

# FORUM / 2020 / ROČ. X / Č. 1

## PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2020 / Vol. X / No. 1  
Peer-reviewed open access journal

**Chief editor:** Ing. Alena Selucká  
**Editors:** Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

**Editorial Board:**

Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)  
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič  
akad. mal. Igor Fogaš  
Ing. Pavel Jirásek  
Ing. Jan Josef  
doc. akad. soch. Petr Kuthan  
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.  
Ing. Radka Šefců  
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open access since 2020 available for free  
on <https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/>  
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

**Published by:**

Technické muzeum v Brně  
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

**Contact for communication:**

[fricova@tmbrno.cz](mailto:fricova@tmbrno.cz) / [stohrova@tmbrno.cz](mailto:stohrova@tmbrno.cz) / [selucka@tmbrno.cz](mailto:selucka@tmbrno.cz)

© Technické muzeum v Brně, 2020  
ISSN (Online) 2571-4384  
ISBN (Print) 1805-0050



# VLIV DÝMOVÁNÍ NA VLASTNOSTI CELULÓZOVÝCH A PROTEINOVÝCH MATERIÁLŮ

Lucie Koukalová • Michal Ďurovič  
Klára Drábková • Jan Krejčí

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Ing. Lucie Koukalová vystudovala obor Technologie konzervování a restaurování na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Nyní pracuje jako vědecko-výzkumný pracovník specializující se na mikrobiologii na Oddělení péče o fyzický stav archiválií v Národním archivu v Praze. (lucie.koukalova@nacr.cz).

Jednou z možností dezinfekce a dezinfekce depozitářů v muzeích, archivech či knihovnách, které jsou kontaminované mikroorganismy a napadené hmyzem, je užití dýmovnic. Dýmovnice se užívají pro svou poměrně jednoduchou aplikaci a jsou vhodné pro jednorázovou aplikaci ve velkých prostorech.

Jejich vliv na materiál zatím nebyl dostatečně studován, a proto byly v rámci této práce vybrány dvě dýmovnice, na kterých byl zkoumán jejich vliv na lignocelulózové, celulózové a proteinové materiály. Studována byla také dlouhodobá stabilita různých materiálů ošetřených dýmovnicemi. Testovány byly dýmovnice Fumagri® OPP s baktericidním a fungicidním účinkem a dýmovnice Cytrol® Super určená k dezinfekci. Ošetření vzorků dýmovnicemi proběhlo v depozitářích Vojenského muzea v Lešanech. Po aplikaci dýmovnic na vzorky došlo k významné změně barevnosti, především u dýmovnice Cytrol® Super. Spad z dýmovnice, který na vzorku po dýmování ulpěl, způsobil ztmavnutí materiálu. Zaznamenána byla počínající degradace pergamenu po aplikaci obou dýmovnic. Došlo také k poklesu mechanických vlastností dokumentního papíru po aplikaci dýmovnice Fumagri® OPP. Bylo prokázáno, že dýmovnice neovlivňují pH výluhu dokumentního ani dřevitého papíru po umělém stárnutí. Biocidní účinek byl ověřen u dýmovnice Fumagri® OPP.

Po aplikaci dýmovnice zůstává na povrchu materiálu spad. Přítomnost vodorozpuštěných chloridů nebyla extrakční metodou potvrzena.

**Klíčová slova:** dezinfekce, dezinfekce, dýmovnice, papír, textil, useň

## INFLUENCE OF DISINFECTANT SMOKE TREATMENT ON THE QUALITIES OF CELLULOSIC AND PROTEIN MATERIALS

Using disinfectant smoke is one of the disinfection and disinfestation possibilities in repositories in museums, archives, and libraries contaminated with bacteria, fungi and insects. The main advantage of disinfectant smoke are a simple application and the fact that they can treat all large spaces at once. The influence of disinfectant smoke on the material has not been sufficiently investigated yet. We selected two widely used types of disinfectant smoke for this study and investigated their effect on lignocellulosic, cellulosic, protein and collagen materials. The effect of artificial aging on the treated material was also investigated. FumagriR OPP disinfectant smoke was tested for bactericidal and fungicidal impact and CytrolR Super disinfectant smoke for insecticidal impact. The disinfectant smoke treatment was carried out in depositories of the Military Museum in Lešany.

The most important results were as follows: After the treatment of the samples, there was a significant change in colour detected, especially in samples treated with CytrolR Super. A fallout from the disinfectant smoke that clung to the samples after the treatment caused darkening of the material. There was a decrease in the mechanical properties of documentary paper treated with FumagriR OPP. It was proved that the smoke does not affect the pH of the document paper or ground-wood paper after artificially aging. The biocidal effect was verified in the FumagriR OPP. There is a fallout from the disinfectant smoke which remains on the material surface after the application. The presence of water-soluble chlorides was not confirmed by the extraction method.

