

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2025 / Vol. XV / 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. Mgr. art. Jakub Ďoubal, Ph.D.
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
Ing. Radka Šefců, Ph.D.
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open access since 2019 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 / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2025
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

DOI 10.61574/FKR.2025.1.017

KOŠILKY VČELÍCH LAREV V HISTORICKÝCH VOSKOVÝCH PEČETÍCH

Benjamin Bartl¹ · Lenka Bílková¹ · Martin Veselý²

1 Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národní archiv
2 Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-techno-
logická v Praze

Ing. Benjamin Bartl, Ph.D., vystudoval obor Konzervátorství a restaurátorství na Střední průmyslové škole grafické a obor Technologie makromolekulárních látek na Ústavu chemické technologie restaurování památek VŠCHT Praha. V současné době je odpovědný za vedení Oddělení péče o fyzický stav archiválií Národního archivu. (benjamin.bartl@na.gov.cz)

Velké množství historických voskových pečeti podléhá charakteristickému typu degradace, někdy označovanému jako „přesychání“. Pečetní látka postupně ztrácí voskový charakter, stává se pórovitou a vrstevnatě se štěpí. Nápadné je také její bělavé zbarvení a nepřírozená opacita. Pečetě se stávají extrémně křehkými a náchylnými k mechanickému poškození. Srovnávací analýza mikrostruktury historických pečetních vosků a modelových vzorků připravených z nepřečištěných souší plodových plástů vedla ke zjištění, že tyto historické vosky tvoří souvrství včelího vosku a košilek včelích larev. Oddělování těchto vrstev, ke kterému v určité míře pravděpodobně docházelo již při samotném pečetění, významně přispívá ke zvětšení povrchu pečetní látky a její následné fragmentaci.

Klíčová slova: pečeť, včelí vosk, degradace, poškození, přesychání, vrstevnaté štěpení

COCOONS OF HONEY BEE LARVAE IN HISTORICAL WAX SEALS

A large number of historical wax seals are subject to a characteristic type of degradation. They are usually referred to as “white”, “dried” or “flaky”. The sealing wax gradually loses its waxy character, becomes porous and splits in fine layers. Its whitish appearance and unnatural opacity are also typical. Such seals become extremely fragile and susceptible to mechanical damage. A comparative analysis of the microstructure of historical seal waxes and model samples prepared from unpurified brood combs led to the conclusion that these historical waxes consist of a layered structure of beeswax and cocoons of honeybee larvae. The separation of these layers, which probably occurred to some extent during the sealing process itself, contributes significantly to the increase in the surface area of the sealing wax and its subsequent fragmentation.

Keywords: seal, beeswax, degradation, damage, dried seal, flaky seal, white seal, layered structure

Listinné sbírky a fondy patří k nejcennějším předmětům uchovávaným v pamětových institucích. Nedílnou součástí většiny středověkých i novověkých pergamenových listin jsou přitom voskové pečetě. Připojená a nepoškozená pečeť bývala podmínkou právní platnosti listiny, pečetní obrazy jsou kromě toho cenným zdrojem informací při studiu heraldiky, dobových reálií i dějin umění.

Velké množství historických voskových pečeti podléhá charakteristickému typu degradace. Pečetní látka postupně ztrácí voskový charakter, stává se pórovitou a vrstevnatě se štěpí (obr. 1). Nápadné je také její bělavé zbarvení a pro včelí vosk nepřírozená opacita. Pečetě se stávají extrémně křehkými a náchylnými k mechanickému poškození.

Příčina neobvyklých vlastností těchto pečeti dosud nebyla uspokojivě vysvětlena, a proto bývají pracovně označovány například jako „přeschlé“, „bílé“, „křehké“, případně „nemocné“ [Fleetwood, 1949; Gärtig, 1967; Cozzi, 2003].

