



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**



Metodika dezinfekce fotografických materiálů s albuminovou světlocitlivou vrstvou

Metodika Ministerstva kultury ČR NAKI II: „Biodiverzita černobílých fotografických a kinematografických materiálů v archivních fondech a metody jejich dezinfekce“
(DG18P02OVV062)

Michal Ďurovič¹
Vítězslav Knotek¹
Barbora Mašek Benetková¹
Kateřina Hricková¹
Ondřej Limpouch¹
Martina Nováková¹
Blanka Hnulíková²
Štěpánka Borýsková²
Hana Sýkorová³
Sabina Purkrtová³
Jana Kadavá³
Dana Savická³
Hana Stiborová³
Tereza Branyšová³
Kateřina Demnerová³

¹ – Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha

² – Národní archiv

³ – Ústav biochemie a mikrobiologie, VŠCHT Praha

Obsah

Souhrn.....	3
Úvod	4
Identifikace historické fotografické techniky	4
Mikrobiologická kontaminace albuminových pozitivů.....	5
Navržené postupy dezinfekce.....	6
Seznam publikací předcházejících metodice.....	8
Výběr použité související literatury.....	8
Příloha 1	10
Výběr vhodné dezinfekční metody	10
Testované vzorky.....	10
Výsledky měření.....	11
Závěr	15

Souhrn

Albuminové fotografie patří mezi často zastoupenou historickou fotografickou techniku ve sbírkách a fondech archivů, knihoven, muzeí a galerií.

Vzhledem k tomu, že podmínky uložení v depozitářích v minulosti nebyly a mnohdy i v současné době nejsou vyhovující, je kontaminace mikroorganismy stále aktuální hrozbou a případná dezinfekce nezbytností. Dezinfekce fotografických materiálů je specifická zejména proto, že se jedná o vrstevnatý materiál a je tedy potřeba zajistit, aby dezinfekční metoda nebo metody byly nejen účinné, ale aby nedošlo k nežádoucímu poškození. Dezinfekce však ze svého principu nějakým způsobem do struktury fotografie zasáhne, a proto je nejprve potřeba zjistit, zda je opravdu nezbytná – správným mikrobiologickým odběrem, který zjistí do jaké míry a čím je objekt kontaminován.

V následujícím textu předložené metodiky je doporučen postup dezinfekce, který byl ověřen jak na laboratorních vzorcích, tak na historických albuminových pozitivěch. Tento postup se skládá z několika dílčích kroků:

- identifikace historické fotografické techniky,
- ověření mikrobiologické kontaminace,
- dezinfekce.

Úvod

Vynález techniky albuminového papíru je přisuzován Francouzovi Louisi Blanquart-Evrardovi (1802-1872), který jej představil dne 27. května 1850 na půdě Francouzské akademie věd. Po roce 1860 se albuminový pozitiv stal nejrozšířenějším typem pozitivních přímokopírujících papírů, který byl velmi oblíbený jak profesionálními fotografy, tak i amatéry. Od roku 1854 se začínají komerčně vyrábět předpreparované albuminové papíry, které bylo třeba před použitím zcitlivět dusičnanem stříbrným. Po roce 1872 se na trh dostává i zcitlivěný albuminový fotopapír. Jednou z nejznámějších manufaktur na výrobu albuminových papírů byla drážďanská Albuminfabriken, která zajišťovala mezinárodní distribuci na trh s fotografickými pomůckami. Pro svou výrobu tato manufaktura denně spotřebovala kolem 16 500 vajec.

Fotografie na albuminovém papíru je pozitivní obraz zhotovený na papírové podložce pokryté vrstvou tzv. slaneého albuminu (vaječný bílek s chloridem sodným). Tonalita albuminových pozitivů vykazuje většinou hnědožluté až fialové zabarvení. Pro zvýšení sytosti a brilance se pozitivní materiály někdy tónovaly, proto se mohou ve sbírkách a fondech vyskytovat albuminy s růžovým nebo modrým zabarvením.

