

KŮŽE, USEŇ, PERGAMEN

KŮŽE

- **Kůže** – pokrývka těla obratlovců; výchozí surovina pro výrobu
- Čerstvě stažená kůže – velmi nestabilní surovina
- Přeměna surové kůže na useň, pergamen či kožešinu = zvýšení hydrotermální stability; odolnosti vůči mikrobiálnímu napadení.

SLOŽENÍ KŮŽE

- Voda 65 %,
- Bílkoviny 30–35 %,
- Tuky 2–30 %
- Pigmenty, minerální soli pod 1 %
- Procentuální obsah jednotlivých složek se liší dle druhu zvířete.

- **Kolagen** – až 90 % veškeré bílkoviny

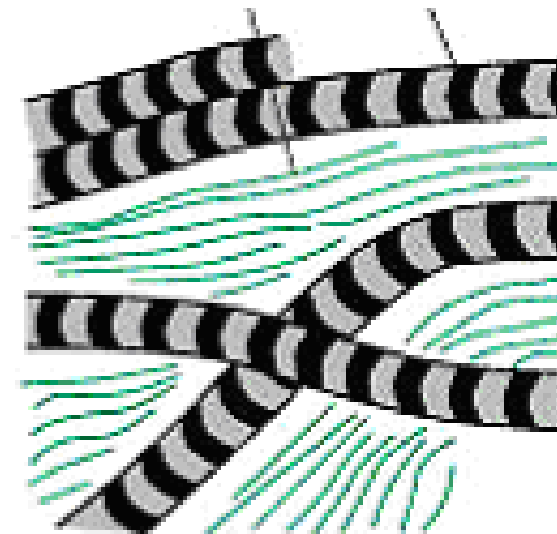
https://www.youtube.com/watch?v=H3oAFvYsuq8&ab_chanharpan

- **Elastin**

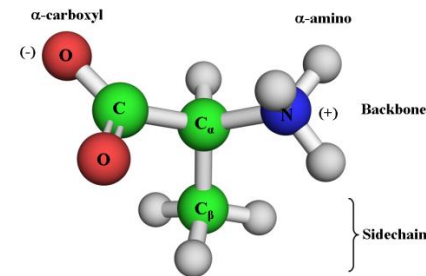
<https://www.youtube.com/watch?v=C3SZ6aMQwN4>

- **Keratin**

- **Nevláknité bílkoviny**



VZNIK BÍLKOVIN

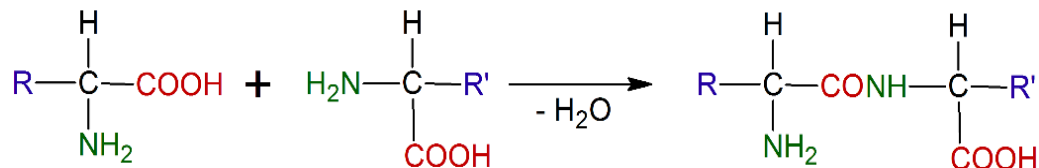


- Základní stavební jednotka bílkovin – **aminokyselina (AMK)**

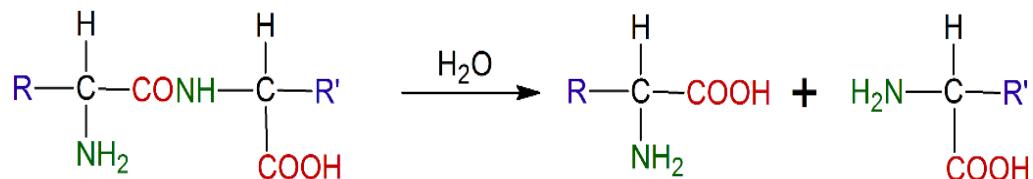
https://www.youtube.com/watch?v=J6R8zDAI_vw&ab_channel=ProfessorDaveExplains

- Bílkoviny tvořeny 21 AMK

- AMK se vážou do různě dlouhých řetězců – **kondenzace** za odštěpení H₂O a vzniku **peptidické vazby CONH**



- Řetězec lze také štěpit na kratší řetězce až jednotlivé AMK - **hydrolyza**



- Na polypeptidovou kostru jsou navázány postranní řetězce – určují vlastnosti bílkovin

https://www.youtube.com/watch?v=EweuU2fEgJw&list=PLybg94GvOJ9Fazvaf8unWI9J2soXCavy4&index=4&t=13s&ab_channel=ProfessorDaveExplains

