

CHEMICKÉ ASPEKTY DEGRADÁCIE HISTORICKÝCH DOKUMENTOV SO ŽELEZOGALOVÝMI ATRAMENTAMI

LUKÁŠ GÁL, MICHAELA CIGLANSKÁ,
MICHAL ČEPPAN, BOHUSLAVA HAVLÍNOVÁ,
VIERA JANČOVIČOVÁ a MILENA REHÁKOVÁ

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
lukas.gal@stuba.sk

Došlo 9.5.13, prijaté 18.9.13.

Kľúčové slová: železagalové atramenty, historické dokumenty, oxidácia, hydrolýza, katalýza

Obsah

1. Úvod
2. Chemické zloženie a vlastnosti železagalových atramentov
3. Degradácia dokumentov so železagalovým atramentom
4. Stabilizácia korozívnych železagalových atramentov
 - 4.1. Vymývanie vodou
 - 4.2. Deacidifikácia
 - 4.3. Antioxidačné činidlá
 - 4.4. Chelačné (komplexotvorné) činidlá
 - 4.5. Rozkladače peroxidov
5. Záver

1. Úvod

Atramentmi sa obyčajne nazývajú tekuté alebo polotekuté prípravky, ktorými je možné na podložku nakresliť grafické znaky¹. Počas storočí sa recepty na ich prípravu menili. Ako prví použili atramenty Číňania, zvyčajne používali zmes lakových pigmentov a rozomletého čierneho kameňa. Zrod reálneho atramentu sa datuje približne do 3. storočia pred n. l. Vitruvius o dve storočia neskôr vo svojej knihe *De Architectura* uvádza prvý recept písacieho atramentu. Išlo o zmes lampovej černe (pigment zo spáleného dreva), gáfru a želatíny². Neskôr Plinius a Cicero opisali atramenty založené na zmesi lakového čierneho pigmentu, vody a arabskej gummy³. Prvé zmienky o atramentoch obsahujúcich extrakt z dubienkov sú datované ku koncu staroveku. Už v prvom storočí n. l. opísal Gaius Plinius Secundus (Plinius starší) v diele *Historia Naturalis* farebnú reakciu solí železa s trieslovinami, ktoré sa nachádzajú v extraktach z dubienkov. Táto reakcia sa na prípravu atramentov uplatnila až neskôr. Recepty sa začali precízne a detailne spisovať až od 17. stor. V tomto

období sa na trh dostávajú atramenty pripravené na základe presnejších postupov. V roku 1663 sa Boyle pokúšal popísať reakciu medzi vitriolom a dubienkami. V roku 1666 Tachen vytvoril atrament zmiešaním dubienkov so striebrom, meďou alebo ortuťou. V roku 1748 Lewis vydal zoznam produktov pre získanie trvácnych atramentov a v roku 1785 Schule syntetizoval kyselinu galovú. O desať rokov neskôr Dejeux a Seguin synteticky pripravili taníny⁴.

Železagalové atramenty sú pravdepodobne najdôležitejšími písacimi prostriedkami v histórii západnej a blízkeho východu civilizácie. Významná časť nášho kultúrneho dedičstva bola zaznamenaná práve železagalovými atramentmi. Bach ich používal na zapisovanie svojej hudby, Rembrandt na svoje kresby a Thomas Jefferson nimi napísal Deklaráciu nezávislosti⁵.

Zachovalo sa mnoho rôznych historických receptov železagalových atramentov. Všetky obsahujú rovnaké farbivové zložky, a to kyselinu galovú z tanínov a ióny železa. Pravdepodobne najstarší recept prípravy železagalového atramentu je uvedený na Leydenskom Papyruse z Byzancie (3. storočie – Zerdoun Bat-Yeohuda). V druhej polovici 5. storočia Martianus Capella opísal prípravu atramentu v encyklopédii *De nuptiis philologie et Mercurii* (*O spojení filológie s Merkúrom*). Železagalové atramenty sa používali v stredovekých arabských ríšach (recepty z 11. storočia – Al Mu'izz ibn Badis) a v starej Arménii.

Železagalové atramenty boli najrozšírenejšími písacimi prostriedkami v západnej a strednej Európe a vtedajších kolóniách od 12. do začiatku až polovice 20. storočia⁶, kedy boli postupne nahrádzané modernými písacimi prostriedkami na báze syntetických farbív. Vo Fínsku sa železagalové atramenty vyrábali komerčne ešte v polovici minulého storočia a dlho sa oficiálne používali aj v Nemecku.