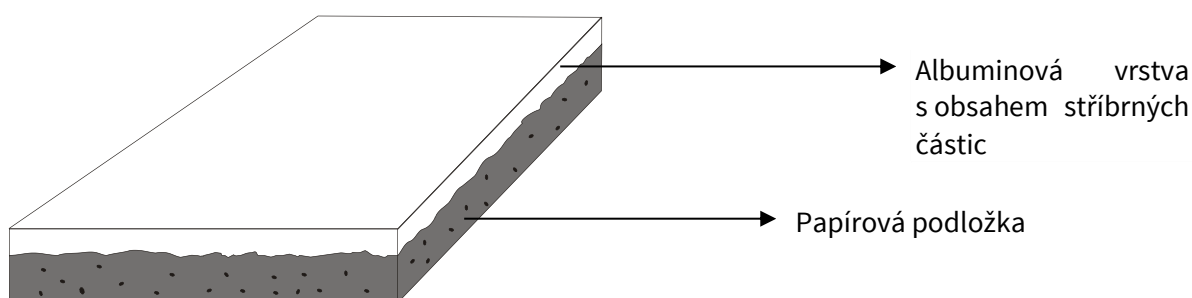
Identifikace albuminových pozitivů

Základní charakteristika: pozitivní obraz na papírové podložce.

Období používání: 1860 – 1895.

Charakteristické znaky:

- při malém zvětšení nebo i okem jsou přes vrstvu albuminu viditelná vlákna papíru,
- typická žlutohnědá až černohnědá tonalita obrazů,
- nejčastější způsob adjustace byl podlepení na karton (např. vizitky a kabinetky),
- fotografie mají pololesklý až lesklý povrch.



Obr. 1 Struktura albuminového pozitivu



Obr. 2 Albuminové pozitivy a jejich nejběžnější adjustace



Obr. 3 Mikroskopický snímek povrchu albuminového pozitivu (viditelná vlákna papírové podložky)

Mikrobiologická kontaminace albuminových pozitivů

Před přistoupením k dezinfekci objektu nebo při ověření účinnosti dezinfekce musí být splněn logický krok ověření mikrobiologické kontaminace pomocí vhodného mikrobiologického odběru. Důležité je, aby odběr nepoškozoval jemnou světlocitlivou vrstvu a současně měl dostatečnou výtěžnost zachycených mikroorganismů. K této problematice byla v rámci projektu NAKI II: „Biodiverzita černobílých fotografických a kinematografických materiálů v archivních fondech a metody jejich dezinfekce“ sepsána Metodika odběru a izolace bakterií, kvasinek a plísní z fotografických materiálů.

Jako nejvhodnější způsob odběru se pro albuminové fotografie ukázal suchý stěr pomocí měkké polyuretanové (PUR) houbičky (Obr. 4), který byl proveden pomalým valivým pohybem houbičky po povrchu zkoumaného materiálu. Podrobný postup odběru včetně následné izolace bakterií, kvasinek a plísní je podrobně popsán ve výše zmíněné metodice.



Obr. 4 Suchý stěr PUR houbičkou

Navržené postupy dezinfekce

V rámci tohoto projektu bylo testováno několik dezinfekčních metod (viz Příloha 1) a byly doporučeny následující způsoby dezinfekce albuminových pozitivů:

- **Vystavení nasyceným parám n - butanolu**

Uložení po dobu 48 h prostředí nasycených par n-butanolu (96% v/v vodný roztok) v uzavřeném prostoru laboratorního plastového exikátoru (Obr. 5).



Obr. 5 Plastový exikátor pro dezinfekci parami n-butanolu

Po této dezinfekci nedocházelo u modelových i reálných vzorků k výrazným pozorovatelným i měřitelným změnám. Jedná se o metodu, která je ve sbírkových institucích dobře známá a dostupná. Z mikrobiologického hlediska nedosahovala oproti ostatním dezinfekčním metodám takové účinnosti, a to zejména proti bakteriím a kvasinkám. Tyto jsou však ve sbírkových institucích méně zatěžujícím faktorem, než jsou plísně, a i snížená účinnost se pro potřeby restaurátorské praxe ukázala jako dostačující.

- **Bezoplachový ponor do směsného alkoholového roztoku (Bacillol AF)**

Před aplikací této dezinfekční metody je nutné zjistit případnou rozpustnost záznamů na rubové straně pozitivu. V případě pozitivního výsledku tuto metodu nelze použít! Dezinfekce se provádí ponorem pozitivu do směsného alkoholového roztoku Bacillol AF (hlavní účinné látky: propan-1-ol, propan-2-ol, ethanol) po dobu 5 min. Po vyjmutí z lázně je vzorek ponechán volně schnout na vzduchu za laboratorních podmínek (doporučujeme použít jako podkladový materiál vhodnou netkanou textilii).