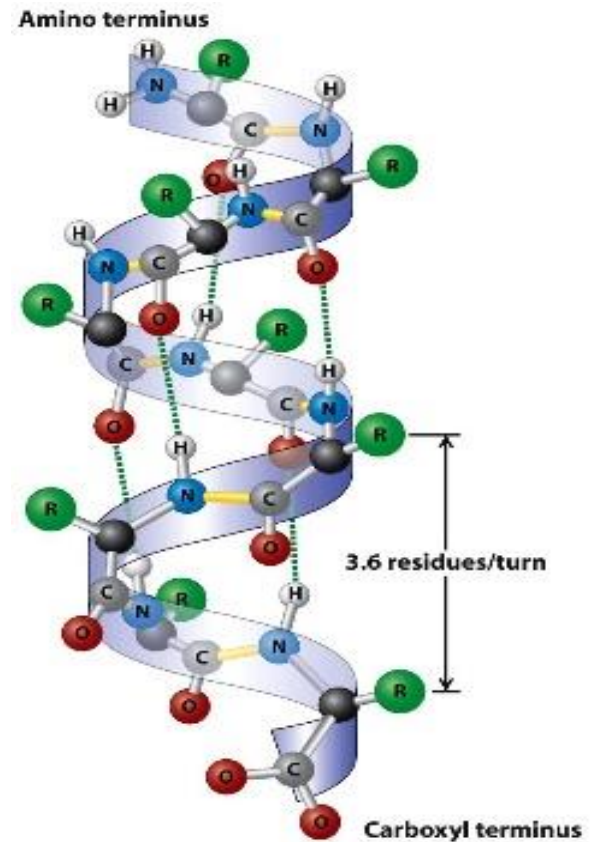
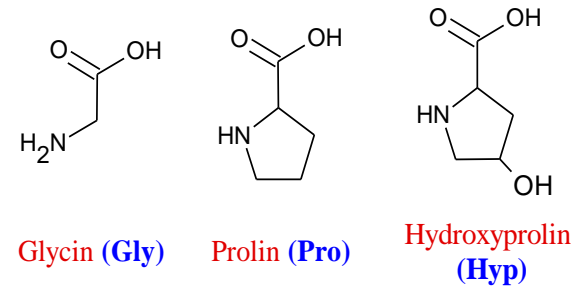
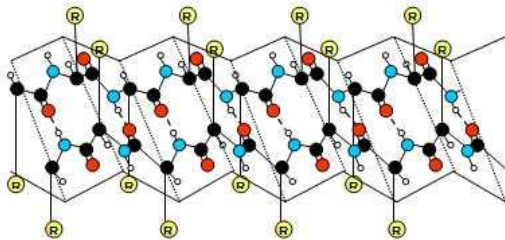
OD AMINOKYSELINY K VLÁKNU

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

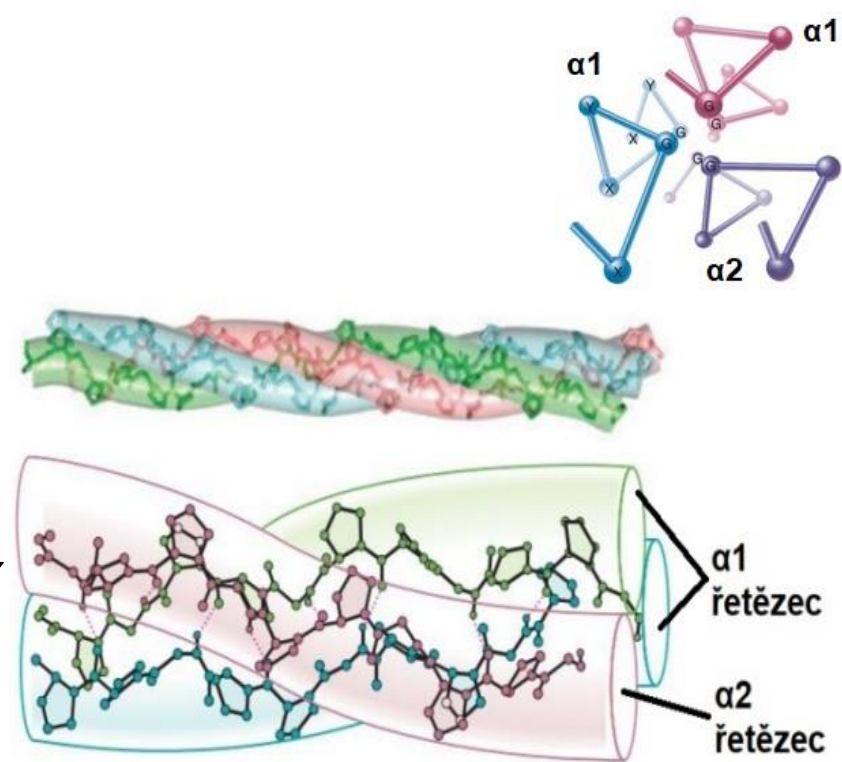
SEKUNDÁRNÍ STRUKTURA

- Prostorové uspořádání primárního řetězce přes H-můstky
- α -helix – levotočivá šroubovice
- (β skládaný list)



