

## Konzervační činidla pro kolagenní historické materiály

Ing. Magda Součková

### *Konzervace usňových a pergamenových knižních vazeb v Národní knihovně ČR – historie*

Zprávy o konzervaci historických kožených vazeb do 80. let minulého století v Národní knihovně jsou 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<sup>1</sup> 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	200 g
Včelího vosku	15 g
Cedrového oleje	30 ml
Hexanu	300 ml.

Z tohoto období se nezachovala dokumentace s přesnějším popisem způsobu ošetření kožených vazeb ani seznam ošetřených svazků.

V 60. letech proběhla konzervace a dezinfekce části knižního fondu 2-naftolem. Základem ošetření byla dezinfekce 2- naftolem v etylakoholu a acetonu, v některých případech byly použity i thymol, 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 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 kožených knižních vazeb nelze přistupovat živelně, ale je nutné konzervační postupy a materiály důkladně vyzkoušet před jejich aplikací v praxi.

V roce 1973 začal VÚK Otrokovice 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“<sup>2</sup>. Konzervační postup podle tohoto předpisu obsahuje tyto kroky:

- Mechanické čištění a posouzení vzhledu vazby
- Chemické čištění 1%ním vodným roztokem Flavolu OMK
- Stanovení základních charakteristik usně (plocha, pH povrchu, schopnost sání)
- Blokování vodnými roztoky 8% fluoridu draselného a 12% hydrouhličitanu 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 jsou 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“<sup>3</sup>. Tento konzervační postup se skládá z následujících operací:

- Mechanické čištění
- Chemické čištění směsí 80% isopropanolu a 20% destilované vody
- Měření pH

- Neutralizace a dočínění kyselým uhličitánem sodným a formaldehydem v isopropylalkoholu
- 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 zkřehlé 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 mramorováním nebo stříkáním. 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<sup>4</sup>. 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“<sup>3</sup> 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% Flavolem OMK
- Neutralizace a dočínění – Ebotan DA a Novaltan PF v etylalkoholu
- Tukování - linární alfaolefin 20-24 ve směsi cyklohexanu a etylalkoholu.

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“<sup>5</sup> z roku 1999, 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% Alvolem ve vodě (pro tříslučiněné usně v dobrém stavu) či 80-90% 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 alfaolefin 20-24 a Septonex v extrakčním benzínu 60/80) a „tukovací směs K2“ (lineární alfaolefin 14-18, paznehtní olej a etoxylovaný mastný alkohol 18-20 ETO v extrakčním benzínu 60/80). Dodavatelem všech těchto směsí byla Toma a.s. – Státem

autorizovaná zkušebna v Otrokovicích, která se nyní již několik let přípravou tukovacích směsí nezabývá.

### ***Tukování historických vazebních usní***

Tukování je důležitým krokem v procesu výroby kůže. Tukovací činidlo se vnáší do kůže s cílem zabránit slepení vláken během vysychání kůže, a tak získat určitou pružnost a vláčnost kůže. Tak se také snižuje povrchové tření vláken, absorpce vody a kůže získá určitou odolnost proti vodě.

Jako tukovací činidla se užívají tuky, oleje a vosky živočišného a rostlinného původu, v pevném stavu, jako viskozní kapaliny nebo jako pasty. Většina z přírodních tuků a olejů jsou triglyceridy – estery glycerolu a organických mastných kyselin. Mastné kyseliny jsou nasycené či nenasycené. Nasycené jsou chemicky stabilní a za normálních podmínek nereagují s kyslíkem. Nejdůležitější jsou kyselina palmitová a stearová, které jsou za normální teploty pevné bílé krystalické látky s bodem tání 62 (69) °C.

V nenasycených kyselinách je jeden nebo více uhlíkových atomů vázáno dvojnou vazbou (např. kyselina olejová). Počet dvojných vazeb kolísá od jedné do tří (kys.linoleová). Dvojná vazba je reaktivnější než jednoduchá a nenasycené mastné kyseliny jsou stabilní méně než nasycené. Triglyceridové tuky s vysokým zastoupením nenasycených mastných kyselin mají tendenci absorbovat kyslík tvořit gummy nebo pryskyřice. Tukovací účinek mizí, a kůže 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 ty s vysokým obsahem nenasycených mastných kyselin budou za normální teploty kapalné.

Palmitin a stearin jsou základní pevné triglyceridy nebo živočišné tuky.

Olein je kapalná část živočišného tuku a základní složka rostlinných nevysychavých olejů.

