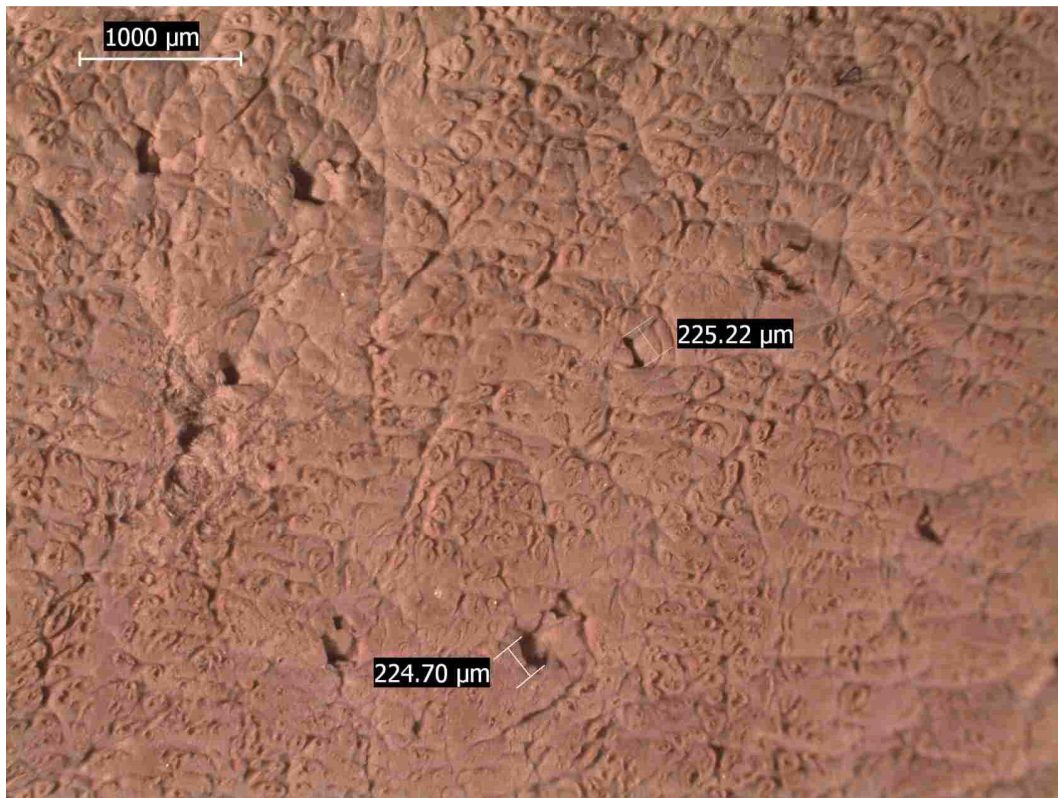
Obr. 9-10: Kozina – příčný řez, zvětšení 50x [GV]



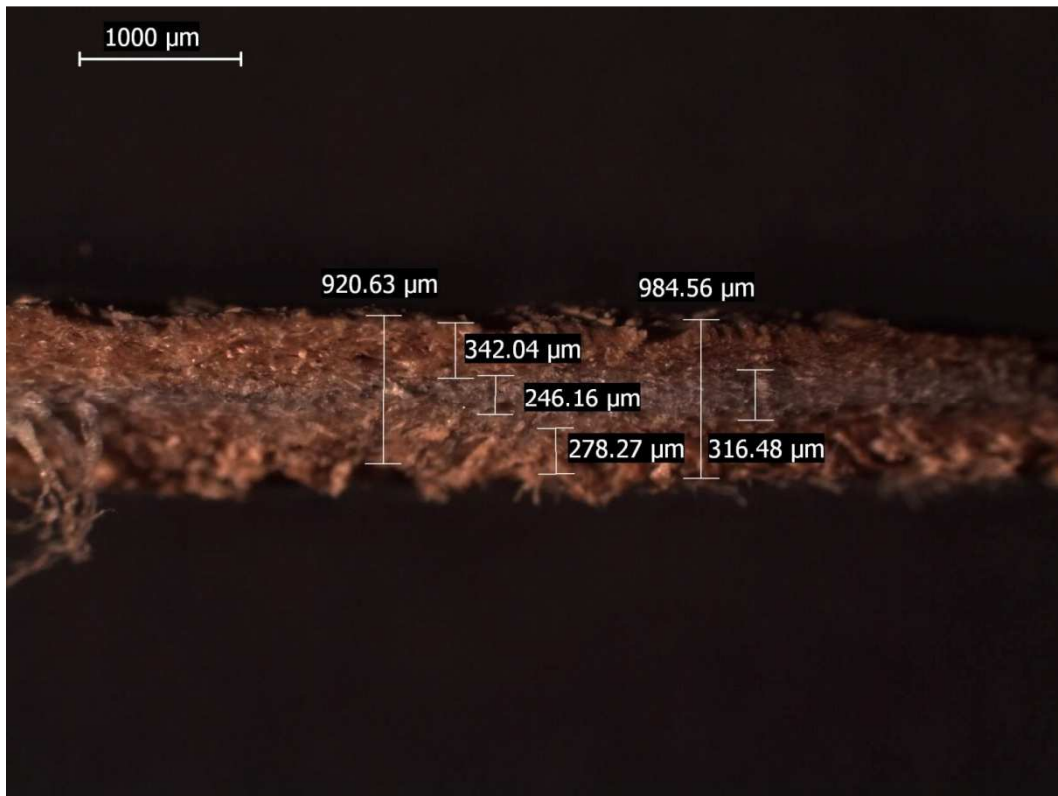
Obr. 9-11: Skopovice – líc, zvětšení 20x [GV]



