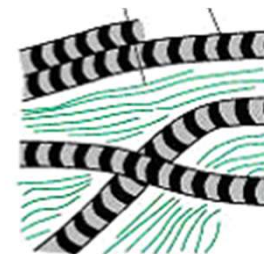


**KŮŽE, USEŇ, PERGAMEN**

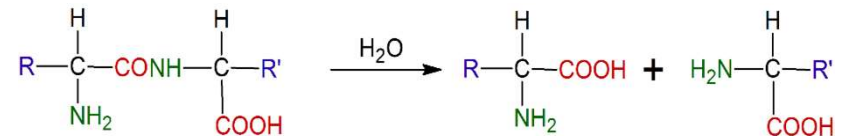
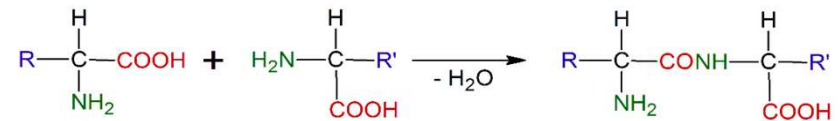
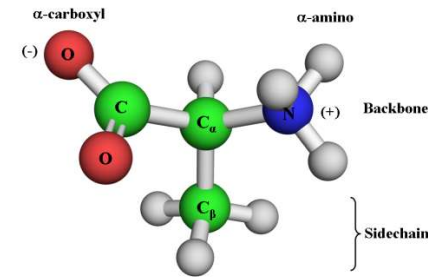
# KŮŽE

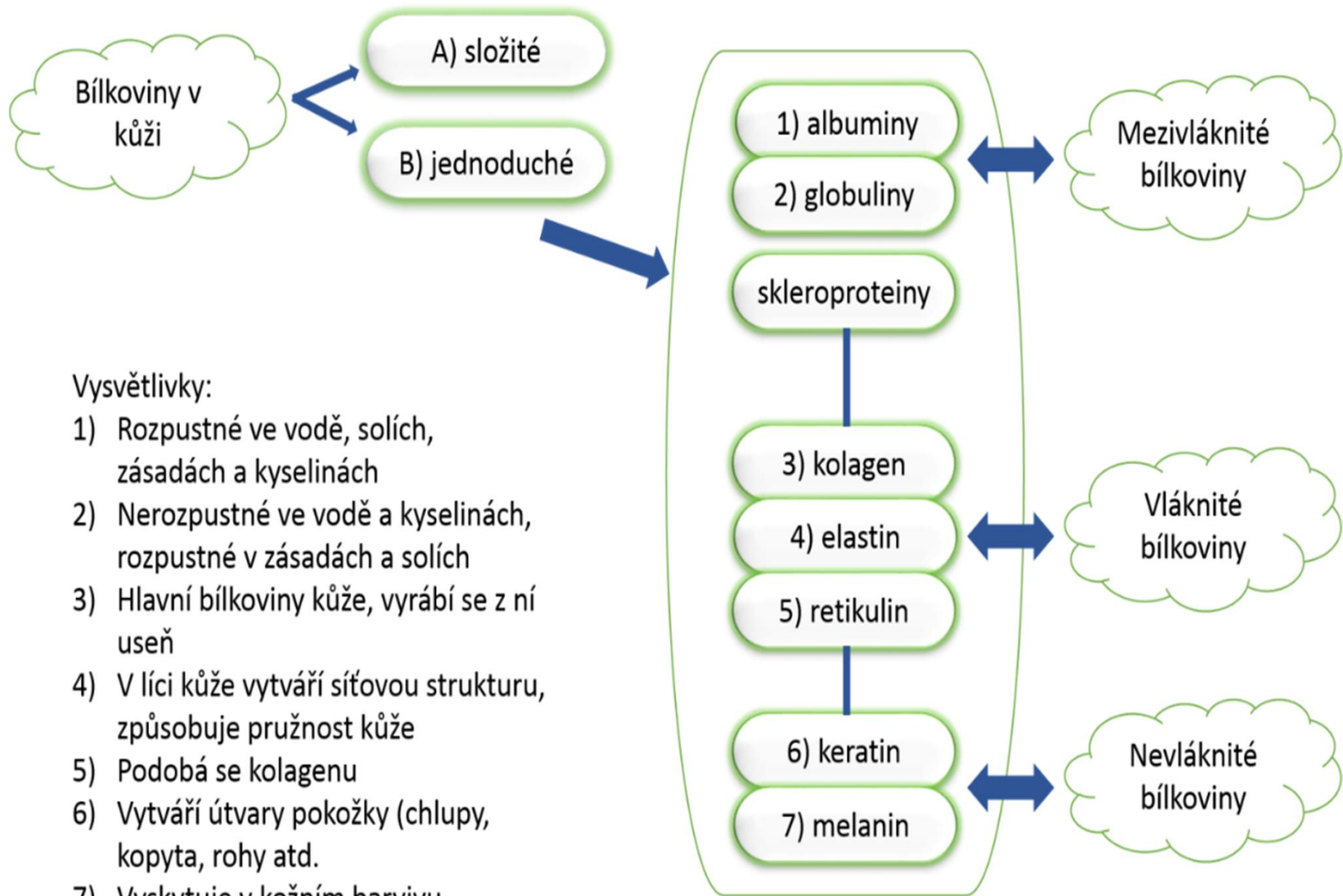
- **Kůže** je pokrývka těla obratlovců a výchozí surovina pro výrobu mnoha dalších materiálů.
- Čerstvě stažená kůže je velmi nestabilní surovina – odstranit snadno degradovatelné
- Přeměnou surové kůže na useň, pergamen či kožešinu je zvýšena hydrotermální stabilita a odolnost vůči mikrobiálnímu napadení.
- Konverze kůže na stabilnější materiál je komplexní proces a primárně je podmíněna reakcí bílkovin s činicími látkami, tzv. **činění**.
- Surová kůže je **složena** z vody (65 %), bílkovin (30–35 %), tuků (2 %) a méně než 1 % pigmentů, minerálních solí, aj. komponent. Procentuální obsah jednotlivých složek se liší dle druhu zvířete.
- Z koželužského hlediska je nejpodstatnější částí kůže vláknitá bílkovina **kolagen** – až 90 % veškeré bílkoviny
- Kůže dále obsahuje **elastin** (vyplňuje prostor mezi kolagenními vlákny, ovlivňuje elasticitu), **keratin** (směs bílkovin, nerozpustný ve vodě, chlupy, kopyta, rohy), **nevláknité bílkoviny**,



