

**MAGYAR KÉPZŐMŰVÉSZETI EGYETEM
DOKTORI ISKOLA**

**ERŐSEN KÁROSODOTT TÖRTÉNETI BŐRTÁRGYAK
KONZERVÁLÁSI LEHETŐSÉGEI,
KÜLÖNÖS TEKINTETTEL EGYES RESTAURÁLÁSI MÓDSZEREK (PÁRÁSÍTÁS)
HATÁSÁNAK VIZSGÁLATÁRA**

MESTERMUNKA

Darabos Edit

2022

**Témavezető: Dr. Orosz Katalin DLA
Konzulens: Sebestyén Zoltán PhD**

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	6
A mestermunka célja, témája, felosztása.....	7
1. A mestermunka kiinduló pontjai	9
1.1. A tok töredékek állapota a konzerválás előtt.....	11
1.2. A projekt céljai	16
2. Az Esterházy-kincstár bőrtokjaival végzett vizsgálatok leírása	17
2.1. Rostmorfológiai megfigyelések.....	29
2.1.1. A rostmorfológiai vizsgálatok alapja, referenciái.....	29
2.2. Esterházy bőrtokok rostmorfológiai vizsgálatai	31
2.2.1. Mikroszkópos megfigyelések	32
2.2.2. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)	38
2.3. A bőrök szervetlenanyag tartalmának meghatározása.....	41
2.3.1. Elektronsugaras mikroanalízis (EMA)	41
2.3.2. Röntgen pordiffrakció (XRD)	43
2.4. pH mérések eredményei	46
2.5. Anyagvizsgálatok a bőr lebomlottsági mértékének vizsgálatára	50
2.5.1. A zsugorodási hőmérséklet mérése	50
2.5.2. Zsugorodási hőmérséklet mérés eredményei az Esterházy tokok esetében.....	52
2.6. Történeti bőrtárgyak műszeres vizsgálatának lehetőségei.....	58
2.6.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) vizsgálatok	58
2.6.2. Termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS) vizsgálatok	65
2.6.3. TG/ DTG görbék kiértékelése	67
2.6.4. TG/MS mérések eredményei.....	70
2.7. Összegzés	76
3. Erősen deformált bőrtárgyak konzerválásának lehetőségei, különös tekintettel a párasítás hatásainak vizsgálatára	77
3.1. Víz szerepe a cserzett bőrben	77
3.2. Víz szerepe a bőrrestaurálásban	79
3.2.1. Párasítás, mint deformált bőrtárgyak kezelésének módszere	80
3.2.2. Párasítás módszerei és segédanyagai (rövid áttekintés)	81
3.3. Párasítás hatása a bőrre.....	82
3.4. Kísérletek a párasítás hatásának vizsgálatára	84
3.4.1. A vizsgálat célja	84
3.4.2. Szakirodalmi előzmények	85
3.5. Az öregítési kísérletek	86
3.5.1. Hidrotermikus öregítés (kezelés elnevezése: HŐ).....	87

3.5.2.	Oxidatív öregítés (kezelés jelölése a továbbiakban OÖ).....	87
3.6.	Elváltozások oxidatív (hő) és hidrotermikus (hő és páratartalom) öregítés hatására	87
3.6.1.	Fizikai elváltozások	88
3.6.2.	Rostmorfológiai elváltozások	89
3.6.3.	Zsugorodási hőmérséklet változásai az öregítési kísérletek után	93
3.6.4.	Rostmorfológiai változások a zsugorodási hőmérséklet mérés során	96
3.6.5.	Mesterségesen öregített minták TG/MS eredményei	98
3.6.6.	pH változások az öregítési kezelések hatására	100
3.6.7.	Öregítési kísérletek összegzése	102
3.7.	Párásítás hatásának modellezése bőrmintákkal	102
3.7.1.	Rost morfológiai megfigyelések.....	103
3.7.2.	Öregített minták elváltozásai párásítás hatására	104
3.7.3.	Esterházy tok minták zsugorodási hőmérsékletének változásai párásítás hatására	107
3.7.4.	Öregített minták zsugorodási hőmérsékletének változása a párásítás hatására	107
3.7.5.	Kezelések hatása a pH értékekre	109
3.8.	Vízfelvételi kapacitás mérése	111
3.9.	Az anyagvizsgálatok eredményeinek összefoglalása	113
4.	Az Esterházy tokokkal végzett konzerválási munkák	114
4.1.	A töredékek szétválogatása	114
4.2.	Tárgyalkotó anyagok jellegzetes állapotváltozásai	115
4.2.1.	Famagok károsodásai	115
4.2.2.	Bőr tárgyalkotó anyagok károsodásai	117
4.2.3.	Textilek károsodásai	117
4.2.4.	Fém elemek károsodásai.....	117
4.2.5.	Aranyozás állapotváltozásai	118
4.2.6.	Mikrobiológiai károsodások.....	118
4.3.	Tokok konzerválása.....	121
4.3.1.	Fertőtlenítés	121
4.3.2.	Száraztisztítás	121
4.3.3.	Nedves tisztítás lehetőségei	123
4.3.4.	Deformálódások megszüntetése	124
4.4.	A helyreállító konzerválás korlátai.....	127
4.5.	Esettanulmányok	127
4.5.1.	Esettanulmány 1. Násfás serleg tokja.....	128
4.5.2.	Esettanulmány 2. Hordó alakú asztaldísz tokja	130
4.5.3.	Esettanulmány 3. Hegyi kristály talpas csésze tokja	134
4.5.4.	Esettanulmány 4. Elefántcsont serleg tokja.....	137

4.5.5.	Esettanulmány 5. Evőeszközkészlet tokja	140
5.	Összefoglalás	146
6.	Képjegyzék.....	147
7.	Táblázatok jegyzéke	149
8.	Ábrák jegyzéke.....	151
9.	Felhasznált irodalom	153
10.	Függelék	159
10.1.	A restaurálási projekt során összeállított Esterházy-tokok.....	160
10.2.	A mestermunkában használt rövidítések	161

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Köszönöm témavezetőm, Orosz Katalin DLA segítségét az anyagvizsgálatok koordinálásában, és hasznos tanácsait a mestermunka elkészítéséhez. Köszönöm Brenner Róza kolléganőmnek, hogy közreadhattam az együtt elkezdett munka eredményeit, Kissné Bendefy Mártának értékes kiegészítéseit és Sebestyén Zoltánnak PhD, hogy konzulensként a TG/MS mérések kiértékelésében segítségemre volt.

Köszönöm az anyagvizsgálatokat végző kollégák segítségét: Sebestyén Zoltán PhD, Czégény Zsuzsanna PhD, Jakab Emma CSc, MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Megújuló Energia Kutatócsoport;

Dr. Kállay-Menyhárd Alfréd, Dr. Renner Károly, BME VBK Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium;

Dr. Tóth Attila, Wigner Fizikai Kutatóközpont, Budapest;

Dr. Tóth Mária, CSFK Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémia Kutatóintézet, Budapest;

Dr. Révay Ágnes, Magyar Természettudományi Múzeum, Budapest.

Hálás vagyok azoknak a kollégáknak és intézmények, akik helyet adtak az anyagvizsgálatok elvégzéséhez és eszközeiket rendelkezésemre bocsátották: Zsámbéki Anna, Várhegyi Zsuzsanna, Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Módszertani Központ;

Nemes Ágnes, Kálnoky-Kiss Edit és Lovász Gabriella, MNL OL Reprodukciós és Restaurátor Osztálya;

Kerkápoly Márta, ELTE TTK Kémiai Intézet;

Koppán Orsolya, Horváth Diána, Országos Széchényi Könyvtár Könyvrestauráló Laboratórium.

Köszönöm kollégáimnak a készítéstechnikai vizsgálatokban és a szakrestaurálásokhoz nyújtott segítségét: Juhász Gábor, Kovács András, Németh György, Orosz Péter, Szabóné Szilágyi Mária, Szilágyi Veronika, Tóth Márta, Iparművészeti Múzeum, Budapest.

A MESTERMUNKA CÉLJA, TÉMÁJA, FELOSZTÁSA

Doktori disszertációmban a tokok történeti kutatásának lehetőségeit elsősorban az Esterházy-kincstár műtárgyain keresztül mutattam be. A mestermunkám a 17. és kisebb számban a 18. században készült, az **Esterházy–kincstár**hoz tartozó bőrtokokkal végzett konzerválási munkára alapul, elsősorban az **erősen deformált, kompozit bőrtárgyak** sajátos restaurálási problémáival foglalkozik.

Esterházy tokok igen bonyolult lebomlási folyamatokon mentek keresztül, melyekről közvetlenül összehasonlítható szakirodalmi anyag nem állt rendelkezésre. A mestermunka fő célja olyan anyagvizsgálat sorozat felépítése, mely a restauráláshoz szükséges kockázatbecslést segíti. Fő sarokpontját a víz és hő okozta károsodások deformációinak megszüntetése, kezelési lehetőségeinek feltérképezése képezte. (1. kép)

A mestermunkában bemutatott anyagvizsgálatok és kísérletek két nagyobb egységre oszthatók:

1. Információgyűjtés a konzerválás megtervezéséhez, a bőr lebomlottsági fokának meghatározására irányuló vizsgálatok.
2. A deformálódások mérséklésére irányuló kezelések hatásának modellezése, különös tekintettel a vízfelvétel hatására.

A mestermunka *első részében* tekintem át a restaurátorok által elvégezhető, illetve nagyműszeres vizsgálatokat. A történeti bőrtárgyak anyagvizsgálatában az utóbbi évtizedekben kiemelt hangsúlyt kaptak a bőrök termikus változásaira épülő vizsgálati módszerek, mivel ezek közvetlen információval szolgálnak a bőrt felépítő kollagén és cserzőanyag állapotáról. Ezek egyik, restaurátorok által egyre gyakrabban alkalmazott módszere a rostok zsugorodásának vizsgálata. Részletesebben hazánkban még nem alkalmazott nagyműszeres analízisek *Differenciális Páztázó Kalorimetria* (DSC) és *Termogravimetria/tömegspektrometria* (TG/MS) mérések eredményeit adom közre, azzal a nem titkolt szándékkal, hogy megteremtsék az alapot a további vizsgálatokhoz. Összehasonlításképpen nem az Esterházy tokokról származó mintákat is vizsgáltam, a 16–18. századi minták, többféle károsodás típust mutattak (víz, és hőkárosodás, vörös bomlás).

A deformálódások mérséklésére irányuló kezeléseknél, mint a párasítás különböző módszerei, fontos a kezelések hatásának előzetes felmérése, mivel ezek a konzerválási eljárások azonnali, vagy később bekövetkező állapotváltozásokat idézhetnek elő.

A mestermunka *második részében* a párasítási kísérleteket azokkal az ellenőrző anyagvizsgálatokkal együtt adom közre, melyek, mint a konzerválást megelőző kockázatbecslés értelmezhetők. A párasítás hatását többféle módszerrel vizsgáltam, az esetleges rostmorfológiai elváltozások meghatározására mikroszkópos megfigyelések, termikus vizsgálatok – zsugorodási hőmérséklet mérések és nagy-

műszeres analízisek –történtek. A vizsgálati mintasorba új bőrökkel végzett öregítési kísérleteket is bevontam. A velük végzett anyagvizsgálatokat Esterházy és történeti bőrmintákkal, illetve néhány régészeti bőrmintával összehasonlítva adom közre. A fent említett műszeres vizsgálati módszerek mellett rostmorfológiai mikroszkópos vizsgálatok és zsugorodási hőmérséklet mérések is zajlottak a mesterséges öregítésen átesett mintákkal.

A mestermunka **harmadik részében** az Esterházy tokokkal végzett konzerválási munkát esettanulmányok formájában ismertetem. Itt kapott helyet a tokok egyéb tárgyalkotó anyagainak (fa, textil, fém) károsodásainak ismertetése is.



1. kép

A tokok állapota a válogatás első szakaszában, Fotó: Áment Gellért

1. A MESTERMUNKA KIINDULÓ PONTJAI

A 2. világháború végnapjaiban – éppen a háborús károkat megakadályozandó – az Esterházy hitbizomány feje, Esterházy Pál herceg úgy döntött, hogy a kincseket és ezek tokjait a család várbéli palotájába, (Tárnok u. 9–13.) menekíti. A visszaemlékezések szerint a tárgyakat az Esterházy palota pincéjében helyezték el. A Budai Vár és Várnegyed a leghevesebb harcok és légi támadások színterévé vált, megpecsételve az ott őrzött műkincsek sorsát. A palotát 1945 elején több bombatalálat érte, a ház kiégett, a tető és az épület egy része beomlott, a romokban tűz is keletkezett. **(2. kép)** Az ostrom után készült archív fotó szerint nem a teljes épület omlott össze, így feltehetően maradhattak védettebb részek, tehát több, egymástól igen eltérő mikrokörnyezet alakulhatott ki. A feltáráskor készült felvételek is különböző talajállapokra utalnak. **(3. kép)** **(4. kép)** Talán ezért lehetséges, hogy néhány Esterházy tok, mint az ún. *Hattyú alakú asztaldísz*¹ tokja sérülés nélkül vészelte át a kincstár tragikus időszakát.² A 1945-ben változó politikai helyzet és az ennek nyomán létrejött a szovjet fennhatóság, nehéz döntés elé állította Esterházy Pált. Esterházy Pál akkor jelentette a hatóságoknak, hogy a kincsek vélhetően a palota beomlott pincéjében vannak, amikor a romeltakarítási munkálatok a ház közelébe értek.³ 1949. január 10-től, a Fővárosi Történeti Múzeum igazgatója, Dr. Gerevich László vezetésével, kb. három nap alatt tárták fel a műkincseket.



2. kép

A Tárnok utcai Esterházy palota az ostrom után (1945–1947) Fortepan/Archiv für Zeitgeschichte
ETH Zürich/Agnes Hirschi

¹ Hattyú alakú asztaldísz tokja, Iparművészeti Múzeum, Budapest, leltári szám: 51.100

² Ezeknél a jó állapotban megmaradt tokoknál felmerült, hogy nem szállították el őket a Tárnok utcai Esterházy-palotába, vagy a pince védett részében lehettek, ám erre vonatkozólag nem maradt fenn dokumentum. Adatok vannak arra vonatkozóan, hogy a palotán belül sem egy helyen voltak elhelyezve a kincsek. Horváth Hilda, *Nemzeti kincstárunk az Esterházy kincstár 20. századi története*, (Budapest: Iparművészeti Múzeum, 2014), 52–54.

³ Horváth Hilda, *Nemzeti kincstárunk az Esterházy-kincstár 20. századi története*, 36–63.



3. kép

Az Esterházy kincstár feltárása (1949), IM Adattár, leltári szám: NLT 100670.2.



4. kép

Az Esterházy kincstár feltárásakor készült felvétele (1949), IM Adattár, leltári szám: NLT 100670.12

A feltárás során hosszú pincerendszert kellett elérhetővé tenni. A műtárgyakat több méteres épülettörmelék alól szabadították ki. Az ásatás körülményeiről a korabeli ÁVH-dokumentumokban is olvashatunk, egy 1949. január 12-i levélben ez áll: *A mai napig négy láda került felszínre megrohadt állapotban, a nagy értékű textiliák a több, mint négy évi eltemettségben szétfoszlott, rohadt állapotban, a kincsek pedig összeroncsolódva. A valószínűség szerint még további két láda fog felszínre kerülni.*⁴

⁴ Sümegi György, Az Esterházy-kincsek és a Belügyminisztérium Államvédelmi Hatósága, *Betekintő* 3 (2009) https://betekinto.hu/sites/default/files/betekinto-szamok/2009_3_sumegi.pdf (2022. február 24.)

1.1. A tok töredékek állapota a konzerválás előtt

Az Esterházy-tokok borítóbőreinek fizikai állapota lényegesen különbözik a történeti bőrök károsodástípusaitól. A tárgyak közel négy évet töltöttek nedvességnek kitett, változó hőmérsékletű környezetben. A kimentést követően talán a bőrtárgyak sínylettek meg legjobban a konzerválás hiányát, hiszen a nedves nyirkos környezetből való kiemelés gyors száradás követett, a fa és bőrtöredékek deformálódása is nagyrészt ennek tudható be. A károsodások mértéke különösen a 19. század végén készült felvételekkel összevetve beszédes. **(1. táblázat)** Ennek ellenére, mind a bőr-, mind a faanyag károsodása eltérő mértékű és jellegű volt. Az eredeti ragasztóanyagok lebomlása folytán a bőrborítások és bélésanyagok nagyrészt leváltak a famagról. Kevés kivétellel, a famagok és textilbélések sokkal jobb fizikai állapotban maradtak meg, mint a hozzájuk tartozó bőrök. Jó példa erre az *Etk* 25 tétel, ahol a famag a törésektől eltekintve, meglepően jó állapotban maradt meg, míg a bőr keménnyé, rideggé vált, valamint jelentős zsugorodáson (20–30%-os mértékben) is keresztül ment. **(5. kép)⁵ (6. kép) (7. kép)**



5. kép

Etk 3 óratok konzerválás előtti állapota

⁵ A műtárgy és mikroszkópos felvételeket, amennyiben nincs külön jelölve a szerző készítette.



Elefántcsont serleg tokja
17. század, német,
leltári szám: Etk 15, FLT
2269



Násfás serleg tokja
Bécs, 17. század első har-
mada (?)
leltári szám: Etk 8 és NLT
1302



Ékköves kupa tokja
magyar, 17. század közepe
Leltári szám: Etk 17 és
NLT 1806



Hattyú alakú asztaldísz
tokja,
Augsburg, 17. század 2.
fele, leltári szám:
51. 100 és NLT 1306



1. táblázat

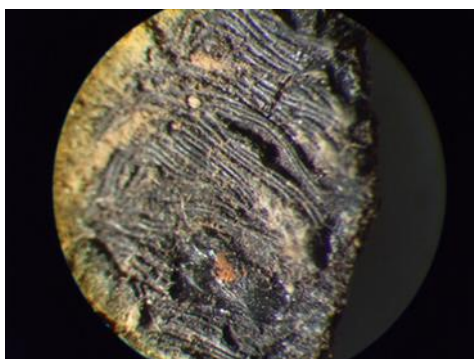
Esterházy tokok az Iparművészeti Múzeumban őrzött archiv felvételein (1898 körül) és konzerválás előtt



6. kép
Etk 2 evőeszköztok restaurálás előtti állapota



7. kép
Etk 27 tok fámag és bőrborítás töredéke



8. kép
Megolvadt bőrfelszín az Etk 7 tétel egyik bőrtöredékén, OL 40X

Attól függően, hogy milyen környezetben – pl. nedves, ránehezedő súly alatt, átforrósodott közegben, esetleg védettebb mikroklímában – vészték át ezt az időszakot, nagyon eltérő fizikai állapotú töredékekkel találkoztunk. Több tételnél egyértelmű hőkárosodás volt megfigyelhető, szén jellegű, porló bőr, megolvadt bőrfelszín formájában. **(8. kép)** A legtöbb bőrtöredéket vastag szennyeződésréteg – korabeli csomagolóanyagok részben lebomlott rétegei, sár és korom – borította, díszítményeik az erős szennyeződések miatt nem voltak láthatóak. A bőrök felszínén kiterjedt gombatelepek jöttek létre.

Az Esterházy-tokok esetében a drasztikus behatások egyértelműen lefedték a történeti bőrtárgyakra jellemző lebomlási típusokat. A történeti bőrtárgyak két fő lebomlási formája a savas hidrolízis és az oxidáció. Mind az oxidációs mind a savas hidrolízis bonyolult, egymást elfedő, vagy éppen katalizáló folyamatok lehetnek. A lebomlás hatására a fő kollagén láncok és az oldalcsoportok is károsodnak, a cserzőanyagok kémiai kötése csökken, a bőr fizikailag gyengévé válik. A lebomlás természetesen nem csupán a kollagén rostokon, hanem a cserzőanyagoknál és a bőrbe vitt egyéb anyagoknál (pl. zsírok, olajok, színezékek) is lezajlik. Az oxidatív lebomlásban elsősorban a tárgy korának van nagy szerepe. A savas hidrolízis esetében nincs ilyen összefüggés, drasztikus légszennyezettség, gyártási okok miatt időben nagyon gyorsan is végbe mehet.

A tokok bőrányagának analizéséhez mindenképpen fontos volt annak meghatározása, hogy mi-
ben különböznek a történeti és a szoros értelemben vett régészeti bőröktől? Bár az Esterházy-kincstár feltárás előtti körülményei nem felelnek meg a szakirodalomban leírt, a szerves anyagok hosszú fennmaradását biztosító környezet típusoknak, a földben, épületromok alatt eltöltött idő nem hagyható figyelmen kívül. Főként a környezetből beoldódó anyagok (közetek, fémek, talajszennyezés) hatása volt feltételezhető.

A régészeti bőrtárgyak fennmaradását két szélsőségesen eltérő környezet, a vízzel telített és a száraz környezet biztosíthatja. Az Esterházy tokok esetében ezek a feltételek nem, vagy csak részben teljesültek. Az Esterházy tokok bőrányagának többsége a nedves régészeti leletek konzerválás nélküli állapotára hasonlított, hiszen a kimentést követően a nedves bőrtöredékek kezelése nem történt meg. A bőr erősen besötetedett, különösen szembeötlő volt a disszertációban bemutatott „augsburgi hajlóindás” tokcsoport jó állapotú darabjaival összevetve. **(9. kép)** Hasonlóképpen feltételezhető volt a bőr magas szervesanyag tartalom, emellett több helyen a réz és vaskorrozió nyomai is megfigyelhetők voltak.



9. kép

A drezdai Grünes Gewölbe elefántcsont serlegének (E 187, Fotó: Jürgen Lösel)
és egy Esterházy kupatok állapotai (Etk 28, Fotó: DE)

Európai, illetve kontinentális területeken főként nedves vagy vízzel telített közegből származó bőrleletekkel találkozunk. A leletek fennmaradását az egyenletes, a leletet teljesen átjáró víznek köszönhető, ám a talaj kémhatásának is fontos szerepe van. A vízzel telített környezetre az oxigén teljes hiánya, vagy minimális jelenléte a jellemző. Bár talajtípustól függően a cserzőanyagok nagyrészt kimosódnak, vagy lecserélődnek a talaj szerves anyagával, az oxigén hiánya megvédi a bőrt a mikrobiológiai lebomlásoktól, jóllehet az anaerob baktériumok leépítő hatásával számolni kell. A bőrleletek fennmaradása leginkább savas vagy lúgos kémhatású talajban biztosított. A magasabb pH-jú közeg a cserzőanyagok lebomlását, így a bőr gyengülését okozza. Növényi cserzésű bőröknél jellemző a bőr a fekete színig terjedő besötétedése, illetve a bőr két rétegre válása, mely a cserzés elégtelen voltára utal.⁶ Nedves régészeti bőrök ásványi anyag tartalma nagyon magas lehet. Legszembetűnőbb jele ennek a vasfoltok jelenléte, az ásványi sóknak a tárgy felületén való megjelenése. A magas ásványi sótartalom a bőr rugalmasságának csökkenésével jár. A feltárás után éppen a magas ásványi anyag tartalom gyorsíthatja fel a romlást, emellett térfogat növekedést okoz. Összefüggésben a régészeti bőrök magas szerves anyag tartalmával, erősen lebomlott bőrökre a magasabb zsugorodási hőmérséklet is jellemző lehet, mely főként réz, vas-vegyületek jelenlétében igaz.⁷ A nedves leletek gyors vízvesztése (a lelet kiemelése után) visszafordíthatatlan folyamatokat generál, ugyanis a lebomlott cserzőanyag vagy zsírtartalom helyére belépő víz tartja távol egymástól a rostokat, a száradás következtében a távozó víz okozta összehúzódás miatt a bőrlelet zsugorodik, rugamatlanná válik, vízfelvételi képessége is változik.⁸

⁶ Jones, David M, *Waterlogged Organic Artefacts. Guidelines on their Recovery, Analysis and Conservation*, (Swindon: English Heritage, 2012), 8–9.

⁷ Hovmand, Ida, Jones, Jennifer, *Experimental Work on the Mineral Content of Archeological Leather in Leather Wet and Dry*, szerk. Wills, Barbara (London: Archetype Publications, 2001), 27–36.

⁸ Cronyn, J. M., *Régészeti leletek konzerválásának alapjai* (Budapest: Magyar Nemzeti Múzeum, 1996), 241.

1.2. A projekt céljai

A 2010-es évekig néhány kevésbé sérült tok restaurálásra került, de az anyag döntő hányada a fentiekben vázolt állapotban maradt. A feldolgozás lehetőséget nyújtott a darabok a gyűjteménybe történő integrálásához, restaurálási lehetőségeik felméréséhez, a restaurálható darabok kijelöléséhez is.⁹

- A több száz, bőr és fatöredék összeválogatása, ötvösművekkel történő társítása, különösen a sérült, hiányos, illetve megsemmisült ötvöstárgyakra vonatkozó, minél több információ összegyűjtése. A tokok készíttéstechnikai jellegzetességeinek dokumentálása.
- Az összeválogatott töredékek tisztításának, elsődleges konzerválása, fertőtlenítése;
- A bőrborítások állapotának felmérése, anyagvizsgálatok elvégzése. Konzerválási lehetőségek kidolgozása, amely a súlyosan sérült, deformálódott és hő károsodott bőrborítások konzerválását segíthetik elő;
- Restaurálható tételek esetében formai helyreállítás;
- A konzervált tételek kutathatóságának és a műtárgyvédelmi szempontoknak is megfelelő tárolásának biztosítása.

⁹ Az Iparművészeti Múzeum „Az Esterházy kincstár roncs állapotú tokjainak feldolgozása és konzerválása I.” munkacímű projektet a NKA támogatta. A projekt ezen fázisában munkatársam Brenner Róza volt, aki hozzájárult, hogy projekt eredményeit közreadjam. A pályázati beszámoló az IM Adattárában található. Technikai dosszié 709/1–25

2. AZ ESTERHÁZY-KINCSTÁR BŐRTOKJAIVAL VÉGZETT VIZSGÁLATOK LEÍRÁSA

A történeti és régészeti bőrtárgyak anyagvizsgálata két fő kérdés megválaszolásában nyújthat segítséget. Egyrészt a készítéstechnikai kérdések tisztázásában, pl. cserzéstípus, színezékek, bevonatok, ragasztóanyagok, másrészt a bőr lebomlottsági fokának meghatározásában. Ezen vizsgálatok azonban összefüggnek, a tervezett konzerválási lépések megtervezéséhez nyújthatnak távpontot.

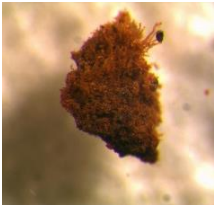
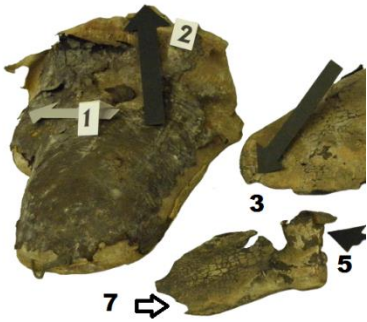
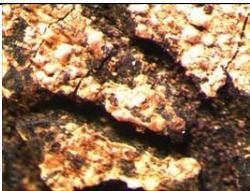
Mestermunkámban a tokok borítóbőreivel foglalkozom kiemelten, mivel ezek állapota befolyásolta leginkább a tételek értelmezhetőségét. Az Esterházy tokok bőr műtárgyalkotó anyagainak felmérésénél a restaurátorok által is elvégezhető vizsgálatokat helyeztem előtérbe, részletesebben ismertetem a rostok morfológiai elváltozásaival foglalkozó vizsgálatokat, szakirodalmi referenciákkal összevetve. A mestermunkában bemutatott anyagvizsgálatok több szakaszban, az előző felmérések tanulságait is bevonva, több mintasorozattal zajlottak.

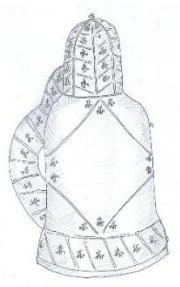
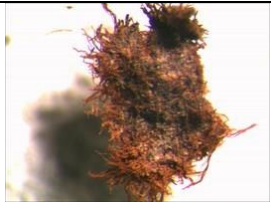
Az egyes tételekről vett mintáknál *Etk* alap vizsgálatsorozat történt (morfológia, pH mérés, zsugorodási hőmérséklet meghatározása). Minták szűkebb körével történtek nagyműszeres vizsgálatok. **(2. táblázat)** **(3. táblázat)** Esterházy mintákat vontam be a kezeléseket (párásítás) modellezni szándékozó kísérletekbe, de összevetettem más történeti bőrtárgyak és mesterséges öregítésen átesett mintáival is. A táblázat a mintákkal végzett további vizsgálatokról is összefoglalást ad. Az összehasonlító mérések és vizsgálatok mintái *Hist*, *VK*, *VB* több károsodás típust fednek le, korban is különbözőek. **(4. táblázat)**

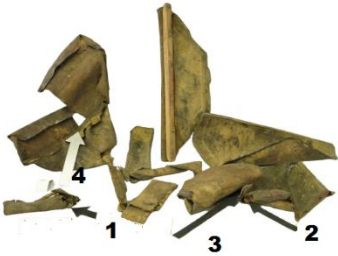
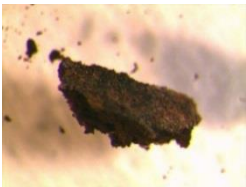
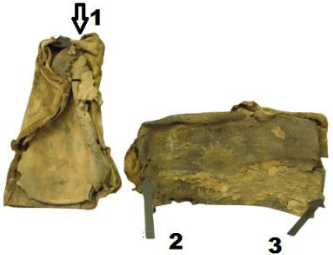
Minta	Jelölések	Rost morfológia (OL, PLM)	pH mérés	Zsugorodási hőmérséklet	SEM-EMA	XRD	DSC	TG/MS	Párasítás
Esterházy minták	Etk Ebt	X	X	X	X	X	X	X	X
Történeti kontroll minták	Hist VK	X	X	X				X	X
Régészeti bőrmin-ták	R							X	
Mesterséges öregítés mintái	K TK VB	X	X	X				X	X

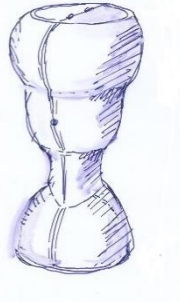
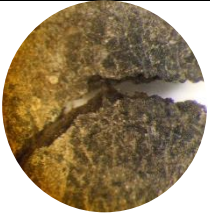
2. táblázat
Áttekintő táblázat az elvégzett vizsgálatokról

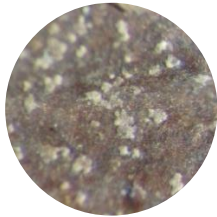
OL= optikai mikroszkóp, PLM = polarizációs mikroszkóp; SEM/EMA = Pásztázó elektronmikroszkóp, elektron-sugaras mikroanalízis; XRD = röntgen por-diffrakció; DSC= Differenciális Pásztázó Kalorimetria; TG/MS = Termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS)

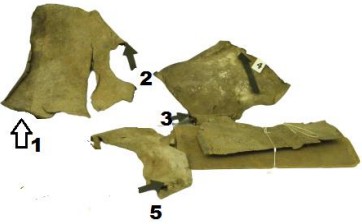
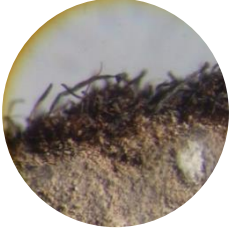
Tétel	Makro fotó (mintavételi helyek)	Min-taszá ma	Mikroszkópos fotó/ részletfotó	Besorolás 1-3	Esterházy tárgy/ Konzervált tok/ rekonstrukciós rajz/ archív fotó
Etk 2		1.		2/3	 Evőeszköz készlet, magyar, 17. század, IM, leltári szám: Ej 126 
		4.		3	
Etk 7		1.		2	 Kupa Herkules (héraклész) történetével, német, 1652–1682 között, IM, leltári szám: E 61.10
		2.		2	

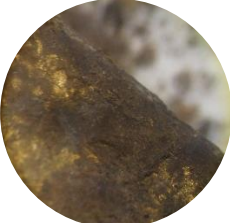
		3.		2	
		4.		2	
		5.		2	
		7.		4	

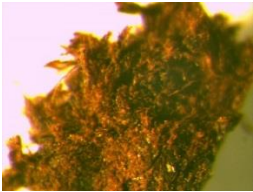
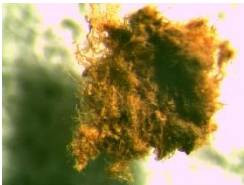
Etk 10		1.		3/4	 azonosítatlan, óratok (?)
Etk 13		1.		3	 Kupa az öt érzék allegóriájával, Leonhard Kern műhelye, (?), 1650 körül, IM, leltári szám: E 61.11
		2.		3	
		3		3	

Etk 14		2		2	 Serleg Alsó-Ausztria címerével, Bécs, 1608 (?) 
		4		3	
		5		4	
Etk 17		1.		3	  Ékköves kupa magyar, 17. század közepe, IM, leltári szám: E 69.1
		2.		3	

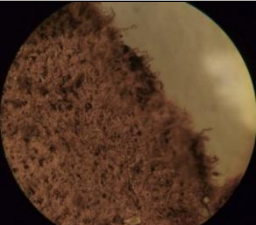
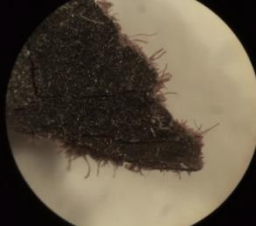
		3.		3	
		4.		3	
Etk 23		1.		1	 Fedeles elefántcsont serleg, IM, leltári szám: Ej 192 (?)

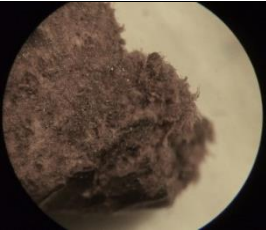
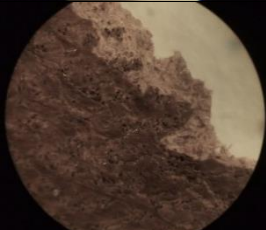
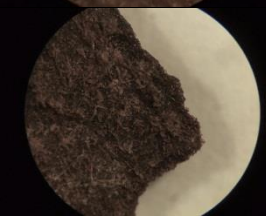
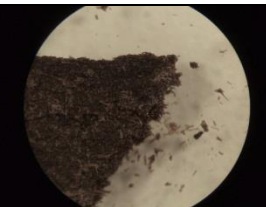
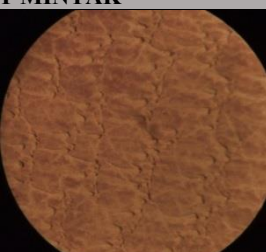
Etk 25		1.		3	 Hegykristály palack, német, 16. század vége–17. század eleje (?), IM, leltári szám: Ej 168 (archív fotó) 
Etk 28		1.		3	 Elefántcsont köpenyes kupa, Augsburg, 17. század 2. fele, IM, leltári szám: Ej 189 (archív fotó)

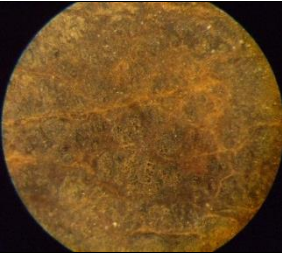
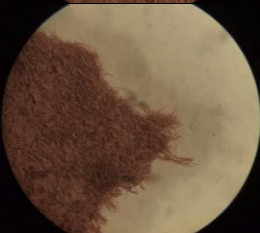
		2.		3	
		3.		3	
Ebt 35		1.		4	
Ebt 39/49		1.		3/4	

Ebt 59		1.		3/4	
		2.			
E 75.2		1.		4	 Evőeszköz készlet, délnémet, 18. század, IM, leltári szám: E 75.2. 1–14

3. táblázat
A vizsgálatokban ismertett Esterházy minták

Minta	Fotó	Jellemzők	Rostmorfológia	pH	Ts	párasítás	Műszeres
TÖRTÉNETI BŐRMINTÁK							
HIST 1		18. századi kötésbőr, kecske	X	X	X		
HIST 2		19. század végi kötésbőr	X	X	X		
HIST 3		20. század eleje, keleti bőr	X	X	X		
HIST 4		19. század vége, marhabőr	X	X	X		
HIST 5		19. század vége, marhabőr	X	X	X		
VÍZKÁROSODÁST SZENVEDETT TÖRTÉNETI BŐRMINTÁK							
VK 1		16. századi kötésbőr, kecske	X		X		TG/MS

VK 2		18. századi kötésbőr, kecske	X				
VK 3		18. századi kötés, juhbőr	X				TG/MS
VK 4/1 = Hist 5 vízkárosodott variánsa		19. század végi kötésbőr, marha	X		X		
VK 4/2 Hist 5 víz és hőkárosodott variánsa			X		X		
RÉGÉSZETI BŐRMINTÁK							
R2		14–15. század, nyugati típusú lábbeli (talpbőr?), marhabőr,	X				TG/MS
R3		14–15. századi, keleti típusú talpbőr	X				TG/MS
ÖREGÍTETT MINTÁK							
K1				X	X	X	DSC

TK1				X	X	X	TG/MS
„VÖRÖS BOMLÁS” KÁROSODÁS							
VB 1 őregítés is				X	X	X	
VB 2					X	X	
VB 3					X	X	

4. táblázat

Az összehasonlító vizsgálatokba bevont minták összefoglaló táblázata, a vizsgálatoknál használt elnevezéssel

2.1. Rostmorfológiai megfigyelések

2.1.1. A rostmorfológiai vizsgálatok alapja, referenciái

A legegyszerűbb, restaurátorok által is elvégezhető vizsgálat a bőr rostjainak mikroszkóppal történő megfigyelése. A rostokat száraz és vizes közegben is érdemes vizsgálni, mivel a két módszer eltérő információkkal szolgál. Száraz állapotban van lehetőség a rostszerkezet kohéziójának vizsgálatára. *Larsen et al* (1994) által kidolgozott rendszer öt kategóriát állított fel, amely a rostok egymáshoz való kapcsolata alapján osztályozza a bőrt.¹⁰ A koherencia függvénye az is, hogy mennyire könnyű vagy nehéz a rostok kinyerése. A károsodás mértékével arányosan nő a töredékes–töredezett rostok aránya és a rostok egymástól egyre könnyebben elválaszthatók. Az ép rostszerkezet leírására szolgáló koherens

¹⁰ Larsen, René szerk., *Fibre Assessment in Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*, in *Environment Leather Project: Protection and conservation of European Cultural heritage. Research Report N° 6* (København: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 1996), 113–120.