Obr. 9-12: Skopovice – líc, zvětšení 20x[GV]



Obr. 9-13: Vepřovice – líc + velikost pórů, zvětšení 20x [GV]



Obr. 9-14: Vepřovice – příčný řez, zvětšení 20x [GV]

Příloha 3: Přehled desinfekční prostředků

Název	Chemické složení	Spektrum účinnosti	Způsob aplikace	Oblast použití	Toxikologie	Poznámky
Ajatin Plus Extra^[1]		Baktericidní Fungicidní	postřikem, natíráním, neředěný			
Bacillol AF^[2]	Směs propan-1-ol a propan-2-ol	Baktericidní Fungicidní Virucidní	postřikem, natíráním, neředěný			Nezanechává rezidua, neparfemovaný
n- Butylalkohol	Butan-1-ol	Fungicidní Baktericidní Sporicidní	plynování (80–96% (v/v) roztok) 48h, postřikem, nátěrem	Useň, archiválie (razítka a pečete je třeba vyzkoušet)	Po požití narkotický účinek, dráždí spojivky, dýchací cesty a zažívací trakt	Páry alkoholů mohou způsobovat rozpíjení inkoustů. Silně vysušují
Ethanol	Ethylalkohol		plynování máčení (50–90% (v/v) roztok)			
Ethylenoxid	Epoxyethan	Desinsekce	plynování	Archiválie, useň	Toxický, karcinogenní, mutagenní, extrémně hořlavý	Způsobuje degradaci bílkovin
Formaldehyd	Methanal	Baktericidní Fungicidní Desinsekce	plynování	Dřevo, textil	Toxický, karcinogenní, vysoce těkavý	Nevhodný pro desinfekci kolagenních materiálů
IncidinLiquid^[3]	Směs propan-2-ol a n-propanol	Baktericidní Fungicidní Virucidní	Nátěrem, postřikem, neředěný			Dříve IncidurSpray, nezanechává rezidua
Inertní plyny	Dusík Argon Oxid uhličitý	Desinsekce	plynování	Veškeré materiály		Plyny je potřeba zvlhčovat vodou nebo směsí voda-glycerol.

Preventol O extra Dowicide	<i>ortho</i> -fenylfenol 2-fenylfenol	Baktericidní Fungicidní Protikvasinkový	plynování (1,5 – 5% (w/v) vodný nebo alkoholový roztok), 48h postřikem, nátěrem, máčení (1% (w/v)vodně-alkoholový roztok)	Pergamen, kožené vazby, papír	Vysoce toxický, silně leptá sliznici i pokožku	Nevhodný pro celulózu. Dodávaný v šupinkách, rozpustnost těžko rozpustná ve vodě (0,6 g/l), dobře rozpustná v ethanolu (5500 g/l)
Septonex	1-ethoxykarbonyl pentadecyl	Baktericidní Fungicidní	Postřikem, natírání, máčení (2 – 5% (w/v)vodně-alkoholový roztok)			Vhodný pro okamžitou desinfekci. Zhoršuje mechanické vlastnosti a snižuje pH papíru. Vhodný do pergamenových lepidel
Thymol^[4]	2-isopropyl-5-methylfenol	Baktericidní Fungicidní Insekticidní	Plynování (30g látky na 1 m ³ při 50% RH) 15 dní	Tmavě barevná useň, dřevo	Dráždivý, leptá pokožku, při požití může způsobit smrt	Pevná látka výborně rozpustná v alkoholech. Lze přidávat do konzervačních směsí. Způsobuje změny barevnosti.