# VZNIK BÍLKOVIN

- Základní stavební jednotka bílkovin – **aminokyselina (AMK)**
- Bílkoviny tvořeny 21 AMK
- AMK se váží do různé dlouhých řetězců – kondenzace za odštěpení H<sub>2</sub>O a **vzniku peptidické vazby CONH**
- Řetězec lze také štěpit na kratší řetězce až jednotlivé AMK - **hydrolýza**
- Na polypeptidovou kostru jsou navázány postranní řetězce – určují vlastnosti bílkovin





**Vysvětlivky:**

- 1) Rozpuštěné ve vodě, solích, zásadách a kyselinách
- 2) Nerozpuštěné ve vodě a kyselinách, rozpustné v zásadách a solích
- 3) Hlavní bílkoviny kůže, vyrábí se z ní useň
- 4) V líci kůže vytváří síťovou strukturu, způsobuje pružnost kůže
- 5) Podobá se kolagenu
- 6) Vytváří útvary pokožky (chlupy, kopyta, rohy atd.)
- 7) Vyskytuje v kožním barvivu

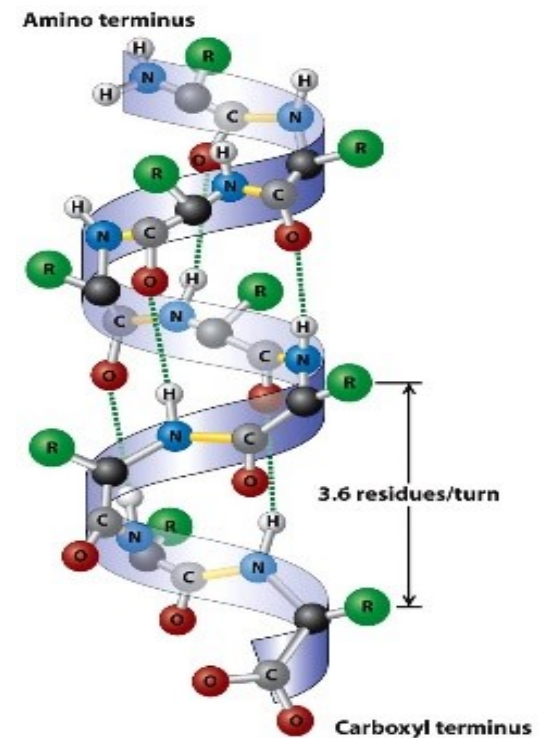
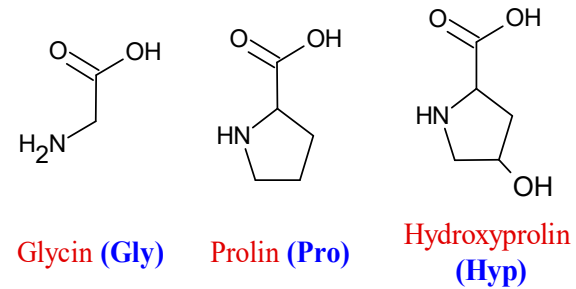
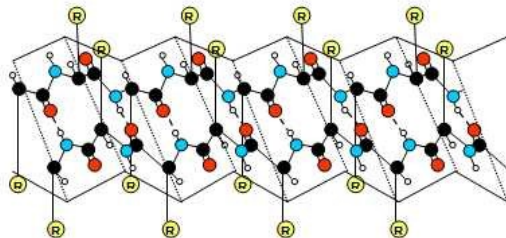
# OD AMINOKYSELINY K VLÁKNU

## PRIMÁRNÍ STRUKTURA

- pořadí AMK v řetězci
- Obecné složení tripeptidu –Gly–X–Y–
- Gly – 30 %, X = Pro (cca 15 %), Y = Hyp (10 %)
- Podmiňuje vznik levotočivé šroubovice

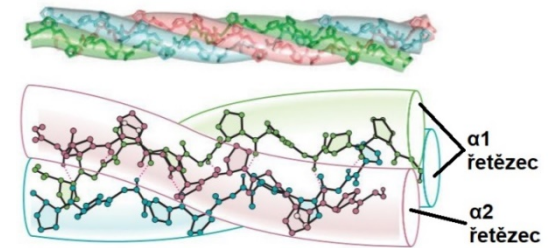
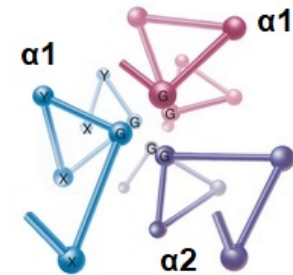
## SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA

- Prostorové uspořádání primárního řetězce přes H-můstky
- $\alpha$ -helix – levotočivá šroubovice
- ( $\beta$  skládaný list)



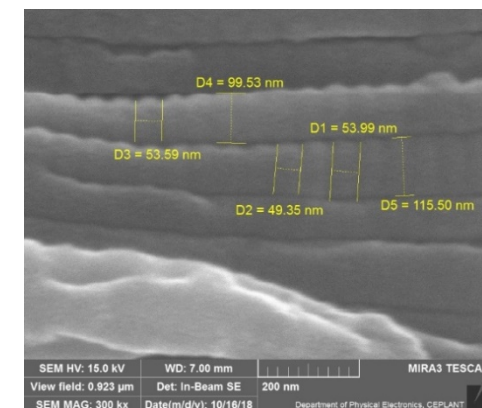
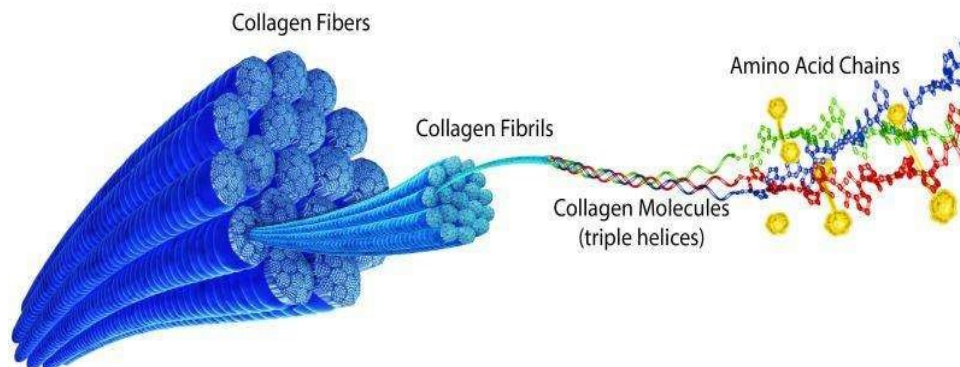
## TERCIÁRNÍ STRUKTURA