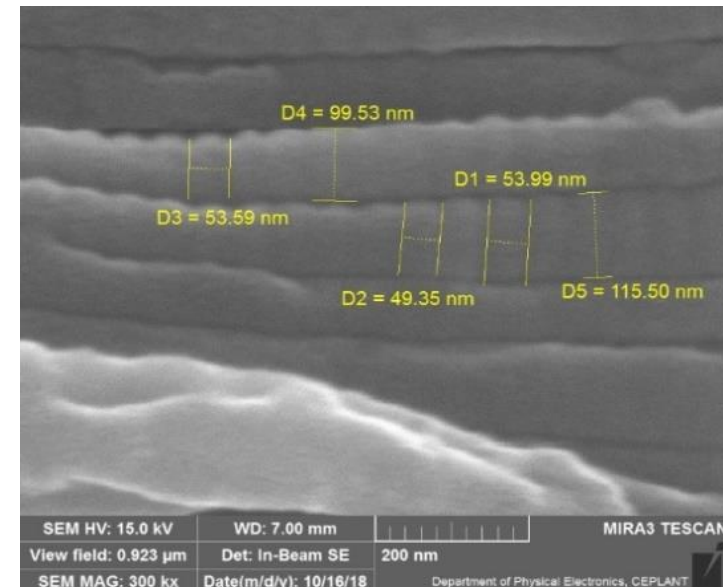
TERCIÁRNÍ STRUKTURA

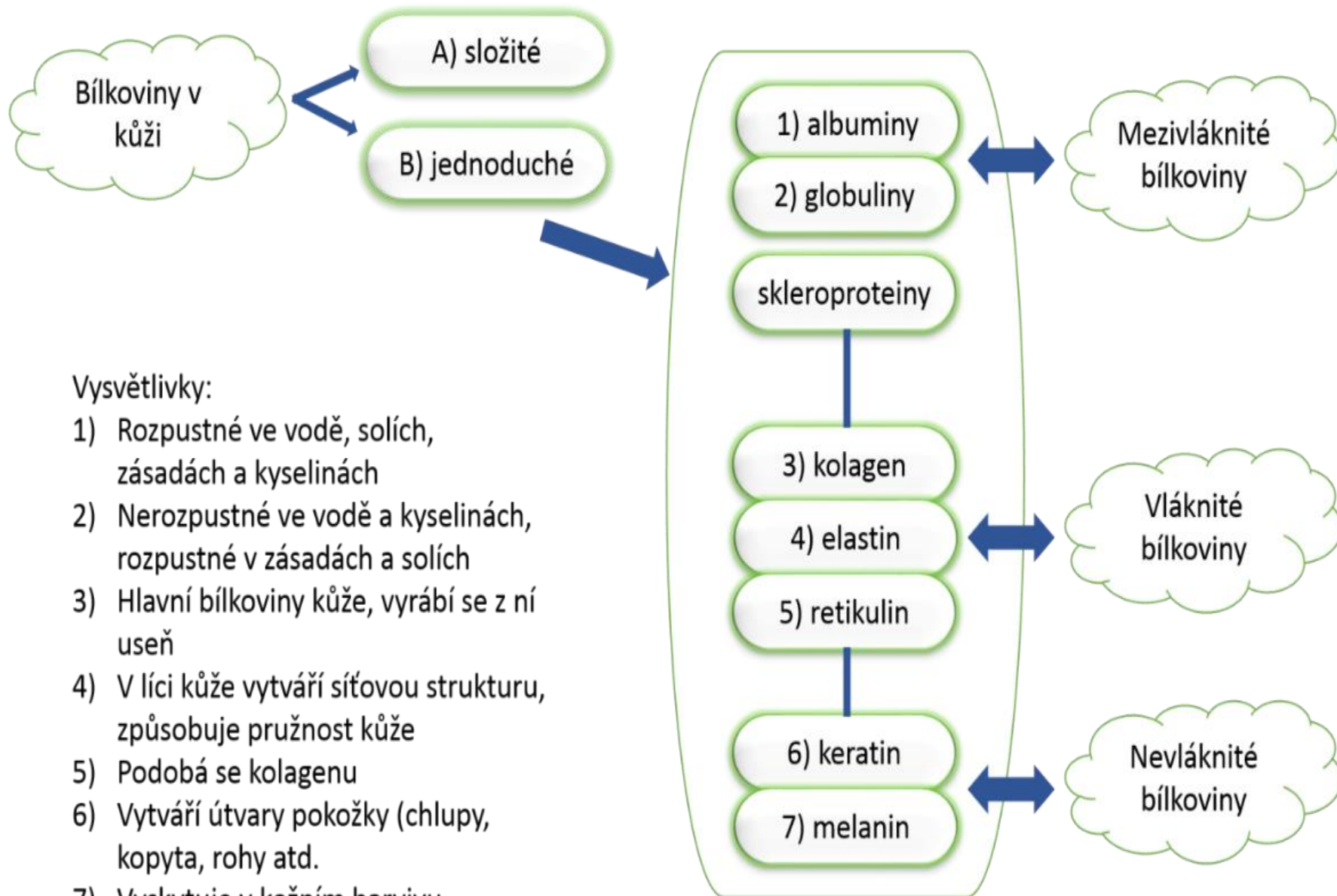
- 3 prostorově uspořádané řetězce
- Řetězce se stáčí kolem sebe – vodíkové můstky, iontové vazby, disulfidické můstky, van der Waalsovy síly
- Vzniká pravotočivá trojšroubovice – **triple-helix**
- U kolagenu jako tzv. **tropokolagen** – základní stavební jednotka schopná agregace na fibrily