^[1] http://profarma.cz/?page_id=10019

^[2] <http://www.medipos.cz/dezinfekce-a-hygiena/dezinfekce-ploch/tekuta/bacillol-af-500ml.html>

^[3] <http://www.ecolabcz.cz/divize.php?b1=healthcare&b2=6&b3=dezinfekce-ploch-a-povrchu&sh=27&b4=Incidin%20liquid>

^[4] <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+866>; <https://cs.wikipedia.org/wiki/Thymol>

Záznam o konzervaci knižní vazby

Signatura
Organizace
Depozitář

Rok a místo původu

Druh a úprava materiálu

Stav vazby před konzervací						
Tuhost, lámavost		mírná	střední	značná	Poznámky:	
Zdobení vazby	hřbet	desky	roh	hrany		
zlacení						
slepotisk						
tisk						
rukopis						
malba						
lakování						
Poškození mechanické						
mírně						
střední						
značné						
Jiné poškození						
hmyz						
plísně						
skvrny						
Celkové povrchové znečištění		mírné	střední	značné		

Zkoušky stupně degradace	
pH	
soudržnost vláken	
teplota smrštění	

Konzervace - použité prostředky	
Chemické čištění	
První tukování (za mokra)	
Dotukování	

Stav po konzervaci					
	nepatrně	mírně	střední	značné	úplné
odstranění znečištění					
odstranění skvrn					
změny zbarvení					
změny tuhosti a omaku					