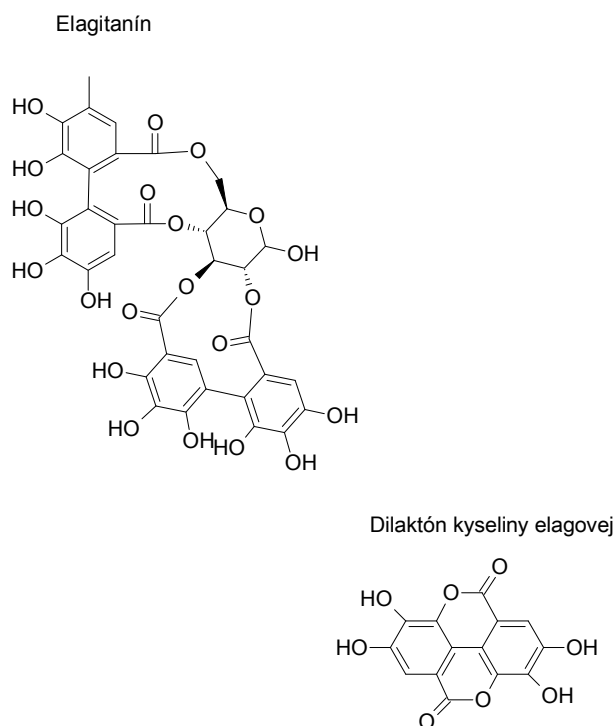
Medzi hlavné prednosti železagalových atramentov patrí pomerne jednoduchá príprava.

2. Chemické zloženie a vlastnosti železagalových atramentov

Železagalové atramenty sa pripravujú zmiešaním extraktov z rastlinných materiálov, ktoré obsahujú hydrolyzovateľný tanín s rozpustnými soľami železa⁶.

Mnoho rastlinných materiálov obsahuje hydrolyzovateľné taníny – kôra z gaštanov a dubov, šupky granátových jablák, dubienky⁷.

Hydrolyzovateľné taníny sa rozdeľujú na galotaníny a elagitaníny³. Galotaníny sú zmesou esterov kyseliny galovej, digalovej, trigalovej a tetragalovej a sacharidovej jednotky, najčastejšie glukózy.



Obr. 1. Elagitanín a dilaktón kyseliny elagovej

Elagitaníny (obr. 1) sú zmesou esterov kyseliny elagovej a kyseliny galovej s glukózou.

V Európe boli najrozšírenejším rastlinným zdrojom na prípravu železagalových atramentov dubienky⁸. Dubienky sú útvary na mladých vetvičkách a listoch dubových stromov spôsobené parazitickým hmyzom, najčastejšie osičkou z rodu *Cinipidae*. Vzhľadom na vysoký obsah hydrolyzovateľných tanínov (až 55 %) boli najčastejšou surovinou na prípravu železagalových atramentov. Najkvalitnejšie dubienky, allepské dubienky, sa do Európy

dovážali z Turecka a Levanty.

Hydrolyzovateľné taníny hydrolyzujú³ za vzniku sacharidickej zložky a derivátov kyseliny galovej (obr. 2).

Ako druhá hlavná zložka železagalových atramentov v historických receptoch boli rozpustné železnaté soli – zelená skalica, síran železnatý, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. V historických receptoch sa najčastejšie označoval ako vitriol, zelený vitriol. Získaval sa v rôznych baniach a rôznou technikou ťažby. Veľké zásoby boli najmä v strednej Európe (baňa Rammelsberg pri Goslari v Dolnom Sasku). V závislosti od miesta ťažby historický „vitriol“ obsahoval aj ďalšie sírany – síran meďnatý, manganatý, zinočnatý, hlinitý. Síran meďnatý ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) sa uvádza aj ako priama zložka v niektorých receptoch.

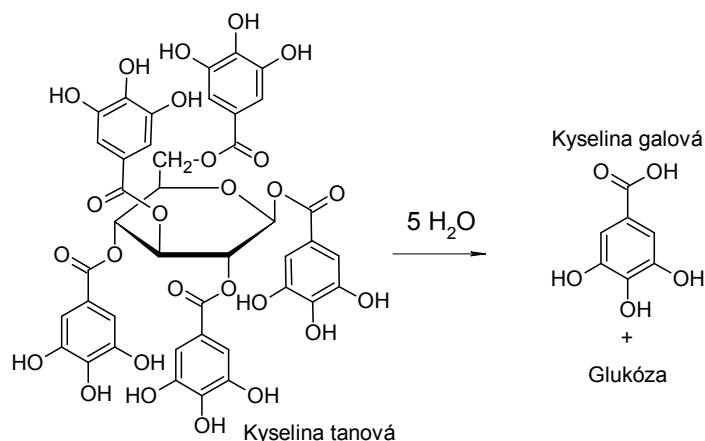
Podľa typického receptu na prípravu železagalového atramentu zo 16. storočia (*Kniha tajomstiev*) sa hydrolyzovateľné taníny extrahujú miernym varom rozdrvených dubienok vo víne, potom sa pridá prášková arabská guma a zelený vitriol.