Popisem tohoto jevu se v uplynulých 70 letech z různých hledisek zabývala řada autorů [Fleetwood, 1949; Palm, 1957; Gärtig, 1967; Dernovšková, 1997; Lund Petersen, 2002; Cozzi, 2003; Reifarth, 2003; Dümmler, 2013; Bartl et al., 2015; Karch et al., 2016; Bartl et al., 2019; Szulc, 2020]. Řada z nich uvedené změny přičítá napadení nutričně hodnotných složek voskových směsí mikroorganismy, někdy jsou konkrétně uváděny aktinomycety [Palm, 1957; Gärtig, 1967; Szulc, 2020]. Vzhledem k množství



Obr. 1 Vrstevnaté štěpení a fragmentace voskové misky pečeti Vladislava Jagellonského. Průměr pečeti: 72 mm / Layered structure and fragmentation of the wax collar of the seal of Vladislaus II of Hungary. The seal diameter: 72 mm

protipříkladů však příčinnou souvislost mezi popsáním jevem a aktivitou mikroorganismů není možné považovat za prokázanou [Clydesdale, 1994; Šejharová, 2002; Cozzi, 2003].

Z hlediska chemického složení je pro „bílé“ vosky charakteristický nižší obsah uhlovodíků, nižších voskových esterů a nenasycených kyselin, někdy je udáván vyšší obsah hydroxylových skupin [Gärtig, 1967; Cozzi, 2003; Reifarth, 2003; Bartl et al., 2015]. Reifarth předpokládá, že k úbytku nižších uhlovodíků může docházet jejich sublimací při vyšších teplotách, cestou absorpce pórovitými obalovými materiály, případně jejich akumulací na povrchu materiálu [Reifarth, 2003]. Bylo prokázáno, že úbytek nenasycených sloučenin vede k významnému zvýšení tvrdosti a křehkosti včelího vosku [Bartl et al., 2019].

Rozšířený je však také názor, že rozdíly v chemickém složení ve skutečnosti nejsou rozhodujícím faktorem a příčinu jevu je třeba hledat ve změnách krystalové struktury včelího vosku, ke kterým může docházet například v důsledku teplotních změn [Dernovšková, 1997; Cozzi, 2003; Reifarth, 2003].

V dosud zřejmě nekomplexnější práci Dümmler nakonec rezignuje na určení jediné příčiny a tento charakteristický způsob poškození přičítá spolupůsobení více zmíněných faktorů [Dümmler, 2013].

Detailní popis pórovité struktury pečeti umožnilo využití rentgenové mikrotomografie s prostorovým rozlišením 5 μm . Bylo zjištěno, že „bílé“ vosky typicky obsahují oblasti, které jsou členěné velkým množstvím paralelních šterbinových pórů různé velikosti. Kromě toho bylo v některých případech zaznamenáno větší množství kulovitých pórů o průměru až 500 μm , které byly interpretovány jako vyschlé bublinky vody. Jako příčina vzniku pórů bylo předběžně označeno nahřívání pečeti vosku v teplé vodě a jeho hnětení před vlastním aktem pečeti [Karch et al., 2016].

Autoři této práce provedli velké množství praktických experimentů s cílem charakteristickou strukturu těchto pečeti napodobit, a tak blíže porozumět podmínkám jejího vzniku. Toho se však pouhým hnětením včelího vosku, byť s přísadami různých látek a separačních prostředků uváděných v historických receptech, nepodařilo dosáhnout. Důležitým podnětem bylo až studium apidologické literatury, která se zabývá kompozitním charakterem stěn buněk plodových plástů včel [Hepburn a Kurstjens, 1988; Zhang et al., 2010]. Souše plodových plástů včel obsahují košilky včelích larev, tedy především jejich zámotky (kokony), svlečky (exuvie) a výměty. Samotný zámotek je tvořen velmi jemným souvrstvím včelího hedvábí, do kterého jsou zatřeny sekrety larev [Jay, 1964; Meng et al., 2024]. Tloušťka stěny jedné košilky se pohybuje okolo 2,5 μm [Zhang et al., 2010]. Nicméně vzhledem k tomu, že v každé buňce se může postupně líhnout řada generací včel, může obsah nevoskových částí souší pocházejících z plodiště úlu dosahovat až 42 hmot. % [Chauvin, 1962; Hepburn a Kurstjens, 1988].