Poděkování

Metodika vznikla v rámci řešení grantového výzkumného projektu Ministerstva kultury ČR NAKI II „Biodiverzita černobílých fotografických a kinematografických materiálů v archivních fondech a metody jejich dezinfekce“ (DG18P02OVV062).

Seznam publikací předcházejících metodice

BRANYŠOVÁ, T., TEPLÁ, B., DEMNEROVÁ, K., STIBOROVÁ, H., ĎUROVIČ, M., Biodeterioration of Audio-Visual Materials. Chemické listy 115 (5): 260-265, 2021.

DEMNEROVÁ, K., KADAVÁ, J., PURKRTOVÁ, S., SAVICKÁ, D., SÝKOROVÁ, H., ĎUROVIČ, M., BENETKOVÁ, B., HRICKOVÁ, K., KOUKALOVÁ, L., NOVÁKOVÁ, M., Metodika odběru a izolace bakterií, kvasinek a plísní z fotografických materiálů. VŠCHT Praha 2020. <http://invenio.nusl.cz/record/432347>.

KNOTEK, V., LACKA, M., ĎUROVIČ, M. Vliv dezinfekčních metod na kinofilmovou podložku z triacetátu celulózy. 68. konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2021, 16. – 18. 5. 2022, Liblice, 2022. (poster).

PURKRTOVÁ, S., SAVICKÁ, D., KADAVÁ, J., SÝKOROVÁ, H., KOVÁČOVÁ, N., KALIŠOVÁ, D., NEŠPOROVÁ, T., NOVÁKOVÁ, M., MAŠEK BENETKOVÁ, B., KOUKALOVÁ, L., BORÝSKOVÁ, Š., HNULÍKOVÁ, B., ĎUROVIČ, M., DEMNEROVÁ, K., Microbial Contamination of Photographic and Cinematographic Materials in Archival Funds in the Czech Republic. MICROORGANISMS 10 (1): 155, 2022. DOI10.3390/MICROORGANISMS10010155.

SÝKOROVÁ, H., KADAVÁ, J., SAVICKÁ, D., ĎUROVIČ, M., DEMNEROVÁ, K., Studium odolnosti mikrobiálních izolátů z fotografických filmových materiálů k dezinfekčním prostředkům. FÓRUM PRO KONZERVÁTORÝ-RESTAURÁTORÝ, 2021, 110-116, ISBN 978-80-87896-98-3.

TOMŠOVÁ, K., ĎUROVIČ, M., DRÁBKOVÁ, K., The effect of disinfection methods on the stability of photographic gelatin. Polymer Degradation and Stability 126: 1-6, 2016.

TOMŠOVÁ, K., ĎUROVIČ, M., Influence of disinfection methods on the stability of black and whitesilver gelatin prints. Journal of Cultural Heritage 24: 78-85, 2017.

Výběr použité související literatury

BURBANK, W., H., The photographic negative: written as a practical guide to the preparation of sensitive surfaces by the calotype, albumen, collodion and gelatin processes, on glass and paper. Whitefish, MT: Kessinger Publishing, 2008. ISBN 9780548671665.

MARKL, A., Fotografie nynější doby: na základě vědy a zkušenosti založená. Praha: Aleš Kreidl, 1863.

REILLY, J., M., Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints. Rochester, NY: Eastman Kodak Company, 1986.

REILLY, J., M., The Manufacture and Use of Albumen Paper. The Journal of Photographic Science. Rochester, 1978, 26(4), 156-161. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1080/00223638.1978.11737982](https://doi.org/10.1080/00223638.1978.11737982).

REILLY, J., M., The albumen & salted paper book: the history and practice of photographic printing, 1840-1895. Rochester, N.Y.: Light Impressions, 1980. ISBN 0879920149.

SCHEUFELER, P. Teze k dějinám fotografie do roku 1914. Praha: Filmová a TV fakulta Akademie múzických umění v Praze, 2000. ISBN 80-85883-57-0.

SKOPEC, R., Fotografie v našich službách. Praha: Naše vojsko, 1956.

