

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Biochemie

Studijní obor: Biochemie



Iveta Hradilová

Biochemické aspekty studia a restaurování starých výtvarných děl

Biochemical aspects of study and restoration of aged paintings

Bakalářská práce

Vedoucí práce: prof. RNDr. Jiří Hudeček CSc.

Praha 2012

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 28. 5. 2012

Podpis:

.....

Iveta Hradilová

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli panu prof. RNDr. Jiřímu Hudečkovi CSc. za cenné rady, ochotu a čas, který mi při vypracování této práce věnoval.

Abstrakt

Každá část uměleckého díla se postupem času mění. Dokonce i souběžně s jeho vytvářením, když tempera nebo olejová barva vysychá. Již tento děj je biochemickou změnou materiálu.

Předmětem bakalářské práce je přehledné shrnutí dosavadních znalostí o pryskyřicích a proteinových pojivech používaných ve výtvarných dílech. A to nejen z hlediska jejich složení, ale především se zaměřením na jejich proměny v čase, které se s nimi mohou stát od nanesení na plátno, dřevo, kovový podklad či papír až po nenávratné zničení. Poslední část práce je věnována biologické degradaci (působení bakterií, kvasinek, plísní atd.)

Klíčová slova: pryskyřice, terpenoidy, proteinová pojiva, degradace, oxidace, hydrolýza

Abstract

Every part of a work of art is changing in the course of time. Even simultaneously in its creation, when tempera or oil paint used dry up. Already this process can be considered as a biochemical change in the material.

The main goal of a submitted bachelor's thesis is to compile recent knowledge about resins and protein media used in works of art, to describe their composition and, in particular to evaluate the changes they undergo in time after their application on canvas, wooden or metal surfaces and paper to their irrecoverable destruction. In addition, biological degradation of these substances by several species of bacteria, yeasts and fungi is discussed in the last part of this work.

Key words: resins, terpenoids, protein media, degradation, oxidation, hydrolysis

(In Czech)

Obsah

Seznam použitých zkratk	8
1. Úvod	9
2. Pryskyřice	10
2.1. Přírodní pryskyřice	10
2.1.1. Rozdělení	10
2.1.2. Diterpenoidní pryskyřice	11
2.1.2.1. Sandarak	12
2.1.2.2. Kopály	13
2.1.2.4. Jantar	15
2.1.3.1. Damara	17
2.1.3.2. Mastix	18
2.1.4. Seskviterpenoidní pryskyřice – Šelak	19
2.1.5. Dračí krev – Dragon's blood	20
2.2. Syntetické pryskyřice	21
2.3. Proměny v čase	24
2.3.1. Autooxidace	24
2.3.2. Žloutnutí	25
2.3.3. Hydrolýza	26
2.3.4. Retro Dielsovy-Alderovy reakce (RDA)	28
3. Proteiny	28
3.1. Používané proteiny	29
3.1.1. Živočišné klijhy	29
3.1.2. Vaječný bílek	30
3.1.3. Vaječný žloutek	31
3.1.4. Kasein	32

3.2. Změny proteinů	33
3.2.1. Denaturace, vysychání.....	33
3.2.2. Hydrolýza proteinů.....	34
3.2.3. Oxidace.....	34
3.2.4. Maillardova reakce	35
3.2.5. Streckerova degradace.....	38
4. Lipidy a polysacharidy.....	38
5. Mikroorganismy a další biologičtí škůdci	41
5.1. Ochrana proti biodegradaci	41
5.2. Mikrobiodegradace na diterpenoidních pryskyřicích.....	41
6. Závěr	45
Příloha.....	47
Zdroje.....	49

Seznam použitých zkratek

IPP	isopentenyl-difosfát
AMK	aminokyselina
RDA	retro Dielsova–Alderova reakce
AO	autooxidace
MK	mastné kyseliny
PC	fosfatidylcholin
PE	fosfatidylethanolamin
SM	sfingomyelin
LPC	lysophosfatidylcholin
AGE	koncový produkt glykace („Advanced Glycation End-Product“)
G+	gram-pozitivní bakterie
G-	gram-negativní bakterie

1. Úvod

Výtvarné dílo (malba) může obsahovat organické i anorganické materiály. Ty se nacházejí ve všech vrstvách: podkladu, podmalbě, malbě i ochranné vrstvě. Mezi organické složky patří proteinová pojiva, polysacharidové gummy a vysychavé oleje. Dalšími přírodními organickými materiály jsou rostlinné pryskyřice a vosky, které slouží jako ochranné laky, a organické pigmenty, které dodávají barvu. Kromě umělecké tvorby se osvědčily i při konzervování a restaurování památek.

Tato práce je zaměřena na pryskyřice a proteiny. Jejím cílem je přehledně zpracovat dosud známé informace o těchto látkách, zejména s pohledu biochemických změn. Oleje a polysacharidy jsou tu zmíněny jen okrajově, neboť byly z větší části zpracovány v předchozích letech v práci Soni Pecháčkové [1] a Petry Boledovičové [2] na katedře biochemie. Na barviva a pigmenty byla zaměřena například disertační práce Evy Svobodové [3] na katedře analytické chemie. Zájem přírodovědecké fakulty o bádání v umělecké oblasti má již dlouhodobější tradici, první dvě studie, zabývající se spektroskopickou analýzou, byly vypracovány v roce 2006 [4, 5], další pak v roce 2010 [6].

Pro uchování našeho kulturního dědictví je potřeba dobře znát složení používaných materiálů, pochopit jak spolu navzájem interagují a ovlivňují se, jaké biochemické změny se s nimi během stárnutí uskuteční, a do jaké míry má na ně vliv vnější okolí (teplota, vlhkost vzduchu, sluneční záření, prachové částice, vzdušné polutanty - smog, oxidy dusíku, uhlíku a síry, sulfan atd.). Proto již osud děl neleží jen v rukou restaurátorů a konzervátorů, ale je potřeba úzké spolupráce s vědci z oblasti chemie.

Všechny použité názvy botanických druhů jsou v souladu s katalogem Unie botanických zahrad České republiky: BZ léčivých rostlin UK Hradec Králové - katalog Florius, dostupné online na: <http://www.florius.cz/bzlrhk/a50pa.htm>.

2. Pryskyřice

Pryskyřice vznikají na světle a vzduchu z balzámů odpařením silic, oxidací a polymerací. Popřípadě lze získat destilací z balzámů [7]. V umělecké tvorbě a restaurátorské praxi bývají součástí barev a laků [9]. Ve formě pryskyřičných laků se používají v malířství již od 11. století – chrání a dotváří díla i po umělecké stránce.

Jsou složeny z různých látek, většinou organických, obsahujících uhlík, kyslík a vodík, ale nikdy ne dusík. Z chemického hlediska jde o složité směsi pryskyřičných kyselin (ať již alifatických či aromatických), alkoholů, esterů, fenolů, ketonů a uhlovodíků.

2.1. Přírodní pryskyřice

2.1.1. Rozdělení

I když přírodní pryskyřice tvoří velice různorodou a početnou skupinu látek, lze ji rozdělit podle určitých hledisek.

Podle původu a způsobu sběru rozeznáváme pryskyřice:

- 1) Fosilní: jantar, kopál
- 2) Recentní: ty jsou většinou rostlinného původu (př. kalafuna, mastix, damara, sandarak, měkké kopály), živočišného původu je pouze šelak.

Podle tvrdosti rozeznáváme pryskyřice:

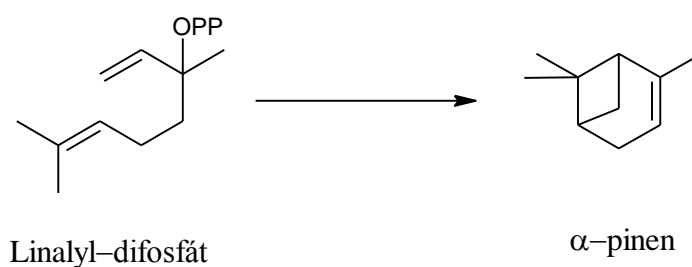
- 1) Tvrdé: jantar, fosilní kopály
- 2) Měkké: kalafuna, mastix, damara, šelak, sandarak, manilské kopály [7].

Měkké pryskyřice obecně špatně odolávají stárnutí, podléhají autooxidaci, časem mění barvu s výjimkou damary. Tvrdé jsou stálejší pryskyřice, stářím hnědnou a žloutnou mnohem pomaleji a mají obecně méně tmavší barvy než tuhnutí oleje [7].

Protože pryskyřice patří do rozsáhlé skupiny terpenoidů, nabízí se i další dělení podle počtu atomů uhlíku v molekule na monoterpenoidy (desetiuhlíkaté sloučeniny vzniklé spojením dvou isoprenových jednotek), seskviterpenoidy (patnáctiuhlíkaté molekuly složené ze tří isoprenových jednotek), diterpenoidy (sloučeniny s dvaceti atomy uhlíku ze čtyř isoprenových jednotek) a triterpenoidy (třicetiuhlíkaté sloučeniny vzniklé ze

šesti isoprenových jednotek) [8, 10]. Monoterpenoidy a seskviterpenoidy můžeme najít pohromadě buď s diterpenoidy nebo triterpenoidy [8], zatímco di- a triterpenoidy se nikdy nevyskytují společně [9]. V přírodě se vyskytují i pryskyřice, které nemají terpenové chemické složky, jsou jimi peruánský balzám, styrax a benzoin. Ty však nenašly v oblasti malby uplatnění [9].

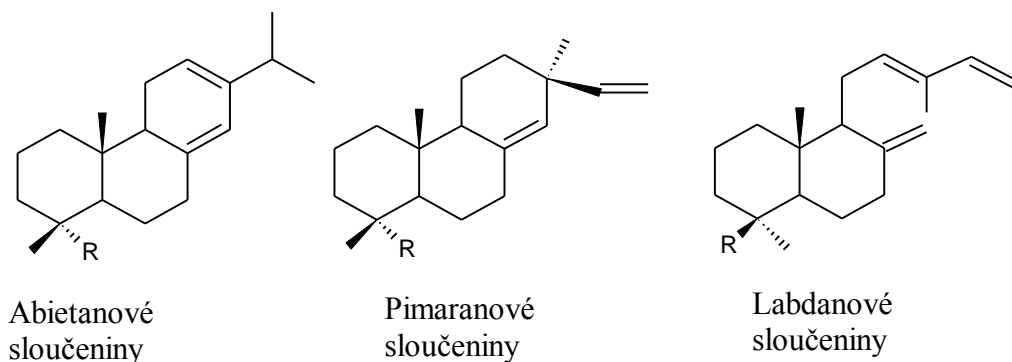
Monoterpeny obsahuje například terpentýn (terpentýnový olej) získávaný z rostlin z čeledi borovicovitých (*Pinaceae*), a to hlavně bicyklické terpenové uhlovodíky *alfa-* a *beta-*pineny [10]. Biosyntéza terpenoidů vychází ze dvou pětiuhlíkatých „isoprenových ekvivalentů“, isopentenyl-difosfátu (někdy označovaným též isopentenyl-pyrofosfát a zkracovaný IPP) a dimethylallyl-difosfátu, které se spojují v orientaci hlava–pata [10]. Například v případě pinenu je to linalyl-difosfát, chemické vzorce jsou zobrazeny na obrázku 1.



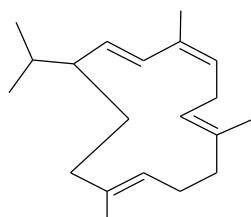
Obr. 1: Vznik α -pinenu z linalyl-difosfátu [11].

2.1.2. Diterpenoidní pryskyřice

Pryskyřice z této skupiny jsou produktem rostlin ze dvou velkých skupin: třídy jehličnanů (*Coniferales*, *conifer*) a čeledi bobovitých rostlin (řád bobotvaré) (*Fabaceae*), dříve označovaných jako motýlokvěte (*Leguminosae*). Hlavní skupiny přítomných látek lze rozdělit podle struktury skeletu na sloučeniny se třemi kruhy (stabilnější pimarové látky: kyseliny pimarová, isopimarová, sandarakopimarová; a abietanové sloučeniny: kyseliny abietová, neoabietová, palustrová, levopimarová), se dvěma kruhy (labdanové sloučeniny: kyseliny komunová, agathová a larixol s larixolacetátem), a s jedním kruhem (deriváty thunbergenu, např. cembren) [8, 12]. Jednotlivé typy zmíněných struktur jsou znázorněny na obrázku 2 a 3.



Obr. 2: Skeletární struktury diterpenoidních pryskyřic [8].



Obr. 3: Derivát thunbergenu cembren [8].

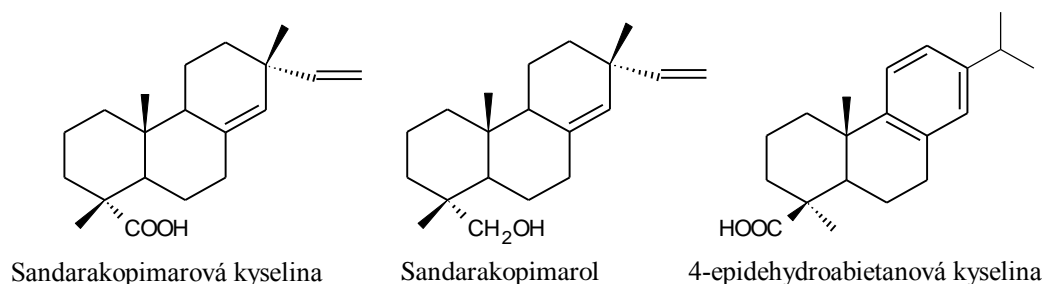
Přirodn  pryskyřice používají umělci a restaurátoři jako pojiva, n těrrov  hmoty a laky. Uplatnění nařly i mimo uměleckou sféru: v medicíně, ve farmacii, kosmetice, potravinářství, řperkařstv  atd.

Představiteli skupiny diterpenoidních pryskyřic, o kterých bude v dalřm textu pojednáno podrobněji, jsou sandarak, kopály, kalafuna a jantar. Do této skupiny látek dále řadíme ben tsk  balzám, zvan  t ř ben tsk  terpentýn (z modřinu opadavého, *Larix decidua* Mill. [9]), kanadsk  balzám (z jedle balz mov , *Abies balsamea* L. [7]) a řtrasbursk  balzám/terpentýn zisk van  z jedl  (*Abies alba* Mill., *Abies excelsa* Lam., *Abies picea* L., *Abies pectinata* Lam. [15]).

2.1.2.1. Sandarak

Zisk v  se z jehličnanů z řeledi cypřiřovit ch (*Cupressaceae*), konkr tn  ze stromu zeravu sandarakov ho (*Callitris quadrivalvis* Vent.) [7, 13] a sandarovn ku řl nkovan ho (*Tetraclinis articulata* (Vahl) Mast.) [14], rostoucích v oblasti Středozemního moře (Maroko, Tunis, Alřírsko), Austrálii nebo severn  Ameriky. Dobře se rozpouřt  v

alkoholech a etheru, částečně pak v terpentýnu, sirouhlíku a chloroformu [15]. Stářím červená vlivem atmosferické vlhkosti. Poskytuje křehký, lesklý film, který je tvrdší než mastixový či damarový [7]. Křehkost lze zmírnit přidáním ricinového oleje nebo benátským balzámem. Dominantní složkou v sandaraku je kyselina sandarakopimarová ($C_{19}H_{29}COOH$), zaujímající až 80 % hmotnosti, v menší míře potom sandarakopimarol ($C_{20}H_{31}OH$) a kyselina 4-epidehydroabietová ($C_{19}H_{26}COOH$) [14]. Struktury těchto látek jsou uvedeny na obrázku 4.



Obr. 4: Hlavní látky obsažené v sandaraku [14].

