

## Bezpečnost neinvazivního průzkumu využívajícího záření o specifické vlnové délce

Safety of non-invasive surveys using radiation of specific wavelength

*Ing. Andrei Kazanskii, Bc. Tomáš Blecha, Mgr. Jitka Neoralová,  
Ing. Magda Součková, Ing. Petra Vávrová, Ph.D. / Národní knihovna České republiky  
(National Library of the Czech Republic), Klementinum 190, 110 00 Praha 1*

### Resumé:

Článek prezentuje výsledky měření bezpečnosti neinvazivního průzkumu využívajícího záření o specifické vlnové délce. Výzkum byl proveden v rámci projektu NAKI II DG18P02OVV024 s názvem „Využití zobrazovacích metod pro studium skrytých informací v knihách“. Článek představuje zkoumané zdroje záření využívané k neinvazivnímu zobrazování skrytých informací, vliv záření na materiály knižní vazby a dokumentů a především konkrétní výsledky měření působení vybraných metod na změnu vizuálních, chemických a mechanických vlastností papírových a kolagenových materiálů.

**Klíčová slova:** bezpečnost neinvazivního průzkumu, videospektrální komparátor, multispektrální analýza, radiografie, papír, useň

### Summary:

This article presents the results of safety measurements of a non-invasive survey using radiation of specific wavelength. The research was carried out within the framework of the NAKI II project DG18P02OVV024 entitled „Use of imaging methods for the study of hidden information in books“. The paper presents the studied sources of radiation used for non-invasive imaging of hidden information, the effect of radiation on book binding materials and documents, and especially the specific results of measurements of the effect of selected methods on the change of visual, chemical and mechanical properties of paper and collagen materials.

**Keywords:** non-invasive survey safety, video spectral comparator, multispectral analysis, radiography, paper, leather

## Úvod

Výzkumný projekt NAKI II DG18P02OVV024 s názvem „Využití zobrazovacích metod pro studium skrytých informací v knihách“ se věnoval možnostem zobrazení skrytých informací v knihách pomocí multispektrální analýzy a radiografie, konkrétně rentgenografie. Cílem bylo zmapování možností a bezpečnosti vybraných neinvazivních zobrazovacích technologií k získání informací z nečitelných textů, informací skrytých v knižní vazbě nebo v použitém materiálu. Účelem projektu bylo omezení invazivních zásahů na knižní vazbě a rozšíření povědomí o těchto analýzách, které se mohou stát běžnou součástí historických výzkumů i restaurátorských průzkumů.

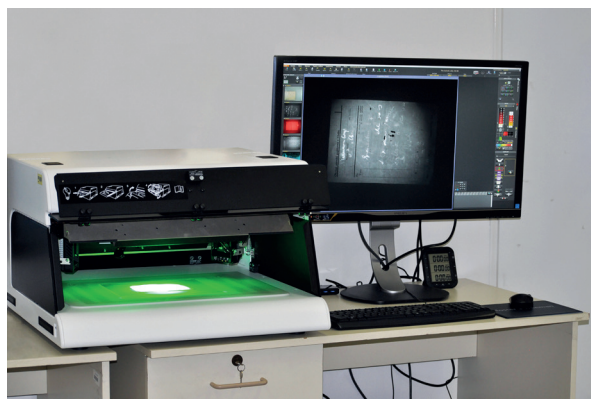
Tento článek se zaměřuje – v rámci zmíněného projektu – na výsledky měření bezpečnosti neinvazivního průzkumu využívajícího záření o specifické vlnové délce. Jsou představena zařízení využívaná pro multispektrální analýzu – videospektrální komparátor a forenzní lampa a systém pro rentgenografii. Během testování byl dán důraz na sledování negativního dopadu záření a jeho projevy na materiálech používaných v knižní vazbě a dokumentech nejčastěji – papír a useň. Hlavní část článku tvoří konkrétní výsledky měření působení vybraných metod na změnu optických, chemických a mecha-

nických vlastností papírových a kolagenových materiálů a vyhodnocení těchto měření. Zkoumána byla například intenzita osvětlení, teplota a relativní vlhkost vzduchu během měření, u papírových vzorků změna počtu dvojojhybů indikující ztrátu mechanické odolnosti, změna barevnosti, změna pH papíru a teplota smršnění u kolagenových materiálů.

## Zkoumané zdroje záření

### VSC 8000

Videospektrální komparátor VSC 8000 (obr. 1) je přístroj, jenž je využíván pro multispektrální analýzu, která spočívá v pozorování dokumentu v široké škále vlnových délek, a to v ultrafialové (UV) oblasti, v oblasti viditelného světla (VIS), ale i v blízké infračervené (IR) oblasti. Zařízení disponuje množstvím světelných zdrojů, jako jsou viditelné/infračervené dopadající i průchozí záření, halogenové bodové osvětlení 20 W ozařující bod o průměru 25 mm, IR/viditelné (levé/pravé) boční ozáření s variabilním úhlem a s 20W halogenovými zdroji a ortogonální ozáření. Bodové záření, které je používáno pro IR luminescenci, lze kombinovat s dvanácti dlouhovlnnými filtry 430–800 nm nebo s dvanácti krátkovlnnými filtry 380–745 nm. Celkově je možné vybírat až z 80 různých pásem osvětlení. Z opačné strany spektra je zařízení vybaveno ultrafialovými zdroji, s dopadajícím dlouhovlnným UV zářením v pásmu 365 nm, s dopadajícím středněvlnným UV zářením v pásmu 312 nm, s dopadajícím krátkovlnným UV zářením v pásmu 254 nm a s průchozím dlouhovlnným UV zářením v pásmu 365 nm (VSC Hardware 2018).



Obr. 1 Přístroj VSC 8000 s příslušenstvím

### Forenzní lampa crime-lite®8X4 MK4

V porovnání s videospektrálním komparátorem VSC 8000 byly jako vhodné nástroje pro multispektrální analýzu ověřovány možnosti využití forenzní lampy Crime-lite®8x4 MK4 (výrobce Foster + Freeman) (obr. 2).

Tato lampa je vybavena 32 elektroluminiscenčními diodami (LED) a má tři možná nastavení záření (v kombinaci s vnějšími „Anti Glare Schott“ filtry RG715 AG, RG780 AG, RG855 a RG900):

- IR 780 nm – 8 x LED 730–800 nm,
- modré 445 nm – 8 x LED 420–470 nm,
- červené 640 nm – 16 x LED 600–660 nm.

K této sestavě byly používány další dva párové zdroje záření emitující plnospektrální světlo (obsahuje kromě viditelného záření (VIS) také blízké UV a IR):

- bílé světlo – infračervená fluorescenční lampa „Alice“ využívající elektroluminiscenční diody 450–600 nm
- žluté světlo – halogenová lampa „Elio“ 800–1700 nm



*Obr. 2 Forezní lampa Crime-lite®8x4 MK4 a pomocné zdroje světla „Alice“ na tripodech a „Elio“ na stojánku na stole.*

### **Rentgenový systém**

RTG systém (obr. 3) určený k průzkumu knihovních fondů v Národní knihovně ČR je vybaven zdrojem RTG záření (výrobce VJ X-Ray, Inc. model IXS12BP036P112) s regulovatelným napětím 40–120 kV a proudem 0,05–0,3 mA s velikostí ohniska 0,05 mm. Vzdálenost rentgenové lampy od detektoru je v současné době nastavitelná v rozmezí 49–92 cm.



*Obr. 3 Kabina s rentgenovým systémem*

## Vliv záření na materiály knižní vazby a dokumentů

Světelné záření ovlivňuje materiály v rozsahu od UV, přes oblast viditelného záření (VIS) až po blízkou infračervenou oblast (NIR), tedy v rozsahu vlnových délek 200–1400 nm. Vazby v makromolekule mají energii 300–500 kJ.mol<sup>-1</sup>, záření viditelné a v blízké infračervené oblasti má tedy nedostatečnou energii k rozrušení vazby, ale záření UV pod 400 nm má tuto energii dostatečnou. Aby UV záření způsobilo fotolýzu, musí být absorbováno, a to vyžaduje přítomnost chromoforu v molekule. Energie z VIS záření je odražena jako světelná energie nebo převedena na tepelnou energii.