ŠPILLAR, R., V., ŠPRIŇAR, J. *Kompendium praktické fotografie pro amatéry*. Praha: Zemský ústřední spolek jednot učitelských, 1913.

STULIK, D., KAPLAN, A., Albumen: The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes [online]. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2013 [cit. 2018-05-30]. ISBN 978-1-937433-04-8. Dostupné z: https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/atlas_albumen.pdf

VITALE, T., MESSIER, P., Physical and Mechanical Properties of Albumen Photographs. Journal of the American Institute for Conservation. 1994, 33(3), 279-299. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1179/019713694806083014](https://doi.org/10.1179/019713694806083014)

Příloha 1

Výběr vhodné dezinfekční metody

V rámci výběru vhodné dezinfekční metody byly testovány metody, se kterými se v restaurátorské praxi můžeme běžně setkat. Byly jimi:

Etylenoxid v plynné směsi (Etoxen)

Vystavení směsi 10 % Etylenoxid a 90 % CO₂ (komora MATACHANA, Národní archiv Praha) po dobu 6 h při 30 °C a tlaku 220 kPa . Následně byly vzorky odvětrány po dobu 6 dní při teplotě 30 °C a ještě 24 hodin byla sledována koncentrace etylenoxidu v měřících komorách pomocí plynového chromatografu.

Nasycené páry n - butanolu

Uložení po dobu 48 h v prostředí nasycených par butanolu (96% v/v vodný roztok) v uzavřeném prostoru laboratorního exikátoru.

Bezoplachový ponor do roztoku kvarterní amoniové soli (Septonex)

Ponor do 2% w/v vodného roztoku kvarterní amoniové soli ([1-(ethoxykarbonyl) pentadecyl] trimethylamonium bromid) po dobu 1 minuty. Po vyjmutí z lázně byl vzorek přes netkanou textilií lehce osušen buničitou vatou a ponechán uschnout za laboratorních podmínek.

Bezoplachový ponor do směsného alkoholového roztoku (Bacillol AF)

Ponor do směsného alkoholového roztoku (hlavní účinné látky: propan-1-ol, propan-2-ol, ethanol) po dobu 5 min. Po vyjmutí z lázně byl vzorek ponechán volně uschnout na vzduchu za laboratorních podmínek, podložen netkanou textilií.

Testované vzorky

Všemi uvedenými způsoby byly dezinfikovány modelové vzorky albuminových pozitivů, ale i reálné historické pozitivy.

Reálné historické fotografické albuminové pozitivy byly vždy rozpůleny a byly na nich vybrány barevné oblasti světlé (B), šedé (Š) a tmavé (Č). Jedna polovina pak byla vystavena dezinfekčnímu zásahu a umělému stárnutí vlhkým teplem "VT" (70°C, 70 % RV, 28 dnů) nebo světlem "SV" (bílé denní světlo – zdroj Philips Master TL-D90 de Luxe, 18W/950 (Francie), intenzita 10 113 lx, UV – 989 mW/m², dávka dle ISO 105/2 – 1,2 Mlxhod, teplota povrchu: 24 °C.

Na vždy stejných předem vybraných místech byly měřeny následující vlastnosti před umělým stárnutím, po dezinfekci a po umělém stárnutí: celková barevná diference, optická denzita, UV-Vis reflexní spektra a FTIR spektra.

Vybrané výsledky měření

Změna celkové barevnosti ΔE^*

Měření změn barevnosti modelových kolódiových vzorků byla provedena na bílé, světlo stálé podložce pomocí přístroje Konica Minolta CM-700d v barvovém prostoru CIELAB. Celková barevná difference byla následně vypočítána podle níže uvedeného vztahu (Rovnice 1).

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

Kde hodnota L^* představuje posun po ose mezi černou a bílou, a^* odpovídá umístění na ose zelená–červená a b^* umístění na ose modrá–žlutá. Na reálných fotografiích bylo měřeno vždy vyznačené identické místo a výsledek je průměrem 3 měření.

