

# Vliv kationů kovů na degradaci kolagenových materiálů

Ing. Martina Ohlidalová, Ing. Irena Kučerová

KONTAKT: [Martina.Ohlidalova@vscht.cz](mailto:Martina.Ohlidalova@vscht.cz)

VŠCHT v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek



## ÚVOD

Řadu významných historických archivních objektů tvoří materiály na bázi kolagenu, tzn. usně a pergameny. Jedno ze závažných poškození těchto objektů (zejména zdobených vazebních usní, iluminovaných rukopisů atp.) bývá způsobeno účinkem iontů přechodných kovů. Nejčastěji se jedná o ionty železa a mědi (ale třeba i manganu či zinku).

## TEORETICKÁ ČÁST

V usních i pergamenech se mohou tyto ionty vyskytnout především z pigmentů použitých při jejich povrchové úpravě nebo zdobení – tím se rozumí různé druhy mramorování usní, které bylo oblíbenou dekorativní technikou zdobení usní do konce 19. stol. Dalším zdrojem iontů kovů mohou být pigmenty použité v malbě na předmětech z usní, v iluminacích, podkladech pod zlacení či inkoustech na pergamenových listinách. Ve stopových množstvích mohou také ionty těchto kovů ulpět na kolagenových materiálech z vody nebo dalších látek, použitých při výrobě usní nebo pergamenů. Ionty přechodných kovů mohou rovněž pronikat do usní přímým kontaktem s kovy po vlastním procesu koželužské výroby (např. vazební useň je často v přímém kontaktu s kovovými hřebíky).

U těchto objektů se můžeme setkat s jejich degradací vyvolanou právě ionty přechodných kovů. Makroskopickým projevem tohoto druhu poškození je ztráta pevnosti, křehkost a práškovatění kolagenových vláken. Obecně se předpokládá, že ionty přechodných kovů katalyzují všechny oxidační způsoby degradace kolagenu. Nejzávažnější z nich je ale katalyzované oxidační poškození kolagenové makromolekuly (tzv. black rot). Dále se předpokládá, že tento katalytický vliv probíhá radikálovým mechanismem. Žádná z těchto skutečností ale nebyla doposud potvrzena.

## KONZERVÁTORSKÝ PŘÍSTUP

V konzervátorské a restaurátorské praxi jsou v současné době doporučovány tři různé přístupy pro řešení zamezení katalytického vlivu iontů kovů na kolagenové materiály:

- První možností je přidavek komplexotvorné látky, která reaguje s ionty kovu za vzniku neaktivního komplexu (např. organické kyseliny – zejména kys. salicylová, mandlová, benzoová a malonová; soli organických nebo anorganických kyselin). Velkým problémem těchto látek je ale jejich kyselý charakter. Rozkladnými reakcemi se mohou organické i anorganické soli přeměnit v příslušné kyseliny, které mohou degradovat kyselou hydrolyzou kolagenovou makromolekulu. Problémem solí mohou být také sodné kationy, které snižují teplotu smrštění kolagenových vláken.

- Další možností je přidavek látky, která přednostně reaguje s volnými radikály v systému, a tím způsobí jejich následné odstranění. Takovou látku potom označujeme pojmem antioxidant (patří sem látky jako hydrochinon, difenylamin, fenol atp.). Na druhou stranu hydrochinon i fenol snižují teplotu smrštění kolagenu, čímž jsou pro praktickou konzervaci nepoužitelné. Difenylamin má zase tu nevýhodu, že během oxidace mění barvu na jasně modrou až fialovou.

- Poslední možnost je pouze preventivní a nelze tedy využít pro ošetření poškozených objektů. Týká se použití látek stínících UV záření při konečných úpravách usní, tzv. UV-absorbéry.

V současné době tedy neexistuje žádná konkrétní látka, která by inhibovala tento katalytický vliv a současně byla použitelná pro historické kolagenové materiály. Na základě této skutečnosti se v praxi škodlivý vliv iontů kovů na usně řeší společně s eliminací výskytu volných kyselin v usni tzv. blokováním. Tento konzervační krok se provádí roztokem, který vzniká smícháním roztoku pro blokování kovů (doporučuje se 8 hm % vodný roztok KF) a roztoku pro blokování kyselin (nejčastěji  $\text{KHCO}_3$ , citran draselný atd.). Nevýhodou tohoto blokovacího systému je, že je založen na vodné bázi. Nelze tedy použít na pergameny a pro usně v pokročilejším stadiu degradace. Pro eliminaci škodlivého katalytického vlivu kovových iontů na pergamen se dosud v praxi nepoužívá žádný konzervační prostředek.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Část mé experimentální práce se v současné době věnuje vyhodnocení vlivu  $\text{Fe}^{2+}$  iontů na degradaci usní, kterým se v tomto příspěvku budu zabývat podrobněji. Toto mé studium by mělo v první řadě odpovědět na otázky jako např.: Jaké koncentrace kovů způsobují tato poškození? Jakým mechanismem tato poškození opravdu probíhají? a také toto poškození zmapovat a důkladně prozkoumat. Tato práce je poměrně výrazně zpomalena naleznutím vhodných analytických metod, které by se daly k vyhodnocení degradace kolagenových materiálů použít. Na tuto první část výzkumu by v budoucnu měla navázat druhá část, jejíž cílem bude nalézt vhodný inhibiční systém pro historické kolagenové materiály poškozené ionty přechodných kovů.