Arabská guma je zlatožltá miazga z kríkov *Accacia arabica*, ktoré rastú na severe Afriky a v Levante (krajiny východného stredomoria). Je rozpustná vo vode. V suspenzii atramentu plní funkciu emulgátora pre nerozpustné pigmentové častice a upravuje viskozitné vlastnosti. Po nanosení atramentu plní funkciu pojiva s papierovým povrchom, zlepšuje adhéziu a brilantnosť atramentu⁹.

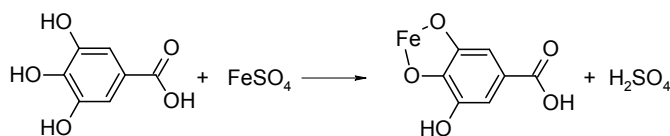
Ako rozpúšťadlo sa najčastejšie používala voda, čerstvá dažďová alebo destilovaná. Namiesto vody sa používalo aj víno, pivo alebo ocot, ktoré sa rovnako ako voda považovali za „čisté“ tekutiny.

Po pridaní síranu železnateho do extraktov obsahujúcich hydrolyzovateľné taníny vznikajú svetlo sfarbené komplexy tanínu s dvojmocným železom a nerozpustné modro-čierno sfarbené komplexy trojmocného železa s tanínom^{10,11} (obr. 3). Produktom týchto reakcií je kyselina sírová. Čerstvo pripravené atramenty sú preto kyslé, pH 1–3. Zistilo sa, že arabská guma zvyšuje rýchlosť vzniku a stabilitu komplexu dvojmocného železa s tanínom¹².

Počas skladovania atramentu sa rozpustné komplexy



Obr. 2. Hydrolýza tanínov za vzniku sacharidickej zložky a derivátov kyseliny galovej



Obr. 3. Reakcia tanínov so síranom železnatým

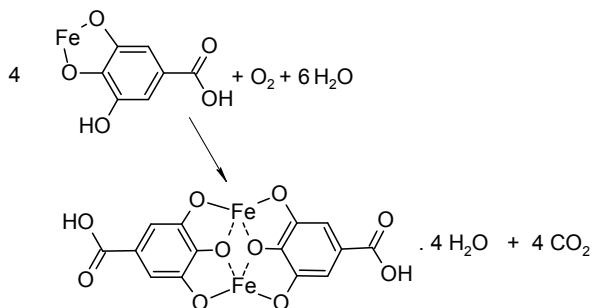
dvojmocného železa oxidujú vzdušným kyslíkom na nerozpustné komplexy trojmocného železa (obr. 4). Arabská guma bráni usadzovaniu zrazeniny vytváraním ochranného koloidu okolo častíc atramentu. Počas reakcie sa vytvorí rovnováha. Železogatové atramenty sú teda kombináciou rozpustného farbiva a disperzie pigmentu.

Po nanosení na papier roztok penetruje do sústavy vlákien papiera, komplexy dvojmocného železa sú opäť vystavené pôsobeniu vzdušného kyslíka a pokračuje oxidácia na komplexy trojmocného železa.

Pomer oboch základných surovín v zmesi, železnatej soli a tanínovej zložky, mal rozhodujúci vplyv na vlastnosti atramentu. Stechiometrický pomer železa a tanínovej jednotky v komplexe je 1:1. Takto pripravený atrament je čierny. V historických receptoch sa používali rôzne pomery. Vo väčšine receptov je obsah železa významne väčší ako stechiometrický pomer¹². Nadbytok síranu železnateho spôsobuje vznik žltého sfarbenia atramentov. Dvojmocné železo sa potom podieľa aj na ďalších degradačných reakciách.

Čerstvo použitý železogatový atrament má väčšinou čierňofialový odtieň, ktorý je spôsobený komplexmi trojmocného železa. Farba atramentu sa mení na hnedú najmä starnutím. Hnedá farba atramentov na starých dokumentoch je spôsobená viacerými degradačnými reakciami komplexov trojmocného železa^{13–15}. V kyslom prostredí sa kyselina galová a jej komplexy môžu meniť na kyselinu elagovú. V alkalickom prostredí môžu vznikať purpurogallín a FeO(OH) (obr. 5).

Ďalším starnutím kyselina galová a kyselina elagová podliehajú reakciám, ktorými vznikajú zložité sfarbené polymérne štruktúry podobné kyselinám humínovým^{16,17}. Chemické vlastnosti týchto produktov ešte nie sú preštudované.