V radiografii se používá několik druhů záření, zejména elektrony (záření beta), neutrony a ionizující elektromagnetické záření (rentgenové a gama). Sestava v Národní knihovně ČR (dále NK ČR) pracuje výhradně s měkkým rentgenovým zářením. Rentgenové záření je část elektromagnetického záření o vlnových délkách kratších než cca 15 nm ( $1,5 \cdot 10^{-9}$  m), ale delších než  $10^{-14}$  m. V sestavě NK ČR se využívá spojitě rentgenové záření generované rentgenkou, které vzniká tehdy, když je volný, rychle se pohybující elektron brzděn elektrickým polem atomového jádra. Energie rentgenového záření se zpravidla udává v elektronvoltech (eV).

Technologie neinvazivního průzkumu představené v tomto článku využívají různé typy záření, které potenciálně mohou mít negativní vliv na zkoumané materiály psacích látek i psacích podložek.

### Papír

Citlivost papíru vůči světlu a obecně záření je dána jak materiálovým složením použitých surovin, tak technologií výroby a stupněm degradace materiálu. Do poloviny 19. století byly používány ručně vyráběné papíry tvořené především rostlinnými vlákny (len, bavlna, konopí apod.) bez plniv, klížené rostlinnými či živočišnými lepidly. Od poloviny 19. století je ruční papír vytlačen strojovým papírem, kde jsou textilní vlákna nahrazena vlákninou ze dřeva, buď mechanicky rozvlákněného – dřevovina, nebo získaného chemickou cestou – buničiny. Dřevitý papír s obsahem mechanicky rozvlákněného dřeva má výrazně horší mechanické vlastnosti a je výrazně citlivější na záření a jiné degradační faktory.

Poškození papíru zářením způsobují fotochemické reakce nebo radiační teplo vznikající vlivem infračerveného záření. Míra poškození se kromě intenzity ozáření a času expozice odvíjí také od energie fotonu, kdy se snižující se vlnovou délkou záření, a tedy se zvyšující se frekvencí, energie fotonu stoupá. Krátkovlnné záření modrého světla nebo UV záření má proto větší energii než dlouhovlnné červené světlo nebo infračervené záření a je pro organické materiály více destruktivní. Dalším faktorem ovlivňujícím účinky záření na materiál je prahová energie fotonu molekul. Molekuly vysoce citlivé na záření mají nízkou prahovou energii, a i fotony s nízkou energií mohou iniciovat chemické změny. Celková barevná změna způsobená zářením má typicky strmý lineární počáteční průběh, který postupně přechází do plochého asymptomatického. Dochází tedy k jevu, kdy s delší expozicí záření se zpomalí barevné změny a materiál již dále barvu nemění. Vzhledem k průzkumu záznamových prostředků, kde došlo ke snížení čitelnosti záznamu vlivem dlouhodobé expozice záření, je riziko dalšího poškození vlivem krátkodobého ozáření během průzkumu minimální. Naopak určité riziko může vznikat při průzkumu objektů uchovávaných trvale v temnu, například knižní iluminace ve vázaném rukopisu, akvarely, případně současně restaurátorské zásahy na iluminacích. Vlivem záření dochází ke štěpení celulózových vláken v papíru a k rozpadu dlouhých řetězců molekul. Vedle změn vizuálních tak poškození zářením vede ke zkrěhnutí papíru, případně rozpadu papíru. (Kolektiv autorů 2009)

Reakce na viditelné světlo se projevuje blednutím či naopak ztmavnutím papíru. Ztmavnutí papíru je typické pro dřevitý papír obsahující lignin, hemicelulózy, a tedy větší množství karbonylových skupin umožňujících za přítomnosti záření s dostatečnou energií vznik volných radikálů a vznik chromoforového systému. Princip účinku záření na papír spočívá v absorbování energie dopadajícího záření chromoforovými systémy v papíru. Absorbovaná energie iniciuje částečnou přeměnu polymerní struktury papíru na reaktivní peroxidy a radikály, které obvykle formou oxidačního procesu iniciují chemické a vizuální změny. Mohou vznikat bezbarvé a zbarvené degradační produkty, které mají následně negativní vliv také na mechanické vlastnosti papíru. (Đurovič a Vaňková 2012)

Poškození vlivem infračerveného záření souvisí s rychlým ohřevem a chladnutím, popř. s rychlou změnou vlhkosti zkoumaného materiálu, které způsobují deformace, praskání a křehnutí. Zvýšení teploty povrchu materiálu je úměrné ozáření, kdy míru ohřevu neovlivňuje tepelná kapacita materiálu, hustota či tloušťka materiálu. Zvýšení teploty podporuje rychlost fotochemických reakcí. Při průzkumu v infračerveném záření je nezbytné dbát opatrnosti především u hygroskopických materiálů, lakovaných povrchů, barevných vrstev jako tempera apod. (Kolektiv autorů 2009)

Papír je tvořen lehkými prvky a je tenký, takže rentgenové záření jím snadno prochází. Převážně nízkooenergetické (měkké) rentgenové záření je papírem pohlceno nebo rozptýleno. U knihovních fondů jsou ale využívána také nastavení zdroje rentgenového záření 20 až 100 kV (napětí na anodě) dle hustoty a složení materiálů. Je obtížné předvídat dopad rentgenových fotonů na papír, zejména kvůli velké rozmanitosti jeho složek a stupni degradace či heterogenitě materiálu. V předchozích výzkumech bylo sledováno štěpení celulózových řetězců a vznik hydroxylových volných radikálů pomocí chromatografických separačních technik (SEC–MALS–DRI a RP–HPLC–FLD–DAD), optické vlastnosti papíru byly charakterizovány pomocí spektroskopie (UV luminiscence a difúzní odrazivost). Vzorky byly sledovány po dobu jednoho až dvou let. Testy byly prováděny například s použitím synchrotronu (záření SR–X), macro XRF aj. Dávky rentgenového záření se během testování papíru pohybovaly v rozmezí 3,5–20 Gy. (Dupont 2021) V tomto rozmezí bude dávka vzhledem k nastavení zařízení u RTG sestavy v NK ČR obdobná. Výsledky měření změny stupně polymerizace neprokázaly u papírových vzorků makromolekulární defekty. Nebyl zjištěn ani dopad na optické vlastnosti papírových vzorků. Změny na makromolekulární úrovni se začaly projevovat u vyšších dávek od 1 kGy v závislosti na materiálu klíždla, plniv či psacích látek. Historický papír překvapivě vykazoval vyšší odolnost vůči rentgenovému záření než testovaný novodobý archivní papír, a to i při sledování postradiačního efektu. (Gimat 2021)

### **Kolagenové materiály**

Knihovními kolagenovými materiály rozumíme materiály, které vznikly zpracováním dermis zvířecí kůže. Jedná se o usně a pergameny. Useň je vyčiněná kůže. Podle způsobu činění a typu činicích látek usně dělíme na třísločiněné, hlinitočiněné, chromočiněné a další. Usně se při výrobě knih užívají především jako potahový materiál knižních desek. Pergamen se získává z nevyčiněné, pouze loužené a odchlupené kůže. Po zpracování se vlhký napíná na rám, kde se za průběžného vypínání suší a upravuje se jeho povrch. Pergameny se využívají jako psací podložky (listiny, rukopisy) nebo jako součást knižní vazby (potah knižních desek, křídélka, výlepy desek apod.).

Kůže se v podstatě skládá z vody (50–70 %), minerálních látek (0,25–0,65 %), bílkovin (33–35 %) a lipidů (0,5–30 %). Základní stavební složkou usní a pergamenů je vláknitá bílkovina kolagen. Vlastnosti usní a jejich odolnost proti degradaci ovlivňuje i zvolená činicí látka.

Fotolýza polymerů umožňuje štěpení kovalentních vazeb v polymerním řetězci a způsobuje rozštěpení příčných vazeb řetězce a vznik malých monomerů. Kolagen obsahuje

stopy tyrosinu a vyšší obsah fenylalaninu. Tyto aminokyseliny (stejně jako cystin a tryptofan, které nejsou v kolagenu obsaženy) fotoaktivně reagují se světelným zdrojem a tvoří v hlavním řetězci bílkovin volné radikály, což vede k degradaci tohoto hlavního řetězce. Fotolýza je v užším smyslu štěpení jedné nebo více kovalentních vazeb v molekulární entitě v důsledku absorpce záření nebo jakýkoli fotochemický proces, jehož základní součástí je takové štěpení. V širším smyslu se pojmem fotolýza označuje rozpad molekul chemické sloučeniny v důsledku absorpce záření nebo jiného elektromagnetického záření.

