



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**



Metodika dezinfekce fotografických a filmových materiálů s želatinovou světlocitlivou vrstvou

Metodika Ministerstva kultury ČR NAKI II: „Biodiverzita černobílých fotografických a
kinematografických materiálů v archivních fondech a metody jejich dezinfekce“
(DG18P02OV062)

Vítězslav Knotek¹
Michal Ďurovič¹
Barbora Mašek Benetková¹
Kateřina Hricková¹
Ondřej Limpouch¹
Martina Nováková¹
Blanka Hnulíková²
Štěpánka Borýsková²
Hana Sýkorová³
Sabina Purkrťová³
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 želatinových pozitivů	4
Identifikace kinofilmové podložky.....	6
Mikrobiologická kontaminace želatinových pozitivů a kinofilmů.....	8
Navržené postupy dezinfekce želatinových pozitivů	8
Navržené postupy dezinfekce kinofilmů	8
Seznam publikací předcházejících metodice.....	11
Výběr použité související literatury.....	12
Příloha 1	14
Příloha 2	15
Testované vzorky.....	15
Výsledky měření.....	15
Závěr	23

Souhrn

Želatinové fotografie a kinofilmy s želatinovou emulzní vrstvou 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 a filmových materiálů je specifické 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 želatinových pozitivěch a pozitivěch černobílých filmů. Tento postup se skládá z několika dílčích kroků:

- identifikace historické fotografické techniky a podložky filmového materiálu,
- ověření mikrobiologické kontaminace,
- dezinfekce.

Úvod

Na počátku želatinovému fotografickému procesu, který se postupně stal nejvýznamnější fotografickou technikou 20. století, stálo několik významných vynálezů a impulzů. Prvním impulzem bylo využití barytové vrstvy v roce 1866, která sice byla přímo vyvinuta pro kolódiové papíry, ale umožnila vznik želatinových pozitivů. Fotografická technika želatinostříbrných pozitivů DOP (developing out paper) byla nejvýznamnějším fotografickým procesem 20. století. S želatinostříbrnými vyvolávacími papíry končí dlouhá éra přímokopírujících materiálů. Pro vznik pozitivu u vyvolávacích papírů bylo nutné exponovat papír buď kontaktně s negativem, nebo pomocí zvětšovacího přístroje v temné komoře. Vzniklý obraz tak není viditelný, jedná se tedy o obraz latentní, kdy vlivem působení světla došlo k fotolytické reakci stříbrných solí a vzniku bezbarvého obrazu. Obraz je úplně viditelný a vyvolaný až působením vývojky, která zajistí chemickou reakci stříbrných solí uskupených po osvitu za vzniku barevných solí stříbra. Využití DOP papírů našlo velké uplatnění ve všech fotografických postupech, včetně umělecké fotografie, komerční portrétní fotografie, dokumentární fotografie i ve všech specializovaných zobrazovacích funkcích, od kriminalistiky až po vědecké zobrazování s využitím všech částí viditelného spektra, jako je tomu u infračerveného a rentgenového snímání.

Kinofilmy jsou komplexními materiály skládající se z několika vrstev. Nejobjemnější vrstvou, která tvoří podporu a nosič pro světlocitlivou vrstvu, je podložka. Podložka může být vyrobená v principu ze tří materiálů, konkrétně z nitrátu celulózy (NC), acetátu celulózy (AC) a polyethylentereftalátu (PET). Nitrát celulózy se pro účely kinofilmů přestal vyrábět během první poloviny 20. století a byl nahrazen acetátem celulózy. V 60. letech 20. století byl pak poprvé použit polyethylentereftalát jako kinofilmová podložka. Podložka z triacetátu celulózy je vyráběna dodnes a v porovnání s PET podložkou má výhodnější mechanické vlastnosti pro citlivé mechanismy promítaček. Hlavní část kinofilmů ve sbírkových institucích je tvořena filmy s podložkou z AC a PET.

Identifikace želatinových pozitivů

Základní charakteristika: pozitivní obraz na papírové podložce.

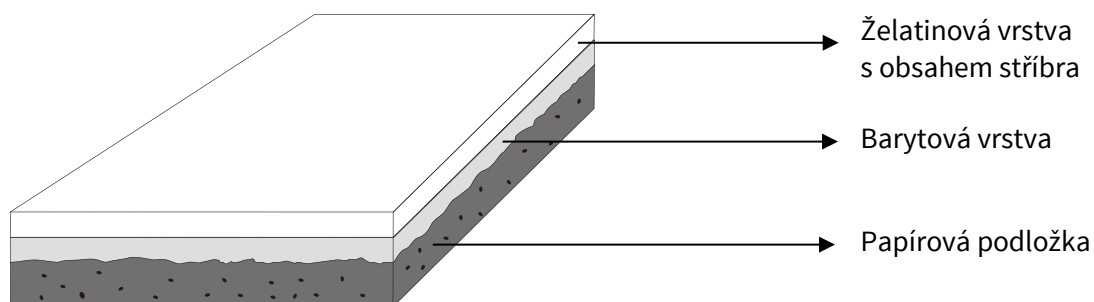
Období používání: 1890 - současnost

Vizuální pozorování charakteristických znaků, které je možné provést v běžných světelných podmínkách.

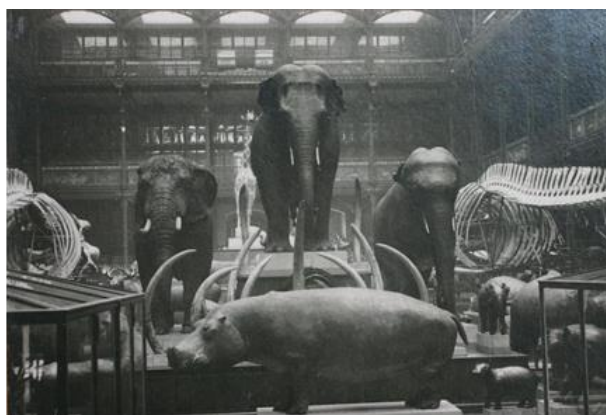
Charakteristické znaky:

- nejsou viditelná vlákna papíru,
- netónované fotografie se vyznačují neutrální černobílou tonalitou,
- tónované fotografie se vyznačují velkou škálou nejrůznějších tonalit,