Obr. 4. Počas skladovania sa rozpustné komplexy dvojmocného železa oxidujú na nerozpustné komplexy trojmocného železa

3. Degradácia dokumentov so železogatovým atramentom

K výhodám, pre ktoré boli železogatové atramenty obľúbené – pomerne jednoduchá príprava, nezanášanie písacích pier a štetcov, nezmazateľnosť – sa postupom času pridala zásadný problém – korózia písma a záznamov písaných železogatovým atramentom, ktorá spôsobuje degradáciu a až rozpad a faktické zničenie dokumentov^{6,10,18}. Tento proces korózie začína vznikom škvŕn, ktoré fluoreskujú v UV oblasti a hnedosfarbených škvŕn okolo oblastí s atramentom na verze dokumentu. Po určitej dobe dochádza k vzniku trhlín a mechanickému poškodeniu. Vzhľadom na obsah, ktorý sa nachádza na takýchto dokumentoch, je korózia spôsobená železogatovými atramentmi vážnym problémom.

Korózia železogatových atramentov a s ňou spojená degradácia papiera sa dnes pripisuje pôsobeniu dvoch mechanizmov, ktoré sú však zrejme navzájom prepojené: kyslej hydrolyzy celulózy a oxidačnej degradácii celulózy.

Prvým mechanizmom je kyslá hydrolyza celulózy vlákien⁶. Predpokladom tohto deja je kyslé prostredie v dokumentoch. Samotné železogatové atramenty sú kyslé – uvádza sa, že po príprave sa ich pH pohybuje v intervale pH 1–3. K zvýšenej kyslosti prispieva popri kyslých zložkách v receptúre (ocot, víno...) aj reakcia vzniku komplexu dvojmocného železa s kyselinou galovou (obr. 3). Síran železnatý je obvyčajne v nadbytku k ostatným zložkám sústavy. Môže absorbovať vzdušný kyslík, oxidovať sa na hydroxid železitý za vzniku kyseliny sírovej. Pretože kyselina nie je prchavá, jej účinok je dlhodobý – niekoľko storočí. Kyselina najskôr atakuje štruktúru atramentu. Celulóza v štruktúre papiera podlieha dlhodobej hydrolytickej degradácii¹⁹.

Špecifikom dokumentov so železogatovými atramentmi je prítomnosť prechodných prvkov – najmä železa a medi^{20,21}. K významným vlastnostiam prechodných prvkov patrí ich schopnosť katalyzovať mnohé chemické reakcie, okrem iného aj oxidačno-redukčné reakcie. Existujú experimentálne práce, ktoré dokumentujú príspevok oxidačnej degradácie dokumentov so železogatovými atramentmi akcelеровanými katalytickým účinkom zlúčenín prechodných prvkov, najmä železa a medi^{22–24}. Zistilo sa, že rýchlosť degradácie modelových vzoriek obsahujúcich železogatový atrament je približne 100násobne vyššia ako rýchlosť degradácie čistej celulózy a približne 4–5krát vyššia ako rýchlosť degradácie celulózy, v ktorej bolo pH upravené na rovnakú nízku hodnotu, ako mala vzorka s atramentom²⁵. Nedá sa s určitosťou povedať, že tento

podiel je mierou podielu kyslej hydrolyzy a katalytického účinku prechodných prvkov pri degradácii spôsobenej koróziou železozalových atramentov, dokumentuje však rozhodujúci vplyv prechodných prvkov a ich superaditívny účinok na degradáciu dokumentov so železozalovými atramentmi.

Železnaté ióny urýchľujú oxidačnú degradáciu celulózy dvoma procesmi¹²:

- Tvorbou organických radikálov a ich následnou oxidáciou:

$$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{\bullet-}$$

$$\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{\bullet-} + \text{RH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet}$$

$$\text{R}^{\bullet} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^{\bullet}$$

$$\text{ROO}^{\bullet} + \text{R}_1\text{H} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}_1^{\bullet}$$
- Tvorbou peroxidu vodíka, ktorý sa rozkladá dvojmocným železom (Fentova reakcia)²⁶:

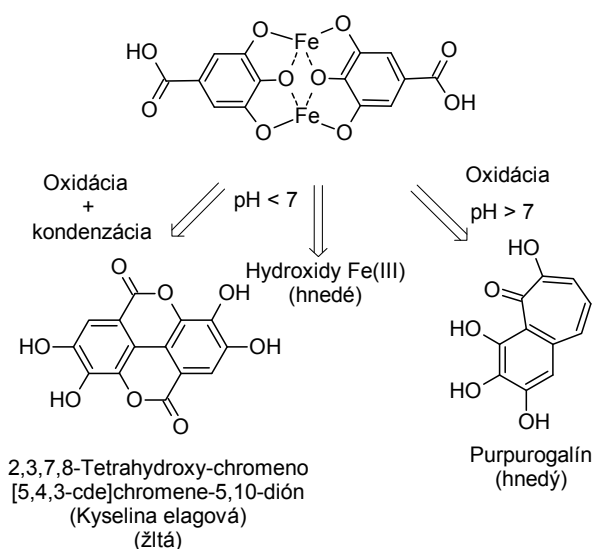
$$\text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^{\bullet} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$$