**Key words:** disinfection, disinfestation, disinfectant smoke, paper, textile, leather

Biologické napadení historického materiálu v paměťových institucích je často spojeno s nevhodnými klimatickými podmínkami uložení. Vysoká relativní vlhkost vzduchu spolu s dostatkem živin a dalšími vlivy může vést k rozvoji růstu nežádoucích mikroorganismů a tím ke vzniku nežádoucího poškození historického materiálu. Mikroorganismy se do depozitářů mohou dostat vzduchem, prostřednictvím lidí, s novými archiváliemi, špatnou konstrukcí budov či nedostatečnou hygienou. Nejvíce zastoupenými rody plísní v depozitářích jsou *Cladospodium*, *Penicillium*, *Alternaria* a *Aspergillus*.<sup>1</sup> Nebezpečí představuje také hmyz, který může způsobit taktéž vážné poškození historického materiálu. K ošetření kontaminovaného materiálu lze využít mnoho metod a prostředků, které lze vybrat s ohledem na konkrétní potřeby a materiál. Dezinfekční a dezinfekční prostředky mají za úkol zbavit napadený materiál plísní, bakterií nebo hmyzu a zároveň ho nepoškodit. Jednou z možností, jak napadený materiál ochránit je dýmování. Látka se aplikuje ve velkém prostoru a umožňuje tak ošetření velkého množství materiálů v poměrně krátkém čase. Často není známo ani chemické složení dýmovnice, a proto je nutné studovat chemické a fyzikální změny materiálu po provedení dýmování a ověřit, zda jsou uvedené prostředky nejen účinné, ale také zda nemají negativní vliv na ošetřovaný materiál.

## PRINCIP DÝMOVNICE

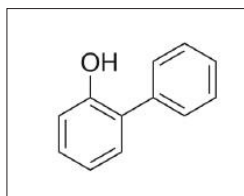
Dýmovnice je pyrotechnická směs látek, která po zapálení produkuje hustý dým. Kouř je disperze pevných částic ve vzduchu (aerosol), která je tvořena částicemi o velikosti  $10^{-5}$  až  $10^{-6}$  m. Základními složkami dýmovnic jsou oxidační činidlo, palivo, případně pojivo a účinná látka. Oxidační činidla jsou většinou pevné látky, které po zahřátí na vysoké teploty uvolňují kyslík. Paliva jsou látky, které reagují s uvolněným kyslíkem z oxidačního činidla a poskytují oxidační produkt a teplo. Teplo umožňuje mimo jiné vývoj kouře. Jako paliva se užívají nejčastěji organické látky, které produkují  $\text{CO}_2$  a vodní páru. Mezi paliva patří například glukóza, sacharóza, naftalen, nitrát celulózy.

Pojiva jsou látky, většinou organického původu, které udržují směs homogenní. Velké množství používaných paliv může být zároveň pojivy.<sup>2</sup>

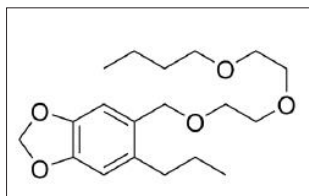
### Účinné látky

#### O-fenylfenol

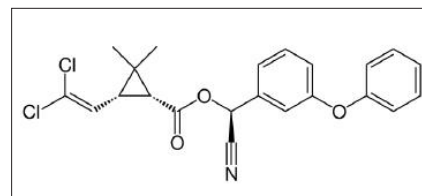
O-fenylfenol (2-fenylfenol, bifenylo-2-ol, OPP) reaguje s buněčnou stěnou mikroorganismů a způsobuje denaturaci bílkovin. Užívá se k dezinfekci papíru, pergamenu, usní, textilií a dřeva ve formě vodných nebo ethanolových roztoků o koncentraci 1,5–5 %, ačkoliv byl zaznamenán jistý degradační vliv na celulózu. Může dojít ke změně barevnosti u papíru a také mohou být ovlivněna některá adheziva.<sup>3</sup> O-fenylfenol účinně dezinfikuje, ale nezabrání opětovnému vyklíčení spor. Komerčně se vyrábí pod názvem Preventol O, Dowside 1.



Obr. 1 Vzorek o-fenylfenolu / Chemical formula of 2-Phenylphenol



Obr. 2 Vzorek piperonylbutoxidu / Chemical formula of Piperonal butoxide



Obr. 3 Vzorek cypermethrinu / Chemical formula of cypermethrin

### Cypermethrin

Cypermethrin je insekticidní látka, která patří do skupiny pyrethroidů. Pyrethroidy jsou anoxové jedy, což znamená, že blokují sodíkové kanály neuronových membrán hmyzu. Pyrethroidy se často užívají v kombinaci s piperonylbutoxidem, který zajistí, že pyrethroid není odstraněn z těla hmyzu dříve, než dojde ke smrtelnému účinku.<sup>4</sup>

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Testované dýmavnice

V této práci byl studován vliv dvou dýmavníc:

**Fumagri<sup>®</sup> OPP** – dýmavnice s baktericidním a fungicidním účinkem (dávka 0,8 g/m<sup>3</sup> dle normy NFT 72-281), účinná látka o-fenylfenol (20 hm. %), dále obsahuje dusičnan amonný > 20 hm. %, výrobce LCB Food Safety, dodavatel Impest Control s.r.o.

Přípravek má vzhled bílého prášku, hodnota pH (1% roztok ve vodě při 20 °C) je 6,3. Během reakce se uvolňují oxid dusnatý, oxid dusičitý, oxid uhelnatý, amoniak a kyanovodík. V případě vyšší vlhkosti může dojít během reakce ke žloutnutí nebo růžování povrchů některých především polymerních materiálů. Na jeho odstranění je možné užít detergent.<sup>5</sup>

**Cytrol<sup>®</sup> Super SG** – dýmavnice s insekticidním účinkem, účinnou látkou je cypermethrin cis/trans 40/60 (6,25 hm. %) v kombinaci s piperonylbutoxidem (2 hm. %), dále obsahuje chlorečnan draselný (14,7 hm. %, má oxidační vlastnosti), solventní naftu (15 hm. %, uhlovodíky C10, aromatické uhlovodíky, > 1 hm. % naftalenu); výrobce Pro PelGar s.r.o., dodavatel Impest Control, s.r.o.