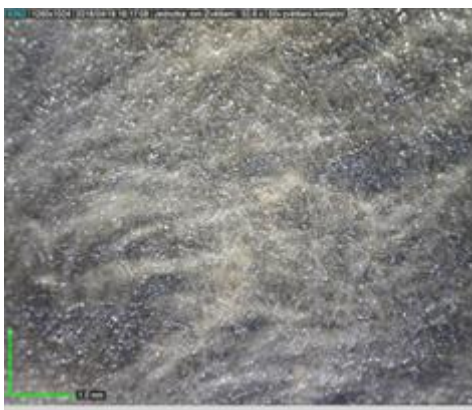
- časté úpravy povrchu – mat, lesk, imitace textury textilu, atd.,
- variabilní je gramáž papíru – dokument, papír, karton ...,
- od r. 1950 přidávání optických zjasňovacích prostředků – jasně viditelné pod UV světlem



Obr. 1 Struktura želatinového pozitivu



Obr. 2 Želatinové pozitivy



Obr. 3 Mikroskopický snímek povrchu želatinového pozitivu

Identifikace kinofilmové podložky

Test polarizačními filtry

Film se umístí mezi dva polarizační filtry a následně se prosvítí světlem, ideálně umístěním na prosvětlovací pult nebo desku. Při mírném pohybu filmem jsou pozorovány optické projevy. Pokud je podložka z PET, objeví se na filmu duhové barvy. Pokud je podložka z AC nebo NC, duhové barvy se neobjeví.

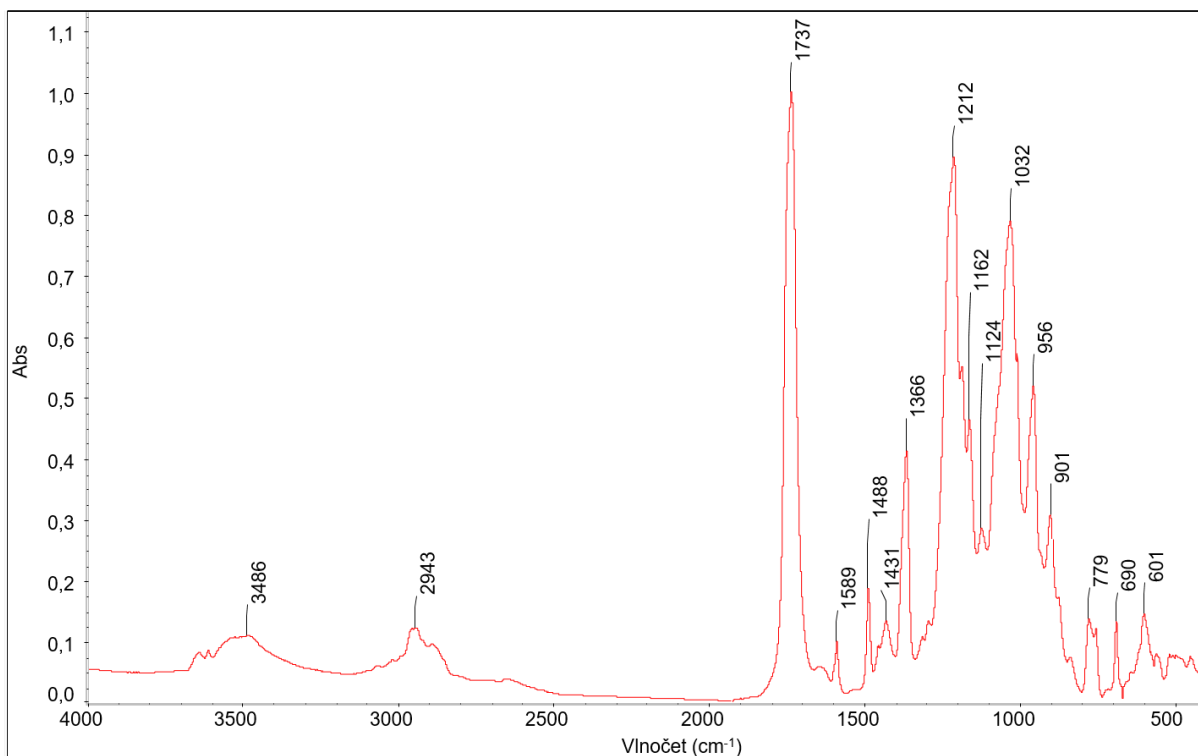
Test s roztokem difenylaminu

Odebere se malý vzorek filmu, ze kterého je nutné skalpelem odstranit všechny vrstvy nanesené na podložce (světlocitlivá vrstva, antihalační vrstva, ochrana vrstva). Očištěný vzorek se na skleněné podložce zakápně roztokem difenylaminu (0,5 g difenylaminu rozpuštěném v 10 ml 75% kyseliny sírové) a sleduje se barevná změna. V případě modrého zabarvení se jedná o NC. Podložky z AC ani PET barvu nemění.

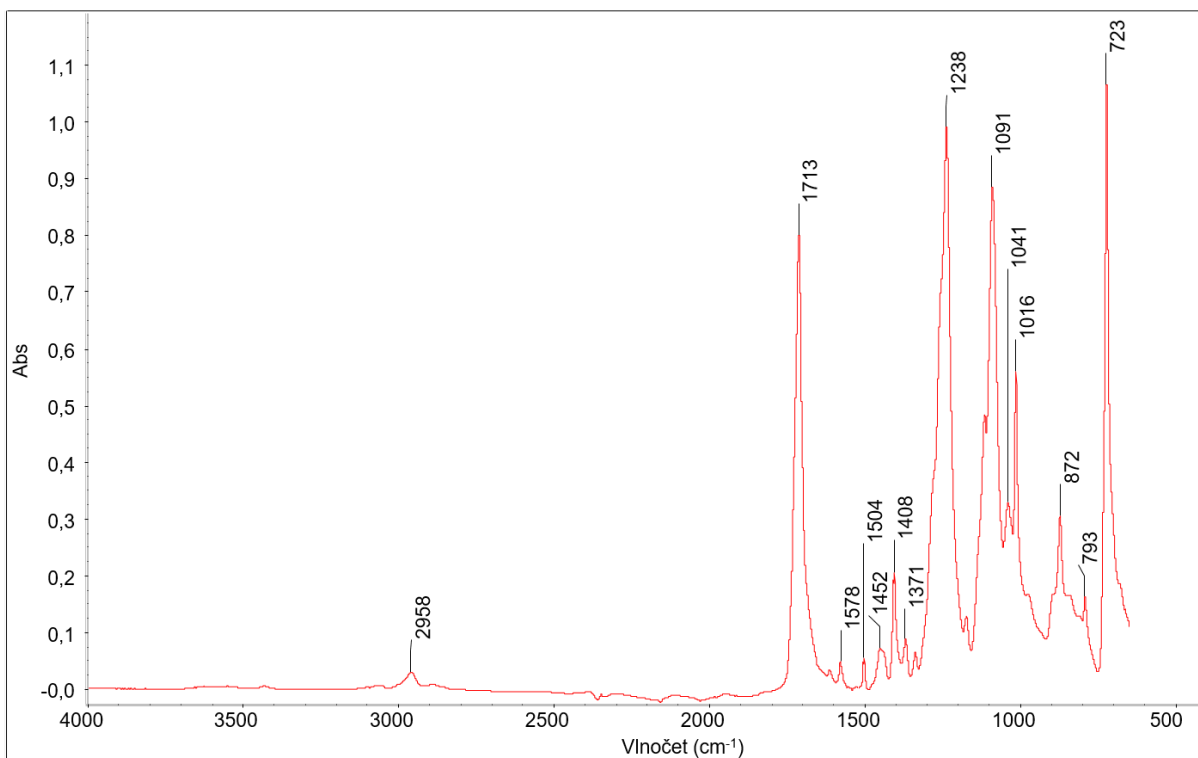
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro identifikaci podložky pomocí infračervené spektroskopie je vhodné odstranit případné krycí vrstvy, aby nedocházelo ke zkreslení spekter. Měřit lze v reflexním i v transmisním módu. V případě transmisního měření jsou filmy příliš tlusté pro přímý průchod infračerveného záření a většina je ho absorbována. Proto se v případě transmisní techniky měření volí příprava tablet ze suchého práškového KBr, ve kterém jsou rozptýleny malé kousky filmové podložky.