$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^{\bullet}$$

Vznikajúce hydroxylové radikály sú pohyblivé a veľmi reaktívne, najmä v prítomnosti hydrofilných substrátov, akým je papier. V tomto prostredí pôsobia ako oxidačné činidlá oxidačnej degradácie celulózy.

Efektívnosť celého procesu významne zvyšuje previazanosť niektorých krokov a cyklický charakter. Kolar a Strlič s určitou rezervou použili na interpretáciu takejto oxidačnej degradácie všeobecný model radikálovej oxidácie organických látok (obr. 6)²⁶.

Okrem katalytického vplyvu železa sa diskutuje aj o účinku medi. Ako ukázali štúdie modelových systémov, katalytický účinok medi pri degradácii papiera železozalovým atramentom je vyšší ako účinok železa²⁸. Podľa autorov uvedenej práce je katalytický účinok železa a medi aditívny a zvyšuje sa s narastajúcim pomerom medi a železa.



Obr. 5. Vznik hnedožltého sfarbenia atramentov vplyvom degradačných reakcií trojmocného železa v kyslom a alkalickom prostredí

4. Stabilizácia korozívnych železozalových atramentov

Problematike stabilizácie dokumentov so železozalovými atramentmi sa venuje viacero laboratórií a pracovísk. Spomalenie korózie železozalových atramentov je možné dosiahnuť s použitím rôznych postupov^{28–32,36,43,44}.

4.1. Vymývanie vodou

Pri vodných postupoch ošetrovania dokumentov zasiahnutých koróziou dôjde síce k odstráneniu vo vode rozpustných produktov rozkladu celulózy, rizikom je však rozpúšťanie rozpustných zložiek atramentov a vznik pnutia v okolí skrehnutých častí papiera následkom absorpcie vody. V konečnom dôsledku môže takéto ošetrovanie viesť k rozšíreniu korózie do nezasiahnutých okolitých oblastí papiera a k ovplyvneniu výslednej farby dokumentu. Vymývanie dokumentu destilovanou vodou môže odstrániť väčšinu vodorozpustných kyselín a menšie množstvo iónov Fe(II)²⁹. Proces sa dá zefektívniť zvýšením teploty vody. Ponáranie dokumentu so železozalovými atramentmi do 90 °C vody sa používalo desaťročia^{30,31}. Ako v prípade všetkých rozpúšťadiel, môže použitie vody v niektorých prípadoch viesť k rozpúšťaniu niektorých farebných vodorozpustných zložiek železozalových atramentov a papiera a taktiež degradačných produktov alebo pridaných farbív a výsledkom je tzv. krvácanie atramentov. Prídavok alkoholu (izopropanol, etanol) zlepšuje zmáčavosť hydrofóbných oblastí a znižuje napučiavanie papierových vlákien, okrem toho sa obmedzí migrácia rozpustných zložiek atramentu. Reissland odporúča na zníženie pravdepodobnosti krvácania atramentov pridať do vody hydrogénuhlíčan vápenatý²⁹.

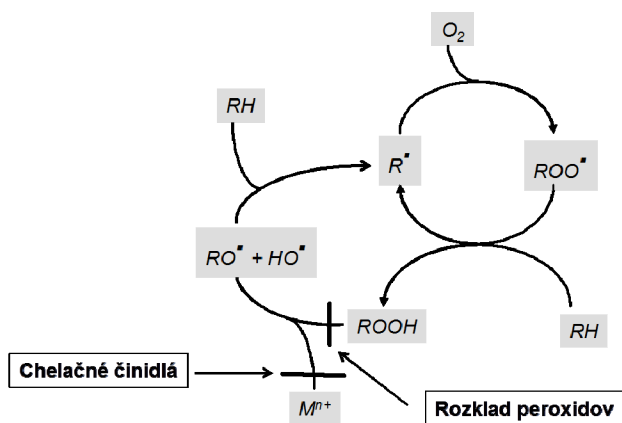
4.2. Deacidifikácia

Na zvýšenie stability papiera bolo vyvinutých množstvo techník na potlačenie kyslej hydrolyzy celulózy založených na zvýšení alkality nosiča. Tieto procesy sú známe ako deacidifikácia papiera. Hoci vymývanie dokáže odstrániť určité množstvo kyselín z dokumentu, je deacidifikácia v boji proti kyslej hydrolyze omnoho efektívnejším spôsobom. Kyseliny v papieri môžu byť neutralizované ponorením do rôznych roztokov, či už vodných alebo nevodných³⁰. Dosiahnuté pH sa pohybuje v rozmedzí hodnôt 7–9.