Sandarak je od 16. století užíván v kombinaci s kalafunou za účelem zdokonalení vlastností lakových filmů. [13], především olejových, jenž jsou na vzduchu odolnější než těkavé laky. Kdybychom šli dále do historie, tak ve středověku byl používán k balzamování. Dnes slouží i k lakování negativů na skleněných deskách [15], společně s mastixem jako lepidlo na vousy a našel také uplatnění ve formě vykuřovadla.

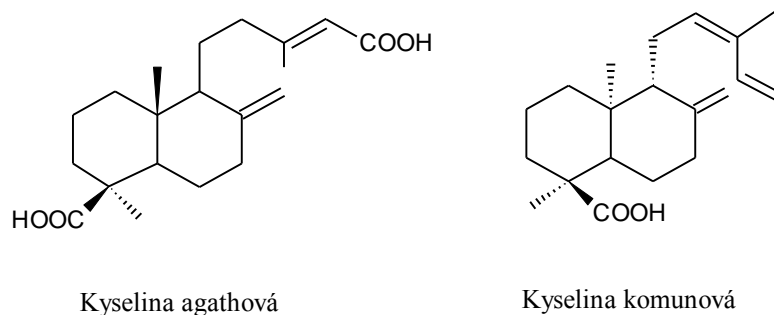
2.1.2.2. Kopály

Pojem kopál je souhrnný název pro větší množství pryskyřic, lišících se původem, barvou, tvrdostí a rozpustností. Nejčastěji se rozdělují podle tvrdosti do dvou základních skupin na měkké a tvrdé kopály [7].

Mezi měkké, které jsou někdy označovány jako nepravé, patří kopály manilské, indické a kauri. Svou tvrdostí se jen málo liší od damary, mastixu a kalafuny. Jsou rozpustné v ethanolu, methanolu, chloroformu a ledové kyselině octové [16].

K tvrdým, pravým řadíme kopál zanzibarský, západoafrický nazývaný kongo, bengálský, kamerunský, mozambický, baltský, angolský, madagaskarský, bombajský a další. Jde o výměšek rostliny z čeledi sapanovitých (*Caesalpinioideae*) z rodů damaroň (*Agathis*) a drsnolusk (*Trachylobium*), rostoucích v Africe, kopálovníku obecného (*Hymenaea courbaril* L.), pocházejícího z Jižní Ameriky atp. [8, 16]. Do této skupiny patří i pryskyřice ryze fosilního původu, které jsou pozůstatky dávno vyhynulých kopálovníků. Tvrdé kopály se rozpouštějí jen částečně v terpentýnu, ethanolu a chloroformu.

Chemické složení se liší v závislosti na druhu, prokázána byla přítomnost kyseliny *cis*- a *trans*-komunové a agathové (Obr. 5).

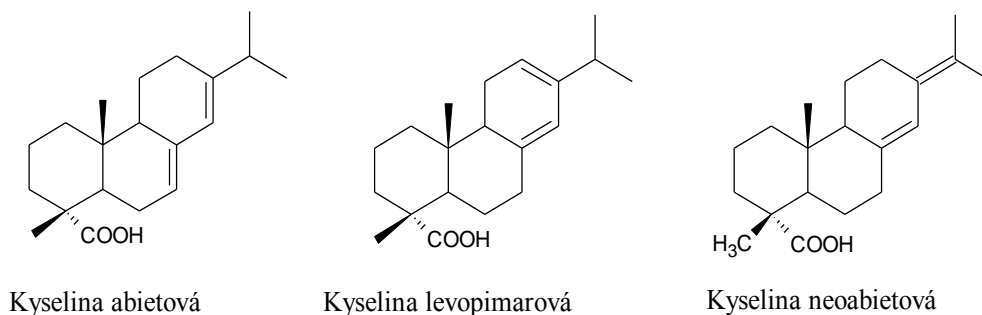


Obr. 5: Vzorce kyselin nalezených v kopálu [8].

V umělecké oblasti našly kopály uplatnění zejména jako olejové laky. Tvrdé kopálové laky byly dlouho považovány za nejtrvanlivější laky vůbec. Dodnes se používají v restaurování obrazů a jsou přísadou do laků pro hudební nástroje (housle). V minulosti byla tato pryskyřice předepisována v medicíně pro léčbu některých nemocí a Aztékové ji pokládali za spirituální materiál, vyhazovali ji do ohně během obětování bohům. O náboženském účelu svědčí i božské figurky nalezené při vykopávkách Velkého chrámu (the Great Temple, Templo Mayer) v Mexico City, které byly zhotovené z kopálu [17].

2.1.2.3. Kalafuna

Hlavní složkou kalafuny (z 80 až 95 %) jsou pryskyřičné kyseliny sumárního vzorce $C_{19}H_{29}COOH$, s nejvyšším zastoupením kyseliny abietové, levopimarové a neoabietanové, které se liší pozicemi jejich dvojných vazeb v molekule (viz obr. 6) [13].



Obr. 6: Hlavní složky kalafuny [8].

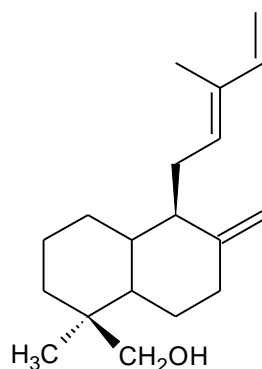
Kalafuna se získává ze stromů z čeledi borovicovitých (*Pinaceae*). Podle svého původu a podle druhu jehličnanu se dělí na kalafunu francouzskou z borovice přímořské (*Pinus maritima* Mill.), rakouskou z borovice černé (*P. nigra* Arnold), německou z borovice lesní (*P. sylvestris* L.), ruskou z borovice sibiřské (*P. sibirica* Du Tour), americkou z borovice bahenní (*P. pallustris* Mill.) a australskou z borovice bažinné (*P. australis* Mill., nazývané též *P. longifolia* Mill.) [7]. Kalafuna se nerozpouští ve vodě, dobře se rozpouští v terpentýnové silici, alkoholech, ketonech, chlorovaných a aromatických uhlovodících [15]. V alkalických roztocích za zvýšené teploty vytváří pryskyřičná mýdla.

Ve výtvarném umění plní funkci temperových emulzí anebo se využívá jako pojivo olejomalb. Bývá používána jako příměs do vosko-pryskyřičných směsí pro nažehlování starých obrazů na nové plátno [9]. Malé množství kalafuny se přidává k damarovým lakům pro zvýšení průhlednosti filmů. Po prokázání její rychlé degradace, kdy zpočátku průhledný, lesklý lakový film se záhy zakaluje, mění barvu do žluta až hněda a posléze zcela zpráškovatí, se od používání této pryskyřice upustilo. Jak je všeobecně známo, mimo malířskou sféru našla uplatnění v hudební oblasti, kalafuna se nanáší na žíně smyčců, aby se zvýšil třecí odpor. Dále slouží k pájení neboli letování a při porážkách prasat k odstraňování štětin z kůže.

2.1.2.4. Jantar

Tato diterpenoidní pryskyřice je zástupcem fosilních pryskyřic. Pochází z vyhynulých jehličnatých stromů z období třetihor. Největší naleziště jsou na pobřeží Baltského moře, odtud název baltský jantar [7, 15], významnou oblastí je i Dominikánská republika (množství jantaru pestrých barev). V menší míře je nalézán i v místech severní a

střední Ameriky, Rusku, Ukrajině nebo Polsku [15, 19]. Nachází se v průhledných nebo průsvitných kouscích zbarvených nejčastěji do různých odstínů žluté, žlutohnědé až hnědočervené barvy. Objevuje se však i zelený, modrý (ten je velmi vzácný) a černý [19]. Chemické složení jantaru se liší v závislosti na místě naleziště. Významný podíl představuje kyselina jantarová (butandiová, $C_2H_4(COO)_2$) a její deriváty [7], dále obsahuje kyselinu komunovou (obrázek č. 5 na str. 14) a komunol (obr. 7) [15]. Tato tvrdá pryskyřice taje kolem 350 až 370 °C, výjimkou je baltský jantar s bodem tání při 287 °C [15]. Jantar není úplně rozpustný v žádném známém rozpouštědle, částečně se rozpouští v lihu, acetonu, benzenu a etheru. Aby se z něj mohl připravit lak, musí se roztavit, čímž vznikne tmavě hnědý vytavený jantar, který je též označován jako jantarová kalafuna [7,15]. Tato pozměněná pryskyřice je měkčí a křehčí než původní jantar, rozpouští se v lihu, terpentýnové silici a za zvýšené teploty i v tuhoucích olejích [15].



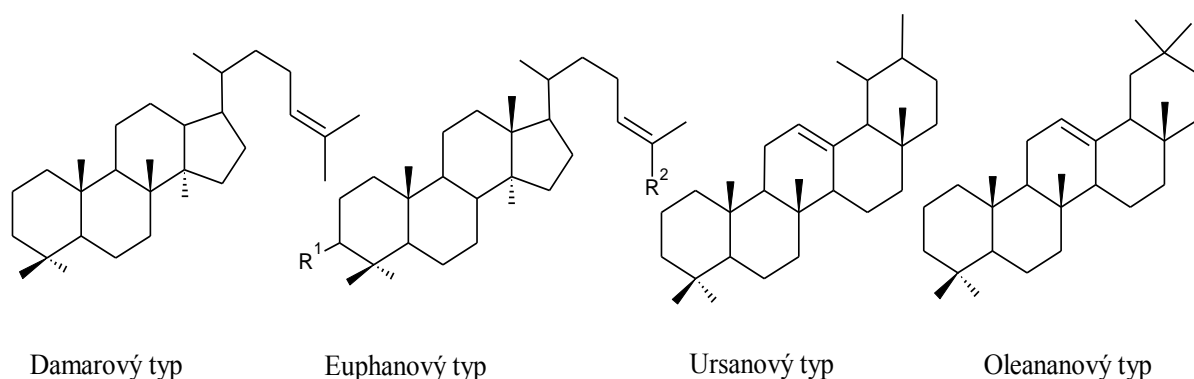
Komunol

Obr. 7: Chemická struktura komunolu [15].

Od nepaměti se jantar používá ve šperkařství (perlové náhrdelníky a náramky), k výrobě ozdobných spon, gombíků a různých amuletů [16, 19]. Dříve byl využíván na ochranu proti poškrábání citlivých vrstev skleněných negativů [15]. V malířství našel uplatnění ve formě laků. Právě jantarové laky jsou však velmi tvrdé a nesnadno se po zaschnutí z obrazů snímají, proto jsou dnes nahrazovány převážně mastixovými a damarovými laky [7].

2.1.3. Triterpenoidní pryskyřice

Mezi nejhojněji používané přírodní triterpenoidní pryskyřice v malířství patří damara a mastix. Používají se zejména jako laky, které dodávají barvám sytost, zajišťují lesklý a hladký povrch malby, chrání dílo před environmentálními vlivy (přístup vlhkosti, prachových částic a škodlivých plynů obsažených v atmosféře) [18, 21]. Odolávají lépe žloutnutí a dalším degradačním procesům než diterpenoidní pryskyřice [20]. Kromě hlavní triterpenoidní složky obsahují menší podíl uhlovodíkových polymerů a seskviterpenoidů. Z triterpenoidů damara obsahuje větší podíl sloučenin damaronového a euphanového typu (tetracyklické látky), zatímco mastix ursonového a oleananového typu (pentacyklické látky) [8, 22]. Jednotlivé typy struktur jsou znázorněny na obrázku 8.



Obr. 8: Skeletární struktury triterpenoidních pryskyřic [8].

2.1.3.1. Damara

Získává se z tropických rostlin čeledi *Dipterocarpaceae* (dvojkřídlačovité) z rodu *Shorea*, *Balanocarpus* nebo *Hopea* [7], rostoucích ve východní Indii, Malajsii a na Novém Zélandu [8]. Je to bezbarvá nebo mírně nažloutlá měkká pryskyřice, která vyniká svou optickou stálostí. Stářím se její barva mění jen velmi nepatrně, to je v malbě velice ceněno [7]. Ovšem damara má i své nevýhody, ve vlhkém prostředí se její lakový film rychle zakaluje – bělá. Tento účinek se potlačuje přimícháním vosků (nejčastěji včelího) nebo vysychavých olejů (hlavně polymerovaného lněného oleje) [7]. Oproti jiným pryskyřicím je málo kyselá, obsahuje pouze 23 % kyseliny damarové ($C_{54}H_{77}O_3(COOH)_2$). Dalšími složkami jsou rezeny (40 % α -rezeny, 22 % β -rezeny) a asi 10 % damarového vosku [7, 9, 15]. Rezeny jsou uhlovodíky o vysoké molekulové hmotnosti, vyznačující se značnou

odolností a stálostí vůči chemickým vlivům. Alfa-formy rezenů jsou rozpustné v alkoholu, beta-formy jsou v něm nerozpustné [15]. Damara je dobře rozpustná v uhlovodících, esterech a terpentýnové silici, částečně v alkoholech a ketonech. Její dobrá rozpustnost je velice výhodná při konzervování obrazů, protože laky reagující snadno s rozpouštědlem lze smýt, aniž by hrozilo nebezpečí, že se poruší malba [7]. Kromě malířství (obrazové laky, přísada do olejových barev a temper nebo podklad před malováním) se používá do tiskařských inkoustů [16] a jak je všeobecně známo, v léčitelství plní funkci vykuřovadla.

2.1.3.2. Mastix

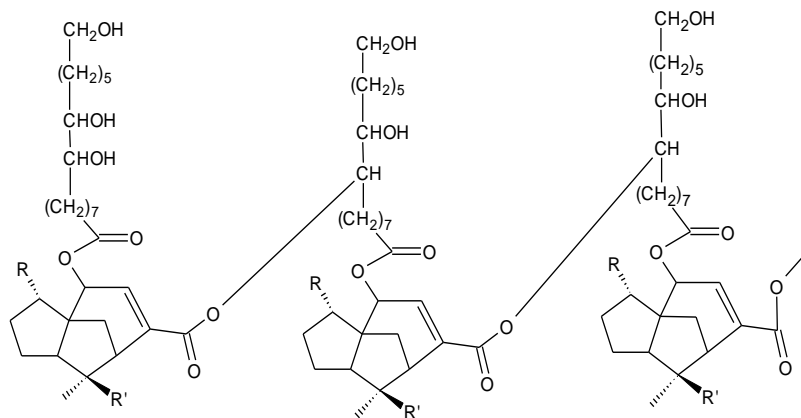
Pochází z kůry keříčkovité rostliny *Pistacia lentiscus* L. (česky Pistácie lentišek z čeledi ledvinovnickovitých), pěstované v oblasti Středozemního moře, především na ostrově Chios [7]. Obsahuje kolem 42 % pryskyřičných kyselin a 50 % nezmýdelnitelných rezenů [15]. Jde o měkkou nažloutlou pryskyřici rozpustnou v aromatických uhlovodících, chlorovaných uhlovodících, amylalkoholu a terpentýnové silici. Částečně je mastix rozpustný také v ethanolu [9, 15]. Mastixový lak s terpentýnovým olejem zasychá velmi pomalu, s petrolejem rychleji. Oproti damare není mastix tak opticky stálý, s přibývajícím stářím žloutne a oranžoví. Klesá i jeho pružnost, stává se křehkým. Kromě damary dnes bývá nahrazován cyklohexanovou (syntetickou) pryskyřicí. Použití mastix nenašel jen v oblasti malby, ale najdeme ho i v tiskařském inkoustu [16], lepidlech, zubních pastách, krémech a žvýkačkách. Tato pryskyřice je známá i léčivými účinky – zklidňuje žaludek, působí proti kašli.

Uvádí se, že damara a mastix v čerstvém stavu obsahují kolem 20 sloučenin. Hlavní triterpenoidní složkou těchto pryskyřic je hydroxydamarenon ($C_{30}H_{50}O_2$), známý také pod názvem dipterokarpol [23]. Damara dále obsahuje například dammaradienon ($C_{30}H_{48}O$), dammaradienol ($C_{30}H_{50}O$) a nor- α -amyron (3-oxo-28-nor-urs-12-en, $C_{29}H_{46}O$), které se v mastixu nevyskytují a na základě toho lze mastix a damaru od sebe odlišit v neznámém vzorku [20]. V mastixu najdeme kyselinu mastixadienovou, isomastixadienovou a 3-oxoolean-18-en-28-ovou a další látky [23]. Vzorce výše uvedených sloučenin jsou zobrazeny v příloze 1 (str. 47).