Z reflexních metod lze použít např. techniku spekulární reflexe nebo techniku zeslabeného úplného odrazu infračerveného záření (známou pod zkratkou ATR). Vyhodnocení materiálového složení lze provést porovnáním naměřených spekter s komerčními nebo vlastními knihovnamí spekter. Na následujících obrázcích (Obr. 4 a 5) jsou uvedena infračervená spektra podložek AC a PET naměřených metodou ATR (diamantový krystal). Spektra více degradovaných podložek se mohou v některých částech mírně lišit.



Obr. 4 ATR-FTIR spektrum kinematografické podložky z acetátu celulózy měkčeného trifenylofosfátem



Obr. 5 ATR-FTIR spektrum kinematografické podložky z polyethylterefthalátu

MIKROBIOLOGICKÁ KONTAMINACE ŽELATINOVÝCH POZITIVŮ A KINOFILMŮ

Před přistoupením k dezinfekci objektu nebo při ověření účinnosti sanace musí být splněn logický krok ověření mikrobiologické kontaminace pomocí vhodného mikrobiologického odběru. Důležité je, aby odběr nepoškodil 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 želatinové fotografie a kinofilmy ukázal suchý stěr pomocí měkké polyuretanové (PUR) houbičky (Obr. 6), 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. 6 Suchý stěr PUR houbičkou

NAVRŽENÉ POSTUPY DEZINFEKCE ŽELATINOVÝCH POZITIVŮ

V rámci tohoto projektu bylo testováno několik dezinfekčních metod (viz Příloha 1) a byl doporučen následující způsob dezinfekce želatinových pozitivů:

- **Nasycené páry n-butanolu**

Uložení po dobu 48 h prostředí nasycených par n-butanolu (96% v/v vodný roztok) v uzavřeném prostoru plastového laboratorního exikátoru (Obr. 7).



Obr. 7 Laboratorní 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.

NAVRŽENÉ POSTUPY DEZINFEKCE KINOFILMŮ

Před dezinfekcí nebo čištěním kinematografických filmů musí být zkontrolován a zhodnocen stav a soudržnost jednotlivých vrstev filmu. Manipulací a ošetřením filmů může dojít ke zhoršení stavu již přítomných defektů. Následně jsou doporučeny dezinfekční metody pro kinofilmy s podložkou z triacetátu celulózy a polyethylentereftalátu.

Kinofilmy s podložkou z triacetátu celulózy

- **Ponor do roztoku kvarterní amoniové soli Septonex [1-(ethoxykarbonyl)pentadecyl]trimethylamonium bromid) a následný oplach.**

Použit byl 2% (w/v) roztok účinné látky [1-(ethoxykarbonyl)pentadecyl]trimethylamonium bromid). Dezinfekce probíhá ponorem vzorků do roztoku, přičemž doporučená doba ponoru je 1 minuta. Po dezinfekci je nutné film důkladně vyprat v čisté vodě od zbytků roztoku

Septonexu a následně materiál usušit nejlépe v proudu vzduchu. V případě, že není film po dezinfekci důkladně vyprán, dochází po usušení k tvorbě bílých map zaschlého Septonexu.

Dezinfekce Septonexem je šetrná pro triacetátovou podložku. Vzhledem ke změnám složení emulzní vrstvy jednotlivých výrobců v čase, je nutné působení Septonexu na emulzní vrstvu ověřit opticky pro každý konkrétní film. V případě přítomnosti mikrotrhlin na povrchu emulzní vrstvy byla zaznamenána tvorba světlejších oblastí po dezinfekci Septonexem (viz Příloha 2).

- **Etylenoxid v plynné směsi (Etoxen)**

Etoxen představuje plynou směs 90 % oxidu uhličitého a 10 % ethylenoxidu. Aktivní dezinfekční látkou je ethylenoxid. Vzhledem k bezpečnostním předpisům pro manipulaci s ethylenoxidem musí být tento typ dezinfekce prováděn ve specializovaném zařízení s předepsaným režimem (viz popis dezinfekční metody v Příloze 1).

Mezi výhody použití Etoxenu patří sterilizační účinek, minimální optické změny po dezinfekci v emulzní vrstvě, žádný vliv na stupeň substituce a množství změkčovadla v triacetátové podložce. Jednou nevýhodou bylo mírné snížení vnitřní viskozity roztoku triacetátu celulózy po umělém stárnutí, což značí pokles průměrného polymeračního stupně (viz. Příloha 2).

V případě pochybností o stavu emulzní vrstvy, případně vlivu Septonexu na obrazový záznam, je doporučena dezinfekce Etoxenem, i za cenu možného budoucího snížení průměrného polymeračního stupně acetátu celulózy.