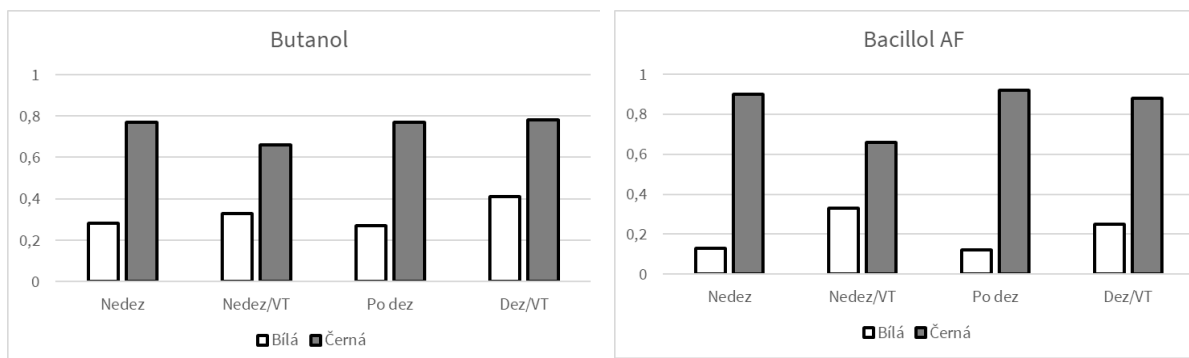
Po dezinfekci parami n-butylokoholu a směsí alkoholů Bacillol AF docházelo u reálných vzorků ke slabé nebo velmi slabé změně celkové barevné difference (slovní označení těchto změn je uvedeno v Tab. 1). Na bílém místě po dezinfekci parami n-butanolu vzrostla celková barevná difference ΔE^* na hodnotu 1,25, v ostatních případech se hodnota ΔE^* pohybovala v rozmezí 0,2 – 0,6. Po umělém stárnutí vlhkým teplem i světlem se hodnota ΔE^* sice několikanásobně zvýšila, ale toto zvýšení bylo srovnatelné s uměle stárnutými nedezinfikovanými vzorky.

Tab 1. Slovní hodnocení celkové barevné difference

ΔE_{ab}^*	slovní ekvivalent celkové barevné difference
<0,2	nepostřehnutelná
0,2-0,5	velmi slabá
0,5-1,5	slabá
1,5-3,0	jasně postřehnutelná
3,0-6,0	střední
6,0-12,0	výrazná
12,0-16	velmi výrazná
>16	rušící

Optická denzita

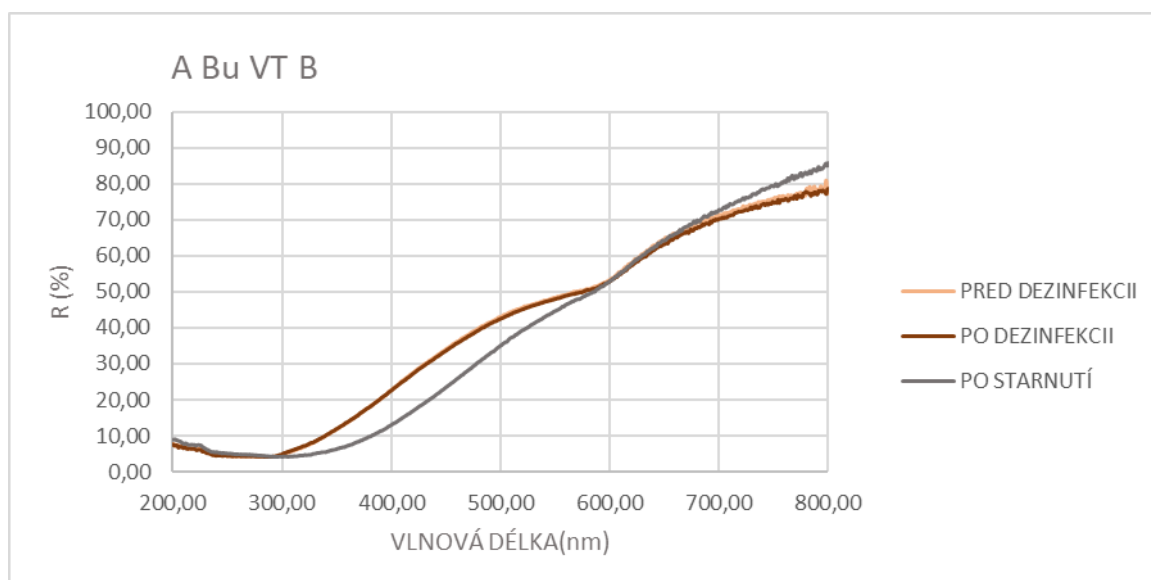
Měření optické denzity (optická hustota) reálného albuminového vzorku probíhalo pomocí přístroje PM Densitometer TRD2 (Heiland electronic GmbH, Německo). Na bílé, šedé i černé části obrazu bylo měřeno vždy identické místo a výsledek je průměrem 3 měření. Páry n-butanolu na optickou denzitu vybraného bílého i černého místa albuminového pozitivu nemají prakticky žádný vliv, po umělém stárnutí vlhkým teplem dochází k mírnému nárůstu tohoto parametru. Obdobně aplikace směsného alkoholového roztoku (Bacillol AF) optickou denzitu neovlivňuje (Obr. 6).