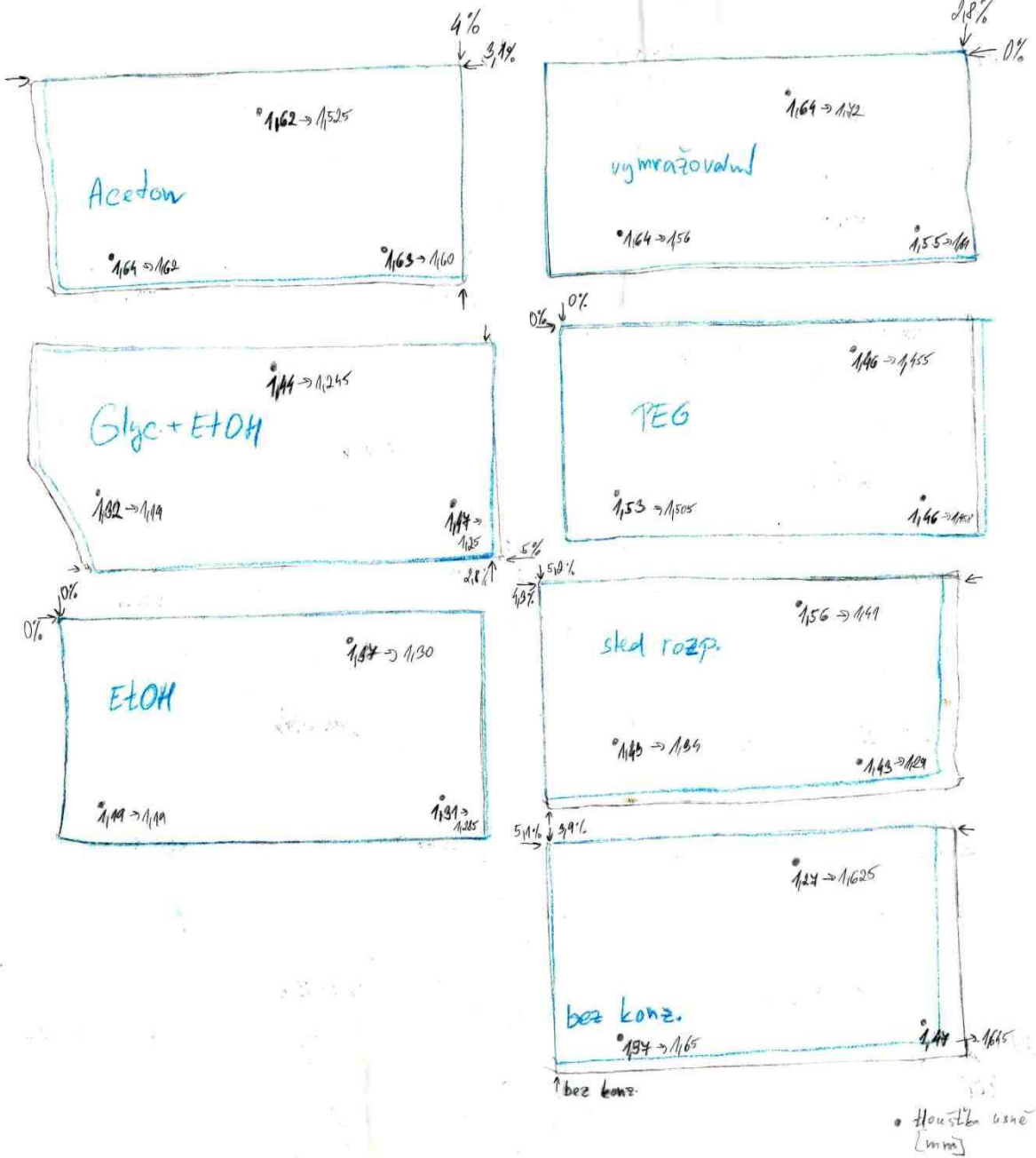
Poznámky

Termín kontroly

Konzervaci provedl dne

jméno

MODELLOVÉ VZORY (na dotaz)
- třísloučkové



Tabulka 26

Hustoty vodných roztoků ethanolu při 20 °C

% (m/m)	% (v/v)	ρ , g cm ⁻³	% (m/m)	% (v/v)	ρ , g cm ⁻³
1	1,26	0,9964	30	36,3	0,9538
2	2,52	0,9945	31	37,4	0,9521
3	3,77	0,9928	32	38,5	0,9504
4	5,02	0,9910	33	39,7	0,9486
5	6,25	0,9894	34	40,9	0,9468
6	7,51	0,9878	35	41,9	0,9449
7	8,75	0,9863	36	43,0	0,9431
8	9,98	0,9848	37	44,1	0,9411
9	11,2	0,9833	38	45,2	0,9392
10	12,4	0,9819	39	46,3	0,9317
11	13,7	0,9805	40	47,4	0,9352
12	14,9	0,9791	41	48,5	0,9331
13	16,1	0,9778	42	49,5	0,9311
14	17,3	0,9764	43	50,6	0,9290
15	18,5	0,9751	44	51,7	0,9269
16	19,7	0,9739	45	52,7	0,9247
17	20,9	0,9726	46	53,8	0,9226
18	22,1	0,9713	47	54,8	0,9204
19	23,3	0,9700	48	55,8	0,9182
20	24,5	0,9686	49	56,9	0,9160
21	25,7	0,9673	50	57,9	0,9138
22	26,9	0,9659	51	58,9	0,9116
23	28,1	0,9645	52	59,9	0,9094
24	29,3	0,9631	53	60,9	0,9071
25	30,5	0,9617	54	61,9	0,9048
26	31,6	0,9602	55	62,9	0,9026
27	32,8	0,9587	56	63,9	0,9003
28	34,0	0,9571	57	64,8	0,8980
29	35,1	0,9555	58	65,8	0,8957

Tabulka 26 - pokračování

Hustoty vodných roztoků ethanolu při 20 °C

% (m/m)	% (v/v)	ρ , g cm ⁻³	% (m/m)	% (v/v)	ρ , g cm ⁻³
59	66,8	0,8934	80	85,5	0,8434
60	67,7	0,8911	81	86,3	0,8410
61	68,7	0,8888	82	87,1	0,8385
62	69,6	0,8865	83	87,9	0,8360
63	70,6	0,8842	84	88,7	0,8335
64	71,5	0,8818	85	89,5	0,8310
65	72,4	0,8795	86	90,3	0,8284
66	73,3	0,8771	87	91,0	0,8258
67	74,3	0,8748	88	91,8	0,8232
68	75,2	0,8724	89	92,5	0,8206
69	76,1	0,8700	90	93,3	0,8180
70	77,0	0,8677	91	94,0	0,8153
71	77,8	0,8653	92	94,7	0,8126
72	78,7	0,8629	93	95,4	0,8098
73	79,6	0,8605	94	96,1	0,8070
74	80,4	0,8581	95	96,8	0,8042
75	81,3	0,8556	96	97,5	0,8014
76	82,1	0,8532	97	98,1	0,7985
77	83,0	0,8508	98	98,8	0,7955
78	83,8	0,8484	99	99,4	0,7924
79	84,7	0,8459	100	100,0	0,7893