KVARTERNÍ STRUKTURA

- Z 5 triple-helixů vzniká mikrofibrila, která dál agreguje na fibrily
- Fibrily se stáčí do spirály za vzniku elementárního vlákna (5 μm)
- Z 10-300 elementárních vláken vzniká svazek – **kolagenní vlákno**
- Stárnutím kolagenu roste jeho nerozpustnost

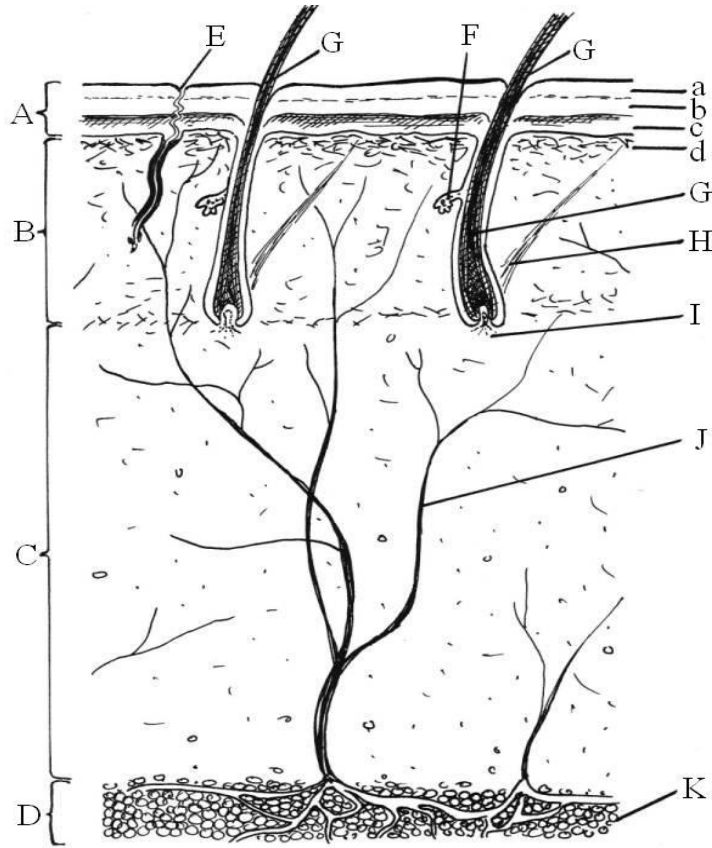




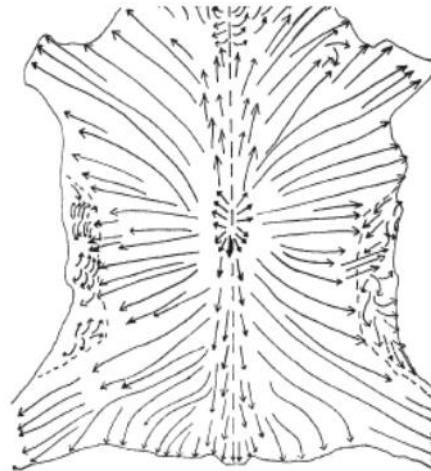
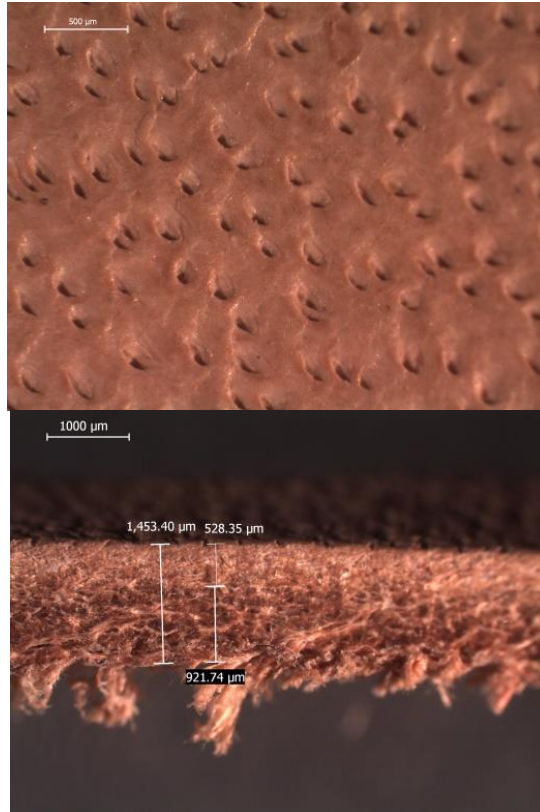
Vysvětlivky:

- 1) Rozpustné ve vodě, solích, zásadách a kyselinách
- 2) Nerozpustné 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

HISTOLOGIE A TOPOGRAFIE



A – Pokožka; a) stratumcorneum; b) stratumgranulosum; c) stratumspinosum; d) stratumbasale;
B – Papilární vrstva škály; C – Retikulární vrstva škály; 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
- Lícová strana

RETIKULÁRNÍ VRSTVA

- Silnější vlákna, spleť je pevnější

Poměr papilární :
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 vs PERGAMEN