Přípravek působí smrtící efekt kontaktním, fumigačním i požerovým způsobem. Vznikající dým obsahuje nebezpečné a zdraví škodlivé zplodiny. Přípravek má vzhled minigranulí bílého až šedého vzhledu.<sup>6</sup>

### Testované materiály

Byl studován vliv dýmování na následující materiály:

#### Papír

- Dřevitý papír – 45 % jehličnanové dřevoviny a 55 % sulfátové a sulfátové buničiny, obsahuje klízidla a plniva, plošná hmotnost je 51 g/m<sup>2</sup>.
- Dokumentní papír kvality dle ČSN ISO 9706 – obsahuje plnivo CaCO<sub>3</sub> a klízidlo alkyketendimery, plošná hmotnost 80 g/m<sup>2</sup> (dodavatel Neograph, s.r.o., Štětí).
- Chromatografický papír Whatman Grade 1–100% buničina bez aditiv, plošná hmotnost 88 g/m<sup>2</sup> (dodavatel VWR International, s.r.o., Stříbrná Skalice).

#### Textil

- Celulóžová vlákna – nebělené bavlněné plátno, plošná hmotnost 134 g/m<sup>2</sup> (dodavatel Výtvarné potřeby – Radek Rosenkranz).
- Proteinová vlákna – plátno z přírodního hedvábí Habutai, plošná hmotnost 43 g/m<sup>2</sup> (dodavatel Zdeněk Volf).

#### Kolagenový materiál

- Třísloučená useň – kozina (dodavatel Dytec, s.r.o., Praha).
- Psací pergamen – kozina (dodavatel Dytec, s.r.o., Praha).

Všechny vzorky studovaných materiálů byly uměle předstárnuté, což simulovalo historický materiál. Podmínky umělého stárnutí byly následující: papír dle normy ČSN ISO 5630/1 při 105 °C po dobu 72 hodin, useň 120 °C po dobu 24 hodin a pergamenu při 90 °C po dobu 24 hodin. Umělé stárnutí probíhalo v sušárně Memmert UF55.

Textilní vzorky byly stárnuté při 80 °C a relativní vlhkosti vzduchu 65 % po dobu 21 dní. Stárnutí probíhalo v testovací komoře Memmert CTC 256. Takto připravené vzorky byly použity pro další experimenty.

### Dýmování v terénu

Pro dýmování byly vybrány prázdné depozitáře Vojenského technického muzea v Lešanech.

První místnost byla dýmována prostředkem Fumagri<sup>®</sup> OPP, klimatické podmínky byly: teplota vzduchu přibližně 15 °C a relativní vlhkost vzduchu přibližně 40 %. Pro tuto místnost o objemu cca 71 m<sup>3</sup> byly použity celkem tři dýmavnice.

Druhá místnost byla dýmována prostředkem Cytrol<sup>®</sup> Super SG při teplotě vzduchu přibližně 17 °C a relativní vlhkosti vzduchu zhruba 38 %. Na tuto místnost o objemu cca 71 m<sup>3</sup> byla použita jedna dýmavnice. Vzorky testovaných materiálů uměle kontaminované spory plísní byly v Petriho miskách rozmístěny v regálech. Následovalo zapálení dýmavnice vyškoleným pracovníkem. Vzorky byly v kontaktu se vzniklým dýmem 24 hodin.

### Podmínky umělého stárnutí vzorků

Předstárnuté vzorky jednotlivých materiálů po aplikaci dýmavníc byly pro zjištění dlouhodobé stability podrobeny umělému stárnutí:

- a) Papír a textilní vzorky dle normy ČSN ISO 5630/3 při 80 °C po dobu 21 dnů při relativní vlhkosti vzduchu 65 %.
- b) Kolagenový materiál (useň a pergamen) byl uměle stárnut za užití cyklické změny klimatických podmínek. Bylo provedeno 7 cyklů (1 cyklus = 24 h, 30 °C, 20 % RV a 24 h, 30 °C, 80 % RV).<sup>7</sup>

Všechny vzorky byly uměle stárnuté v testovací komoře Memmert CTC 256.

### Antimikrobiální účinnost dýmavnice

Vzorky dřevitého papíru, dokumentního papíru, chromatografického papíru Whatman, bavlny, hedvábí, usně a pergamenu (rozměr 5 x 5 cm) byly předem inokulovány suspenzí mikroorganismu *Aspergillus brasiliensis* (the Czech Collection of Microorganisms 8222). Vzorky byly vystaveny působení dýmavnice, následně byly položeny na Petriho misky s živnou půdou (sladinový agar) a kultivovány při 24 °C po dobu 7 dní. Paralelně byla připravena také sada vzorků, která obsahovala vzorky pouze inokulované mikroorganismem, ale nedezinfikované. Hodnocení rozdílů mezi dezinfikovanými a nedezinfikovanými vzorky probíhalo vizuálně. Metody stanovení optických, mechanických a chemických vlastností Pro posouzení vlivu dýmování na studované materiály byly studovány změny jejich optických, mechanických a chemických vlastností po ošetření a dlouhodobá stabilita ošetřených materiálů:

### Optické vlastnosti

Byly stanoveny souřadnice barevného prostoru CIELAB přístrojem Datascolor – Mercury 2000 a byla vypočtena celková barevná diference  $\Delta E^*_{ab}$ . Vypočtené hodnoty celkové barevné diference byly statisticky zpracovány. Měřeno bylo 10 míst na vzorku, stanoven byl aritmetický průměr a směrodatná odchylka.