Příloha 7: Koncentrace PEG ve vodě a v ethanolu v závislosti na hustotě a teplotě. Laboratorní teplotě odpovídá rozsah mezi 293,15 a 298,15 K [79]

PEG 400 [1] + water [2]								
w_{PEG}	x_{PEG}	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	0.0000	0.9997	0.9991	0.9982	0.9970	0.9956	0.9940	0.9922
0.1000	0.0050	1.0166	1.0158	1.0145	1.0131	1.0113	1.0094	1.0070
0.2000	0.0111	1.0348	1.0335	1.0318	1.0298	1.0277	1.0255	1.0231
0.3000	0.0189	1.0538	1.0517	1.0495	1.0471	1.0447	1.0421	1.0392
0.4000	0.0292	1.0731	1.0706	1.0678	1.0650	1.0621	1.0590	1.0558
0.5000	0.0431	1.0918	1.0887	1.0854	1.0821	1.0786	1.0754	1.0719
0.6000	0.0633	1.1080	1.1045	1.1008	1.0971	1.0931	1.0895	1.0857
0.7000	0.0951	1.1208	1.1169	1.1131	1.1090	1.1049	1.1008	1.0970
0.8000	0.1527	1.1287	1.1249	1.1208	1.1164	1.1126	1.1085	1.1042
0.9000	0.2885	1.1328	1.1292	1.1250	1.1204	1.1166	1.1127	1.1085
1.0000	1.0000	1.1348	1.1307	1.1264	1.1224	1.1182	1.1141	1.1100
PEG 400 [1] + ethanol [2]								
w_{PEG}	x_{PEG}	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.0000	0.0000	0.7990	0.7946	0.7895	0.7853	0.7811	0.7767	0.7720
0.1000	0.0126	0.8281	0.8229	0.8190	0.8148	0.8110	0.8061	0.8018
0.2000	0.0280	0.8564	0.8520	0.8473	0.8438	0.8393	0.8347	0.8310
0.3000	0.0470	0.8847	0.8817	0.8770	0.8726	0.8681	0.8643	0.8597
0.4000	0.0713	0.9155	0.9128	0.9086	0.9041	0.8992	0.8948	0.8905
0.5000	0.1033	0.9480	0.9449	0.9411	0.9360	0.9320	0.9269	0.9234
0.6000	0.1473	0.9813	0.9785	0.9743	0.9693	0.9653	0.9611	0.9576
0.7000	0.2118	1.0162	1.0136	1.0091	1.0044	1.0002	0.9963	0.9927
0.8000	0.3154	1.0536	1.0505	1.0461	1.0419	1.0377	1.0340	1.0296
0.9000	0.5090	1.0931	1.0898	1.0854	1.0815	1.0769	1.0731	1.0691
1.0000	1.0000	1.1348	1.1307	1.1264	1.1224	1.1182	1.1141	1.1100

Příloha 8: Vliv jednotlivých postupů konzervace na změnu pH usně

Postup konzervace		pH jednotlivých fragmentů			Průměrná změna
P1 – EtOH	Před	5,83	6,53	5,95	- 0,40
	Po	6,01	5,80	5,65	
P2 – aceton	Před	6,95	7,56	6,73	- 1,21
	Po	5,67	5,71	6,24	
P3 – org. rozp.	Před	7,14	6,91	7,80	- 1,62
	Po	5,38	5,70	5,91	
P4 – glycerol v EtOH	Před	6,76	6,84	6,38	- 1,66
	Po	5,33	5,08	4,60	
P5 – PEG 400	Před	6,94	7,59	6,63	- 0,94
	Po	6,07	6,34	5,93	
P6 – vymrazování	Před	7,50	6,75	6,02	- 1,23
	Po	5,92	5,38	5,29	

Příloha 9: Vliv jednotlivých postupů konzervace na smrštění usně

Typ činění postup	Třísločiněné		Chromočiněné	
	podélně	příčně	podélně	příčně
P0	3,9	5,1	5,1	12,2
P1	0	0	1,4	0
P2	4	3,1	3,9	6,6
P3	5,2	4,3	7,6	8,6
P4	2,8	5	0	2,2
P5	0	0	2,6	2
P6	2,8	0	0	0,7