Kinofilmy s podložkou z polyethylentereftalátu

Polyethylentereftalát (PET) patří mezi pevné a chemicky odolné polymery. Výhodou je, že neobsahuje změkčovadla. Žádná z testovaných dezinfekčních metod (viz Příloha 2) neměla vliv na vlastnosti PET podložky. Rozdíly mohou nastat v chování emulzní vrstvy, proto je nezbytné vliv na emulzní vrstvu předem otestovat. Po dezinfekci plynou směsí Etoxen nedochází ke změnám optických vlastností emulzní vrstvy.

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).

KNOTEK, V., LACKA, M., ĎUROVIČ, M. Vliv dezinfekčních prostředků na kinofilmovou podložku z triacetátu celulózy. Fórum pro konzervátory-restaurátory, 12 (1), 3-7, 2022.

KNOTEK, V., ĎUROVIČ, M., DOLENSKÝ, B., HRDLÍČKA, Z. Influence of Disinfection Methods on Cinematographic Film. 5th International Conference on Innovation in Art Research and Technology (InArt2022), 28. 6. – 1. 7. 2022, Paris (France), 2022. (poster).

LACKA, M. Vliv dezinfekčních prostředků na kinofilmovou podložku. Diplomová práce. Praha: VŠCHT Praha, 2021. Vedoucí: Ing. Vítězslav Knotek, Ph.D.

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 konzervátory-restaurátory, 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

ABRUSCI, C. et. al. Isolation and identification of bacteria and fungi from cinematographic films. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 58–68, 2005.

ASTM D871-96 Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate. Norma specifikuje určení vnitřní viskozity roztoku acetátu celulózy.

BUCHANAN, C. H., GARDNER, R. M., KOMAREK, R. J. Aerobic biodegradation of cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 1709–1719, 1993.

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.

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

KEMPER, B., LICHTBLAU, D. A. Extraction of plasticizers: An entire and reproducible quantification method for historical cellulose acetate material. *Polymer Testing*, 80, 106096, 2019.

KOPPE, E. *Schimmel: Gefahr für mensch und kulturgut durch mikroorganismen*. Darmstadt, 2004.

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

NUNES, S. et al. A diagnostic tool for assessing the conservation condition of cellulose nitrate and acetate in heritage collections: quantifying the degree of substitution by infrared spectroscopy. *Heritage Science*, 8, 33, 2020.

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>.

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.

READ, P., MAYER, M. *Restoration of Motion Picture Film*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2000.

SADURSKA, I., KOWALIK, R. Microbiodegradation of Microfilm. *Bulletin (International Council of Archives. Microfilm Committee)*, 2, 39–40, 1973.

SAKAI, K., YAMUCHI, T., NASAKU, F., OHE, T. Biodegradation of cellulose acetate by *Neisseria sicca*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 60, 1617–1622, 1996.

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

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

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

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>

ZAJĄC, I., SZULC, J., GUTAROWSKA, B. The effect of ethylene oxide and silver nanoparticles on photographic models in the context of disinfection of photo albums. Journal of Cultural Heritage, 51, 59–70, 2021.

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.

Ponor do roztoku kvarterní amoniové soli (Septonex) a následný oplach

Použit byl 2% (w/v) roztok účinné látky [1-(ethoxykarbonyl) pentadecyl] trimethylamonium bromid). Dezinfekce probíhá ponorem vzorků do roztoku, přičemž doporučená doba ponoru je 1 minuta. Po dezinfekci je nutné film důkladně vyprat v čisté vodě od zbytků roztoku Septonexu a následně materiál usušit nejlépe v proudu vzduchu. V případě, že není film po dezinfekci důkladně vyprán, dochází po usušení k tvorbě bílých map zaschlého Septonexu.

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.

PŘÍLOHA 2

Testované vzorky

Všemi uvedenými způsoby byly dezinfikovány modelové vzorky **želatinových pozitivů**, ale i reálné **historické želatinové pozitivy**.

Reálné historické želatinové 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 (Fancie), intenzita 10 113 lx, UV – 989 mW/m², dávka dle ISO 105/2 – 1,2 Mlx.hod, 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.

Podložka z triacetátu celulózy

Pro testování vlivu dezinfekčních prostředků na triacetátovou filmovou podložku byla použita komerční kinofilmová podložka od firmy FOMA Bohemia. Podložka byla dezinfikována a uměle stárnuta po dobu 56 dnů při teplotě 70 °C a relativní vlhkosti 55 %. Zjišťovány byly změny optických vlastností, mechanických vlastností, obsahu změkčovadla, stupně substituce a vnitřní viskozity roztoku.

Dále byl testován 35 mm pozitiv černobílého kinematografického filmu ze sbírek Národního filmového archivu. Na vzorcích byly hodnoceny optické změny a další vlastnosti v souladu s normou ISO 18901 po dezinfekci.

Podložka z polyethylentereftalátu

Pro testování vlivu dezinfekčních prostředků na polyesterovou filmovou podložku byla použita komerční kinofilmová podložka od firmy FOMA Bohemia. Podložka byla dezinfikována a uměle stárnuta po dobu 56 dnů při teplotě 70 °C a relativní vlhkosti 55 %. Zjišťovány byly změny optických a mechanických vlastností.

Dále byl testován 35 mm pozitivní černobílý kinematografický film ze sbírek Národního filmového archivu v Praze. Na vzorcích byly hodnoceny optické změny a další vlastnosti v souladu s normou ISO 18901 po dezinfekci.

Vybrané výsledky měření

Želatinové pozitivy

Změna celkové barevnosti ΔE^*

Měření změn barevnosti modelových i historických želatinových 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-butylakoholu docházelo u reálného vzorku 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 1,35, v ostatních případech se hodnota ΔE^* pohybovala v rozmezí 0,1 – 0,7. Po umělém stárnutí vlhkým teplem se hodnota ΔE^* sice několikanásobně zvýšila, ale toto zvýšení bylo nižší ve srovnání s uměle stárnutými nedezinfikovanými vzorky. Po umělém stárnutí světlem se celková barevná difference dezinfikovaného vzorku ΔE^* zvýšila o 0,37 (bílé měřené místo) a o 0,41 (černé měřené místo). Po umělém stárnutí vlhkým teplem se hodnota ΔE^* měřená na bílém místě zvýšila z hodnoty 1,35 na hodnotu 9,33, avšak u nedezinfikovaného uměle stárnutého vzorku ΔE^* dosáhlo hodnotu 20,17.