4.3. Antioxidačné činidlá

Vzhľadom na prítomnosť a účinok prechodných kovov v týchto systémoch tradičné stabilizačné postupy založené na deacidifikácii nepostačujú. Je nevyhnutné spomaliť aj katalytické oxidačné reakcie, ktoré sú významnou cestou degradácie.

Antioxidačné činidlá môžu pracovať ako chelačné činidlá, ktoré viažu katalytickú aktivitu zlúčenín prechod-



Obr. 6. Všeobecný model radikálovej oxidácie organických látok a metódy pôsobenia antioxidačných činidiel

ných prvkov, alebo ako činidlá rozkladajúce peroxidy (obr. 6)³². Lapače voľných radikálov, ktoré by mohli byť ďalšou skupinou antioxidantov, sa v týchto systémoch neosvedčili.

4.4. Chelačné (komplexotvorné) činidlá

Mnohé zlúčeniny sú schopné sa naviazať na ióny železa a prednostne vykazujú afinitu k Fe(II) alebo k Fe (III). Chelácia (komplexácia) prechodných kovov môže viesť k zníženiu ich katalytickej aktivity, pokiaľ sú splnené dve podmienky³³:

- Konštanta stability vyššieho oxidačného stavu musí byť vyššia ako konštanta stability nižšieho oxidačného stavu prechodného kovu.
- Prechodný kov nesmie mať voľnú žiadnu koordinačnú polohu.

Bol preštudovaný stabilizačný potenciál viacerých takýchto zlúčenín pri starnutí dokumentov s obsahom železozogalových atramentov. Zatiaľ čo kyselina etyléndiamín-tetraoctová (EDTA) má negatívny vplyv na stabilitu papiera, štúdie ukazujú, že myo-inositol hexakisfosfát (fytát)¹³ a kyselina dietyléndiamín-pentaoctová (DTPA)^{34,35} môžu obmedzovať poškodenie papiera obsahujúceho železozogalové atramenty. Obe činidlá preukazujú antioxidačné vlastnosti vo vodných roztokoch pri laboratórnej teplote³⁶, avšak ich stabilizačný efekt môže byť pripísaný ich čiastočnému odstráneniu korozívnych prechodných kovov z papiera^{24,37,38}.

Bolo dokázané, že niektoré D-myo-inositol deriváty, konkrétne D-myo-inositol 1,2,3-trifosfát a 1,2,3,5-tetrakisfosfát spomaľujú degradáciu celulózy v prítomnosti iónov železa v podobnom rozsahu, ako sa dosiahlo s fytátom³⁹. Kvôli prítomnosti hydroxylových skupín, ktoré môžu byť transformované na deriváty rozpustné v bezvodých rozpúšťadlách, sa tieto zlúčeniny ukazujú ako vhodné na stabilizáciu objektov citlivých na vodu, ktoré sú ohrozené koróziou železozogalových atramentov.

Nevýhodou chelačných činidiel je, že sú kovovo-

špecifické. Niektoré výsledky však dokazujú, že ak je v železozogalových atramentoch značné množstvo iónov medi, ošetrovanie fytátom vápenatým ponúka lepšiu ochranu celulózy ako deacidifikácia s Ca(HCO₃)₂ (cit.²⁸).

4.5. Rozkladače peroxidov

Rozkladače peroxidov degradujú hydroperoxidy na produkty menej reaktívne ako hydroxylové radikály. Jodidy a bromidy sú známe svojou schopnosťou v kyslom prostredí katalyticky rozkladať peroxid vodíka^{40,41}. Pôsobia tiež ako lapače voľných radikálov.

V poslednej dobe sa úsilie venuje vývoju antioxidantov na stabilizáciu korózie železozogalových atramentov, ktoré fungujú na princípe rozkladu peroxidov. Najčastejšie sa pracuje s halogenidmi rôznej štruktúry^{27,33}. Jodidy, bromidy a tiokyanatany patria aj medzi známe lapače radikálov. Podľa Malešičovej⁴² ich antioxidačný efekt klesá v rade $I^- > SCN^- \geq Br^-$ a katióny majú veľký vplyv na rýchlosť produkcie hydroxylových radikálov, kde kvartérny amóniový bromid je omnoho efektívnejší ako bromid draselný alebo ako etyltrifenylylfosfónium bromid. Na stabilizáciu dokumentov obsahujúcich železozogalové atramenty boli úspešne použité rôzne typy bromidov^{28,43}.