### Mechanické vlastnosti

- *Tržná délka při nulové délce měřeného proužku* – dle normy ISO 15361:2000. Rozměr vzorků: 4 x 1,5 cm, 10 ks v podélném a 10 ks v příčném směru. Měřeno na přístroji LabTest 5.030-2 (LaborTech ČR).
- *Pevnost nití v tahu* – dle normy ISO 1805. Z každého vzorku bylo odebráno 20 útkových nití. Měřeno na přístroji LabTest 5.030-2 (LaborTech ČR). Upínací délka 10 cm, rychlost posuvu čelisti 50 mm/min. Vypočtena byla pevnost nitě.

Z naměřených hodnot byl vypočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka.

### Chemické vlastnosti

- **Stanovení pH vodného výluhu** – dle normy ISO ČSN 6588, pH metr inoLab 7310 se skleněnou elektrodou Sentix 41 (WTW, Německo), výsledek je průměr dvou měření.
- **Teplota smrštění** – Odběr cca 0,3 mg vzorku z rubové strany, rychlost ohřívání 2 °C za minutu. Pozorováno pod mikroskopem při 40násobném zvětšení. Měřeno na přístroji METTLER TOLEDO FP 90 Central Processor s vyhřívaným stolem FP 82 HT Hot. Stage, výsledek je průměr dvou měření.
- **Stanovení průměrného polymeračního stupně papíru Whatman 1** – viskozimetricky dle normy ISO/FDIS 5351:2009, rozpouštědlo CED (hydroxid bis-(ethylendiammin) měďnatý), výsledek je průměr dvou měření.
- **Stanovení průměrného polymeračního stupně bavlny** – viskozimetricky dle normy ČSN 800811, rozpouštědlo EWN (sodno-železitý komplex kyseliny vinné),
- **Stanovení limitního viskozitního čísla hedvábí** – dle normy SNV 195595, rozpouštědlo LiBr, výsledek je průměr dvou měření.

### Analýza spadu

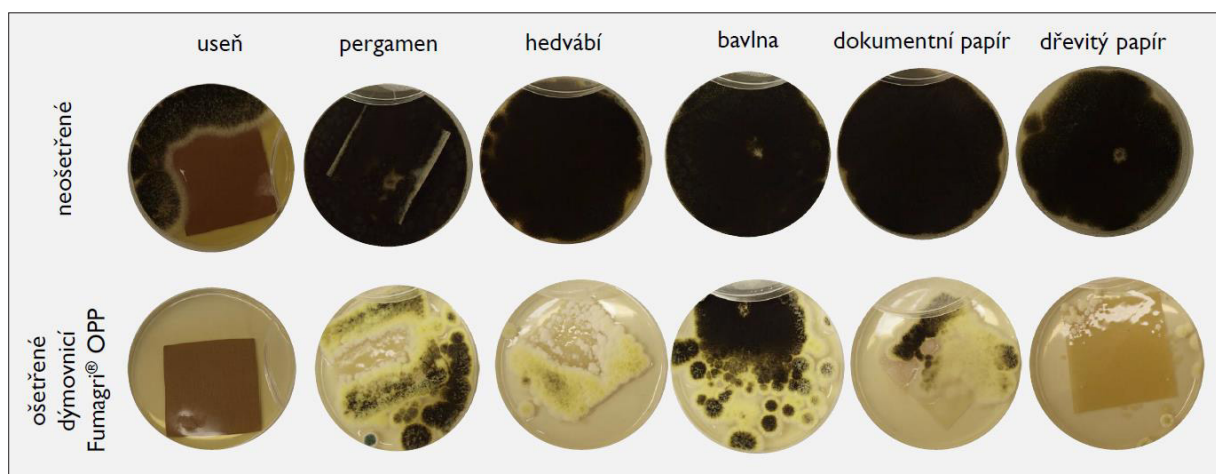
Spad, který ulpěl na vzorcích po dýmování, byl analyzován rastrovací elektronovou mikroskopií s EDS analyzátozem. Prázdné otevřené Petriho misky byly během dýmování ponechány otevřené, aby na nich byl zachycen spad z dýmování. Pro analýzu byly také použity filtrační papíry, které volně ležely na regálech při dýmování. Vzorky filtračního papíru o velikosti cca 1 x 1 cm byly před analýzou pokoveny vrstvou 5 nm zlata a nalepeny na uhlíkovou pásku. Spad z prázdných Petriho misek byl přímo odebrán pomocí uhlíkové pásky, která byla několikrát přiložena k povrchu misky.

Ověření přítomnosti chloridových iontů bylo provedeno dle následujícího postupu: z hliníkové fólie zhruba o ploše 0,2 m<sup>2</sup> byl spad malým množstvím vody (50 ml) spláchnut do kádinky. Spad byl ponechán 24 hodin extrahovat při laboratorní teplotě. Následně bylo změřeno pH extraktu a přítomnost chloridových aniontů ověřována reakcí s roztokem dusičnanu stříbrného a pomocí semikvantitativních testovacích proužků na chloridové anionty Merekoquant.

### VÝSLEDKY

#### Mikrobiologické testy – Fumagri® OPP

Fungicidní účinek byl hodnocen na vzorcích, které byly předem inkulovány sporami plísní, dezinfikovány dýmáním a následně položeny přímo na živnou půdu a kultivovány. Vzorky byly porovnány s nedezinfikovaným materiálem. Ve všech případech byl pozorován menší nárůst mycelia na vzorcích po dezinfekci dýmáním v porovnání s neošetřeným materiálem (Obr. 4).