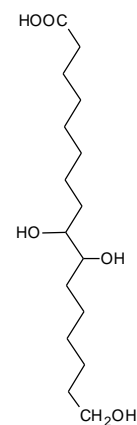
2.1.4. Seskviterpenoidní pryskyřice – Šelak

Je jediným zástupcem přírodní pryskyřice živočišného původu. Vylučuje ho jako produkt látkové výměny červec lakový *Tachardia lacca* [7], některé zdroje ho též uvádí pod názvem *Lacifer lacca* Kerr [9, 24], z čeledi puklicovitých (*Coccidae*). Prostřednictvím tohoto sekretu chrání svoje larvy před okolními vlivy. Hmyz parazituje na některých druzích tropických a subtropických stromů, rostoucích v Indii, Číně, Barmě a Thajsku. Hostitelské rostliny jsou většinou z rodů *Acacia*, *Butea*, *Ficus*, *Ziziphus* a *Schleichera* [25]. V závislosti na druhu dřeviny, která je hostitelem, se liší chemické složení šelaku.

Jde o komplexní směs mono- a polyesterů (obr. 9) s alifatickými a seskviterpenoidními kyselinami. Z alifatických polyhydroxykyselin obsahuje kolem 40 % kyseliny aleuritové (9,10,16-trihydroxyhexadekanová kyselina, obr. 10) [15], ze seskviterpenoidních sloučenin jsou to hlavně kyseliny: „jalaric acid“ a „laccijalaric acid“ [24]. Názvy šelakových kyselin byly ponechány v původním, anglickém znění, aby nedošlo k nesprávnému pojmenování látek (tyto názvy jsou rovněž použity i v oddílu 2.3.3., pojednávajícím o hydrolyze).



Obr. 9: Polyesterový řetězec šelaku [26, 27].



Obr. 10: Kyselina aleuritová [15].

Tabulka č. 1: Přehled kyselin vyskytujících se v šelaku [26]. Označení substituentů R, R' se vztahuje k obr. 9.

R	R'	Acid
CHO	CH ₂ OH	Jalaric
CHO	CH ₃	Laccijalaric
COOH	CH ₃	Laccishellolic
CH ₂ OH	CH ₃	Laccilaksholic
COOH	CH ₂ OH	Shellolic
CH ₂ OH	CH ₂ OH	Laksholic

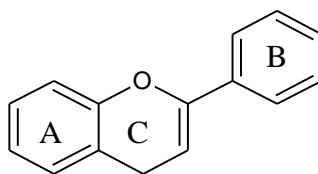
Šelakové laky předčí svou odolností proti vlhkosti laky damarové a mastixové. Není však vhodné používat je na olejomalbu, neboť líh obsažený v šelakovém laku rozpouští linoxin (tj. oxidační produkt kyseliny linolové, ztuhlý film lněného oleje) a dojde k bobtnání olejové barvy. Velice oblíbený je šelak jako fixativ pro kreslení tužkou, úhlem, pastelem, i když časem žloutne. Mezi další přednosti patří soudržnost, termoplasticita, izolační schopnost a nejedovatost [28]. Mimo uměleckou sféru se šelak uplatňuje v nejrůznějších průmyslových odvětvích (cement, solární baterie, brusné kotouče, Si-čipy [25]); v potravinářském průmyslu pod označením E904 k vytvoření lesklého povrchu a prodloužení trvanlivosti ovoce, zeleniny, cukrovinek (např. lentilky); ve farmacii k potahování tablet; v kosmetice jako složka očních stínů, rtěnek, laků na vlasy a nehty [25, 26, 28].

2.1.5. Dračí krev – Dragon's blood

Některé zdroje ji uvádí pod názvem Drako rubín [13]. Častěji je zařazována k pigmentům. Tato temně rudě zbarvená pryskyřice je vylučována různými rostlinami. Jde především o rostliny z rodů *Dracaena* (česky dračinec) a *Daemonorops* (čertovec). Dračinců je dnes známo přibližně 60 druhů, většina z nich roste v tropické a subtropické Africe, čertovců kolem 115 druhů původem z jihovýchodní Asie (Indomalajské souostroví, Moluky, Zadí Indie). Dalšími zdroji jsou rostliny *Pterocarpus draco* L. (křídlok dračí) a *Croton* (kroton), pocházející z Jižní Ameriky [29].

Chemické složení bylo v minulosti studováno mnohými autory. Přes všechny rozdílnosti v souvislosti s druhem rostliny, ze které byla pryskyřice získána, a s použitou

technikou sloužící k charakterizaci, se vědci shodují, že hlavní komponentou jsou flavonoidní látky (flavonoidy). Jde o velice rozsáhlou skupinu rostlinných fenolů. Flavonový skelet sestává ze dvou substituovaných benzenových kruhů (A, B) a jednoho pyranového (C). Kyslíkatý heterocyklus (C) je napojen na kruh A a je odpovědný za typické reakce těchto látek (Obr. 11). Všechny tři kruhy mohou být substituovány hydroxy- nebo methoxyskupinami. Podle stupně oxidace pyranového kruhu se klasifikují na flavany, flavanoly, flavony, flavanony, flavonoly, chalkony, anthokyanidiny atd. [30]. Některé jejich chemické vzorce jsou uvedeny v příloze 2 a). Nejběžnějšími látkami v dračí krvi jsou drakorhodin (anhydro-7-hydroxy-5-methoxy-6-methyl-2-fenyl-benzopyranol) a drakorubín [31], jejich struktury jsou zobrazeny v příloze 2 b) (str. 48).



Obr. 11: Obecná struktura flavonoidů [30].

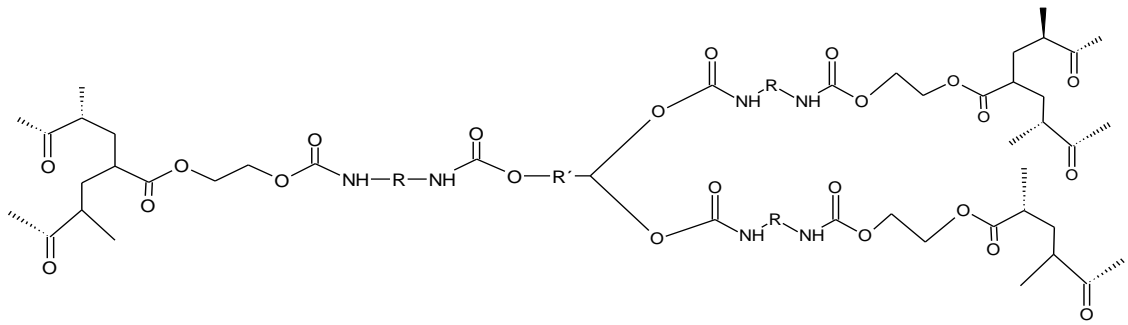
Jelikož tato pryskyřice časem bledne, je dnes většinou nahrazována stabilnějšími syntetickými produkty. Ve středověku sloužila ke ztvárňování knižních miniatur [13]. Největšího rozkvětu dosáhlo použití dračí krve na poli umění mezi 15. až 19. stoletím. Umělci byla obzvlášť ceněna její speciální vlastnost tvorby filmu přirozeně červené barvy a zároveň uchování průsvitnosti [29]. Ve formě laků nebyla používána jen na obrazech, ale i na nábytek a hudební nástroje (housle) [13]. Identifikována byla i v tzv. zlatých lacích, které měly navozovat iluzi zlata na oltářích, sochách a rámech [29]. V pigmentech najdeme dračí krev nejen v malbě, ale i na textiliích [31]. Kromě toho byla uplatněna v kosmetických a farmaceutických prostředcích (zubní pasty, tělové oleje, léčiva).

2.2. Syntetické pryskyřice

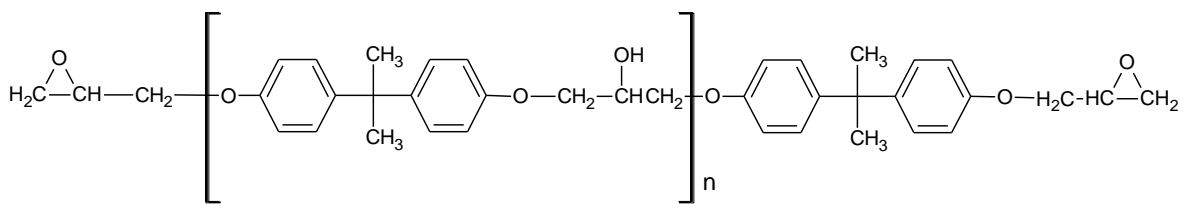
S rozvojem makromolekulární chemie za průmyslové revoluce koncem 19. a počátkem 20. století se začaly připravovat syntetické pryskyřice [33]. Častěji než homopolymery (polymery vystavěné ze stejných monomerních jednotek) jsou utvářeny kopolymery, které vznikají ze dvou nebo více rozdílných monomerů [10]. Syntetické

polymery se získávají třemi základními reakcemi: polymerací, polykondenzací a polyadící. Polymerace je řetězová chemická reakce, při které se spojují nenasycené nízkomolekulární látky, přičemž se nevytvářejí žádné vedlejší produkty. V závislosti na druhu monomeru a druhu katalyzátoru může polymerace probíhat několika mechanismy: radikálově (vyvolané teplem, UV nebo gama-zářením), iontově (kationtovou polymerací zajišťuje např. BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , H_2SO_4 a aniontovou např. akrylonitril, styren, butadien, estery kyseliny methakrylové) nebo koordinačně (pomocí Zieglerových–Nattových katalyzátorů, ty se připravují kombinací sloučenin přechodných kovů IV. až VII. skupiny, nejčastěji halogenidů nebo oxyhalogenidů Ti, Zr, V, Cr, Mo, a organometalických sloučenin kovů I. až III. skupiny periodické tabulky prvků) [9, 34]. Zástupcem takovýchto syntetických výrobků jsou pryskyřice polyakrylátové (obr. 12) [33]. Polykondenzace je reakce, při níž se z výchozích nízkomolekulárních látek, obsahujících nejméně dvě funkční skupiny (hydroxylové, karboxylové, aminové nebo aldehydové) schopné reakce, tvoří makromolekulární sloučeniny. Přitom se uvolní jednoduchá látka (např. voda, alkohol, amoniak, chlorovodík). Tyto reakce je potřeba katalyzovat přidávkem kyseliny nebo zásady [9]. Příkladem polykondenzačně připravených sloučenin jsou fenolformaldehydové (fenoplasty a bakelity), močovinoformaldehydové, melaninoformaldehydové, cyklohexanové a alkydové pryskyřice. Polyadice je polyreakce, při které postupnou adicí vzniká vysokomolekulární produkt bez produkce nízkomolekulární sloučeniny [9]. Zástupci takto vzniklých látek jsou epoxidové (obr. 13) a polyurethanové pryskyřice.

V malířství jsou používány na výrobu laků, pojivových médií anebo jsou přidávány do olejových barev, v restaurátorství se s nimi můžeme setkat v lepidlech, tmelech a penetračních směsích [33]. Široké uplatnění si syntetické pryskyřice vydobily dlouhotrvající mechanickou a optickou stabilitou (obzvláště naprostou stálostí na světle a velkou odolností proti vlhkosti), dobrou přilnavostí k podkladu [34].



Obr. 12: Alifatická polyuretanová akrylátová pryskyřičná struktura [32].



Obr. 13: Struktura epoxidové pryskyřice [10].

Bližze bych se zmínila o epoxidových pryskyřicích. Připravovány jsou nejčastěji reakcí bisfenolu A (2,2-bis(p-hydroxyfenyl)propan) s epichlorhydrinem (3-chlor-1,2-epoxypropanem) nebo dichlorhydrinem. Jde o bezbarvé až nažloutlé hmoty konzistence kapalin až tvrdých, křehkých látek. Pro získání lepších vlastností jsou vytvrzovány, přejdou do netavitelného a nerozpustného stavu [9]. To se uskutečňuje polyadící sloučenin s vodíkovým atomem na epoxidové skupiny, polykondenzací přítomných hydroxylových skupin anebo polymerací epoxidových skupin. Jako tvrdidla lze užít polyamidy, anhydridy polykarboxylových kyselin či polythioly [34]. Tyto polyadící vytvořené pryskyřice odolávají dobře zásadám i zředěným roztokům anorganických a organických kyselin [34]. Jejich odolnost stoupá s rostoucí molekulovou hmotností a stupněm zesílení. Avšak působení světla podléhají a časem tmavnou. Epoxidové polymery vynikají vysokou adhezí a lepicími vlastnosti. Rozpouští se v aromatických uhlovodících, ketonech a esterech. V restaurátorství se používají jako lepidla a základ pro tmely, obohacené práškovými plnivy slouží k doplňování chybějících částí objektů (např. korozi zničené části zbraní) [9, 10]. Negativní vlastností této pryskyřice je nesnadnost, s jakou ji lze odstranit z památky v důsledku pevnosti a nerozpustnosti.

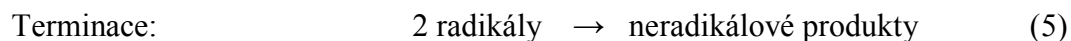
2.3. Proměny v čase

Žádný organický materiál nezůstává v původní podobě, ale časem se mění. Ke změnám dochází vlivem mechanických (nevhodná manipulace lidmi, neodborná restaurátorská činnost nebo dokonce vandalství), fyzikálních, chemických a biologických procesů. Často však nejde o jeden vliv, ale o jejich kombinaci: fyzikálně-chemický, chemicko-fyzikální atd. Dohromady to ovlivní jak strukturní, tak optické vlastnosti daného díla.

2.3.1. Autooxidace

Přírozeně téměř většina materiálů užívaná v malířské tvorbě podléhá na vzduchu samovolným oxidačním reakcím. K autooxidačním procesům dochází za světla (fotochemicky) i za jeho neúčasti. Při autooxidaci za tmy se výrazně sníží iniciační rychlost a materiál uměleckého objektu podléhá degradačním vlivům mnohem pomaleji [23].

Autooxidaci, oxidativní radikálovou řetězovou reakci, můžeme rozdělit do čtyř základních fází na iniciaci, propagaci, větvení primárních produktů a terminaci. Průběh shrnuje následující schéma [18, 35]:



Oxidace začíná vytvořením radikálů ($\text{R}\cdot$) za přispění vhodného iniciátoru. Jakmile vzniknou první radikály (1), okamžitě reagují se vzdušným kyslíkem na nestabilní peroxidové radikály (2). Ty se stabilizují na hydroperoxid (ROOH), odtržením vodíku z jiné molekuly a vznikem nového radikálu (3). Hydroperoxydy (primární produkty oxidace) jsou homolyticky štěpeny za přispění světla a případně tepla na alkoxylové ($\text{RO}\cdot$) a hydroxylové ($\cdot\text{OH}$) radikály (4). Alkoxylové radikály reagují dále za vzniku alkoholů, ketonů a právě tyto skupiny (hydroxylová a karbonylová plus dvojná vazba mezi uhlíkovými atomy), způsobí nárůst polarity materiálu. V posledním terminačním kroku se

spojují dva radikály ($\text{ROO}\cdot + \text{ROO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot + \text{R}\cdot$ nebo $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot$) na stabilní produkty neradikálové povahy (5).