V našom laboratóriu bol v minulosti vypracovaný kombinovaný postup úpravy archívnych papierových nosičov, ktorý bol následne zavedený do praxe. Postup je založený na deacidifikácii kombináciou: hydrogénuhličitan vápenatý a hydrogénuhličitan horečnatý a stabilizácií antioxidačným roztokom jodidu draselného⁴⁴.

5. Záver

Starostlivosť o kultúrne dedičstvo je povinnosťou každého národa a ľudstva ako celku. Popri dôvodoch etických sa dnes starostlivosť o národné a svetové kultúrne dedičstvo považuje aj za cenný dlhodobý vklad do rozvoja ekonomiky (turistický ruch) a za záujem občanov. Významnou súčasťou historického kultúrneho dedičstva sú listiny, knihy a ďalšie grafické a písomné materiály na tradičných nosičoch informácií (papier, pergamen a ďalšie). Degradácia, poškodenie a zničenie týchto objektov môže viesť k ďalekosiahlym a nenapraviteľným škodám.

Popri hlavnom probléme, ktorý predstavuje záchrana ohromného množstva objektov kultúrneho dedičstva tohto typu ohrozených degradáciou papiera spôsobenou kyslou hydrolyzou papiera, je dôležitá aj záchrana objektov kultúrneho dedičstva, ktoré predstavujú dokumenty a grafické objekty písané a kreslené rukou. Celkový objem týchto objektov je menší, väčšinou sa však jedná o jedinečné dokumenty a hlavnou príčinou ich ohrozenia často nie sú len kyslé zložky papiera. V tejto skupine majú špeciálne postavenie dokumenty a grafické objekty obsahujúce vysoko korozívne železozogalové atramenty. Cieľom tohto súhrnu bolo predstaviť najdôležitejšie poznatky o povahe korozívneho účinku železozogalových atramentov a možnostiach

stabilizácie dokumentov, ktoré ich obsahujú. Z hľadiska vývoja nových metód stabilizácie je rozhodujúce sústavné spresňovanie poznatkov o mechanizme degradácie dokumentov obsahujúcich železozalové atramenty, ako aj vývoj analytických metód identifikácie takýchto dokumentov. Závažnosť problematiky sa odrazila aj vo viacerých európskych výskumných projektoch^{45,46}.

Táto práca vznikla za finančnej podpory Slovenskej vedeckej grantovej agentúry VEGA (Projekt Vega 1/0811/11).