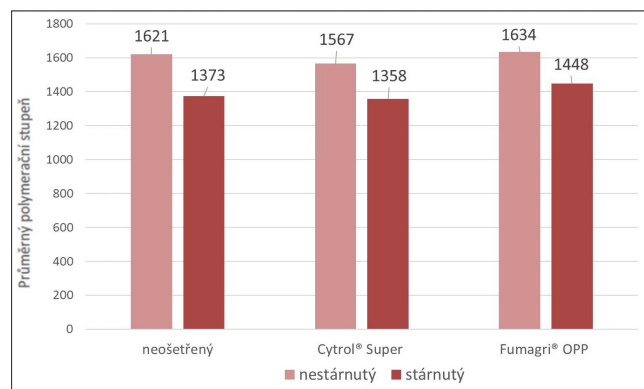
Obr. 4 Vizualní hodnocení účinnosti dýmovnice Fumagri® OPP (*Aspergillus brasiliensis*) / Visual evaluation of efficiency of disinfectant smoke Fumagri® OPP (*Aspergillus brasiliensis*)

### Vliv dýmování a na vlastnosti vybraných materiálů a jejich dlouhodobou stabilitu

Jednotlivé vlastnosti vzorků po aplikaci dýmovnic Cytrol® Super SG a Fumagri® OPP byly porovnávány s neošetřenými vzorky. Dále byl také zkoumán vliv umělého stárnutí na vlastnosti vzorků po aplikaci dýmovnic.

#### Celulózová vlákna

U celulózových vláken došlo ke změně barevnosti, přesněji ke ztmavnutí vzorků po dýmování u obou dýmovnic. Celková barevná diference  $\Delta E^*_{ab}$  dosáhla hodnoty 2,4 u dýmovnice Cytrol® Super SG a hodnoty 1,3 u dýmovnice Fumagri® OPP. Tato barevná změna je přisuzována spadu, který na vzorcích po dýmování ulpěl. Viskozimetrickým stanovením průměrného polymeračního stupně celulózy (Obr. 5) nebyl zjištěn žádný vliv testovaných dýmovnic na bavlnu. Aplikace dýmovnic nezpůsobila měřitelné změny průměrného polymeračního stupně celulózy, vliv se neprojevil ani po umělém stárnutí. Rozdíly v pevnosti nití byly minimální, nicméně měření byla zatížena velkým rozptylem naměřených hodnot.



Obr. 5 Průměrný polymerační stupeň celulózy bavlny po dýmování a umělém stárnutí / Average degree of polymerization of cotton after using disinfectant smoke and after artificial aging

#### Proteinová vlákna

Proteinová vlákna po aplikaci dýmovnic vykazují změnu barevnosti. Dochází k tmavnutí vzorků, které je přisuzováno spadu z dýmovnice. Hodnota  $\Delta E^*_{ab}$  2,4 u dýmovnice Cytrol® Super SG a 1,5 u dýmovnice Fumagri® OPP. Na základě viskozimetrických stanovení limitního viskozitního čísla hedvábí (Obr. 6) lze konstatovat, že aplikací dýmovnic Cytrol® Super SG a Fumagri® OPP nedochází k měřitelnému poškození hedvábí. Ani po následném umělém stárnutí vzorků nebyl zjištěn negativní vliv testovaných dýmovnic na hedvábí. Po umělém stárnutí došlo u obou typů dýmovnic k srovnatelnému poklesu limitního viskozitního čísla hedvábí jako u vzorků neošetřených. Tyto závěry potvrdily i mechanické zkoušky měření pevnosti nití.

### Chromatografický papír Whatman 1

Barevná změna po aplikaci dýmovníc se projevila ztmavnutím vzorků. K dalšímu výraznému ztmavnutí došlo po jejich umělém stárnutí. Celková barevná diference  $\Delta E^*_{ab}$  po dezinfekci dýmovníci Cytrol® Super SG dosáhla hodnoty 3,2 a u dýmovníce Fumagri® OPP hodnoty 2,3. Rozdíl mezi stárnutými a nestárnutými vzorky po aplikaci dýmovníc byl poměrně významný ( $\Delta E^*_{ab}$  6,2 po aplikaci dýmovníce Cytrol® Super SG a umělém stárnutí,  $\Delta E^*_{ab}$  5,5 po aplikaci dýmovníce Fumagri® OPP a umělém stárnutí). Výraznou změnu celkové barevné diference po umělém stárnutí pravděpodobně způsobuje spadu po dýmování. Z hlediska průměrného polymeračního stupně byl vliv dýmovníc zanedbatelný a nedošlo ani k akceleraci degradace po umělém stárnutí (Obr. 7).