Stručné schéma technologie výroby usní

Námok



rozmáčení kůží (voda + tenzidy)

Loužení



ve vápeno-sírníkových luzích (zbotnění a hydrolýza srsti)
vyloužená a odchlupená kůže se nazývá **HOLINA**

Praní

Mízdření



zbavení podkožního vaziva (mázdra)

Odvápnění

Moření



pomocí proteolytických enzymů

Okyselení



piklování

Činění



Třísločinění

Hlinité činění

Tukové činění

Chromočinění

Jirchářství, useň je jircha

Zámišové činění, useň je zámiš

Dnes převládá

USEŇ

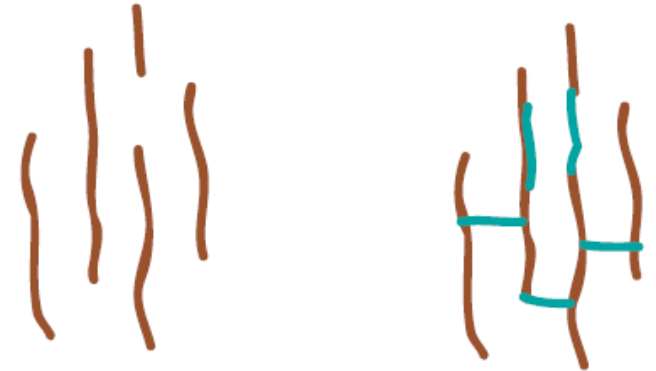
Barvení – Tukování


Konečná úprava


Výroba usně

ČINĚNÍ

- Konverze kůže na stabilnější materiál
- Podmíněno reakcí bílkovin s činicími látkami, tzv. **činění**
- 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

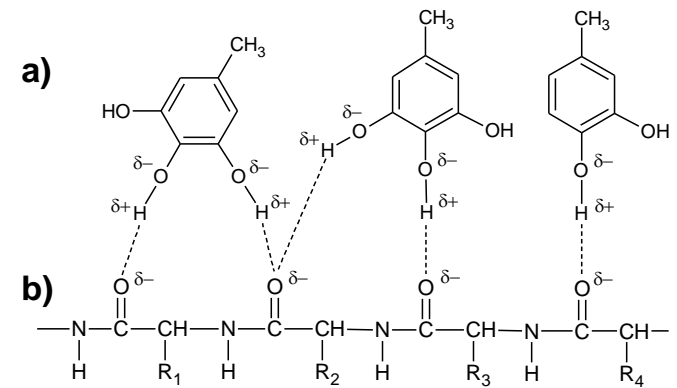


 represents the fibres from the original skin

 represents the links that are made during tanning

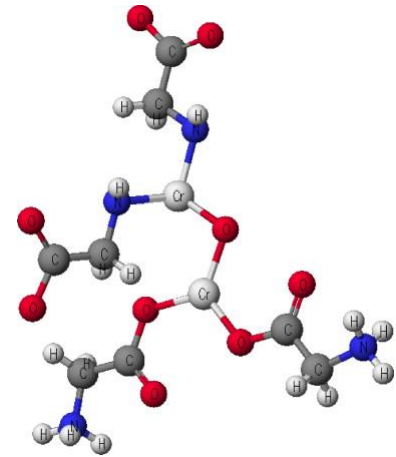
Třísločinění

- tříslika 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

Výroba pergamenu

- **Loužení**

- Vápenná voda –
rozrušení keratinu a
epidermis

a Liming



b Fleshing



c Deliming

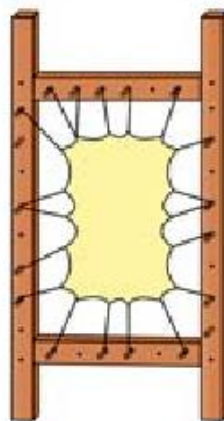


- **Odchlupení**

- **Napínání**

- **Škrábání**

d Stretching



e Scraping



f Pouncing



[DOI:10.1080/20548923.2020.1868132](https://doi.org/10.1080/20548923.2020.1868132)

- **Sušení**

https://www.youtube.com/watch?v=XqYZwEdnfYI&ab_channel=BritishPath%C3%A9

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

- Mladší paleolit (40 – 10 000 př. n. l.) – kamenné nástroje, jehly, šídla, jeskynní malby
- **Nejstarší** a nejprimitivnější **techniky** – činění kouřem a tukem
- Chammurapiho zákoník (1 800 př.n.l.) – **nejstarší písemná zmínka** o koželužství
- **Nejstarší přímé důkazy** – Schnidejochské Alpy – fragmenty oděvů a obuvi datované ^{14}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

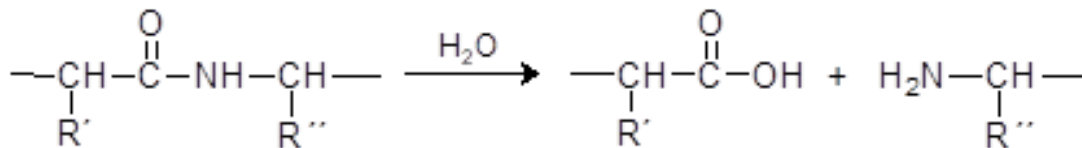


DEGRADACE

Bílkovinná část i doplňkové či přidané složky, např. činiva, barviva, tuky,...