- Skládá se ze 3 prostorově uspořádaných řetězců
- Řetězce se stáčí kolem sebe a vzniká pevná vazba – vodíkové můstky, iontové vazby, disulfidické můstky, van der Waalsovy síly
- Vzniká pravotočivá trojšroubovice – **triple-helix**
- U kolagenu jako tzv. **tropokolagen** – základní stavební jednotka schopná agregace na fibrily

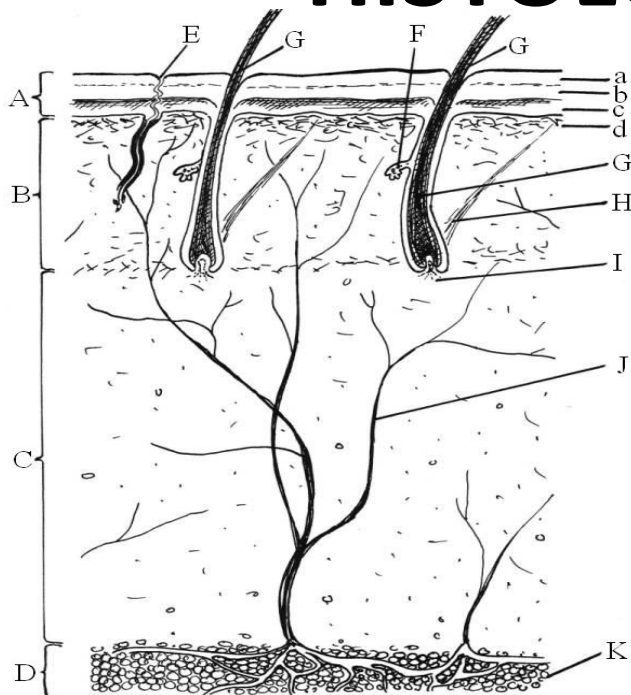


## KVARTERNÍ STRUKTURA

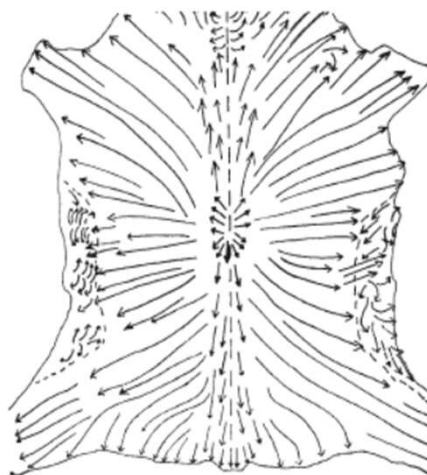
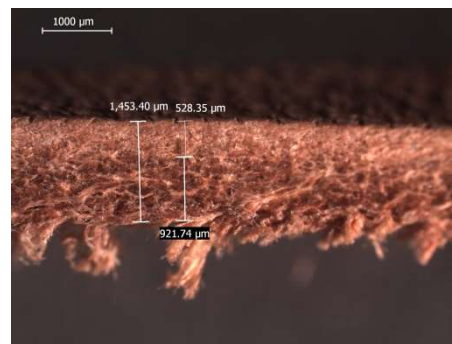
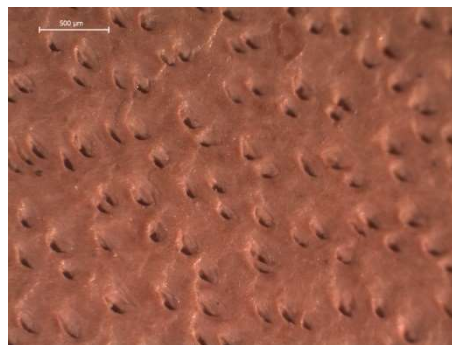
- Z 5 triple-helixů vzniká mikrofibrila, která dále agreguje na fibrily
- Fibrily se stáčí do spirály za vzniku elementárního vlákna (5  $\mu\text{m}$ )
- Z 10-300 elementárních vláken vzniká svazek – **kolagenní vlákno**
- Stárnutím kolagenu roste jeho nerozpustnost



# HISTOLOGIE A TOPOGRAFIE



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 (zvedač vlasový); I – Papila; J – Krevní céva; K – Tukové buňky**