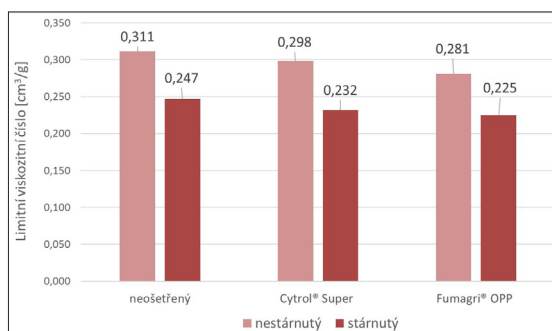
### Dokumentní papír

Změna barevnosti se projevila u vzorků dokumentního papíru po aplikaci obou dýmovníc. K další změně barevnosti došlo po umělém stárnutí. Celková barevná diference  $\Delta E^*_{ab}$  se po aplikaci dýmovníce Cytrol® Super SG dosáhla hodnoty 3,1 a u dýmovníce Fumagri® OPP hodnoty 2,1. Umělým stárnutím se tyto hodnoty dále zvyšovaly – na  $\Delta E^*_{ab}$  8,5 pro dýmovníci Cytrol® Super SG a 7,4 pro dýmovníci Fumagri® OPP. Nutno

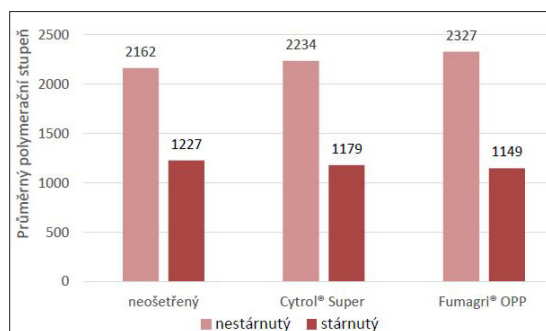
však podotknout, že tyto změny jsou srovnatelné se vzorkem stárnutého, ale dýmovníci neošetřeného dokumentního papíru. Stanovení tržné délky bylo zatíženo velkým rozptylem naměřených hodnot, a proto nelze zcela jednoznačně stanovit vliv dýmování na tuto mechanickou vlastnost. Pouze pokles tržné délky u vzorku v podélném směru (MD) po aplikaci dýmovníce Fumagri® OPP a umělém stárnutí lze vyhodnotit jako statisticky významný, avšak v příčném směru (CD) již významný není (Obr. 8). Stanovení pH vodného výluhu neprokázalo, že by dýmování kyselost papíru nějak zásadně ovlivňovalo.

### Dřevitý papír

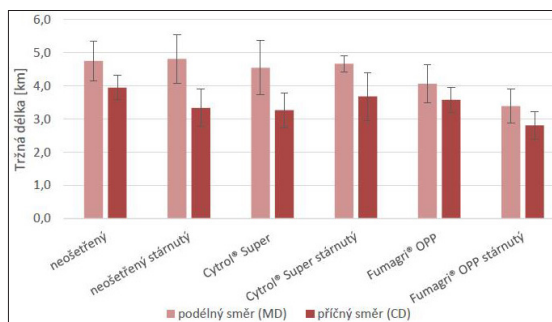
Celková barevná diference  $\Delta E^*_{ab}$  vzorků dřevitého papíru po aplikaci dýmovníc nepřesáhla hodnotu  $\Delta E^*_{ab}$  2. Po umělém stárnutí dýmovaných vzorků celková barevná diference vzrostla na hodnoty  $\Delta E^*_{ab}$  5,9 (Cytrol® Super SG) a 4,7 (Fumagri® OPP), avšak  $\Delta E^*_{ab}$  vzorku dřevitého papíru po umělém stárnutí, který nebyl vystaven působení dýmovníc, bylo dvojnásobné (Obr. 9). Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben spadem po dýmování. Z důvodu značného rozptylu naměřených hodnot nebylo možné jednoznačně určit vliv dýmování na mechanické vlastnosti. Vliv působení obou dýmovníc na pH vzorků byl zanedbatelný (Obr. 10).



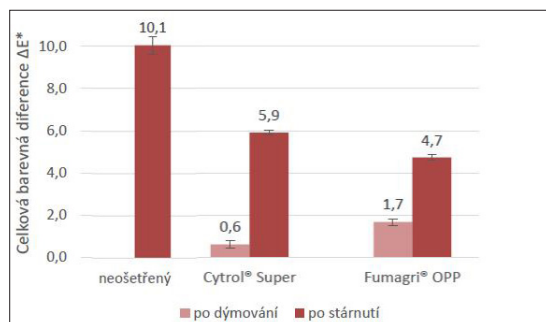
Obr. 6 Limitní viskozitní číslo hedvábí po dýmování a umělém stárnutí / Limit viscosity amount of silk after using disinfectant smoke and after artificial aging



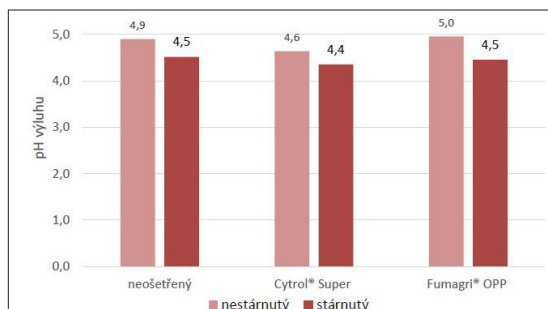
Obr. 7 Průměrný polymerační stupeň papíru Whatman 1 po dýmování a umělém stárnutí / Average degree of polymerization of Whatman 1 paper after using disinfectant smoke and after artificial aging



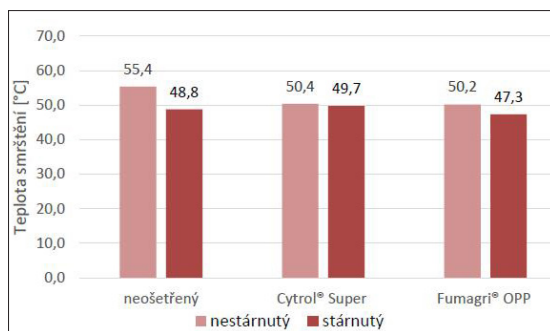
Obr. 8 Tržná délka dokumentního papíru po dýmování a umělém stárnutí / Tear length of document paper after using disinfectant smoke and after artificial aging