### Materiál a použité analytické metody

Prezentovaná část práce se zaměřuje na vyhodnocení degradace tříslučiněné usně ošetřené vodnými roztoky  $\text{FeSO}_4$  v rozmezí koncentrací 0,1–20 hm %.  $\text{FeSO}_4$  byla velmi oblíbená látka, s jejíž pomocí se do 19. stol na povrchu tříslučiněné usně vytvářelo černé zbarvení (tupováním houbou, sprchováním, stříkáním či kropením) – viz. obr. 1. Mikroskopický detail tohoto poškození můžete vidět na obr. 2. Vzorky usní byly ošetřeny námkem po dobu 30 s, nechány do druhého dne volně vyschnout a poté urychleně stárnuty po dobu 5 dní při teplotě 100 °C.

Pro vyhodnocení změny degradace ošetřených vzorků od neošetřených byla nejprve u zkušebních vzorků vyhodnocena degradace mikroskopickým sledováním hydrotermální stability vzorků během stárnutí (termosystém FP900 s měřicí celou FP82). Dále byly vyhodnoceny změny mechanických vlastností (Instron verze 3365) a hodnoty pH stárnutých a nestárnutých vzorků (pHmetr pH526 WTW s dotykovou elektrodou). Charakter vláken vzorků a v nich rozložených iontů kovů bylo vyhodnoceno pomocí skenovací elektronové mikroskopie s EDS analyzátozem (Hiatchi S-450 s EDS analyzátozem Kevex/NumeriX). Jako poslední analytickou metodou, kterou jsem využila ke stanovení konformačních změn kolagenu usní byla Ramanovou spektroskopii (Labram HR). Bohužel výsledky z této metody nebyly ještě v době odevzdání textu kompletní, a proto nebudou zahrnuty do tohoto příspěvku.

### Výsledky a diskuze

Nejzajímavější informace mi v tomto stadiu výzkumu přineslo měření teplot smrštění ( $T_s$ ). Graf závislosti  $T_s$  zkušebních vzorků ošetřených roztoky obsahující  $\text{FeSO}_4$  v rozmezí 0,1–20 hm % je uveden na obrázku 3. Zde můžete pozorovat, že hydrotermální stabilita ošetřených vzorků poklesla u všech přibližně srovnatelně v celém koncentračním rozsahu  $\text{FeSO}_4$ . Domnívám se, že tato skutečnost by mohla poukazovat na radikálový mechanismus oxidační degradace kolagenu. Pro ověření této domněnky je nutné provést EPR analýzu, která je už v nejbližší době naplánována na Katedře fyzikální chemie Slovenské technické univerzity. Další zajímavý fakt je skutečnost, že už velmi nízké koncentrace kovu (v tomto případě tedy 0,1 hm % Fe) mohou výrazně urychlit oxidační mechanismus degradace kolagenové makromolekuly. Pozorováním vláken SEM se na povrchu usně podařilo identifikovat vrstvu ošetření s vysokým obsahem Fe – viz obr. 4. Lze tedy konstatovat, že tento typ poškození je pouze povrchovou záležitostí. Během stárnutí byly hodnoty pH ošetřených a neošetřených vzorků srovnatelné (pohybovaly se v rozmezí hodnot 2–2,6). Zvyšující se koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  tedy nemá vliv na výslednou hodnotu pH povrchu usně. Ve výsledcích změn mechanických vlastností vlivem ošetření a následného stárnutí nebyly vyzkoušeny žádné výrazné změny. Tato skutečnost potvrzuje fakt povrchového poškození, které se výsledně nepromítne do změn mechanických vlastností celého vzorku.

## ZÁVĚR

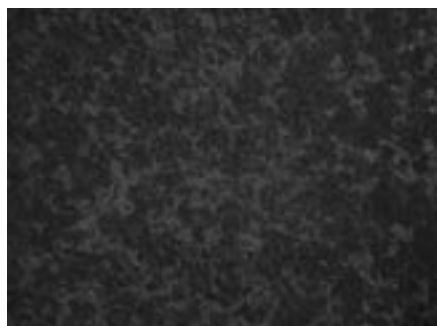
Část zde prezentovaných výsledků probíhajících experimentů, poukázala na to, že vzorky ošetřené roztokem  $\text{Fe}^{2+}$  soli v rozmezí koncentrací 0,1–20 hm % jsou relativně stejně poškozeny. Z výsledků lze usuzovat na radikálový mechanismus degradace, ale tato skutečnost bude muset být ještě potvrzena. Do budoucna je plánována řada zajímavých experimentů, které by měly přispět ke sledování změn v primární struktuře

kolagenu (např. vyhodnocení stupně oxidace aminokyselinovou analýzou, identifikace rozkladných produktů kolagenu plynovou chromatografií) a již zmíněné potvrzení radikálového mechanismu katalyzované oxidace EPR spektroskopii. Po nalezení optimálních podmínek měření dalších analytických metod vhodných pro vyhodnocení stupně degradace kolagenových materiálů, bude experiment rozšířen o studium vlivu typu tříslavin a druhu usně. Dále budou provedeny experimenty s větší škálou  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  solí.