(coherent) kifejezés, egyszerre utal az ép hosszú rost(kötegekre) és az egymással erősen kapcsolódó rostokra. A koherencia csökkenésével a rosthosszúsága is csökken, következésképpen nő a töredék rostok aránya.

A közelmúltban megjelent tanulmányok új szempontú rostmorfológiai vizsgálatokat mutattak be, melyek során a bőr vagy pergamen rostokat vízben történő áztatás után vizsgálják. A minták desztillált vízben történő áztatása 10 perc időtartamban történik, a szétválasztott elemi rostokat tárgylemezzel fedik le. A rostok mikroszkópos (polarizációs mikroszkópos) vizsgálata vizes közegben, áteső fényben, leggyakrabban 100–200-as nagyítás mellett történik.¹¹

A szerzők 2012-ben publikáltak első ízben, károsodott pergamen rostoknál tapasztalt elváltozásokat.¹² Mühlen Axelsson megfigyelése szerint a vizes minták mikroszkópos vizsgálata során látható elváltozások, pl. a „gyöngyök a szalagon” (*pearls on a string*) és pillangószárny formán megcsavarodott (*butterfly*) rost hasonló ahhoz, amit a zsugorodás mérés folyamán megfigyelhetünk. A szerző ezeket a morfológiai elváltozásokat a bőr lebomlási fokával állította párhuzamba.

A jelenség a kollagént felépítő aminosavaknak a vízzel való reagálásán alapul. A peptid láncokból álló hélixeket az alanin, prolin és a hidroxyprolin stabilizálják. Köztük a poláros aminosavak, mint a savas aszperginsav, glutaminsav, a bázisos arginin és lizin helyezkednek el, a poláros töltés okán képesek vízben oldódó anyagokat felvenni, ezek az instabilnak tekinthető részek duzzadnak meg – „gyöngy a szalagon” jelenséggént – a vízfelvétel során. A stabil (hidrofób=apoláros) és instabil (hidrofil=poláros) részek hossza viszonylag jól meghatározható. A különböző lebomlási minták hatása is ezeknél az egységeknél figyelhető meg leginkább.¹³ Mühlen Axelsson (2016) által leírt rostmorfológiai elváltozások a következők: ép rostok (*intact fibres*); felbomlott rostvégek (*fraying*); rostkötegek szétválása (*splitting*); kiegyenesedett, lapos rostok (*flat fibers*); rostok berepedése (*cracks*); duzzadt, gyöngy-szerű elváltozások a roston, csavarodással (*pearls on a string structure with swollen and twisted areas*); enyvszerű állapot (*gel-like fibre structure*); feloldódott rostok (*dissolved fibers*).¹⁴ A szerzők által leírt öregítési kísérletek eredményeképpen a lapos (*flat*) és a duzzadt, csavarodott rostok (*pearls on a string*) jelenséget mutató rostok aránya megnövekedett, jelezve a lebomlás előre haladását.¹⁵ A „gyöngyök” a víz hatására megduzzadt területeket jelzik, a lebomlás előrehaladottabb állapotában a rostok/fibrillák jobbra csavarodása figyelhető meg. A rostok stabilitásának csökkenése a „gyöngy” szakaszok változásában is

¹¹ Mühlen Axelsson, Kathleen et al, Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and after shrinkage. *Journal of Cultural Heritage* 13 (2) (2011): 128–136.

¹² Mühlen Axelsson et al, *Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and after shrinkage*, 128–129.

¹³ Larsen, René, Introduction to damage and damage assessment of parchment (IDAP), in *Assessment, data collection and sharing of knowledge. European Commission. Research Report No. 18, European Communities*, szerk. Larsen, René (Brussels, 2007), 69–72.

¹⁴ Mühlen Axelsson, Kathleen et al, Degradation of collagen in parchment under the influence of heat-induced oxidation: Preliminary study of changes at macroscopic, microscopic, and molecular levels, *Studies Conservation* 61:1 (2016): 48–49. DOI: 10.1179/2047058414Y.00000000140.

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/2047058414Y.00000000140?journalCode=ysic20> (2021. 06. 16.)

¹⁵ Mühlen Axelsson et al, *Degradation of collagen in parchment under the influence of heat-induced oxidation: Preliminary study of changes at macroscopic, microscopic, and molecular levels*, 53.

megfigyelhető. Jóllehet a szakaszok hossza és szélessége a rost méretétől függ, de kevésbé károsodott rostoknál a „gyöngy” szekció lapos és hosszú, az öregedés/károsodás hatására a fibrillák megcsavarodnak, és a gyöngyök hossza lecsökken és szélesebbé válik.¹⁶ A lebomlás következő lépése az angolul *butterfly*-ként leírt jelenség, mely során két szomszédos gyöngy középen megcsavarodik. A *butterfly* jelenség a lebomlás előrehaladott fázisára utal, az enyvesedés előtti szakaszként írható le.¹⁷ A rost/fibrilla aprózódása a megfigyelések szerint a két csavarodás között, a „gyöngy” szakasz behasadásával megy végbe. A rostok aprózódása a pergamen vagy bőr enyvesedéséig fokozódhat, amikor is rost nem figyelhető meg a mintában.¹⁸

2.2. Esterházy bőrtokok rostmorfológiai vizsgálatai

Az Esterházy projekt során, a mintavételi helyek dokumentálása mellett, minden tételnél, több mintavétel történt, a mintákból száraz és nedves rost macerátum, illetve ezekről digitális mikroszkópos felvétel és részletes leírás készült. (Hiba! A hivatkozási forrás nem található.)

A rost morfológiai leírások optikai és digitális (száraz macerátummal, 25X–150X nagyítás mellett) és polarizációs mikroszkópos megfigyeléssel, áteső fényben 100–500X nagyítás mellett történtek.¹⁹ A polarizációs mikroszkópos megfigyelésekhez a mintákból kinyert, szétválasztott rostokat 10 percig desztillált vízben áztattam, majd fedőlemezzel fedtem le. Az elővizsgálatokkal kiválasztott tételeknél pásztázó elektronmikroszkópos morfológiai felvételek is készültek.

Fontos megjegyezni, hogy a tokok előéletüket, korukat tekintve nagyon hasonlóak, jellemzően a 17. század 2. feléből származnak, jelenlegi állapotukat speciális mikrokörnyezetük befolyásolta. Ennek megfelelően a borítóbőrök makroszkópos, fizikai állapotára nagyfokú változatosság volt jellemző, nem csupán az egyes tételek között, hanem a tételeken belül is igen eltérő fizikai állapotú területek voltak megfigyelhetők, állapotuk szerint jellegzetes csoportokba voltak sorolhatók. A száraz mintákból leválasztott rostok eltérő képet mutattak, hosszú, nehezen szétválasztható rostok csak néhány tételnél voltak megfigyelhetők, a hosszú és töredékes rostok arányának mértéke széles skálán fordult elő. Ezért a makroszkópos jellemzés mellett a rostok állapotát mutató besorolás együtt jellemzi az adott mintát.

1. Történeti bőrökre jellemző állapot, rugalmasságát megőrizve, hosszú, koherens, nehezen szétválasztható rostok;
2. Mechanikailag meggyengült könnyen szakadó bőr; hosszú vagy közepes hosszúságú rostok;

¹⁶ Mühlen Axelsson et al, *Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and after shrinkage*, 131–132.

¹⁷ Mühlen Axelsson et al, *Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and after shrinkage*, 133–134.

¹⁸ Mühlen Axelsson et al, *Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and after shrinkage*, 134.

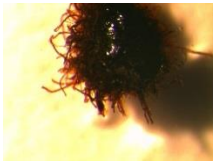
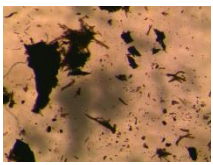
¹⁹ Az optikai mikroszkópos felvételek a tubushoz csatolt Tucsén Tswiew 7 típusú digitális mikroszkóp kamerával készültek.

3. Zsugorodott tételek, víz, - és hő károsodás nyomaival, kemény, megvastagodott bőr; közepes rostok, és porállományú rosttöredék;
4. Erős hőkárosodás (égett), por jellegű rost töredékek magas aránya.

Fontos megjegyezni azonban, hogy a nedvesen vizsgált mintáknál a rostállomány ennél differenciáltabb képet mutatott, ezek jellemzésére az adott vizsgálatoknál térek ki.

2.2.1. Mikroszkópos megfigyelések

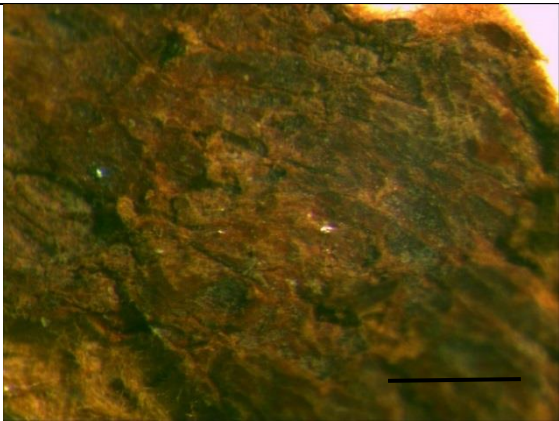
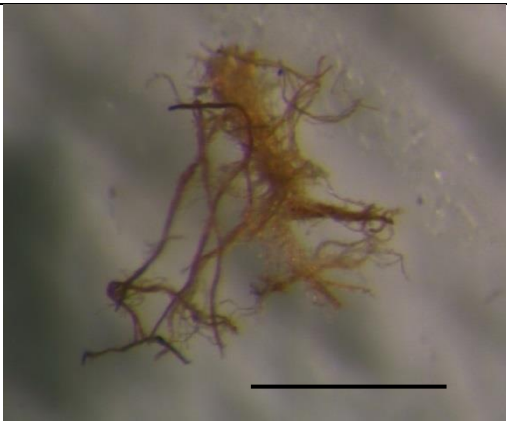
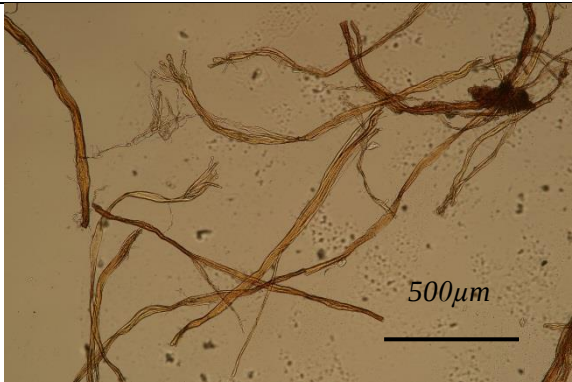
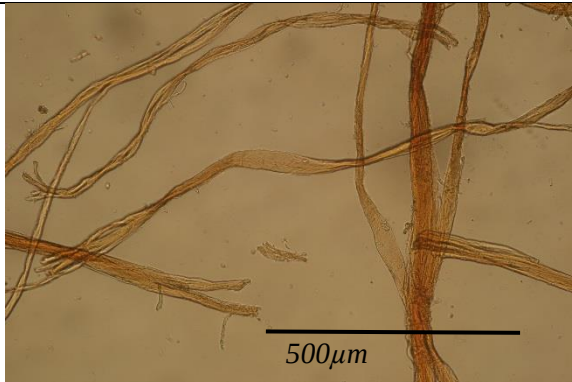
A minták leírása során megfigyeltük a mintavételi hely állapotát, rögzítettük jellegzetességeit, pl. rugalmasság mértéke, fellazult, vagy tömör területről történt a mintavétel? A mintákból először száraz macerátum készült, mely során megfigyeltük a rostok színét, alakját, a hosszú és töredék rostok arányát. A mintákat macerálás után vízzel cseppentettük meg, főként a rövid és töredékes rostokat tartalmazó mintáknál volt megfigyelhető a törmelék enyvszerű duzzadása. (5. táblázat) A száraz macerátumban a rost rugalmassága is jól megfigyelhető, de a rostok morfológia képéről a polimerizációs mikroszkópos megfigyelés útján nyerhetünk képet, 100X nagyítás mellett már jól láthatók a rostok duzzadt és csavart szakaszai, áttetszőségük mértéke. (6–8. táblázat)

Tétel/ minta	Mintavételi hely	Mintavételi hely leírása	Minta leírása	Minta viselkedése nedvesítésre	Vizes minta
Etk 7/2		Barkaréteg pikkelyes felválk, vastag szennyeződésréteg. Korommal szennyezett terület, rostok leválasztása könnyű, fellazult rostszerkezet.	Sötét, többségében hosszú, egyenes, rugalmatlan rostok.	Vízzel érintkezve, a fehér réteg oldódik, a minta gyorsan duzzad.	
Ebt 59/1		Deformált, díszítetlen bőrtöredék, fa és textil maradvánnyal bőr vastag, merev, kemény, kimértékben hajlítható.	Sötét, közepes és rövid, kiegyenesedett, rostok.	Vízzel megcseppentve azonnal kocsonyás anyag alakul ki a rostok között.	
Etk 14/4		Bőr erősen deformált. Repedezett barkaréteg, sárgás fehér lepedék borítja, rostok összetapadtak.	Minden bőrszerűséget elvesztette. Szárazon közepesen rövid és törmelék rostokra esik szét, sötét, csillogó mátrix, keményen törő minta.	Nem duzzad jelentősen, vízben kisebb rostok választhatóak le.	

5. táblázat
Mintavételi helyek és a minták leírása

A kevésbé károsodottak közé sorolható az Etk 23 számú tok, mely talán leginkább megőrizte a történeti bőrtárgyakra jellemző állapotot. A tárgyon látható rovarrágás nyomok jelezték, hogy a tárgy sajátos mikrokörnyezetbe került. A világos bőr rugalmas, a rostszerkezet koherens maradt, melyből

hosszú rostok voltak kinyerhetők. A polarizációs mikroszkópos felvételeken többségében ép, hosszú rostok láthatóak, néhány helyen azonban, felbomlott rost végek és duzzadt, „gyöngy” (*pearl*) területek is megfigyelhetők. (6. táblázat)

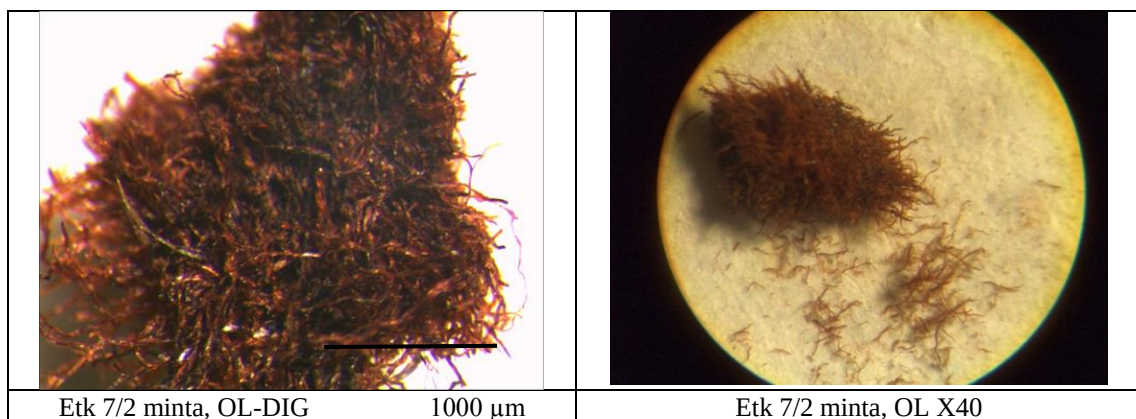
	
Etk 23/1 minta (barkaoldal), OL-DIG 1000µm	Etk 23/1 minta, száraz macerátum, OL-DIG .1000µm
	
Etk 23/1 minta, PLM	Etk 23/1 minta, PLM

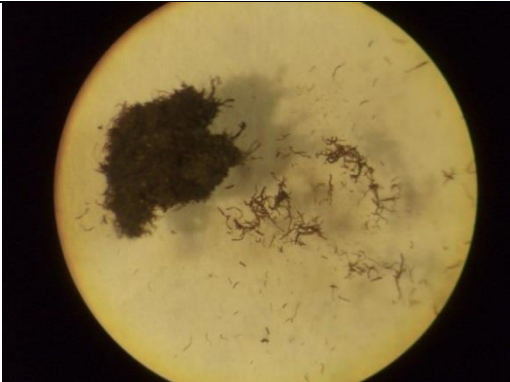
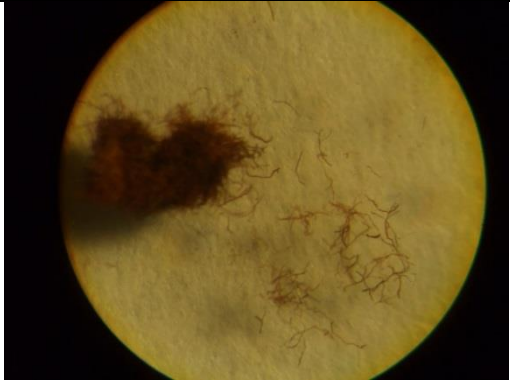
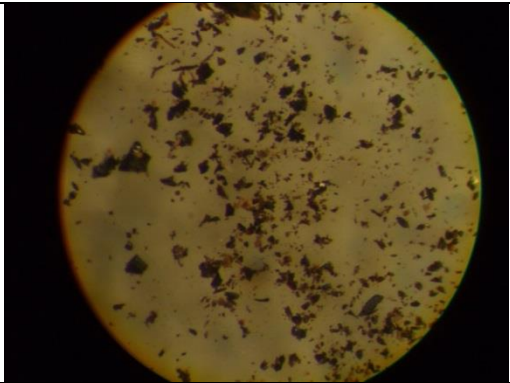
6. táblázat
Etk 23 tok mintáinak mikroszkópos felvételei (száraz és nedves állapotban)

A szélsőségesen károsodott tételek közé tartozik az *Etk 7* tok, melynek egyes töredékei gyenge megtartású, mállékony, könnyen szakadó, csökkent koherenciájú bőrből álltak. A számos darabra szét-szakadt bőrborítás kisebb töredékei erősen zsugorodottak voltak, mátrix-szerűen olvadt területekkel. Több töredéket vastag, repedezett szervesetlen anyag réteg borított. A mintákból leválasztott rostok sötétek, rugalmatlanok, kiegyenesedettek voltak. Az *Etk 7/1* minta a tok egyik kevésbé károsodott területéről az *Etk 7/7* minta egy átégett, rostokat nem mutató területről származott, koherencia nélküli, porszerű rostszerkezetet mutatott. (7. táblázat) A nedves macerátumok ettől eltérő képet mutattak, a vízben való áztatás után látható volt, hogy a rostszerkezet részben megmaradt, a mintából rostok voltak kinyerhetők. Ennél a tételnél is megfigyelhető volt a rostok közötti porszerű állomány enyvszerű megduzzadása.

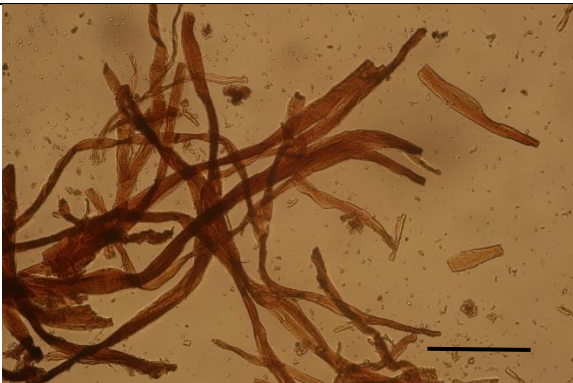
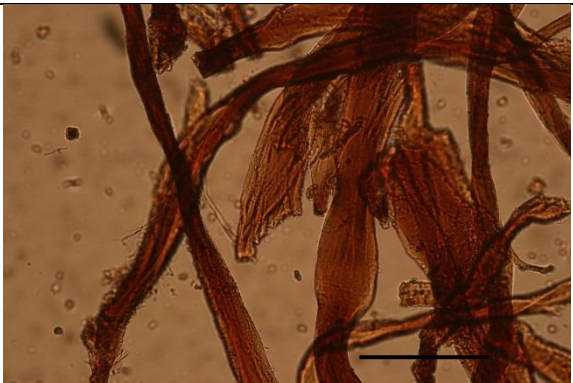
A hő és vízkárosodott Esterházy tokok jellegzetes bőrszerkezeti elváltozásokat mutattak, melyekre sötét, közepesen hosszú „gyöngy a szalagon” (*pearls on a string*) elváltozást mutató rostok jel-

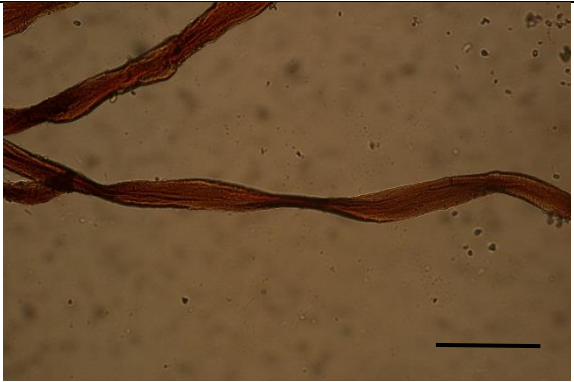
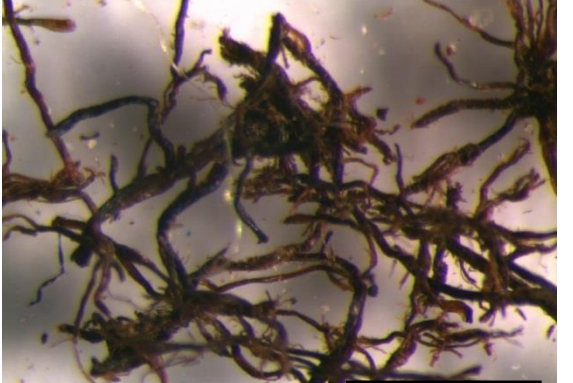
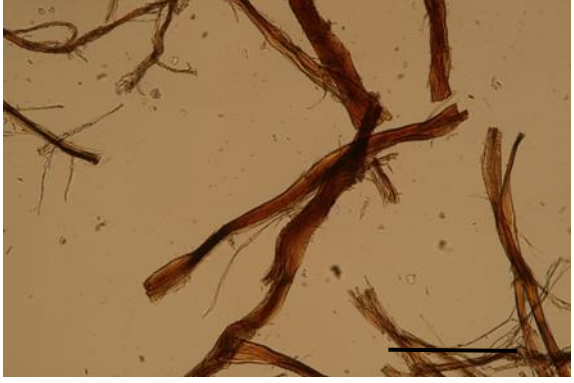
lemzőek. A rostok hosszában, a töredékes rostok arányaiban azonban különbségek voltak megfigyelhetők. Ellentétben a szakirodalomban tárgyalt pergamen lebomlással, az általam vizsgált bőrminták esetén a *butterfly* jelenség, vagyis a fibrilla/rost szakadása a hidrofil *pearl* szakaszon kevésbé volt jellemző – bár az *Etk 7/4* mintánál egyértelmű jelei voltak ennek – sőt a törések jellemzően a „gyöngy” szakaszok közepén mentek végbe. **(8. táblázat)** Az ennél a mintánál megfigyelhető „gyöngy” szakaszok jelenléte és hasonlósága a cserzetlen pergamen mintákhoz, a cserzőanyag nagymértékű lebomlását feltételezi.



	
Etk 7/3 minta, OL-DIG 1000 μ m	Etk 7/3 minta, OL X40
	
Etk 7/4 minta, OL-DIG 1000 μ m	Etk 7/4 minta, OL X40
	
Etk 7/7 minta, OL-DIG 1000 μ m	Etk 7/7 minta, OL X40

7. táblázat
Etk 7 tétel mintái száraz állapotban

	
Et 7/3 minta PLM 200X μ m 200	Etk 7/3, PLM 500x 100 μ m

	
Etk 7/4, PLM 200X 200 µm	Et 7/4 minta PLM 400X 100 µm
	
Etk 13/3 minta, PLM 100X 500 µm	Etk 10/1 minta, PLM 100X 500 µm
	
Ebt 59/1 minta, száraz macerátum, OL-DIG 1000 µm	Ebt 59/1 minta, PLM 100X 500 µm

8. táblázat
Vízkárosodott, zsugorodott Esterházy bőrök mintái PLM

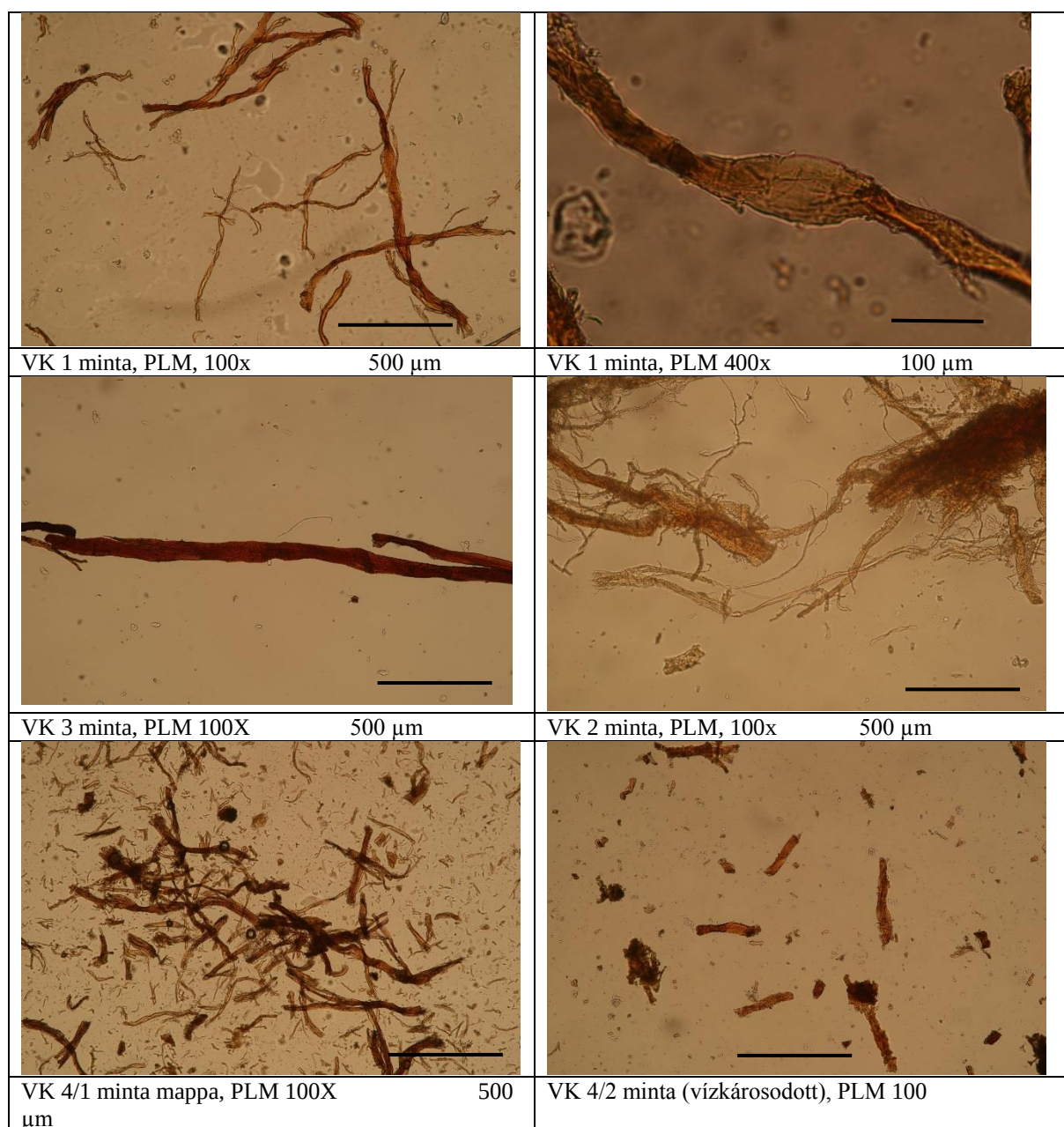
Kérdésként merült fel, hogy az extrém vízkárosodás hasonló morfológiai elváltozásokat okoz, vagy ez csupán az Esterházy tételekre jellemző? Az összevetésre szolgáló 16–19. századi történeti bőrök az Iparművészeti Múzeum gyűjteményéből származnak. A VK 1–4 jelölésű mintákat erős vízkárosodás érte, a bőr merev és zsugorodott volt, jellemzően 1960–1980-as években végzett restaurálások dokumentációs anyagában maradtak fel, többségében vizes kezelés (pl. előzők leáztatása) során leválasztott, később nem visszaépített darabokról származtak. A bőrtöredékek merevek, deformálódtak és zsugorodottak voltak. A mintákat a későbbi vizsgálatokban (zsugorodási hőmérséklet mérése, pH mérések, műszeres

vizsgálatok) összehasonlításként is szolgáltak. A VK 4 (*Hist 5* tárgy eltérő károsodású területeinek mintái) mintánál vízkárosodott és nem vízkárosodott területről is lehetett mintát venni. Ennél a borítóbőrnél égésnyomok is láthatóak voltak. (9. táblázat)

VK 1	16. századi kötés, ázott beütés
VK 2	Ázott gerincbőr, 18. századi kötés
VK 3	17. századi vízkárosodott gerincbőr
VK 4/1-2	19. század végi mappa (vízkárosodott gerincbőr, égésnyomok) <i>Hist 5</i> minta vízkárosodott területéről vett minta

9. táblázat
Rostmorfológiai vizsgálatokba bevont kontroll VK minták

A VK mintákról származó polarizációs mikroszkópos felvételeket vettem össze az Esterházy mintákkal. A történeti kötésekről származó mintákra a rövid, vagy közepesen hosszú, kiegyenesedett és megvastagodott rostok voltak jellemzőek. A korábban leírt *Etk 7/3* és *Etk 7/4* tételeknél a szabályos, a rostok teljes hosszában megfigyelhető „gyöngyök a szalagon” jelenség volt leírható. Ellentétben az Esterházy bőrökkel, a vízkárosodott mintáknál, ha megfigyelhető is volt a „gyöngy a szalagon” jelenség, a hidrofíl szakaszok általában nem a rost teljes hosszúságában, de karakteresen jelentkeztek. Legerősebben a VK 1 mintánál volt duzzadt szakaszok és a szakaszok közötti megcsavarodás megfigyelhető. A minta egy 16. századi kötésből, a vizes áztatással leválasztott beütés töredékből származott (merev, rugalmatlan bőr), így elképzelhető, hogy a restaurátori beavatkozás indukálta az elváltozást. A VK 4 mintáknál a gyorsan duzzadó rostokat kocsonyás állomány vette körül. A VK 4/1 (kevésbé vízkárosodott) és VK 4/2 (víz és hőkárosodott) minták között a rostállományban is különbség volt felfedezhető, előbbiben a törmelékes rostok aránya jóval magasabb volt. (10. táblázat)



10. táblázat
Vízkárosodott VK minták polimerázációs mikroszkópos felvételei

2.2.2. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A mintákról keresztmetszeti és felszíni *szekunder elektron* (SEI) felvételek készültek. A vizsgálatokat a Wigner Fizikai Kutatóközpontban Dr. Tóth Attila Lajos fizikus végezte. A szekunder felvételek morfológia jellegzetességeik megfigyelésére alkalmasak, a minta aranyozásával a domborzati kontraszt jelentősen javítható. Égett, zsugorodott bőröket és kevésbé károsodott tételekről vett mintákat is vizsgáltunk. (11. táblázat)

Az *Etk 13* (Et 15) és egy töredék tétel, az *Ebt 35* töredék mutatták a zsugorodott, égett, rugalmatlan bőrök jellegzetes tulajdonságait. Az erősen zsugorodott és deformálódott bőröknél (*Etk 13* tétel) az optikai mikroszkópos és SEM felvételek erősen összetapadt rostkötegeket mutattak, nagy mennyiségű por jellegű anyaggal kísérve. Robosztus, rövid, egyenes rostok jellemezték a bőrszerkezetet. A rostok között nagy mennyiségű por jellegű anyag is megfigyelhető volt. Míg az *Etk 7* tételre gyenge, foszló rostállomány és töredezett, könnyen leváló barkaréteg volt a jellemző, ennél a toknál hő és víz hatására teljesen rugalmatlan állapotba került a bőr. A ráneheződő súly alatt a tok összelapult, a bőr jelentősen zsugorodott is. A hosszabb rostok között található rost töredék és porszerű állomány vízzel érintkezve enyvszerű állománnyá duzzadt.