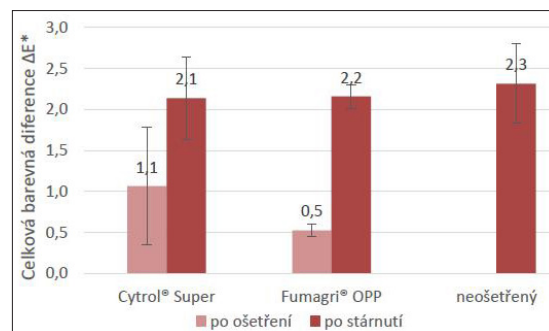
Obr. 9 Celková barevná diference dřevitého papíru po dýmování a umělém stárnutí / Total colour difference of woody paper after using disinfectant smoke and after artificial aging



Obr. 10 Hladina pH vodného výluhu dřevitého papíru po dýmování a umělém stárnutí / pH level of aqueous extract of woody paper after using disinfectant smoke and after artificial aging



Obr. 11 Teplota smrštění pergamentu po dýmování a umělém stárnutí / Temperature of contraction of parchment after using disinfectant smoke and after artificial aging



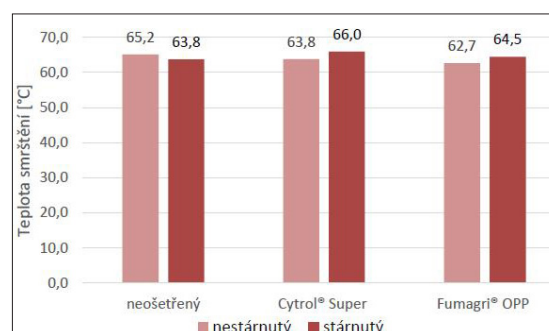
Obr. 12 Celková barevná diference usně po dýmování a umělém stárnutí / Total colour difference of leather after using disinfectant smoke and after artificial aging

### Psací pergamen

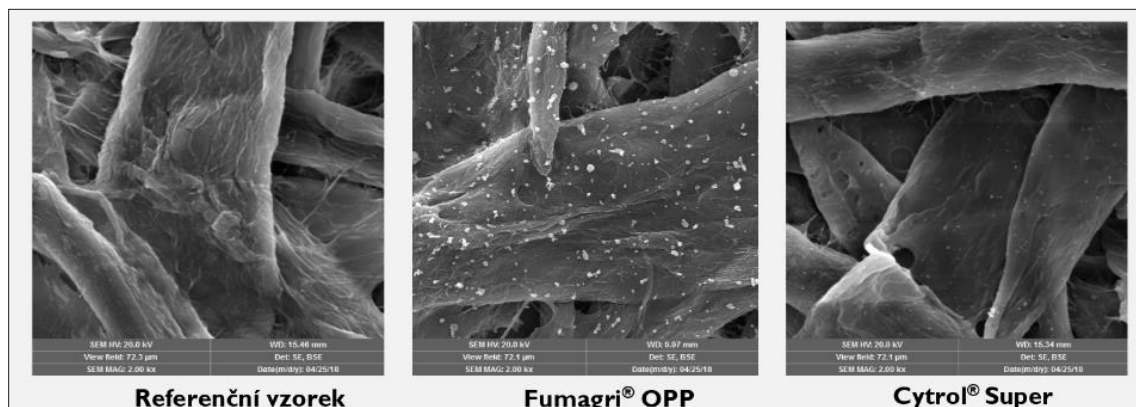
Celková barevná diference  $\Delta E^*_{ab}$  po aplikaci u dýmovnice Cytrol® Super SG dosáhla hodnoty 1,6, avšak po použití dýmovnice Fumagri® OPP došlo k významné barevné změně pergamenové podložky  $\Delta E^*_{ab} = 1,4$ . Pokles teploty smrštění vzorků o 5 °C po aplikaci jak dýmovnice Cytrol® Super SG, tak dýmovnice Fumagri® OPP signalizuje počáteční degradaci kolagenu vzorku a vlivem umělého stárnutí tento trend pokračuje především u dýmovnice Fumagri (Obr. 11).

### Tříslučinná useň

Vzorky tříslučinné usně po dýmování vykazovaly malou barevnou změnu, k další barevné změně došlo vlivem umělého stárnutí vzorků, avšak tato změna byla srovnatelná se změnou barevnosti vzorků neošetřeného materiálu (Obr. 11). Ve srovnání s psacím pergamenem byl pokles teploty smrštění usně po aplikaci dýmovnic přibližně poloviční. Tento rozdíl lze vysvětlit větší stabilitou vyčíněného kolagenu usně (Obr. 12). Experimenty ukázaly, že zvolené podmínky umělého stárnutí byly příliš mírné (především byla zvolena nízká teplota), proto se vliv umělého stárnutí projevil minimálně.



Obr. 13 Teplota smrštění usně / Temperature of leather contraction



Obr. 14 Snímky papírové podložky ze skenovací elektronové mikroskopie / Images of paper pad from scanning electron microscopy

### Analýza spadu

Podkladový filtrační papír po aplikaci dýmovnice Fumagri® OPP obsahuje částice větších rozměrů, cca 0,5–2 μm, zatímco papír po aplikaci přípravku Cytrol® Super SG, obsahuje částice menších rozměrů, cca 0,5–1 μm (Obr. 13).