Fotooxidace obecně poškozuje polymery. Má za následek ztrátu pevnosti, křehnutí, praskání, změnu rozpustnosti, snižování hodnoty pH a barevnou změnu. Příčinou poškození je štěpení řetězce a příčných vazeb, změny v poměru amorfní a krystalické fáze, změna hustoty a vznik nových funkčních skupin a kyselých produktů. Tyto reakce se vyskytují v kolagenovém řetězci. Rychlost reakce závisí na intenzitě a energii světelného zdroje; nižší vlnové délky a UV záření poškozují kolagen nejvíce. Je-li při fotolýze přítomen kyslík, dochází k fotooxidaci. Absorbovaný foton reaguje s kyslíkem za vzniku aktivního volného radikálu kyslíku, který postupně reaguje s vodou za vzniku  $H_2O_2$  (silné oxidační činidlo).

Působení světelného záření ovlivňuje i fyzikálně-mechanické vlastnosti kolagenových materiálů. Na počátku ozáření se mohou tvořit nové příčné vazby v molekulách kolagenu, což způsobí úbytek pružnosti a zkřehnutí. Prodloužené ozáření způsobí degradaci a rozštěpení hlavního řetězce v kolagenové molekule a postupné snížení pevnosti. To je pozorovatelné více u pergamentu než u činěných usní, protože v něm chybí příčné vazby činicích látek s kolagenem. (Vyskočilová 2016)

Změna barvy pergamentu či usně a jejich mechanických vlastností může být vyvolána i fotooxidací lipidů, především nenasycených olejů (Kolektiv autorů 2009). Následná radikálová reakce je schopná poškodit i proteinové makromolekuly. Reakce může být urychlena přítomností iontů přechodných kovů a případně jinými nečistotami.

Záření negativně ovlivňuje i tříslovinu v usní vyčíněné pomocí látek rostlinného původu (Cobham 1905). Nejméně odolné jsou usně činěné mimosou (k činění se používá dřevo a kůra), quebrachem (jádrové dřevo) nebo modřínovou a dubovou kůrou. Nejodolnější jsou usně činěné gambierem (používají se listy a větvičky), sumachem (listy) a myrabolanu (používají se plody). (Bickley 1991)

UV záření urychluje i „červený rozpad“ třísločiněných usní vyvolaný vlhkostí a oxidem siřičitým.

## Testování vybraných metod

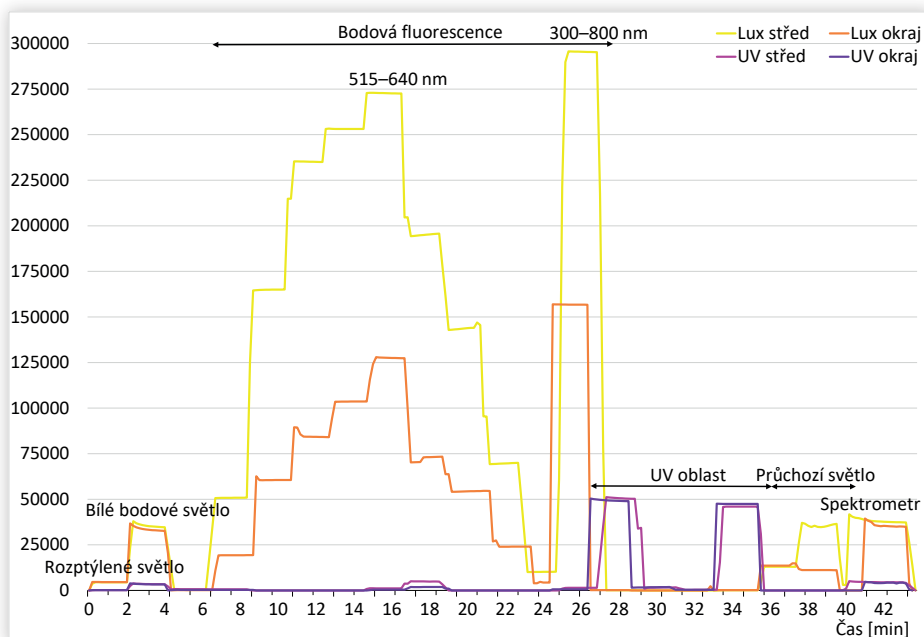
U přístroje VSC 8000 byla opakovaně měřena intenzita osvětlení, teplota a vlhkost pomocí dataloggeru Elsec 765C (graf 1). Měření bylo prováděno konstantně pro každé nastavení světla s jejich manuálním přepínáním s prodlevou 2 minut v pořadí: 1. dopadající světlo, 2. dopadající – infračervená absorpce od 600 nm, 3. bílé bodové světlo, 4. bodové světlo fluorescence, 5. UV 365 nm, 6. UV 312 nm, 7. UV 365 nm průchozí, 8. UV 254 nm, 9. průchozí, 10. průchozí bodové, 11. boční VIS levé, 12. boční VIS pravé, 13. koaxiální, 14. polarizované, 15. ozáření vzorku v režimu spektrometru po dobu dvou minut.

Konečné výsledky jsou průměrem ze tří měření ze středu přístroje, kde je největší intenzita osvětlení, a průměrem dvou měření z okraje světelného kuželu osvětlení, kde je intenzita osvětlení menší. Jednotlivá nastavení světla byla zvolena podle maximálních možností nástroje v režimu tzv. automatického zkoumání, které pokrývá celé spektrum kombinací světla a filtrů přístroje, od UV záření (254 nm) po blízkou IR oblast

záření (1000 nm). Celý automatický průzkum je velice rychlý, protože přepínání jednotlivých filtrů je v hodnotě vteřin a celková doba osvitů tudíž trvá sedm minut. Na základě opakovaných měření byla zjištěna maximální intenzita osvětlení 300 000 luxů a emise ultrafialového záření 50 000  $\mu\text{W/lumen}$  v UV oblasti (graf 1).

Zjištěné hodnoty jsou sice vysoké, ale je třeba si uvědomit několik faktů:

- Při zkoumání testovacích vzorků po dobu 15 minut, což je desetinásobek standardní doby průzkumu, při bodovém ozáření v oblasti 380–800 nm, kde byla naměřena zdaleka nejvyšší intenzita záření, je pak maximální osvit 155 klxh. Je to stále ještě akceptovatelné pro kategorii citlivosti materiálů stupeň ISO 1.
- Maximální intenzita osvitů se vztahuje pouze k určitému nastavení světel, ke kterému se vztahuje maximální intenzita osvitů, jehož se lze v případě citlivých dokumentů zcela vyvarovat.
- V celém spektru dostupných zdrojů záření lze pracovat manuálně – tzn. zvolit si konkrétní zdroj záření i filtry, aniž by se objekt osvětil jinou oblastí záření. I v rámci režimů „Automatického zkoumání“ lze veškeré nastavení použitých zdrojů přesně definovat předem a rizikovým oblastem se vyhnout.
- Hodnota osvitů se skládá z intenzity záření a času expozice. Zařízení VSC 8000 je schopno pracovat velmi pružně. Minimální možná doba expozice při zvoleném nastavení jsou 3 s. V tomto intervalu je přístroj schopen kvalitně nasnímat záběr dokumentu při požadovaném osvětlení, což snižuje hodnotu maximálního osvitů ze 155 klxh až na 0,26 klxh.
- Předpokládá se jednorázové zkoumání dokumentu.



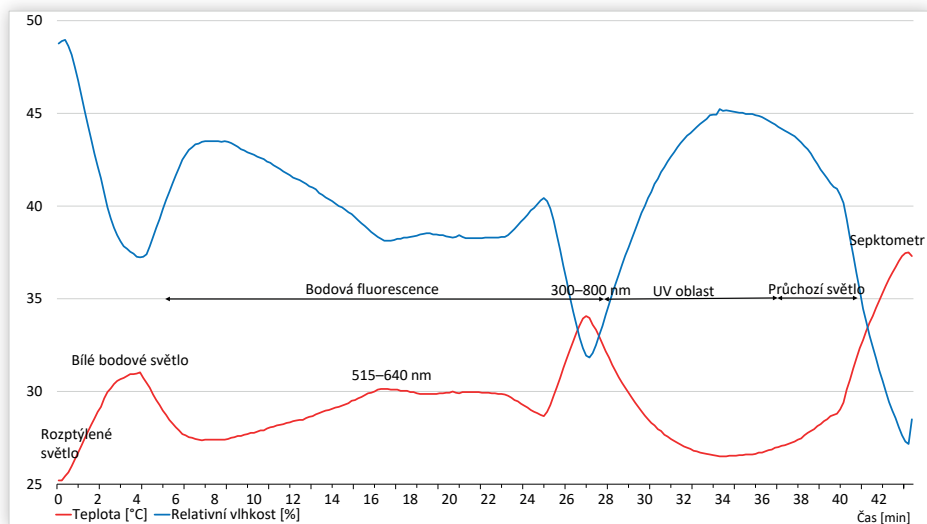
Graf 1 Intenzita osvětlení ve VSC 8000 v rámci celého spektra možností

S ohledem na jednoznačné doporučení vyvarovat se v případě citlivých organických materiálů (jako je papír, useň nebo textil) expozice UV záření, byla zjištěna také intenzita UV. Mimo oblast zkoumání v UV oblasti záření, kde byla změřena zmíněná maximální hodnota 50 000  $\mu\text{W/lumen}$ , byla v případě bílého bodového světla a režimu spektrometru naměřena hodnota 4500  $\mu\text{W/lumen}$ . V oblasti 545–675 nm byla zjištěna intenzita 1750  $\mu\text{W/lumen}$  a v oblasti 380–800 nm intenzita 690  $\mu\text{W/lumen}$ . Nicméně v ostatních oblastech má intenzita UV záření nulovou hodnotu. Přínos použití UV záření je třeba vždy velmi pečlivě zvážit. Jednorázová expozice po definovanou minimální dobu touto naměřenou intenzitou a kvalitní dokumentování možná jsou pro daný dokument šetrnější než nekontrolovatelné používání UV lamp o neznámých intenzitách záření.