## PAPILÁRNÍ VRSTVA

- Jemné pletivo
- Spolu s póry po chlupech tvoří lícovou stranu usně

## RETIKULÁRNÍ VRSTVA

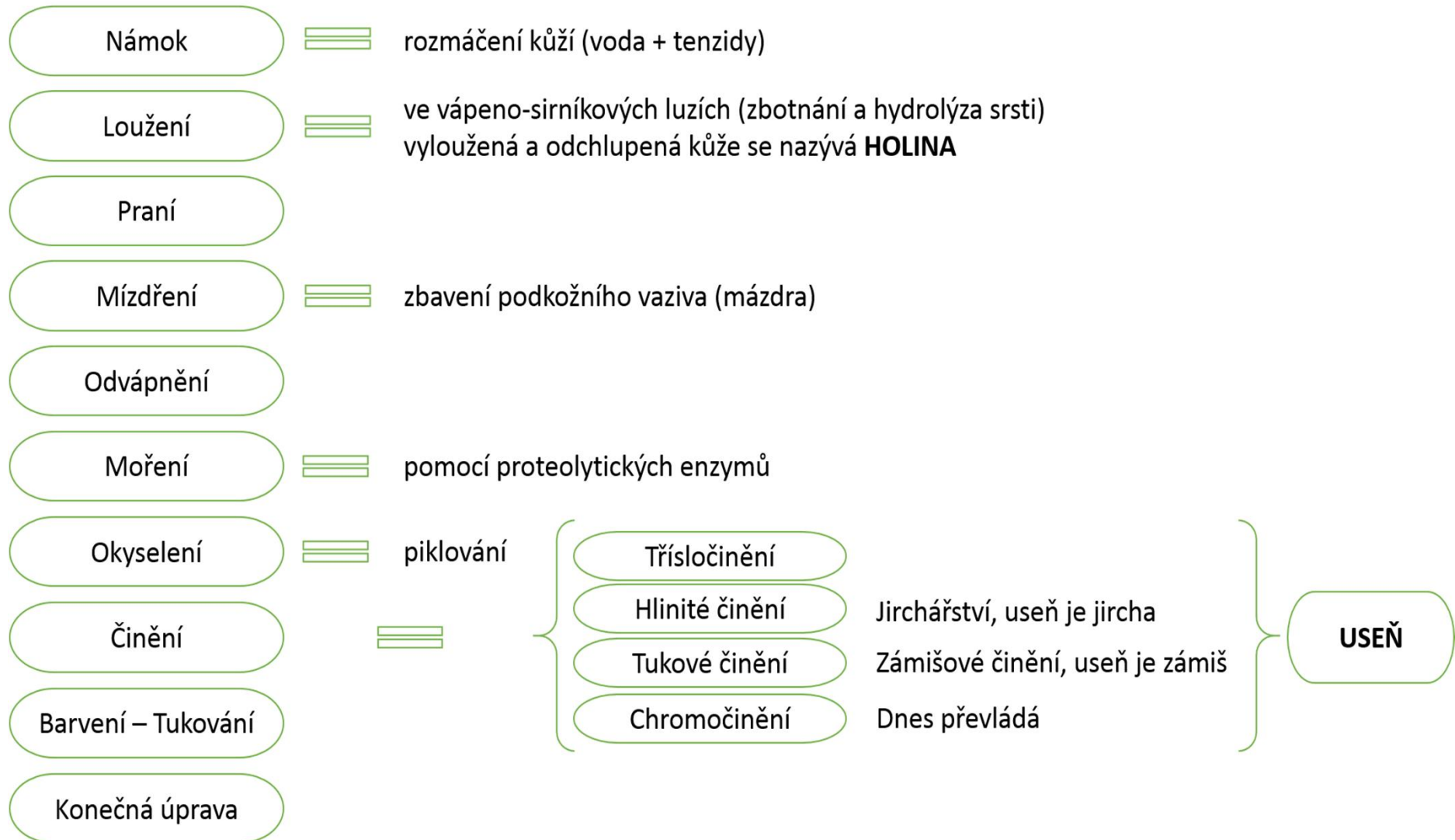
- Silnější vlákna, spleť je pevnější

Poměr papilární ku retikulární vrstvě závisí na druhu zvířete, např.:  
hověziny 1:4, koziny 1:1

Struktura kůže není ve všech částech stejná – závisí na propletenosti a hustotě vláken – určuje tažnost a pevnost

# KŮŽE vs USEŇ

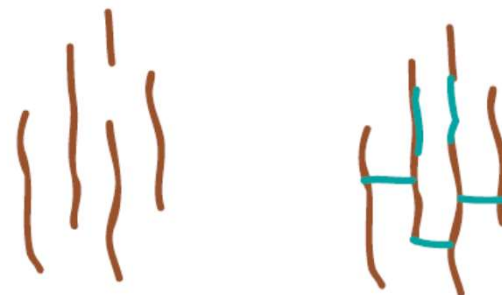
## Stručné schéma technologie výroby usní







## ČINĚNÍ

- Nejdůležitější proces konverze kůže (holiny) na useň
- Na funkční skupiny kolagenu se vážou tzv. činiva, která způsobí zesíťování struktury kolagenu
- Konverze způsobuje
  - zvýšení odolnosti vůči mikroorganismům,
  - zvýšení hydrotermální stálosti,
  - zvýšení chemické stability a
  - dosažení lepších mechanických vlastností po usušení (měkkost, ohebnost, pevnost).
- Tyto vlastnosti jsou ovlivněny druhem činiva
- Kromě samotné schopnosti vazby činiva na kolagen je nezbytná také schopnost tvorby příčných vazeb stabilizujících uspořádanou strukturu. Vznik těchto vazeb se projevív nárůstem teploty smrštění  $T_s$ .



 represents the fibres from the original skin

 represents the links that are made during tanning

## Třísločinění –

- třísliiva získávaná z plodů, listů, kůry rostlin – kaštan, dub, smrk, mimosa, sumach
- Z nejstarších způsobů
- $T_s$  – 70-90 °C
- Hydrolyzovatelné a kondenzované třísloviny

## Chromočinění

- cca od 70. let 19. stol., dnes přes 90 % celkové výroby
- Coli  $Cr^{3+}$  ve formě bazické soli, např.  $Cr_2(SO_4)_3$
- Takto činěná useň je velmi elastická a odolná vůči kyselému rozkladu
- $T_s$  - > 95 °C

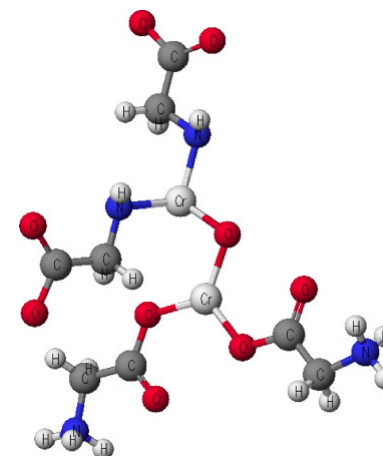
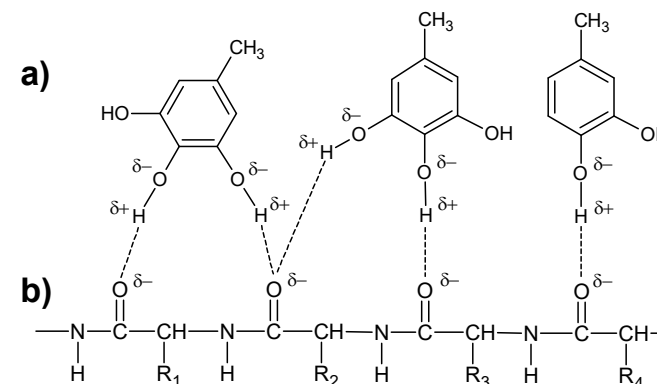
Činění hlinitými solemi, např.  $KAl(SO_4)_2$  – **jirchářství**  
– bílé usně