10 LITERATURA

1. *Keratin*. 15. 2. 2017]; Available from: <http://activolong.com/en/content/95-structure-composition-of-the-hair>.
2. Tropokolagen. [cited 2017 15. 2. 2017]; Available from: <http://www.cmoefner.com/collagen/>.
3. Elastin. 15. 2. 2017]; Available from: <https://www.studyblue.com/notes/note/n/histology-connective-tissue/deck/1998230>.
4. *Protein structure* [cited 2017 14. 2. 2017]; Available from: <http://www.particlesciences.com/news/technical-briefs/2009/protein-structure.html>.
5. Kite, M. and R. Thomson, *Conservation of Leather and Related Materials*. 2006, Oxford: Butterworth-Heinemann. 340.
6. Vadlejchová, N., *Vliv glycerinu, resp. polyethylenglykolu, na konzervační účinnost přípravku na usně*, in *Ústav chemie*. 2011, Masarykova univerzita: Brno. p. 90.
7. *reCollections: Caring for Collections Across Australia*, in *Caring for Cultural Material 2*. 2005: Canberra. p. 29 -46.
8. Ďurovič, M., *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. 2002, Praha: Paseka.
9. Blažej, A., *Technologie kůže a kožešin*. 1984, Praha Bratislava: SNTL - Nakladatelství technické literatury Alfa. 451.
10. Blažej, A. and e. al., *Štruktúra a vlastnosti vláknitých bielkovín*. 1978, Bratislava: Veda. 453.
11. Ohlidalová, M., *Vliv kationtů kovů na degradaci kolagenních materiálů*, in *Fakulta chemické technologie*. 2011, VŠCHT: Praha. p. 162.
12. Marecek, A. and J. Honza, *Chemie : pro čtyřletá gymnázia. Díl 3 Díl 3*. 2000, Olomouc: Nakladatelství Olomouc.
13. *Elastin* 3. [cited 2017 23. 2. 2017]; Available from: <https://www.reference.com/science/functions-collagen-elastin-9ab6837f6f65bd6d>.
14. *Elastin* 2. [cited 2017 23. 2. 2017]; Available from: <http://www.gettyimages.com/detail/illustration/illustration-of-elastin-and-microfibrils-stock-graphic/128634220>.
15. Douglas, F.P., *Histologie a buněčná biologie : opakování a příprava ke zkouškám*. H&H.
16. Mrazík, M., *Koželužství : pomocná kniha pro odborná učiliště, učňovské školy a střední odbornou školu*. 1976: Nakladatelství technické literatury.
17. Covington, A.D., *The chemistry of tanning materials*, in *Conservation of leather and related materials*, M. Kite and R. Thomson, Editors. 2006, Butterworth-Heinemann: Amsterdam.
18. Covington, T., *Tanning chemistry : the science of leather*. 2009, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
19. Zelinger, J., *Konzervace pergamenu a jeho uložení*. 1. vyd. ed. 1992, Národní knihovna: Praha.
20. Haines, B. and C. Leather Conservation, *Parchment: The physical and chemical characteristics of parchment and the materials used in its conservation*. 1999, Northampton: Leather Conservation Centre.