Tyto primární radikálově oxidační reakce, týkající se organického materiálu, byly vědci široce zkoumány a publikovány v odborných člancích. O sekundárních reakcích autooxidace je toho známo méně. Ale s rozvojem vědy a stále dokonalejší techniky jsou i tyto děje poznávány. Mezi nejčastější sekundární projevy patří kondenzační reakce vedoucí k utváření polymerů. Například kyselina komunová na světle a přítomností kyslíku polymeruje na kyselinu polykomunovou, která způsobuje nerozpustnost jantaru a některých kopálů atp. [9]. Dále dochází k transformačním a štěpným reakcím, například i retro Dielsovým–Alderovým (více o nich v oddílu 2.3.4.) [18].

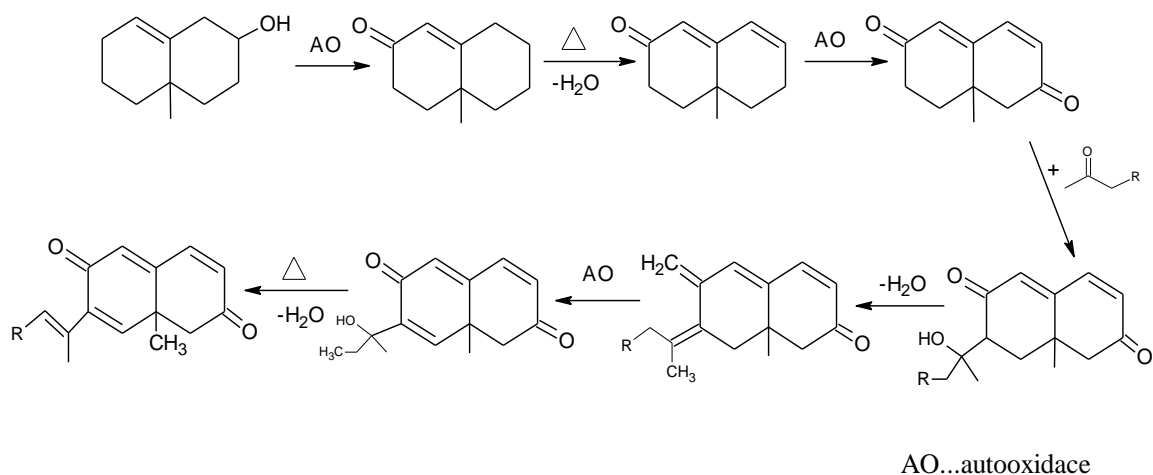
Oxidace se nezastavuje, i když se rychlost časem snižuje, neustále dochází ke „cross-linkingu“, kondenzaci, oxidativním modifikacím a zkracování postranních řetězců. Tyto transformace jsou ovlivněny vlnovou délkou světla, jak dlouhou dobu je exponát paprskům vystaven, tloušťkou vrstvy materiálu [20].

2.3.2. Žloutnutí

Po dlouholetém bádání, kdy mnoho autorů se svými týmy studovalo odlišnosti žloutnutí za světla a za tmy, dospěli k závěru, že je obvykle dominantnější za tmy. I když jsou oxidační děje za světla výraznější než za tmy, tyto nově vytvořené žluté produkty po svém vzniku ihned blednou [36].

Proces žloutnutí je zřejmě způsoben tvorbou nenasycených ketonů (viz obr. 14), utvářených aldolovou kondenzací a dehydratačními reakcemi. Běží ve dvou krocích. Nejprve oxidací vznikají bezbarvé prekurzory a ty posléze neoxidativním tepelným procesem přecházejí na barevné produkty [36, 37].

Ze schématu na obrázku 14 je vidět, že postupnou allylickou oxidací a eliminací vody se vytváří diketony s konjugovanými dvojnými vazbami, které se pohlcením viditelného záření z modré oblasti spektra, projeví žlutým zbarvením [23].



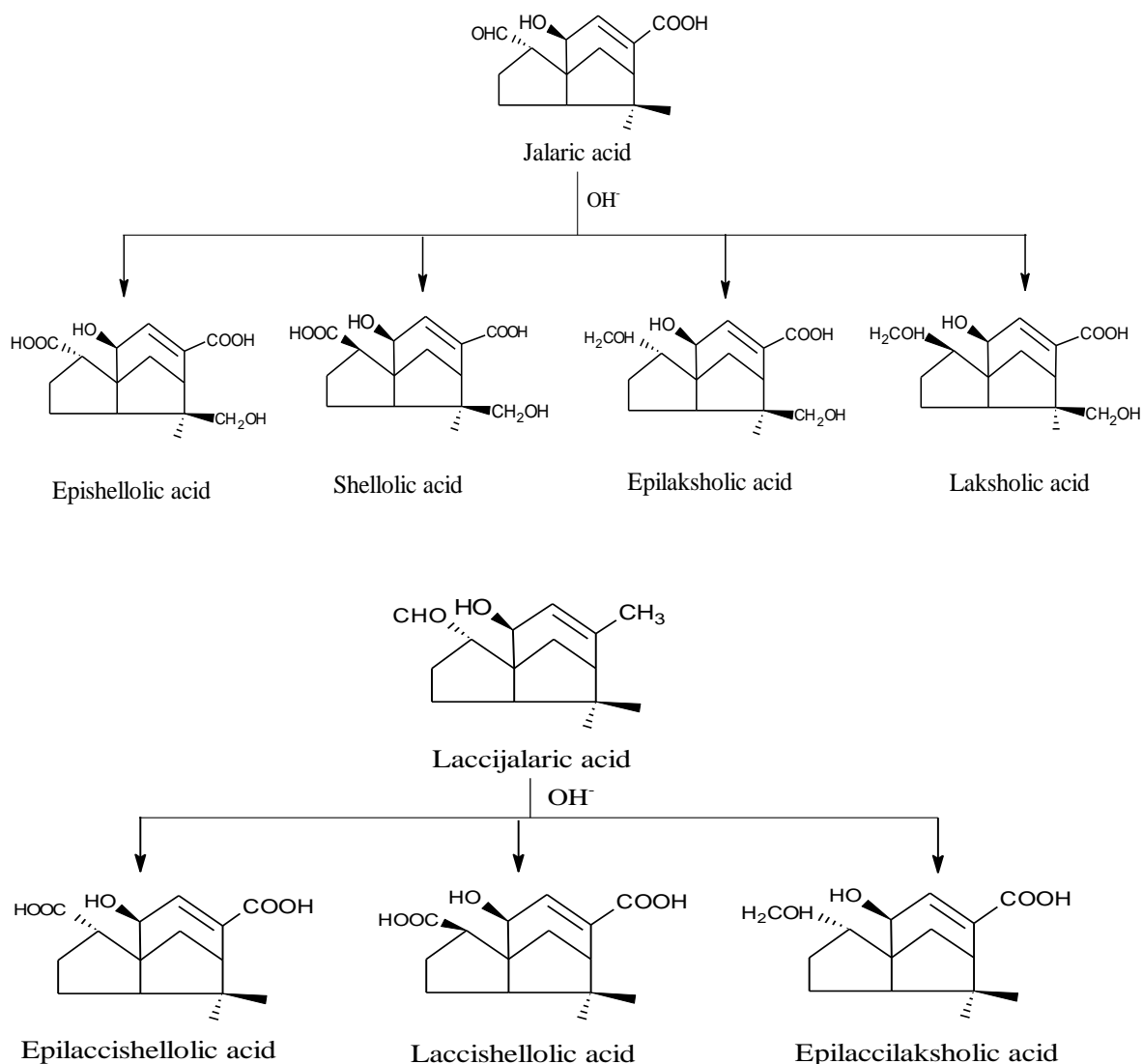
Obr. 14: Autooxidační proces za tmy vedoucí k žloutnutí [36].

Také bylo navrženo Formem, že může kombinací kondenzačních reakcí s autooxidací docházet i ke vzniku chinonů [38], cyklických nenasycených sloučenin s dvěma oxoskupinami v *ortho*- nebo *para*- poloze, které jsou známy svou barevností od bledě žluté přes oranžovou až k tmavším odstínům.

2.3.3. Hydrolýza

Degradačně působí také hydrolytické reakce. U pryskyřic převažuje hydrolýza vyvolaná nejčastěji pomocí hydroxidu draselného. Podle svého objevitele italského chemika Stanislava Cannizzara je pojmenována jako Cannizzarova reakce. Uskutečňuje se u aldehydů a ketonů, které postrádají atomy vodíku v α -poloze karbonylové skupiny, pokud by aldehyd měl v α -poloze atom vodíku, docházelo by k aldolové kondenzaci (aldolizaci) [10]. Jde o disproportionační děj, kdy se současně jedna molekula aldehydu oxiduje na kyselinu, zatímco druhá se redukuje na příslušný alkohol.

Uvedený typ reakce pozorujeme u seskviterpenoidních kyselin obsažených v šelaku (u „jalaric acid“, C₁₉H₂₈O₅ a „laccijalaric acid“, C₁₈H₂₆O₄) [24]. Jak je vidět z obrázku 15, „jalaric acid“ poskytuje disproportionačním rozkladem čtyři produkty („epishellolic acid“; „shellolic acid“; „epilaksholic acid“ a „lacksholic acid“), protože je třeba brát v úvahu *cis*- a *trans*-diastereoisomery, stejně je tomu i u „laccijalaric acid“, kde vznikají tři produkty: „epilaccishellolic acid“; „laccishellolic acid“ a „epilaccilaksholic acid“.



Obr. 15: Cannizzarův typ disproportionace u šelakových kyselin [24].

Tato reakce přispěla k prokázání, že jsou kyseliny: „epishellolic acid“ (nebo „shellolic acid“) a „epilaccishellolic acid“ (nebo „laccishellolic acid“) skutečnými součástmi pryskyřice a nevznikají až uměle. Což potvrdil Colombini se svým týmem (2003), když porovnali výsledky saponifikačních metod, kde se Cannizzarova disproportionace neuskutečňuje a tyto kyseliny se v čerstvé pryskyřici vyskytovaly ve shodném množství jako kyseliny: „jalaric acid“ a „laccijalaric acid“ [24].

2.3.4. Retro Dielsovy–Alderovy reakce (RDA)

Tyto reakce vedou k produktům s nižší molekulovou hmotností, než byla původní (mateřská) sloučenina. Ve své podstatě jde o obrácenou klasickou Dielsovu–Alderovu cykloadiční reakci, neboť tato reakce je reverzibilní. Při vyšší teplotě nebo fotoaktivaci se produkt rozkládá zpět na dien (čtyři π -elektrony) a dienofil (dva π -elektrony). K reakci dochází v šestičlenných cyklických strukturách s dvojnou vazbou, ve kterých dojde k přemístění tří elektronových párů [10]. Rozštěpí se dvě σ -vazby a utvoří se dvě nové π -vazby. Protože σ -vazby jsou většinou silnější než π -vazby, vznik aduktu Dielsovy–Alderovy reakce je energeticky výhodnější.

Předpokládá se, že retro Dielsově–Alderově reakci podléhají stárnoucí triterpenoidní pryskyřice s oleananovou a ursonovou kostrou (viz Obrázek 8 na straně 17), ačkoliv to ještě nebylo plně prokázáno [23].

RDA jsou důležité štěpící reakce u flavanonů, flavonů a flavonolů, v menší míře i isoflavonů. Sloučeniny s methoxy substituenty vykazují relativně malou RDA fragmentaci [29]. Štěpení probíhá na C kruhu základní struktury flavonoidů (viz. Obr. 11, str. 21).

3. Proteiny

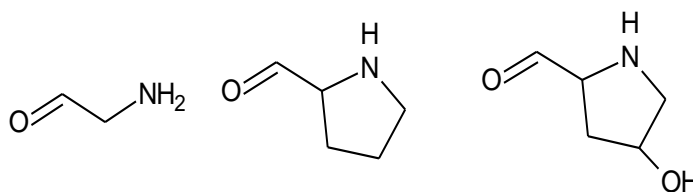
Druhou skupinou látek, které bych se chtěla více věnovat, jsou proteiny. Proteiny nebo též bílkoviny jsou biopolymery složené z mnoha aminokyselinových jednotek (obvykle 100-2000) kovalentně spojených amidovými (peptidovými) vazbami mezi skupinou $-\text{NH}_2$ jedné AMK a skupinou $-\text{COOH}$ druhé AMK do dlouhých polypeptidových řetězců [10 a 39]. Kromě peptidových vazeb se na vytváření proteinů ještě podílejí disulfidové vazby ($-\text{S}-\text{S}-$), esterové a amidové (tj. vazby umožňující spojení serinu, threoninu, argininu nebo lysinu prostřednictvím kyseliny fosforečné) [40]. V uměleckých dílech používali proteinová media umělci ve spojení s malířskou technikou temperových barev. První zmínky spadají do starověku (zmiňuje se o tom římský filosof a válečník Plinius ve svém díle *Historia naturalis*), avšak největší rozkvět byl zaznamenán ve středověku [41]. Některé proteiny se také využívaly v technice iluminace (zdobení středověkých knih) a polimentovém zlacení (tj. nanášení zlatých plátků na předem připravený podklad, poliment, který svými fyzikálními vlastnostmi umožňuje, aby mohl být kov uhlazen do lesku pomocí achátu, technika se užívá v malířství, sochařství a

uměleckých řemeslech). Dnes proteiny našly uplatnění i jako lepidla, ochranné laky na povrchu malby či izolační materiály mezi vrstvami barev. Běžně používanými proteiny živočišného původu jsou různé druhy klišů, kasein nebo vajíčka, ať již celá nebo jen oddělený bílek či žloutek.

3.1. Používané proteiny

3.1.1. Živočišné klišy

Získávají se tepelným zpracováním kolagenních tkání (s obsahem fibrilárních bílkovin) zvířat (kosti, kůže, šlachy, vazivo a chrupavky) [43]. Podle druhu organismu, respektive základní složky, ze které jsou připravovány, rozlišujeme kliš kožní (nejčastěji z hovězích a vepřových kůží), králičí (po želatině je nejideálnější pro přípravu křídového podkladu), kostní (v oblasti umění se moc nepoužívá, protože obsahuje velký podíl tuků a peptidů, které způsobují špatnou lepivost), rybí (nejkvalitnější je vyzina z měchýřů vazy nebo jesetera, hojně se používá při restaurování obrazů a ikon) a želatinu. Želatina je nejčistší a nejpružnější druh klišu [7, 42, 43]. Z chemického hlediska je přeměna kolagenu na želatinu hydratací, při tomto ději se naruší nekovalentní struktura kolagenu (konformace třířetězcového helixu), ale peptidické vazby v hlavních řetězcích zůstanou téměř netknuté [9]. Jako každá bílkovina je kolagen složen z aminokyselin. Největší zastoupení v jeho polypeptidovém řetězci má aminokyselina glycin a to téměř jednu třetinu. Vyšší podíl rovněž zaujímají prolin a 4-hydroxyprolin (Obr. 16). Dále se v kolagenu vyskytují „specifické“ hydroxyaminokyseliny: 5-hydroxylysin a 3-hydroxyprolin, které nejsou obsaženy v jiných proteinových materiálech, užívaných v malířství [42]. Jelikož klišy mají málo fotosenzitivních AMK (jako je tyrosin, trypsin, histidin), jsou na světle stálejší než vaječné proteiny a kaseinová pojiva.



Obr. 16: Strukturní vzorec glycinu, prolinu a 4-hydroxyprolinu.

Obecně jsou klišy nerozpustné v ethanolu, acetonu, nasycených a aromatických uhlovodících, naopak se rozpouští v teplé vodě a zředěných roztocích solí. Nejprve bobtnají a až při zahřátí na teplotu 35-50 °C se rozpustí. Pro své vynikající vlastnosti: pružnost, přilnavost a lepivost, které časem neztrácejí ani stárnutím, jsou řazeny mezi nejtrvanlivější a nejstálejší organické látky. Umělecká díla lepená klišem vydrží až stovky let.

První užívání klišu sahá až do pravěku (jeskynní malby) [41]. Dnes je tradičním materiálem v restaurátorství a malířství [44], uplatňuje se pro přípravu podkladů (zejména křídových a sádrových), účinných lepidel nebo jako pojídlo barev. Želatina se hojně uplatňuje i v jiných odvětvích: potravinářství, zdravotnictví a fotografickém průmyslu [9].