Tímto příspěvkem jsem chtěla poukázat na jeden zajímavý problém vyskytující se na řadě historických objektů, jejichž podstatou je bílkovina kolagen. Tímto problémem se u nás zatím nikdo nezabýval a i v zahraničí se výzkum orientuje spíše na problémy papíru. Každopádně toto téma je velmi zajímavé a doufám, že do budoucna přinese spoustu praktických poznatků, které se využijí v konzervátorské praxi.

## LITERATURA

- Sherri Sanders: *Preventing metal ion catalyzed degradation of leather*. In: ICOM symposium of ethnographic and water-logged leather. 9-11. 6 1986, Amsterdam, p. 79-86.
- Carole Dignard, Gaelen Gordon: *Metal Ion Catalysed Oxidation of Skin: Treatment of Fur Trim and Colar on a Velvet Cape*. J.ACCR, Vol. 24, 1999, p. 11-22.
- Gerhard Banik: *Green cooper pigments and their alteration in manuscripts or work of graphic art*. Pigments et colorants, 1990. p. 89-102.
- M. Součková: *Konzervace a uchovávání kožených a pergamenových vazeb citlivých na vodu*. 9. 9. 2004, URL: <http://www.vkol.cz/konf/98hrad11.htm>
- R. Larsen: *Deterioration and Conservation of vegetable tanned leather*, ENVIRONMENT Leather Project, EV5V-CT94-0514, Research report No 6, 1996.



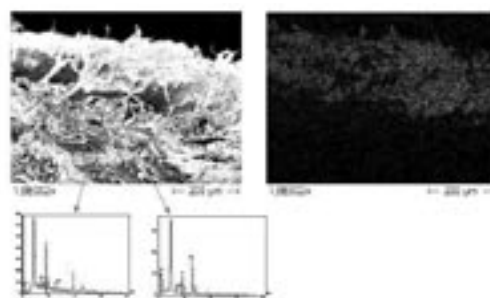
Obr. 1 – hist. useň mramorovaná vodním roztokem  $\text{FeSO}_4$



Obr. 2 – mikroskopický detail poškození mramorované usně



Obr. 3 – Graf závislostí Ts na čase



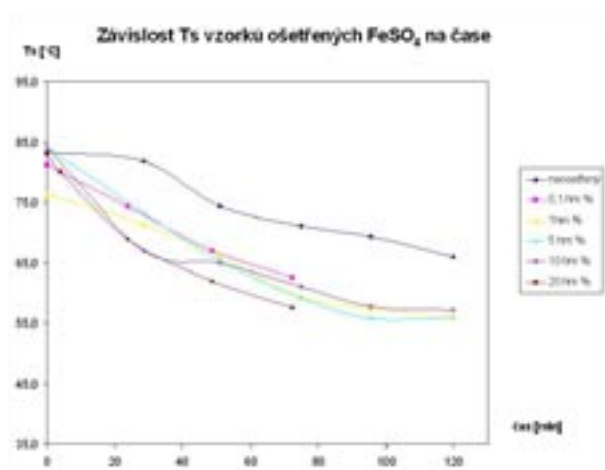
Obr. 4 – snímky z elektronového mikroskopu povrchové vrstvy usně ošetřené roztokem obsahující 20 hm %  $\text{FeSO}_4$  s mapou rozložení Fe; ukázky prvkového složení povrchové vrstvy a vláken



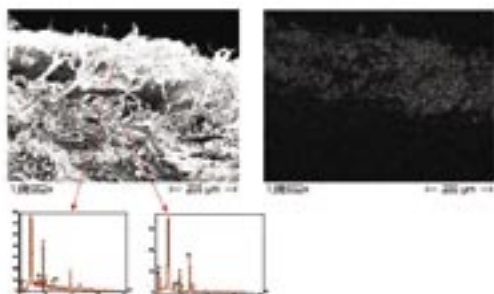
Obr. 1 – hist. useň mramorovaná vodným roztokem  $FeSO_4$



Obr. 2 – mikroskopický detail poškození mramorované usně



Obr. 3 – Graf závislosti  $T_s$  na čase



Obr. 4 – snímky z elektronového mikroskopu povrchové vrstvy usně ošetřené roztokem obsahující 20 hm %  $FeSO_4$  s mapou rozložení Fe; ukázky prvkového složení povrchové vrstvy a vláken