21. Králová, D. and J. Vnouček, *Parchment during the process of manufacture*, in *Improved damage assessment of parchment IDAP*. 2007: Belgium.
22. Slovik, R., *Historická výroba pergamenu*.
23. Fuchs, R., C. Meinert, and F. Schrempf, *Pergament : Geschichte - Material - Konservierung - Restaurierung*. 2001, Siegl: München. p. 226.
24. Ďurovič, M. and e. al., *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. 2002, Praha: Paseka. 517.
25. Odvárková, J., et al., *Metodické pokyny ke konzervaci usnových nebo pergamenových knižních vazeb a ostatních sbírkových predmetu vyrobených z kuze a pergamenu*. 1999, Praha: Národní knihovna CR.
26. Kopecká, I., *Průzkum historických materiálů : analytické metody pro restaurování a památkovou péči*. 2005: Grada. 104.
27. Ohlidalová, M., *Koroze a degradace materiálů*, in *Koroze a degradace usní a pergamenů*.
28. Calnan, C.N., B. Haines, and C. Leather Conservation. *Leather : its composition and changes with time*. 1991. Northampton [England]: Leather Conservation Centre.
29. ČSN ISO 11799 (010169) *A Informace a dokumentace - Požadavky na ukládání archivních a knihovních dokumentů = Information and documentation - Document storage requirements for archive and library materials*, i. Česko. Český normalizační, Editor., Český normalizační institut.
30. Hatchfield, P.B., *Pollutants in the museum environment : practical strategies for problem solving in design, exhibition and storage*. 2002, London: Archetype.
31. Tétréault, J., *Airborne pollutants in museums, galleries and archives : risk assessment, control strategies and preservation management*. 2003: [Ottawa] : Canadian Conservation Institute, [2003] ©2003.
32. Grzywacz, C.M., *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments*. 2006, Los Angeles, Calif.: Getty Conservation Institute.
33. Larsen, R., M. Vest, and U. Bøgvad Kejser, *STEP Leather Project : evaluation of the correlation between natural and artificial ageing of vegetable tanned leather and determination of parameters for standardization of an artificial ageing method*. 1994, København: Royal Danish Academy of Fine Arts.
34. Larsen, R. and C. European, *ENVIRONMENT Leather Project : deterioration and conservation of vegetable tanned leather*. 1996, København: Royal Danish Academy of Fine Arts, School of Conservation.
35. Larsen, R., et al., *Improved damage assessment of parchment (IDAP) : assessment, data collection and sharing of knowledge*. 2007, [Luxembourg]: European Commission, Directorate-General for Research, Directorate I--Environment.
36. Larsen, R., *Microanalysis of parchment*. 2002, London: Archetype.
37. Odlyha, M.a.k., *Damage assessment from organic acids*, in *Memori*. 2013: Madrid.
38. Součková, M., *Vliv prachu na vlastnosti kolagenních materiálů*, L. Mašková and J. Smolík, Editors. 2015, Ústav chemických procesů, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, <http://www.icpf.cas.cz/>.
39. Falcao, L. and M. Araujo, *Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests*. *Journal of Cultural Heritage*, 2011. **12**(2): p. 149-156.
40. Wouters, J., *Evaluation of small leather samples following successive analytical steps*. 1992, London, United Kingdom: Victoria and Albert Museum.

41. Součková, M., *Mikroskopické metody stanovení stupně poškození pergamenu*. Knižnica, 2010(2-3): p. 5.
42. Kučerová, I., M. Škrdlantová, and K. Vosátková, *Dezinfekce a dezinsekce historických materiálů plynováním*. Zprávy památkové péče, 1999. **59**(8): p. 5.
43. Bacílková, B., *Studium účinků par butanolu a jiných alkoholů na plísně*, in *XII. Seminář historiků a restaurátorů*. 2003, Národní archiv: Praha. p. 10.
44. Beranová, M. and M. Štifter, *Mikroorganismy a kulturní památky*, in *Nové metody muzejní konzervace - sborník přednášek ze semináře*, P. Justa, Editor. 1988, Národní technické muzeum: Praha. p. 103 - 109.
45. Ďurovič, M. and J. Dernovšková, *Septonex - jeho antimikrobiální účinnost a vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti papíru*, in *Nové metody muzejní konzervace - sborník přednášek ze semináře*, P. Justa, Editor. 1988, Národní technické muzeum: Praha. p. 165 - 176.
46. Orlita, A. and M. František, *Dekontaminace plísní na pergamenech a jiných historických písemnostech*, in *Nové metody muzejní konzervace - sborník přednášek ze semináře*, P. Justa, Editor. 1988, Národní technické muzeum: Praha. p. 125 - 131.
47. Odvárková, J., et al., *Metodické pokyny ke konzervaci usňových nebo pergamenových knižních vazeb a ostatních sbírkových předmětů vyrobených z kůže a pergamenu*. 1999, Národní knihovna České republiky. p. 27.
48. Šulcová, V., *Konzervování archeologického nálezu ze Salmovského paláce - usně*, in *Textil v muzeu*, P. Mertová, Editor. 2011, Technické muzeum v Brně: Brno. p. 19 - 22.
49. Kovařík, J. and F. Hejčl, *Přehled konzervačních metod II*, in *Technologický předpis pro konzervaci tříslučiněných vazebních usní, zejména ze 17. a 18. století*. 1979, Státní knihovna ČSR: Praha.
50. Řehák, P. and A. Orlita, *Přehled konzervačních metod III*, in *Technologický předpis pro konzervaci bílých vazebních usní a pergamenů zejména z období 16. a 17. století*. 1986, Státní knihovna ČSR: Praha.
51. Orlita, A.a.k., *Závěrečná zpráva úkolu „Inovace konzervačních postupů pro bílé vazební usně“*. Národní knihovna ČR.
52. Orlita, A.a.k., *Závěrečná zpráva úkolu „Inovace konzervačních postupů pro tříslučiněné vazební usně“*. Národní knihovna ČR.
53. Landmann, A.W. *Lubricants*. 1991. Northampton [England]: Leather Conservation Centre.
54. Fuchs, R., *New trends in the care of leather and parchment*. Care and conservation of manuscripts, 2005: p. 260-268.
55. Orlita, A. and kol., *Konzervování kožených fragmentů ze svatého Maura*, in *10. Seminář restaurátorů a historiků*. 1997: Litomyšl. p. 316 - 326.
56. Orlita, A. and J. Vaculík, *Nálezy obuvi ze 16. století ve studni Pražského hradu a jejich konzervace*. Obuv v historii, 1998: p. 125-130.
57. ČSN 01 8003 (018003) *A Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích = Safety code for working in chemical laboratories*, Č.Č.n. institut, Editor., Český normalizační institut.
58. ČSN 64 0201 *Hořlavé kapaliny-prostory pro výrobu, skladování a manipulaci = Flammable Liquids - Production, processing and stocking areas*, Č.Č.n. institut, Editor. 2003, Český normalizační institut. p. 56.
59. *Restaurování voskových předmětů*. Zpravodaj STOP. Vol. svazek 18. 2016.
60. Smith, C.W., *Archaeological Conservation Using Polymers : Practical Applications for Organic Artifact Stabilization*. Texas A & M University