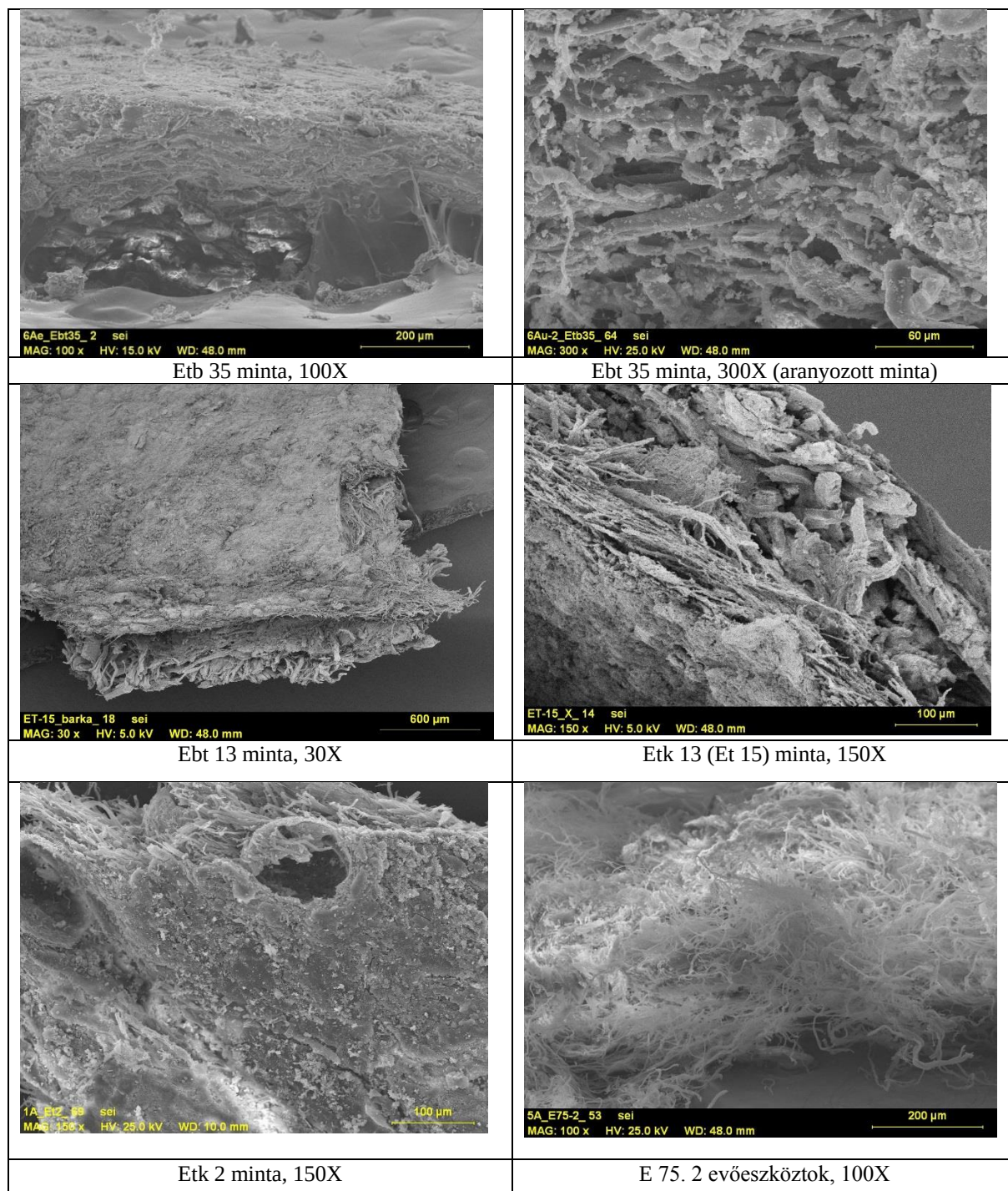
A károsodások szélsőséges példájaként hozható fel az *Etk 13* tétel. Az *Etk 13* (SEM felvételen: *Et 15*) tétel égett, zsugorodott bőrénél SEM felvételeken az egynemű barkaréteg elvált a *dermis*-től, ezenfelül a *dermis* rostkötegei élesen elkülönültek egymástól, jellegzetes négyzetes keresztmetszetűek voltak. Itt az *epidermis* alatti rostszerkezet az előző mintával ellentétben fellazult rostkötegeket mutatott. Az *Ebt 35* jelű minta vágott keresztmetszeti SEM SEI felvételén erősen tömörödött, összetapadt rostkötegek voltak megfigyelhetők. Hasonló tömött rostszerkezet figyelhető meg nem konzervált nedves régészeti bőrleteleknél is.²⁰ A talajba került bőrleteleknél a rostszerkezet drasztikus változása időben gyorsan bekövetkezhet.²¹ Összehasonlításként egy kevésbé károsodott, leltározott tárgyként őrzött Esterházy-bőrdobozról (E 75.1) levett kis mintát is vizsgáltunk. A minta hosszú, erősen összegabalyodott, nehezen szétválasztható, koherens rostokból állt. (12. táblázat)

<i>Minta jelzése/tétel</i>	<i>Bőr állapota</i>	<i>Vizsgált terület</i>	<i>Vizsgálat célja</i>
Etk 2	kissé rugalmas (2)	rozsdafolt, keresztmetszet	elemanalitikai vizsgálat, biológiai károsodás
Etk 7	mechanikailag gyenge (2)	fehér réteg, rost szerkezet	elemanalitikai vizsgálat
Ebt 35	égett, zsugorodott (3)	keresztmetszet, rost szerkezet	morfológia
Etk 13	zsugorodott (3)	keresztmetszet, rost szerkezet	morfológia
E 75.1	történeti bőr jelleg (1)	rostszerkezet, elemanalitikai vizsgálat	morfológia, elemanalitikai vizsgálat

11. táblázat
SEM-EMA vizsgálatokba bevont Esterházy minták

²⁰ Karsten, Angela, Graham, Karla, Leather Drying Trial. Leather Drying Trial. A comparative study to evaluate different treatment and drying techniques for wet, archaeological leather (English Heritage, 2011), 41–44.

²¹ Bell, M., Fowler, P.J., Hillson, S.W., szerk. The Experimental Earthwork Project 1960–1992, CBA Research Report 100 (London: Council for British Archeology, 1996), 176–177.



12. táblázat
Esterházy bőrminták pásztázó elektronmikroszkópiai felvételei

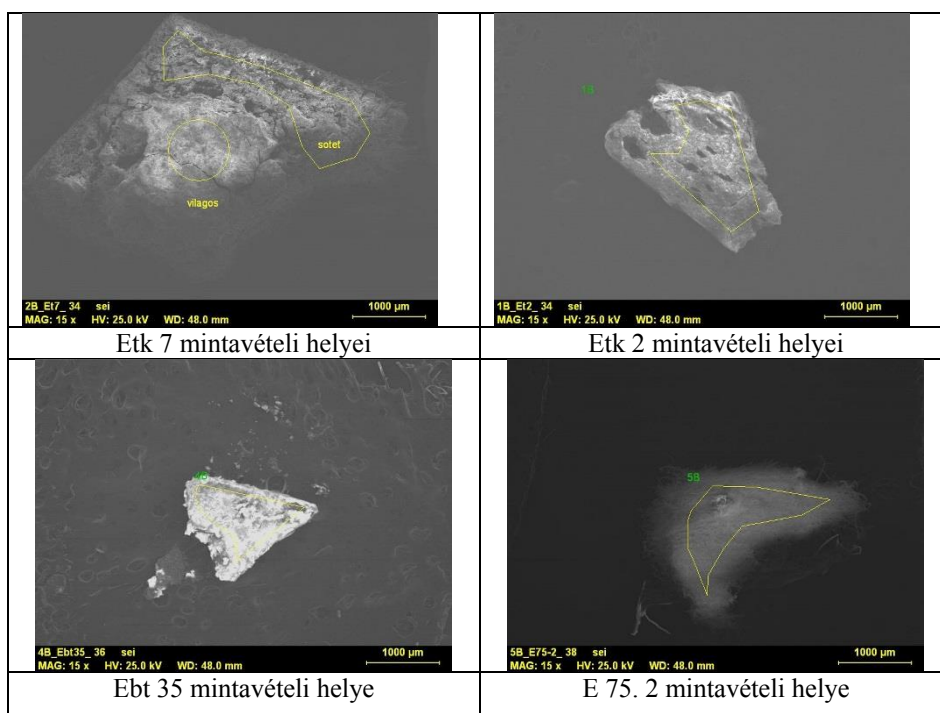
Az égett, vízkárosodott, épülettörmelék és közet/föld alá temetett Esterházy minták morfológiai eltérései más régészeti mintákkal összevetve nyújtanak beszédes képet. A felvételek igazolták, hogy a bőrök fizikai elváltozásai jelentősen eltérnek a történeti bőröknél megfigyelt rost szerkezeti változásoktól. A morfológiai hasonlóságot alapul véve, az Esterházy bőrminták az ún. mineralizált és a vízzel telített és kezelés nélkül levegőn szárított bőrökkel vonhatók párhuzamba. Az Esterházy bőrök esetében, ha a környezeti behatás és idő és más is, mint egy régészeti bőr esetében. A nedves bőrök kontroll nélküli

száradásakor, az elpárolgó víz felületi feszültsége a rostok összehúzódását okozta, a közel kerülő fibrillák között másodlagos kémiai kötések alakultak ki, a bőr merevvé vált.²² A távozó víz okozta zsugorodás, több tételnél jól látható méretváltozást okozott.

2.3. A bőrök szervesetlenanyag tartalmának meghatározása

2.3.1. Elektronsugaras mikroanalízis (EMA)

A mikroanalízissel a bőrön, illetve a bőrben lévő szervesetlen anyagokról szerettünk volna minőségi és mennyiségi adatokat kapni. A tételeken látható szervesetlen anyagok meghatározása, a régészeti-jellegű Esterházy tokok esetében különösen indokolt volt, mivel a szervesetlen összetevők, elsősorban fémek (Cu, Fe) a bőr lebomlásában is szerepet játszhatnak és a méréseket is befolyásolhatják. A vízzeloldható sók nem csupán a bőr pH-ját, hanem ahogyan régészeti leletek esetében kiderült, a T_s-t is befolyásolhatják.

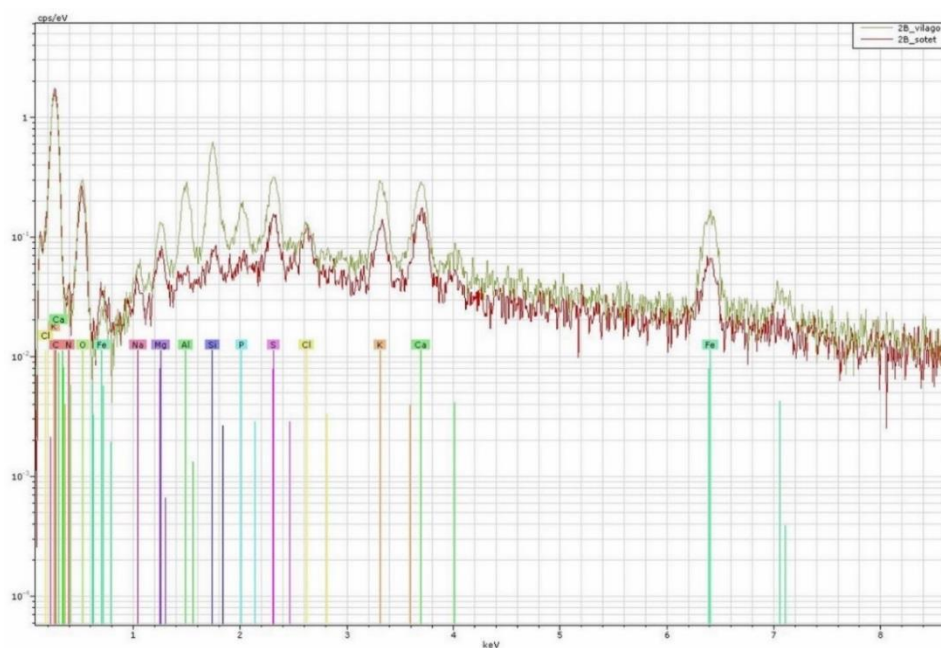


13. táblázat
Esterházy minták vizsgálati területei a mikroanalízis során

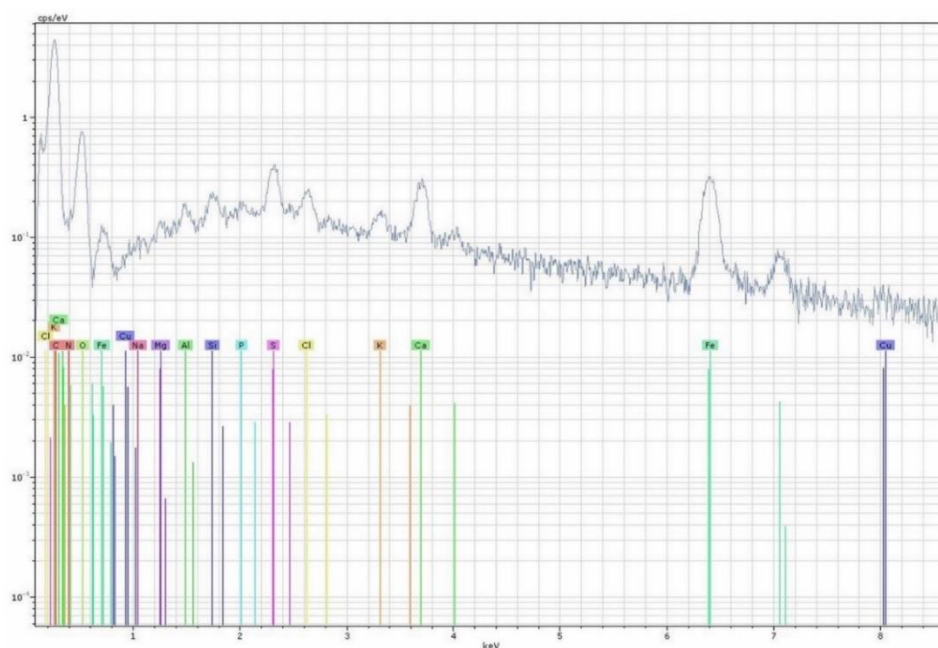
Az energiadisziperzív spektrum analízis (EDS) lehetőséget nyújtott arra, hogy a mintákon látható szervesetlen anyaglerakódást összevessük a minta olyan részeivel, ahol ilyen elváltozás nem volt megfigyelhető. (13. táblázat)

²² Cronyn, Régészeti leletek konzerválásának alapjai, 241.

Az Etk 7 tételnél a „világos” terület a fehér réteget a „sötét” a bőrfelszín jelöli. A két terület elemösszetételében lényeges különbség nem mutatkozott. Az elektronsugaras mikroanalízis spektruma arra utal, hogy a szervetlen réteg eltávolítása után is ezen anyagoknak a bőrben való meglétével számolni kell. **(1. ábra)** Az Etk 2 tételnél a rozsdafoltnak vélt területet vizsgáltunk. A spektrumban közetalkotó anyagok sora, kis mennyiségben vas is detektálható volt. **(2. ábra)**

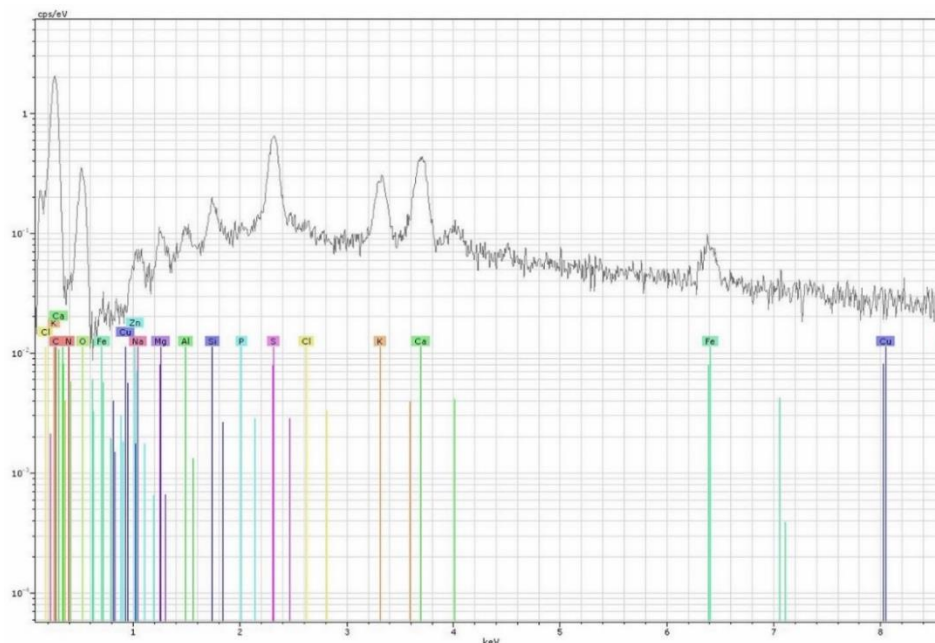


1. ábra
Etk 7 tétel elektronsugaras mikroanalízis spektruma



2. ábra
Etk 2 minta elektronsugaras mikroanalízis spektruma

Kontroll vizsgálatként egy olyan Esterházy tárgyat is vizsgáltunk (E 75.2), mely feltehetően nem volt a betemetett tárgyak között. Az evőeszközdobozról vett minta morfológiai képe lényegesen eltért a korábban vizsgált, az ásatásból kiemelt bőroktól. A minta spektrumában az ásványi anyag jelenléte (Si, Ca) nem jelent meg karakterisztikusan, kén és kálium jelenléte igazolható volt. (3. ábra)



3. ábra
E 75. 2 bördobozról vett minta mikrosugaras mikroanalízis spektruma

2.3.2. Röntgen pordiffrakció (XRD)

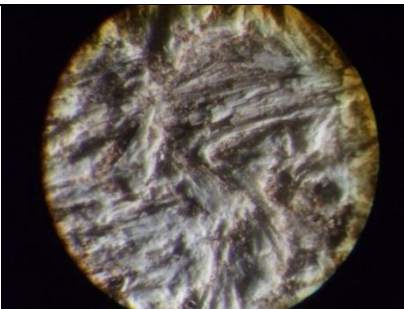
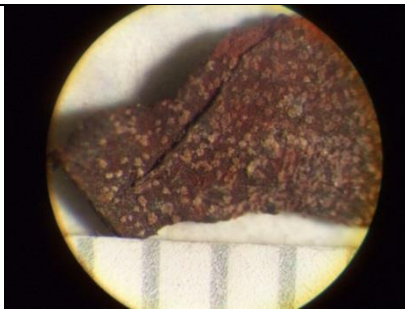
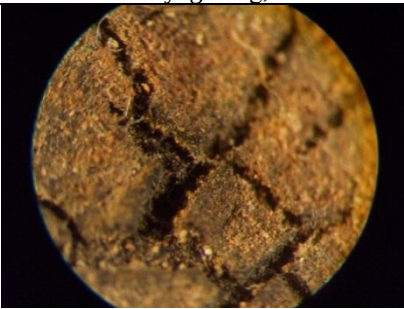
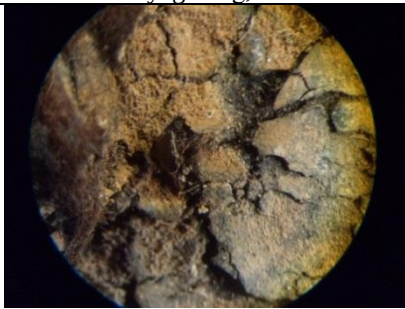
A röntgen pordiffrakció a polikristályos anyagok fázisai azonosítására, mennyiségi meghatározására és kristályszerkezeti jellemzésére alkalmas módszer, alkalmazásával kőzetek, talajok, az épített környezet elemeinek ásványtani, agyagásványtani és geokémiai kutatásához szolgál alapadatokkal.

A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok az MTA CsFK Földtani és Geokémiai Intézet PHILIPS PW 1730 típusú, Bragg-Brentano elrendezésű diffraktométerén történtek. A méréseket a CSFK Földtani és Geokémia Kutatóintézetben, Dr. Tóth Mária végezte el.²³

Mérések elsősorban olyan tételeknél történtek, (*Etk 10*, *Etk 2* és *Etk 7*) melyeken jelentős mennyiségű, de eltérő megjelenésű szervesetlen anyaglerakódás volt megfigyelhető. (14. táblázat) A vizsgált mintákban gyakori kőzetalkotó ásványok (plagioklász, kvarc, káliföldpát) voltak kimutathatók. Fehéres lera-
kodások voltak láthatók az *Etk 10* tétel darabjain. (15. táblázat) (4. ábra) A fehér, por és kristályos

²³ Mérési paraméterek: Sugárzás: Cu K α , feszültség: 45 kV, áramerősség: 35 mA, léptetés: 0.05 $^\circ$ - 0.01 $^\circ$ 2 θ , időállandó: 1sec, detektor rés: 1 $^\circ$, divergencia rés: 1 $^\circ$, goniométer: PW-1050/25, monokromátor: grafit, detektor: proporcionális számláló. Adatforgalom- és feldolgozás: Philips APD, és X'pert vezérlő és értékelő szoftverek és PDF- 2 (Powder Diffraction File) adatbázis

anyag a bőrön és a famagon is megfigyelhető volt, több töredéken beoldódott és a felületen kikristályosodott lerakódás formájában. A vizsgált mintákban legnagyobb mennyiségben trihidrát magnézium-karbonát ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Nesquehonit) volt kimutatható. A tétel bőrborításán detektált Ca-oxalát szennyvíz jelenlétére, vagy penész átalakulására utalhat.²⁴ Az *Etk 7* tételen változatos állapotú (kemény réteget alkotó, illetve porszerű, fehér és vöröses) szervetlen anyag volt látható. A tok számos darabra szakadt, a fragmentumok kissé eltérő talajkörnyezetbe kerültek, ezt tükrözi a széles spektrumu szervetlenanyag tartalom is. A tok bőrborítása több helyen hőkárosodást is szenvedett. A mikroszkópos megfigyeléseknél a mintákon látható fehéres lerakódás vízre való oldódása volt megfigyelhető. **(16. táblázat)** A *Etk 7/2* hőkárosodott mintán a kálföldpát és hematit (Fe_2O_3) vasoxid ásvány volt kimutatható, melyre a réteg vöröses színe is utalt. Az *Etk 7/4*, szintén vörös színű mintában vashidroxid ásvány, goethit jelenléte volt kimutatható. A vas jelenléte a SEM-EMA spektrumban is megfigyelhető volt, az XRD vizsgálat ásványi, tehát nem korrozótermék eredetét igazolta. Az *Etk 2* tétel vörös, porszerű lerakódásánál (melyet rozsdából származónak véltünk) fémvegyület jelenlétét nem sikerült kimutatni. **(17. táblázat)**

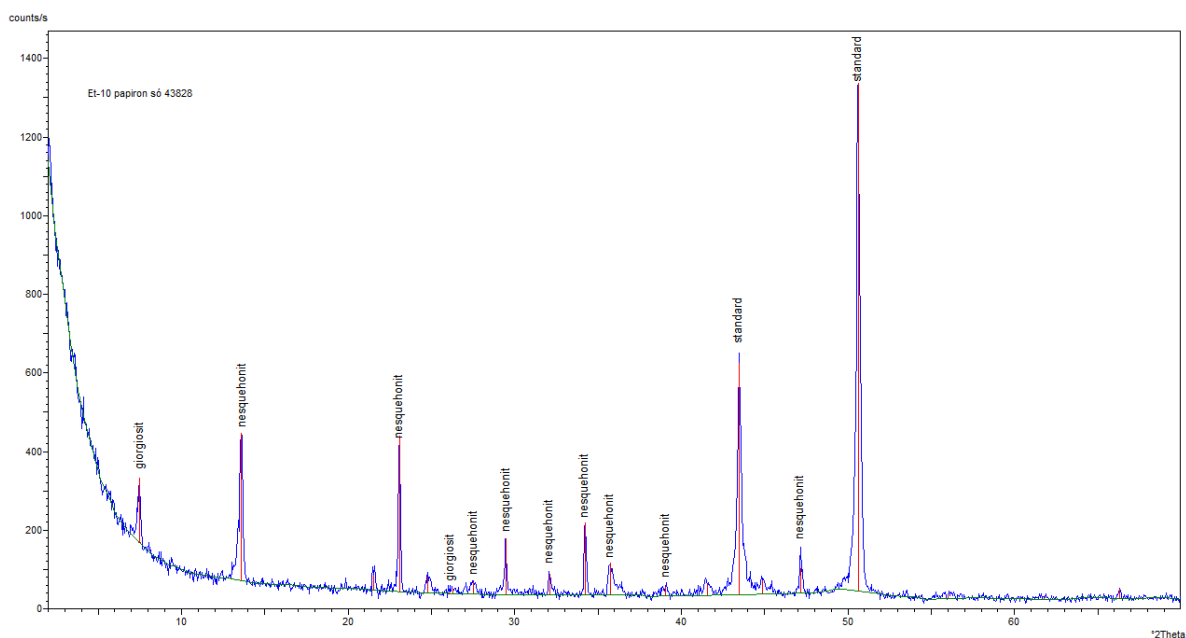
	
Et 10 tétel fatöredékén látható szervetlen anyag réteg, OL 40X	Et 10 tétel bőrtöredékén látható szervetlen anyag réteg, OL 40X
	
Etk 7 tételen látható lerakódás, OL 40X	Etk 7 tételen látható lerakódás, OL 40X

14. táblázat
Etk 7 és Etk 10 tételen látható szervesanyag lerakódás

²⁴ A gombák által termelt oxálsav és környezetben lévő CaCO_3 egymásra hatása kalcium-oxalát képződése figyelhető meg.

MINTA	MINTAVÉTELI HELY	FÁZISÖSSZETÉTEL
Etk 10 Fán fehér „só”		Giorgiosit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) >> nesquehonit ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) > kvarc > kalcit > gipsz (ny)
Etk 10 Papíron fehér „só”		Nesquehonit ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) > Giorgiosit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
Etk10 Bőrön fehér „só”		Gipsz > kvarc > weddelit (Ca-oxalát)
Etk10 Zsanér alól kihulló fehér por		Giorgiosit >> nesquehonit > whewellit (Ca – oxalát) > KNO_3
Etk 10 Zsanéron por (+zöld)		Hidrocalumit ($\text{Ca}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.6}(\text{H}_2\text{O})_8$) > CuCl_2 , CaCuO_2 ; MnO_2

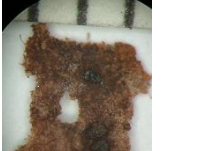
15. táblázat
Etk 10 minta bőr és famagján látható szerves anyag tartalom fázisösszetétele



4. ábra
Etk 10 tétel papíron só jelű minta röntgen por-diffraktogramja

MINTA	MINTAVÉTELI HELY	FÁZISÖSSZETÉTEL
Etk 7/1 darabka + fehér „só”		Nesquehonit > kvarc > szerves anyag (bőr)
Etk 7/1 por		szerves anyag (bőr)>> nesquehonit > kvarc > kalcit (ny), amfibol (ny), kalcit (ny), talk (?)
Etk 7/2 vörös por		Kvarc >>> plagioklász > káliföldpát > gipsz > hematit
Etk 7/3 barna+vörös+fehér por		Kvarc, nesquehonit, goethit, káliföldpát (ny), szerves anyag
Etk 7/4 por		Kvarc, plagioklász, goethit, $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{MgOH})\text{Cl}_{0.3} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Etk 7/7 Átégett		Kvarc > Káliföldpát > plagioklász > gipsz, kalcit (ny) Kvarc >> plagioklász, kalcit, dolomit, gipsz, hematit, weddelit (Ca-oxalát), Kvarc>> weddelit (Ca-oxalát), nesquehonit, KNO_3

16. táblázat
Etk 7 tétel mintái és az azokon látható szervesetlen anyag fázisösszetétele

MINTA	MINTAVÉTELI HELY	FÁZISÖSSZETÉTEL
Etk 2 por	 	Gipsz > anhidrit > kvarc > KNO_3 , kalcit Szerves anyag

17. táblázat
Etk 2 tétel mintája és az azokon látható szervesetlen anyag fázisösszetétele

2.4. pH mérések eredményei

A bőrök pH értékének meghatározása különösen fontos a restaurálás megtervezéséhez. Az új bőr 3–6 pH érték között stabil, ebben az értéktartományban a hélixeket kifeszítő hidrogénhidak és a kollagén

láncok peptid-kötései stabilak. A bőr pH-ja utal a károsodás és lebomlás mértékére, jóllehet az oxidatív és hidrolitikus lebomlás igen bonyolult, egymást átfedő hatása befolyásolja.²⁵ Mind a túl savas, mind a lúgos környezet a kötések felbomlását okozza.

A pH mérés történhet a tárgyból vett mintával (hideg extrakció), illetve a tárgy felületén. A pH értéket elektróddal rendelkező készülékkel vagy a kevésbé pontos, nem levérző pH indikátor papírral szokás megállapítani. Az oldatból, mintavétellel történő pH mérésnél a minta mérete és a hozzáadott desztillált víz mennyisége is befolyásolhatja az eredményt. A pontos eredményt adó mérésnél legalább 0,25 g mintatömeg és 0,5 ml víz szükséges.²⁶

Minden Esterházy mintánál több pH-mérés történt, melyet a rostok beáztatásával nyert vizes kivonatban, finomskálás, nem levérző indikátorcsíkokkal végeztem²⁷, a mintákat mikrokémcsőben, 6.5–7.0 pH desztillált vízben áztattam 24 óra időtartamban. A szennyezett tételeknél a pH mérés a látható réteg eltávolítása után történt meg. Az Esterházy projekt mintái viszonylag egyenletes pH-t mutattak, az átlag pH érték 5.5–6.5 körül mozgott. Nagyon kevés esetben mértünk mintát erősebben savas tartományban, pH 4–4.5 érték körül (*Etk* 23), ám ennél alacsonyabb pH egy mintánál sem fordult elő. Kifejezetten lúgos tartományban, pH 7 fölött nem fordult elő érték. Jellemzően a tételeken belül is előfordult kisebb-nagyobb ingadozás. A bőr számára ideális pH 4.5–5.5 értéktől való eltérés, a magas nedvesség tartalom okozta hidrolízis lehetőségét vetik fel, gyengítve a bőr és cserzőanyag kapcsolatát. A egyes tételeken belül megfigyelhető pH érték eltérés jelenleg csak eltérő mikrokozmoszettel magyarázható.

Ismert, hogy a régészeti bőrtárgyak pH értékét nagyban befolyásolja a közeg, melyből a lelet kikerült. Az Esterházy tokoknál ez leginkább talajjal keveredett, a beomlott palota építőanyagai, illetve fémek lehetséges hatásával kellett számolni. Korrodált fémek okozta szennyezés több tételnél igazolható

²⁵ Mind az oxidációs mind a savas hidrolízis bonyolult, egymást elfedő, vagy éppen katalizáló folyamatok. Az atmoszférából származó oxidatív összetevők – ózon, kéndioxid, nitrogén dioxid és széndioxid – okozta oxidáció a kollagén főlánc szakadását és az oldalláncok változását, az arginin, lizin és hidroxilizin arányának csökkenését okozza, jelesül azt, hogy a savas oldalcsoportok, mint az aszparaginsav és glutaminsav aránya nő. Az oxidáció nagy valószínűség szerint a nitrogén atom melletti szén atomokon keresztül zajlik. A lebomlás végső szakaszában ammónia szabadul fel. A bázisos aminosavak, mint az Arginin, a lizin, hidroxilizin mellett a prolin és hidroxiprolin. is érzékeny az oxidatív lebomlásra. Az oldalláncok megváltozása az oldalcsoportok töltési egyensúlyának felborulását indukálja, ez a bőr fizikai tulajdonságainak csökkenésében érhető tetten. A megváltozott aminosav összetétel az oxidáció mértékére is választ ad, ezért az egyik fontos anyagvizsgálati módszerre vált. Az elváltozást szakirodalomban a bázisos/savas (angol rövidítéssel B/A) aminosavak arányában fejezik ki.

A savas hidrolízis során, a kén-dioxid SO₂ oxidációs folyamatán keresztül kén-trioxiddá, majd nedvesség hatására kénsavvá (H₂SO₄) alakul. A képződő sav a kollagén polimer láncában az aminosavak közötti peptidkötéseket bontja fel, ezáltal a lánc polimerizációs foka csökken, töredezik, aminosavak szabadulnak fel. A mesterségesen öregített minták vizsgálata egyértelmű összefüggést tárt fel a mérhető szulfát tartalom és felbomlott bázisos/savas oldalcsoportok aránya között. A szulfát-dioxid felvétele a kondenzált cserzőanyagok esetében jóval magasabbnak mutatkozott, mivel érzékenyebbek az oxidatív (hő, fény, és egyéb oxidatív szennyezőanyagok) behatásokra. Ez a szulfát tartalom növekedésében, a pH csökkenésében és B/A aminosav összetétel felborulásában detektálható. Amennyiben a két lebomlási folyamat egyszerre játszódik le, a savas lebomlás okozta pH csökkenése elfedi az ammónia képződéssel járó (hidrolízis katalizálta) lúgos hatást. Ezért a kutatók megállapítása szerint a pH érték mérésén túl, a szulfát, nitrát és klorid mennyiség meghatározása is fontos lehet.

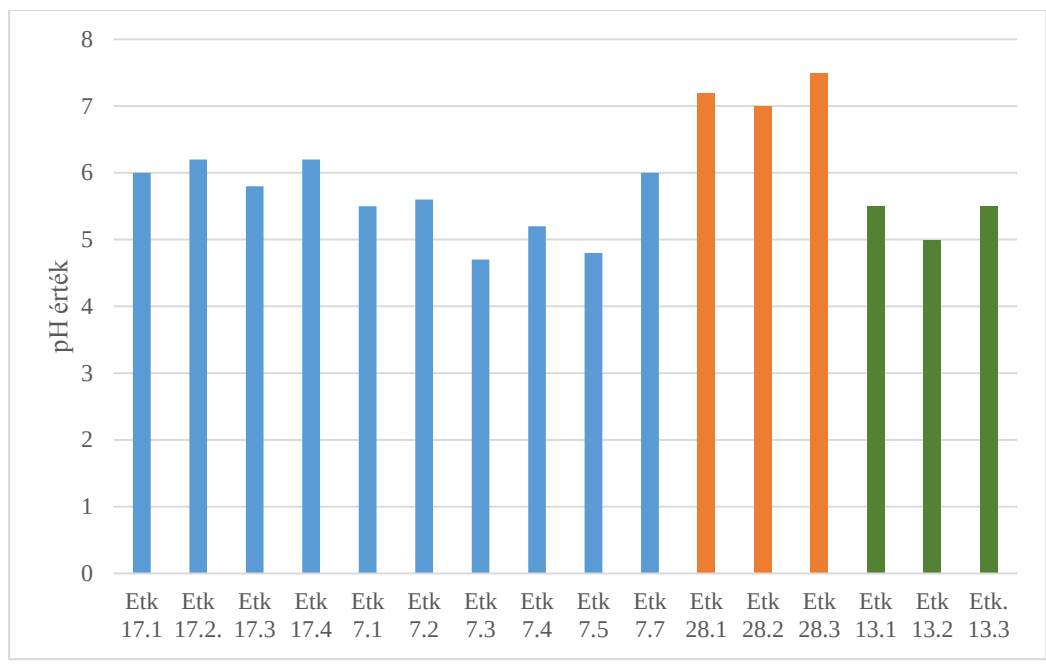
²⁶ Kite, Thomson, *Conservation of leather and related materials*, 61.

²⁷ Használt indikátorpapírok: Merck Acilit® pH 0–6.0; Merck pH 2.0-9.0; Merck Neutralit® pH 5.0–10.0; Macherey-Nagel pH Fix 0–14

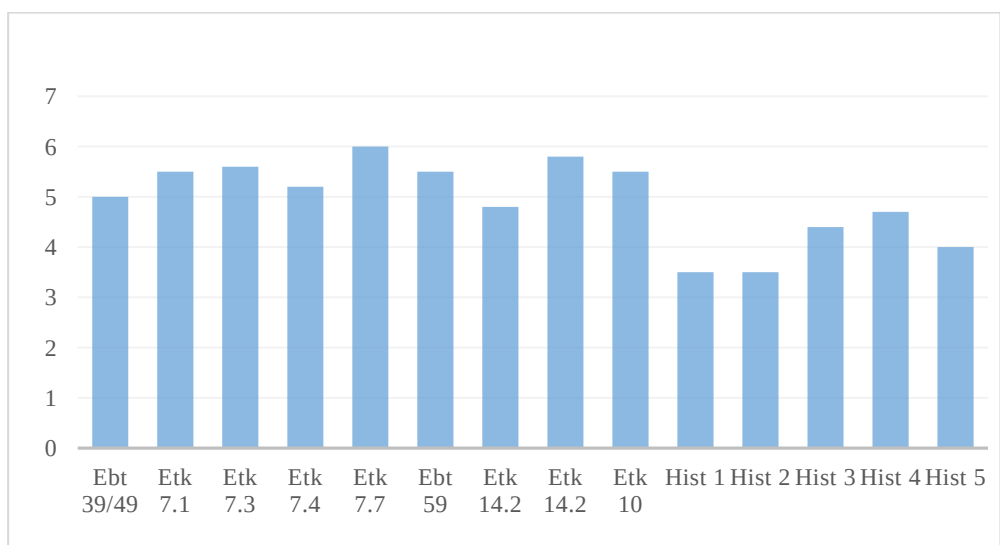
volt. (*Etk 1*) Egyenletesen magas 6.0–7.0 közötti pH érték fordult elő, a zsugorodott, rideg, kemény bőrrel borított *Etk 17* tételnél. A tétel erős biológiai lebomlást is szenvedett, a felületet borító szalmaréteg alatt talajlakó gombák volt megfigyelhető. Mind a famagon, mind a bőrön sókivirágzás jellegű fehér lepedék is látható volt, arra utalva, hogy a tétel hosszú időn keresztül erősen nedves közegben volt, ahol a környezetből származó, oldható anyagok legalábbis részben átjárhatták a bőrt. (**5. ábra**) A pH érték és a bőrminta állapota között összefüggés nem volt kimutatható, mint ahogy a teljesen elszennedett és rostos állományát jobban megőrző minták között sem mutatkozott jelentős pH különbség. Az *Etk 17* tételnél leírt károsodások hasonlóak az *Etk 28* tételhez, pH értékeik kissé magasabbak a bőr számára ideális tartománynál. A tétel bőrborítása, amely egy elefántcsont kupához tartozik, igen deformált, jelentősen zsugorodott, igen merev volt. Az eltemetés alatt a tétel vastag szalmaréteggel volt borítva, melyek mélyen benyomódtak a bőrbe, a károsodásokból víz és hő behatásra következtethetünk. A hasonló jellegű, erősen deformált *Etk 13* tételnél alacsonyabb pH értékek voltak mérhetőek.