Teplota a jí odpovídající relativní vlhkost vzduchu v přístroji VSC 8000 byly měřeny současně s měřením intenzity záření (graf 2). Nárůst teploty v přístroji spolu s poklesem relativní vlhkosti je potřeba brát v úvahu před využitím tohoto přístroje pro průzkum historických dokumentů. Obzvláště citlivé na tyto výkyvy jsou dokumenty na pergamenu. Teplota překvapivě nejvíce vzrůstala při spuštění režimu spektrometru, a to na 37 °C s odpovídající relativní vlhkostí (RV) 27 %. Jinak nárůst a pokles teploty a RV odpovídal změnám v intenzitě záření. Z původních 24 °C se teplota v oblasti bílého bodového světla zvýšila na 31 °C, v oblasti 380–800 nm vzrostla až na 34 °C s odpovídající RV 33 %.

Součástí přístroje VSC 8000 je tabulka ze speciálního skla (20 x 20 x 0,5 cm), které je propustné ve všech oblastech používaných světél a nezpůsobuje spektrální posun. Tabulkou lze zkoumaný dokument šetrně zatížit a tím zamezit jeho eventuálnímu zkroucení, aniž by to ovlivnilo kvalitu výstupu. Tato tabulka skla je však poměrně těžká pro použití v knižním bloku nebo na dokumentech s nesoudržnými barevnými vrstvami.

V této souvislosti bylo také zjištěno, do jaké míry tabulka skla tepelně izoluje zakryté dokumenty. V tomto případě nebylo možné použít datalogger, který nedisponuje vhodným senzorem. Pro sledování byly použity ploché fóliové teploměry běžně používané například v akvaristice pro sledování teploty vody v akváriu o rozsahu 10–40 °C s intervalem 2 °C mezi jednotlivými dílky. Pro rozsahy teplot vyšších než 40 °C byly použity ploché fóliové teploměry Testoterm od firmy Testo AG o rozsahu 37–65 °C s intervalem 3 °C.



Graf 2 Teplota a relativní vlhkost během měření intenzity osvětlení ve VSC 8000



Nejdříve byl sledován vývoj teploty při osvětlení rozptýleným viditelným světlem, které je nezbytné pro vyhledání a první zaostření sledovaného prvku v dokumentu. Expozice tímto světlem je při práci s VSC 8000 zpravidla nejdelší, a proto je zásadní sledovat maximum dosažené teploty při déle trvající práci. Maxima bylo dosaženo po 20 minutách expozice (obr. 4). V části nezakryté sklem se teplota pohybovala mezi 38 a 40 °C, zatímco teplota pod sklem stoupala pomaleji a dosáhla maxima 34–36 °C.

Další vysoké maximum teploty bylo zjištěno při expozici v bílém bodovém světle. Maxima bylo dosaženo po 18 minutách expozice: v nezakryté části se teplota pohybovala mezi 40 a 43 °C, zatímco teplota pod sklem stoupala pomaleji a dosáhla maxima 36 °C. V režimu spektrometru, kde byl naměřen celkově nejvyšší nárůst teploty, byla po 15 minutách změněna maxima v nezakryté části mezi 46 a 49 °C, zatímco teplota pod sklem stoupala pomaleji a dosáhla maxima 40 °C.

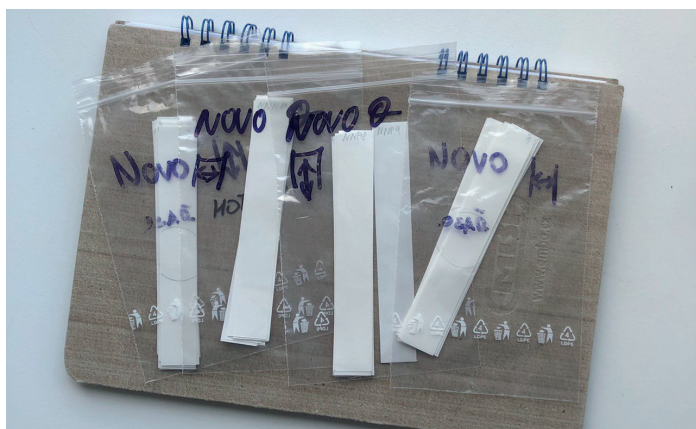
Naměřené hodnoty jsou z hlediska citlivých materiálů alarmující, nicméně je třeba si uvědomit, že se jedná o výrazně časově nadhodnocená měření. Jak již bylo uvedeno, zařízení VSC 8000 je schopno pracovat velmi pružně a rychle. Minimální možná doba expozice při zvoleném nastavení jsou 3 s. V praxi je tedy běžná expozice po dobu 2–3 minut, kdy k takovému vysokému nárůstu teploty zdaleka nedochází. Přesto je třeba tento fakt mít při práci se sbírkovými dokumenty na paměti a vyvarovat se expozice delší, než je nezbytně nutné. Je doporučeno během práce monitorovat klima v přístroji a v okamžiku vyššího nárůstu teploty práci přerušit, pracovní prostor přístroje VSC 8000 otevřít a nechat teplotu vyrovnat s teplotou laboratoře.

Testováním vlivu měření ve videospektrálním komparátoru (VSC 8000), pod forezní lampou a v rentgenové kabině prošly zkušební vzorky – proužky papíru „Holmen“ a „Novo“ (obr. 5). Byl vybrán bezdřevý papír NOVO s hlinito-pryskyřičným klížením, doporučený Německým normalizačním ústavem (DIN), pro ověření úspěšnosti odkyselovacích procesů kyselých papírů, s plošnou hmotností 70 g/m<sup>2</sup> a tloušťkou 155 μm, a dřevitý papír Holmen Book Cream 2.0 U, s plošnou hmotností 80 g/m<sup>2</sup> a tloušťkou 160 μm. Dalším krokem bylo testování zástupců kolagenových materiálů, které bylo provedeno pouze ve VSC 8000, kde jsou potenciálně nejrizikovější podmínky pro zkoumané materiály. Vzorky kolagenových materiálů byly zhotoveny z tříslučiněné vazební usně (teletiny, koziny), hlinitočiněné vazební usně (koziny), pergamenu (koziny, teletiny).

Na vzorky byla aplikována prodloužená doba osvětlení různých typů záření, výrazně delší než standardní doba průzkumu reálných dokumentů. Prodloužená doba byla nastavena z důvodu detekce prahových hodnot, při nichž dochází k zaznamatelné změně vizuálních, chemických a mechanických vlastností.



Obr. 4 Měření teploty po 20 minutách v rozptýleném viditelném světle. Teploměr vlevo je umístěn pod skleněnou tabulku, teploměr vpravo je na povrchu skla.



Obr. 5 Vzorky papíru NOVO připravené k testům

Vzorky ve VSC 8000 byly ozářeny všemi zdroji záření stejně jako v průběhu měření intenzity osvětlení ve VSC 8000, se střídáním zdroje po dvou minutách, a 20 minut ozařování v režimu spektrometru.

Takto dlouhá expozice vzorků byla vyhodnocena jako maximální možná doba ozáření vzorků, která by neměla být nikdy během reálného průzkumu překročena. K porovnání těchto podmínek byla vytvořena další řada vzorků, což mělo simulovat reálnou situaci nedestruktivního průzkumu. Simulace proběhla pomocí dvojnásobného užití režimu automatického zkoumání, který využívá všech typů již uvedených zdrojů světla kromě režimu Spektrometr. Celková doba osvětlení byla 14 minut.