Rozdíl mezi nezakrytou částí filtračního papíru, na které ulpěl spad z dýmovnic, a částí, na které byly položeny vzorky studovaných materiálů, byl patrný i vizuálně (Obr. 14).

Prvková analýza spadu dýmovnice Fumagri® OPP a Cytrol® Super SG pomocí SEM/EDS v režimu zpětně odražených elektronů ukázala výskyt sloučenin křemíku, hliníku, síry, chloru, draslíku, vápníku, železa a mědi. Ve vodném extraktu spadu nebyla reakce s roztokem dusičnanu stříbrného a ani pomocí semikvantitativních testovacích proužků Mereoquant prokázána přítomnost vodorozpustných chloridových aniontů. Hodnota pH extraktu u dýmovnice Cytrol® Super SG byla 8,6 a u dýmovnice Fumagri® OPP 8,3.



Obr. 15 Snímky papírové podložky ze skenovací elektronové mikroskopie / Images of paper pad from scanning electron microscopy

## ZÁVĚR

Výsledky mikrobiologických testů této studie, i když omezené, potvrdily baktericidní a fungicidní účinky dýmovnice Fumagri<sup>®</sup> OPP. Významným problémem použití dýmovnic v depozitářích je pokrytí povrchu uložených předmětů spadem pevných částic o různých rozměrech a složení (přítomnost chloridových iontů ve vodném extraktu tohoto spadu však nebyla prokázána).

Změny barevnosti po ošetření dýmovnicemi byly u všech testovaných materiálů slabé až jasně postřehnutelné a byly pravděpodobně způsobeny zmíněným spadem. K větší barevné změně došlo ve většině případů při použití dýmovnice Cytrol<sup>®</sup> Super SG.

Na základě viskozimetrických stanovení průměrného polymeračního stupně celulózy (bavlna, papír Whatman 1) a limitního viskozitního čísla hedvábí nebyl prokázán negativní vliv testovaných dýmovnic. Rozdíly mezi ošetřenými a neošetřenými vzorky nebyly zaznamenány ani po umělém stárnutí.

Bylo zjištěno, že použitím dýmovnic nedochází k výraznému ovlivnění hodnoty pH vodného výluhu všech testovaných papírových vzorků. U tohoto typu materiálů nebyl také prokázán negativní vliv dýmování na jejich mechanické vlastnosti.

Snížení teploty smrštění psacího pergamentu a tříslučině usně po aplikaci dýmovnic indikuje počínající degradaci kolagenu. Kolagen usní je odolnější, protože při činění třísloučinami jsou jednotlivé makromolekuly polypeptidů propojeny příčnými vazbami.

Na základě výše uvedeného lze doporučit, aby použití dýmovnic v reálných depozitářích s uloženými předměty bylo vždy pečlivě zváženo a tento způsob dezinfekce a dezinsekce byl použit pouze v případech, kdy není dostupná jiná, vhodnější alternativa.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují pplk. Ing. J. Fedosejevovi za podporu a umožnění experimentů v depozitářích Vojenského technického muzea Lešany, P. Němcovi a A. Nerandžičovi ze společnosti Impest Control s.r.o. za poskytnutí dýmovnic a pomoc při experimentech v Lešanech a prof. Ing. Kateřině Demnerové, CSc. a Ing. Janě Kadavé za pomoc s přípravou mikrobiologické části práce.

## POZNÁMKY

- <sup>1</sup> SKORKOVSKÝ, Bohuslav. *Mikroorganismy jako původci degradace archiválií*. Praha: Tisková, ediční a propagační služba místního hospodářství, 1981.
- <sup>2</sup> CONKLING, John A. a Chris. MOCELLA. *Chemistry of pyrotechnics: basic principles and theory*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. ISBN 978-157-4447-408.
- <sup>3</sup> GUTAROWSKA, Beata (ed.). *A modern approach to bioegradation assessment and the disinfection of historical book collections*. 1. Lodz: Institute of Fermentation Technology and Microbiology, 2016. ISBN 978-83-63929-01-5.
- <sup>4</sup> Cypermetrin. In: *Extoxnet* [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/carbaryl-dicrotophos/cypermet-ext.html>
- <sup>5</sup> *Bezpečnostní list: Fumagri OPP*. In: LBC food safety, 2014.
- <sup>6</sup> *Bezpečnostní list: Cytrol Super SG*. In: PelGar, 2015.
- <sup>7</sup> Součková soukromé sdělení, 2018.

## LITERATURA

- *Bezpečnostní list: Fumagri OPP*. In: LBC food safety, 2014.
- *Bezpečnostní list: Cytrol Super SG*. In: PelGar, 2015.
- CONKLING, John A. a Chris. MOCELLA. *Chemistry of pyrotechnics: basic principles and theory*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. ISBN 978-157-4447-408.
- Cypermetrin. In: *Extoxnet* [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/carbaryl-dicrotophos/cypermet-ext.html>
- GUTAROWSKA, Beata (ed.). *A modern approach to bioegradation assessment and the disinfection of historical book collections*. 1. Lodz: Institute of Fermentation Technology and Microbiology, 2016. ISBN 978-83-63929-01-5.
- SKORKOVSKÝ, Bohuslav. *Mikroorganismy jako původci degradace archiválií*. Praha: Tisková, ediční a propagační služba místního hospodářství, 1981.