Ověření možného příspěvku obsahu košilek v nedokonale přečištěném vosku k popsání typu poškození historických pečeti je vlastním tématem této studie.

EXPERIMENT

Vzorky

V rámci této práce byla porovnávána mikrostruktura a obsah košilek historických pečeti vosků a novodobých souší plodových plástů. Vzorky historických pečeti vosků pocházely z materiálové sbírky Národního archivu. Jednalo se o drobné fragmenty pečeti listinných fondů, pocházejících ze 12.–17. století. Celkem bylo studováno 14 „bílejších“ vosků a 14 vzorků, které při vizuálním hodnocení známky tohoto typu poškození nevykazovaly.

Novodobé souše pocházející z plodových plástů byly získány od českých včelařů z oblasti Dobřichovic, Státnic, Capartic a Zdislavy pod Ještědem. Plásty byly součástí úlu po 1–3 roky.

Část z nich nebyla před přípravou vzorků nijak upravována, část byla po dvoudenním proprání v demineralizované vodě zahřáta na 55 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 h, krátce prohnětena a stlačena na cca 10 % původní tloušťky materiálu. Po ochlazení na teplotu -10 $^{\circ}\text{C}$ byly připraveny příčné řezy pro analýzu vnitřní mikrostruktury.

Popis struktury materiálu

Morfologie lomových ploch historických vzorků a příčných řezů stěn novodobých souší byla studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) s elektronovým dělem typu FEG (FIB-SEM TESCAN LYRA3 GMU, Česká republika). Urychlovací napětí elektronového svazku bylo 5 kV. Před samotným měřením byl vzorek uchycen na podložku pomocí oboustranné, elektricky vodivé uhlíkové pásky tak, aby normála zkoumané plochy byla orientována rovnoběžně s elektronovým svazkem. Vzorek byl následně v napařovací přístroji (Quorum Q150R S, Velká Británie) pokoven 10 nm tenkou vrstvou zlata, čímž byla zajištěna dostatečná elektronová vodivost jinak nevodivého zkoumaného povrchu. Rozlišení popsané metodiky dosahuje nižších jednotek nanometrů, což umožňuje detailnější povrchovou morfologickou analýzu než dříve využitá technika rentgenové mikrotomografie.

Obsah nerozpustných částí materiálu

Aby bylo možné korelovat výskyt sledovaného typu poškození s obsahem košilek v pečeti vosku, byl u všech vzorků stanoven hmotnostní podíl košilek včelích larev, přesněji obsah složek nerozpustných ve vodě a chloroformu. Extrakce rozpustných složek ze vzorků byla provedena na fázovém rozhraní vody a chloroformu čtyřikrát při 60 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 15 min. Samotné stanovení bylo provedeno gravimetricky. Extrakty byly uschovány pro pozdější analýzu chemického složení.