V případě forenzní lampy byly střídány typy záření po pěti minutách:

- IR 780 nm – 8 x LED 730–800 nm,
- modré 445 nm – 8 x LED 420–470 nm,
- červené 640 nm – 16 x LED 600–660 nm,
- bílé světlo – externí zdroj elektroluminiscenční diody,
- žluté světlo – externí zdroj halogen.

V případě RTG komory bylo použito napětí 120 kV, proud 0,3 mA a pozice rentgenky ve vzdálenosti 79 cm od detektoru, na němž přímo ležely ozařované vzorky. Vzorky byly ozařovány po dobu deseti, třiceti a šedesáti minut. Během reálného průzkumu v NK ČR, která využívá vlastní RTG systém, je kniha ozařována v časovém rozmezí od dvou do patnácti minut, což nejvíce odpovídá sadě vzorků, která byla ozařována po dobu deseti minut.

Na konci expozice každého vzorku byla sledována teplota uvnitř měřicího prostoru. V případě VSC 8000 byla naměřena průměrná teplota 35 °C, u forenzní lampy 27 °C. Tyto výsledky jsou průměrem deseti měření. V rentgenové kabině docházelo k nárůstu teploty o 3–4 °C vůči teplotě v místnosti.

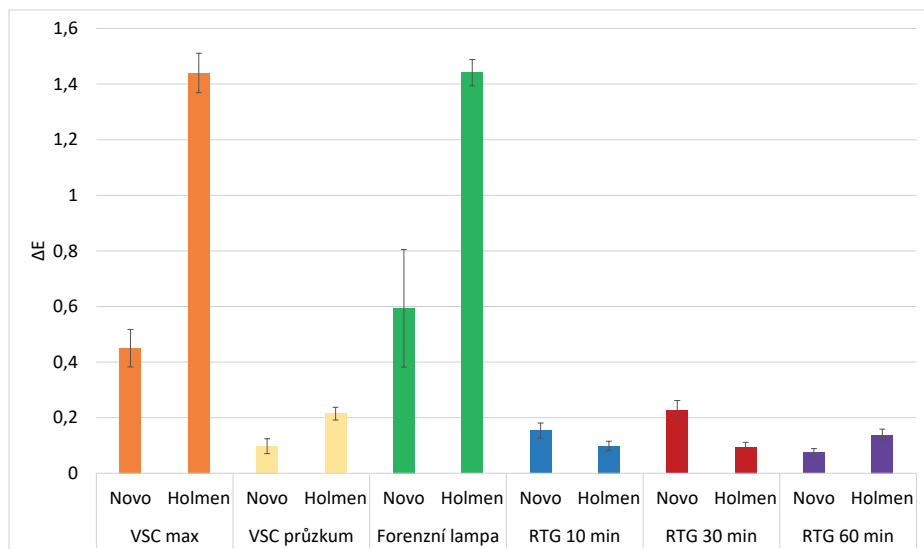
Po ozáření vzorků, s odstupem alespoň 24 hodin pro ustálení fotochemických dějů v materiálu, byla změřena pomocí Spektrofotometru Minolta CM-700 d barevná změna uprostřed plochy vzorků. Papírové vzorky byly pak testovány na odolnost v ohybu podle Schoppera pomocí přístroje „Frank“. Změna pH studeného výluhu podle normy ISO 6588 byla stanovena pomocí WTW pH metru 7310 se skleněnou kombinovanou elektrodou. U kolagenových vzorků byla změřena teplota smršnění. Pro srovnávací testy vzorků ozářených ve VSC 8000 a neozářených byly vzorky uloženy v krabicích v klimatizovaném

depozitáři v úplné tmě. Po 365 dnech bylo provedeno kontrolní měření barevnosti, mechanických vlastností, pH a teploty smrštění za účelem sledování postradiačního efektu u vzorků ozářených na VSC 8000.

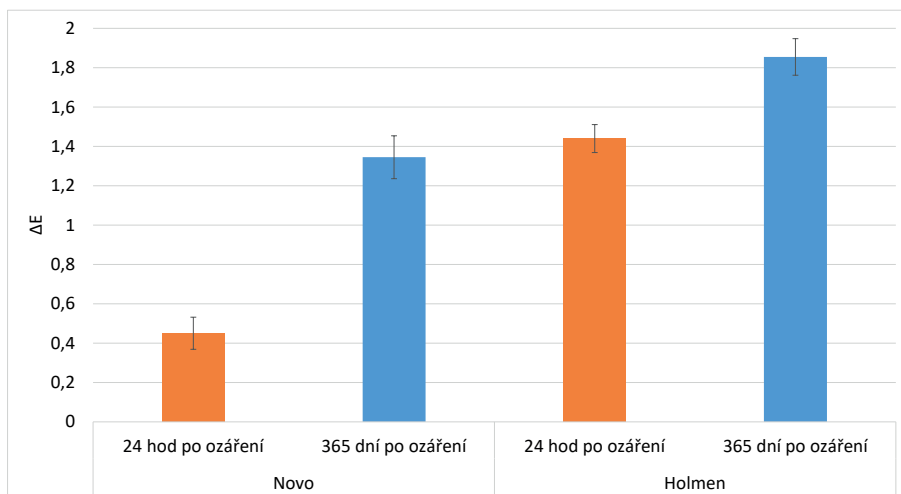
Měření teploty smrštění kolagenových materiálů bylo prováděno mikroskopicky s použitím měřicí cely FP82, termosystému FP900 (Mettler) a mikroskopu Olympus BX 60. Vzorek usně byl namočen do destilované vody a rozvlákněn tupou hranou skalpelu. Rozvlákněný vzorek byl v destilované vodě zahříván na vyhřívacím stolku rychlostí 2 °C za 1 min a smrštění vláken bylo pozorováno v mikroskopu při zvětšení 40×.

## Vyhodnocení

U změny barevnosti (grafy 3 a 4) papírových vzorků byly výsledky popsány pomocí hodnoty celkové změny barevnosti  $\Delta E$ , která představuje obecně známou hodnotu pro sledování rozdílu barevnosti. Pro snadnější orientaci byla stanovena stupnice udávající stupeň celkové barevné změny, z níž vyplývá, že barevné změny pod  $\Delta E = 0,2$  jsou zanedbatelné, v rozmezí  $\Delta E = 0,2-0,5$  velmi malé,  $\Delta E = 0,5-1,5$  malé,  $\Delta E = 1,5-3$  jasně postřehnutelné a  $\Delta E = 3,0-6,0$  střední (Zmeškal 2002). Výsledky jsou průměrem dvaceti měření a v grafech jsou uvedeny směrodatné odchylky. Výsledná průměrná hodnota  $\Delta E$  u všech vzorků papíru Novo nepřekročila hodnotu  $\Delta E = 1,5$ . Také po 365 dnech sledování postradiačního efektu nebyla v případě VSC 8000 (graf 4) prokázána větší změna barevnosti. Změny barevnosti byly pozorovatelné na papíru Holmen kvůli vyššímu obsahu dřevité složky ve struktuře materiálu. V důsledku postradiačního efektu byla stanovena výsledná hodnota celkové změny barevnosti  $\Delta E = 1,9$  (graf 4).