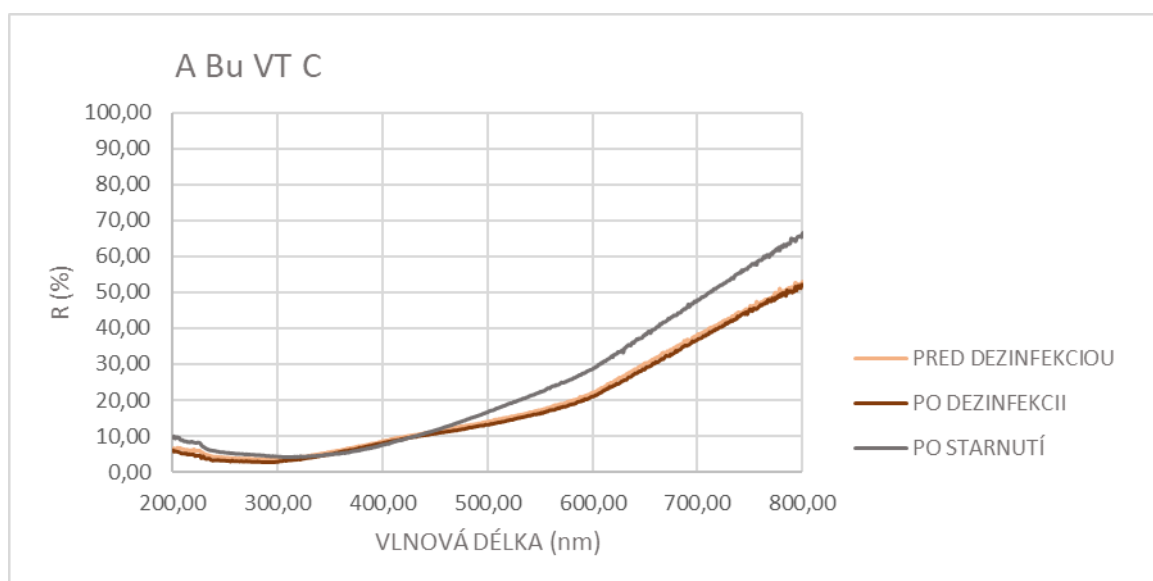
Obr. 6 Změny optické denzity bílých a černých oblastí albuminového pozitivu po dezinfekci parami n-butanolu a směsného alkoholového roztoku (Bacillol AF) a umělém stárnutí vlhkým teplem