Tab 1. Slovní hodnocení celkové barevné difference

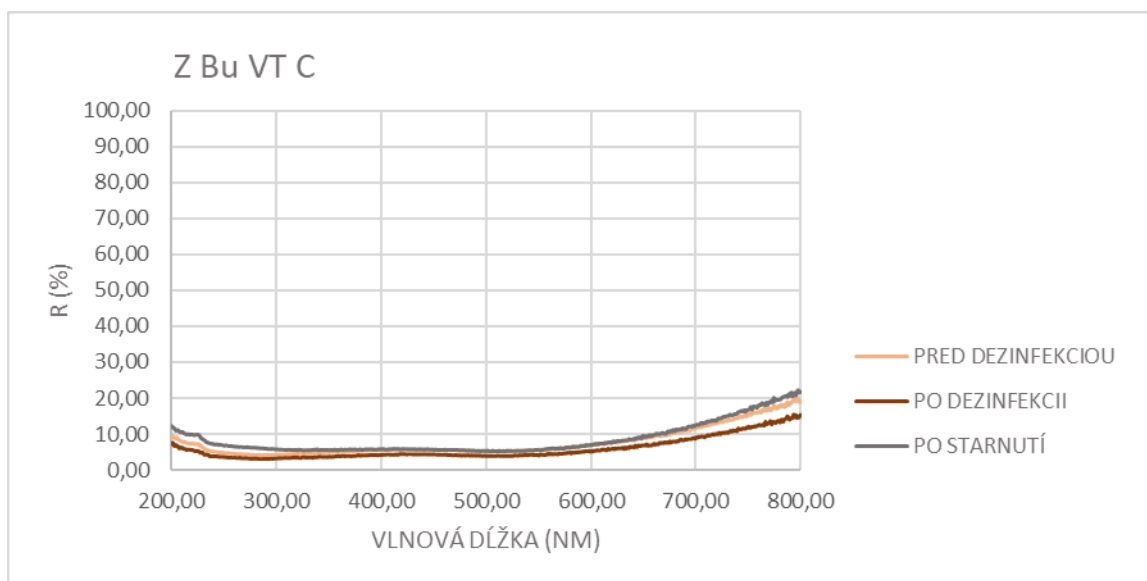
ΔE_{ab}^*	slovní ekvivalent celkové barevné difference
<0,2	nepostřehnutelná
0,2-0,5	velmi slabá
0,5-1,5	slabá
1,5-3,0	jasně postřehnutelná
3,0-6,0	střední
6,0-12,0	výrazná
12,0-16	velmi výrazná
>16	rušící

Optická denzita

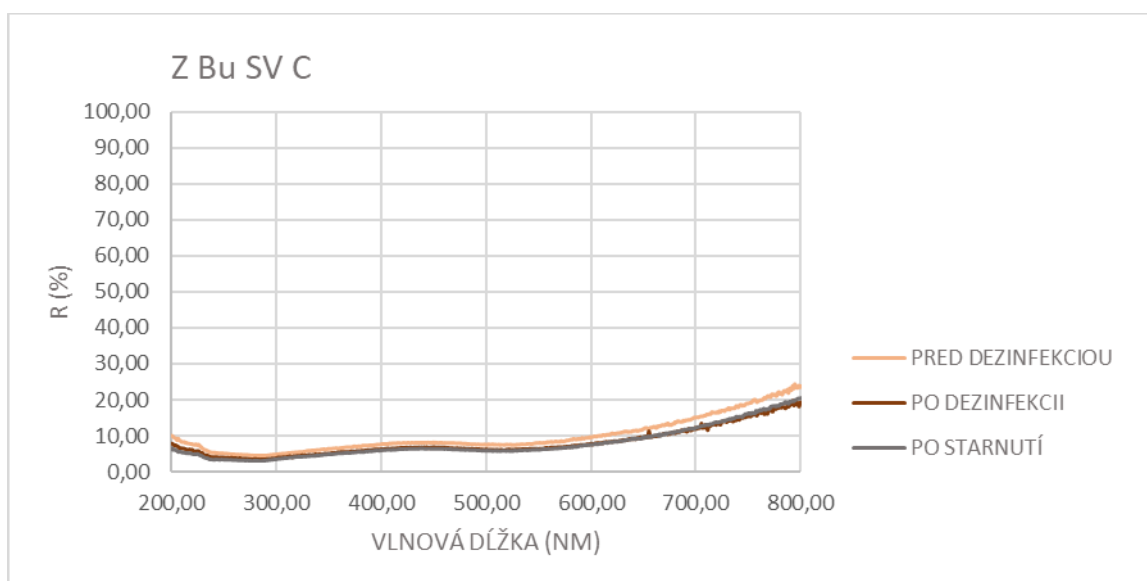
Měření optické denzity (optická hustota) želatinových vzorků probíhalo pomocí přístroje PM Densitometer TRD2 (Heiland electronic GmbH, Německo). Na bílé, šedé i černé části obrazu bylo měřeno vždy identické místo a výsledek je průměrem 3 měření. Prakticky žádná ze studovaných dezinfekčních metod nezpůsobovala po aplikaci podstatné změny optické hustoty. Například expozice v parách n-butanolu optickou denzitu měřenou na bílém místě pozitivu vůbec nezměnila, na černém místě se optická denzita po aplikaci n-butanolu zvýšila o 0,15.

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 černé oblasti želatinového pozitivu po dezinfekci párami n-butanolu a umělém stárnutí vlhkem a světlem. V celé oblasti měřených vlnových délek (200 – 800 nm) je průběh reflektance nedezinfikovaného vzorku, vzorku po dezinfekci a po dezinfekci a umělém stárnutí jak vlhkým teplem (Obr. 7), tak světlem (Obr. 8) prakticky totožný.



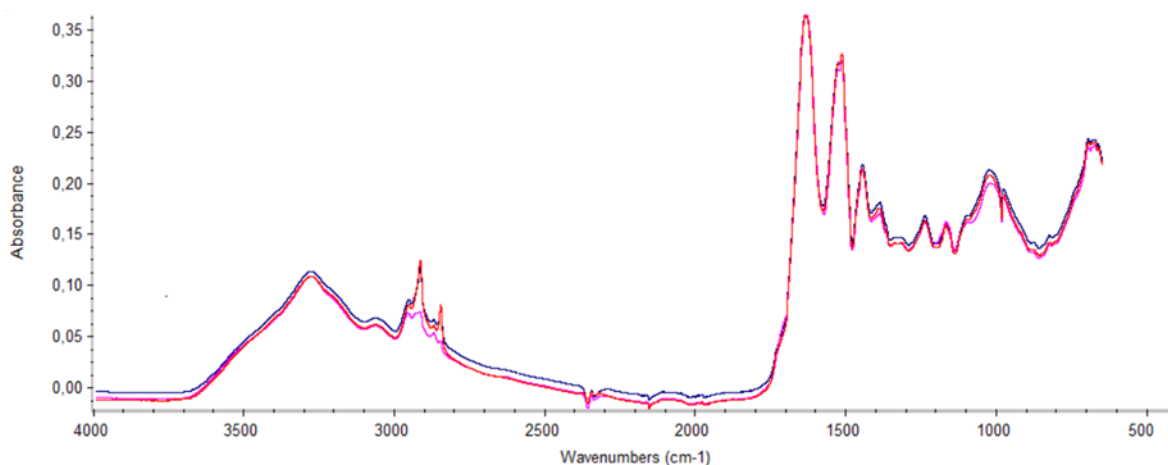
Obr. 7 Reflexní spektra černého místa želatinového pozitivu po dezinfekci párami n-butanolu a umělém stárnutí vlhkým teplem