3.1.2. Vaječný bílek

Běžně využívaná jsou vejce slepičí, neboť jsou nejdostupnější. Bílek, jenž tvoří asi 64 % celého vejíčka, obsahuje přibližně 85 % vody a 13 % proteinů, těch je asi 40 různých druhů, které řadíme mezi glykoproteiny, globuliny a fosfoproteiny, plus malý podíl sacharidů (galaktosy, mannosy, acetylderivátů glukosaminu, galaktosaminu a neuraminové kyseliny [40]), vitamínů, minerálních látek a lipidů. Největší proteinové zastoupení má glykoprotein ovalbumin (zhruba 54 % v sušině slepičího vejíčka), který je klasifikován do tří molekulárních druhů: A1, A2 a A3. Dále je v bílku zastoupen ovotransferrin neboli konalbumin či ovokonalbumin a ovomukoid [7, 46]. Stářím vzniká reakcí thiolových a disulfidových skupin z ovalbuminu A termorezistentnější ovalbumin S [40]. Mezi významné složky bílku patří i ovomucin (vyskytuje se ve dvou podjednotkách: na sacharidy bohatý β -ovomucin a sacharidově chudý α -ovomucin), (ovo)globuliny (z nich je nejdůležitější bazický protein lysozym, G_1) a avidin. Procentuální obsahy jsou uvedeny v tabulce č. 2 na str. 32.

Vaječný bílek přimíchávali do temper již středověcí umělci. Nevýhodou je, že se stářím zbarvuje oranžově hnědě. Dále se používal jako pojivo pigmentů v iluminacích a v technice polimentového zlacení. Protože je samotný bílek křehký se sklonem k praskání a lámání, není v malířství tak hojně využíván jako vaječný žloutek [42]. Oblíbenou technikou byla tempera grassa, jde o spojení oleje a celého vejíčka, čímž se dosahovalo jasnějších a třpytivějších efektů [42, 47].

3.1.3. Vaječný žloutek

Žloutek, tvořící přibližně 27,5 % hmotnosti vajíčka, obsahuje v sušině lipidy a proteiny v poměru zhruba 2:1 [43]. Bílkoviny se nevyskytují často jako volné (jen livetiny), ale spíše vázané ve formě lipoproteinů a fosfoproteinů. V granulích jsou obsaženy vysokodenzitní lipoproteiny (HDL, z angl. High Density Lipoprotein) α - a β -lipovitelliny, lišící se obsahem fosforu, fosvitin (neboli fosfovitin) a nízkodenzitní lipoproteiny (LDL, Low Density Lipoprotein). V plazmě se nachází LDL a ve vodě rozpustné livetiny. Ty jsou známy ve čtyřech frakcích α -livetin (albumin), β -livetin (glykoprotein), γ -livetin (globulin) a δ -livetin [40, 48]. Procentuální zastoupení proteinových složek je společně s údaji pro vaječný bílek uvedeno v tabulce č. 2. Lipidy se ve vaječném žloutku vyskytují v podobě jednoduchých (neutrálních) tuků, fosfolipidů nebo jako součást složených lipoproteinů. Z fosfolipidů jsou to fosfatidylcholin, někdy označovaný jako lecithin (používaná zkratka PC), fosfatidylethanolamin (PE), sfingomyelin (SM) a lysofosfatidylcholin neboli lysolecithin (LPC) [45]. Nedílnou součástí žloutku je cholesterol. Ten působí jako ochranný koloid, tzn. obaluje emulgované částičky ve vodě nerozpustných látek a stabilizuje celý systém [9]. Oranžově žlutou barvu žloutku dodávají pigmenty ze skupiny karotenoidů (karoteny a žluté xantofyly). Karoteny jsou uhlovodíky, složené jen z uhlíků a vodíků, xantofyly mají ve své struktuře navíc kyslík [39], nejvýznamnějším xantofylem ve vajíčku je lutein (dihydroxy- β -karoten), který se působením světla rozkládá. Dalšími xantofyly jsou zeaxanthin a kryptoxanthin [45].

V uměleckých dílech má použití vaječného žloutku dlouhověkou tradici (knižní, deskové a nástěnné malby). Nalezl široké uplatnění jako pojivo pigmentů v temperových barvách [44]. Funkci emulgátoru zastávají především lecitin a vitelin. Od samostatného používání žloutkové tempéry se později začalo upouštět, přimíchávaly se k ní sikativní oleje (tzv. tempera grassa) a od roku 1500 jí vytlačovala olejomalba. Tempera je ceněna pro umožnění nanášení mnoha tahů přes sebe, avšak není vhodné barvu nanášet v silných vrstvách. Je třeba brát v úvahu, že se vaječná tempera při schnutí vyznačuje nepatrnými objemovými změnami. Vysušený žloutek vytváří elastické a mimořádně odolné filmy, co se týká odolnosti a rozpustnosti, ale tyto vlastnosti se časem vytrácejí denurací hydrofilních globulárních proteinů [43].

Tabulka č. 2: Procentuální zastoupení bílkovin vaječného bílku a žloutku [40].

Vaječný			
Bílek		Žloutek	
Protein	Obsah / %	Protein	Obsah / %
Ovalbumin	54	Granule	47
Ovotransferrin	12	Lipovitellin (HDL)	70
Ovomukoid	11	fosvitin	16
Lysozym (G ₁)	3,5	LDL	12
G ₂ globulin	~ 4	Plasma	53
G ₃ globulin	~ 4	Lipovitellin (HDL)	16
Ovomucin	1,5-3,5	Livetiny	15
ovoinhibitor	1,0-1,5	IgY	0,2
Flavoprotein	0,8		
ovomakroglobulin	0,5		
ovoglykoprotein	0,5		
Avidin	0,05		
cystatin	0,05		

3.1.4. Kasein

Tento heterogenní fosfoprotein je hlavní složkou kravského mléka, neboť představuje až 80 % všech jeho bílkovin (zbývajících 20 % připadá na proteiny syrovátky). V mléce je uspořádán převážně do micelárních struktur [39], tj. koloidních částic kulovitého tvaru s průměrem mezi 50 až 300 nm [40]. Povrch micely je hydrofilní, hydrofobní části jsou orientovány do středu. Rozlišujeme čtyři základní typy tohoto proteinu: α - (ve formě α_{S1} - a α_{S2} -), β -, γ - a κ -kasein. Procentuální zastoupení udává tabulka č. 3 (Převzato z [40]). Jediný κ -kasein je glykosylovaný (*O*-glykosidickou vazbou). Dominantní aminokyselinou je kyselina glutamová (až 22,2 %), vyššího zastoupení dosahuje i prolin (9,1 %) a leucin (9,5 %) [40]. Ve vodě je kasein prakticky nerozpustný, pouze v ní bobtná. Pro umělecké účely se rozpouští s čpavkem a amonnými solemi nebo vápnem pro nástěnnou malbu. Jakmile se kasein nanese na umělecké dílo a zaschne, vytvoří průhledný lesklý film, který je velmi křehký, mnohem křehčí než kliš, a proto ho

nelze použít pro podkladový nátěr na pružné plátno [7]. Po zaschnutí je již ve vodě nerozpustný.

Používal a stále se využívá v různorodých uměleckých odvětvích: vynikající podklad pro malbu, pojídlo barev pro nástěnné malby (kaseinové secco), přísada freskové omítky, rozpustěný v alkoholech je dobrým fixativem pro pastely, jeho roztok v alkáliích se používá jako lepidlo [41]. Kaseinát amonný se využívá pro přípravu temper díky své emulgační schopnosti [9].

Tabulka č. 3: Složení kaseinových proteinů v kravském mléce [40].

Proteiny	Podíl / %	Obsah / g.dm⁻³
α_s -kasein	42	13,4
β -kasein	25	8,0
γ - kasein	4	1,3
κ - kasein	9	2,9

3.2. Změny proteinů

3.2.1. Denaturace, vysychání

Prvním procesem, ke kterému dochází, jakmile se nanese temperová barva či vodové pojídlo, je ztráta vody. Té obsahují proteiny v nativním stavu poměrně hodně. Karpowicz ve své studii uvádí, že na 1 g proteinu připadá 0,3 až 0,5 g H₂O [49]. Odpařováním vody se porušují vodíkové vazby, které určují sekundární, terciární a kvartérní uspořádání proteinu [42]. Ovšem vzápětí se utváří nové zpevňující vazby mezi skupinami, které byly původně chráněny uvnitř nativní struktury. Změny ve struktuře bílkovin se označují jako denaturace. Denurací proteiny získávají nové, méně uspořádané struktury, ztrácejí svoji biologickou funkci a mění své fyzikální vlastnosti. Například se zvýší aktivita tím, že se zpřístupní některé postranní řetězce, které byly původně chráněny uvnitř nativní formy [42], sníží se solvatace molekuly a tím se sníží nebo úplně vytratí rozpustnost ve vodě a organických rozpouštědlech [42, 49]. Na rozsah denaturace má vliv samozřejmě druh proteinu, dále fyzikální (snížení nebo zvýšení teploty, vlastnost dopadajícího záření, relativní vlhkost vzduchu) a chemické (přítomnost solí, kyselin a zásad, povrchově

aktivních látek, pH) faktory. Želatina je mnohem stálejší vůči degradaci než vaječné komponenty [49].

3.2.2. Hydrolýza proteinů

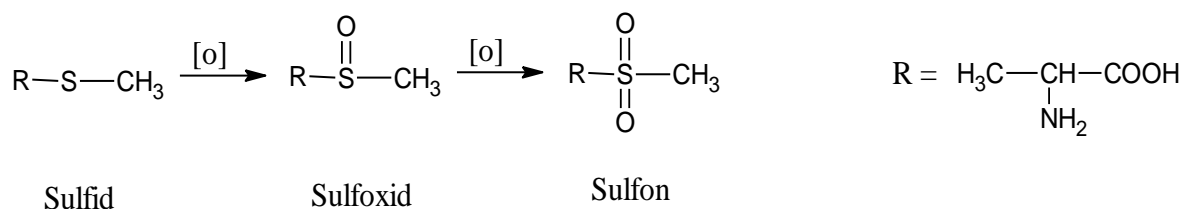
Hydrolýza je pomalý proces, který může probíhat s enzymem nebo chemicky. K jejímu rychlejšímu průběhu přispívá i vyšší teplota. Výsledkem děje je obvykle tmavnutí materiálu a snížení jeho mechanické odolnosti. Enzymové štěpení způsobují peptidasy (EC 3.4.), dříve označované jako proteasy nebo proteinasy, které potřebují poměrně dlouhý reakční čas (4 až 8 hodin) [42]. Chemická hydrolýza může být dvojí povahy, kyselá nebo zásaditá. Reakční časy se pohybují v rozmezí mezi 1-24 hodinami. Běžnější je kyselá, při které se nejčastěji v laboratoři používá kyselina chlorovodíková o koncentraci 6 mol.dm^{-3} (při $110 \text{ }^\circ\text{C}$, pod vakuem, případně v inertní atmosféře dusíku nebo argonu) [42], nebo např. kyselina mravenčí (HCOOH) [47]. Alkalickou hydrolýzu vyvolává například hydroxid sodný nebo amoniak, kdy vzniká primárně dehydroalanin z fosforylovaných aminokyselin (serinu a threoninu), které obsahují v postranním řetězci hydroxy- skupinu. A následně dojde k rozštěpení peptidových vazeb [49].

Samovolná hydrolýza přináší problémy při identifikaci proteinového média, protože může vyvolat změnu relativního množství některých AMK. A to je stanovování i bez ní dost komplikované při nízkém proteinovém obsahu (přibližně $0,1 \text{ mg}$) v heterogenní malířské vrstvě vzorku (méně než 1 mg) [42]. Během hydrolýzy se rozkládá veškerý tryptofan, který je v kyselém prostředí oxylabilní. Glutamin a asparagin se přeměňují na kyseliny (glutamovou a asparagovou) a nelze je tedy přímo kvantifikovat. Z 5 až 10 % degradují hydroxy-AMK (serin a threonin) na příslušné 2-oxokyseliny [30]. Dalším negativem je, že během hydrolýzy aminokyseliny reagují s jinými složkami původního materiálu (např. se sacharidy) za tvorby barevných nerozpustných produktů (hnědých huminů). Hlavním přispěvatelem k vzniku huminu je tryptofan [43].

3.2.3. Oxidace

Jako většina ostatních materiálů v malířských mediích podléhají i proteiny oxidačním reakcím. Přímá fotolýza chemických vazeb je téměř nevýznamná v přirozeném procesu stárnutí. Větší dopad má fotooxidace, tj. kombinovaný účinek vysokoenergetické

záření a kyslíku. Probíhá radikálovým mechanismem (podobně jako autooxidace pryskyřic) za přítomnosti fotosenzitivních látek, které vyvolají vznik volných radikálů [49]. Fotooxidačně působí některé aminoskupiny v postranních řetězcích polypeptidů, jmenovitě tyrosin, histidin, methionin, cystein, tryptofan. Například z cysteinu se vytváří cystin, methionin je oxidován za vzniku sulfoxidu a disulfoxidu (viz obr. 17) [40, 49], možným oxidantem může být vzdušný kyslík, hydroperoxydy apod. K oxidačnímu stárnutí přispívají i lipidy, které jsou ve formě lipoproteinů součástí proteinových médií a poskytují volné peroxidové ($\text{LOO}\cdot$), alkoxydové ($\text{LO}\cdot$) a lipidové radikály ($\text{L}\cdot$) [49]. S lipidovým hydroxyperoxidem reaguje postranní řetězec lysinu za tvorby iminů, které způsobují hnědnutí materiálu. Fotosenzibilizačně mohou působit i anorganické a organické pigmenty, když jsou vázány poblíž funkční skupiny AMK a vhodně napojeny na molekulu proteinu. Bylo potvrzeno, že přítomnost mědi snižuje možnost identifikace všech aminokyselin, zatímco třeba vápník omezuje jen množství kyseliny asparagové a glutamové [43].

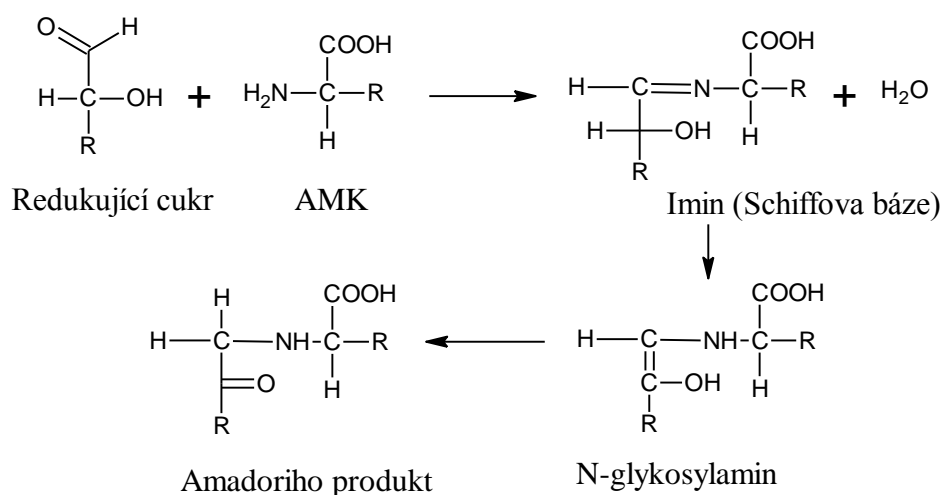


Obr. 17: Oxidace methioninu [40].