UV-VIS reflexní spektroskopie

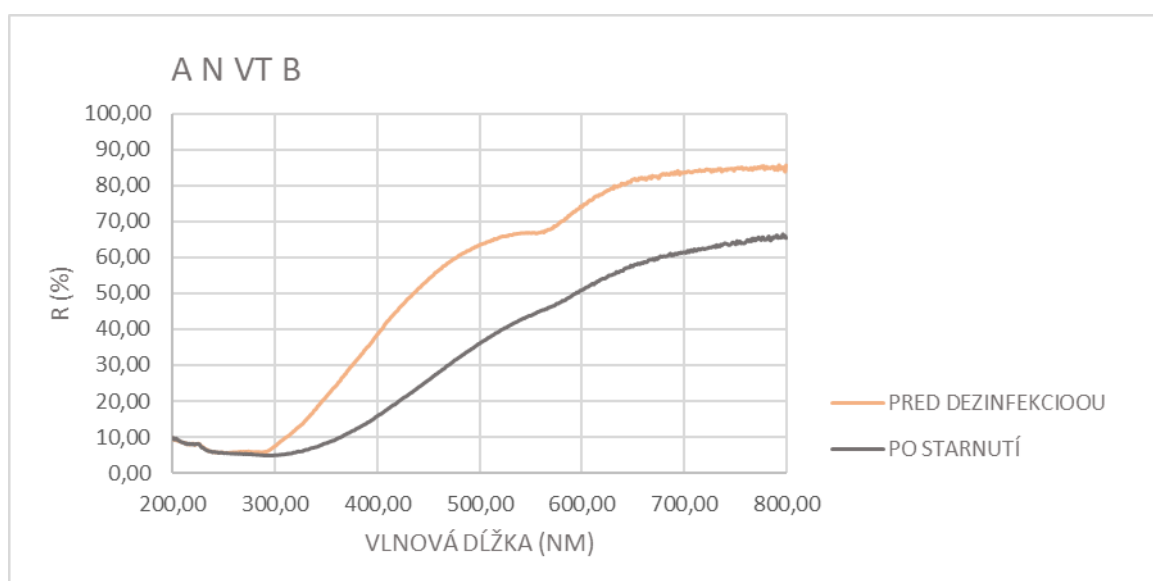
Reflexní spektra ve viditelné a UV oblasti byla měřena na přístroji UV/Vis spektrometr Cary 60 (Agilent, USA) s integrační koulí pro měření difuzní reflektance (Barrellino). Reflexní spektra byla měřena v rozsahu vlnových délek 200-800 nm. Vždy na vyznačeném bílém, šedém i černém místě pozitivu byla provedena minimálně 3 měření a výsledné spektrum je průměrem těchto měření. Na obr. 7 a 8 jsou uvedena reflexní spektra v ultrafialové a viditelné oblasti spektra bílé a černé oblasti albuminového pozitivu po dezinfekci parami n-butanolu a umělém stárnutí vlhkým teplem. Dezinfikovaný vzorek po umělém stárnutí způsobuje mírné tmavnutí v oblasti 300-600 nm, avšak spektra uvedená na obr. 9 ukazují, že průběh reflexního spektra uměle stárnutého nedezinfikovaného albuminového pozitivu je prakticky totožný.



Obr. 7 Reflexní spektra bílého místa albuminového pozitivu po dezinfekci parami n-butanolu a umělém stárnutí vlhkým teplem



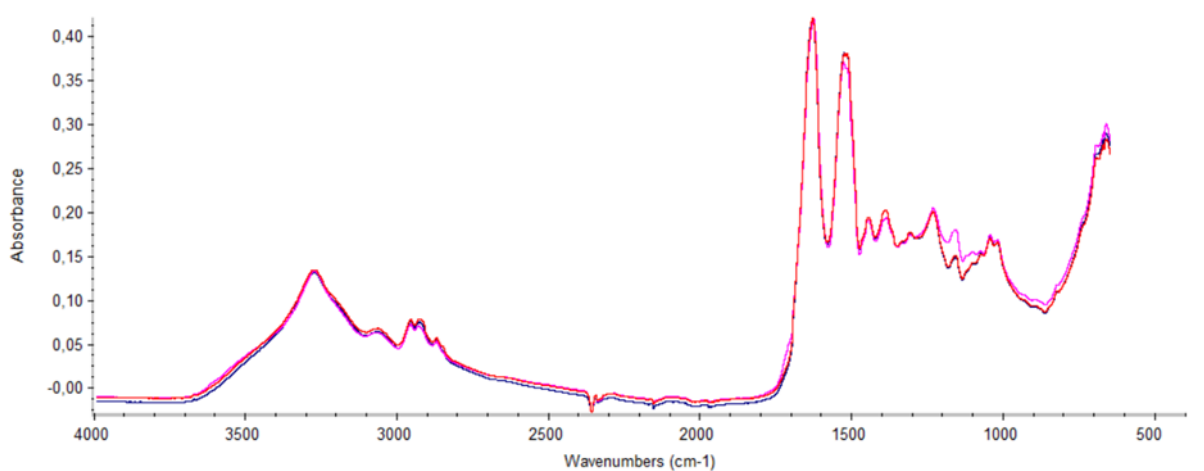
Obr. 8 Reflexní spektra černého místa albuminového pozitivu po dezinfekci párami n-butanolu a umělém stárnutí vlhkým teplem