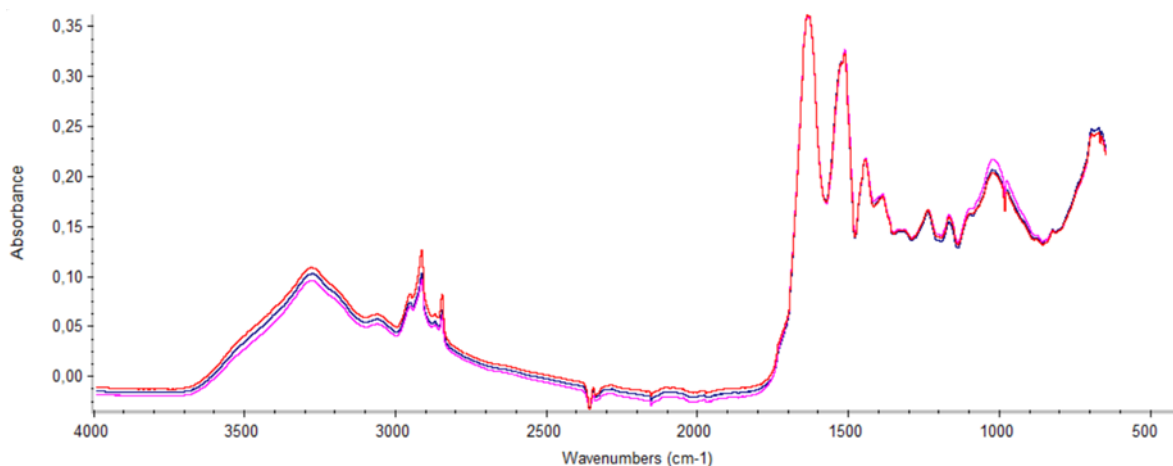
Obr. 8 Reflexní spektra černého místa želatinového pozitivu po dezinfekci párami n-butanolu a umělém stárnutí vlhkým teplem

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Chemické změny reálného albuminu 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. 9 a 10 jsou uvedena FTIR spektra želatinového pozitivu po dezinfekci parami n-butanolu a umělém stárnutí vlhkým teplem a světlem. Je zřejmé, že spektra jsou prakticky identická. To potvrzuje, že butylalkohol nemění strukturu dezinfikovaného želatinového pozitivu.



Obr. 9 FTIR spektra želatinového pozitivu dezinfikovaného parami n-butanolu (označení vzorků ● nedezifikovaný pozitiv, ● po dezinfekci, ● po dezinfekci a umělém stárnutí vlhkým teplem)



Obr. 10 FTIR spektra želatinového pozitivu dezinfikovaného parami n-butanolu (označení vzorků ● nedezifikovaný pozitiv, ● po dezinfekci, ● po dezinfekci a umělém stárnutí světlem)

Podložka z triacetátu celulózy

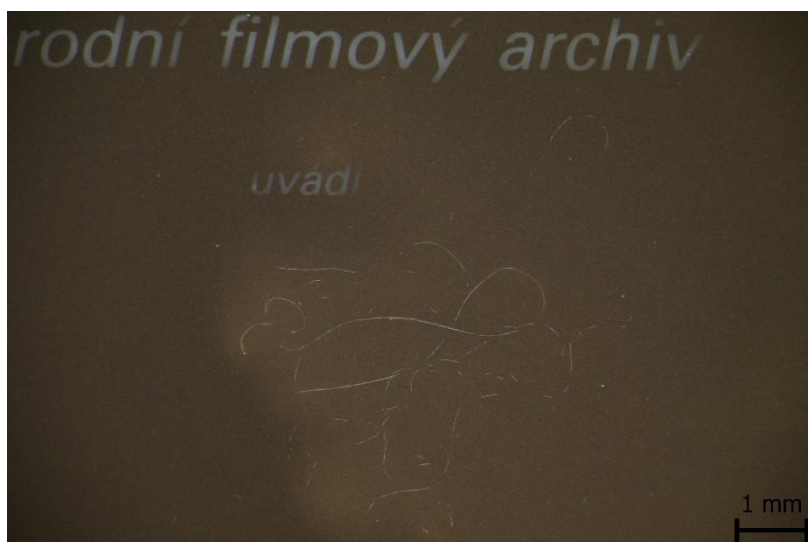
Optické vlastnosti

Žádná z testovaných dezinfekčních metod, nezpůsobila na modelových vzorcích kinofilmových podložek viditelnou změnu barevnosti přesahující chybu měření. Pouze u Septonexu došlo k výrazné změně barevnosti při bezoplachovém způsobu dezinfekce, způsobené precipitací soli Septonexu po odpaření vody (Obr. 11). Z tohoto důvodu je při dezinfekci Septonexem doporučen dostatečný oplach nejlépe destilovanou vodou.



Obr. 11 Mapy na povrchu kinofilmové podložky po aplikaci Septonexu

U reálného historického kinematografického filmu došlo po dezinfekci Septonexem k tvorbě světlejších oblastí v emulzní vrstvě. Světlejší oblasti se vytvořily na místech povrchu emulzní vrstvy poškozené mikrotrhlinami (Obr. 12). Pro použití Septonexu je vhodné posoudit stav emulzní vrstvy, popř. provést test.