Azon minták pH értékét külön is vizsgáltuk, ahol szerves anyag meghatározás történt. A vizsgálattal meghatározott anyagok többsége nem, vagy nehezen oldódik vízben, pl. a nesquehonit korlátozottan, de oldata erősen lúgos kémhatású (pH 10). A közetalkotóanyag mind az *Etk 7*, mind az *Etk 10* tételnél kimutatható volt. Az *Etk 17* és *Etk 28* magas pH értéket mutató mintáit összehasonlítva egy jellemzően alacsonyabb pH értékkel bíró tokkal (*Etk 7*) megállapítható, hogy a pH sem a tárgy állapotával, sem látható szerves anyagokkal nem hozható közvetlen összefüggésbe. Az *Etk 17* és az *Etk 28* tétel mintáinál mért magas pH, a tételekre jellemző, vastag szerves, erősen lebomlott szennyeződésréteg és azon kialakuló gombatelepek meglétében – a mikroorganizmusok által termelt savak hatása – különösen érdekes. (**18. táblázat**) A tok töredékeken penész réteg kevésbé, különböző földlakó, tömlősgombák intenzív jelenléte azonban igazolható volt. Az *Etk 17* letet több pontján gombatelepek mellett sókivirágzás is látható volt, pontszerű lerakódások formájában, a két behatás a pH értékben feltehetően egymást elfedve jelentkezik.

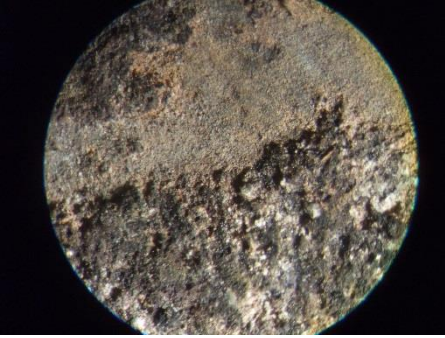
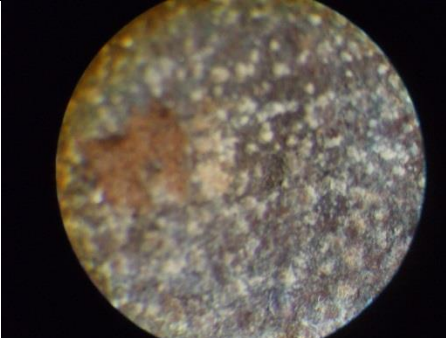
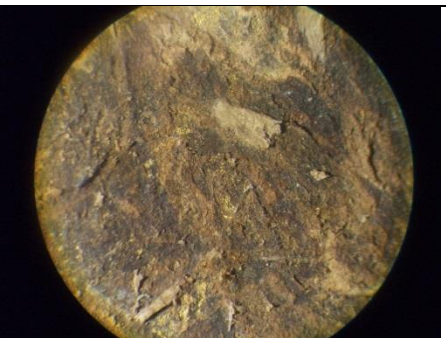
Etk 7.3 mintán látható leválasztott szerves anyag pH-ja 6.0 a tisztított töredék pH-ja 5.5 volt, itt elképzelhető, de nem bizonyítható, hogy a szerves anyagréteg némi befolyással bírt a bőrben mérhető pH értékre. Az *Etk 29* tételen látható fehér réteg eltávolítása után a mintában mért pH nem változott, 5.5 maradt. A kontroll mintákkal összevetve egyértelmű különbség látszott a történeti bőrök *Hist 1–5* és az Esterházy tételek *Etk* között, mely az előbbi csoport alacsonyabb pH értékeiben írható le. (**6. ábra**)



5. ábra
Etk 17, Etk 7 és Etk 28 tételek pH értékeinek összehasonlítása



6. ábra
Esterházy Etk/Ebt és kontroll minták Hist 1–5 pH értékének összevetése

	
<i>Etk 17 bőrborításán látható gombatelep, OL 40X</i>	<i>Etk 17 bőrborításán látható sókivirágzás, OL 40X</i>
	
<i>Etk 28 bőrborításán látható, lebomló szalma-réteg nyomai, OL 40X</i>	<i>Etk 28 bőrborításán látható, lebomló szalma-réteg, OL 40X</i>

18. táblázat
Az Etk 17 és Etk 28 tételek bőrborításán látható gombatelep és szervesanyag réteg

2.5. Anyagvizsgálatok a bőr lebomlottsági mértékének vizsgálatára

2.5.1. A zsugorodási hőmérséklet mérése

A bőr hidrotermikus viselkedésének tanulmányozása központi szerepet játszik a bőr anyagvizsgálatokban, ennek a restaurátorok által is elvégezhető módja a zsugorodási hőmérséklet mérése. A módszer elvi alapja, hogy a bőr öregedésével a zsugorodási hőmérséklet (mely új hidrolizálható cserzőanyagoknál 75–80 °C kondenzált cserzőanyagoknál: 80–85 °C, króm cserzésű bőröknél 100–120 °C) lecsökken. A melegítés során a hélixet stabilizáló másodlagos kötések felszakadnak, a kollagén denaturálódik, ennek az adott hőmérsékleten történő bekövetkezte a bőr kémiai stabilitására utal.²⁸ A vizsgálatot eredetileg a cserzés minőségi ellenőrzésére használták a bőriparban. A módszerben és a szükséges minták méretében azonban lényeges különbség van. Az ipari alkalmazásban a vizsgálat nagy bőrmintákkal történik, míg a

²⁸ Larsen, René, Vest, Marie, Nielsen, Kurt, Determination of Hidrothermal Stability (Shrinkage temperature) of historical leather by Micro Hot Table Method. in *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 57 (1993): 151–156.

restaurátorok a bőr húsoldalából (kórium) vett néhány rost viselkedését mikroszkópos megfigyelés útján írják le.

A vizsgálat mára rutin eljárásnak számít a bőrrestaurátorok körében, mely elsődleges információt nyújt a bőrt felépítő kollagén, illetve a cserzőanyag állapotáról. Mivel a vizsgálat megfigyelésen alapul, eredményét befolyásolhatja az azt végző személy tapasztalata, de a rendelkezésre álló eszközök típusa is. A mérés legfontosabb eleme a fűtési sebességet szabályozó eszköz, mellyel egyenletes fűtési ráta állítható be.

A vizsgálat roncsolásos, de előnye az igen kis mintaszükséglet (kb. 0,3 mg). A mintából vett, preparáló tűvel gondosan szétválasztott rostokat mélyített tárgylemezen 10 percig desztillált vízben áztatják.²⁹ Fontos az állandó áztatási idő betartása, mert a kellően át nem nedvesedett rostok és a hosszabb ideig tartó áztatás is befolyásolják az értékeket. A mintából az összes levegőbuborékot el kell távolítani, majd fedőlemezzel lefedni. A történeti bőrök ritkán heterogének, eltérő fokú károsodás is megfigyelhető egy tárgyon belül is, ezért fontos, hogy a mintavétel a tárgy általános állapotnak megfelelő területen történjen. Mivel a vizsgálat kis mintával, gyakorlatilag néhány rosttal történik, így az értékek csak a vizsgált mintavételi pontra vonatkoznak, ha egy tárgynál eltérő mértékű és természetű károsodások figyelhetők meg, a mintavételi helyek számát növelni kell. A különbségek nem csupán a tárgy felületi elosztásában, hanem a bőr keresztmetszete viszonylatában is változik, tehát a húsoldal külső rétegéből vett minta különbözhet a recésréteg melletti rostoktól. Javasolt azonos mintából több preparátumot készíteni és a hőmérsékletet átlagértékként (legalább 3 mérés azonos mintából) értelmezni. A teljes zsugorodási minta az alábbi folyamattal írható le.

nincs zsugorodás	A1 (első zsugorodás: T_{first})	B1	C (T_s)	B2	A2 (utolsó zsugorodás: T_{end})	nincs zsugorodás
------------------	---	----	-------------	----	---	------------------

A zsugorodási folyamat az új bőrmintáknál jól elkülöníthető szakaszokban zajlik. A1 és A2 intervallumban csak egyes rostok aktivitása figyelhető meg, de nem követi egy másik rost zsugorodása. B1 és B2 intervallumban a rostok zsugorodása egymást követően, folyamatosan figyelhető meg. C intervallumban legalább két rost egy időben mutat aktivitást, ennek az intervallumnak a kezdeti hőmérséklete a zsugorodási hőmérséklet (T_s). Fontos azonban az első (T_{first}) és utolsó zsugorodási (T_{end}) aktivitás rögzítése is. Jóllehet a bőr általános állapotáról a T_s érték adja a legfontosabb információt, a szakaszok hosszát is érdemes elemezni. Elsősorban a minta heterogenitását jelzi, ha az intervallumok rövidek. Ezzel ellentétben a megnyúlt T_{first} és C (T_s) távolság a minta inhomogén jellegére utal. Ugyanezen jelenség figyelhető meg a megnövekedett (C) T_s és B2–A2 szakaszokban is.³⁰

²⁹ 98 °C feletti T_s értéknél desztillált víz és glicerín 1:1 keveréke használandó.

³⁰ Larsen, René, Vest, Marie, Nielsen, Kurt, Determination of Hidrothermal Stability (Shrinkage Temperature) in STEP Leather Project. Protection and Conservation of European Cultural Heritage. Research Report N°1, szerk. Larsen, René, Vest, Marie, Bøgvad Kejser, Ulla (København: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 1994), 156.

A módszert az utóbbi években meghatározott típusú technikai felszerelésre (fűthető tárgyasztalú mikroszkóp és felfűtő egység) standardizálták, licenc is védi.³¹ Ideális esetben tehát a vizsgálat zárt rendszerben, beépített mikrokamerával rögzítve történik, így többször visszanézhető és ellenőrizhető, de az esetek többségében az éppen zajló folyamatot lehet dokumentálni. A kutatók 2 °C/perc melegítési skálát tartják az ideálisnak, mivel a fűtési ráta mellett a zsugorodási jelenség szakaszai szabad szemmel is jól megfigyelhetők. Megfigyelték azt is, hogy a felfűtési sebesség jelentős hatással van az értékekre, minél gyorsabb a felfűtés sebessége, a T_{first} annál magasabb hőmérsékleten történik meg, a C szakasz elnyújtottabbá válhat és a B2 szakasz is magasabb hőmérsékleten fejeződik be.³²

A történeti és mesterséges öregítés alá vetett minták zsugorodási mintája eltérő az új bőrökétől. Kutatók megfigyelése szerint az A1–C szakaszokat átívelő folyamat erősen károsodott bőröknél és pergameneknél kevésbé írható le, egyes szakaszok hiányozhatnak, vagy a B2–A2 szakasz már nem is következik be. Régészeti bőrleletek zsugorodási hőmérséklete a lelet állapotával ellentétesen igen magas lehet. Fémek, elsősorban a vas-ionok okozta álcserzés jelentősen képes növelni a bőr zsugorodási hőmérsékletét. *Plavan* (2012) ezzel ellentétben alacsony T_s -t (45,3–51,7°C) mért több régészeti bőrmintánál, a feltárási közeg részletezése nélkül. A minták aminosav összetételének elemzése azonban rámutatott, hogy a mintáknál mind oxidatív, mind hidrolitikus lebomlás mehetett végbe. A minták XRF vizsgálata számos fém-ion (réz és vas-ionok) jelenlétét mutatta ki a bőrfelszínen, ez esetben azonban nem befolyásolva a zsugorodási hőmérsékletet.³³ *Malea és Watkinson* (1999) 15, vízzel telített bőrleletet vizsgált, a 60–85 °C közé eső T_s értékek és a bőrök lebomlási foka között nem találtak összefüggést, erősítve a feltevést, hogy a régészeti leletek T_s értéke nem tükrözi a bőr fizikai állapotát. A méréseknél rögzített megnyúlt intervallumok a minták inhomogenitását mutatták.³⁴

2.5.2. Zsugorodási hőmérséklet mérés eredményei az Esterházy tokok esetében

A mérési sorozatban, hasonlóan a többi anyagvizsgálatban elemzett Esterházy tok mintákat, és történeti tárgyokról vett (*Hist 1–5*), illetve a később elemzett, öregítésen átesett mintákat vontunk be.³⁵

³¹ A vizsgálat licence elérhető: ASTM D6076-18 <https://www.astm.org/Standards/D6076.htm>

³² Sommer, D.V.P és Larsen, René, Measuring the hydrothermal stbility of leather and parchment. The significance of heating rate and shrinkage intervals. in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints. Copenhagen 4–8. September 2017*, szerk. J. Brindgland, art 0604 (Paris: International Council of Museums)

³³ Plavan, Victoriia et al, Study of Deterioration of Archeological Collagen Based Artefacts. ICAMS 2012 – 4th International Conference on Advanced Materials and Systems http://icams.ro/icamsresurse/2012/proceedings/V_Cultural_Heritage_07.pdf (2021. 06. 17.)

³⁴ Malea, Katerina, Watkinson, David, Contribution of analytical methods in the estimation of the condition of waterlogged archaeological leather, in *Advanced study course 1999, 6-10 July, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts: Methods in the analysis of the deterioration of collagen based historical materials in relation to conservation and storage. Preprints* (Copenhagen: Royal Danish Academy, 1999), 251–252.

³⁵ A módszer magyarországi alkalmazásáról ld. Kovács Petronella, Zsugorodási hőmérséklet – a bőrök lebomlási fokának értékmérője, *Műtárgyvédelem* 34 (2009): 83–98.

A mérések a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központjában történtek. A méréseket a szabályozott felfűtést biztosító ellenállással és digitális hőmérsékletmérővel összekapcsolt *Franz Küstner Nachfolger KG Dresden HMK 70/3030* típusú olvadáspont mérésére alkalmas mikroszkóppal végeztem.

A cserzőanyagok típusa (hidrolizálható vagy kondenzált) befolyásolja a zsugorodási hőmérsékletet. Az Esterházy tokok készítése idején alapján növényi cserzésű borítóbőrök voltak feltételezhetőek. A borítóbőröknél a vas (III)-klorid 1%-os vizes oldatával végzett teszt eredményei megerősítették a feltevést. Az oldattal megcseppentett rostok szürke-zöld, illetve feketés árnyalata növényi cserzésre utalt. Vanillin teszt³⁶ segítségével a kondenzált cserzőanyagok meghatározására is kísérletet tettünk. A rostokat 90%-os etanolban oldott, 1 %-os vanillin oldattal cseppentettem meg, a felesleges mennyiségű oldatot szívpapírral eltávolítottam, majd koncentrált sósav oldattal cseppentettem meg. Kondenzált cserzőanyag jelenlétét mutatja a rostokon kialakuló mélyvörös szín. Néhány tételnél, *Etk 1, 7, 13, 15* tokok és egy töredék *Ebt 59* esetében a kondenzált cserzőanyagra jellemző színreakció (a rostok vörös elszíneződése) egyértelműen megfigyelhető volt. Gyengébb vörös szín jelentkezett az *Etk 2* evőeszköztoknál. A cserzőanyag cseppesztekkel történő kimutatásánál, arra is figyelni kell, hogy az erősen károsodott bőröknél a színreakcióra épülő tesztek kevésbé megbízhatók, mivel a bőr lebomlási termékei vagy az alkalmazott színezék maga is okozhat színváltozást.³⁷

A cserzőanyagok specifikus meghatározására a projekt keretében nem volt mód. A cserzőanyagok lebomlási fokára az elvégzett nagyműszeres anyagvizsgálatokból (DSC, TG/MS) következtethetünk, erre az adott méréseknél térek ki.

Az átnedvesített és egyenletesen elosztatott rostokat fedőlemezzel fedtem le. A zsugorodási jelenséget a mikroszkóp okulárhoz és számítógép képernyőhöz csatlakoztatott *Tucsen Tswiew 7* típusú digitális mikroszkóp kamerával követtem nyomon. **(10. kép)** A mérések előtt ismert olvadáspontú anyagokkal ellenőriztem a fűtőegység pontosságát.³⁸ A próbaméréseket több fűtési sebesség mellett végeztem, a magasabb felfűtési rátával történő mérés során azt tapasztaltam, hogy a főként az erősen károsodott, nem a teljes zsugorodási szakaszt mutató mintáknál nehezen követhető, mivel a szakaszokat nehéz volt elkülöníteni. Ezért a kezdeti 11 °C/perc fűtési sebességet 4 °C/percre mérsékeltem, mely egyben a felfűtést végző ellenállás egység legkisebb beállítható fokozata is volt. Ez a fűtési ráta eltér a nemzetközi irodalomban ajánlott 2 °C/perc felfűtési rátától, ily módon az ott megadott mérési adatokkal kevésbé összevethető, de fontos leszögezni, hogy a vizsgálatokat elsősorban az Esterházy bőrminták egymással,

³⁶ Megfigyelések szerint a színreakció intenzitását befolyásolja, ha tisztán kondenzált (élénk vörös) és kevert kondenzált és hidrolizálható cserzőanyagot (világosabb vörös szín) látható. Id. Kovács Petronella, *Bőrrel borított, fémdíszítményekkel ékesített 18. századi erdélyi ládák történeti és készítéstechnikai kutatása, összehasonlító anyagvizsgálatuk és konzerválásuk lehetőségei*, Doktori Disszertáció, Budapest, Magyar Képzőművészeti Egyetem, 2007), 59–60.

³⁷ Falcao, Lina, Araujo M., Maria Eduarda, Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers, *Molecules* 23(5) 1081 (2018): 13–15, <https://doi.org/10.3390/molecules23051081> (2022. május 15.)

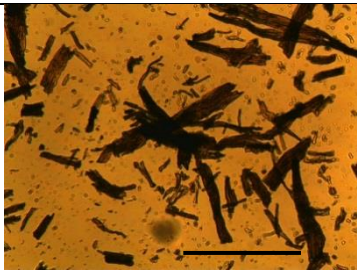
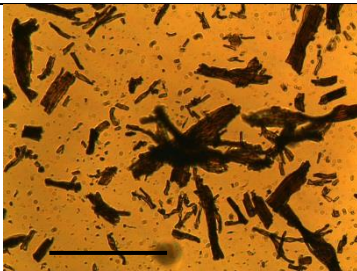
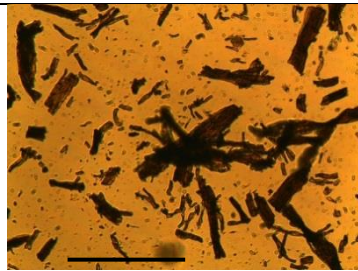
³⁸ A hőmérséklet ellenőrzésére különböző olvadáspontú anyagokat (szorbit=91,5–95°C és cetil-alkohol=49°C) használtam.

valamint a kontroll mintákkal történő összevetésére használtam. A rendelkezésre álló mikroszkóp kis látótere, illetve a minták inhomogenitása miatt minden mintával több (3–4) mérés történt.



10. kép
Zsugorodás mérésekre használt készülékek

Bár úgy tűnhet, hogy az Esterházy minták *Etk* zsugorodási hőmérsékletének történeti mintákkal való összevetése reális képet adhat a bőrök lebomlási fokáról, a mérések során kiderült, hogy ez az összehasonlítás csak néhány esetben lehetséges. Mint láttuk, kevés kivételtől eltekintve az Esterházy tokok bőrmintái nem mutatták a történeti bőrökre jellemző rostképet. A rövid, vaskos, töredékes rostokból álló minták zsugorodás közbeni állapotváltozásai is eltérőek voltak. Az erősen károsodott Esterházy mintáknál nem minden esetben voltak leírhatók az A–B–C–B2–A2 szakaszok, sőt a rostok többségénél egyáltalán nem volt megfigyelhető zsugorodási jelenség, egyes esetekben a zsugorodási hőmérséklet és rost állapot nem korrelált, ennek példája az *Etk 10* tételnél mért 78 °C körüli hőmérséklet volt. A változást mutató néhány rostnál a zsugorodás kiemelkedően magas hőmérsékleten következett be. Ez a jelenség egyértelműen látható volt a kezdő és zsugorodott rostok még karakteresebben, ha a teljes zsugorodási szakaszt mutató mintákkal vetjük össze. Noha ez magas T_s értékre utal, úgy vélem, ez esetben a zsugorodás „morfológiája” nagyobb szerepet játszik a hidrotermikus viselkedés leírásában, mint a T_s önálló értékelése. (19. táblázat)

		
Kiinduló állapot, 100 µm	T_s hőmérséklet körüli állapot	Zsugorodási folyamat vége

19. táblázat
Etk 10/1 minta rostjai a zsugorodási hőmérséklet mérés közben, OL-DIG

A földből kikerült bőrtárgyaknál a fémionok, félfém ionok elméleti síkon befolyásolhatják a T_s -t, egyfajta álcserző anyagként működve, ez azonban az Esterházy tokoknál csak részben igazolható. Pontosabban, jelenleg nem határozható meg, hogy a magas hőmérsékleten látható zsugorodási tevékenység inkább egy már bekövetkezett lebomlás folyamatának befejezése – következtetésképpen elmarad a kezdeti, tehát elsősorban A–B szakasz, csak a C és B2–A2 szakaszokat látjuk – mint a környezeti paraméterek (pl. fémionok, vagy más szervetlen anyagok) által befolyásolt „álcserzésre” utaló magas T_s .³⁹

A zsugorodás előtti és zsugorodott rostokat egy újabb szempont alapján is érdemes vizsgálni. A meleg vízben történő melegítés (és az ennek következtében fellépő zsugorodás) jellemzően kétféle minta alapján jön létre, mely mind az Esterházy, mind a kontroll történeti minták esetén megfigyelhető volt. Főként jó állapotú, hosszú ép rostokat tartalmazó mintákban figyelhető meg szabályos, láncszerű alakot létrehozó zsugorodása a rostoknak, mely leginkább a már tárgyalt karakteres, „gyöngyök a szalagon” (*pearls on a string*) jelenséghez hasonló. Töredékes, rostokat tartalmazó minták – ideértve az Esterházytokok és történeti bőrtárgyakat is – rostjai a zsugorodás után rövid, egyenes, csavarodás nélküli alakot vesznek fel. Felvetésemet támasztja alá a szakirodalom (Mühlen Axelsson, 2011), melyben arra hívják fel a figyelmet, hogy nem csupán a zsugorodási hőmérséklet mérését, hanem a zsugorodás közben megfigyelhető morfológiai elváltozásokat (rostok hossza zsugorodás előtt és után) is a vizsgálat részének kell tekinteni.

Fontos hangsúlyozni, hogy a morfológia elváltozásokat a szakirodalom főként pergamenminták esetében írta le. Bőrmintáknál jóval bonyolultabb károsodás típussal kell számolni, a környezeti behatások és a cserzőanyag befolyása mellett a gyártási körülmények is hatással lehetnek a zsugorodási hőmérsékletre. Mühlen *et al* 2011 megfigyelése szerint a pergamenrostokon megfigyelhető „gyöngyök a szalagon” (*pearls on a string*) jelenség összefüggésben állt a T_s -sel, minél erősebben jelentkezett az elváltozás, annál alacsonyabb T_s volt megállapítható.⁴⁰

³⁹ Több olyan régészeti kísérlet is történt, amikor szerves anyagok talajban történő lebomlását modellezték a kutatók. Egy 2022 elején publikált tanulmány eredményei mindenképpen említésre érdemesek. A kísérlet régészeti bőrök lebomlási mintáit szándékozta modellezni, az elvégzett vizsgálatok köre zsugorodási hőmérséklet, DSC, SEM TG/DTG) is hasonlóak voltak jelen mestermunkához. Az eredmények azonban az eltérő talajkörülmények (4 éven át a homoktalajba 45 cm mélyen elásva tartották a kísérleti bőröket) és az Esterházy bőrök eltérő kora, lebomlási mintája miatt sem feleltethetők meg egymásnak. A zsugorodási hőmérséklet vonatkozásában azonban érdekes jelenséget detektáltak. A kísérleti bőrök mindegyikénél T_s emelkedését állapítottak meg, azonban a T_{first} minden esetben jelentősen csökkent. A B2-A2 intervallum egészen magas hőmérsékleten 90 °C körül fejeződött be. A zsugorodási folyamat változását alapvetően a minta inhomogén lebomlásával, zselatinálódással és új keresztalkotások kialakulásával magyarázták. A megnyúlt B2-A2 szakaszt a fibrillák cementálódása is befolyásolhatta. Vyskočilova, Gabriela, Carşote, Cristina, Ševčík, Richard, Badea, Elena, Burial-induced deterioration in leather: a FTIR-ATR, DSC, TG/DTG, MHT and SEM study, *Heritage Science* 10:7 (2022), <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00638-6> (2022. május 15.)

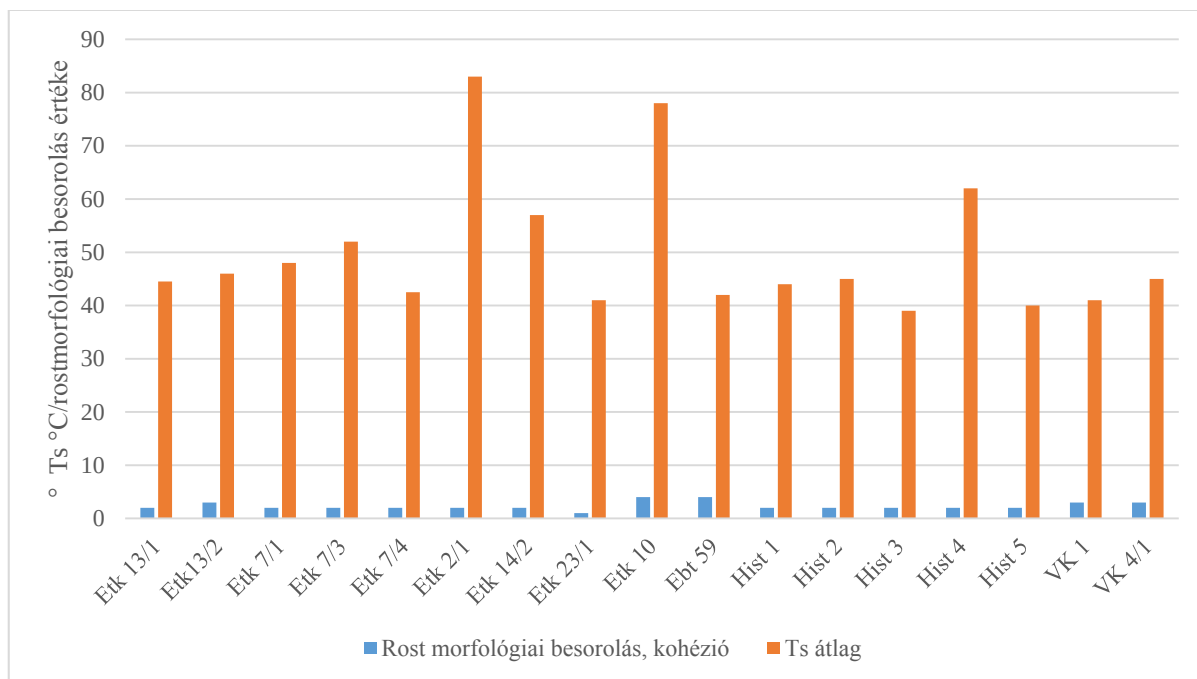
A kutatás azonban nem előzmény nélküli, angol kutatók több kísérleti projektet állítottak össze, pl. Owerton *Down Earthwork* munkacímével hosszútávú kísérletsorozatba fogtak, számos anyagtípus lebomlását modellezendő (kerámia, textil, csont, bőr, stb.), különböző talajtípusok és a földben eltöltött idő vonatkozásában.

⁴⁰ Mühlen Axelsson *et al*, *Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and after shrinkage*, 132–133.

A kontrollként használt történeti bőrök T_s értékei között is voltak eltérések, az is egyértelműen megállapítható, hogy az Esterházy és történeti minták (*Hist 1–5*) T_s értékei nem tükrözik azt a drasztikus állapotkülönbséget, ami fizikailag egyértelműen leírható a két csoportnál. A rostok zsugorodás előtti és zsugorodás utáni alaki változásai sem álltak összhangban a mért T_s értékekkel. Az *Etk 23* tétel hosszú, koherens rostjainál a károsodott Esterházy tételekhez képest jóval alacsonyabb T_s volt mérhető, ellenben a „klasszikus” teljes A1-B1-C-A2-B2 zsugorodási folyamat volt megfigyelhető. A juh bőrből származó mintában csak néhány roston volt megfigyelhető a „gyöngyök a szalagon” *pearls on a string* jelenség, a rostvégek szétválása azonban már megkezdődött.

Érdekes összevetni a fizikai állapot szerinti besorolást (történeti bőrre jellemző állapot és a mintáknál mért zsugorodási hőmérsékletet. (1=jó állapotú bőr, 4=erősen károsodott bőr) (**20. táblázat**) (ld. még 3. táblázat) (**7. ábra**)

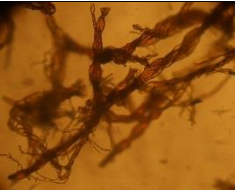
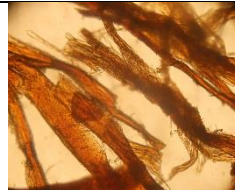
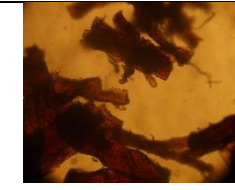
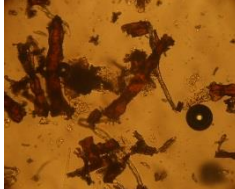
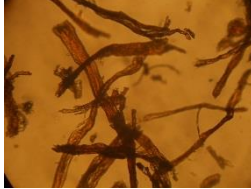
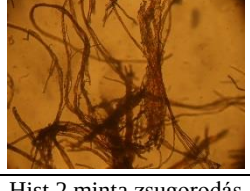
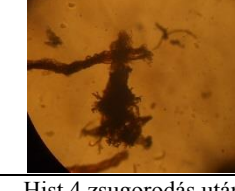
Három kiugró értéket látunk, az *Etk 10* és *Et 2* tételeknél, és egy történeti (kontroll) mintánál *Hist 4*. Az *Etk* mintáknál számos ismételt mérés után sem eldönthető, hogy a jelenlévő ásványi anyag tartalom befolyásolta-e az eredményt. Fontos látni, hogy egyik mintánál sem jelent meg a zsugorodási folyamat egésze. Az *Etk 10* tételnél töredékes rostokat látunk, már a kezdő zsugorodási jelenség (A1) is magas hőmérsékleten 53 °C-nál jelentkezett, a zsugorodási hőmérséklet (C) 78 °C-nél kezdődött meg, ám B2–A2 szakaszok már nem voltak megfigyelhetők, mely a minta egyenletesen lebomlott állapotára utalhat. Az *Etk 2* mintáinál magas C intervallum mellett nagyon szórvány zsugorodási mozgás volt megfigyelhető. A *Hist 4* minta (20. század eleji utazóláda), eltérően a csoporttól, marhabőrből származott, ami szintén befolyásolhatja a mérési eredményt. Ennél még érdekesebb, amennyiben az Esterházy mintákat vízkárosodott történeti mintákkal (VK) vetjük össze. A VK bőrök átlagosan alacsony 41–45 °C T_s hőmérséklete sem vethető össze a sokkal variábilis *Etk* értékekkel. *Hist 5* és vízkárosodott variánsa VK 4/1 közötti különbség a minta inhomogenitása miatt kevésbé releváns adatként értékelhető. (**21. táblázat**)



7. ábra
Ts értékek rostmorfológia besorolással. Esterházy (Etk) és történeti (Hist) és vízkárosodott (VK) minták

Minta/tétel szám	Mintavételi hely/ Fizikai állapot besorolás	Ts °C (mérések átlagértéke)	A-B-C-A2-B2 szakaszok megfigyelhetők
Etk.13/2	3	44,5 °C	
Etk 13/3	2	46 °C	igen
Etk 7/1	2	48 °C	
Etk 7/3	2	52 °C	igen
Etk 7/4	2	42,5 °C	
Etk 2/1	2	83 °C	nem
Etk 14/2	3	57 °C	igen
Etk 23/1	1	41 °C	igen
Etk 10	3	78 °C	nem
Ebt 59/1	4	42 °C	nem
Hist 1	2	44 °C	igen
Hist 2	2	45 °C	igen
Hist 3	2	39 °C	igen
Hist 4	2	62 °C	igen
Hist 5	2	40 °C	igen
VK 1	2/3	41 °C	igen
VK 4/1	2	45 °C	igen

20. táblázat
Esterházy és kontroll minták rostmorfológia besorolása és átlag zsugorodási hőmérséklete

			
Etk 23/1 minta zsugorodás előtt	Etk 23/1 minta zsugorodás után, Ts=41 °C	Ebt 59 minta zsugorodás előtt	Ebt 59 minta zsugorodás után, Ts=42 °C
			
Hist 1 minta zsugorodás előtt	Hist 1 minta zsugorodás után, Ts= 44°C	VK 4/1 minta zsugorodás előtt	VK 4/1 minta zsugorodás után, Ts=41°C
			
Hist 2 minta zsugorodás előtt	Hist 2 minta zsugorodás után Ts=45°C	Hist 4 zsugorodás előtt	Hist 4 zsugorodás után Ts=62°C

21. táblázat
Etk és kontroll minták Hist és VK zsugorodás előtti és utáni rostjai, OL

2.6. Történeti bőrtárgyak műszeres vizsgálatának lehetőségei

Bőrtárgyak nagyműszeres vizsgálatára nem minden esetben van szükség, ám kezelések összehasonlításánál, speciális károsodásoknál elvégzésük indokolt lehet. A mestermunkához elvégzett nagyműszeres vizsgálatok azon termoanalitikai vizsgálatok közé tartoznak, melyek egyre nagyobb szerepet kapnak a történeti bőrtárgyak vizsgálatában, Magyarországon azonban még nem kerültek alkalmazásra, ezért rendelkezésre álló szakirodalmi referenciák segíthetik az eredmények értelmezését.

2.6.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) vizsgálatok

A természetes polimerek termoanalitikai vizsgálatának egyik műszeres lehetősége a Differenciális Pásztázó Kalorimetria (*Differential Scanning Calorimetry*). A zsugorodási hőmérséklet mérése, a mérési körülmények standardizálásával többé-kevésbé objektivizálható, de megfigyelésen alapuló módszer. A DSC vizsgálattal a természetes és mesterséges polimerek olvadáspontja $T_d(T_{max})$ csúcs határozható meg, kiegészítve azzal, hogy hőmérséklet csúcs mellett a kollagén denaturálódási folyamatában képződő exo- és endoterm energiák összességét, az ún. entalpia értéket is megkapjuk. A melegítés során a nem kova-

lens kötések (kollagén esetében hidrogén, Van der Waals és izoelektromos kötések) bomlanak fel, elsőként a hélix legkevésbé stabil pontján.⁴¹ A hidrogén kötések felbomlása hő felvétellel járó folyamat (endoterm), a hidrofób aminosavak (pl. glutaminsav) és víz közötti kötés felbomlása ezzel szemben hő leadással járó (exoterm), az új hidrofób kötések létrejötte szintén endoterm folyamatként megy végbe.