3.2.4. Maillardova reakce

K dalším změnám ve funkčních vlastnostech proteinů dochází vlivem Maillardových reakcí [50]. Tyto reakce byly nazvány po francouzském chemikovi Louisovi Maillardovi, který jako první popsal tvorbu hnědých pigmentů při zahřívání glukosy s glycinem. Po mnoho let se jimi zabývali jen vědci z oblasti potravinářské chemie, až později se zjistilo, že glykace probíhají v každém živém organismu, spolupodílí se na vzniku a rozvoji diabetických onemocnění, připisuje se jí určitý význam při klíčení rostlin [40, 51, 52] a v poslední době přitahují pozornost v souvislosti s biochemickými změnami na výtvarných dílech. Jedná se o neenzymové glykace proteinů, při kterých dochází ke kondenzaci karbonylové skupiny redukujícího cukru s volnou α -aminoskupinou (u lysinu s ϵ -aminoskupinou) bílkoviny, reakce jsou to velmi pomalé, probíhající týdny, měsíce až roky.

Maillardovy reakce probíhají ve třech krocích. V prvním iniciačním kroku se vytvoří Schiffova báze (imin) navázáním redukujícího cukru na N-konec proteinu. Jelikož je tato báze nestabilní, podlehe přesmyku přes *N*-substituovaný glykosylamin až na Amadoriho či Heynsův produkt, v závislosti na tom, jestli je reagující cukr aldosa či ketosa [51, 53]. Zjednodušené schéma je uvedeno na obr. 18. Tento meziprodukt je bezbarvý a absorbuje v blízké ultrafialové oblasti. V druhém propagačním kroku je Amadoriho/Heynsův produkt buď oxidován na *N*-karboxymethylalkylamin, nebo je rozložen na původní AMK a vysoce reaktivní meziprodukty (deoxyglukosany). V této fázi již dochází k mírnému zbarvení dohněda, které je následně zesíleno v posledním kroku. V terminačním kroku jsou deoxyglukosany formovány pomocí cyklizace a síťování („cross-linkingem“) do heterocyklických sloučenin. Ty jsou označovány jako AGEs (Advanced Glycation End-Products, koncové produkty glykace) [51, 52].



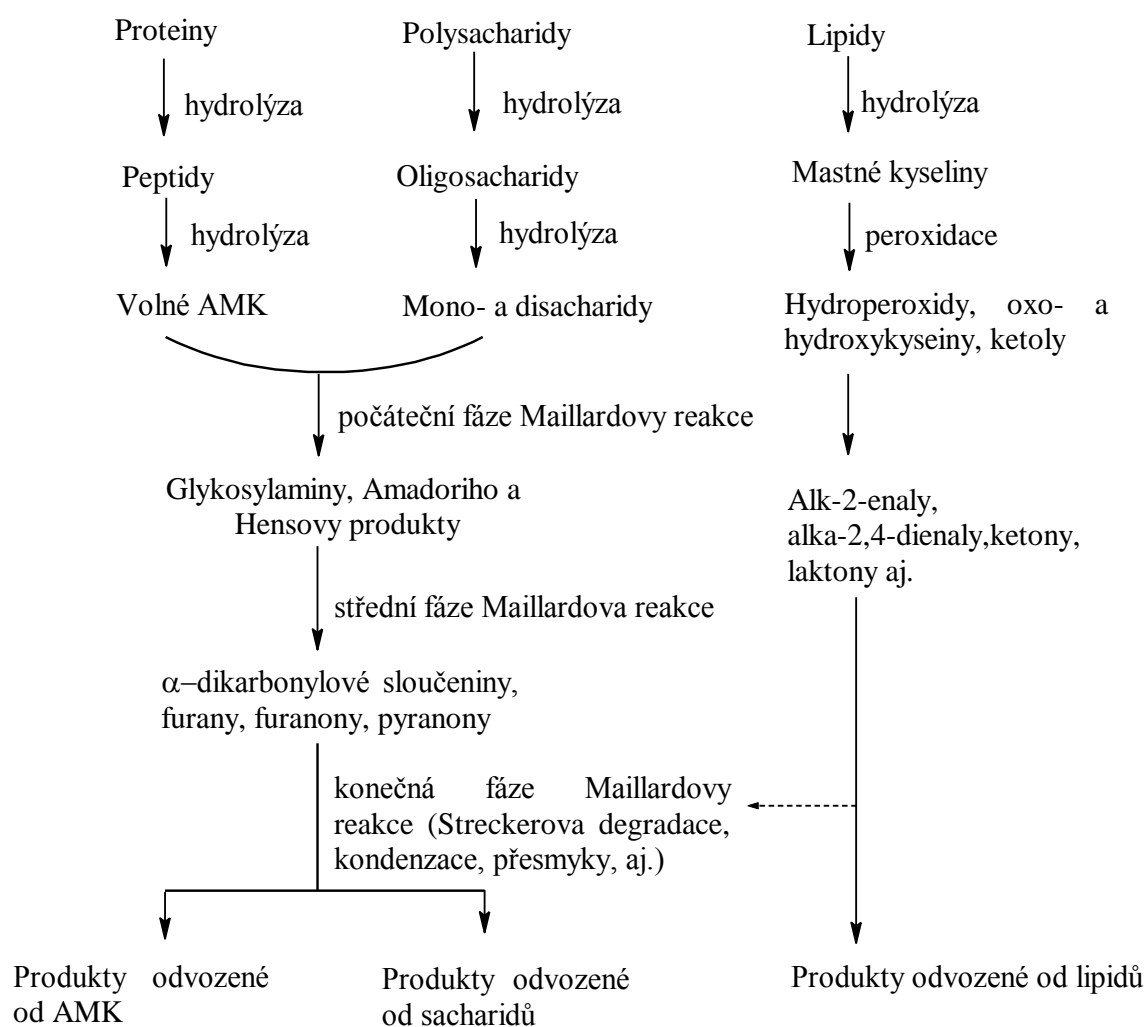
Obr. 18: Počáteční, iniciační fáze Maillardovy reakce [53].

Mezi nejvýznamnější sacharidy, podílející se na Maillardově reakci, patří z monosacharidů: glukosa, fruktosa, ribosa a galaktosa, z disacharidů především laktosa z mléka. Dále se jí účastní sacharidy vázané glykosidovou vazbou v glykoproteinech (vaječného bílku a kaseinu) a glykolipidech (vaječného bílku) po hydrolýze na monosacharidy [40]. Rychlost glykace v iniciační fázi závisí na schopnosti sacharidu existovat ve více reaktivní lineární formě (glukosa < manosa < galaktosa < fruktosa < ribosa) a na počtu atomů uhlíku v molekule cukru. Reakční rychlost je nepřímo úměrná

počtu atomů uhlíku, tomu odpovídá následující pořadí sacharidů: hexosy < pentosy < tetrosy < triosy. Přičemž aldosity jsou reaktivnější než ketosy [40, 51].

Jedno z možných vyjádření kompletního sledu Maillardovy reakce je vyobrazeno na obrázku 19.

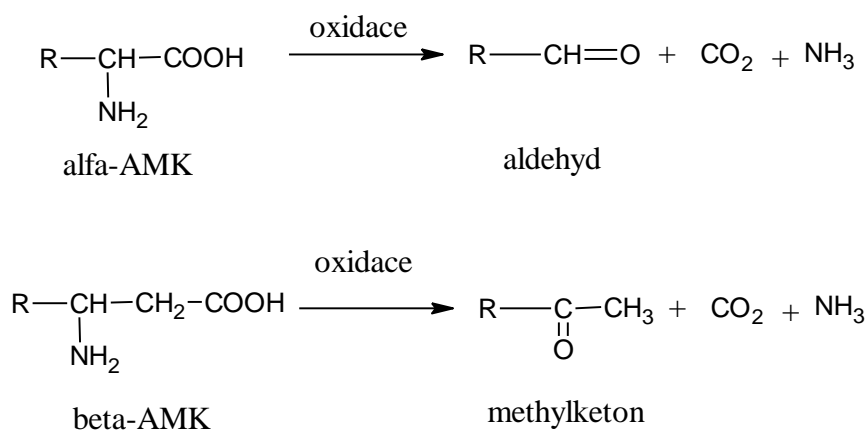
Během kyselé hydrolýzy dochází k Maillardovým reakcím, které vedou ke vzniku tmavě hnědého až černého organického materiálu (huminu) nerozpustného ve vodě [42]. V kyselých hydrolyzátech byly také identifikovány nové aminokyseliny (furosin a pyridoxin, jejichž vzorce jsou uvedeny v příloze 3) [49].



Obr. 19: Schéma Maillardovy reakce [40].

3.2.5. Streckerova degradace

Jde vlastně o součást Maillardovy reakce, jak je patrné ze schématu na obr. 19. Streckerova degradace, označovaná také jako oxidativní dekarboxylace AMK, je proces, při kterém vzniká působením oxidačních činidel karbonylová sloučenina (většinou aldehyd) o jeden atom uhlíku kratší, než byla původní α -aminokyselina. V menší míře dochází k degradaci β -AMK, vytvářených přesmyky v průběhu Maillardovy reakce, jejichž produktem jsou methylketony [40]. Obecný průběh je naznačen na obrázku č. 20. Tak se například vytvoří z glycinu formaldehyd (methanal), z alaninu acetaldehyd (ethanal), z cysteinu 2-merkptoethanal, z valinu 2-methylpropanal, z tyrosinu 4-hydroxyfenylacetaldehyd, z kyseliny glutamové 4-oxomáselná kyselina atd.



Obr. 20: Obecné schéma Streckerovy degradace [40].

Důležitým důsledkem oxidativní dekarboxylace je možná inkorporace síry a dusíku do produktu Maillardovy reakce. Dalším projevem změn materiálu je ztráta některých AMK (valinu, leucinu, isoleucinu, threoninu, threoninu, fenylalaninu) [40]. Streckerova degradace je velmi významná v potravinářské chemii, protože poskytuje vonné aldehydy.

4. Lipidy a polysacharidy

O těchto dvou skupinách bych se zmínila jen ve stručnosti, neboť již byly v souvislosti s malířstvím detailněji popisovány v jiných pracích [1, 2]. Z lipidů se v umělecké oblasti využívají vysychavé oleje a vosky. Obě tyto skupiny látek jsou

hydrolyzovatelné, tj. mají ve své molekule esterovou vazbu, jenž se dá snadno hydrolyticky štěpit [10].

Rostlinné oleje jsou triestery glycerolu a vyšších nenasycených mastných kyselin (MK), tzv. triacylglyceroly nebo acylglyceroly, dříve označované jako triglyceridy [10]. MK mají zpravidla nerozvětvený řetězec se sudým počtem atomů uhlíku, obsažená dvojná vazba bývá konfigurace Z (cis). Podle tendence podléhat autokatalytické oxidaci v přítomnosti kyslíku se oleje rozdělují na vysychavé (např. lněný a čínský dřevný olej s vysokým obsahem kyseliny linolenové), polovysychavé (zástupci makový a ořechový olej s velkým obsahem kyseliny linolové) a nevysychavé (př. olivový a ricinový olej s vysokým obsahem nasycených mastných kyselin). Hranice mezi jednotlivými skupinami je nezřetelná, orientujeme se podle jodového čísla (je měřítkem nenasycenosti tuků/olejů, udává se jako množství jodu v gramech, které je schopné navázat se na 100 g tuku). V malířství se nepoužívají nevysychavé oleje s jodovým číslem pod 100. Vysychavé oleje s jodovým číslem nad 150 vytváří silné filmy nerozpustné ve vodě a v mnoha organických rozpouštědlech [13]. Obecně podléhají oxidaci a polymeraci podobně jako pryskyřice, roli hraje hydroxylový a superoxidový radikál, singletový kyslík, přítomnost kovů z pigmentů. Dále u olejů dochází k hydrogenačním reakcím, při kterých vznikají nasycené vazby mezi atomy uhlíku, hydrolýze (vyvolané vyšší teplotou, enzymaticky či kyselým prostředím) za vzniku volného glycerolu a mastných kyselin. Stárnutí je doprovázeno žloutnutím a tmavnutím. Nejdříve byly vysychavé oleje využívány jako součásti vaječných temper a povrchových laků, později v technice olejomalby.

Vosky jsou estery mastných kyselin s jednosytnými vyššími alkoholy. Nejčastěji jde o estery kyseliny palmitové ($C_{15}H_{31}COOH$). Z alkoholů převládají v živočišných voscích, ty s 14 až 18 atomy uhlíku, v rostlinných alkoholy s 26 až 30 atomy uhlíku [54]. Kromě esterů obsahují vosky i volné alkoholy, mastné kyseliny a vysokomolekulární uhlovodíky. Dlouhé nasycené uhlovodíky způsobují hydrofobní charakter a vysokou stabilitu tohoto materiálu. Vosky jsou velmi odolné vůči hydrolýze na rozdíl od olejů. Nevýhodou vosků je, že jejich lepivost vede k snadnému ušpinění povrchu i při relativně nízkých teplotách. Z živočišných vosků se nejvíce uplatňoval včelí a z rostlinných karnaubský vosk [13]. V menší míře se využívaly minerální vosky [55] získávané z oblastí, kde se těží ropa (např. parafíny, zemní vosk neboli ozokerit a z něj vyráběný ceresin [56]).

Včelí vosk získávaný z plástů obsahuje 72 % esterů MK, z toho je 33 % myricilpalmitátu (ester alkoholu triakontanolu s hexadekanovou – palmitovou – kyselinou; $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ [10]), 13,5 % volných mastných kyselin a kolem 12 % dlouhých uhlovodíků s lichým počtem atomů uhlíku [9]. Včelí vosk má tu velkou výhodu proti některým přírodním a syntetickým pryskyřicím, že zůstává trvale rozpustný i po dlouhodobém stárnutí [9].

Karnaubský vosk je vylučován na listech tropické palmy *Copernicia cerifera* Mart. [7, 40, 54]. Jde o heterogenní směs, složenou hlavně z dlouhých esterů mastných kyselin (s nejvyšším obsahem myricyl-ceroátu, esteru alkoholu triakontan-1-olu s hexakosanovou – cerotovou – kyselinou, $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$), volných mastných kyselin a jejich hydroxyderivátů s menším zastoupením alifatických uhlovodíků. Karnaubský vosk má žlutou až modrozelenou barvu, je velmi tvrdý a křehký [54]. Pro svoji tvrdost a nelepavost při normální teplotě se často přidává k jiným voskům, aby zlepšil jejich vlastnosti (mechanickou odolnost, tvrdost atd.) [7].

Obecně jsou v malířství vosky používány jako pojiva, přísady olejových barev a v technice rentoaláže (podložení malby na plátně novým plátěným podkladem, k nažehlení se využívá právě vosku nebo jeho směsi s pryskyřicí a dalšími látkami). Dnes mají vosky značný význam v konzervačních technikách, upevňují se jimi uvolněné polychromie i odpadávající barevné a podkladové vrstvy na obrazech [7].

Polysacharidy (též označované jako glykany) jsou látky, složené z desítek, stovek či dokonce desetitisíců monosacharidových jednotek vzájemně vázaných glykosidovými vazbami [10]. Získávají se z mnoha druhů stromů a rostlin, které je vylučují při poranění. Pro tvorbu uměleckých děl se používají rostlinné gummy neboli klovatiny (třešňová, arabská neboli akáciová z afrických bylin rodu *Acacia* a tragant z keřů rodu *Astragalus*, čeleď bobovitých), škrob (pro restaurátorské účely nejčastěji pšeničný), celulóza a její deriváty (např. nitrát a acetát celulósy). Jsou opticky nestálé, snadno křehnou, ztrácejí pružnost a jsou napadány mikroorganismy. Ve vodě jsou rozpustné nebo v ní bobtnají (například amylopektin obsažený ve škrobu). Polysacharidový materiál podléhá hydrolytickým reakcím, při kterých se štěpí glykosidická vazba, vznikají produkty o nižší molekulové hmotnosti, nakonec až monosacharidy. Sacharidy jsou také degradovány oxidací hydroxylových skupin. Neredukující sacharidy reagují s volnými aminoskupinami proteinů v Maillardových reakcích, jejichž konečné produkty se projevují hnědým zabarvením

směsí (jak bylo podrobněji popsáno v oddílu 3.2.4.). Polysacharidy našly uplatnění jako pojiva akvarelových barev, součásti temperových emulzí a na výrobu lepidel.