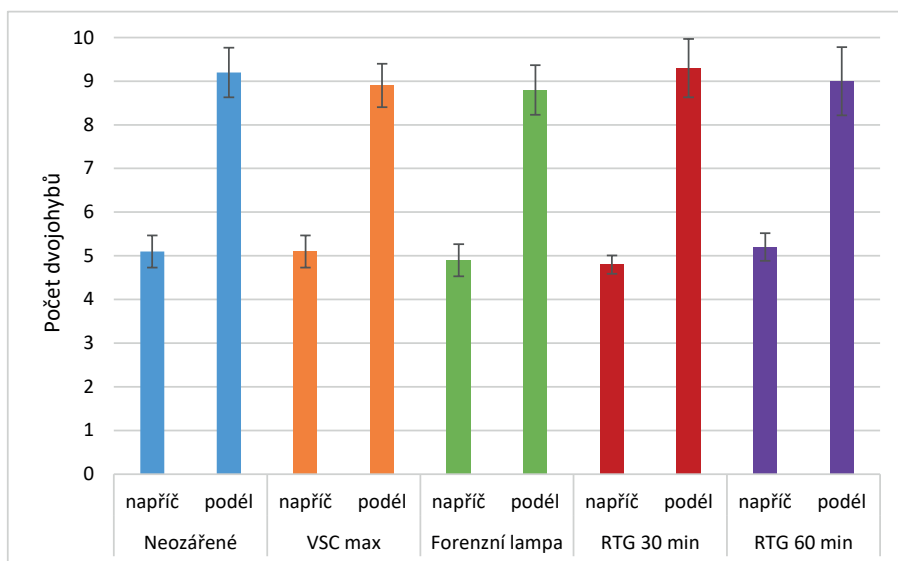


Graf 3 Celková změna barevnosti u papíru Novo a Holmen

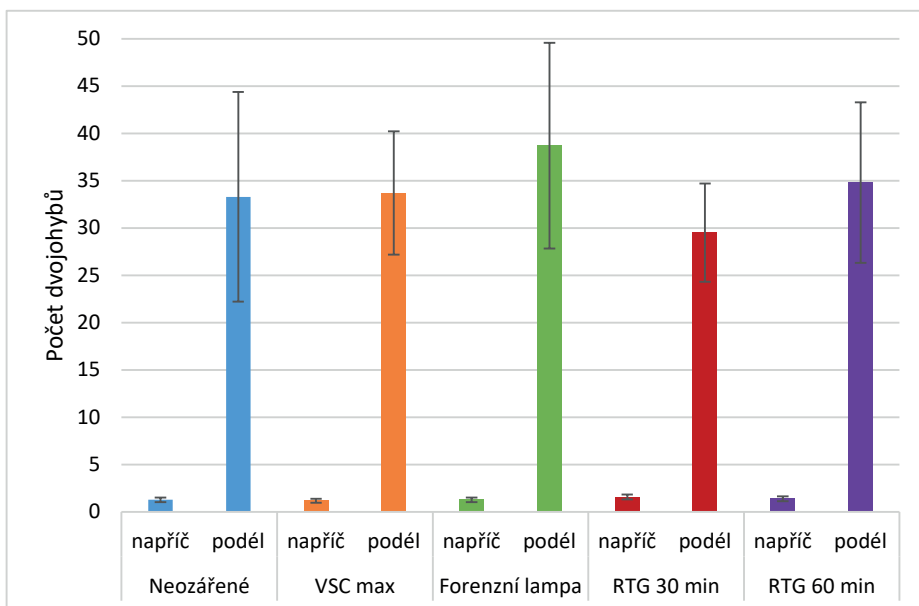


Graf 4 Celková změna barevnosti u ozářených papírových vzorků v přístroji VSC. Sledování postradiačního efektu po 365 dnech.

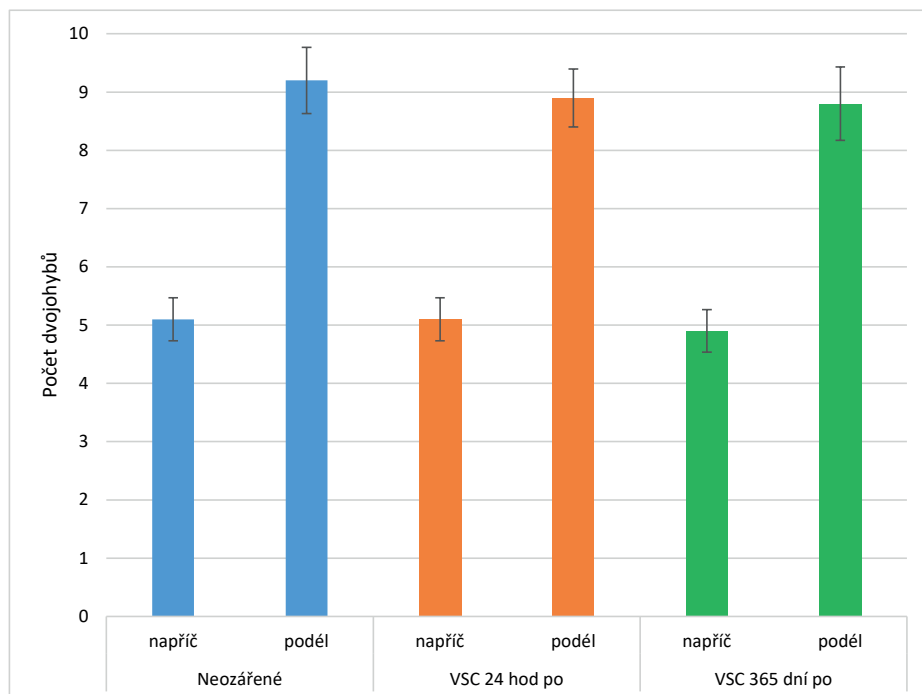
Změna mechanických vlastností papírových vzorků je prezentována grafy 5–8. Výsledky jsou průměrem 10 měření. U papíru Novo (graf 5) je po ozáření pozorovatelný rozdíl ve dvojhybech v řádu desetin, což se pohybuje v rozmezí směrodatné odchylky. U papíru Holmen (graf 6) v příčném směru byly změny také minimální oproti podélnému směru, kde je největší rozdíl až o pět dvojhybů. Tento rozdíl byl velký, ale není statisticky významný z důvodu velké směrodatné odchylky. U vzorků ozářených ve VSC 8000 byl sledován také postradiační efekt. U obou typů papíru (grafy 7 a 8) byly i po 365 dnech zaznamenány minimální změny, které byly stále v rozsahu směrodatných odchylek.