A készülék elkülönített mikro kemencéjébe a minta és egy referencia anyag kerül be. Mindkét mintát azonos program szerint fűtik fel, azonban eltérő hőeffektussal reagálnak a fűtésre. Ha a vizsgálandó mintánál endoterm hőeffektus lép fel, egy külön fűtőellenállás segítségével, a folyamatban elhasznált hőmennyiséggel azonos energiát bocsátanak a mintába. A minta exoterm hő effektusánál a referencia minta kap kiegészítő hőenergiát. A vizsgálat során mind a mérési közegnek, mind a felfűtési sebességnek nagy szerepe van. A szakirodalomban általában vizes közegben történő mérésekről számolnak be, ebben az esetben a minta különleges (szakirodalomban nem részletezett) előkészítést kíván, lezárt mikrokemencébe helyezik el, de az oxigén és nitrogén közegű mérés a természetes és mesterséges polimerek gyakorta használt közege. Mindhárom közegben jelentkezik az olvadási csúcs, de a vizes közegben való mérés eredménye hasonlítható össze közvetlenül a zsugorodási hőmérsékleti T_s eredményekkel, melyre a görbe kezdeti emelkedési pontja szolgál összehasonlítható adattal.

Mesterséges öregítésen (oxidatív és hidrolízis lebomlási folyamatait modellezve) átesett és történeti bőrök összehasonlításánál szembeszökő volt, hogy míg a mesterséges öregítésnél mind a T_d , mind az entalpia érték csökken, történeti bőröknél az összefüggés nem ilyen egyértelmű. Alacsony T_d hőmérséklethez magas entalpia társulhat, mutatva, hogy a lebomlási faktorok (savas hidrolízis és oxidáció) mellett a tárgy készítési sajátosságainak, használatának, tárolásának is döntő hatása van. Az elvégzett vizsgálatok szerint a savas hidrolízisnek és az imino aminosavaknak, pl. prolin, nagy szerepe van a bőrök T_d értékének alakulásában. A mérési eredményt az állatfaj is befolyásolhatja, pl. halbőr, melynek felépítésében kevés prolin vesz részt, nagyon alacsony a T_d -vel rendelkezik.⁴² A régészeti bőrleleteknél a T_d sajátos alakulását figyelték meg. Vízzel telített leletek esetében kiugróan magas T_d érték volt mérhető vizes közegű mérés esetén.⁴³ A vizsgálat során mért ΔH (entalpia) viszont alacsonyak (5–7 J/g) voltak. Oxigén közegben vizsgálva a kiszáradt, korábban vízzel telített bőrmintákat, magas hőmérsékleten, 120–130 °C-en jelentkező csúcs volt megfigyelhető, magas ΔH értékkel (15–20 J/g). A jelenség a kutatók szerint összefüggésben állhat a minta igen alacsony víztartalmával. A kezelés nélkül kiszáradt régészeti bőrök vízmegkötő képessége a lebomlás folyamán változik, a víz gyengébb kötésekkel képes kapcsolódni a kollagén változó poláros oldalcsoportjaihoz, a kollagén bomlástermékeihez, mint az ép kollagén molekulákhoz.⁴⁴

⁴¹ Cahine, Claire, Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study, *Thermochimica Acta* 365 (2000): 101.

⁴² Cahine, *Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study*, 102.

⁴³ Hovmand, Jones, Experimental Work on the Mineral Content of Arheological Leather, 27–36.

⁴⁴ Cahine, *Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study*, 105–107.

A mestermunkához kapcsolódóan jellegzetes károsodásokat mutató Esterházy mintákkal és kontroll mintával (új növényi cserzésű kecskebőr) történtek differenciális pásztázó kalorimetriai mérések (DSC) nitrogén közegben. Két mintasorozattal történt vizsgálat, melyet a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában, Kállay-Menyhárd Alfréd és Renner Károly végeztek el.⁴⁵

1. mérés sorozat

- Új növényi cserzésű kecskebőr
- Etk 10 tétel
- Etk 23
- Etk 25

2. mérés sorozat

Etk 7-es kupatokról származnak, a károsodás mértékének és jellegének széles spektrumát képviselve.

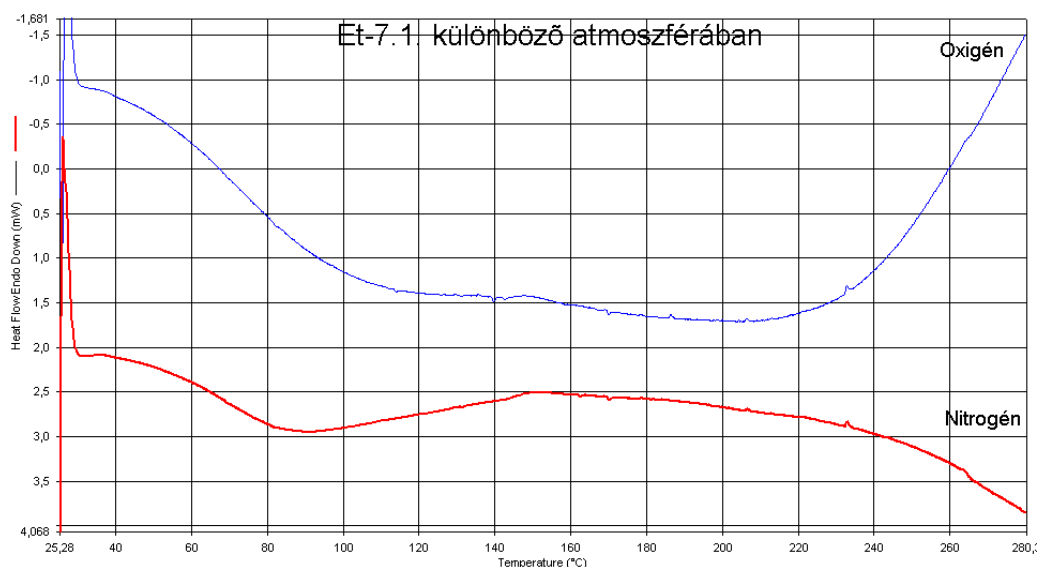
- Etk.7.1.
- Etk.7.2.
- Etk.7.3.
- Etk.7.4.
- Etk.7.7.

A mérések *Perkin Elmer DSC-7* típusú berendezésen inert (nitrogén), 1–2 mg tömegű mintákkal, nyitott alumínium mintatartóban, 25 °C-ról indítva, 10 °C/perc fűtési sebességgel 280 °C-ra fűtve történtek. Az eredmények közreadása előtt fontos hangsúlyozni, hogy a nitrogén közegben való mérés nem hozható közvetlen összefüggésbe a vizes közegben mérhető T_s -sel. A nitrogén közegben való mérés szintén mutatja az öregítés hatását. A görbe azonban más, mint a vizes közegben történő vizsgálatnál. A nitrogén közegben való mérés során (a minta nyitott mintatartóban van) a melegítés miatti vízvesztés hőmérsékletén is kialakul egy csúcs, mely megfelel a denaturálódási hőmérsékletnek, a T_d csúcs a lágyulási/olvadási pontot jelöli ki, melyen a kollagén kristályos fázisa alakul át. Következésképpen a kristályos szerkezet erősségét is kifejezi.

Az Etk.7.1 jelzésű minta esetében nitrogén és oxigén atmoszférában is történtek mérések. **(8. ábra)**. A görbéken nem volt különbség megfigyelhető, ami arra utal, hogy a vizsgálat során használt atmoszférának az alacsony hőmérsékleten lejátszódó folyamatokra nem volt hatása. A rendelkezésre álló minta kis tömege okán lágyulási átmenetet nem lehetett megbízhatóan rögzíteni. Fontos megjegyezni, hogy az oxigénben rögzített mérés során a görbe erősen exoterm irányba „görbül” el magasabb hőmérsékleten, ami feltehetően a minta további degradációjának (égésének) köszönhető. A próbamérés

⁴⁵ A vizsgálatok elvégzésére az NKA pályázatának keretében volt lehetőség. A vizsgálatok leírása a BME Labor által készített mérési beszámolóra épül. (Szerzők: Dr. Kállay-Menyhárd Alfréd, Dr. Renner Károly)

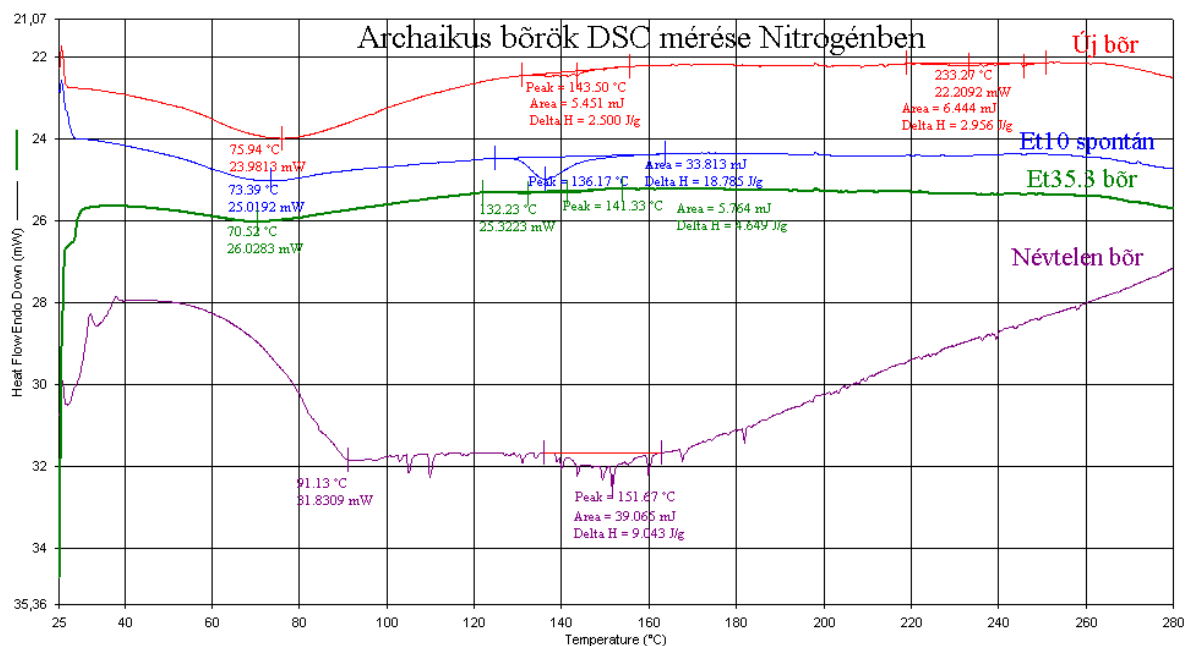
tapasztalatait figyelembe véve a további mérések a kevésbé erélyes inert közegben (nitrogénben) történtek.



8. ábra

Az Etk 7/1 (itt Et 7/1) minta felfűtése során regisztrált hőáram oxigén és nitrogén atmoszférában

Az előkísérletekben vizsgált minták DSC mérésénél jól látható, hogy mindegyik bőr esetében hasonló jellegű görbét kaptunk, amelyeken azonban érdekes különbségek figyelhetők meg. A 100 °C alatt jelentkező intenzív csúcs a bőrben megkötött nedvesség eltávozásához köthető, és mindegyik bőrben jelentkezik. Az új bőr és az *Etk 10* és az *Etk 23 (Et 35)* tétel mintáinál a dehidratációs csúcs igen közeli. Érdekes megjegyezni azonban, hogy az *Etk 25 (Et 37)* jelű mintában magasabb hőmérsékleten jelentkezik ez a csúcs. Az *Etk 25* tétel fizikai állapota lényegesen különbözött a többi vizsgált bőrtől, a bőr nagyfokú zsugorodást szenvedett. A fizikai állapot különbség az *Etk 23 (Et 35)* és az *Etk 25 (Et 37)* tétel között mutatkozik meg a legerősebben. (9. ábra) A két tétel közötti különbség, mind a dehidratációs csúcs, mind az olvadáspont tekintetében jelentős, amely konvergál a bőrök fizikai állapotával.



9. ábra

A vizsgálatokra kapott bőrök termikus viselkedése. A „Névtelen” minta az Etk 25 (Et 37) jelű mintával azonos

Fontosabb jelenség volt a 130 és 160 °C között megjelenő kisméretű endoterm csúcs, mely a bőrökben található kollagén fázisok átrendeződéséhez, olvadásához köthető, amit a szakirodalomban a bőr „lágyulási”. hőmérsékleteként írnak le.⁴⁶ A bőr lágyulását kísérő termikus átmenet intenzitása az irodalom szerint használható a minta öregedésének, illetve állapotának jellemzésére. Az öregedés során ugyanis a kollagén lebomlásának következtében a lágyuláspont hőmérséklete és hőeffektusa változik. Az irodalomban beszámolnak olyan bőrökről is, melyekben ez a csúcs nem jelentkezik. Az új referencia bőrben megfigyelhető 235 °C körül egy endoterm csúcs, mely szintén jellemző a növényi tanninnal cserzett bőrökre. A mérések egyértelműen jelzik, hogy az Esterházy tok mintákban nem található meg a magas hőmérsékletű csúcs, ami arra utalhat, hogy a cserzéshez használt tannin elbomlása már megkezdődött. Fontos megjegyezni, hogy a 130–150 °C környezetében rögzített csúcsok területe is nagyobb az Esterházy mintákban, ami feltehetően a hosszú idő során bekövetkező bomlással, illetve változásokkal magyarázható. **(22. táblázat)** Több mintához igen magas entalpia érték társult (*Ekt 10 és Etk 9*), jóllehet az alacsony entalpia érték az ép kollagén arányának csökkenést jelzi. Carsote és Badea megjegyzi, hogy a meglepően magas entalpia értéket nehéz a bőr kiinduló állapotának ismerete nélkül elemezni. Másrészről a magas entalpia érték a bőrben lévő nem kollagén jellegű anyagok csökkenésével is kapcsolatban állhat, mely mögött számos környezeti ok (mikrobiológiai lebomlás, vízvesztés, álcserzés hatása, vagy éppen a vizes környezet okozta cserzőanyag (főképpen hidrolizálható cserzőanyagok) lebomlás vagy

⁴⁶ Plavan, V., Giurginca, M., Budrugaec, P., Vilsan, M., Miu, L., *Evaluation of the Physico-chemical Characteristics of Leather Samples of Some Historical Objects from Kiev, Rev. Chim.* 61 (2010): 627–631.

kimosódás állhat. Ezért az entalpia érték, ellentétben a pergamennel, történeti bőröknél kevésbé használható a lebomlás fokának meghatározására.⁴⁷

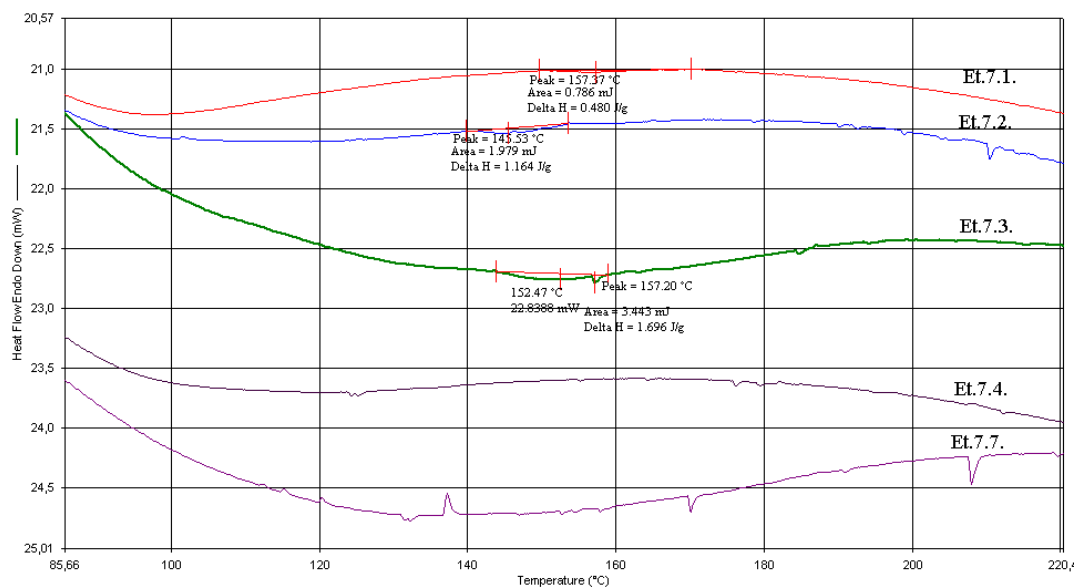
Minta	Dehidratációs csúcs (°C)	Csúcs hőmérséklet T_d (°C)	Entalpia (J/g)
Referencia új bőr	76	143,5	2,5
Etk 10	73,4	136,2	18,8
Etk 23 (Et 35) 3	70,5	132,2 és 141,3	4,6
Etk 25 (Et 37)	91,1	151,7	9,0

22. táblázat

Az első méréssorozat mintáinak 130–150 °C között rögzített csúcs hőmérséklete és entalpiája

A második méréssorozat az *Etk 7* tétel jellegzetes pontjairól származó, nagyobb súlyú mintával (kb. 2 mg) történt. Az *Etk 7/1*, *Etk 7/3*, *Etk 7/4*, és *Etk 7/7* minta rostjai különböző fizikai állapotban voltak. (*ld. 3. és 6. táblázat*) Ebben a mérés sorozatban csak az *Etk.7/1*, *Etk.7/2* és az *Etk.7/3* minták esetében sikerült a lágyuláshoz tartozó átmenetet regisztrálni. A mintáknál eltérés volt megfigyelhető a dehidratációra utaló csúcsnál is, feltehetően a minta víztartalmával összefüggésben. Az átmenet intenzitása azonban nagyon kicsi a próba mérésekhez viszonyítva. A hőmérsékletek igen magasan helyezkednek el, ami feltehetően igen erősen lebomlott kollagén és cserzőanyag jelenlétére utal. (**10. ábra**) A csúcs hőmérséklet hiánya azonban nem magyarázható az *Etk 7/4* és *Etk 7/7* minták fizikai állapotával. Az *Etk 7/7* minta gyakorlatilag nem tartalmazott rostot, a bőr átégett. Ezzel szemben az *Etk 7/4* minta morfológiailag eltérő, hosszabb, könnyen leválasztható rostokat tartalmazott. Az *Etk 7* minták olvadáspontja T_d azonban korrelált a zsugorodási hőmérséklet értékekkel T_s , azonban szakirodalmi referenciák hiányában ez az összefüggés nem igazolható. (**23. táblázat**)

⁴⁷ Carsote, Cristina, Badea, Elena, Micro differential scanning calorimetry and micro hot table method for quantifying deterioration of historical leather, *Heritage Science* 7 (2019): 48.



10. ábra
Az Etk 7. tétel mintáinak felfűtése során regisztrált hőáram görbék

Minta	Td (olvadáspont)	ΔH (entalpia) J/g	Ts (3 mérés átlaga)	pH
Etk 7/1	157,4	0,48	48	5.6
Etk 7/2	145,5	1,16	43	5.1
Etk 7/3	152,5	1,7	52	5.6
Etk 7/4	nem mérhető	-	42,5	
Etk 7/7	nem mérhető	-	nem mérhető	6.0

23. táblázat
Etk 7 tétel mintáinak 130–160 °C között rögzített endoterm csúcsának hőmérséklete és entalpiája

A DSC vizsgálatok rámutattak, hogy az Esterházy bőrök termikus viselkedése igen eltérő a történeti bőröktől. A termikus elváltozások a cserzőanyag lebomlására vezethetők vissza. Fontos azonban megjegyezni, hogy az itt közre adott mérések próbaméréseknek tekintendők, a módszer gyakorlati alkalmazása lényegesen több mérést kíván. Lényeges különbség, hogy bár történtek nitrogén közegű mérések a külföldi vizsgálatok során, a szakirodalmi referencia főként vizes közegű mérésekre vonatkozik. A vízben előkezelt minták DSC vizsgálata speciális, a szakirodalomban nem részletezett minta előkészítést kíván, a módszer kikísérletezésre e vizsgálatok során szintén nem volt lehetőség. A szakirodalom szerint vízben való mérés DSC értékei közvetlenül összevethetők a zsugorodási hőmérséklettel. A DSC

vizes mérési eredményeiben jelentkező T_{onset} (a fibrillákon belül lejátszódó változások csúcshőmérséklete) és T_{max} (a bőr denaturációjának csúcshőmérséklete) felel meg a zsugorodási hőmérséklet mérés T_{first} és T_s értékeinek.⁴⁸

A nitrogén közegű mérésnél ez a közvetlen összehasonlítási mód nem lehetséges, hiszen nem a denaturálódási, hanem a lágyulási hőmérséklet határozható meg. Az inert közegű mérés, mint a nitrogén is, azonban a dehidratációs csúcs vizsgálatát teszi lehetővé. A dehidratációs csúcsok összehasonlítása fontos adatokkal bír, mivel kapcsolatban áll a bőr víztartalmával, s mivel ez összefüggésben áll a bőr lebomlottsági fokával, a bőr állapotára is információval szolgálhat.⁴⁹

2.6.2. Termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS) vizsgálatok⁵⁰

A mestermunka során a történeti bőrök anyagvizsgálatokban még kevésbé elterjedt vizsgálati módszer, a **termogravimetria/tömegspektrometria** is bevonásra került. Történeti és mesterségesen öregített pergamén és bőrmintákkal *Sebestyén et al* végeztek elemzéseket.⁵¹

A termogravimetria egy olyan analitikai módszer, amely az anyagok hő hatására bekövetkező, inert környezetben lejátszódó tömegváltozását vizsgálja a hőmérséklet, vagy az idő függvényében. A vizsgált minta a lassú pirolízis során folyamatos tömegvesztést szenved. A hőbomlás során távozó anyagok (gázok és gőzök) egy adott hőmérsékleten lépnek ki a mintából, mértékük azonban vizsgált anyagonként eltérő. Ezek a bomlástermékek azonosíthatóak a tömegspektrométer segítségével. Az eredményekből következtethetünk a minta összetételére.

A termogravimetria és a hozzá kapcsolható tömegspektrometria segítségével a bőr termikus tulajdonságait és hőbomlás során képződő bomlástermék-elegy összetételét vizsgálják. Az eljárás során a minták lassú pirolízise – magas hőmérsékleten végzett hőbontás, melyet oxigénmentes környezetben végeznek – történik meg. A módszer ellentétben a T_s és DSC vizsgálatokkal nem a vizsgált anyag termikus behatásra történő állapotváltozásait (zsugorodási, olvadási és üvegesedési hőmérséklet jelenségeket, és ezzel összefüggésben lezajló molekuláris és energia változásokat ΔH) vizsgálja, hanem az anyagok hő hatására bekövetkező tömegváltozását vizsgálja a hőmérséklet függvényében. A TG/MS technika kvalitatív és kvantitatív adatokat gyűjt és a minták termikus stabilitásáról nyújt információt.

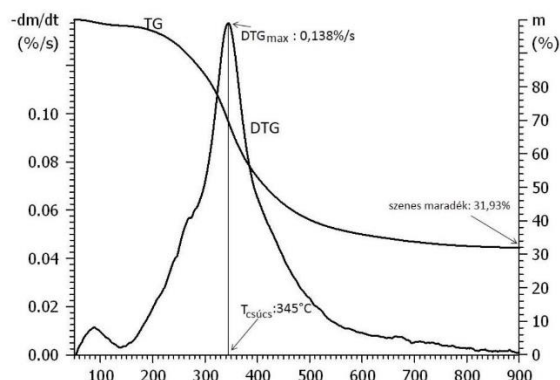
⁴⁸ Carşote C, Badea E, Miu L, Della Gatta G., Study of the effect of tannins and animal species on the thermal stability of vegetable leather by differential scanning calorimetry, *Journal of Therm Analitical Calorimetry*, no. 124 (2016): 1255–1266.

⁴⁹ Hallebeek, Pieter B., Moisture Uptake/Release and Chemical Analysis, in *STEP Leather Project. Protection and Conservation of European Cultural Heritage. Research Report N°1*, szerk. Larsen, René, Vest, Marie, Bøgvad Kejser, Ulla (København: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 1994), 107–112.

⁵⁰ A vizsgálatokat a Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környeztkémiai Intézet, Megújuló Energia Kutatócsoportjának munkatársai, Sebestyén Zoltán, Czégény Zsuzsanna és Jakab Emma végezték.

⁵¹ Sebestyén Zoltán et al, Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115 (2015): 419–427.

Az termogravimetriás (TG) görbe a minta tömegének a csökkenését mutatja a hőmérséklet függvényében.



11. ábra

Történeti bőr minta TG és DTG görbéje (nem a mérési mintasorozatból származó minta)

A TG görbe idő szerinti deriváltja a DTG görbe⁵², ami alapján több paramétert lehet meghatározni. A DTG görbe a minta tömegváltozásának a sebességét mutatja az idő és a hőmérséklet függvényében. Az ábráról a bomlási sebesség maximumát DTG_{max} és az ahhoz tartozó hőmérséklet $T_{csúcs}$ értéket is leolvashatjuk (11. ábra). A hő hatására képződő bomlástermékeket tömegspektrométer segítségével azonosítják.

A méréshez megközelítőleg 4–6 mg tömegű minta szükséges, melyet az előzetesen kiizzított platina mintatartóba helyeznek. A mérés indítása előtt 40 percen át 140 ml/perc áramlási sebességű argonnal öblítik át a kemencét és az ehhez csatlakozó mérleget, biztosítva az oxigénmentes, inert atmoszférát. A kemence fűtési programja szobahőmérsékletről indul 20 °C/perc fűtési sebességgel. A minta hevítésének véghőmérséklete 950°C volt.

Több mintacsoport vizsgálata történt meg, azonos mérési körülmények mellett. Mivel a mérésekhez viszonylag nagy tömegű minta kell, olyan tokokhoz nem sorolható, ám jellegzetes állapotváltozást mutató töredékekről is vettünk a mintát, melyek lefedik az Esterházy tételek bőr-állapotait (átégett, rugalmas, stb.). Ezek átégett, rugalmasságát veszített *EST 1–2* és jobb állapotban lévő, kissé rugalmas területekről *EST 3* származtak. Külön mintacsoportként vizsgáltunk ismert régészeti lelőhelyről származó bőrleleteket *R 2* és *R 3* minta. Az egyik régészeti mintát leletmentést követően nem kezelték *R 3*, az *R 2* minta korábban vizes kezeléssel lett tisztítva. TG/MS elemzésnek vetettünk alá vízkárosodást szenvedett bőroket is, *VK 1* és *VK 3* jelöléssel. (24. táblázat)

⁵² A görbére helyezett érintő helyzetét (meredekségét) kifejező mutató.

A vizsgálathoz válogatott Esterházy bőrminták, melyek nem Etk számmal azonosak:

EST 1 = deformált, rugalmatlan, égett minta. FEKETE

EST 2 = deformált, rugalmatlan, égett minta. PIROS

EST 3 = rugalmas bőr, szervetlen anyag lerakódással. KÉK

Vízkárosodott történeti bőrminták (könyvkötésekről vett minták): (ld. 4. táblázat)

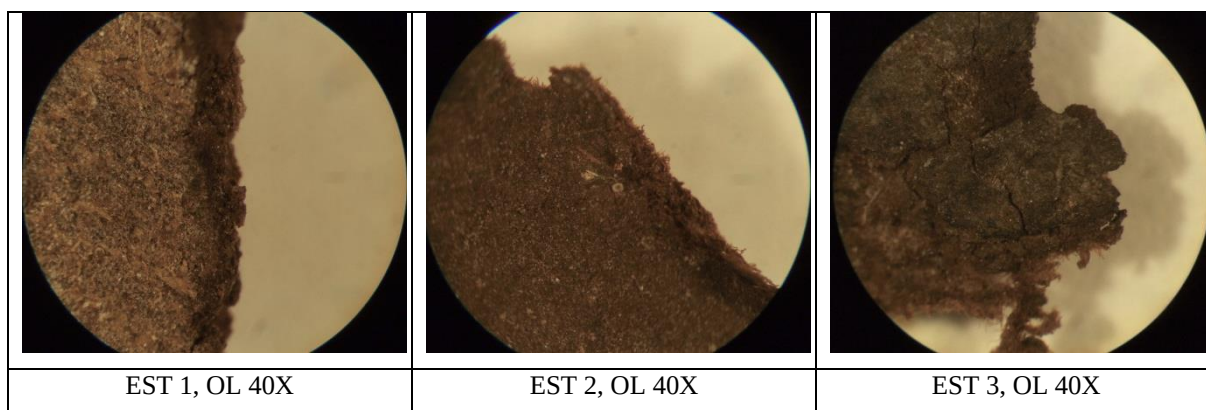
VK 1 = 16. század 2. fele, restaurálás után nem visszaépített bőrtöredék (növényi cserzésű kecskebőr) BARNA

VK 3=1633-ból származó kötés (növényi cserzésű juhbőr) PIROS KÖR

Régészeti feltárásokból származó bőrök:⁵³ (ld. 4. táblázat)

R 2 minta=Lelőhely: Szolnoki Vár-Tiszapart, kezeletlen lelet, 16–17. század, vékony cipőtalp, nyugati típusú szabással, oxigéntől részben elzárt környezetben (iszapban) volt, de a Tisza vízjárása szerint változó nedvességű környezetben. Marhabőr. FEKETE

R 3 minta=Lelőhely: Szolnoki Vár-Tiszapart, hasonló környezetből, 16–17. század, kezeletlen lelet, vastag cipőtalp, feltehetően marha, keleti típusú szabású, nagyon merev, erősen duzzadt bőr. PIROS



24. táblázat
A TG/MS vizsgálatok Esterházy mintái

2.6.3. TG/ DTG görbék kiértékelése

Az Esterházy minták TG/DTG görbéi több jellegzetességet is mutatnak, melyek a szakirodalomban közzölt bőrmintákon nem voltak megfigyelhetők. Annak szükségességét, hogy régészeti és vízkárosodott bőröket is bevonjunk a vizsgálatba, alátámasztották a mérési eredmények, mivel több párhuzam is megfigyelhető volt. (12. ábra)

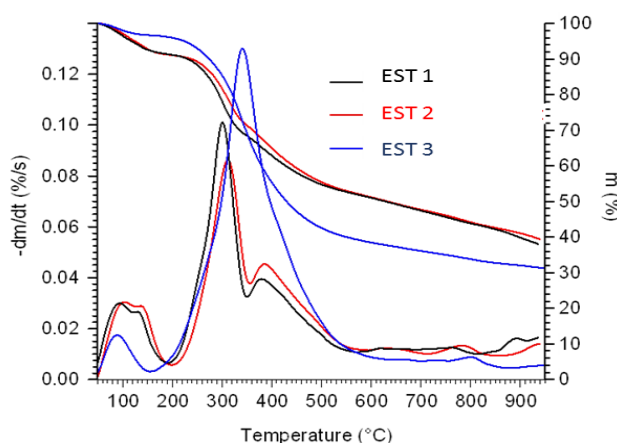
Az egyik szignifikánsabb különbség a korábban vizsgált (publikált) történeti és Esterházy minták között a mennyiségében mutatkozott. Két markánsan eltérő fizikai állapotú – égett, illetve rugalmasabb bőr – Esterházy bőrmintát vizsgáltunk. A fizikai különbség az pirolízis után mért szenes maradék tartalomnál egyértelműen megmutatkozott. Ugyanis jelentős különbség volt látható 950 °C-on az EST 2 (PIROS) kiugróan magas (40%) és a jobb állapotú EST 3 (KÉK) minta szenes maradék tartalma (30%)

⁵³ A mintákat Várhegyi Zsuzsanna, a Magyar Képzőművészeti Egyetem Iparművész Specializáció Bőr szakirányának vezetője válogatta és adatolta. Köszönjük a minták rendelkezésre bocsátását.

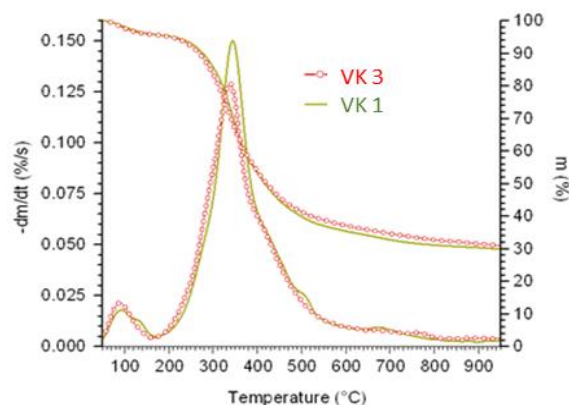
között. Ez utóbbi minta szenes maradék tartalma más történeti mintákhoz hasonló értéket mutatott. A történeti bőrök esetén a magasabb szénmaradék hozam többek között a cserzőanyag mennyiségével, a használati és tárolási módokkal magyarázható. Az égett bőrminta esetében a magasabb szenes maradék értéke magával a bőr, még a világháború során bekövetkezett hőkárosodásával is magyarázható. A korábbi égés során az illó anyagok egy jelentős része már eltávozhatott a mintából. Így a bőrben a szervetlen anyagok koncentrációja megnőtt. Figyelemre méltó hasonlóság volt megfigyelhető a vizsgálati sorba bevont régészeti bőrök mintái között. Az Esterházy égett mintáknál *EST 1–2* (40%), valamint a régészeti bőröknél változó, de az átlagértéknél magasabb (35, illetve 50%) szenes maradék képződött.

A bőrök víztartalmának vizsgálatával a bőr fizikai állapotáról is információt nyújtó adathoz juthatunk. A bőrminták változó víztartalma számos okra vezethető vissza: környezet, bomlási állapot, bevitt anyagok. Mint láttuk, a DSC vizsgálatoknál is eltérő hőmérsékleten történt meg a vízvesztés. A DTG görbéken a víz távozásához köthető csúcsok szintén megjelennek, a csúcs formája mellett, a mintára jellemző a víz eltávozásának hőmérséklete is.