5. Mikroorganismy a další biologičtí škůdci

Organický materiál obsahuje polysacharidy, gummy, oleje, proteiny, vaječný žloutek atd., které jsou dobrým zdrojem živin, obzvláště přidají-li se k tomu optimální podmínky jako je teplota, relativní vlhkost vzduchu, vhodné pH [55]. K biologickým škůdcům, kteří napadají umělecké sbírky, patří bakterie, houby, plísně, hmyz (červotoči, rybenky, termiti, pisivky muzejní, někdy označované jako knižní vši), popřípadě hlodavci.

Obecně mikroorganismy způsobují ztenčení a snížení mechanické odolnosti pláten, hladký povrch předmětu zdrsňuje, vytvoří se puchýřky, odchlípeniny, přítomnost plísní v povrchových lacích vede ke vzniku mikrotrhlin, produkty metabolismu mikroorganismů způsobují barevné skvrny (na papíru se můžeme setkat se žlutohnědými skvrnami, které se v odborné literatuře označují jako „foxing“ [58]), atd. Organismy tedy způsobí jak strukturní, tak estetické poškození.

5.1. Ochrana proti biodegradaci

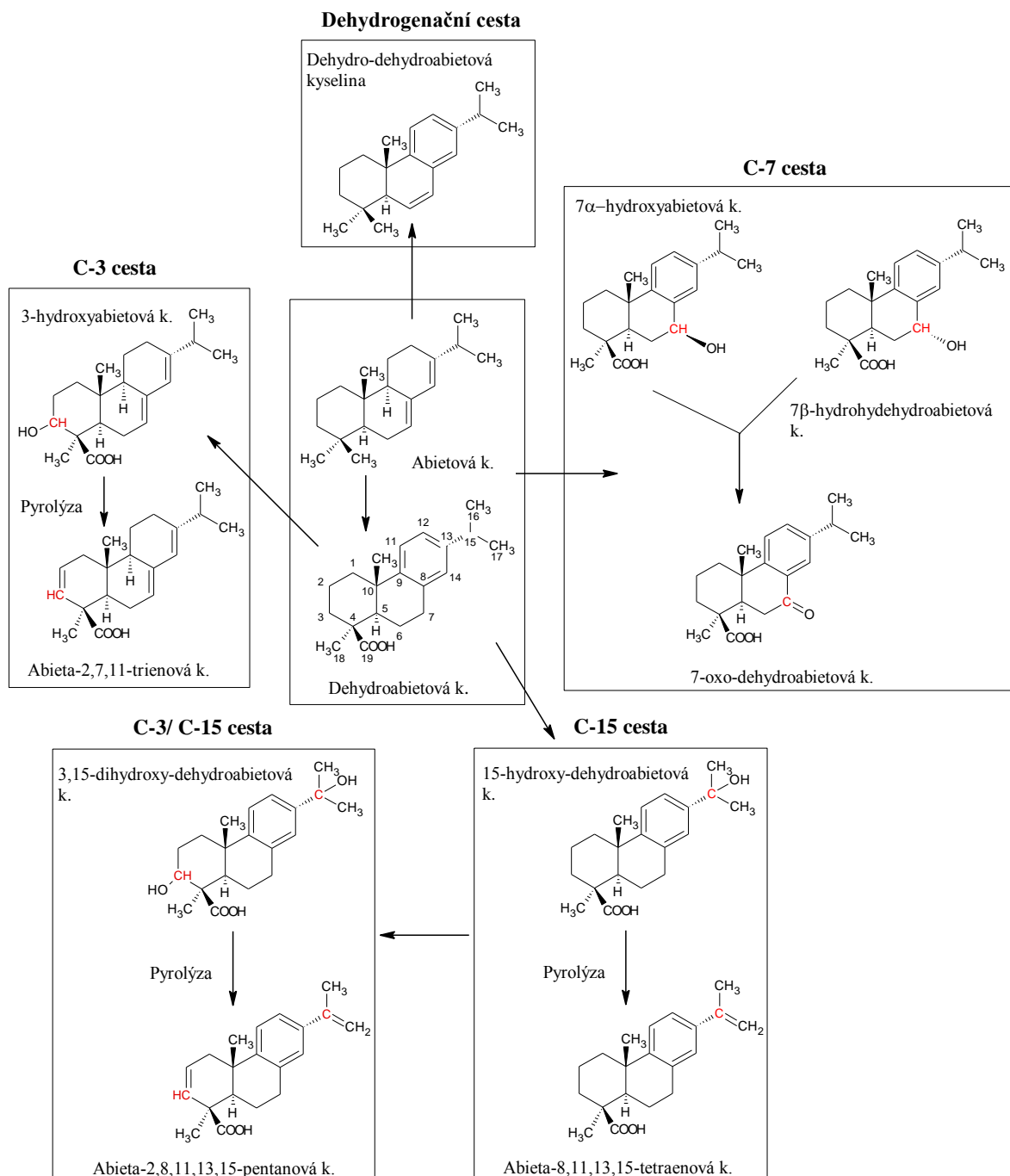
Mikrobiálnímu růstu lze zabránit desinfekčními prostředky. Ty ale mohou mít neblahý vliv na kresbu, malbu či grafiku. Hrozí změna zabarvení. Používají se například desinfekční látky, obsahující organické kyseliny (citronová a benzoová), fenol, alkoholy (butanol, amylalkohol, ethanol), aldehydy a jejich deriváty (formaldehyd). Dokonce samy některé součásti malby, jako jsou těžké kovy v pigmentech, mají antimikrobiální vlastnosti a jsou důležitými činidly, která inhibují nebo omezují růst nežádoucích organismů [57]. Třeba vyšší koncentrace mědi na obrazovém povrchu snižuje růst bakterií a plísní tím, že inhibuje jejich proliferaci [59].

5.2. Mikrobiodegradace na diterpenoidních pryskyřicích

Jak jsou výtvarná díla ovlivňována biologickou degradací, bylo zjišťováno pomocí různých druhů bakterií a plísní. Studie byly nejčastěji prováděny na olejových lacích

s obsahem kalafuny (diterpenoidní pryskyřice). Vzorčky byly očkovány bakteriemi: *Streptomyces cellulofans* (Gram-pozitivní, G+), *Bacillus amyloliquefaciens* (G+), *Arthrobacter oxydans* (G+) a plísněmi: *Aspergillus niger*, *Penicilium chrysogenum*, *Trichoderma pseudokoningii*, *Cladosporium cladosporoides* [60]. Pozorovány byly celkem tři různé degradační dráhy kyseliny dehydroabietové na polohách C-3, C-15 a C-7, viz obrázek 21 (polohy, ve kterých dochází ke změnám, jsou označeny červeně). Na základě teoretických znalostí o chování chemických látek, byla také navržena čtvrtá degradační cesta, která zahrnuje dehydrogenaci kyseliny dehydroabietové na kyselinu dehydrodehydroabietovou. Ta však ještě nebyla experimentálně prokázána.

Ze schématu na obrázku 21 vidíme, že první nalezená cesta se týká pozice C-15 a poskytne z dehydroabietové kyseliny kyselinu 15-hydroxydehydroabietovou, která se pyrolytickou dehydratací přeměňuje na kyselinu abieta-8,11,13,15-tetraenovou. Část kyseliny 15-hydroxydehydroabietové podléhá dále hydroxylaci v C-3 pozici. Kombinací C-3/ C-15 vzniklá 3,15-dihydroxydehydroabietová kyselina se pyrolytickou dehydratací mění na kyselinu abieta-2,8,11,13,12-pentaenovou. Další dráhou, tzv. C-7, se utvářejí z dehydroabietové kyseliny dva isomery: 7 α -hydroxydehydroabietová a 7 β -hydroxydehydroabietová kyselina, které ve druhém kroku poskytnou oxidací kyselinu 7-oxodehydroabietovou. Třetí cesta se uskutečňuje v pozici C-3. Hydroxylací kyseliny abietové vznikne kyselina 3-hydroxyabietová, která je dále pyrolýzou formována na kyselinu abieta-2,7,11-trienovou. A čtvrtou, již výše zmíněnou, teoreticky navrženou dehydrogenační dráhou kyseliny dehydroabietové by vznikla kyselina dehydrodehydroabietová.



Obr. 21: Možné biodegradační dráhy kyseliny abietanové [61].

Popsáno je i působení dalších organismů na kyselinu dehydroabietovou: bakterie *Flavobacterium resinovorum* (gram-negativní, G-) oxiduje v pozici C-3 a C-7 a ve druhém kroku pokračuje dále hydroxylací v pozici C-11 a C-12; plísně *Mortierella isabellina* oxiduje v pozici C-2 a následně hydroxyluje v pozici C-15 a C-16; stopkovýtrusná houba *Corticium*

sasaki hydroxylyje v pozici C-3, houba *Fomes annosus* hydroxylyje v pozicích C-1, C-15 a C-16; bakterie *Pseudomonas spp.* (G-) a bakterie *Alcaligenes eutrophus*, dnes označovaná jako *Ralstonia metallidurans* (G-), oxiduje v pozici C-7, přičemž *Pseudomonas* pokračuje v reakci dále a hydroxylyje v pozicích C-11 a C-12 [60].

Žádný podstatný rozdíl mezi chováním bakterií a plísní nebyl nalezen. Ani jedna skupina organismů nepůsobí specificky na rozklad diterpenoidních substrátů. Bakterie i plísně svou přítomností urychlují oxidační procesy a vznik produktů, které vyvolávají degradaci laku [61].

Někdy se mikroorganismy ovlivňují navzájem, například *Aureobasidium* (*A. pullulans*, tzv. „černý kvasinkový organismus“) nebude kolonizovat malířské vrstvy v nepřítomnosti plísní z rodů *Aspergillus*, *Mucor*, *Cladosporium* a *Alternaria* [63].

Podle provedených studií, týkajících se mechanismů bakteriálního působení na diterpenoidy, vyplývá, že kyseliny levopimarová, palustrová a dehydroabietanová jsou degradovány rychleji než kyseliny abietová a neoabietová, zatímco kyseliny pimarová a isopimarová jsou vůči bakteriálnímu účinku nejodolnější [62].

6. Závěr

Jak je všeobecně známo, nic nezůstává ve své původní podobě, ale časem se mění. Životnost uměleckých děl je silně ovlivněna materiálovým složením, chemickým, fyzikálním a biologickým prostředím, ve kterém se nachází, i použitými technikami, které ho mají chránit. Hlavní příčinou chemických změn při stárnutí výtvarných památek jsou oxidační reakce, které jsou způsobené především volnými radikály. K degradaci vedou rovněž hydrolytické reakce, probíhající za zvýšené teploty, za přispění vlhkosti nebo polutantů z atmosféry. Za podmínek vhodných pro růst mikroorganismů jsou díla napadána bakteriemi, plísněmi a dalšími škůdci. Stárnutím organický materiál mění zabarvení, stává se křehkým, praská a postupně zpráškovatí.

Organický materiál je v umělecké tvorbě využíván prakticky od nepaměti. Podle sloučenin jej lze rozdělit do čtyř základních skupin na terpenoidy, proteiny, lipidy a polysacharidy. Tento materiál je v různé míře obsažen ve všech vrstvách malby v závislosti na druhu použité výtvarné techniky. Často se organická média vzájemně kombinují pro vylepšení vlastností a pro získání dokonalého optického výjevu.

Terpenoidy jsou hlavní složkou přírodních pryskyřic. Všechny pryskyřice kromě šelaku, který je vylučován červcem lakovým, jsou rostlinného původu. V umění tyto látky našly největší uplatnění jako obrazové laky (zejména damara a mastix). Terpenoidy na vzduchu podléhají oxidačním reakcím (radikálového typu). Oxidační produkty spolu dále reagují, dochází k jejich zesítnění, kondenzacím, modifikují se postranní řetězce sloučenin. Stárnutím pryskyřice žloutnou. Žloutnutí je způsobeno vznikem ketonů, případně chinonů.

Z proteinů jsou používány klihy, kasein, vaječný bílek a žloutek. Slouží jako pojiva temperových barev, lepidla nebo izolační materiál mezi jednotlivými vrstvami díla. Jejich vlastnosti se liší v závislosti na jejich aminokyselinovém složení. Proteiny jsou degradovány oxidačními a hydrolytickými reakcemi. Společně se sacharidy proteiny reagují v Maillardových reakcích, jejichž důsledkem je vznik hnědých produktů.

Z lipidů v malířství našly uplatnění vysychavé oleje a vosky. Oleje se získávají z rostlin lisováním nejčastěji jejich semen a plodů. Hlavní složkou jsou acylglyceroly, které se hydrolyticky štěpí za vzniku volného glycerolu a mastných kyselin. Mastné kyseliny se dvěma a více dvojnými vazbami podléhají snáze autooxidaci, následované polymeračními reakcemi. Oleje se nejčastěji používají jako základ olejových malířských barev. Vosky, tvořené estery mastných kyselin a jednosytných alkoholů, jsou ve vodě

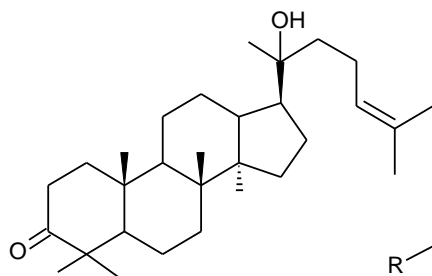
nerozpustné poměrně stálé látky hydrofobního charakteru. Využívají se vosky rostlinného (karnaubský) i živočišného (včelí) původu a to především jako pojiva a ochranné vrstvy.

Z polysacharidů se nejčastěji používají rostlinné gummy, celuloza a škrob jako pojiva barev. Ovšem polysacharidy se v přírodě nevyskytují jen ve volné formě, ale i vázané na proteiny (např. glykoprotein ovomucin ve vaječném bílku). Polysacharidy snadno podléhají hydrolytických reakcím, ať již kyselé nebo pomocí enzymu (např. celulasa produkovaná plísněmi a bakteriemi). Neredukující sacharidy kondenzují s volnými aminoskupinami bílkovin v tzv. Maillardových reakcích.

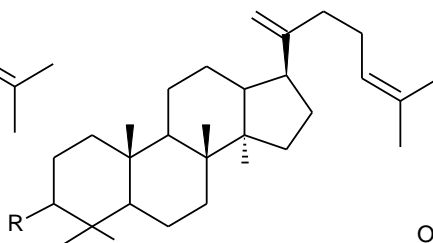
Naštěstí se stále zvyšuje snaha o poznání a zachování kulturního dědictví, které nám zanechaly předchozí generace. S rozvojem techniky a úzkou spoluprací historiků, restaurátorů a vědců máme v dnešní době značné množství informací o dřívějších technikách, postupech tvorby uměleckých děl, jejich materiálovém složení a jeho změnách. Tyto znalosti o mechanismech rozkladu organického materiálu, probíhajících ať již chemickou cestou nebo pomocí enzymů, mohou pomoci nejen k tomu, aby se dala výtvarná díla lépe a šetrněji restaurovat a uchovávat. Ale také k tomu, aby výběrem nejideálnějších chemických substancí mohla vznikat díla nová, s delší trvanlivostí.

Příloha

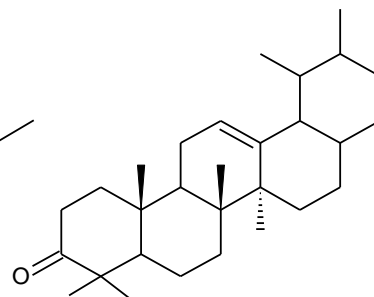
Příloha 1: Vzorce některých sloučenin obsažených v triterpenoidních pryskyřicích (v mastixu a damaře) [20, 37].