HYDROLÝZA

- Štěpení řetězce na kratší segmenty, snížení M_r a pokles pevnosti polymeru
- Lze až na úroveň jednotlivých AMK
- Ztráta 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 >

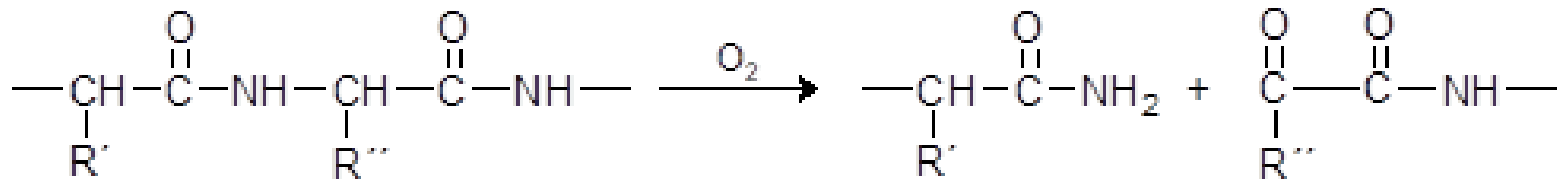


<https://www.youtube.com/watch?v=1-c6B8XxoJc>

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

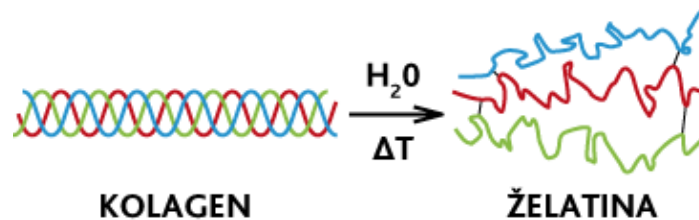
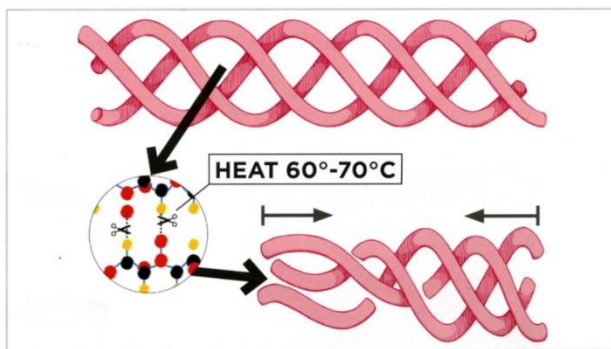
OXIDACE

- Následkem účinku O₂, světla, tepla, radikálů s vysokou volnou energií
 - Zkracování řetězce a poklesu M_r
 - Mění se 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_s
 - Snáze jí podléhají tříslučiněné usně (obsahují chromofory)
-
- **Fotooxidace**
 - Dlouhodobým UV zářením se štěpí řetězec
 - VIS – 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 je vznik želatiny
- Způsobuje ji zvýšená teplota a vlhkost
- Síťováním struktury kolagenu (činění, stáří zvířete) narůstá stabilita a narůstá i T_s respektive T_d