Az Esterházy minták TG/DTG görbén a vízvesztéssel összefüggő csúcsnál szokatlan jelenség volt megfigyelhető. Történeti bőrminták TG/DTG görbén, kettős csúcs jelentkezett mindkét égett Esterházy mintánál *EST 1–2* (PIROS–FEKETE) 50–200 °C tartományban. Az *EST 3*, történeti bőrként inkább jellemezhető mintánál ez a jellegzetes kettős csúcs nem volt megfigyelhető. (12. ábra) A kettős csúcs magyarázata jelenleg még csak feltételes, de elképzelhető, hogy a szabad és a kötött víz elkülönült eltávozásához köthető, mivel a kötött víz magasabb hőmérsékleten párolog ki a mintából. Figyelemre méltó, hogy hasonló kettős csúcs látható az egyik régészeti bőrnél is, mely összefüggésben állhat a minták hasonló előéletével (nedves környezet). (14. ábra) Hasonló jelenség a vízkárosodott (elázott, de nem huzamosabb ideig nedves) mintáknál nem volt megfigyelhető. (13. ábra)

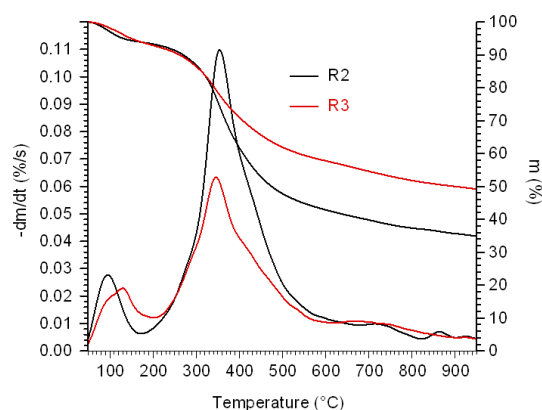


12. ábra
Esterházy minták *EST* TG/DTG görbéje



13. ábra

Vízkárosodott kötésbőrök VK 1 és VK 3 TG/DTG görbéje



14. ábra

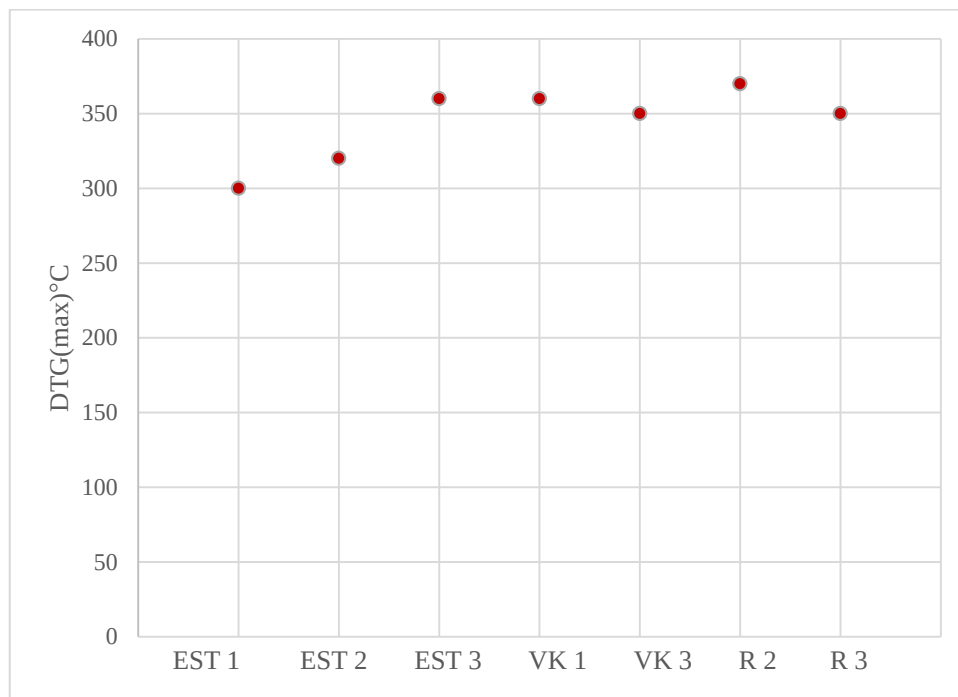
Régészeti bőrök R 2 és R 3 TG/DTG görbéje

A két égett Esterházy mintánál *EST 1–2* a víz elpárolgása a történeti bőrökre jellemző 140 °C értékkel ellentétben, jóval magasabb hőmérsékleten 200 °C körül fejeződött be. Hasonló elnyúló hőbomlási folyamat zselatin esetében volt mérhető egy korábbi méréssorozat alkalmával. Ez a jelenség a zselatin nagyobb vízfelvevő képességével magyarázható.⁵⁴ Hasonlóképpen a zselatinhoz, az Esterházy bőrök hőbomlása is viszonylag magasabb hőmérsékleten indult meg (200°C körül). *Sebestyén et al.* szerint a DTG görbék csúcsa (DTG_{max}) összefüggésbe hozható a minták termikus stabilitásával, de összefüggést mutatnak a zsugorodási hőmérséklet értékeivel is.⁵⁵ A vizsgált történeti mintákkal összevetve, ismét az égett, erősen károsodott Esterházy minták *EST 1–2* esetében mutatkozott szignifikáns különbség. Az erősen károsodott Esterházy mintáknál, melyeket itt az *EST 1* és *EST 2* képvisel, a zsugorodási hőmérséklet mérés kevésbé releváns adatokkal bír (zsugorodási folyamat eltérő jellege, vagy

⁵⁴ Sebestyén Zoltán et al, *Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers*, 182.

⁵⁵ Sebestyén Zoltán et al, *Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers*, 182–183.

hiánya), újabb mérés sorozattal a DTG_{max} és T_s összehasonlítása azonban további adatokkal szolgálhat. **(15. ábra)**



15. ábra

Esterházy *EST*, vízkárosodott *VK* és régészeti bőrminták *R* DTG csúcsainak összehasonlítása

2.6.4. TG/MS mérések eredményei

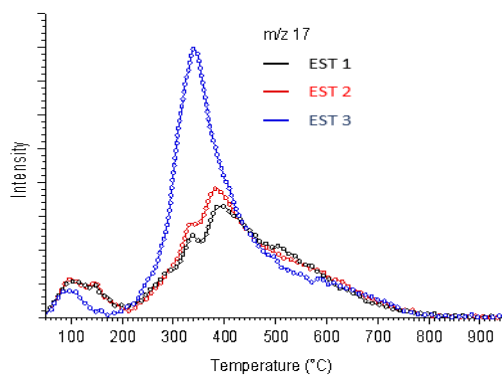
A kollagén degradációja 200°C körül indul meg és 550°C körül fejeződik be. A lebomlás kezdő hőmérséklete összefüggésben állhat a bőr degradációjának mértékével.⁵⁶ A hőközlésre eltávozó alacsony molekulahúlyú bomlástermékek szintén karakterisztikus jelleggel bírnak. A TG/MS vizsgálat során a bomlástermékek képződési profilját a tömegspektrométer detektálja.

A bőrminták ammónia tartalma összefüggésben állhat a lebomlás jellegével és mértékével. A kollagén alapú anyagok kb. 8–13% nitrogént tartalmaznak. A mérés során detektált ammónia (m/z 17) az aminosavak leszakadó, nitrogén tartalmú, imino és amino csoportjaiból keletkezik. A korábbi vizsgálatoknál *Sebestyén et al.* (2015) leírták, hogy a drasztikus kezelési eljárások (savas és lúgos) esetén sem változott szignifikánsan a pergamen és a bőrminták nitrogéntartalma.⁵⁷ Ennek fényében különösen érdekes, hogy az Esterházy rugalmasabb állapotú *EST 3* mintából közel azonos mennyiségben képződik ammónia, mint a *R 2* régészeti bőrből. **(16. ábra)** A két erősen károsodott Esterházy minta *EST 1–2* és

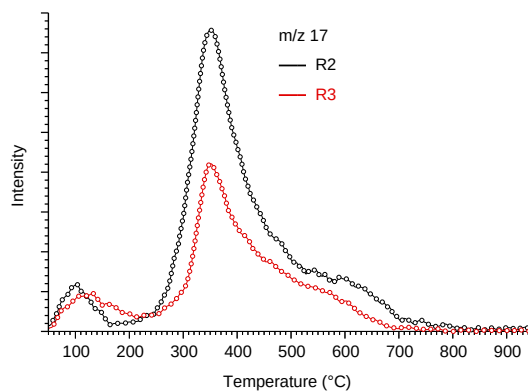
⁵⁶ Sebestyén et al, *Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment*, 421–422.

⁵⁷ Sebestyén et al, *Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment*, 421–422.

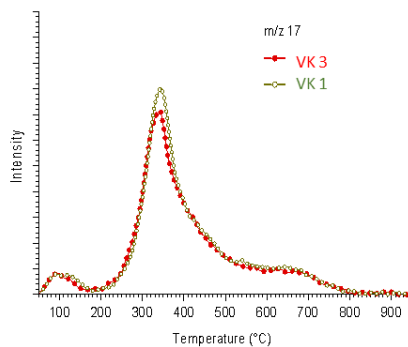
az *R* 3 régészeti minta ammónia képződési intenzitása (m/z 17) igen alacsony. (17. ábra) A két vízkárosodott minta között minimális különbség látható. (18. ábra)



16. ábra
Esterházy *EST* minták hőbomlása esetén az ammónia (m/z 17) fejlődési profilja

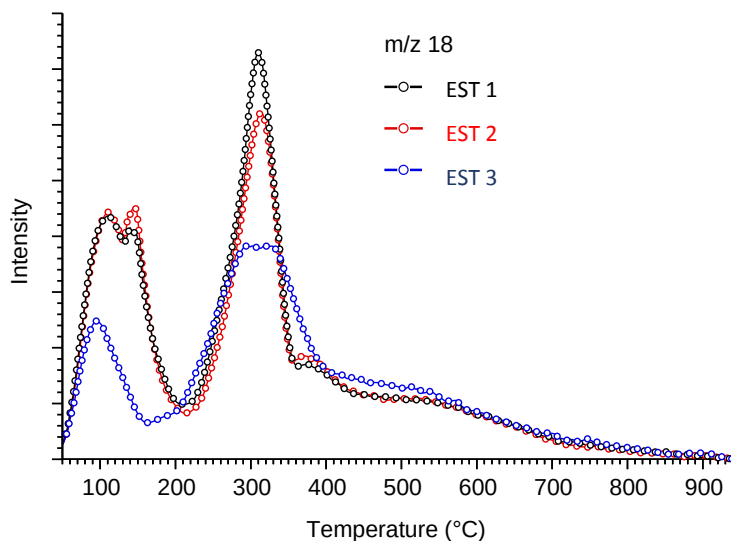


17. ábra
Régészeti minták *R* hőbomlása esetén az ammónia (m/z 17) fejlődési profilja



18. ábra
Vízkárosodott *VK* 1, 3 minták hőbomlása esetén az ammónia (m/z 17) fejlődési profilja

A minta vízfelvételi kapacitását több tényező határozhatja meg, így a bőr állapota, és a benne lévő szervesanyag-tartalom.⁵⁸ Mivel a mintákban lévő kötött és nem kötött víz különböző hőmérsékleten távozik, a minta víztartalmáról is közvetett képet kaphatunk a TG/MS mérések által. A tömegcsökkenés a hőbomlás kezdeti szakaszában a kémiai nem kötött víz eltávozásához (100°C) köthető. Az itt látható csúcs (m/z 18) alakja és intenzitása a víztartalommal áll összefüggésben. A vízvesztéshez kapcsolódó második csúcs 300 °C körül, a hidroxilcsoportok leválását jelzi a kollagén és a cserzőszer molekuláiról. Amennyiben a csúcs 300°C alatt jelentkezik, az a minta korábban végbement hidrolízisét és oxidációját jelezheti.⁵⁹ Az Esterházy minták között ebben az összefüggésben szignifikáns különbség látható. **(19. ábra)** Az első csúcs a jobb fizikai állapotú *EST 3* mintánál 100 °C körül indul, a kettős csúcs azonban szélesebb a két erősen károsodott *EST 1–2* mintánál. Különbség mutatkozik a két csúcs egymáshoz viszonyított intenzitásában is. Intenzív csúcs magasabb víztartalmat mutat, a kötött és nem kötött víz távozásához köthető csúcsok intenzitása (illetve ezek különbsége) közvetve utalhat a mintában lévő kötött és nem kötött víz arányaira, mely ez esetben ez az eltérő korral, a károsodás különböző mértékével állhat összefüggésben. Az *EST 1–2* és *VK* mintákban a kötött víz csúcsa az intenzívebb a második csúcsnál **(21. ábra)**, a régészeti mintéknál a fizikailag nem kötött víz távozáshoz köthető csúcs az intenzívebb. **(20. ábra)** Az is látható, hogy *EST 1* és *EST 2* mintáknál a kötött víz távozásához köthető csúcs jóval intenzívebb a kontrollmintákkal összevetve, az Esterházy minták inhomogenitásának fényében azonban ez az eredményen általános következtetések levonására nem alkalmas.

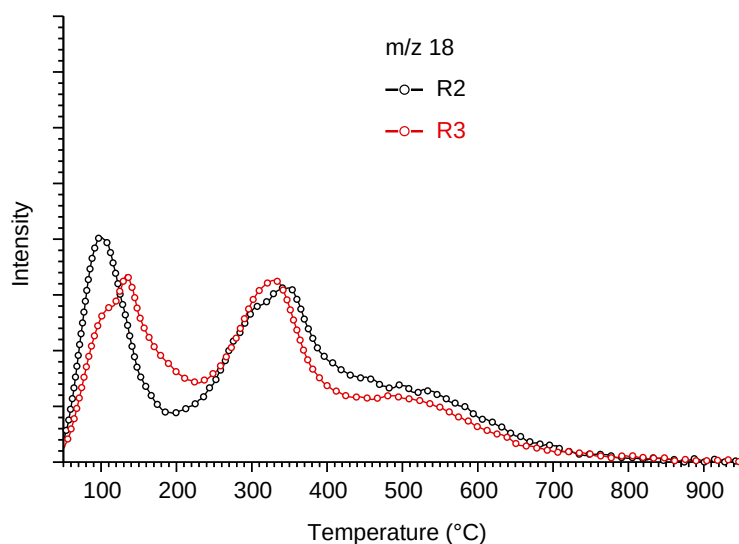


19. ábra

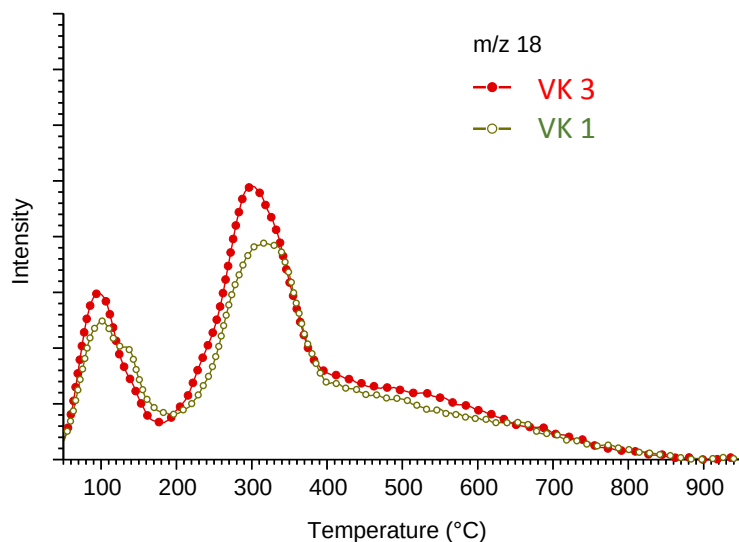
Az Esterházy *EST* minták hőbomlása esetén a víz (m/z 18) fejlődési profilja

⁵⁸ Sebestyén et al, *Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment*, 421.

⁵⁹ Sebestyén et al, *Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment*, 421.



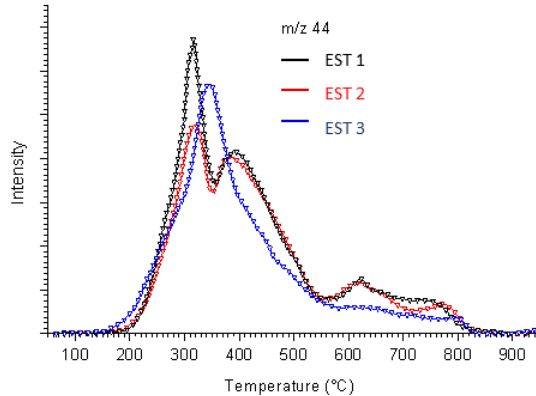
20. ábra
Régészeti minták R hőbomlása esetén a víz (m/z 18) fejlődési profilja



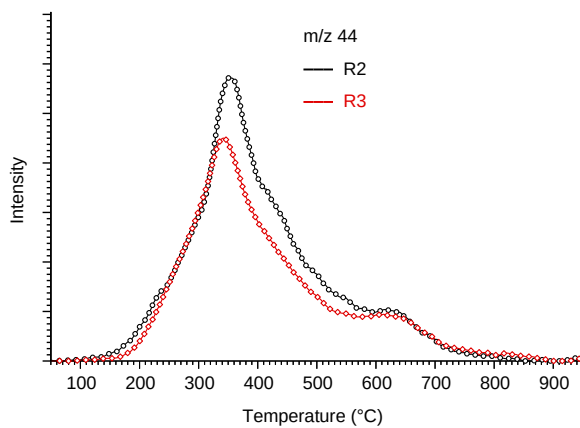
21. ábra
Vízkárosodott VK minták hőbomlása esetén a víz (m/z 18) fejlődési profilja

A szén-dioxid képződési profilján a csúcs (m/z 44) megjelenésének a hőmérséklete összefüggésben áll az idők során már bekövetkezett oxidatív lebomlással. A 300 °C alatt megjelenő csúcs a lebomlás előrehaladottabb állapotát tükrözi.⁶⁰ Az Esterházy és régészeti mintákban a csúcs 300 °C körül jelentkezett. (22. ábra) (23. ábra) A 16. század második feléből minta VK 1, a víz (m/z 18) (ld. 20. ábra) és a szén-dioxid (m/z 44) fejlődési profiljában oxalátokhoz köthető csúcsok jelentkeztek 500 és 700 °C-on. Az oxalát jelenléte a bőr korábbi történetével is összefüggésbe hozható, ismert jelenség, amikor a penészgombák által termelt oxálsavak és CaCO_3 (mészkő) kölcsönhatásából képződő kalcium-oxalát alakul ki a felületen. (24. ábra)

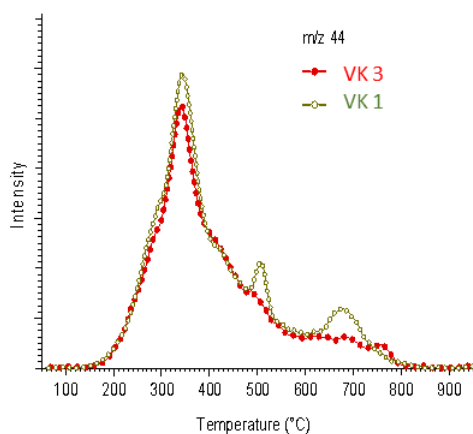
⁶⁰ Sebestyén et al, *Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned*, 423.



22. ábra
Esterházy *EST* minták hőbomlása esetén a CO_2 (m/z 44) fejlődési profilja

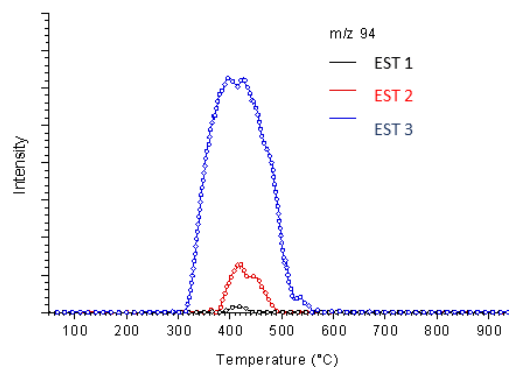


23. ábra
Régészeti minták *R* hőbomlása esetén a CO_2 (m/z 44) fejlődési profilja

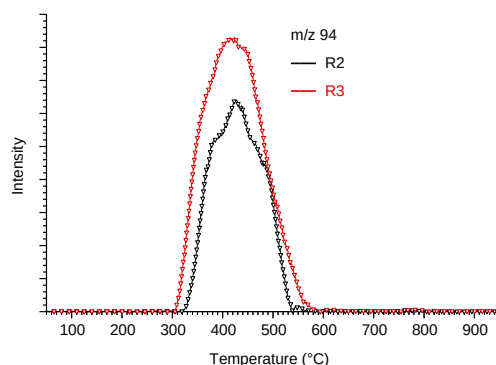


24. ábra
Vízkárosodott kötésbőrök *VK* hőbomlása esetén a CO_2 (m/z 44) fejlődési profilja

A cserzőanyagok hőbomlása közben viszonylag nagy mennyiségű fenol képződik (m/z 94), vagyis az fenol mennyiségének értéke korrelál a cserzőanyag bomlási fokával.⁶¹ Ez esetben is lényeges különbség mutatkozott az „égett” Esterházy *EST 1–2* mintáknál. **(25. ábra)** Az Esterházy és más minták összevetése ez esetben az Esterházy minták sajátos lebomlását mutatja. A talajban eltöltött idő alatt a cserzőanyagok nagy része lebomlik és kimosódhat. Ennek a megállapításnak a fényében ismét indokolt a régészeti és Esterházy minták összevetése. Már a két régészeti mintánál *R 2* és *R 3* – a közel azonos lelőhely és földben eltöltött idő ellenére – is látunk különbséget. A cserzőanyagok lebomlásával képződő fenol csúcs (m/z 94) jóval intenzívebben jelentkezett az *R 2* minta esetében. **(26. ábra)** A két erősen károsodott (égett) Esterházy mintánál *EST 1–2* a képződött fenol (m/z 94) csúcs intenzitása rendkívül alacsony, amely a cserzőanyag nagyfokú lebomlását jelzi. A régészeti és Esterházy minták közötti eltérést a régészeti leleteknél előforduló álcserzés (talajban lévő növényi maradványok cserző hatása) lehetősége árnyalhatja. A két vízkárosodott minta *VK 1* és *VK 3* szintén eltéréseket mutatott, a különbségek azonban csekélynek mondhatók. **(27. ábra)**

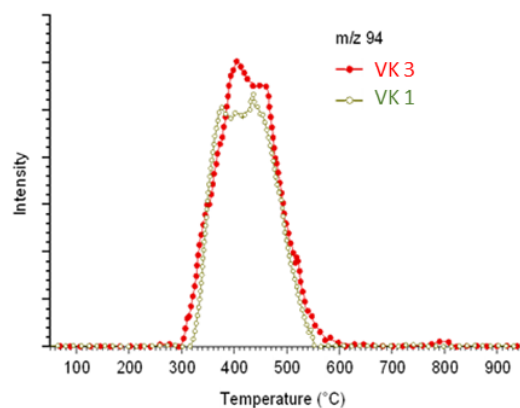


25. ábra
Esterházy minták hőbomlása esetén a fenol (m/z 94) fejlődési profilja



26. ábra
Régészeti minták hőbomlása esetén a fenol (m/z 94) fejlődési profilja

⁶¹ Sebestyén et al, *Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers*, 184.



27. ábra
Vízkárosodott minták VK hőbomlása esetén a fenol (m/z 94) fejlődési profilja

2.7. Összegzés

Az elvégzett rostmorfológia vizsgálatok, elsősorban a polarizációs mikroszkópos megfigyelések a bőr lebomlási fokával összefüggő jellegzetességeket mutattak, s bár a külföldi szakirodalomban közölt referencia vizsgálatok elsősorban pergamenmintákkal történtek, a felmérés az ilyen típusú mikroszkópos vizsgálat létjogosultságát vetik fel erősen károsodott bőrtárgyaknál.

A közreadott nagyműszeres vizsgálatok kísérleti méréseknek tekintendők. Jóval több mérés szükséges további következtetések levonásához, de összegzésként elmondható, hogy vizsgált Esterházy, régészeti és vízkárosodott bőrök mintái szignifikáns eltéréseket mutattak a szakirodalomban közölt adatoktól. Mivel a minták víztartalma, a kötött és szabad víz eltérő viselkedése alapvetően befolyásolja a méréseket, arról a DSC és TG/MS mérésekkel releváns adatokat nyerhetünk, a víz szerepének további kutatása fontos irány lehet a jövőbeni vizsgálatokban, ahogyan a DSC, TG/MS és zsugorodási hőmérsékletek mérések összevetése is, egy reprezentatív mintasor bevonásával.

3. ERŐSEN DEFORMÁLT BŐRTÁRGYAK KONZERVÁLÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A PÁRÁSÍTÁS HATÁSAINAK VIZSGÁLATÁRA

Az Esterházy tok töredékek között számos olyan volt, amely nagyfokú deformálódást szenvedett el, több esetben, olyan mértékben, hogy a darabok értelmezését, így a tokok formai rekonstrukcióját is megakadályozta.

A deformált pergamen és bőr újraformázása gyakran része a restaurálásnak, bár a restaurátorok tisztában vannak a módszer kockázataival, a párasítással történő újraformázás többé-kevésbé rutin konzerválási eljárásnak számít. A mestermunkámban részletesebben ismertetem a víznek a cserzett bőrben betöltött szerepét, a bőr vízfelvételi és víz visszatartási képességének változásait, lehetséges okait, valamint közreadom azokat a kísérleteket, melyeket a károsodott bőrökkel –mesterséges öregítésen átesett és történeti bőrmintákkal (Esterházy és 16–19. századi bőrök) –a párasítás kockázatbecslésének megtervezéséhez kapcsolódnak.

3.1. Víz szerepe a cserzett bőrben

A növényi cserzésű bőrök normál körülmények között 10–16% víz felvételére képesek. Optimális víztartalom mellett a bőr rugalmas, jobban ellenáll a mechanikai igénybevételnek. Az optimálisnál alacsonyabb víztartalom a bőr kiszáradását okozza, ezzel szemben a túl sok nedvesség kedvez a mikrobiológiai károsodásoknak, emellett a cserzőanyag lebomlását is gyorsítja, ugyanis a magas víztartalom megbonthatja a cserzőanyag és kollagén közötti kapcsolatot, ezzel is érzékenyebbé téve a kémiai és biológiai lebomlásra.⁶² A magas víztartalom (20% fölött) kémiai, a bőr lebomlásában szerepet játszó folyamatokat generál, meggyorsítva a hidrolízist és az oxidációt.⁶³ A gyakran változó, szélsőséges relatív páratartalom és hőingadozás törékenységet és merevséget okoz, ugyanis a bőr egyre kevesebb nedvességet képes felvenni.

A cserzett bőrben normál hőmérsékleten és relatív páratartalom mellett a víz többféle szabad, fizikailag kötött, és kémiai kötésű víz formában található meg. A szabad víztartalom egyensúlyban van az RH-val, a kötött víz a fehérje molekulákhoz kötődik. A szabad víz a kollagén rostok között és azok felszínén található, gyenge hidrogén és van der Waals kötéssel kapcsolódva. A kötött víz a fehérje molekulákhoz, tripeptid egységeként két vízmolekulával tud kötődni, elsősorban hidroxil-oldalcsoportok révén.⁶⁴ A vízréteg meggátolja, hogy a fibrillák túl közel kerüljenek egymáshoz, ezzel hajlékonyságukat biztosítja. Normál körülmények között a szabad víz a relatív páratartalom függvényében változik, míg

⁶² Timárné, Balázs Ágnes, *Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebontása* (Budapest: Magyar Nemzeti Múzeum, 1993), 171.

⁶³ Kite–Thomson, *Conservation of Leather and related materials*, 41–43.

⁶⁴ Timárné, *Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebontása*, 170.

a kötött víz a fehérje molekulákhoz kötődve változatlan marad. Fagyasztva szárítás, magas hő és bizonyos szerves oldószerek (pl. alkohol) azonban a kötött vizet is képesek kivonni.

A bőr, egyensúlyra törekszik a környezet páratartalmával, annak megfelelően vesz fel, vagy ad le nedvességet. A cserzett bőr számára a 45–50% relatív nedvességtartalmú környezet az ideális, 40 % RH alatt kiszárad, zsugorodik, 65% RH fölött a mikroorganizmusok (penészgombák) támadhatják meg. A bőr vízfelvételét a bőr porozitása, átjárhatósága és a benne lévő anyagok, sók, kezelőszerek alapvetően módosíthatják.⁶⁵

Mi befolyásolhatja a bőr vízfelvételi képességét? Börminták vízfelvételi képességét többen vizsgálták. Történeti bőrtárgyakról és mesterségesen öregített bőrökről vett mintákat hasonlított össze Hallebeek (1992) vízfelvételi kapacitásuk vizsgálatához.⁶⁶ A mesterségesen öregített mintáknál a vízfelvételi kapacitás a minta öregítésének mértékével egyenes arányban csökkent. A természetes öregedésen átesett bőröknél ezzel ellentétes folyamatot figyelt meg. A felvett víz mennyisége a lebomlás előrehaladásával egyenes arányban nőtt. A felvett víz leadásában is különbség mutatkozott, a lebomlottabb bőröknél a víztartalom csökkenése is lassabb volt. A jelenséget higroszkopikus lebomlási termékek jelenlétével magyarázták, melyek amellet, hogy nagyobb mennyiségű vizet képesek felvenni, alacsonyabb környezeti páratartalom esetén is megtartják azokat. A vízfelvételi képesség eltérését feltehetően a szabad és kötött víz egyensúlyának megváltozása okozza. A nagyobb vízmennyiség feltehetően a kötött víz formájában van jelen (ami a higroszkópos lebomlási termékeknek tudhatók be. pl. egyes aminosavak lebomlásával keletkező bomlástermékek), így a bőr nagyobb mennyiségű víz felvételére képes. Hasonló jelenséget figyelhetünk meg az enyvesedés állapotában lévő bőröknél is. Eltéréseket figyeltek meg a cserzéssel való összefüggésben is. A kísérletek azt mutatták, hogy a cserzetlen bőr, a nagyobb számú hidrolizálható csoport okán nagyobb vízfelvételre képes, de a cserzés fokának is hatása volt a vízfelvételi kapacitásra. A vízfelvételi képesség a cserzőanyag típusától is függ: kondenzált cserzőanyag (pl. mimóza) esetében a vízfelvétel nagyobb. Calnan (1991) mesterségesen öregített mintáknál vizsgálta a vízfelvételi kapacitás alakulását. 25 °C és 65% RH mellett előkondicionált minták súlyát lemérték, majd 18 óra időtartamban, 105 °C-on szárították, majd ismételten lemérték. A minták vízfelvételi képessége a cserzőanyagok szerint is változott, de megállapították, hogy a száraz körülmények között tartott minták kisebb mértékű vízfelvételre képesek, mint azok, melyeket előzőleg magas páratartalomban tartottak, ám szignifikáns különbség nem mutatkozott.⁶⁷

Calnan és Thornton (1996) vizsgálata során megállapítható volt, hogy a vízfelvétel (mint exo-term folyamat) és leadás a bőr hőmérsékletének megváltozásával jár. A bőr természetes öregedésével a levegő nedvességtartalom változására másként reagál, mint az új bőr. Telített sóoldattal beállított, vál-

⁶⁵ Kite–Thomson, *Conservation of Leather and related materials*, 41.

⁶⁶ Hallebeek, *Moisture Uptake/Release and Chemical Analysis*, 107–112.

⁶⁷ Calnan, *Ageing of vegetable tanned leather in response to variations in climatic conditions*, in *Leather. Its composition and changes with time*. szerk. Calnan, Christopher, Haines, Betty (Northampton: Leather Conservation Centre, 1991), 49.

tozó RH értékű (35%–86%) párakamrában helyezték el a mintákat, a bőr hőmérsékletét digitális hőmérsékletmérővel és a bőrbe szúrható mikroszondákkal határozták meg. A rosszabb állapotban lévő mintáknál nagyobb hőmérsékletváltozásokat észleltek, főként a magas RH-jú közegben, ugyanakkor felhívták a figyelmet, hogy a vizes kezelések hasonló veszéllyel járnak, a vízfelvétellel járó hőmérséklet emelkedés a lebomlott bőröknél a T_s közeli hőmérsékletet is indukálhat. A nagyobb vízfelvételi képességet a lebomlott állapottal magyarázták, mivel a bőrszerkezet koherenciájának csökkenésével jár, a rostok rövidebbek, a rostszerkezet jobban átjárható, így a vízfelvétel mértéke nő.⁶⁸

Bowden (1999) a pergamen felületén termikus mérésekkel követte a vízfelvételi és leadási ciklusokat.⁶⁹ Zselatin, új és történeti pergamen minták viselkedését hasonlítta össze. A szerző megállapítása szerint az RH ciklikus változása okozta termikus válaszok, a történeti pergamenek esetében a zselatin minta viselkedéséhez voltak hasonlóak. Ezzel is felhívta a figyelmet a vízfelvétel indukálta termikus hatásokra.

3.2. Víz szerepe a bőrrestaurálásban

A bőr víztartalmának mérése a bőr állapotáról nyújt információt, de a víz bejuttatása a bőrbe a deformált pergamen és bőrtárgyak konzerválási eljárásainak is része. A víz folyékony állapotban nem alkalmas kezelőszer a bőr számára; besötétedhet, megkeményedik, erősen lebomlott bőr esetében enyvesedést, rostkárosodást okoz, megbonthatja a cserzőanyag és a kollagén kötéseit. A víz hatására a rostok megduzzadnak, távozáskor zsugorodás lép fel. Ezért a bőr kezelőszerek általában olaj/zsír vizes emulziók, melyek zsírozóanyagokon (olaj) kívül változó arányú szerves oldószert, vizet és emulgeálószer (felületaktív anyagokat) is tartalmaznak, használatuk ma már csak ritkán indokolt.⁷⁰

A víz felületaktív anyagokkal, poláros (alkohol, izo-propil alkohol) és nem poláros (benzin) oldószerekkel keverve, jó állapotú bőröknél, főként felületi tisztításhoz használható.⁷¹ Nagy mennyiségű vízzel érintkezik a tárgy, ha valamilyen vizes ragasztóanyagot (enyv, keményítő) használunk a szerkezeti megerősítéshez, javításhoz. Hasonlóan a kezelőszerekhez, erősen lebomlott pergamen és főként

⁶⁸ Calnan, Christopher, Thornton, Caroline, Determination of Moisture Loss and Grain, in *Advanced study course 1999, 6-10 July, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts: Methods in the analysis of the deterioration of collagen based historical materials in relation to conservation and storage. Preprints* (Copenhagen: Royal Danish Academy, 1999), 17–22.

⁶⁹ Bowden, Derek, Studies of the Changes in Thermophysical Behaviour of Parchment using Surface Sensing Technics, in *Advanced study course 1999, 6-10 July, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts: Methods in the analysis of the deterioration of collagen based historical materials in relation to conservation and storage. Preprints* (Copenhagen: Royal Danish Academy, 1999), 161–167.

⁷⁰ Kissné, Bendefy Márta, Zsírozó- és kenőanyagok hatása a bőr állapotára, *Isis. Erdélyi Magyar Restaurátor füzetek* 8–9 (2009): 77–87.

⁷¹ Kite–Thomson, *Conservation of Leather and related materials*, 125.

kondenzált cserzőanyagokkal cserzett bőrtárgyaknál a ragasztóban lévő víz a kollagén zselatinálódásához, akár szobahőmérsékleten bekövetkező spontán zsugorodásához vezethet.⁷²

3.2.1. Párásítás, mint deformált bőrtárgyak kezelésének módszere

Noha a párásítás az egyik leggyakrabban alkalmazott bőrkonzerválási módszer, nem szabad figyelmen kívül hagyni, a víz bármilyen formában való alkalmazása nem visszafordítható, erőteljes beavatkozás, amely a kollagén rostok szintjén megy végbe. A víz hatására a kollagén megduzzad, száradással zsugorodhat, szélsőséges esetben a kollagén elveszti rostos jellegét és ragasztószerű szubsztanciává alakul. A fizikai változáson túl szintén visszafordíthatatlan kémiai reakciókban vesz rész.

A víz sajátos alkalmazása, amikor légnemű halmazállapotban használjuk, főként cserzett és cserzetlen bőrök (pergamen) tárgyak deformálódásainak csökkentésére. Másik alkalmazási terület a régi ragasztó anyagok duzzasztása, eltávolításuk megkönnyítése céljából.

A deformálódások használatból, nem megfelelő tárolásból, vagy szélsőséges körülményekből eredő elváltozások, melyek a bőrtárgyak egyik tipikus károsodásának tekinthetők. A papír és bőrkonzerválásban a 1980-as évektől egyre gyakrabban alkalmazzák a deformálódások mérséklésére, a vízgőzzel történő lágyítást. A lágyítás vagy párásítás a normál körülmények között előforduló RH értékek emelésével, víz párologtatásával, vagy valamilyen közvetítőanyag, pl. telített sóoldatok segítségével történik.⁷³

A párásítás gyakorlati kivitelezésének első lépése a kívánt RH közeg beállítása.⁷⁴ Az egyik módszer szerint levegőtől izolált párasátorba, vagy bura alá helyezik be a kezelendő tárgyat. A lágyítás után kezdődhet meg a bőr formára igazítása. A háromdimenziós bőrtárgyak esetében sokszor van szükség ellenforma készítésére, vagy a tárgy kitöltésére. A kitöltő anyag vagy ellenforma inert anyagokból készül, illetve műtárgybarát, nem nedvszívó anyaggal (Bondina, Mylar, különböző poliészter anyagok) szokás izolálni.

A gyakorlatban kisebb figyelmet kap, de a bőrtárgy vagy pergamen magas páratartalommal való kezelés után az RH fokozatos csökkentése is szükséges lehet. A formára igazított tárgyat átmenet nélkül, vagy fokozatosan „száradni” hagyják, hogy a kívánt formát tartósan megőrizze és előkészítsék a tárolási körülményekre (a raktár vagy műhely páratartalom szintjére).