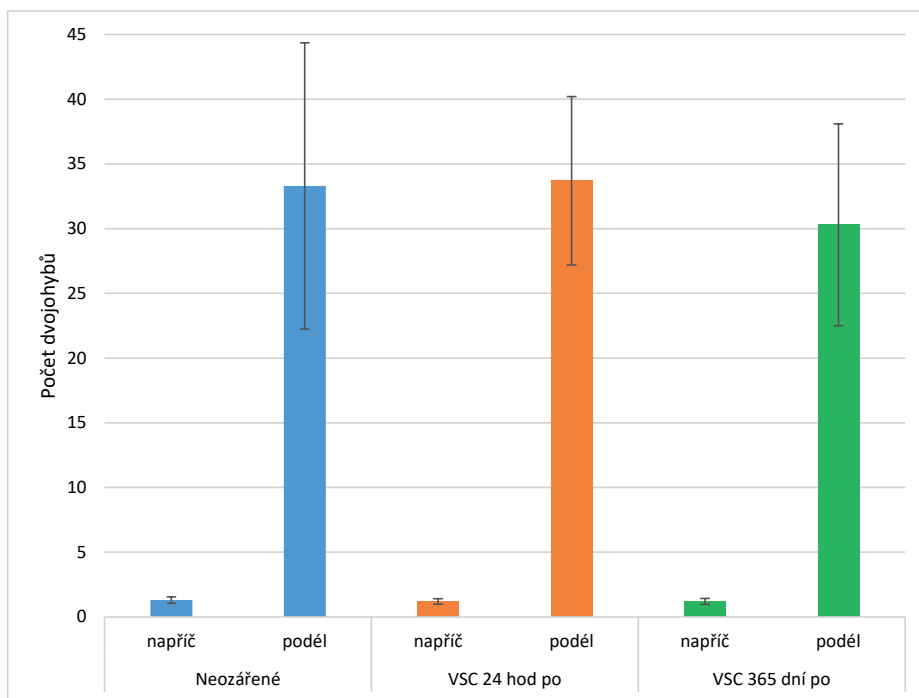
Graf 5 Počet dvojhybů u papíru Novo



Graf 6 Počet dvojhýbů u papíru Holmen

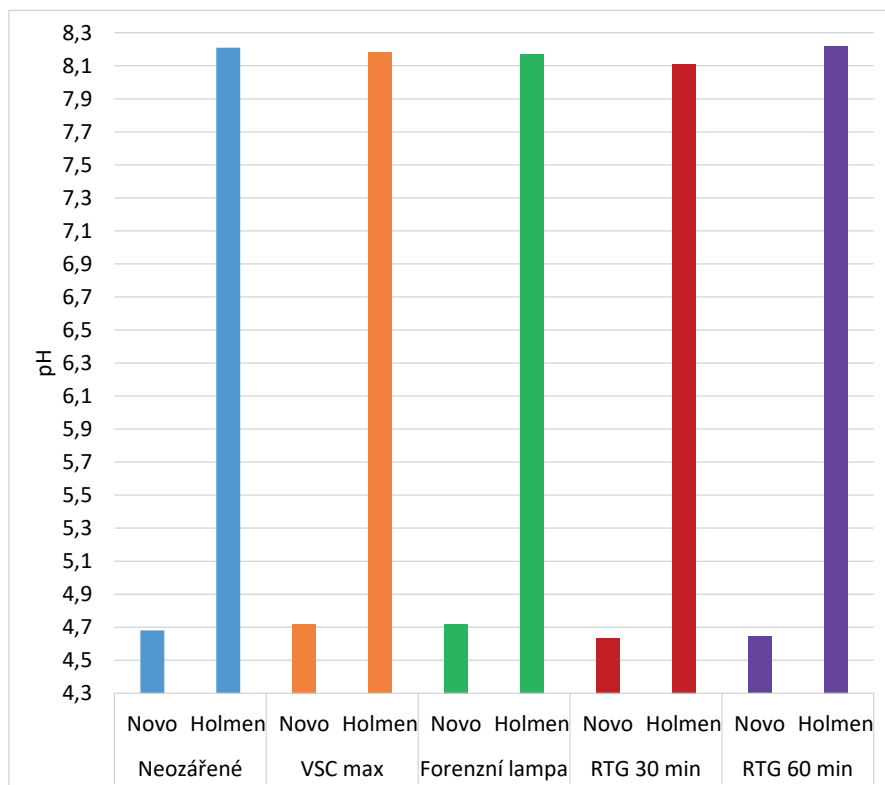


Graf 7 Počet dvojhýbů u papíru Novo u ozářených papírových vzorků v přístroji VSC. Sledování postradiačního efektu po 365 dnech.

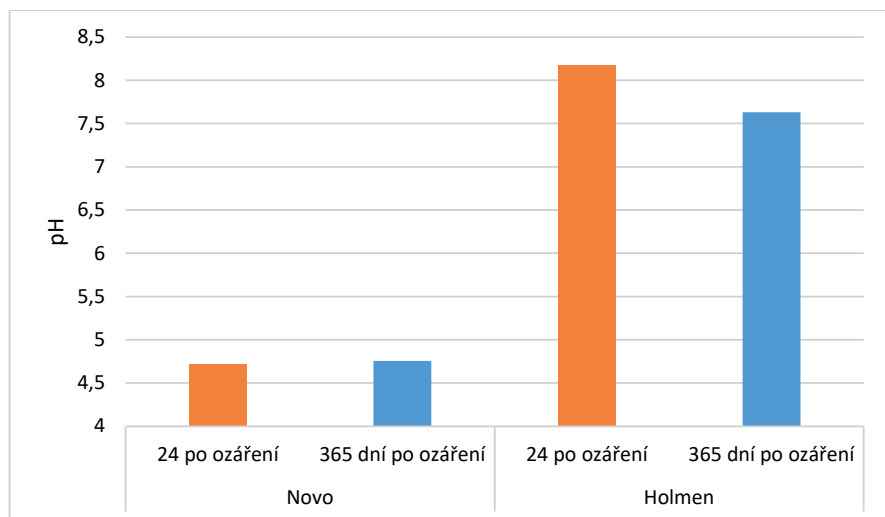


Graf 8 Počet dvojohybů u papíru Holmen u ozářených papírových vzorků v přístroji VSC. Sledování postradiačního efektu po 365 dnech.

Výsledky měření pH studeného výluhu byly průměrem čtyř měření. Výsledky mají téměř stejné hodnoty před expozicí i po ozáření, s rozdílem v řádu jedné desetiny (grafy 9 a 10). Tento rozdíl do jedné desetiny je příliš malý na to, abychom ho mohli považovat za potvrzenou změnu chemických vlastností materiálu. Rozdíl ve výsledcích je s ohledem na citlivost dané metody i přesnost použitého přístroje – WTW pH metru 7310 se skleněnou kombinovanou elektrodou – nepatrný. Jediný rozdíl byl pozorován u vzorků papíru Holmen (graf 10) v měření postradiačního efektu po 365 dnech od měření.

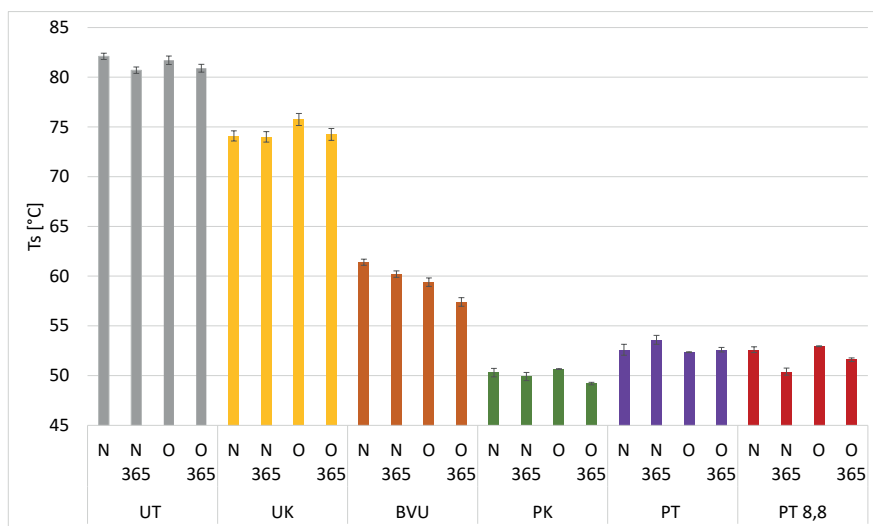


Graf 9 Hodnoty pH výluhu papíru Novo a Holmen



Graf 10 Hodnoty pH výluhu papíru Holmen a Novo u ozářených papírových vzorků v přístroji VSC. Sledování postradiačního efektu po 365 dnech.

Po ozáření ve VSC 8000 nedošlo u vzorků kolagenových materiálů k významné změně teploty smrštnění s výjimkou bílé vazební usně (graf 11), kde bylo pozorováno malé snížení teploty smrštnění o 1,4 / 2,4 °C. Teplota smrštnění byla měřena u dvou vzorků od každého materiálu a u každého materiálu byla měřena i teplota smrštnění neozářeného „N“ a ozářeného vzorku „O“. Vzorky kolagenových materiálů stejně jako papírové vzorky byly uloženy ve tmě v klimatizovaném depozitáři, aby se mohl projevit postradiační efekt, který byl ve výsledku pozorován jen u vzorků bílé vazební usně (graf 11).



Graf 11 Teplota smrštnění u vzorků usně a pergamenu. UT: tříslučinná vazební useň teletina; UK: tříslučinná vazební useň kozina; BVU: hliničinná vazební useň kozina; PK: pergamen kozina; PT: pergamen teletina; PT 8,8: pergamen teletina; N: neozářené vzorky; N 365: neozářené vzorky uložené v depozitáři po dobu 365 dní; O: ozářené vzorky; O 365: ozářené vzorky uložené v depozitáři po dobu 365 dní.

## Závěr

Využití nových technologií průzkumu přináší vždy mnoho otázek k bezpečnosti nových postupů pro zkoumané objekty. Papír a usně jsou vhodným detektorem pro zkoumání případných poškození metodami využívajícími široké spektrum záření, protože se u těchto materiálů eventuálně změny snáze projeví. Testování mělo za cíl najít rizika a omezení při využívání multispektrální analýzy a radiografie v průzkumu knihovních fondů a pro zviditelňování skrytých textů a vazebních prvků. Při ozařování testovacích vzorků po dobu 48 minut ve VSC 8000, což je mnohokrát delší doba než standardní doba průzkumu (14 min.), byla pro VSC 8000 zjištěna maximální intenzita osvětlení 155 klxh, maximální teplota 37 °C a RV kolem 27 %. Pro UV oblast byla zjištěna maximální intenzita 50 000 (μW/lumen). Hodnoty intenzity osvětlení jsou akceptovatelné pro kategorii materiálů nejcitlivějších na záření. V hodnocení bezpečnosti využití VSC 8000 pro průzkum papírových artefaktů je zásadní to, že přístroj VSC 8000 je schopen kvalitně nasnímat záběr dokumentu za pouhé 3 sekundy, což významně snižuje hodnotu maximálního osvětlení – ze 155 klxh až na 0,26 klxh. Bylo potvrzeno, že speciální skleněná tabulka ve výbavě zařízení VSC 8000 nejen brání deformacím zkoumaného materiálu, ale také tepelně izoluje zakryté dokumenty, takže teplota pod sklem je průměrně o 2 °C nižší než v pracovním prostoru VSC 8000.