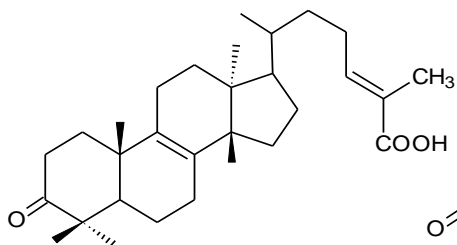
Hydroxydammaranon,
neboli dipterokarpol



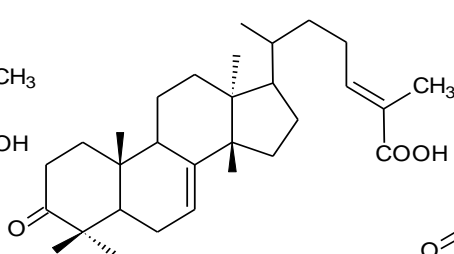
Dammaradienon: R= O
Dammaradienol: R= OH



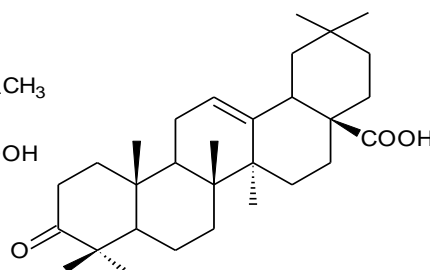
Nor-α-amyrone,
3-oxo-28-nor-urs-12-en



Kyselina mastixadienová



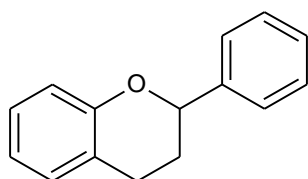
Kyselina isomastixadienová



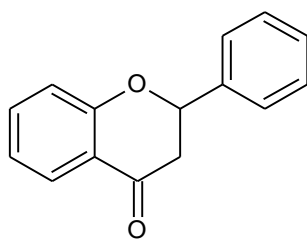
Kyselina 3-oxoolean-18-en-28-ová

Příloha 2: Chemické struktury flavonoidů nalezené v dračí krvi [29, 21].

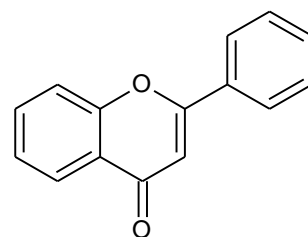
a) Obecné struktury flavonoidů.



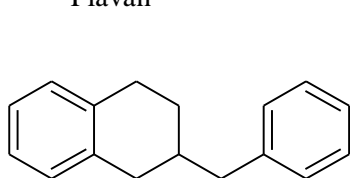
Flavan



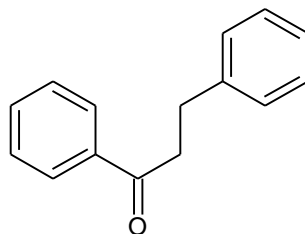
Flavanon



Flavon

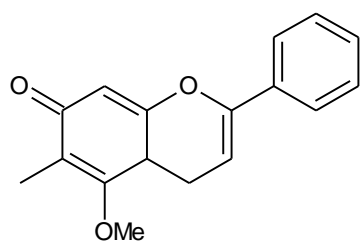


Homoisoflavan

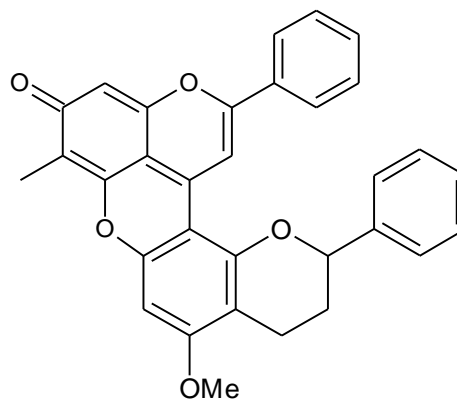


Chalkon

b) Konkrétní látky obsažené v dračí krvi.

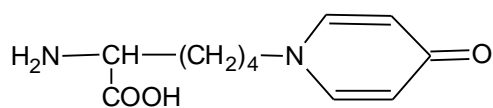


Drakorhodin

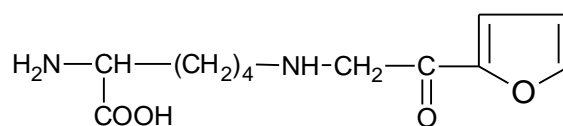


Drakorubín

Příloha 3: Aminokyseliny vzniklé Maillardovou reakcí [49].



Pyridosin



Furosin

Zdroje

- [1] Pecháčková, S.: Biochemické aspekty materiálového průzkumu přírodních pojiv a laků v barevné vrstvě starých výtvarných děl. Bakalářská práce, PřF UK, katedra biochemie, Praha (2010)
- [2] Boledovičová, P.: Biochemické aspekty restaurace starých děl. Bakalářská práce, PřF UK, katedra biochemie, Praha (2010)
- [3] Svobodová, E.: Aplikace analytických metod pro analýzu barviv využívaných v uměleckých dílech. Disertační práce, PřF UK, katedra analytické chemie, Praha (2011)
- [4] Havlová, H.: Využití vibrační spektroskopie pro analýzu výtvarných děl – žloutkové tempery a oleje obsahující azurit, indigo, smalt, pruskou modř a běloby. Diplomová práce, PřF UK, katedra anorganické chemie, Praha (2006)
- [5] Strnadová, J.: Využití vibrační spektroskopie pro analýzu výtvarných děl – žloutkové tempery a oleje obsahující indigo, pruskou modř a okry. Diplomová práce, PřF UK, katedra anorganické chemie, Praha (2006)
- [6] Křížová, E.: Využití vibrační spektroskopie pro analýzu výtvarných děl – maltová pojiva. Bakalářská práce, PřF UK, katedra anorganické chemie, Praha (2010)
- [7] Slánský, B.: Technika v malířské tvorbě – malířský a restaurátorský materiál, Paseka, Praha (2003); online verze http://www.avu.cz/~mica/digibooks/210_002_slansky.pdf (27.9.2011)
- [8] Mills, J.S., White, R., Stud. Conserv. 22, 12-31(1997)
- [9] Zelinger, J., Heidingsfeld, V., Kotlík, P., Šimůnková, E.: Chemie v práci konzervátora a restaurátora, Academia, Praha (1987)
- [10] McMurry, J.: Organická chemie, Nakladatelství VUTIUM, Brno/VŠCHT, Praha (2007)
- [11] McMurry, S.: Studijní příručka a řešené příklady k českému vydání učebnice John McMurry: Organická chemie, VŠCHT, Praha, str. 609 (2009)

- [12] Findeisen, A., Kolivoska, V., Kaml, I., Baatz, W., Kenndler, E.: *J. Chromatogr., A* 1157, 454-461 (2007)
- [13] Vandenabeele, P., Wehling, B., Moens, L., Edwards, H., de Reu, M., Hooydonk, van G.: *Anal. Chim. Acta* 407, 261-274 (2000)
- [14] Sugimoto, N., Kuroyanagi, M., Kato, T., Sato, K., Tada, A., Yamazaki, T., Tanamoto, K.: *J. Food Hyg. Japan* 47, 76-79 (2005)
- [15] Paullusová, H.: prezentace: Základní látky v lakových vrstvách a skleněných negativů; Chempoint, Vědci pro průmysl a praxi, Dostupné online: <http://www.chempoint.cz/data/files/prezentace-paulusova-84.pdf> (28.1.2012)
- [16] CAMEO: Conservation and Art Materials Encyclopedia Online, Museum of Fine Arts, Boston (2006); http://cameo.mfa.org/dynamic/downloads/download_file_109.pdf (11.12.2011)
- [17] Vandenabeele, P., Grimaldi, D.M., Edwards, H. G.M., Moens, L.: *Spectrochim. Acta, Part A* 59, 2221-2229 (2003)
- [18] Dietemann, P., Edelmann, M. J., Meisterhans, Ch., Pfeiffer, C., Zumbühl, S., Knochenmuss, R., Zenobi, R.: *Helv. Chim. Acta* 83, 1766-1777 (2000)
- [19] Illéšová, J., Feszterová, M., Schlarmanová, J., Marková, K., Sirotkina, M., Turnovec, I.: Jantár – najstarší šperkovaný kameň, UKF Nitra (2011), dostupné online: http://gemologie.turnovec.cz/sites/gemologie.turnovec.cz/files/soubory/jantar_najstarsi_sperkovy_kamen_cd.pdf (17.5.2012)
- [20] Colombini, M. P., Modugno, F., Giannarelli, S., Fuoco, R., Matteini, M.: *Microchem. J.* 67, 385-396 (2000)
- [21] van der Doelen, G.A., Boon, J.J.: *J. Photochem. Photobiol., A* 134, 45-57 (2000)
- [22] Theodorakopoulos, Ch., Boon, Jaap J., Zafirooulos, V.: *Int. J. Mass Spectrom.* 284, 98-107 (2009)
- [23] Dieteman, P., Kälín, M., Zumbühl, S., Knochenmuss, R., Wülfert, S. Zenobi, R.: *Anal. Chem.* 73, 2087-2096 (2001)

- [24] Colombini, M.P., Bonaduce, I., Gautier, G.: *Chromatographia* 58, 357-364 (2003)
- [25] Siddiqui, S.A.: *Nat. Prod. Rad.* 3, 332-337 (2004)
- [26] Limmatvapirat, S., Limmatvapirat, Ch., Langtana-anan, M., Nunthanid, J., Oguchi, T., Tozuka Y., Yamamoto, K., Puttipipatkachorn, S.: *Int. J. Pharm.* 278, 41-49 (2004)
- [27] Limmatvapirat, S., Numthanid, J., Luangtana-anan, M.: *Pharm. Dev. Technol.* 1, 41-46 (2005)
- [28] Wang, L., Ishida Y., Ohtani, H., Tsuge, S.: *Anal. Chem.* 71, 1316-1322 (1999)
- [29] Baumer, U., Dietemann, P.: *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 1363-1376 (2010)
- [30] Vodrážka, Z.: *Biochemie*, 3.díl, Academia, Praha (1993)
- [31] Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Saurí-Peris, M.C.: *Talanta* 66, 769-782 (2005)
- [32] Bénard, F., Mailhot, B., Mallécol, J., Gardette, J.L.: *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1122-1130 (2008)
- [33] Peris-Vicente, J., Baumer, U., Stege, H., Lutzenberger, K., Gineno Adelantado, J.V.: *Anal. Chem.* 81, 3180-3187 (2009)
- [34] Ducháček, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, VŠCHT, Praha (2006); dostupné online: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/103.html (9.4.2012)
- [35] Dietemann, P.: *Towards More Stable Natural Resin Varnishes for Painting, The Ageing of Triterpenoid Resins and Varnishes*, Disertační práce, ETH Zürich (2003); dostupné online: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:26807/eth-26807-02.pdf> (9.2.2012)
- [36] Dieteman, P., Higgitt, C., Kálin, M., Edelmann, M. J., Knochenmuss, R., Zenobi, R.: *J. Cult. Heritage* 10, 30-40 (2009)
- [37] de la Rie, R.: *Anal. Chem.* 61, 1228 A-1240 A (1989)

- [38] Formo, M.V.: Bailey's industrial oil and fat product 1, 722-724 (1979) cit. dle Dietemann, P.: Towards More Stable Natural Resin Varnishes for Painting, The Ageing of Triterpenoid Resins and Varnishes, Disertační práce, ETH Zürich (2003)
- [39] Kodíček, M.: Biochemické pojmy: Výkladový slovník, VŠCHT Praha (2007); online verze http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ (28.3.2012)
- [40] Velíšek, J., Hajšlová, J.: Chemie potravin I., OSSIS, Havlíčkův Brod, třetí vydání (2009)
- [41] Baleka, J.: Výtvarné umění, výkladový slovník, Academia, Praha (1.vydání 1997, dotisk 2010)
- [42] Colombini, M. P., Modugno, F.: J. Sep. Sci. 27, 147-160 (2004)
- [43] Vallance, Sarah L.: Analyst. 122, 75R-81R (1997)
- [44] Harrison, S. B., Kalm, B., Prokoratova, V., Mazanek, M., Kenndler, E.: Anal. Bioanal. Chem. 382, 1520-1526 (2005)
- [45] Yamamoto, T., Juneja, L.R., Hatta, H., Kim, M.: Hen Eggs: Their Basic and Applied Science, CRC Press (1997)
- [46] Mine, Y.: Trends Food Sci. Technol. 6, 225-232 (1995)
- [47] Tokarski, C., Martin, E., Rolando, Ch., Cren-Olivé, C.: Anal. Chem. 78, 1494-1502 (2006)
- [48] Kovacs-Nolan, J., Phillips, M., Mine, Y.: J. Agric. Food Chem. 53, 8421-8431 (2005)
- [49] Karpowicz, A.: Stud. Conserv. 26, 153-160 (1981)
- [50] Jing, H., Yap, M., Wong, P.Y.Y., Kitts, D.D.: Food Bioprocess Technol. 4, 1489-1496 (2011)
- [51] Obšil, T., Pavlíček, Z.: Chem.Listy 91, 558-569 (1997)
- [52] Kalousová, M.: Produkty a pokročilé glykace a oxidace, Habilitační a inaugurační přednášky na 1. Lékařské fakultě UK v Praze (2004); dostupné online http://www1.lf1.cuni.cz/sbornik_hab_inaugur_2004.pdf

- [53] Kyzlink, V.: Teoretické základy konzervace potravin, Nakladatelství SNTL, Praha (1988)
- [54] Vodrážka, Z.: Biochemie, 2.díl, Academia, Praha (1992)
- [55] Zadrožna, I., Połec-Pawlak, K., Ackacha, M.A., Mojski, M., Witowska-Jarosz, J., Jarosz, M.: *J.Sep. Sci.* 26, 996-1004 (2003)
- [56] Peris-Vicente, J., Gimeno Adelantado, J. V., Doménech-Carbó, M. T., Mateo Castro, R., Bosch Reig, F.: *J. Chromatogr., A* 1101, 254-260 (2006)
- [57] Santos, A., Cerrada, A., García, S., San Andrés, M., Abrusci, C., Marquina, D.: *Microb. Ecol.* 58, 692-702 (2009)
- [58] Ďurovič, M. a kolektiv: Restaurování a konzervování archiválií a knih, Paseka, Praha/Litomyšl (2002)
- [59] Milanesi, C., Baldi, F., Vignani, R., Ciampolini, F., Faleri, C., Cresti, M.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 57, 7-13 (2006)
- [60] Doménech-Carbó, M. T., Osete-Cortina, L., de la Cruz Cañizares, J., Bolívar-Galiano, F., Romero-Noguera, J., Fernández-Vivas, M.A., Martín-Sánchez, I.: *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 1256-1280 (2006)
- [61] Doménech-Carbó, M. T., Doménech-Carbó, A., Osete-Cortina, L., de la Cruz-Cañizares, J.: Characterisation of organic materials in archaeometry and art conservation, *Technologia Artis 2006: Sborník příspěvků 1. semináře Akademické laboratoře materiálového průzkumu, Praha (2006)*; dostupné online http://www.techartis.cz/TA_2006/6_Domenech/6_Domenech.htm (20.12.2011)
- [62] Liss, S.N., Bicho, P.A., Saddler, J.N.: *Can. J. Microbiol.* 75, 599-611 (1997) cit. dle Doménech-Carbó, M. T., Osete-Cortina, L., de la Cruz Cañizares, J., Bolívar-Galiano, F., Romero-Noguera, J., Fernández-Vivas, M.A., Martín-Sánchez, I.: *Anal. Bioanal. Chem.* 385, 1256-1280 (2006)
- [63] Winters, H., Isquith, I.R., Goll, M.: *Dev. Ind. Microbiol.* 17, 167-171 (1976) cit. dle Garg, K.L., Jain, K.K., Mishra, A.K.: *Sci. Total Environ.* 167, 255-271 (1995)