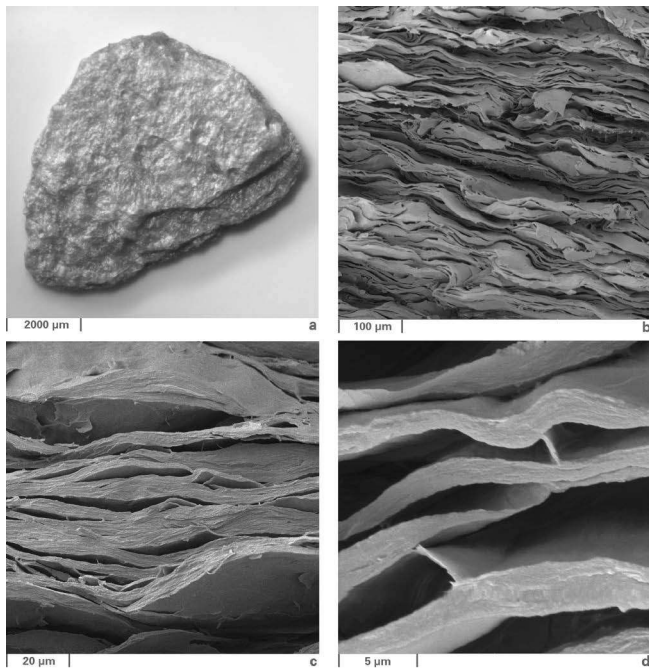
VÝSLEDKY A DISKUZE

Mikrostruktura vzorků

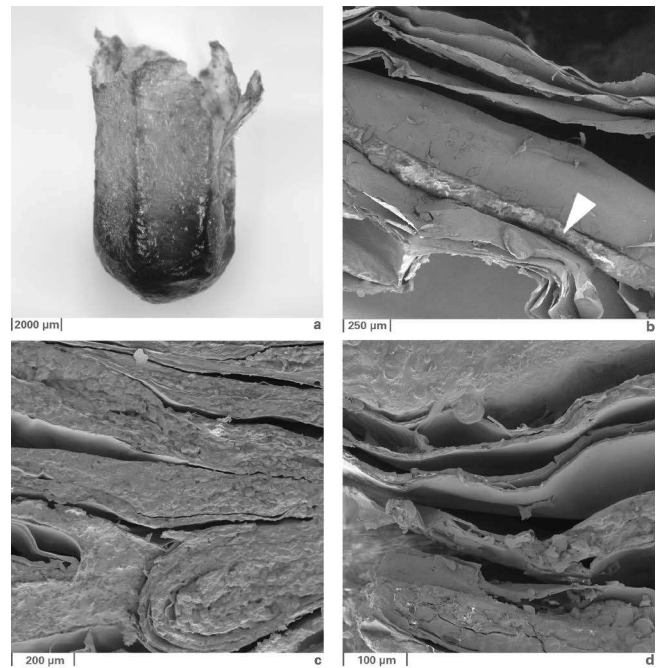
Bylo potvrzeno, že pórovitá struktura „bílejších“ pečeti může být velmi jemná. Tloušťka vrstev materiálu, které jsou navzájem odděleny šterbinovými póry, se pohybuje v širokých mezích, v mnoha případech však dosahuje pouze jednotek mikrometrů (obr. 2a–d). Vrstvy materiálu bývají deformované, protilehlé stěny pórů k sobě často důsledně nepřiléhají. V některých případech byly pozorovány tenké lamely, které se od stěny pórů oddělují v tupém úhlu. To může být způsobeno oddálením, případně vzájemným posunem vrstev materiálu v důsledku jeho mechanického namáhání (obr. 2d).

Stěny buněk novodobých souší plodových plástů obsahovaly podle očekávání souvrství včelího vosku a košilek (obr. 3a–d). Uhnětených a stlačených vzorků vznikla jemná vrstevnatá struktura. Stěny pórů jsou hladké, ve většině případů tvořené vrstvou nebo souvrstvím košilek (obr. 4). Vzájemná adheze košilek je nízká a při mechanickém namáhání materiálu snadno dochází k jejich oddělení a vzniku šterbinových pórů. Makroskopická morfologie pórů je určena způsobem hnětení a stlačení vzorků [Bartl et al., 2015; Karch et al., 2016].