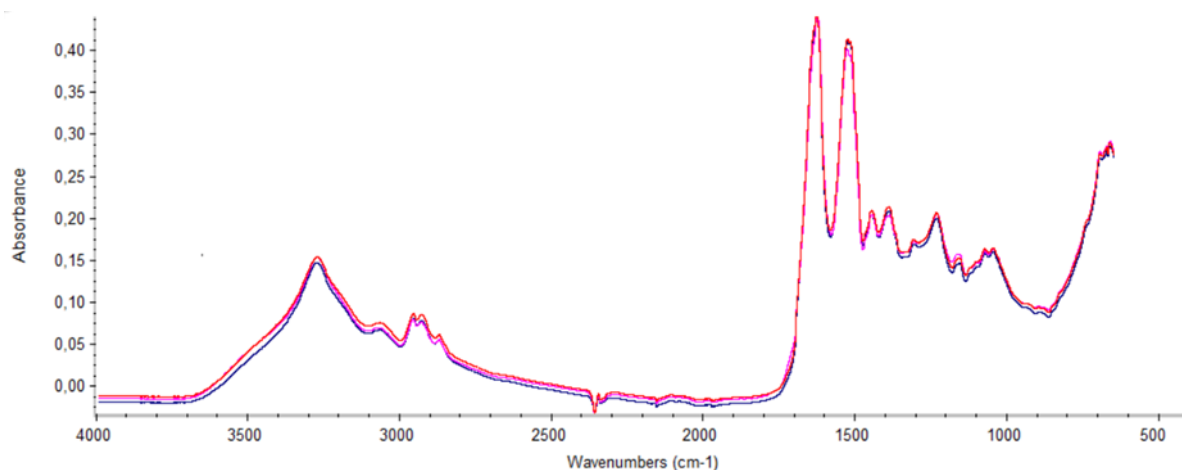
Obr. 9 Reflexní spektra bílého místa albuminového pozitivu po umělém stárnutí vlhkým teplem

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Chemické změny albuminu na historických pozitivích byly zkoumány infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací Nicolet iZ10 technikou ATR (ATR-FTIR) s diamantovým krystalem. U každého měření bylo provedeno 32 skenů s rozlišením 4 cm^{-1} . Na každém vzorku bylo vybráno 10 míst, která byla proměřena před dezinfekcí, po dezinfekci a umělém stárnutí. Pro vyhodnocení bylo vytvořeno průměrné spektrum z 10 měření pomocí programu OMNIC 8. Na obr. 10 a 11 jsou uvedena FTIR spektra albuminového pozitivu po dezinfekci parami n-butanolu, směsného alkoholového roztoku (Bacillol AF) a umělém stárnutí vlhkým teplem. Je zřejmé, že spektra jsou prakticky identická. To potvrzuje, že obě metody nemění strukturu dezinfikovaného albuminového pozitivu.



Obr. 10 FTIR spektra albuminového pozitivu dezinfikovaného parami n-butanolu (označení vzorků ● nedeinfikovaný pozitiv, ● po dezinfekci, ● po dezinfekci a umělém stárnutí vlhkým teplem)



Obr. 11 FTIR spektra albuminového pozitivu dezinfikovaného prostředkem Bacillol AF (označení vzorků ● nedeinfikovaný pozitiv, ● po dezinfekci, ● po dezinfekci a umělém stárnutí vlhkým teplem)

ZÁVĚR

Ze studovaných metod lze pro albuminové pozitivy doporučit v případě nezbytné potřeby odstranění plísní, bakterií a kvasinek páry n-butylakoholu nebo směs alkoholů Bacillol AF. Vzhledem k tomu, že reálné pozitivy mohou na rubové straně obsahovat poznámky a razítka rozpustná v alkoholech, doporučuje se před každou dezinfekcí provést test rozpustnosti.

Je nutné si uvědomit, že dezinfekce fotografických materiálů by měla být až krajním řešením a naše péče by měla směřovat zvláště v případě historických fotografických technik především do zajištění optimálních podmínek uložení a minimalizování kontaminace mikroorganismy.