⁷² Larsen et al, Transformation of Collagen into gelatine in Historical Leather and Parchment Caused by Natural Deterioration and Moist Treatment, in *ICOM-CC Leather and Related Materials Working Group. Internal Meeting* (Offenbach: Deutsches Ledermuseum, 2012), 65–66.

⁷³ Rácz Róza, Magas hőmérsékleten zsugorodott és deformálódott 18. századi bőrcsizma restaurálása, *Műtárgyvédelem* 31 (2006): 120–123.

⁷⁴ A relatív légnedvesség valójában egy viszonyszám, amely megmutatja, hogy zárt térben, az adott hőmérsékleten a levegőt telíteni képes vízgőz-mennyiségnek (telítettségi páratartalom) hány százaléka van jelen. Mivel a telítettségi páratartalom a hőmérséklet növekedésével nő, az RH dinamikus viszonyban áll levegő hőmérsékletével, a hőmérséklet növekedésével csökken, illetve csökkenésével az RH nő.

3.2.2. Párásítás módszerei és segédanyagai (rövid áttekintés)

A párásítás útján kivitelezett, lágyítós kezelések két formája ismert, az első esetben az RH mértéke nem szabályozható, illetve valamilyen készülék vagy anyag segítségével szabályozható.

A párásítás legegyszerűbb módja a **víz egyszerű elpárolgatása** egy levegőtől elzárt párasátorban, vagy búra alatt. Mivel a párásítás mértéke nem szabályozható, így a párasátorban hamar igen magas, 90–95% RH alakulhat ki.

Víz párolgatásával, de biztonságosabban használhatók a **légáteresztő membránok**.⁷⁵ Kereskedelmi forgalomban két eltérő kémia összetételű formája szerezhető be. A Gore-Tex két rétegből áll, politetrafluoretilén (PTFE) membrán – pórusmérete 0,2 µm – és poliészter hordozó laminátuma.

A Sympatex márkanévű laminátum membránrétege módosított poliészter, mely 10 µm vastag, szerkezete nem porózus, de vízzel érintkezve a poliészter membrán megduzzad, így átjárhatóvá válik a gáz jellegű anyagok számára. Ellentétben a Gore-Tex laminátummal, a Sympatex membránon az oldószerek folyékony halmazállapotban nem hatolnak át, gáz formában azonban igen. Kémiai anyagok közül legkevésbé az erős lúgoknak áll ellen.

Optimális esetben **professzionális pára kamra** áll rendelkezésre, a készülékek nem csupán a RH-t, hanem a hőmérsékletet is szabályozzák, elkerülve a külső hőmérséklet okozta RH változásokat.

A páratartalom sajátos szabályozási módszere lehet a **telített sóoldatok** alkalmazása.⁷⁶ Ismert, hogy telített sóoldatok – tehát az oldott komponens koncentrációja megegyezik az adott körülményekhez (hőmérséklet, nyomás) tartozó oldhatóságával és a feleslegben hozzáadott anyag oldatlanul visszamarad – párolgásakor a telített sóoldatra jellemző relatív páratartalmú közeg érhető el megfelelő méretű zárt térben.⁷⁷ Használhatóságukat azonban számos tényező befolyásolhatja: a sóoldat toxicitása, lehetséges károsító hatása, a só kristályok „vándorlása”.

A **szilikagél** tartalmú anyagok porózus szerkezetének köszönhetően nagy mennyiségű vizet képesek megkötni. Leggyakoribb múzeumi alkalmazásuk kiállítási tárlók stabil RH %-nak fenntartását szolgálja. Konzerválási célból is érdemes számolni velük, mivel kíméletes párásításra alkalmasak, illetve intenzívebb párásítás bevezetéseként is szóba jöhetnek. A szilikagél és ezek változatai magasabb páratartalmon a levegő víztartalmát megkötik, alacsonyabb páratartalom esetén vizet adnak le. Amennyiben magasabb páratartalmat szeretnénk vele beállítani (a forgalmazóktól különböző értékre kondicionálva rendelhető meg) a termék többféleképpen kondicionálható a kívánt RH eléréséhez. A szilikagél egyéb összetevők nélkül széles RH értékben használható páratartalom stabilizálására. Az *Art Sorb*⁷⁸

⁷⁵ A légáteresztő membránokról részletesen, ld.: Dobrusskin, Sebastian, Singer, Hanna, Banik, Gerhard, Humidification with moisture permeable materials, in 7. *Internationaler Graphischen Restauratortag 26-30 August 1991, Uppsala/Sweden*. Preprints, szerk. Palm, Jonas K., Koch, Mogens S. (Uppsala, 1991), 1–12. <https://iada-home.org/events/vii-iada-congress-1991-uppsala/> és https://www.conservation-wiki.com/wiki/PMG_Humidification,_Drying_and_Flattening (2022. március 27.)

⁷⁶ Járó Márta, Tárolóklíma és szilikagél, *Műtárgyvédelem* (2002): 164.

⁷⁷ Járó Márta, Klímatisztítás, világítás és raktározás a múzeumokban (Budapest: Magyar Nemzeti Múzeum, 1991), 54–55.

⁷⁸ Gyártó: FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.

kazetták (összetétele: 90% Si₂O és 10% LiCl), viszonylag széles értékek közötti, 40–75 % RH biztosítására alkalmasak, ám klór tartalmánál fogva alkalmazása elsősorban fém tárgyalakító anyagok esetén ellenjavalt. Hasonlóképpen működnek a *Pro-Sorb* (97% SiO₂ and 3% Al₂O₃) termékek, melyekkel 30–60%-os RH-jú közeg érhető el. Az *Art Sorb*-tól eltérően a termék nem tartalmaz lítium-kloridot, így felhasználása fémekre sem jelent veszélyt.

3.3. Párásítás hatása a bőrre

Mivel jelenleg csak a bőr teljes víztartalma határozható meg, az sem vizsgálható egzakt módon, hogy a párásítással csak a szabad, illetve a kötött víztartalmat növelhetjük. A párásítás tűnhet bármily kíméletes eljárásnak, visszafordíthatatlan folyamatokat indít be és több esetben ellenjavallott lehet. Az elváltozások vízérzékeny (pl. elenyvesedés fázisában lévő kollagén rostok, világos bőrok, vörös bomlás jeleit hordozó anyagok esetén nagyobb valószínűséggel fordulnak elő, tehát a kezelés előtt mérlegelni kell a kezelés előnyét és lehetséges veszélyeit. A kezelés előtt a bőr rostmorfológiai vizsgálata, ép és töredék rostok aránya, a rost konzisztenciája a kezelés megtervezéshez elengedhetetlenül szükséges.

Néhány, a párásítás okozta, lehetséges elváltozás:

1. Bármely formában is alkalmazzuk a párásítást, nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a víz bejutása a rostok közé jelentős energia bevitellel jár, amely exoterm folyamatként hőfejlődéssel jár együtt. A víz és az emelkedett hő már szobahőmérsékleten is a bőr elenyvesedését okozhatja.
2. pH változása. Bár a bőr csökkent nedvességtartalma a savasító anyagok (oldható szulfát és nitrát mennyiség) koncentrációját vonja maga után,
3. A párásítás során bevitt nedvesség a hidrolízis felgyorsulásával járhat.
4. Méretváltozás. A párafelvétel a kollagén rostok duzzadásával jár, nagymérvű méretváltozásra elsősorban pergamentárgyaknál kell számítani.⁷⁹
5. A megnövekedett páratartalom mikroorganizmusok megjelenésének kedvez, 20 °C és 65% RH fölött a penészgombák nagyon hamar megjelenhetnek, ezért a kezelés előtti alapos száraztisztítás, illetve fertőtlenítés, kezelés közben pedig illóolajok párologtatása javasolt, amennyiben nincs ellenjavallata.
6. A párásítás ásványi anyag, vagy korábbi kezelőszerek „vándorlásával” járhat együtt, amely a művelet befejezte után megjelenhet a felszínen.

⁷⁹ Slotow, Nathan, *Conservation and Exhibitions. Packing, Transport, Storage, and Environmental Considerations* (Butterworth: 1987), 13–14. Id. még: Darabos, Edit, Carlo Bugatti bútorok pergamenborításának restaurálása, *Műtárgyvédelem* 35 (2010): 20–22. A projekt anyagvizsgálati részéről készült konferencia poszter: *Historical or archaeological leather? An investigation on the condition of heat and moisture damaged, excavated leather items*, ICOM-CC 18th Triennial Conference, Copenhagen. Preprints. in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints. Copenhagen 4–8. September 2017*, szerk. J. Brindgland, art 0604 (Paris: International Council of Museums)

7. Erősen lebomlott bőröknél, vízérezékeny tárgyakkal már párasítás hatására is felléphet sötétedés, illetve spontán enyvesedés.⁸⁰ Erősen károsodott, elsősorban vörös bomláson átesett bőröknél, ahol a zsugorodási hőmérséklet szobahőmérséklet körüli is lehet, spontán zsugorodással járhat.
8. Gyakran előfordul, hogy a kezelendő tárgy egyenetlen minőségű bőrből készült, ezért a párasításra is eltérően reagál, de a korábban vízkárt szenvedett, vagy hő károsodott területek is más-ként viselkednek, mivel vízfelvételi képességük megváltozott, kezelés után (száradás) fizikai különbségek jelentkezhetnek.⁸¹
9. Lakkozott, felületkezelt bőrök felületének változásával is számolni kell, pl. a lakkréteg „bevakulása” formájában.
10. Társanyagok károsodása, illetve a tárgyalakító bőrtől való eltérő viselkedése (pl. fémkorrózió, fémfonallal díszített bőrök, rátétek).
11. Színes anyagok (festék, színezék, kötőanyag) levérzése vagy a kötőanyag duzzadása. A megduzzadt, ragadóssá váló kötőanyag a segédanyagokra tapadhat, dörzsölésre károsodhat.

A lehetséges kockázatokat figyelembe véve, a kezelést lehető legrövidebb időre és a minimális páratartalom szintre kell korlátozni, akár kompromisszumok megkötése által is. A lehető legkisebb mértékű kezelést célszerű megcélozni, pl. kevésbé deformált bőrtárgyak esetében már 60% körüli relatív páratartalom is elegendő lehet. Ezért a nem szabályozható megoldásoknál (ide tartoznak a légáteresztő membránok is) a párasátorban igen hamar magas, 90–95% RH alakulhat ki, ezért az alacsonyabb páratartalomon végzett hosszabb kezelés kíméletesebbnek tekinthető, mint a gyors, de magas páratartalomra való kezelés. Több esetben a tárgy alacsonyabb páratartalomra zajló előkondicionálása is szükséges lehet, mielőtt nedvesebb közegbe helyezzük, mely főként kompozit tárgyak esetén lehet javallott. A munkaszoba páratartalmának emelése, illetve közelítése a páraakarában lévő értékekhez (RH és hőmérséklet) a páraakarára stabil értékeinek fenntartásában jelent segítséget, illetve a bura vagy sátor nyitásakor nem kell gyors páratartalom eséssel, esetleg a víz kondenzációjával számolni. A kezelés után a páratartalom fokozatos csökkentésével a tárgy jobban alkalmazkodik a kialakított/visszaadott formához.⁸² Amennyiben a tárgy részleges deformálódást szenvedett el, a teljes felületen történő párasítás kiváltására helyi párasítási módszerek alkalmazhatók.

⁸⁰ Sully, D. M., Humidification. The reshaping of leather, skin and Gut objects for display. in *Conservation of leather and related objects. Interim Symposium at the Victoria and Albert Museum*, London, 24 & 25 June (London: Victoria & Albert Museum, 1992), 52.

⁸¹ Darabos, *Carlo Bugatti bútorok pergamenborításának restaurálása*, 16–17.

⁸² Rácz, Magas hőmérsékleten zsugorodott és deformálódott 18. századi bőrcsizma restaurálása, 121–123.

3.4. Kísérletek a párasítás hatásának vizsgálatára

3.4.1. A vizsgálat célja

A mestermunkában közreadott vizsgálatokkal egy olyan vizsgálatot kívántam összeállítani, amely segíthet az erősen károsodott bőrtárgyak restaurálásának megtervezéséhez. Az Esterházy totók többségéhez igen merev, deformálódott, zsugorodott bőrtöredékek tartoztak. A tisztítási, konzerválási feladatok megkezdése előtt a tervbe vett kezelési módok hatását kívántuk ellenőrizni. A deformálódások mérséklésére a bőr lágyítása (párasítás) kézenfekvő módszernek ígérkezett. Fontosnak tartottuk azonban annak felmérését, hogy az erősen deformált, zsugorodott Esterházy tokoknál mely kezelési módok lehetségesek, a párasítás indukál-e visszafordíthatatlan folyamatokat, mely típusú károsodásnál kontraindikált a lágyítás alkalmazása? Bekövetkezik-e változás a bőr fizikai állapotában, befolyásolja-e a zsugorodási hőmérsékletet, detektálható-e a pH változása?

A vizsgálatokkal arra szerettem volna választ kapni, hogy az intenzív párasítás hatása, a rost morfológiai vizsgálatokkal ellenőrizhető-e, illetve kimutatható zsugorodási hőmérséklet ellenőrzésével. A vizsgálatba eltérő fizikai állapotú Esterházy tokok bőrmintáit, változatos korú és állapotú történeti bőrtárgyak (16–20. század eleji, eltérő lebomlási folyamatokat mutató bőrök: savas lebomlás, vízkárosodás) mintáit, néhány régészeti bőr és mesterséges öregítésen átesett új bőroktvontam be. A változó mintaigény (g/vizsgálat) miatt a teljes vizsgálatssorozat nem volt elvégezhető minden mintával. Elsőként az öregítési kezeléseket, majd a mintákkal végzett párasítási kísérleteket ismertetem.

A pergamen és bőrminták hővel való kezelése a mesterséges öregítés elterjedt módja. A tervezett kísérletsorozatban kétféle, hővel (oxidatív), valamint magas RH és magas hő behatással (hidrolízist elősegítő) történő kezelést (öregítést) terveztem. Az elmúlt időben több olyan kísérletsorozatot publikáltak, ahol a hővel történő öregítés mellett, a mintákat magas hő és magas RH mellett is kezelték. Természetesen a mesterséges öregítés módszereivel az a komplex folyamat nem modellezhető, melyen egy történeti bőrtárgy keresztül mehet, hiszen a bőrök fajtája, készítési sajátossága, a bevitt kezelőszerek hatása, tárolási körülményei és a használat igen nagy hatással vannak a bőrök lebomlására.⁸³ Az Esterházy tokoknál a hővel és magas RH-n (nedvesség) történő öregítési módszer azonban gyakorlati jelentőséggel is bír, hiszen a tokoknál mindkét faktor megfigyelhető. Kezdetben a bombázás gerjesztette tűz, majd az azt követő magas nedvességtartalmú közeg együtt okozta a tárgyak elváltozásait. Az az összetett lebomlás, amely az Esterházy tokok nagy többségére jellemző, ezekkel az öregítési módokkal csak részben modellezhető, de mindenképpen alkalmasnak mutatkozott a hő és nedvesség, illetve ezek kombinációja indukálta hatások vizsgálatára.

⁸³ Larsen, René et al, *Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather*, 145–165.

3.4.2. Szakirodalmi előzmények

A vizsgálati sor összeállítása előtt áttekintettem a szakirodalmat, elsősorban a legfrissebb tanulmányokra koncentrálva, melyek új és történeti mintákat egyaránt bevontak a mintasorba. A szakirodalomban található mesterséges öregítési kísérletek mind a ciklusok hosszában, mint a beállított paraméterek tekintetében igen eltérőek, legnagyobb részük pergamennel történt, mivel ez esetben a cserzőanyagok hatásával nem kell számolni, a kollagénrost viselkedése jobban követhető. *Riccardi és Mercuri* (2009) 2, 7, 14 és 21 nap időtartamban és 80 °C és 65% RH mellett öregített szintén pergamen mintákat.⁸⁴ *Badea et al* (2012) hővel (40, 60, 80 °C) különböző RH értékeken (40, 60 80 % RH) 1, 2, 4, 6, 8, 16 32 nap időtartamban kezelt pergamen mintákat. A mintákat DSC vizsgálattal hasonlították össze, összefüggést találva a denaturációs csúcs, a kezelési hőmérséklet és az RH összefüggésében, jelesül abban, hogy magasabb hőmérséklet és RH mellett, alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezett. A szerzők ennek ellenére felhívták a figyelmet, hogy a zsugorodási hőmérsékleti és DSC értékek a rost szerkezet felmérésével együtt adnak átfogó képet a minta (tárgy) állapotáról.⁸⁵

A természetes polimerek, mint a pergamen és bőr víztartalma nagy szerepet játszik a lebomlási folyamatban, de nem lehet figyelmen kívül hagyni a hélixet stabilizáló szerepét sem. *Badea et al* kísérletükben a minta víztartalmának jelentőségével is foglalkoztak. Megállapították, hogy a kollagén denaturálódása nagyban összefügg a minta víztartalmával. Minél magasabb volt a víztartalom, annál alacsonyabb hőmérsékleten ment végbe a denaturálódás. A hővel történő kezelés (100 °C) lényegesen nagyobb változást okozott, mint a 80 °C és magas RH mellett végzett kezelés. A magas hő a szerkezeti víz elvesztését okozza, ezáltal a hélix stabilitása csökkent.⁸⁶ 40 °C mellett a stabilitás kissé nőtt, köszönhetően a fibrillák közé beépülő víznek és a keresztkötéseknek. Ezzel párhuzamosan, a magasabb RH a denaturálódási hőmérséklet csökkenését okozta.⁸⁷

Mühlen Axelsson et al (2016) 120 °C fokon 24, 48 és 96 óra időtartamban vizsgált új és történeti pergamen mintákat.⁸⁸ *Mühlen Axelsson et al* egy későbbi vizsgálatban már három kezelési sort végzett

⁸⁴ Riccardi, Antonella et al, Parchment Ageing Study. New methods based on thermal transport and shrinkage analysis, *e-Preservation Science* 6 (2010): 91.

⁸⁵ Badea E., Della Gatta, G., Usacheva T., Effects of Temperature and Relative Humidity on Fibrillar Collagen within Parchment: A Micro Differential Scanning Calorimetry Study (micro DSC), *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012): 346–353.

⁸⁶ Badea et al, *Effects of Temperature and Relative Humidity on Fibrillar Collagen within Parchment: A Micro Differential Scanning Calorimetry Study*, 352.

⁸⁷ Badea et al, *Effects of Temperature and Relative Humidity on Fibrillar Collagen within Parchment: A Micro Differential Scanning Calorimetry Study*, 350.

⁸⁸ Mühlen Axelsson, Kathleen et al, Degradation of collagen in parchment under the influence of heat-induced oxidation: Preliminary study of changes at macroscopic, microscopic, and molecular levels, 48–49. DOI: 10.1179/2047058414Y.0000000140. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/2047058414Y.0000000140?journalCode=ysic20> (2021. 06. 16.)

el. (2017), mely során 150 °C, 0% RH mellett 96 óra időtartamban kezelt pergamen mintákat. Egy mintasort 28 nap időtartamban 80 °C-on és 60 % RH mellett kezelt. A savas lebomlás modellezésére egy további mintasort 0,01M-os sósavban (95–97 % w/w) 2 óra időtartamban, 25 °C-on kezelt.⁸⁹

Mühlen Axelsson *et al* (2017) mindkét öregítési eljárásnál (magas hő és magas hő-páratartalom kombinációja) a pergamen minták hidrotermikus stabilitásának gyengülését figyelte meg. A történeti és mesterségesen öregített mintákat összehasonlítva, az utóbbi mintáknál figyelt meg nagyobb változást, tekintet nélkül az öregítési eljárásra. A történeti minták nagyobb inhomogenitása is megfigyelhető volt. Az öregített mintáknál a hidrolitikus oxidáció (magas hő és magas RH) a hidrotermikus stabilitás drámai csökkenését okozta. A hővel történő öregítés a rostszerkezet drasztikus megváltozását eredményezte, olyannyira, hogy a zsugorodási hőmérséklet mérésénél a fő fázis sem volt észlelhető, arra utalva, hogy a zsugorodás C intervalluma feltehetően már szobahőmérsékleten végbement. Ezzel ellentétes jelenségeként, néhány, zsugorodási aktivitást mutató rostnál a vártnál magasabb értéken következett be a C intervallum, a kialakuló keresztkötéseknek és a főként hidrofób részeket tartalmazó rosttöredékeknek köszönhetően. A szerző a rostok morfológiai elváltozásait is elemezte. A korábban leírt ellaposodott (*flat*) rostok, és a „gyöngyök a szalagon” jelenség a hővel történő öregítés után általánosan megfigyelhető volt. Rost morfológiai elváltozások történtek a hidrolitikus öregítés után is, de jellemzően csak az új pergamen mintáknál. A magas hő és magas RH kezelés jellemzően a rostok ellaposodását és áttetszőségét okozta, semmint a rostok drasztikus változását és a *pearls on a string* jelenséget.⁹⁰ A kutatók megfigyelése szerint, mind az oxidatív, mind a hidrolitikus károsodás hasonlóan támadja meg a pergamen fibrillákat, a hidrofíl részek duzzadását, előrehaladott állapotban a fibrilla (rost) jellemzően a *pearl* szakasz közepén bekövetkező aprózódását okozza.

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1. „Afrika kecskebőr, „oázisbőr” (beszerzés az 1980–1990-as évekből). Az adatok a bőr csomagolásán volt látható. Minta elnevezése: <i>K1</i>, Cserzőanyag: növényi/hidrolizálható (vanillin teszt negatív)2. 18. századi kötésbőr gerincborítása (kecskebőr). Minta elnevezése: <i>TK1</i>3. 19. századi vörös bomlás jeleit mutató kötésbőr. Minta elnevezése: <i>VB1</i> (a mintával csak hő-oxidációs OÖ öregítés történt) |
|---|

3.5. Az öregítési kísérletek

Az Esterházy mintáknál megfigyelt rostmorfológia jelenségek okán, mint „gyöngy a szalagon” elváltozás, a rostok megcsavarodása, széttörése, kérdésként merült fel, hogy a fentiekhez hasonló paraméterű

⁸⁹ Mühlen, Axelsson, K., Larsen, R., Sommer, D.V.P. and Melin, R., Establishing the relation between degradation mechanism and fibre morphology at microscopic level in order to improve damage diagnosis for parchment – a preliminary study, in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints. Copenhagen, 4–8 September 2017*, szerk. J. Bridgeland, art 0507 (Paris: International Council of Museums, 2017), 1–9.

⁹⁰ Mühlen Axelsson *et al*, *Establishing the relation between degradation mechanism and fibre morphology at microscopic level in order to improve damage diagnosis for parchment – a preliminary study*, 5–6.

öregítések a bőrmintáknál is indukálhatnak hasonló morfológiai elváltozásokat, ezzel összefüggésben kimutatható a kezelések (öregítés), illetve a kezelések viszonylatában a párasítás hatása.

Az öregítési kísérlethez olyan bőroket válogattam, melyekből több vizsgálati sor is összeállítható volt. A mintaszükséglet (vizsgálatok ismételhetőségének kritériuma, egyenletes lebomlású és fizikai tulajdonságú bőr) miatt ebben a vizsgálat sorozatba Esterházy bőr nem volt bevonható, ezt ellensúlyozandó, a kísérletsorozat az Esterházy bőrök problematikáján túlmutató tanulsággal is szolgálhat. A nagyobb mintaigény miatt két olyan történeti bőr állt rendelkezésre, melyből a kísérlethez szükséges minta kinyerhető volt.

A bőrokból kivágott 5x5 cm-es darabokat OÖ (oxidatív=magas hő) és HÖ jelölésű (hidrotermikus=magas hő és magas RH) öregítésnek vettem alá. OÖ öregítés történt nem kezelt és HÖ kezelt mintákkal egyaránt, HÖ+OÖ jelöléssel. Az öregített és korábban már tárgyalt Esterházy és Etk és vízkárosodott történeti VK mintákkal történtek a párasítási kísérletek.

3.5.1. Hidrotermikus öregítés (kezelés elnevezése: HÖ)

A bőrokból kivágott 5x5 cm-es darabokat *Binder KBF 40* típusú párakamrában 70 °C és 80 % RH mellett kezeltem 2, 4, és 8 nap időtartamban.⁹¹ A kísérlethez a készülék kondenzáció mentes zónáján belüli értéket kellett választani. A beállított értékek az üzembiztos működés határát is kijelölték, ennek ellenére a beállított értékek a szakirodalomban közölt paraméterekkel összevethetők.

3.5.2. Oxidatív öregítés (kezelés jelölése a továbbiakban OÖ)

A mintákat szárítószekrényben, 120 °C hőmérsékleten 48 óra időtartamban öregítettem. A kezeletlen minták mellett a kísérletbe bevontam korábban hidrotermikus (HÖ) kezelésen átesett mintákat is. Ezek a továbbiakban az OÖ+HÖ jelzésű minták.⁹²

3.6. Elváltozások oxidatív (hő) és hidrotermikus (hő és páratartalom) öregítés hatására

Az öregítési és kezelési kísérletek után az alábbi vizsgálatok történtek meg.

1. a minták rostmorfológiai felmérése polarizációs mikroszkóppal;

⁹¹ A kísérleteket Magyar Nemzeti Levéltár Országos Levéltára Lángliliom utcai restaurátor laboratóriumában végeztem.

⁹² Az OÖ öregítési kísérlet, a zsugorodási hőmérséklet mérések, a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor És Restaurátorképző Központ laboratóriumaiban történtek.

2. párasítás hatásának ellenőrzése zsugorodási hőmérséklet méréssel, minták pH értékének összehasonlítása;
3. egyes mintáknál Termogravimetria/tömegspektrometria (TG/MS) ellenőrző és összehasonlító mérések

3.6.1. Fizikai elváltozások

A hővel (oxidáció=OÖ) és hő+pára (hidrotermikus=HÖ) közegben kezelt mintáknál elsőként vizuális eltérések szemszögéből vizsgáltam. Mindkét kezelés szemmel látható változást, a bőrök recés és húsoldalán is megfigyelhető sötétedést és zsugorodást okozott. A minták színváltozása a kezelési idő függvényében erősebben jelentkezett. **(13. kép)** A minták méretváltozása (zsugorodása) markánsabban jelentkezett OÖ után. A *K1* minta esetében az OÖ és az ezt követő HÖ kezelés után volt megfigyelhető a legnagyobb változás, mind a színváltozás, mind a zsugorodás vonatkozásában. A színváltozás, a minták besötétedése a minták recés oldalán jelentkezett intenzívebben. A színváltozás a HÖ kezelés hatására csak mérsékelten jelentkezett, míg az OÖ kezelés után a minták barka és húsoldala is jelentősen besötétedett. Különbség figyelhető meg egyes bőrtípusok és az alkalmazott kezelés függvényében is. A bőrök keresztmetszeti képébe is mutatja a változásokat – a rostszerkezet tömörülése főként az OÖ kezelése hatására jól látható – ám összevetve az égett, erősen károsodott *EST 1* mintával kevésbé drasztikus a változás. **(25. táblázat)** A rostszerkezet ilyen elváltozásához kevésbé drasztikus műtárgykörnyezet is elegendő lehet. *Calnan* (1991) rámutatott, hogy a rostkötegek tömörödése már hosszú idejű, magas RH melletti tárolás során elkezdődik.⁹³ **(11. kép)** A koherens bőrben az elemi rostokon belüli fibrillák szabadon elmozdulnak egymás mellett, biztosítva a bőr rugalmasságát. Ezzel szemben a magas nedveségtartalom és hő hatására a rostokon belüli fibrillák közötti szeparálódás megszűnik. **(12. kép)**



11. kép

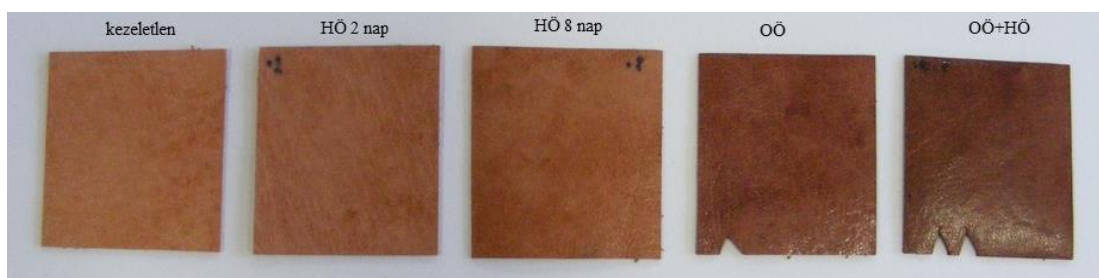
Növényi cserzésű kecskebőr párasítás előtt, SEM felvétel, in *Calnan, Christopher, Ageing of vegetable tanned leather in reponse to variations in climatic conditions*, 49

⁹³ *Calnan, Christopher, Ageing of vegetable tanned leather in reponse to variations in climatic conditions*, in *Leather. Its composition and changes with time*. szerk. *Calnan, Christopher, Haines, Betty* (Northampton: Leather Conservation Centre, 1991), 48–49.



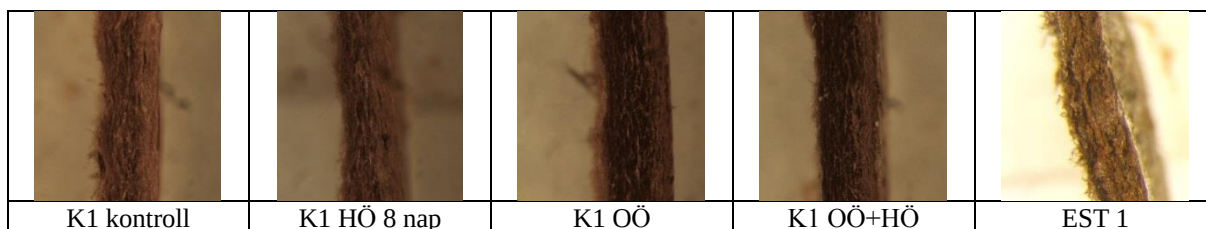
12. kép

Növényi cserzésű kecskebőr párasítás előtt, SEM felvétel, in Calnan, Christopher, Ageing of vegetable tanned leather in reponse to variations in climatic conditions, 49



13. kép

K1 bőr öregítés előtt és öregítés után



25. táblázat

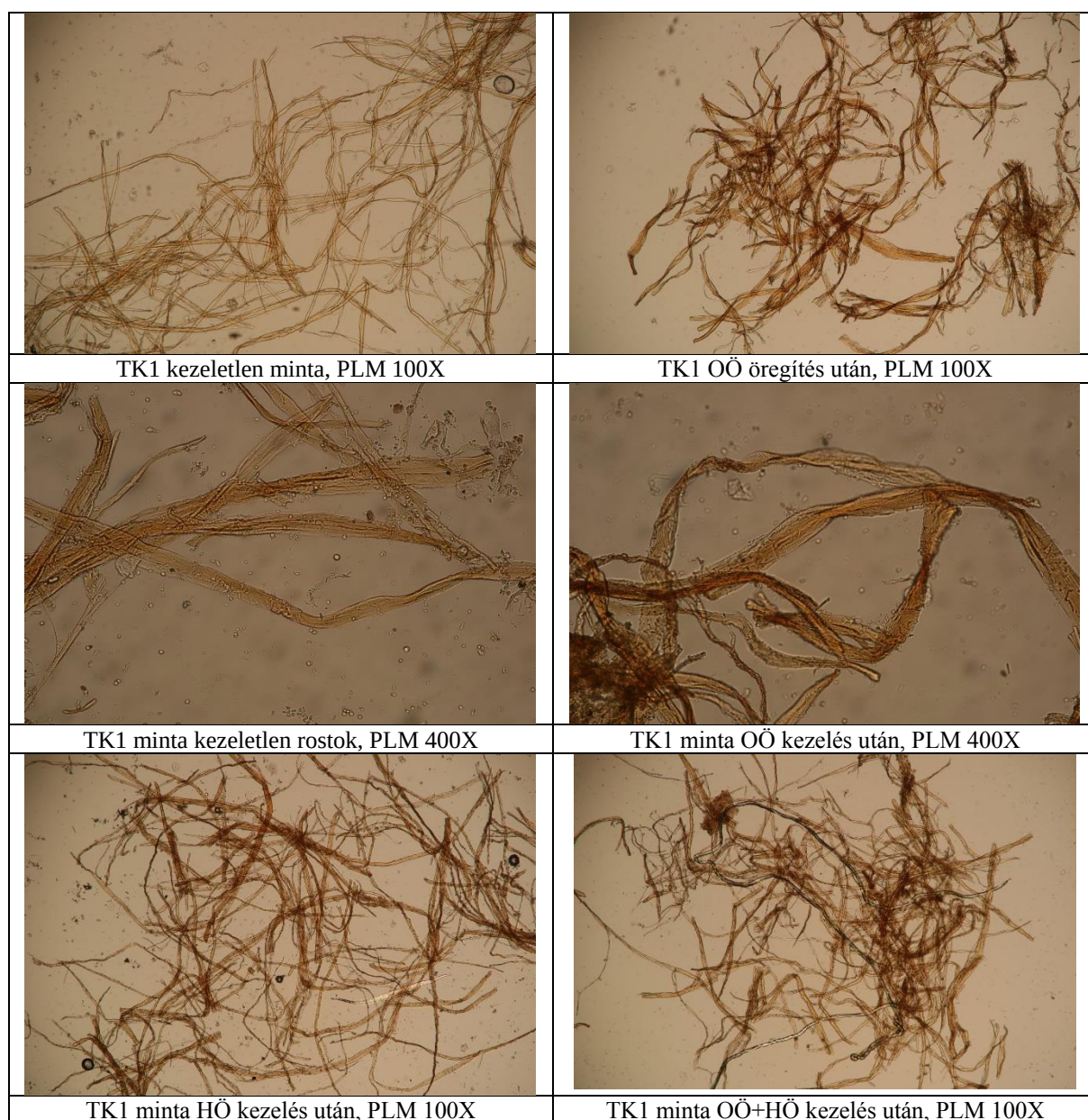
K1 minta keresztmetszeti képe az egyes öregítések után, EST 1 mintával összevetve, OL 40X

3.6.2. Rostmorfológiai elváltozások

A vizsgálat során OÖ, HÖ, és a HÖ+OÖ kezelés után polarizációs mikroszkóppal vizsgáltam a rostokat, összehasonlítva a kezelés nélküli kontroll mintákkal. A mintákat áteső fényben, 50X, 100X, 200X, 400X és 500X nagyítás mellett. A hús oldalból vett rostokat tárgylemezen, 6,5 pH-jú desztillált vízben 10 percig áztattam, majd fedőlemezzel lefedve vizsgáltam. A több mintavételi pontról származó, kb. azonos rostmennyiséget hasonlítottam össze. A sötétedés a nagyobb bőrok széléin erősebben jelentkezett, ezért nem innen, hanem a belső területről (húsoldal) vett rostokat vizsgáltam.