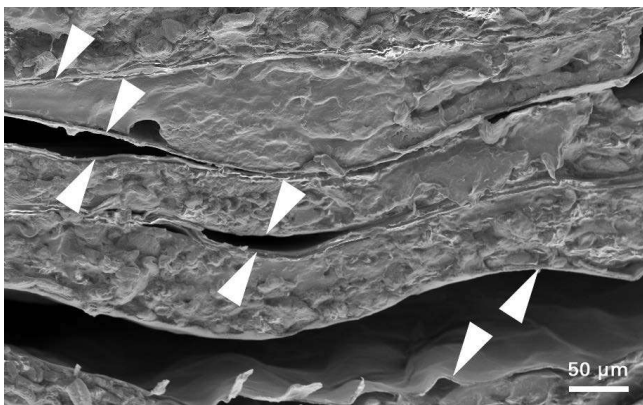
Na základě srovnání mikrostruktury historických pečeti vosků a modelových vzorků připravených z nepřečištěných souší plodových plástů bylo usouzeno, že pórovitost „bílejších“ historických vosků může souviset s obsahem košilek včelích larev. Rozhodující předpoklady pro vznik studovaného typu poškození by v takovém případě vznikly již při výběru a zpracování pečeti látky. Vysoká pórovitost mohla být jedním z faktorů, které dále vedly kurychlení změn chemického složení materiálu v průběhu staletí přirozeného stárnutí. Tyto změny jsou spojeny jednak se zvýšením tvrdosti a křehkosti materiálu, jednak přispívají k dalšímu zvýšení jeho pórovitosti [Karch et al., 2016; Bartl et al., 2019].



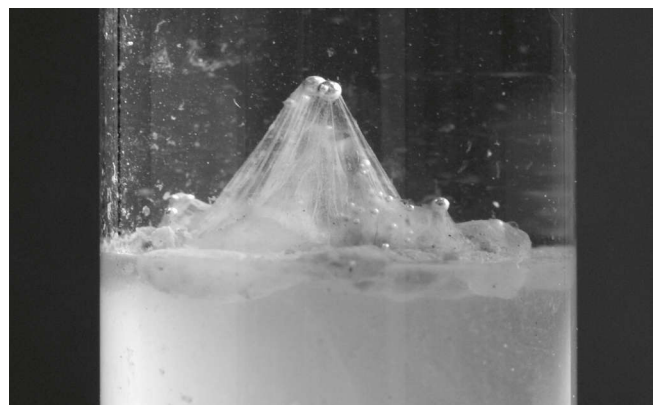
Obr. 2 Snímky fragmentu extrémně poškozené „bílé“ voskové pečeti Maximiliána II.; a: snímek v dopadajícím světle; b–d: detailní snímky pořízené SEM / *Fragment of the extremely degraded “white” wax seal of Maximilian II; a: image in reflected light; b–d: detailed images acquired by SEM*



Obr. 3 a: Souvrství košilek včelích larev vyjmuté z buňky souše plodového plástu; snímek v dopadajícím světle; b: SEM snímek mikrostruktury průřezu stěny buňky souše plodového plástu s částečně odděleným souvrstvím košilek; bílá šipka označuje vlastní voskovou stěnu; c, d: SEM snímky mikrostruktury souše plodového plástu po hnětení a stlačení na cca 10 % původní tloušťky materiálu / *a: Layers of cocoons of honey bee larvae removed from a brood cell; image in reflected light; b: SEM image of the microstructure of a cross-section of the brood cell wall with the layers of cocoons partially separated; the white arrow indicates the beeswax wall itself; c, d: SEM images of the brood comb microstructure after kneading and compression to about 10% of the original material thickness*



Obr. 4 SEM snímek mikrostruktury souše plodového plástu po hnětení a stlačení. Vrstvy včelího vosku jsou odděleny souvrstvím košilek včelích larev (označeny bílými šipkami) / *SEM images of the brood comb microstructure. The beeswax layers are separated by the layered structure of cocoons (marked with white arrows)*



Obr. 5 Hedvábné kokony včelích larev uvolněné ze vzorku historického „bílého“ vosku po extrakci rozpustných složek, nadzdvihované bublinkami chloroformu na fázovém rozhraní chloroform/voda. Průměr vialky: 17 mm / *Silk cocoons of honey bee larvae released from a sample of historical “white” wax after extraction of soluble components, lifted by chloroform bubbles at the chloroform/water phase interface. The diameter of the vial: 17 mm*

Obsah nerozpustných částí materiálů

Předpoklad, že pro historické „bílé“ vosky je charakteristický vyšší obsah košilek včelích larev, byl ověřen izolací a stanovením hmotnostního podílu nerozpustných složek ve vzorcích historických pečecních vosků. Během extrakce rozpustných složek vzorků bylo možné pozorovat množství velmi jemných kokonů, vznášejících se na fázovém rozhraní chloroform/voda (obr. 5). Jednalo se o přímé vizuální potvrzení přítomnosti košilek včelích larev v historických pečecích.