Živočišné tuky jsou získávány lisováním, škvářením nebo extrakcí tuků z částí zvířecí 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 nohou hovězího dobytka či ovcí. Tento olej má mnoho oleinu, ale obsahuje také menší podíl palmitinu a stearinu. Tyto pevné složky vykristalizovávají 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 dvojně vazby a jsou užívány jako vysychavé oleje. Výjimkou je spermacetový olej, extrahovaný z vorvaně. Tento olej obsahuje podíl triglyceridů obsahujících hlavně sloučeniny vysokomolekulárních alkoholů podobných voskům. Je vysoce prchavý a je výborné tukovací činidlo, ale dnes je jeho užití omezeno ochranou vorvaňů.

Tuk extrahovaný z ovčí vlny je sloučeninou mastné kyseliny a vyššího alkoholu. Dvěmi základními složkami jsou lanolin a cholesterol.

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

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

Minerální oleje, jako vosky, jsou zcela odlišné od triglycerických tuků, protože neobsahují mastné kyseliny ani glycerol, ale mají dlouhý řetěz uhlovodíku. Penetrují suchou kůží, ale

méně se rozšiřují přes povrch mokrých vláken. Mají tendenci migrovat, a když se nahromadí na vnějším povrchu kůže, mohou tvořit šedé stopy.

#### *Degradace tuků*

Triglyceridové tuky žluknou štěpením ve vazbě glycerol a mastná kyselina. Tato změna je podporována růstem plísní na kůži. Volné mastné kyseliny jsou tuhé při pokojové teplotě a mají tendenci krystalizovat na povrch kůže v podobě bílých výkvětů. Tyto výkvěty se podobají plísním, ale na rozdíl od nich působením vyšších teplot tají a migrují zpátky do kůže. Dají se odstranit bez poškození povrchu, ale mají tendenci se znovu objevovat.

Vážnější forma výkvětů je vytvořena jako výsledek oxidace vysychavých olejů. Tento výkvět nejprve vypadá jako malá tečka pryskyřičnatého materiálu na povrchu kůže, ale může vytvořit i pryskyřičnatý lepivý potah povrchu kůže. Oxidace vysychavých olejů je urychlena teplými vlhkými podmínkami a přítomností těžkých kovů.

#### *Volba tukovadla*

Pro tukovací činidla užívaná během výroby kůží je vyžadována schopnost vytvořit požadovaný stupeň měkkosti a pružnosti.

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

Např. vysychavé oleje mohou po oxidaci způsobit tvrdnutí kůže a vznik výkvětu. Přírodní tuk obsahuje proměnný poměr oleinu, který má jodové číslo 83 a podíl oleinu se odrazí v hodnotě jodového čísla. Každý olej s j.č. vyšším než 83 obsahuje vysychavé oleje. Oleje ze semen jako lněný olej a některé rybí oleje mohou mít j.č. vyšší než 190-200.

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 kůží může být kůže ponořena do tukovacího činidla a lze mechanicky dosáhnout jeho plnou penetraci, při konzervaci kožených vazeb může být činidlo pouze aplikováno na povrch kůže, často pouze v jedné vrstvě a velmi šetrně.

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

Když stárnutá kůže ztvrdne, stárnutí způsobí slepení vláken v kůži. Potom se roztok rozpouštědla s tukovacím činidlem penetrující do vnitřního vlákněného prostoru akumuluje ve větších mezivlákněných prostorech kůže. Uvolnění vláken pro adhezi kapaliny je možno dosáhnout zvlhčením kůže před aplikací tukovacího činidla. Voda může být případně vnesena do kůže aplikací emulze vody a rozpouštědla v nepolárním rozpouštědle s užitím vhodného emulgátoru k vytvoření relativně stálé emulze.

Tukovací činidla užívaná v konzervování mají mít tyto vlastnosti:

1. nevysychavý olej s jodovým číslem nižším než 83
2. relativně nízký podíl kys.stearová – vyvarovat se výkvětů
3. nezpůsobuje změnu zbarvení při stárnutí
4. dobře tukuje bez mastného omaku
5. je chemicky stabilní a nevznikají škodlivé produkty štěpení
6. je známé jeho složení

Je problematické, když některé tyto dresinky aplikované na povrch kůže penetrují dál přes povrch.

Tukovací směsi by neměly být aplikovány na kožené objekty ani na hlinitočiněné usně.

Kůže činěné olejem nebo mozkem, které ztvrdly, mohou být změkčeny vodou a tukovačkou jako je paznehtní olej nebo glycerid trioleát v polárním rozpouštědle jako je aceton. Toto rozpouštědlo uchovává jemné štěpení kůže a zabraňuje adhezi vláken, když mokrá kůže

schne. Jiný způsob měkčení těchto kůží je bez tukovacích činidel jen pomalou jemnou manipulací.

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

Účinné tukovací činidlo tvoří tyto součásti:

Tuk nebo olej – jen čisté látky

Vosk

Voda nebo rozpouštědlo

A podle Fuchse ještě hygroskopické činidlo pro zajištění vlhkosti a tudíž pružnosti pomocí vzdušné vlhkosti

emulgátor (jen v nezbytném množství).