Obr. 12 Vytvoření světlejších míst v emulzní vrstvě po dezinfekci Septonexem

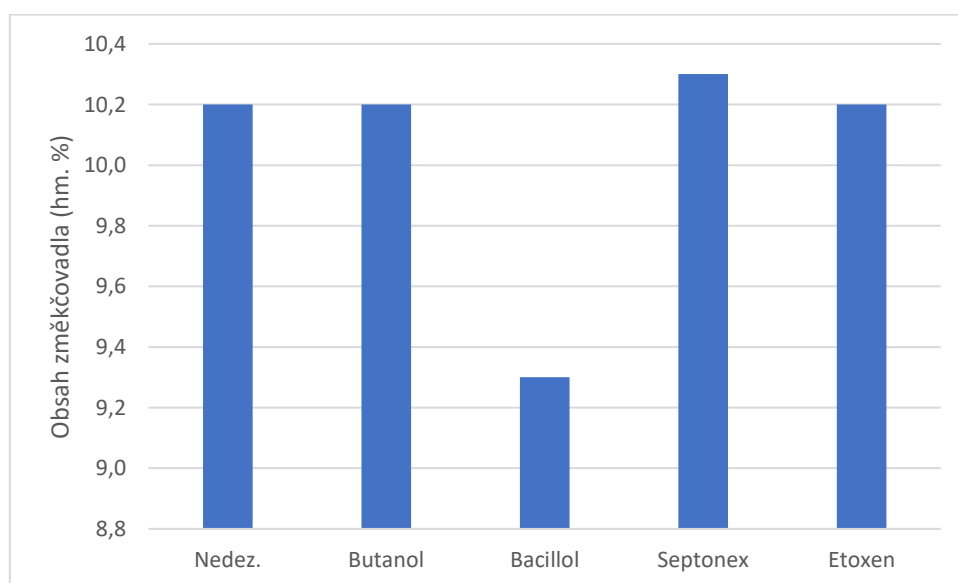
Vystavení vzorků reálných kinematografických filmů parám n-butanolu způsobilo jejich zkroucení, které je trvalé (Obr. 13).



Obr. 13 Filmový pás bez dezinfekce (vlevo) a po dezinfekci parami butanolu (vpravo)

Obsah změkčovadla

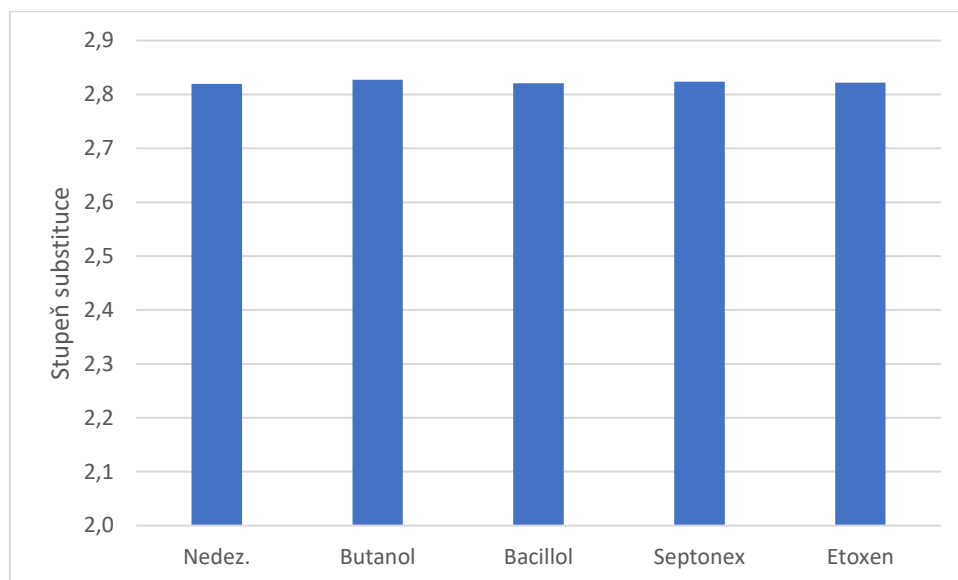
Obsah změkčovadla byl měřen pomocí ^1H kvantitativní nukleární magnetické rezonance (^1H qNMR). Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 14. V porovnání s nedezinfikovaným vzorkem dochází k výraznému snížení obsahu změkčovadla v AC podložce po dezinfekci Bacillolem AF. Z důvodu extrakce změkčovadel není Bacillol AF vhodný pro dezinfekci kinofilmů s podložkou z acetátu celulózy.



Obr. 14 Obsah změkčovadla ve vzorcích acetátu celulózy po dezinfekci a umělém stárnutí

Stupeň substituce

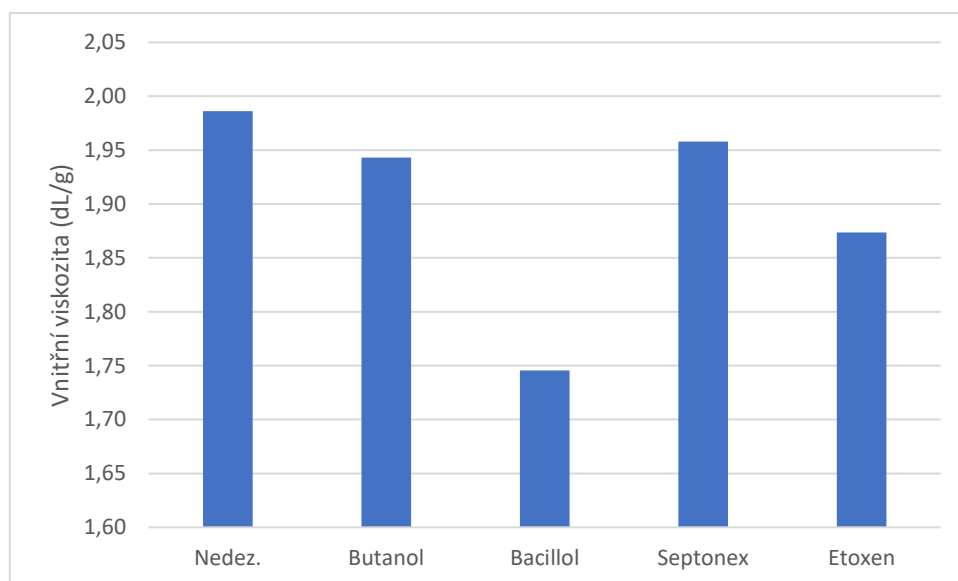
Stupeň substituce acetátu celulózy byl měřen pomocí ^1H kvantitativní nukleární magnetické rezonance (^1H qNMR). Žádná testovaná dezinfekční metoda neměla vliv na změnu stupně substituce po umělém stárnutí vzorků (Obr. 15).