LITERATÚRA

1. Zappala Plossi M.: La conservazione del materiale librario 2004, 34.
2. Pollione M. V.: *De Architectura*. Zv. VII, Einaudi, Torino 1997.
3. Bostock J., Riley H. T.: *The Natural History of Pliny*. Zv. III, H. G. Bohn, London 1855.
4. Gambaro A., Ganzerla R., Fantin M., Cappelletto E., Piazza R., Cairns W. R. L.: *Microchem. J.* 91, 202 (2009).
5. Kolar J., Štolfa A., Strlič M., Pompe M., Pihlar B., Budnar M., Simčič J., Reissland B.: *Anal. Chim. Acta* 555, 167 (2006).
6. Ďurovič M. a kol.: *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Paseka, Praha 2002.
7. Mitchell C. A., Hepworth T. C.: *Inks. Their Composition and Manufacture*. 2. vyd. Griffin & Cy Ltd., London 1916.
8. Daniels V.: *Conservation of Fine Art*: Newcastle upon Tyne 2000, 31.
9. Remazeilles C., Rouchon-Quillet V., Bernard J.: *Restaurator* 25, 220 (2004).
10. Wunderlich C. H.: *Restauro* 100, 414 (1994).
11. Krekel C.: *Int. J. Forensic Doc. Exam.* 5, 54 (1999).
12. Jančovičová V., Čeppan M., Havlinová B., Reháková M., Jakubíková Z.: *Chem. Pap.* 61, 391 (2007).
13. Neevel J. G.: *Restuarator* 16, 143 (1995).
14. Reichel L., Häussler R., Pastuska G., Schulz M.: *Naturwissenschaften* 44, 89 (1957).
15. Clifford M. N., Scalbert A.: *J. Sci. Food Agric.* 80, 1118 (2000).
16. Przewłoka S. R., Shearer B. J.: *Holzforschung* 56, 13 (2002).
17. Musso H.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 2, 723 (1963).
18. Liao W., Christman R. F., Johnson J. D., Millington D. S.: *Environ. Sci. Technol.* 16, 403 (1982).
19. Neevel J. G.: *8th International Congress of IADA* Tübingen 19–23 Sept. 1995, Preprints 8th International Congress of IADA (Koch M. S., Palm K. J., ed.), str. 93.
20. Paulusová H., Novotná M.: *X. Seminář restaurátorů a historiků*, Litomyšl, 24. – 27. Sept. 1997, Sborník referátů, str. 222.
21. Banik G., Stachelberger H.: *Über die Entstehungssachen von Tintenfrassschäden an Papier und Pergament.*, str. 352. Österreichische Nationalbibliothek, Wien 1984.
22. Heller F., Mairinger F., Schreiner M., Wächter O.: *Restauro* 99, 115 (1993).
23. Bicchieri M., Pepa S.: *Restaurator* 17, 165 (1996).
24. Calvini P., Gorassini A.: *Restaurator* 23, 205 (2002).
25. Čeppan M.: *Blaž Baromič 08 – 12th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications*, Zagreb, 21. – 24. Sept. 2008, Proceedings (Bolanča Z., ed.), str. 17.
26. Kolar J., Strlič M.: *Iron Gall Ink Meeting*, Newcastle upon Tyne, 4.–5. Sept. 2001, Postprints of the Iron Gall Ink Meeting (Brown J., ed.), str. 135.
27. Koppenol W. H.: *New Compr. Biochem.* 28, 3 (1994).
28. Strlič M., Kolar J., Kočar D., Rýchly J., v knihe: *Ageing and stabilisation of paper* (Strlič M., Kolar J., ed.) str. 111, National and University Library, Ljubljana 2005.
29. Kolar J., Strlič M., Budnar M., Malešič J., Simon Šelih V., Simčič J.: *Acta Chim. Slov.* 50, 763 (2003).
30. Reissland B.: *Iron Gall Ink Meeting*, Newcastle upon Tyne, 4.–5. Sept. 2001, Postprints of the Iron Gall Ink Meeting (Brown J., ed.), str. 109.
31. Baty J. W., Maitland C. L., Minter W., Hubbe M. A., Jordan-Mowery S. K.: *BioResources* 5, 1955 (2010).
32. Kolar J., Strlič M. v knihe: *Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation* (Kolar J., Strlič M., ed.), Ageing and Stabilisation of Paper Containing Iron Gall Ink. National and University Library, Ljubljana 2006.
33. Bansa H.: *Restaurator* 19, 1 (1998).
34. Malešič J., Kolar J., Strlič M., Polanc S.: *e-Preserv. Sci.* 2, 13 (2005).
35. Porck H. J., Castelijns W.: *7. Internationaler Graphischer Restauratorentag*, Uppsala, 26.–30. Aug. 1991, Preprints, str. 1–7.
36. Bulska E., Wagner B., Sawicki M. G.: *Microchim. Acta* 136, 61 (2001).
37. Strlič M., Kolar J., Pihlar B.: *Polym. Degrad. Stab.* 72, 535 (2001).
38. Wagner B., Bulska E.: *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 1148 (2003).
39. Kolar J., Šala M., Strlič M., Šelih V. S.: *Restaurator* 26, 181 (2005).
40. Šala M., Kolar J., Strlič M., Kočevár M.: *Carbohydr. Res.* 341, 897 (2006).
41. Bray W. C., Livingston R. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 45, 1251 (1923).
42. Malešič J., Strlič M., Kolar J., Polanc S.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* 241, 126 (2005).
43. Kolar J., Malešič J., Strlič M.: *14th Triennial ICOM Conference The Hague, 12–16 Sept. 2005*, Preprints of the 14th Triennial Meeting, (Bridgland J., ed.) str. 186.
44. Havlinová B., Maková A., Katusčák S., Čeppan M., Mikula M., Reháková M., Čepcová K.: *Patent* 286412 B6 SR, (2008).
45. Stabilisation of iron gall ink containing paper –

- INKCOR: 5th FWP (Fifth Framework Programme).
46. Metals in Paper – MIP: 5th FWP (Fifth Framework Programme) Thematic Network EVK4-2002-20010 (2003 – 2006).

L. Gál, M. Ciglanská, M. Čeppan, B. Havlínová, V. Jančovičová, and M. Reháková (*Faculty of Chemical and Food Technology, Bratislava*): **Chemical Aspects of Degradation of Historical Documents with Iron Gall Inks**

Iron gall inks (also known as iron gall nut ink or oak gall ink), are considered to be one of the most important inks in the history of Western civilization. Transition metals and the acids present in the inks induce degradation of paper, thus seriously damaging many historical artifacts. Properties of historical documents and drawings written with iron gall inks are presented. Composition, chemical properties, degradation mechanisms and stabilization of the inks are discussed.