Vzorky „bílé“ vosků obsahovaly průměrně $2,2 \pm 0,9\%$ nerozpustného podílu, což je vzhledem k nízké hustotě košilek poměrně vysoké číslo. Takový obsah košilek je typický pro souše žemlové barvy. Průměrný obsah nerozpustného podílu ve srovnávacích historických voscích, u kterých tento typ poškození nebyl vizuálně patrný, dosahoval pouze $0,5 \pm 0,1\%$. Statistická analýza prokázala významný rozdíl mezi oběma hodnotami ($p = 0,007$). Studovaný typ degradace pečeti je tedy možné pozitivně korelovat s obsahem nerozpustných nečistot, obsažených v pečecní látce.

Závěrečné poznámky

Je zřejmé, že vzhledem k ceně včelího vosku nebyl v minulosti pro výrobu pečeti vždy používán materiál nejvyšší kvality. Zatímco pro přípravu ochranných voskových misek býval často používán „hrubší vosk“, vlastní otisk typáře nesly vosky přečištěné a často barvené [Krejčík a Krejčíková, 1989]. Skutečnost, že barvené vosky vykazují uvedený typ degradace spíše výjimečně, tedy nemusí souviset s biocidním účinkem pigmentů s obsahem mědi nebo rtuti, jak je

někdy usuzováno [Clydesdale, 1994; Dümmler, 2013], ale jednoduše s vyšší čistotou pečecní látky. Myšlenka, že obsah nečistot, například pylu, mezi nebo částí těl mrtvých včel, může s poškozením pečeti souviset, byla vyslovena již dříve [Lund Petersen, 2002].

Obsah košilek a výměšků larev také vysvětluje charakteristický, pro čistý včelí vosk netypický zápach, který vzniká při tavení „bílé“ vosků, ke kterému bývalo přistupováno například při spojování fragmentů pečeti metodou svařování nahřátým skalpelem.

SHRNUTÍ

Srovnávací analýza mikrostruktury historických pečecních vosků a modelových vzorků připravených z nepřečištěných souší plodových plástů vedla k formulaci hypotézy, že „bílé“ historické vosky tvoří souvrství včelího vosku a košilek včelích larev. Rozhodující předpoklady pro vznik studovaného typu poškození pravděpodobně vznikly již při výběru a zpracování pečecní látky. Vysoká pórovitost byla dále jedním z faktorů, které mohly vést k urychlení změn chemického složení materiálu v průběhu staletí přirozeného stárnutí a fragmentaci pečeti. Tyto změny jsou předmětem studia v současné době.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena Ministerstvem kultury ČR (projekt NAKI III, DH23P03OVV038).