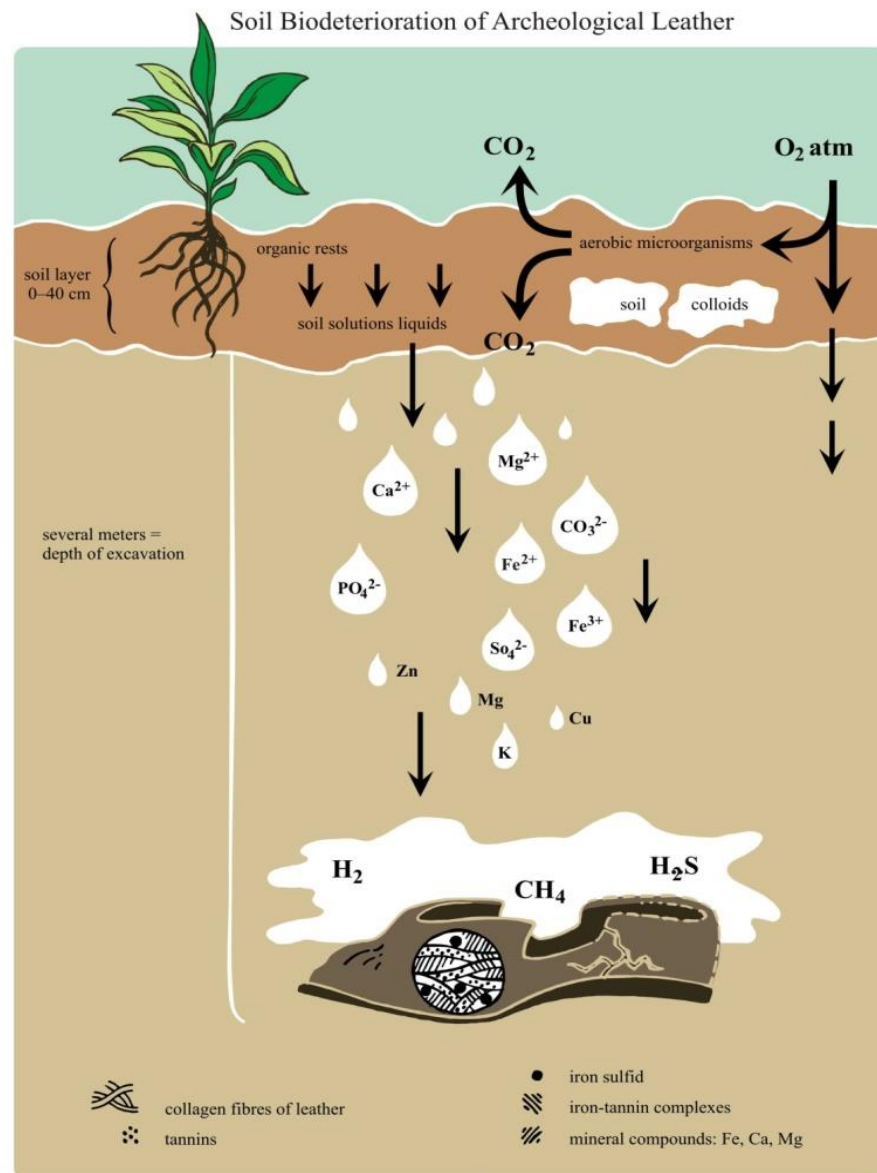


BIODEGRADACE

- Poškození mikroorganismy, hmyzem, hlodavci
- Plísně a bakterie
 - Na povrchu i ve vnitřních vrstvách
 - Vznik nevzhledných skvrn, produkce enzymů hydrolyzujících bílkovinou část, ztráta mechanických vlastností
 - Ovlivněno RV (70 a víc %), teplotou (nad 20 °C), O₂, hodnotou pH (plísně neutrální až kyselé, bakterie neutrální až zásadité)

DEGRADACE V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ

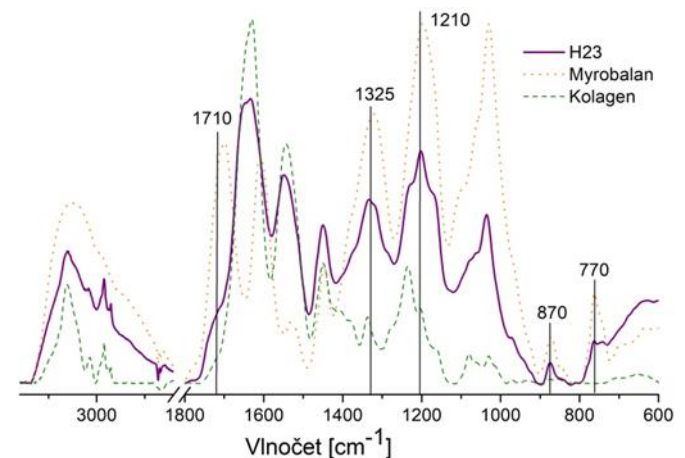
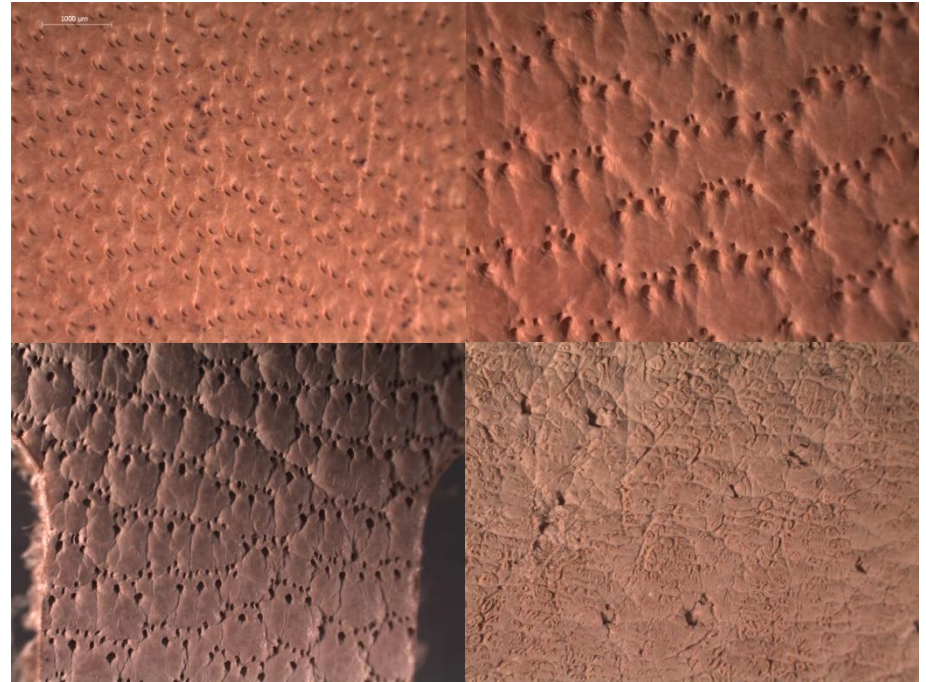
- Vyplavování rozpustných složek (krátké řetězce proteinů, sacharidy, ve vodě rozpustná činiva, některé pigmenty)
- Obohacení látkami z okolí (organické sloučenin z rostlin, anorganické složky okolní půdy (anorganické soli))