- Anthropology Series. Vol. 1st ed. 2003, College Station: Texas A&M University Press.
61. van Dienst, E., *Some Remarks on the Conservation of Wet Archaeological Leather*. *Studies in Conservation*, 1985. **30**(2): p. 86-92.
 62. *List of Bog Bodies*.
 63. Orlita, A. and T. Ottl, *Fragmenty středověké a raně novověké obuvi z archeologických nálezů v Opavě*. 2010. p. 161 - 168.
 64. Cronyn, J.M., *The elements of archaeological conservation*. 1990, London: Routledge.
 65. Hamilton, D.L., *Basic methods of conserving underwater archaeological material culture*. 1997.
 66. Orlita, A. and F. Martinek, *Dekontaminace plísní na pergamenech a jiných historických písemnostech*, in *Nové metody muzejní konzervace*. 1988, NTM. p. 125 - 131.
 67. Vyskočilová, G., *Nepublikované výsledky*.
 68. Hamilton, D.L., *Methods of Conserving Archaeological Material from Underwater Sites*. 2010, Texas A&M University p. 109.
 69. Rodgers, B.A., *The Archaeologist's Manual for Conservation*, in *A Guide to Non-Toxic, Minimal Intervention Artifact Stabilization*. 2004, Springer US: New York. p. 214.
 70. *Protection of the underwater heritage*. 1981, Unesco: Paris .:
 71. Kopecká, I., *Průzkum historických materiálů*. 2005, Praha: Grada. 104.
 72. Řezníková, M., *Porovnání konzervačních postupů pro archeologické usně*, in *Ústav chemie*. 2016, Masarykova univerzita: Brno. p. 80.
 73. Sedláčková, E., *Konzervace usně pomocí ethanolu*. 2012, písemné sdělení.
 74. Večeřová, A., *Konzervace usně pomocí ethanolu*. 2012, písemné sdělení.
 75. Kosová, L., *Konzervace usně v PEG*. 2012, ústní sdělení.
 76. Smith, C.W., *Conservation of Waterlogged Leather Using Polymers*. 1997.
 77. Orlita, A., *Příprava vyziny*. 2013, ústní sdělení.
 78. Štefcová, P., *Preventivní ochrana sbírkových předmětů*. 2000, Praha: Národní muzeum. 62.
 79. Rodríguez, G.A., et al., *Volumetric properties of (PEG 400 + water) and (PEG 400 + ethanol) mixtures at several temperatures and correlation with the Jouyban-Acree model*. *Revista Colombiana de Ciencias Químico - Farmacéuticas*, 2012. **41**: p. 187-202.