LITERATURA

- BARTL, Benjamin; KREJČÍ, František a KARCH, Jakub. Degradace včelího vosku. In: *Restaurování voskových předmětů. Sborník ze semináře*. Praha, 22. 10. 2015. Praha: Společnost pro technologie ochrany památek, Národní technické muzeum, 2015, s. 6–10.
- BARTL, Benjamin; ZAPLETAL, Martin; URBÁNEK, Štěpán; KREJČÍ SLAVÍKOVÁ, Monika; TREJBAL, Jiří a HRDLIČKA, Zdeněk. Why Do Historical Beeswax Seals Become Brittle Over Time? *Studies in Conservation*. 2019, **64**(3), s. 138–145.
- CLYDESDALE, Amanda. Beeswax: A survey of the literature on its properties and behaviour. *SSCR Journal*. 1994, **5**(2), s. 9–12.
- COZZI, Roberta. Medieval wax seals, composition and deterioration phenomena of white seals. *Papier Restaurierung*. 2003, **4**(1), s. 11–18.
- DERNOVŠKOVÁ, Jana. The use of propolis in seal conservation. *SSCR Journal*. 1997, **8**(2), s. 12–15.
- DÜMMLER, Maren. „Blätterteigsiegel“ – Schadensphänomenon und Restaurierung. Magisterská práce. Köln: Fachhochschule Köln, 2013.
- FLEETWOOD, Gustav. The Conservation of Medieval Seals in the Swedish Riksarkiv. *The American Archivist*. 1949, **12**(2), s. 166–174.
- GARTIG, Niels. Die mittelalterlichen Siegel des Reichsarchivs Kopenhagen und ihre Konservierung. In: IADA Kongress. Freiburg, Basel, Zürich, 1967, s. 112–120. HEPBURN, H. Randall a KURSTJENS, Sef Paul. The combs of honeybees as composite materials. *Apidologie*. 1988, **19**(1), s. 25–36.
- CHAUVIN, Rémi. Sur le noircissement des vieilles cires. *Ann. Abeille*. 1962, **5**, s. 59–63.
- JAY, S. Cameron. The Cocoon of the Honey Bee, *Apis mellifera* L. *The Canadian Entomologist*. 1964, **96**(5), s. 784–792.
- KARCH, Jakub; BARTL, Benjamin; DUDÁK, Jan; ŽEMLIČKA, Jan a KREJČÍ, František. Non-destructive imaging of fragments of historical beeswax seals using high-contrast X-ray micro-radiography and micro-tomography with large area photon-counting detector array. *Micron*. 2016, **91**, s. 22–28.
- KREJČÍK, Tomáš a KREJČÍKOVÁ, Jarmila. *Úvod do české sfragistiky*. Klub genealogů a heraldiků, 1989.
- LUND PETERSEN, Marianne. Why the project was initiated. In: *Wax Seals. A Nordic Project*. Copenhagen, Danish State Archives, 2002, s. 9–15.
- MENG, Qingxin; HUANG, Rong; YANG, Shunhua; LI, Hui; YUE, Dan; GONG, Xueyang; ZHAO, Wenzheng; TIAN, Yakai a DONG, Kun. Impact of Brood Cell Cocoons on Metal Accumulation and CYP450 Detoxification Gene Expression in *Apis cerana cerana*. *Toxics*. 2024, **12**, s. 131–143.
- PALM, B. T. Torrhetsjsjuka hos medeltida sigill. In: *Meddelanden Från Svenska Riksarkivet*. Stockholm. 1957, s. 121–137.
- REIFARTH, Nicole. Das Phänomen der Schichtentrennung an Wachsumhüllungen mittelalterlicher Altarreliquiare: Diskussion der Schadensursachen und Konservierungsmöglichkeiten. *Zeitschrift Für Kunsttechnol. Konserv.* 2003, **17**(2), s. 340–354.
- SZULC, Justyna; JABLONSKAJA, Ivona; JABLONSKA, Elzbieta; RUMAN, Tomasz; KARBOWSKA-BERENT, Joanna a GU TAROWSKA, Beata. Metabolomics and metagenomics characteristic of historic beeswax seals. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2020, **152**, s. 105012. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105012>
- ŠEJHAROVÁ, Jitka. Konzervování a restaurování pečeti. In: Ďurovič, Michal. a kol. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. 2002, Praha a Litomyšl: Ladislav Horáček – Paseka, s. 290–316.
- WOODS, Chris. The nature and treatment of wax and shellac seals. *Journal of the Society of Archivists*. 1994, **15**(2), s. 203–214.
- ZHANG, Kai; DUAN, Huiling; KARIHALOO, Bhushan L.; WANG, Jianwang. Hierarchical, multilayered cell walls reinforced by recycled silk cocoons enhance the structural integrity of honeybee combs. *PNAS*. 2010, **107**(21), s. 9502–9506.