Aldehydické činění – např. kouřem, formaldehydem

Tukočinění – z nejstarších způsobů, v nadbytku tuku

– **zámiš**

Kombinované činění

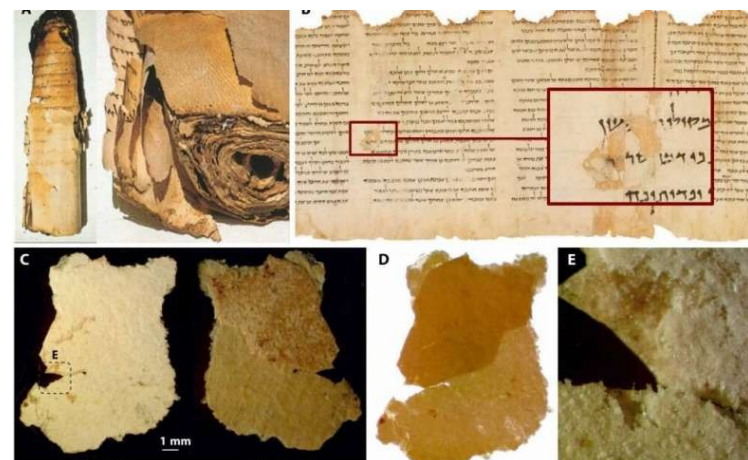


# SLOVNÍČEK

- **KŮŽE** – pokrývky těl obratlovců, surová
- **HOLINA** – kůže zbavená chlupů
- **USEŇ** – vyčíněná kůže
  - Jircha – bílá useň činěná  $KAl(SO_4)_2$
  - Zámiš – useň činěná tukem
  - Reptilie – useň z plazů
- **KOŽEŠINA** – vyčíněná useň se srstí
- **PERGAMEN** – nevyčíněná, pouze loužená, odchlupená kůže, vypnutá na rám
- **KRUPON** – nejkvalitnější středová část usně
- Hověziny, teletiny, skopovice, koziny, vepřovice, jelenice, králičiny, ...

# HISTORIE

- Nejstarší důkazy zpracování kůže již z období mladšího paleolitu (40 – 10 000 př. n. l.) – kamenné nástroje, jehly, šídla, jeskynní malby
- Nejstarší a nejprimitivnější techniky – činění kouřem a tukem
- Třísločinění – již ve starověkém Egyptě
- Chammurapiho zákoník (1 800 př.n.l.) – nejstarší písemná zmínka o koželužství
- Nejstarší přímé důkazy – Schnidejochské Alpy – fragmenty oděvů a obuvi datované  $^{14}\text{C}$  přibližně 4 200 př.n.l
- Nejznámější nález – Öetzi (cca 3 300 př.n.l) – kožešinové oděvy, zbytky obuvi
- Nejstarší pergameny – fragmenty z oblasti Hebron (cca 800 př.n.l), svitky od Mrtvého moře, cca 200 př.n.l



# VYUŽITÍ

- oděvy,
- obuv,
- obydlí,
- nádoby,
- zavazadla,
- knižní vazby,
- válečná a lovecká vstroj,
- sedla,
- řemeny,
- psací podložky,
- církevní a liturgické předměty
- umělecké předměty

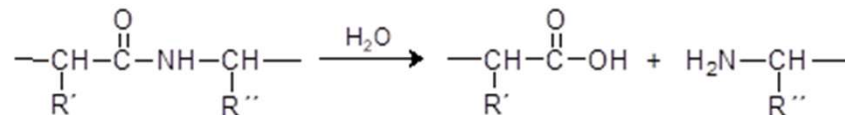


# DEGRADACE

Degradaci podléhá nejen bílkovinná část, ale doplňkové či přidané složky jako např. činiva

## HYDROLÝZA

- Štěpení řetězce na kratší segmenty, snížení  $M_r$  a pokles pevnosti polymeru
- Může probíhat až na úroveň jednotlivých AMK
- Vede ke ztrátě integrity a rozrušení kolagenu až na želatinový koloidní roztok
- Ovlivňuje mechanické vlastnosti a  $T_s$
- Relativně pomalý proces, urychluje ji zvýšená teplota, zvýšená vlhkost, zásadité i kyselé prostředí (*in situ* vznik  $H_2SO_4$  z  $SO_2$ )
- Kondenzované třísloviny vážou  $2 \times$  více  $SO_2$  než hydrolyzovatelné třísloviny
- **Kyselá hydrolýza**
  - Nejčastější
  - Silné kyseliny způsobují tzv. „red rot“ poškození
  - Nízké pH 3,5 >

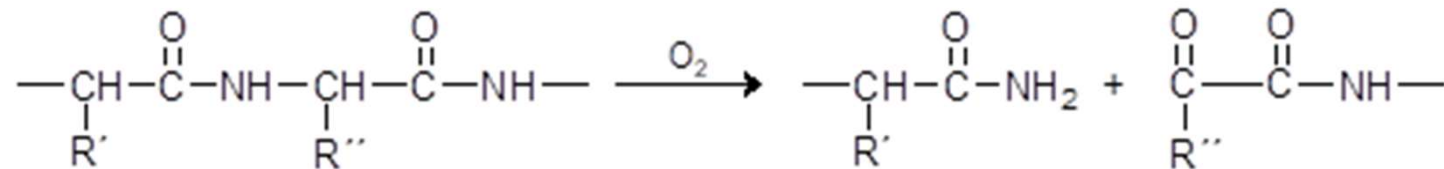


<https://www.youtube.com/watch?v=1-c6B8XxoJc>  
<https://www.youtube.com/watch?v=Tt9biB4I3i8>