Z vypočítaných průměrných hodnot celkové změny barevnosti  $\Delta E$  vyplývá, že v důsledku maximálního ozáření nedochází k viditelným změnám barevnosti materiálů v průběhu testování pomocí přístroje VSC 8000, forenzní lampy a RTG systému. Při testování mechanických vlastností papírových vzorků se po ozáření projevil minimální rozdíl v obou směrech výroby, a to stále v rámci směrodatné odchylky měření. Výsledky měření pH studeného výluhu papírových vzorků vychází téměř ve stejných hodnotách před expozicí i po ozáření, s rozdílem v řádech desetin jednotek pH. Po 365 dnech uložení (dostatečných pro projev postradiačního efektu) výsledky měření ukázaly, že změna barevnosti byla stále pod hranicí viditelné změny. Celkově vyšší byla barevná změna u dřevitého papíru Holmen, ale překvapivě větší postradiační efekt byl pozorován u bezdřevého papíru Novo. Na změně mechanických vlastností se postradiační efekt neprojevil. Postradiační efekt byl prokázán v případě papíru Holmen i při měření pH. Teplota smrštnění ozářených vzorků kolagenových materiálů se významně nelišila od teploty smrštnění neozářených kontrolních vzorků s výjimkou bílé vazební usně, u níž došlo k malému zvýšení rozdílu teplot smrštnění, které bylo pozorováno již po ozáření. Po uložení v klimatizovaném depozitáři se postradiační efekt u kolagenových materiálů neprojevil. Na základě získaných výsledků můžeme konstatovat, že při multispektrálním průzkumu v přístroji VSC 8000 a dokumentaci pomocí rentgenového záření nedochází k zásadním změnám chemických a mechanických vlastností papírových a kolagenových materiálů. K výraznějším změnám docházelo u VSC 8000 a forenzní lampy. Pro tyto metody byly nalezeny kritické hladiny parametrů nastavení, při kterých dochází k největším změnám, a tudíž se jim můžeme vyhnout nebo je omezit na minimum. RTG záření nezpůsobilo poškození materiálu i při řádově delší době ozařování, než jaká je doba běžného průzkumu.

## Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva Kultury České republiky v rámci řešení projektu NAKI II s názvem „Využití zobrazovacích metod pro studium skrytých informací v knihách“ s identifikačním kódem projektu DG18P02OVV024.

## Literatura

BICKLEY, J. C. Vegetable tannins. In: CALNAN, C. N. a B. M. HAINES. *Leather. Its composition and changes with time*, Northampton: Leather Conservation Centre, 1991, pp. 16–23. ISBN 0946072043.

COBHAM, V. a H. T. WOOD. *Report of the Committee on Leather for Bookbinding*. Druhé vydání. Londýn: George Bell & Sons, 1905.

DUPONT, Anne-Laurence, Alice GIMAT, Sebastian SCHOEDER, Mathieu THOURY a Sabrina PARIS-LACOMBE. Short- and long-term effect of radiation damage in cotton paper. *SOLEIL Highlights 2020*, synchrotron SOLEIL, 2021. ffa1-03423765f.

ŽUROVIČ, Michal a Tereza VAŇKOVÁ. *Bělení papíru archivních a knihovních sbírek světlem* [online]. Praha: Národní archiv ČR, 2012, [cit. 12-7-2022]. Dostupné z: [https://www.nacr.cz/wp-content/uploads/2019/06/beleni\\_svetlem.pdf](https://www.nacr.cz/wp-content/uploads/2019/06/beleni_svetlem.pdf).

FOSTER + FREEMAN Ltd. Crime-lite@8x4 MK4 Fotografické kruhové osvětlení (Uživatelský manuál). 2016.

FOSTER + FREEMAN Ltd. VSC@8000 Videospektrální komparátor uživatelský manuál (Aplikace/Software). 2018.

FOSTER + FREEMAN Ltd. VSC@8000 Videospektrální komparátor uživatelský manuál (Hardware). 2018.

GIMAT, Alice, Sebastian SCHOEDER, Mathieu THOURY et al. *Impact of the Paper Degradation State and Constituents on Its Behavior During and After X-ray Exposure*, 11 November 2021, PREPRINT (Version 1) available at Research Square [<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1000597/v1>].

KOLEKTIV AUTORŮ. Závěrečná zpráva grantového úkolu: *Vliv světla a UV záření na archivní dokumenty* [online]. Praha: Národní archiv, 2009, [cit. 12-7-2022]. Dostupné z: <https://www.nacr.cz/wp-content/uploads/2019/06/svetlo.pdf>.

VYSKOČILOVÁ, G., A. ORLITA, M. SOUČKOVÁ a R. ŠEVČÍK. *Studijní materiály k předmětům C5984, C5985 a C8910 Kůže, useň, pergamen* [online]. Brno: Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, 2016, [cit. 12-7-2022]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/107190040-Studijni-materialy-k-predmetum-c5984-c5985-a-c8910-kuze-usen-pergamen.html>.

ZMEŠKAL, O., M. ČEPPAN a P. DZIK. *Barevné prostory a správa barev*. První vydání. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2002.

## Doporučená literatura

ATTAS, M., E. CLOUTIS, C. COLLINS, D. GOLTZ, C. MAJZELS, J. R. MANSFIELD a H. H. MANTSCH. Near-infrared spectroscopic imaging in art conservation: investigation of drawing constituents. *Journal of Cultural Heritage* [online]. 2003, **4**(2), 127–136. ISSN 12962074. Dostupné z: [doi:10.1016/S1296-2074\(03\)00024-4](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00024-4).

COSENTINO, A. Crowd funded research: low-cost multispectral paging. In: RECH3, International Meeting on Retouching of Cultural Heritage, 3 post prints of the 3rd Meeting. 2015. Pp. 33–42.

COSENTINO, Antonino. Multispectral imaging system using 12 interference filters for mapping pigments. *Conservar Património* [online]. 2015, **21**, 25–38. ISSN 1646043X. Dostupné z: [doi:10.14568/cp2015005](https://doi.org/10.14568/cp2015005).

COSENTINO, Antonino. Panoramic, Macro and Micro Multispectral Imaging: An Affordable System for Mapping Pigments on Artworks. *Journal of Conservation and Museum Studies* [online]. 2015, **13**(1). ISSN 1364-0429. Dostupné z: [doi:10.5334/jcms.1021224](https://doi.org/10.5334/jcms.1021224).

COSENTINO, Antonino. Transmittance spectroscopy and transmitted multispectral imaging to map covered paints. *Conservar Património* [online]. 2016, **24**, 37–45. ISSN 1646043X. Dostupné z: [doi:10.14568/cp2015021](https://doi.org/10.14568/cp2015021).

FISCHER, Ch. a I. KAKOULLI. Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications. *Studies in Conservation* [online]. 2013, **51**(suppl.), 3–16. ISSN 0039-3630. Dostupné z: [doi:10.1179/sic.2006.51.Supplement-1.3](https://doi.org/10.1179/sic.2006.51.Supplement-1.3).

KEVIN, S. K. Digital Image Processing and the Beowulf Manuscript. In: *Literary and Linguistic Computing 6: Special Issue on Computers and Medieval Studies* [online]. Oxford: Oxford university press, 1991, pp. 20–27. ISSN 0268-1145. Dostupné z: [http://www.uky.edu/~kiernan/eBeo\\_archives/articles90s/ksk-llc.htm](http://www.uky.edu/~kiernan/eBeo_archives/articles90s/ksk-llc.htm).

KUBIK, M. Chapter 5 Hyperspectral Imaging: A New Technique for the Non-Invasive Study of Artworks. In: *Physical Techniques in the study of Art, Archaeology and Cultural Heritage* [online]. Elsevier, 2007, s. 199–259. Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage. ISBN 9780444528568. Dostupné z: [doi:10.1016/S1871-1731\(07\)80007-8](https://doi.org/10.1016/S1871-1731(07)80007-8).

MOUNIER, A. a F. DANIEL. Hyperspectral imaging for the study of two thirteenth-century Italian miniatures from the Marcadé collection, Treasury of the Saint-Andre Cathedral in Bordeaux, France. *Studies in Conservation* [online]. 2015, **60**(suppl.), s. 200–209. ISSN 0039-3630. Dostupné z: [doi:10.1179/0039363015Z.000000000225](https://doi.org/10.1179/0039363015Z.000000000225).

KAZANSKII, Andrej, Tomáš BLECHA, Jitka NEORALOVÁ, Magda SOUČKOVÁ a Petra VÁVROVÁ. Bezpečnost neinvazivního průzkumu využívajícího záření o specifické vlnové délce. *Knihovna: knihovnická revue*, 2022, **33**(2), 78–95. ISSN 1801-3252.