Obr. 15 Stupeň substituce acetátu celulózy po dezinfekci a umělém stárnutí

Vnitřní viskozita

Vnitřní viskozita roztoku acetátu celulózy je přímo úměrná průměrnému polymeračnímu stupni. Na Obr. 16 jsou výsledky pro testované vzorky po dezinfekci a umělém stárnutí. Měření probíhalo podle normy ASTM D871-96 (2019). Z Obr. 16 je patrné, že k největšímu poklesu vnitřní viskozity došlo u vzorků dezinfikovaných Bacillolem AF. K mírnému poklesu vnitřní viskozity v porovnání s nedezinfikovaným vzorkem došlo u vzorků dezinfikovaných Etoxenem.

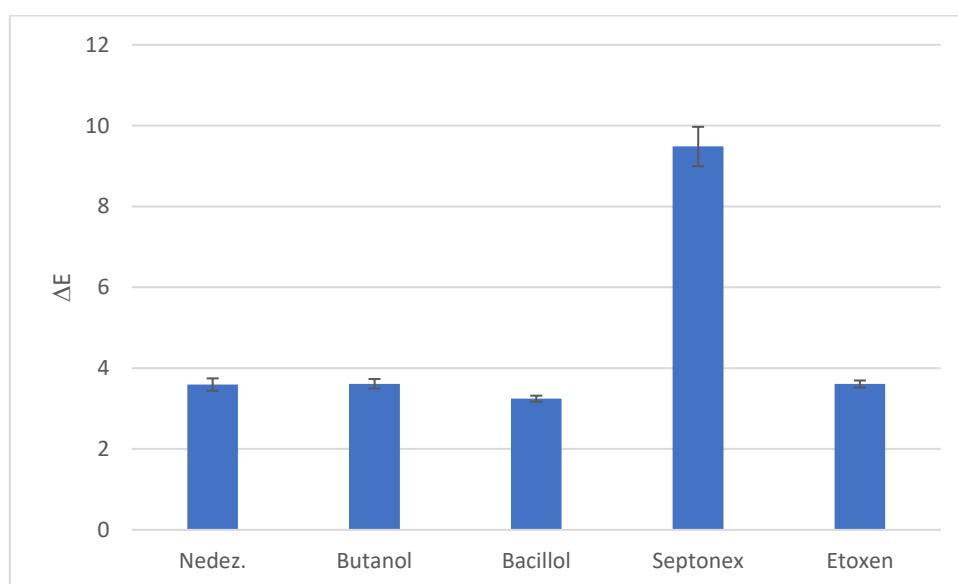


Obr. 16 Vnitřní viskozita vzorků acetátu celulózy po dezinfekci a umělém stárnutí

Podložka z polyethylentereftalátu

Změna barevnosti

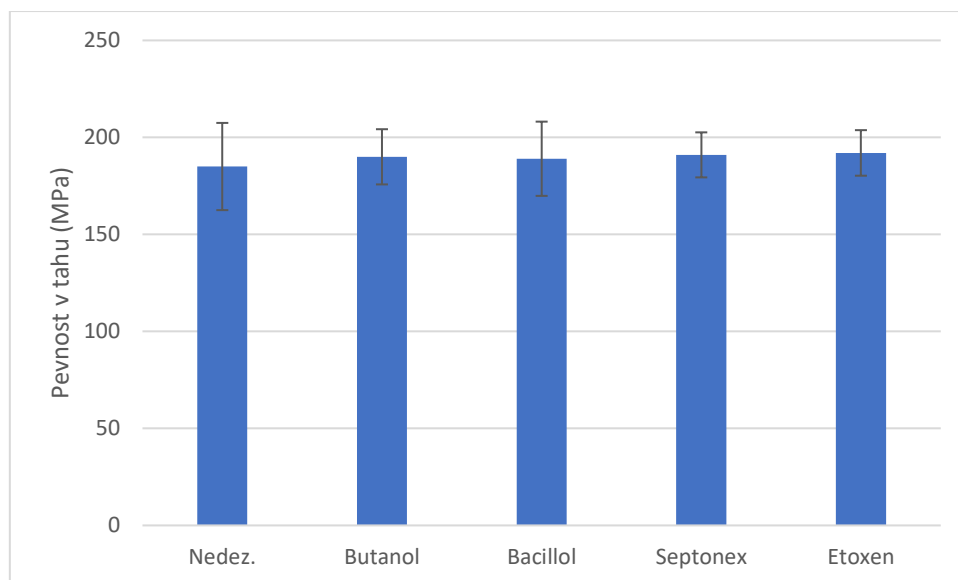
Změny barevnosti kinofilmových podložek z polyethylentereftalátu byly měřeny stejně jako v případě acetátu celulózy. Barevnost byla ovlivněna přítomností tenké želatinové vrstvy, která slouží jako adhezni můstek pro další nanášené vrstvy. Z výsledků měření (Obr. 17) vyplývá, že k výrazné změně barevnosti došlo po stárnutí pouze u vzorku dezinfikovaného Septonexem, což je způsobeno bezoplachovou aplikací. V případě oplachu nejsou ve změnách barevnosti pro jednotlivé dezinfekční metody výrazné rozdíly.



Obr. 17 Celková barevná diference kinofilmové podložky z polyethylentereftalátu po dezinfekci a umělém stárnutí

Mechanické vlastnosti

Pevnost v tahu vzorků byla měřena po dezinfekci a umělém stárnutí podle normy ISO 18901. Jak je vidět na Obr. 18, žádná z použitých dezinfekčních metod neměla vliv na pevnost v tahu podložky z polyethylentereftalátu.



Obr. 18 Pevnost v tahu vzorků podložek z polyethylentereftalátu po dezinfekci a umělém stárnutí

ZÁVĚR

Ze studovaných metod lze pro *želatínové pozitivy* doporučit v případě nezbytné potřeby odstranění plísní, bakterií a kvasinek páry n-butylakoholu. 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.

Z uvedených výsledků vyplývá, že roztok Septonexu představuje šetrný dezinfekční prostředek pro *kinofilmovou podložku*. Po dezinfekci musí být ovšem zařazen důkladný oplach. V případě povrchových poškození emulzní vrstvy může aplikace Septonexu způsobovat zesvětlení poškozených oblastí.

Pro poškozenou emulzní vrstvu je nejvhodnější dezinfekční metodou aplikace plynné směsi Etoxenu, protože nedochází k optickým změnám emulzní vrstvy a deformacím podložky. Nevýhodou aplikace Etoxenu je možné snížení průměrného polymeračního stupně u podložky z acetátu celulózy.

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