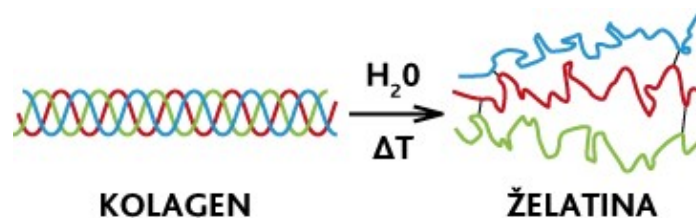
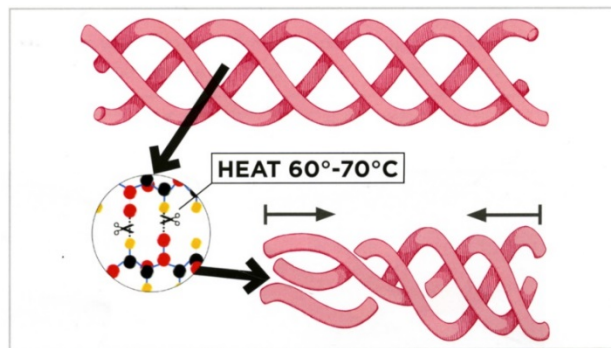
## OXIDACE

- Následkem účinku O<sub>2</sub>, světla, tepla, radikálů s vysokou volnou energií
- Dochází ke zkracování řetězce a poklesu M<sub>r</sub>
- Oxidací se mění prostorové uspořádání α-helixu – klesá krystalinita a makromolekula kolagenu je snáze chemicky napadnutelná
- Výsledkem je AMK s kyselým řetězcem posunujícím pI do kyselé oblasti
- Ztráta pružnosti, pevnosti, křehnutí, snižování pH, barevná změna, snížení T<sub>s</sub>
- Snáze jí podléhají tříslučiněné usně (obsahují chromofory)
- **Fotooxidace**
  - Dlouhodobým ozářením UV zářením (má dostatečnou energii) se štěpí řetězec
  - VIS záření – převedena na tepelnou energii, negativní vliv na barevnost než na samotný řetězec



## DENATURACE

- Ztráta provázanosti vlivem chemických i teplotních činitelů
- Dvoustupňový proces
  - Zborcení původní uspořádané struktury (triple-helix) do neuspořádaného stavu
  - Následný rozpad na kolagenové štěpy
- Makroskopicky se projeví zkrácením až na  $\frac{1}{4}$  původní délky
- Poslední fází ke vznik želatiny
- Způsobuje ji zvýšená teplota a vlhkost
- Síťováním struktury kolagenu (činění, stáří zvířete) narůstá stabilita a narůstá i  $T_s$  respektive  $T_d$



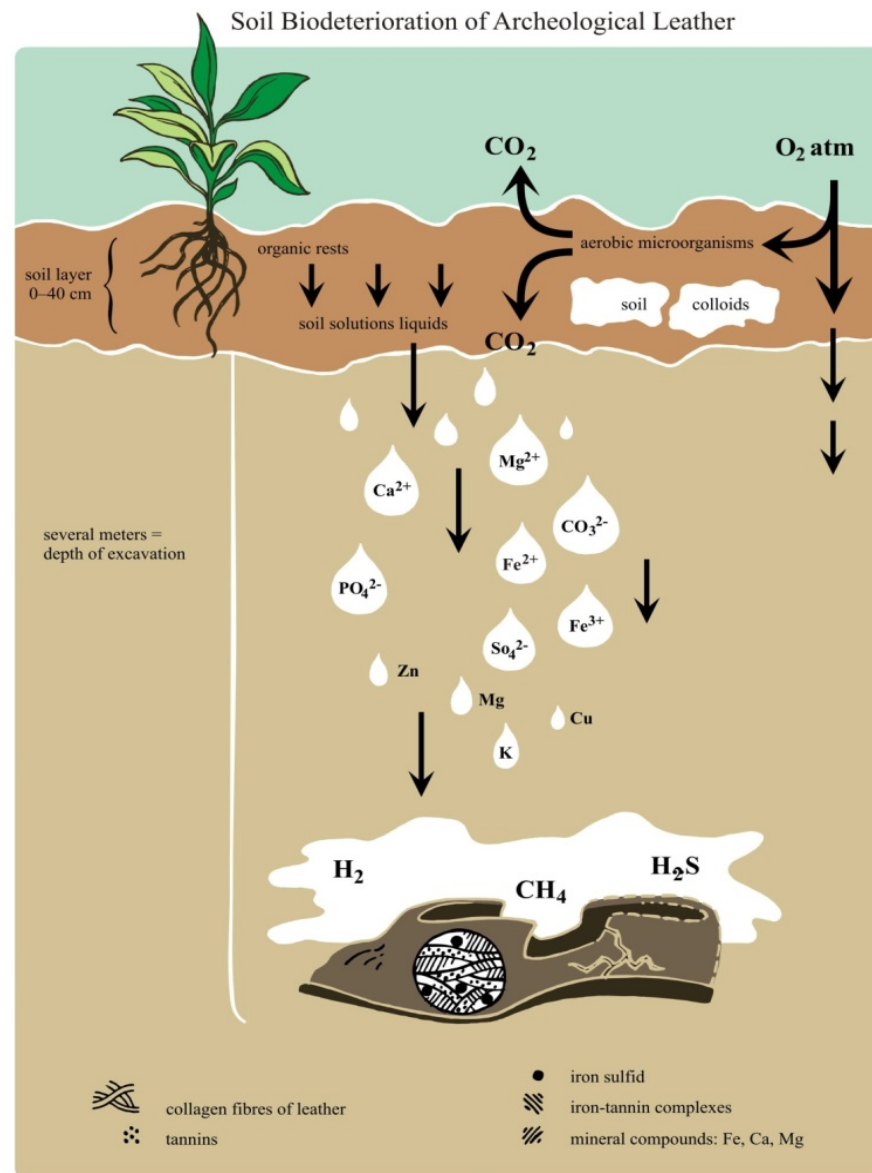


## BIODEGRADACE

- Poškození mikroorganismy, hmyzem, hlodavci
- Plísně a bakterie
  - Na povrchu i ve vnitřních vrstvách
  - Vznik nevzhledných skvrn, produkce enzymů hydrolyzujících bílkovinnou část, ztráta mechanických vlastností
  - Ovlivněno RH (RH < 70 %), teplotou (< 20 °C), , O<sub>2</sub>, hodnotou pH (plísně neutrální až kyselé, bakterie neutrální až zásadité)