Naopak nesmí obsahovat sulfátované oleje, které jsou zdrojem kyseliny sírové a příčinou kyselé degradace kůže „red rot“.

R.Fuchs jako emulgátor doporučuje Lamepon S<sup>7</sup>, který se během stárnutí rozkládá na kyselinu olejovou a kolagen. Lamepon S může být použit i k čištění pergamenu: ve vodě se rozpustí pár kapek Lameponu a houbou se vytvoří pěna, která se použije k čištění. Zbytky pěny se odstraní mokrou houbou.

Dávka tukovacího činidla se používá co nejnižší, ale celé ošetření může být opakováno. Tím se zamezí tomu, aby vazba 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 kůže, co možná nehlouběji. Při aplikaci tukovacího činidla s rozpouštědlem se použije nejprve nižší koncentrace činidla a nanáší se opakovaně, po odpaření předchozí dávky rozpouštědla.

Pro poškozené kůže Fuchs doporučuje pro první tukování užít činidlo bez vody a pro opakování roztok tukovacího činidla ve vodě.

### ***Testované konzervační přípravky***

Pro testování byly vybrány následující konzervační přípravky:

#### ***Maroquin-balzám na kůži***

Je určen k čištění a k šetrnému zpracování praskající a tvrdé kůže. Obsahuje tukové prostředky a emulgátory na syntetické bázi a sorbit.

Složení:

10ml Lipoderm SA (aniontový syntetický produkt, bez přirozených tuků a minerálních olejů)

10ml Lipoderm N (směs speciálních tenzidů)

10ml sorbit

70ml destilovaná voda

#### ***Maroquin-vazelína na kůži***

Jedná se o čistý minerální tuk.

### ***Korex – čistící a konzervační přípravky***

***Korex 1809*** - čistící přípravek pro silně znečištěné trísločiněné usně

Složení:

Diaceton alkohol	
Spoliol 8	Anionaktivní emulgátor
Genapol PE – 40	Neionogenní emulgátor
Septonex	Antiseptický a desinfekční přípravek

Korex 1909 – čistící a změkčující emulze pro bílé a třísločiněné usně

*Složení:*

A-alkán C <sub>14-18</sub>	Parafinový olej nízké frakce
Genapol PE-40	Neionogenní emulgátor
Voda destilovaná	

Korex 2009 - Konzervační a změkčující přípravek pro tuhé třísločiněné usně

*Složení:*

A-alkán C <sub>14-18</sub>	Parafinový olej
Slovasol 255	Etoxylovaný mastný alkohol
Pelastol	Syntetický olej
Mergal KM 265 EC	Konzervační látka
Voda destilovaná	

Korex BS 11 – Přípravek pro tukování bílých vazebních usní a pergamenů

*Složení:*

Neraten 20 – 24	Alfaolefin frakce 20 – 24
Septonex	antiseptikum
Benzin lékařský 60/80	
Glycerin lékařský	

Korex BT

*Složení:*

lanolin lékařský
včelí vosk
preventol O Extra .....konzervační přípravek
benzin extrakční 60/80

Korex TU -

*Složení:*

lanolin lékařský
japonský vosk
preventol O Extra .....konzervační přípravek
benzin extrakční 60/80

**Literatura**

<sup>1</sup> Výzkumná zpráva číslo DZZ 922, 1973

<sup>2</sup> Přehled konzervačních metod II. Technologický předpis pro konzervaci třísločiněných vazebních usní, zejména z období 17. a 18.století. Kovařík J., Hejčl F., SK ČSR 1979

<sup>3</sup> Přehled konzervačních metod III. Technologický předpis pro konzervaci bílých vazebních usní a pergamenů zejména z období 16. a 17. století, SK ČSR 1986, Řehák P., Orlita O., SK ČSR 1986

<sup>4</sup> Hromadná konzervace knižních vazebních usní v NK v Praze, Součková M., IX. Seminář restaurátorů a historiků, Trojanovice,21.-23.září 1994, SÚA v Praze,1997

<sup>5</sup> Metodické pokyny ke konzervaci usňových nebo pergamenových knižních vazeb a ostatních sbírkových předmětů vyrobených z kůže a pergamenu“, Odvárková J., Součková M., Orlita A., Vaculík J., Praha 1999

<sup>6</sup> Lubricants. A.W.Landmann, v „Leather. Its composition and changes with time“, C.Calnan,B.Haines, LCC 1991, Northampton,ISBN 0 946072 04 3

<sup>7</sup> New trends in the care of leather and parchment, Fuchs R., v Care and conservation of manuscripts 8,Museum Tusculanum Press, 2005