PRŮZKUM

Materiálový

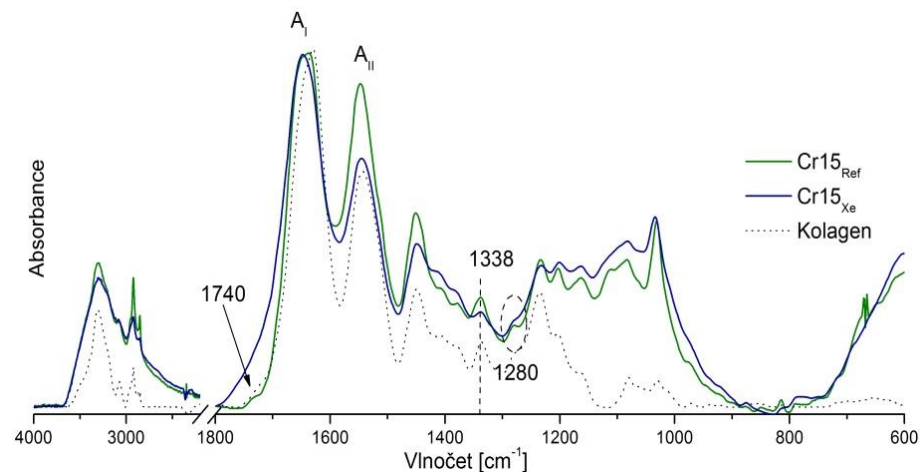
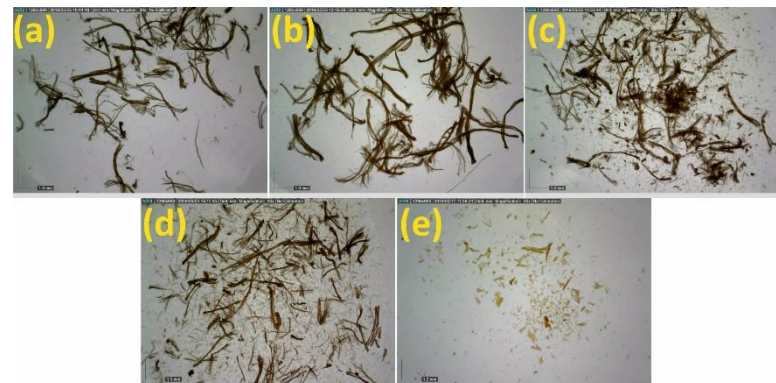
- Určení druhu zvířete
 - binokulární lupa, stereomikroskop
 - DNA analýza, MALDI
- Určení způsobu činění
 - Spalovací zkoušky – barva popela
 - Teplota smrštění T_s
 - Kapkovací zkoušky
 - FTIR
- Biologické napadení
 - Většinou není nezbytné určení konkrétních druhů, vyjma hrobové případně archeologické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



Určení stupně degradace

- nezbytný krok, 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
- Stanovení teploty smrštění T_s – pokud je $T_s < 45\text{ °C}$ nesmí přijít useň do kontaktu s vodou a je potřeba dbát zvýšené opatrnosti na hodnoty RV a T
 - Bodotávek (mikroskop s elektricky vyhřívaným stolcem)
 - DSC
- Typ degradace
 - FTIR
 - Denaturace – z $\Delta\tilde{u}=(A_I - A_{II})$
 - Hydrolýza – z A_I/A_{II}
 - Oxidace – přítomnost $1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$
 - 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 (mokrě) – 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 $T_s < 5 \text{ }^\circ\text{C}$)
- 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 usně 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 klič – 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,...)

<http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/autumn-2014-issue-62/all-that-glitters-conservation-of-a-gilt-leather-chasuble/>

KONZERVACE ARCHEOLOGICKÉ USNĚ

DESINFEKCE

Viz výše

REHYDRATACE

- V případě, že došlo k vysušení materiálu
- (může se týkat i historických usní a pergamenů dlouhodobě vystavených prostředí s velmi nízkou RV)
- Slouží k narovnání a rozbalení materiálu
- Založeno na hygroskopicitě kolagenních materiálů – voda (ve formě RV) je sorbováno a plní funkci změkčovadla
- Nejčastější a nejjednodušší je rehydratace v prostředí o vysoké RV – 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

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 dostatečně

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

Úkol 3

Kyselá hydrolýza

- Co to je
- Co ji způsobuje
- Jak to funguje
- Jak se to pozná
- Jaký má následek