## DEGRADACE V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ

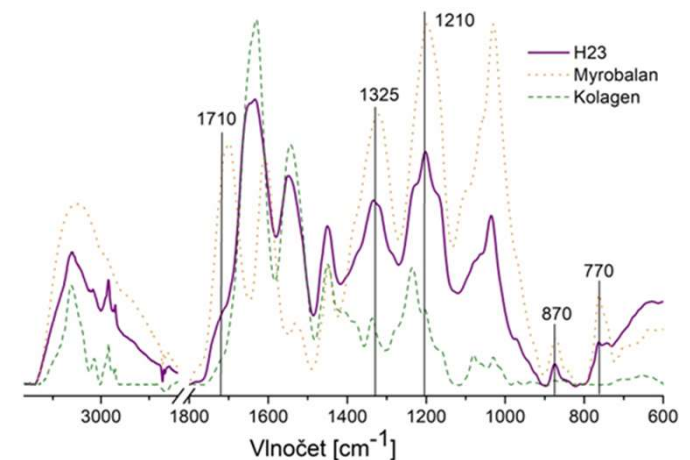
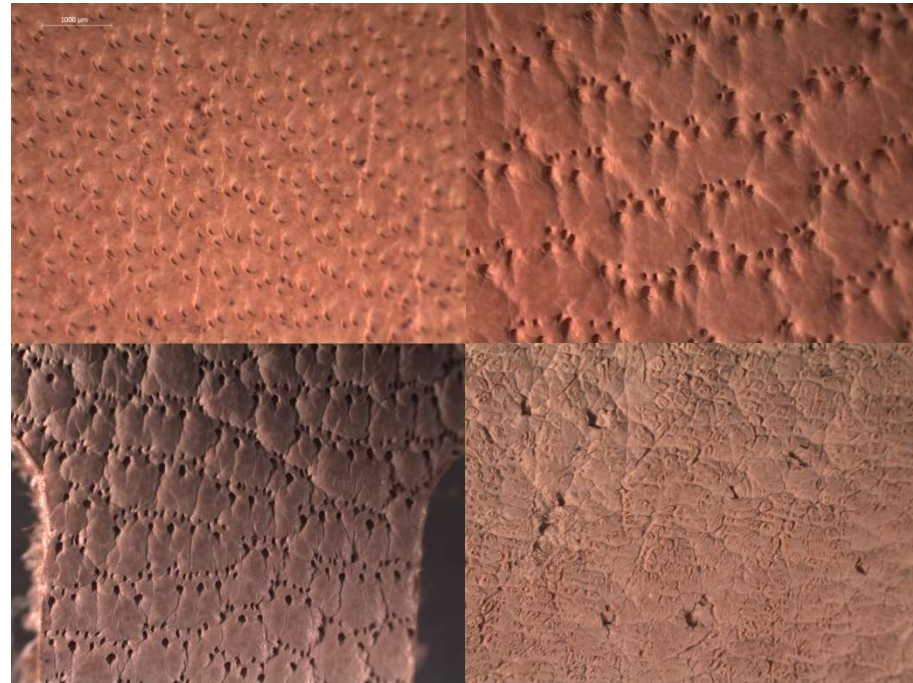
- Vyplavování rozpustných složek (krátké řetězce proteinů, sacharidy, ve vodě rozpustná činiva, některé pigmenty)
- Obohacení látkami z okolí (organické sloučenin z rostlin, anorganické složky okolní půdy (anorganické soli))



# PRŮZKUM

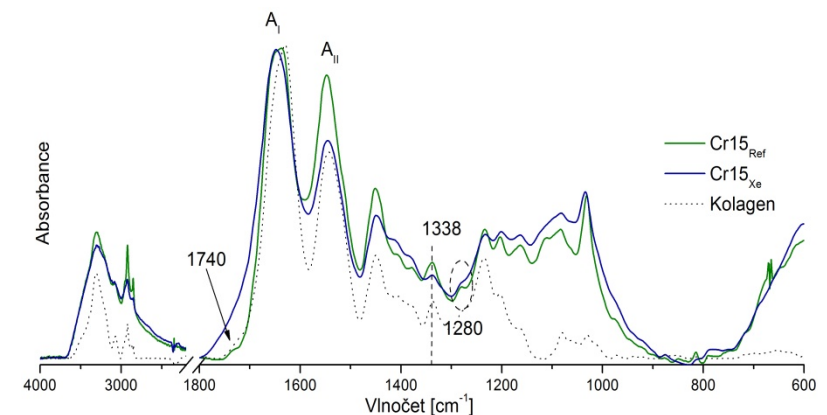
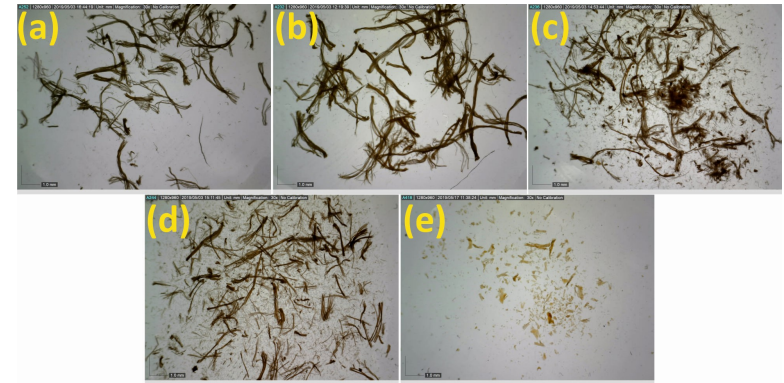
## Materiálový

- Určení druhu zvířete
  - dle charakteristické lícové struktury – binokulární lupa, stereomikroskop
  - DNA analýza, MALDI
- Určení způsobu činění
  - Spalovací zkoušky – barva popela
  - Teplota smrštění  $T_s$
  - Kapkovací zkoušky
  - FTIR
- Biologické napadení
  - Většinou není nezbytné určení konkrétních druhů, vyjma hrobové případně archeologické materiály
- Analýza dekorativních úprav
  - Zlacení, pigmenty, pojiva – SEM/EDX, FTIR, XRF



**Určení stupně degradace** – nezbytný krok před čištěním, na základě stupně poškození jsou následně vybírány postupy a materiály

- Stanovení pH – při  $\text{pH} < 3$  nesmí přijít useň do kontaktu s vodou
  - Dotykovou elektrodou, z výluhu
- Stanovení vlhkosti usně
- Soudržnost vláken –rozdělení dle délky a vzhledu vláken do 5 kategorií – kategorie 4 a 5 považovány za silně degradovaný a rizikový materiál
- Stanovení hydrotermální stability (určení teploty smrštění  $T_s$ ) – pokud je  $T_s < 45$  °C nesmí přijít useň do kontaktu s vodou a je potřeba dbát zvýšené opatrnosti na hodnoty RH a T
  - Bodotávek (mikroskop s elektricky vyhřívaným stolkem)
  - DSC
- Typ degradace
  - FTIR
    - Denaturace – z  $\Delta\tilde{\nu}=(A_I - A_{II})$
    - Hydrolýza – z  $A_I/A_{II}$
    - Oxidace – přítomnost 1740–1720  $\text{cm}^{-1}$
  - SEM



# KONZERVACE

## DESINFEKCE

- Parami – nejčastěji v parách 80-95% n-butylalkoholu
- Roztoky biocidů – Ajatin, Septonex, Preventol O extra
- Nepoužívat thymol – tmavnutí
- Desinfekční přípravky mohou být součástí tukovacích směsí
- Nepoužívat vymrazování!

## ČIŠTĚNÍ

- Mechanicky (suché) – oprášení na sucho kartáčkem, vakuovým štětcem, vysavač
- Chemicky (mokrý) – rozpustnost povrchové úpravy
  - Alvolová pěna – 1% napěněný roztok anionaktivního tenzidu – pouze usně s mírným stupněm degradace – používat pouze pěny, ne samotný roztok !!
  - Isopropylalkohol – 80-90% vodný roztok, silně degradované usně ( $\text{pH} < 3,5$  a  $T_s < 5\text{ °C}$ )
- Useň by během čištění neměla být příliš promáčena vodou – může dojít ke ztvrdnutí
- Rizikové je čištění jak silně degradovaných usní tak např. zámišových usní
- Bělení – ne!

## TUKOVÁNÍ

- Následuje ihned po čištění kdy je useň ještě mírně zavlhlá
- Tukovací směs se vybírá dle míry vysušení předmětu, nejčastější jsou
  - VÚK – vhodná pro usně s uzavřenějším (celistvějším) lícem – lépe penetruje
  - Britská tukovací směs – vhodná pro usně s narušenějším povrchem
  - Corex TU a Corex BT – viz BTS
  - Směs pro bílé vazební usně a pergameny – nezpůsobuje barevnou změnu (žloutnutí)
- Nanášení štětcem
- Vhodné je nanášet směs v menším množství postupně ve více vrstvách
- Přebytek tukovací směsi se následně odstraní přešetřením např. flanelovým hadříkem

## LEPENÍ

- Vyzina – rybí kliš – velmi tvrdý spoj, komplikovanější rozpouštění i odstranění
- Methylceluloza – 3% vodný roztok Tylose MH6000 – rozpustná ve vodě, reversibilní, pružný spoj

## OPRAVY

- Odstranění starých oprav
- Zcelení trhlin, prasklin, prořezaných míst - podlepením
  - Ztenčenou (zbroušenou) usní nebo pergamenem
  - Japonským papírem
  - Pergamenové lepidlo – „dolévání“ pergamenu

Doplňování se obecně příliš neprovádí ani nedoporučuje – ačkoli je použit stejný materiál, může se tento chovat jinak než zbytek předmětu (hygroskopicita, pnutí,...)

# KONZERVACE ARCHEOLOGICKÉ USNĚ

## DESINFEKCE

Viz výše

## REHYDRATAČE

- V případě, že nedošlo ke správnému dočasnému uložení s následkem vysušení materiálu
- (může se týkat i historických usní a pergamenů dlouhodobě vystavených prostředí s velmi nízkou RH)
- Slouží k narovnání a rozbalení materiálu
- Založeno na hygroskopicitě kolagenních materiálů – voda (ve formě RH) je sorbováno a plní funkci změkčovadla
- Nejčastější a nejjednodušší je rehydratace v prostředí o vysoké RH – ve vzduchotěsně uzavíratelné nádobě (např. exsikátor)
  - Pouze vodné prostředí – růst plísní
  - Místo vody lze použít 80% roztok n-butylalkoholu (zároveň desinfikuje)
  - Časově náročné – až 2 měsíce

## **ČIŠTĚNÍ**

- Archeologické usně by měly být vždy ve vlhkém stavu, čistí se tedy většinou mokrou cestou, viz výše
- Mineralizáty – není příliš vhodné je odstraňovat – narušení struktury usně
- Usně z mořského prostředí je nezbytné desalinovat – máčením v průběžně vyměňované deionizované vodě

## **ZAKRESLENÍ**

- Ke kontrole vstupního a výstupního stavu

## **KONZERVOVÁNÍ**

- Vysušením na vzduchu bez konzervačních přípravků dojde ke ztvrdnutí a případně i deformaci
- Založeno na vytěsňování vody
  - Dehydratace v postupně se zvyšující koncentraci EtOH s následným prosycením ve 30% ethanolickém roztoku glycerolu (nebo PEGu)
  - Dehydratace ve směsi glycerol:EtOH
  - Konzervace v PEG 400 – nelze v přítomnosti železných součástí
  - Samotné natukování – není dostatečné

## **TVAROVÁNÍ**

- Tvarování ještě vlhkého předmětu na kopyto



# PREVENTIVNÍ KONZERVACE

- RH 45-55 %
  - RH > 65 % - mikrobiální napadení; RH < 40% - přesušení, snížení mechanické odolnosti, křehnutí, smrštění
- Teplota do 18 °C
  - T > 25 °C – urychlení chemické degradace (v kombinaci s vysokou RH i mikrobiální napadení); mráz – popraskání kolagenních vláken – zhoršení mechanické odolnosti
- Osvětlení – barevné do 50 lx, nebarevné do 200 lx, deponované bez osvětlení
  - UV-VIS – degradace, křehnutí, blednutí
- Zamezit prudkým výkyvům T a RH
- Zamezit přístupu prachu – ulpívání na povrchu, urychlení chemické degradace, možný zdroj mikroorganismů
- Pracovat v rukavicích
- Uložení pergamenů – v horizontální poloze
- Pravidelná kontrola stavu