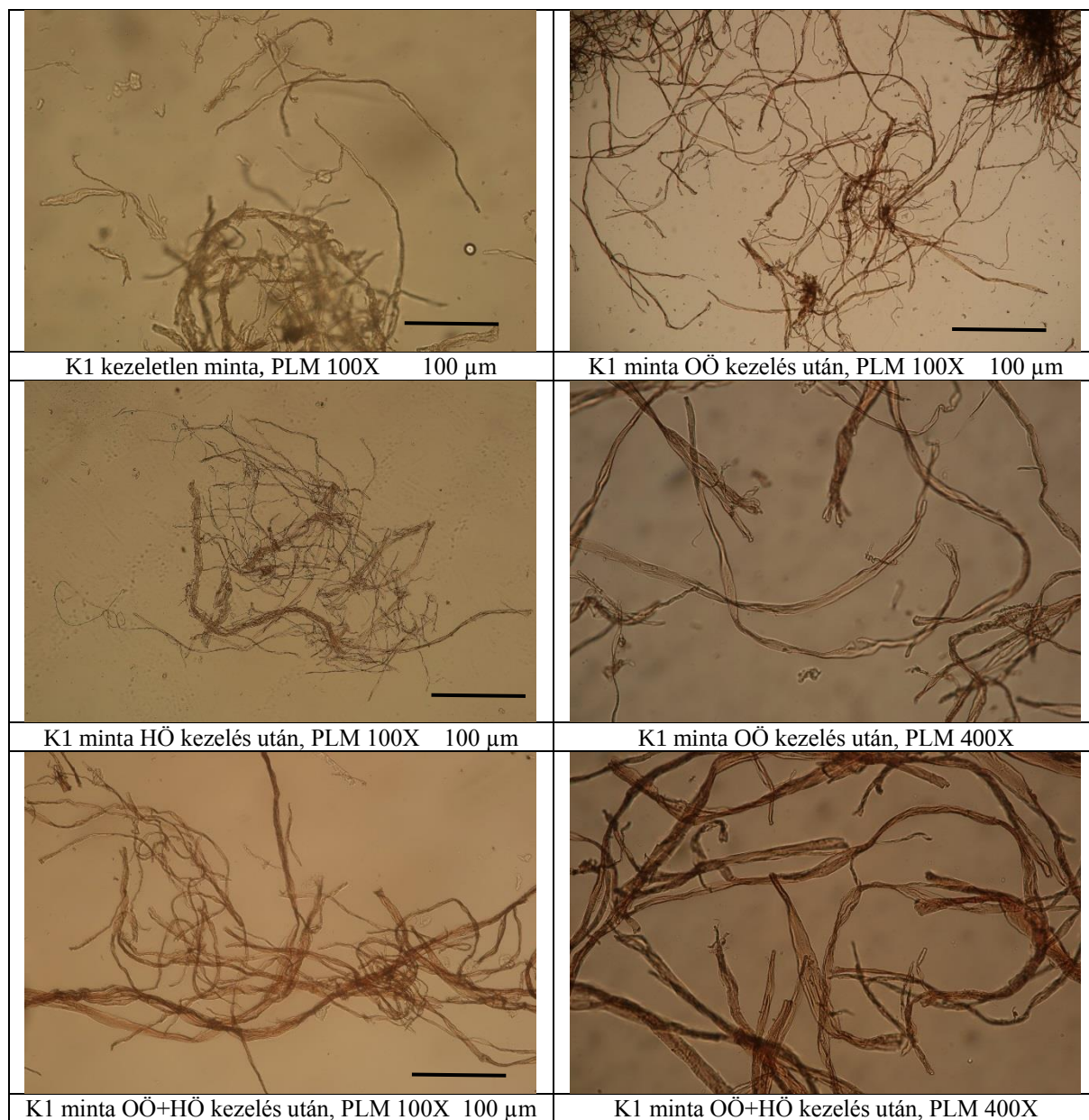
Az öregítési kezelések az új bőroknél és a történeti mintáknál eltérő változásokat indukáltak. A 18. századi kötés *TK1* gerinc szakaszáról származó, kezeletlen minta rostállománya koherens, melyből

hosszú rostok és kevés törmelék rost volt kinyerhető. A kezeletlen mintánál több olyan rost is megfigyelhető volt, ahol a poláros szakasz enyhén megvastagodott, tehát kezdeti a „gyöngyök a szalagon” jelenséggé volt leírható, melyeknél enyhén duzzadt, hosszú, jórészt csavarodás nélküli poláros szakasz és megcsavarodott hidrofób szakasz volt megfigyelhető. **(26. táblázat)** A kezelt mintáknál OÖ és HÖ esetében is, a rostok áttetszősége csökkent. A rost hosszúságának változása a hővel kezelt mintánál egyértelműen megállapítható. Az átlagos rost hosszúság kb. felével, harmadával csökkent, a bőrszerkezet érezhetően kevésbé koherenssé vált, egymástól könnyen elválasztható rostokat eredményezett. A mintánál a 120 °C öregítés után több széles lapos rost látható. A lapos rost a károsodás előrehaladott stádiumát jelzi, így a „gyöngyök a szalagon” jelenséggel együtt a bőr állapotának fontos mérője. A mintában több olyan levált „gyöngyök a szalagon” szakasz is volt látható, ahol a törés a „gyöngy” szakasz közepén ment végbe. Az HÖ, majd OÖ és kezelés alá vetett mintáknál rost morfológiai szempontból lényeges elváltozás nem volt megfigyelhető, hasonlóan a HÖ öregítéshez az átlagos rosthosszúság kevésbé csökken, arra utalva, hogy az intenzív párással és magas hővel előkezelt minta másként viselkedik, mint a csak OÖ-val kezelt.



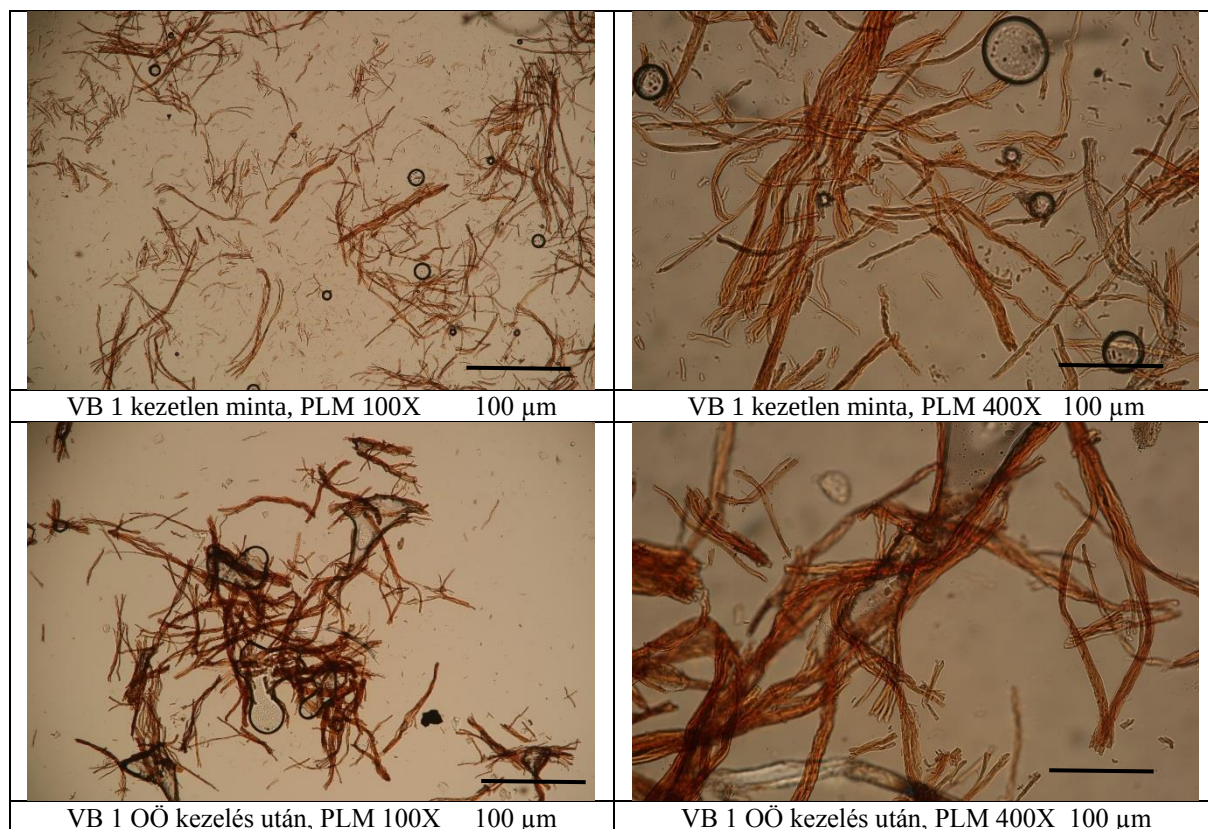
26. táblázat
Régi bőr (18. századi kötésbőr) TK1 kezeletlen és kezelt mintái

Összehasonlítva a régi kötésbőrrel az öregítési eljárások kevésbé drasztikusan hatottak az új bőrökre, legalábbis a rostok hosszúságra. A rostok áttetszőségének csökkenése itt is megfigyelhető, érdekesebbek azonban a morfológia változások. A *K1* minta még kezeletlen állapotában is láthatók voltak „lapos” és „gyöngyök a szalagon” rostelváltozások. Ez hatványozottabban jelentkezett az oxidatív kezelés (OÖ) után, amikor is a rostok mintegy 40%-ánál volt megfigyelhető az előrehaladottabb „gyöngyök a szalagon” jelenség, vagyis szélesebb „gyöngy” szakaszok, valamint a rostok megcsavarodása. HÖ kezeléssel a rostok áttetszősége kevésbé változott. Az OÖ és HÖ öregítés kombinációjánál a „gyöngy” szakaszok rövidebbek, vagyis ellentétben a *TK1* mintával a kezelés kombináció ennél a mintánál jelentősebb elváltozásokat okozott. (27. táblázat)



27. táblázat
Új bőr K1 minta változásai a kezelések hatására

A vörös bomlás *VB1* jeleit mutató – amely már kezelés előtt is nagyrészt töredékes egyenes rostokat tartalmazó – mintánál még a drasztikus kezelések sem változtatták meg jelentősen a rostok állapotát. (28. táblázat)



28. táblázat
„Vörös bomlás” VB1 minta kezelés előtt és után

3.6.3. Zsugorodási hőmérséklet változásai az öregítési kísérletek után

A méréseket 4 °C/perc felfűtési sebesség mellett, a korábban leírt módon előkészített mintákkal végeztem. Két növényi cserzésű bőr az „oázis” K1 és a „régibőr” TK1 esetében az összes kezelésvariációt vizsgáltam, a kontroll (kezeletlen) mintákkal összehasonlítva.

Az „oázis bőr” K1 kontroll (kezeletlen) mintáinak viszonylag alacsony T_s értéke (65–66 °C) feltehetően gyártási körülményekkel (elégtelen cserzés, illetve az irhát előkészítő eljárások) magyarázható, de ezek célzott vizsgálatára nem volt lehetőségem. A rostmorfológiai vizsgálat is a lebomlás előrehaladottabb állapotát mutatta. Feltűnő volt a zsugorodási szakaszok egyenletesen gyors lefutása. A T_{first} –A1–B1–C–B2–A2 szakaszok közötti igen csekély különbség mutatkozott, ami a minta homogén állapotára utal. Érdekes módon a kezeletlen „régibőr” TK1 mintáinál jóval magasabb (72–75,5 °C) T_s (a C intervallumban) érték volt megállapítható. A magas érték a kollagénláncok közötti, a természetes öregedés okozta keresztkötésekkel,⁹⁴ korábbi (nem dokumentált) kezelésekkal vagy a tárolási körülményekkel is magyarázható lenne, a minta „előélete” sajnos nem ismert. A T_s értéknél bonyolultabb képet nyújt, ha az egyes zsugorodási szakaszok kezdő hőmérsékletét, valamint a kezdő és befejező zsugorodási

⁹⁴ Cahine, *Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study*, 102.

intervallumok közötti különbséget ΔT vetjük össze. A ΔT értékeket is mutató táblázatba a Δ totál helyett ($T_{\text{first}} - T_{\text{end}}$) a ΔT (A1–A2) értékek közötti különbséget vettem figyelembe, mivel több mintánál a T_{first} és T_{end} nem volt megállapítható. (29. táblázat). A táblázatba több mérés (2–3) átlagértékeit foglaltam bele.

Minta	T_{first}	T_s	ΔT (itt A1-A2 szakaszok különbsége)
K1 kontroll	61	65,5	15
K1 OÖ	32	45	24,7
K1 HÖ	37	61	17
K1 OÖ+HÖ	28	36,5	23,5
TK1 kontroll	63	74	13
TK1 OÖ	31,5	44	13
TK1 HÖ	36,5	63,5	15
TK1 OÖ+HÖ	26,5	38	14,25
VB1 kontroll*	23*	42	15,5
VB1 OÖ	26,5	36*	13,5
VB1 HÖ	27	31,5	28
VB1 OÖ+HÖ	23	33*	20

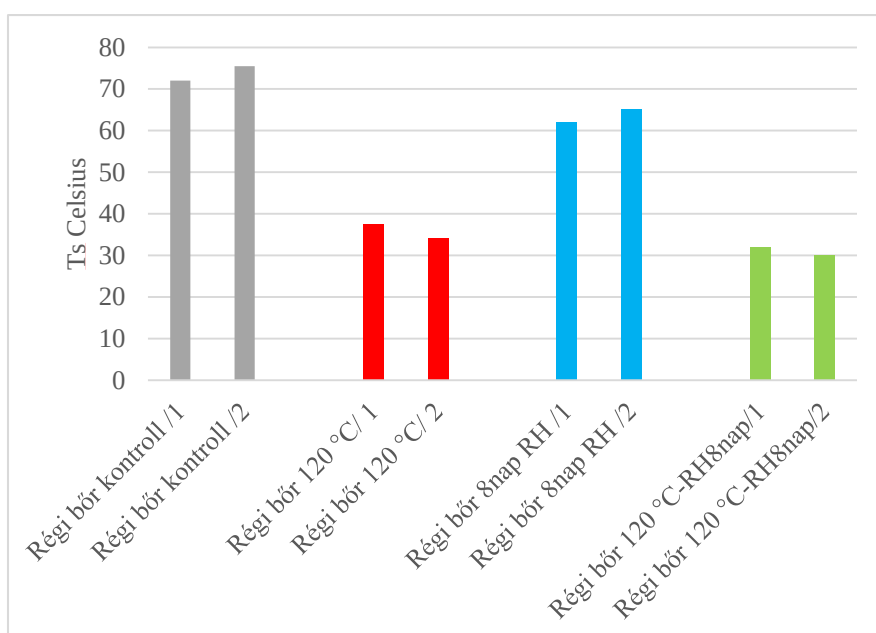
**kifejezett intervallum nem minden mérésnél volt megállapítható, ezért nem átlag, hanem egy mérés adatai szerepelnek a táblázatban*

29. táblázat
Öregített minták zsugorodási hőmérséklete a kezelések tükrében

Mind az új bőr *K1*, mind a „régibőr” *TK1* esetében a (120 °C 48 óra) OÖ minták zsugorodási hőmérséklete csökkent markánsan. A T_s változása a „régibőr” *TK1* mintáknál volt szignifikánsabb, az oázis bőrnél *K1* a csökkenés kevésbé erősen jelentkezett. A *K1* bőr esetében az A1–C szakaszok kezdő hőmérséklete nagyobb mértékben csökkent, mint a C–B2 szakaszoké. Mind az új, mind a régi bőr mintáknál a magas hő és magas páratartalmú kezelés után (80 % RH és 70 °C, 8 nap=HÖ) a csökkenés jóval mérsékeltebb volt. A természetesen öregedett *TK1* mintáknál a csökkenés 10°C, míg az új *K1* „mintánál 4,5–5 °C volt, amely a cserzőanyagok közötti különbségre is utalhat. Bár a kezelés hatása a T_s értékekben kevésbé jelentkezik, jelentősebb változást figyelhetünk meg a T_{first} és A1 szakaszoknál. Az alacsony T_{first} (36–37 °C) egy magasabb A1 szakasz követi (52–59 °C). Az oázis bőr esetén az elnyúló A2 szakasz (magasabb értékkel, mint a kontroll mintánál) külön vizsgálatot igényel. Érdemes külön is figyelni azokat a HÖ kezelt mintákat, ahol OÖ kezelés is történt. Ismert, hogy a T_s nagyban függ a bőr víztartalmától, alacsonyabb víztartalom esetén a T_s is alacsonyabb.⁹⁵ A HÖ (és majd a párasítással kezelt) minták esetében teoretikusan felmerülhet, hogy a magas RH miatt a víz egyfajta stabilizátorként működve beépül

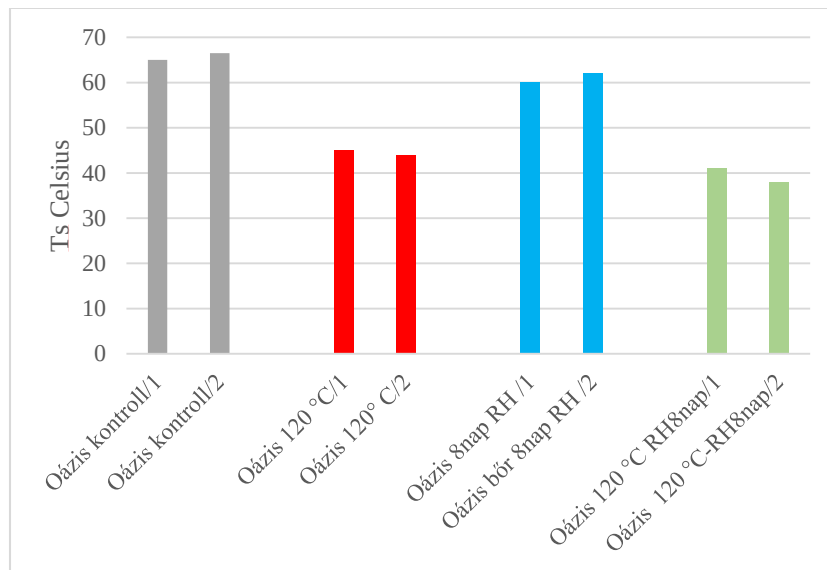
⁹⁵ Cahine, *Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study*, 102.

a kollagén láncba, megnövelve ezzel a T_s -t. Ám a víz beépülése nem jár stabilizálódással, ha a bőr már hidrolízist szenvedett, vagyis a nedvesség (pára) hatására a pH alacsonyabb lesz, következésképpen a kollagén erőteljesen duzzad, tehát a másodlagos kötések is könnyebben szakadnak fel. A *TK1* „régibőr” esetében a kontroll minta kiinduló értéke az OÖ+HÖ kezelés kombináció után jelentősen csökkent. (28. ábra) Hasonló nagyságrendű és irányú különbség figyelhető meg a *K1* mintáknál, azzal a különbséggel, hogy a HÖ+OÖ kezelés kombináció után mért értékek kissé erősebben csökkentek az OÖ öregítésű mintához képest. (29. ábra) Az új bőr *K1* és régi bőr *TK1* mintáknál a kezelések hatása a ΔT (A1–A2 szakasz közötti különbség) értékeiben is eltérően jelent meg. Az ΔT az öregített mintáknál nagyobb, mint a kezeletlen „régibőrnél” *TK1*, arra utalva, hogy az adott kezelés hatása nem egyenletesen jelentkezik.



28. ábra

Régi bőrminta *TK1* mintáinak (2 mérés átlaga) zsugorodás hőmérséklet T_s (C intervallum) változása az egyes kezelések hatására



29. ábra

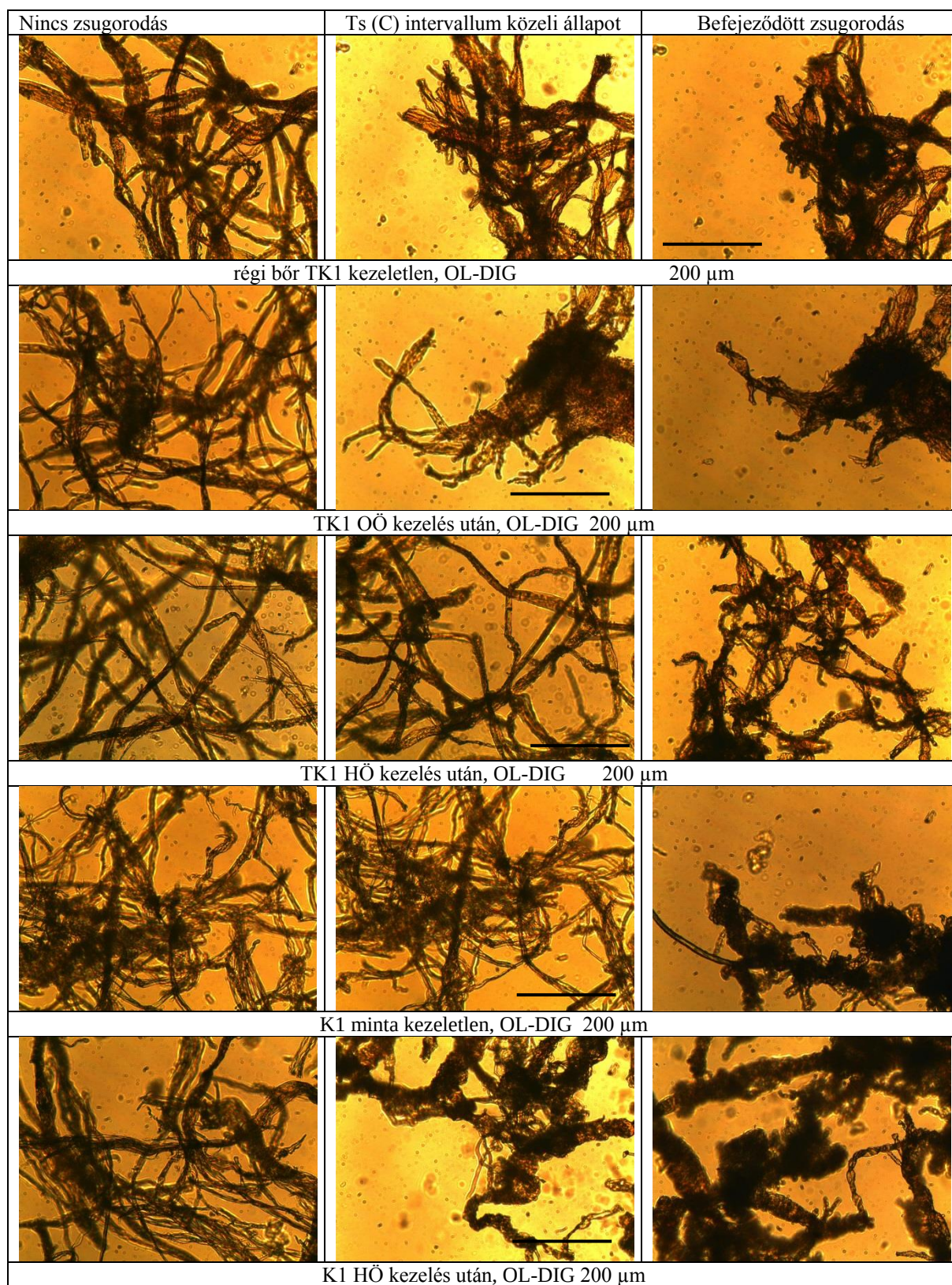
Új bőr K1 mintáinak (2 mérés átlaga) zsugorodás hőmérséklet Ts (C intervallum) változásai az egyes kezelések hatására

Nem meglepő a vörös bomlásos VB1 bőr zsugorodási hőmérsékletének nagyarányú csökkenése. A kiértékelést korlátozta, hogy többször megismételt vizsgálattal sem lehetett minden zsugorodási intervallumot megállapítani; mivel ennél a lebomlási formánál a kezelések túl drasztikusnak bizonyultak, különösen igaz ez a hővel történő OÖ öregítésre. A kontroll mintánál a szobahőmérsékleten mutatkozó első zsugorodási aktivitás T_{first} azonban figyelmeztető jelként értelmezhető. A mérési bizonytalanságok okán a következtetések levonásával óvatossá kell lennünk, de az OÖ és HÖ után tapasztalható kissé magasabb T_{first} magyarázható a kialakuló keresztkötésekkel. Az OÖ és a HÖ öregítés is megnyúlt A1–A2 intervallumot eredményezett. Mivel „vörös bomlás” vizsgálata gyakorlati jelentőséggel bír, további, kevésbé drasztikus paraméterű öregítések folytatásra érdemesek.

3.6.4. Rostmorfológiai változások a zsugorodási hőmérséklet mérés során

A zsugorodási hőmérséklet mérés során megfigyelhető morfológiai jellegzetességek megfigyelése egészítette ki a vizsgálatot. A rostok a zsugorodás mérés közbeni alakváltozása az egyes kezelések viszonylatában is eltérően alakult, mely a rostok rövidülésében követhető a legkönnyebben. TK1 mintánál a HÖ öregítés után kisebb, OÖ után nagyobb mértékű zsugorodás volt megfigyelhető a rostokon. Ez elképzelhető, hogy a minta víztartalmával – OÖ esetén a szabadvíz távozásával, HÖ esetén a víz beépüléssel – magyarázható, de további vizsgálatokat kíván. (30. táblázat) A VB1 mintánál szembe-szökő, hogy a rostok hossza alig változott a zsugorodási folyamat végére, ez a jelenség hasonló volt további vörös bomlás jellegű mintáknál is. A jelenség a kollagénlánc poláros és nem poláros szakaszok arányának felborulását jelzi, vagyis ebben a lebomlottsági fázisban a rostok morfológiai változása, jelen

esetben ennek hiánya, nem az állapot értékmérője, ezért speciális megítélést kíván. Hasonló jelenség volt megfigyelhető az *Etk 10* mintánál is. (ld. 19. táblázat)



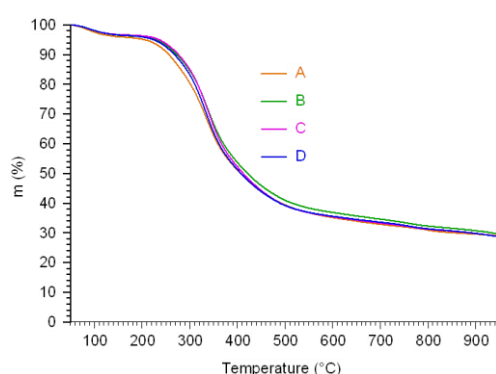
30. táblázat
Régi bőr TK1 és új bőr K1 minták zsugorodás közben

3.6.5. Mesterségesen öregített minták TG/MS eredményei

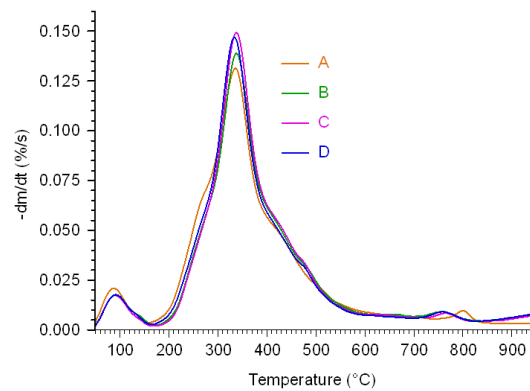
Kísérleti jelleggel egy öregített mintasorozatot TG/MS mérés is történt. Az előzetes vizsgálatok alapján az öregített történeti kötésbőr TK1 kezelt mintáit vontuk be a mérésekbe, mivel ennél a mintánál az öregítési kísérletek jelentős változást okoztak a zsugorodási hőmérsékletnél.

Minta: TK1=18. századi kötésbőr	
A= kezeletlen	—
B=120 °C / 48 h (OÖ)	—
C=120 °C/ 48h és 80%RH/70 °C/8 nap kombinációja, (OÖ+HÖ)	—
D=80%RH/70 °C/8 nap (HÖ)	—

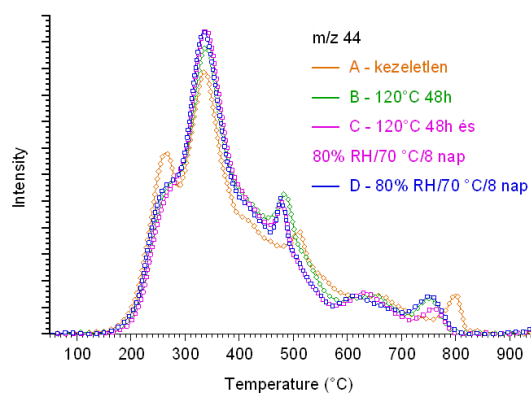
A mesterségesen öregített mintáknál a kezelések hatására a TG és DTG görbéken, tehát a hőbomlási folyamatok során csupán kisebb különbség volt megállapítható. A kezelések komolyabb kémiai, szerkezeti változásokat (pl. az oldalcsoportok leszakadása nem szignifikáns módon következett be) nem okoztak. (30. ábra) (31. ábra) A szén-dioxid fejlődési profil esetében (m/z 44), a kezeletlen és a kezelt mintáknál 250 °C környékén látható különbség feltehetően a –COOH csoportok hőbomlásával magyarázható és a mintában részlegesen végbement oxidációra utal. (32. ábra) Hasonlóan kismértékű változás volt a fenol (m/z 94) fejlődési profilján. (33. ábra) Az viszont megállapítható volt, hogy a kezelt minták hőbomlása kissé alacsonyabb hőmérsékleten következik be, jóllehet a DTG_{max} adatok a T_s -t értékekkel nem korrelálnak. A DTG görbén a legnagyobb különbség a csúcs intenzitásában a kontroll (kezeletlen), a HÖ (magas pára és magas hőmérséklet) és az OÖ (magas hőmérséklet) kombinált kezelés között fedezhető fel. A zsugorodási hőmérséklet mérésnél a legnagyobb eltérés szintén az OÖ és HÖ és kezeletlen minta között volt kimutatható. (34. ábra)



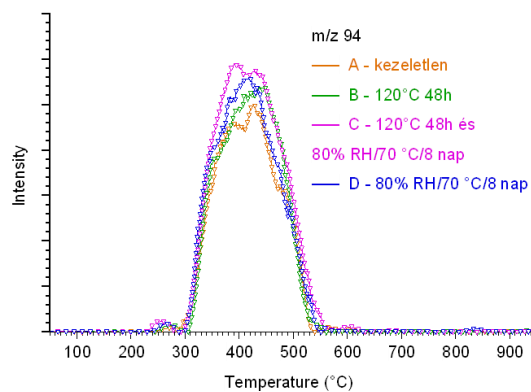
30. ábra
Mesterségesen öregített TK1 minta TG görbéje



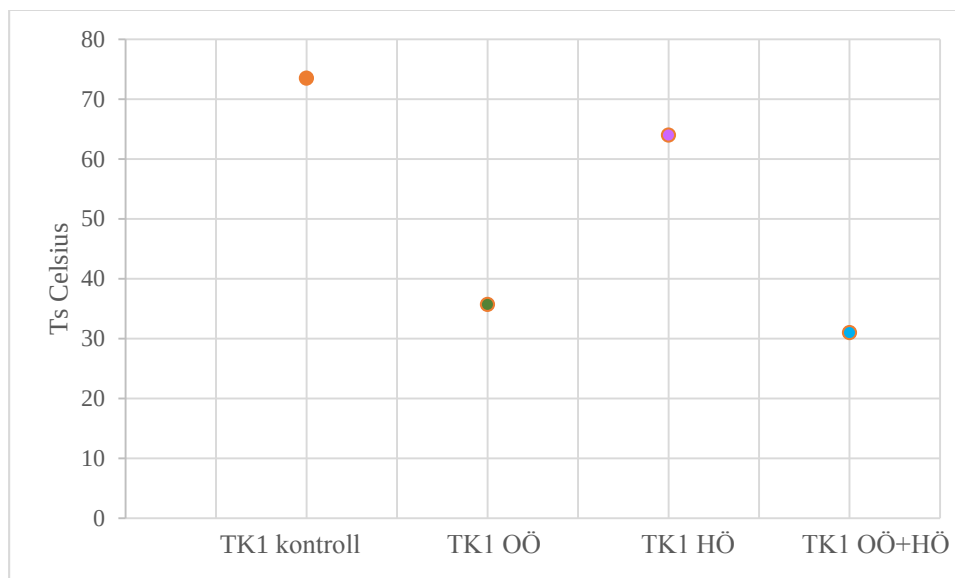
31. ábra
Mesterségesen öregített TK1 minta DTG görbéje



32. ábra
A mesterségesen öregített TK1 minta szén-dioxid (m/z 44) fejlődési profilja



33. ábra
A mesterségesen öregített TK1 minta fenol (m/z 94) fejlődési profilja



34. ábra
TK1 öregített minták zsugorodási hőmérséklet T_s értékei

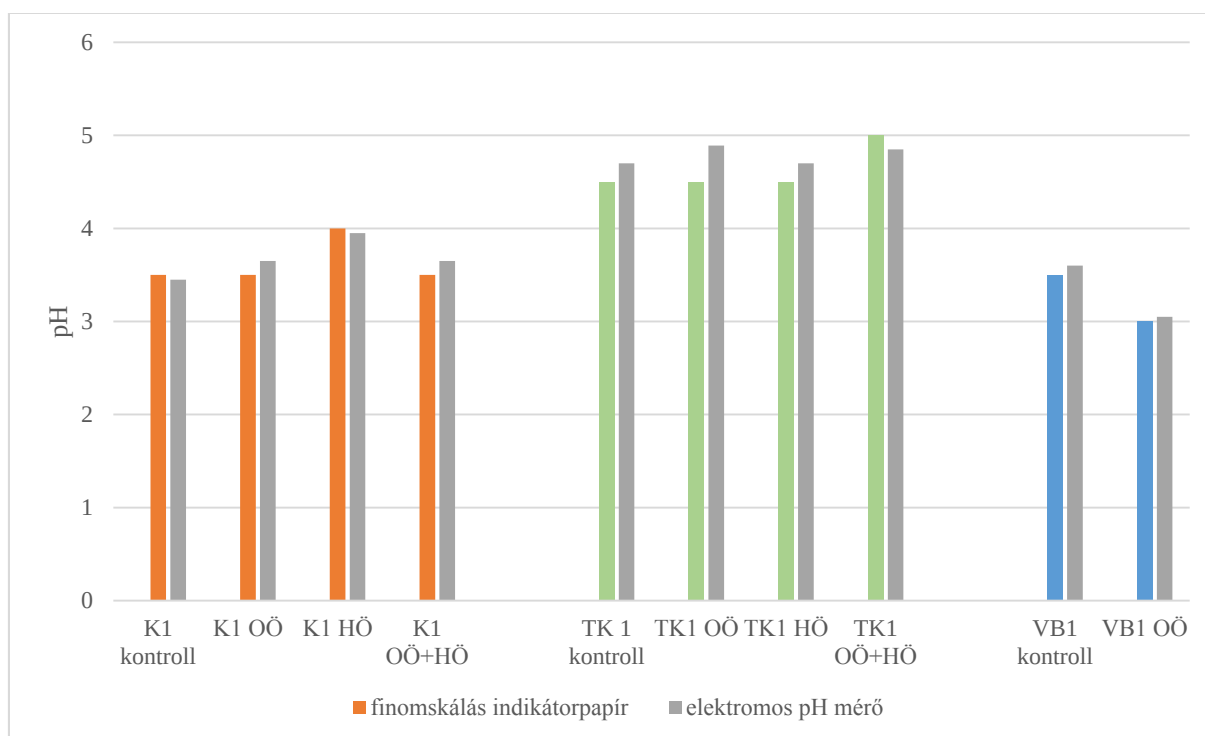
3.6.6. pH változások az öregítési kezelések hatására

Az öregített minták közül a *K1*, és *VB1* és *TK1* mind az oxidatív, mind a hidrolitikus öregítés, illetve ezek kombinációnak a pH-ra gyakorolt, esetleges hatását is ellenőriztem, kiegészítve több, a vörös bomlás jeleit mutató mintával. A mérést 6.8 pH-jú desztillált vízzel *Radelkis Laboratory Digital pH Meter* készülékkel végeztem. A készülék előkalibrálása gyári pH 7.0 és pH 4.0 oldattal történt.⁹⁶ Kb. 3 mg mintát apró darabokra vágva, kb. 5 ml desztillált vízzel öntöttem fel, majd 24 óráig áztattam. A mintákat finomskálás nem levérző indokátor papírral is vizsgáltam, a beosztások miatti kerekítést leszámítva, hasonló pH változási tendenciák voltak megállapíthatók.⁹⁷

Kiseb pH változás a minták mindegyikénél történt, de nem az öregítés típusával összhangban. Az új bőr *K1* minta esetében a HÖ kezelés a pH kismértékű emelkedését eredményezte, ám a változások nem nevezhetők szignifikánsnak. Fontos azonban megjegyezni, hogy ezeknél a kiinduló (kezeletlen) mintáknál is alacsony pH volt mérhető (pH 3.5) A 18. századi kötésbőr *TK1* esetében a kiinduló pH 4.7 volt, ennél a mintánál csupán az OÖ+HÖ kezelés kombináció okozott mérési hibahatáron belüli pH változást. A vörös bomlás jeleit mutató 19. századi minta *VB1* alacsony kiinduló pH értéke, az OÖ kezelés hatására nagyobb mértékben csökkent. Itt a gyártásból fakadó savas hidrolízis indukálhatta a T_s csökkenését, amely az öregítés hatására fokozódott. Ezzel szemben a *K1* és *TK1* mintáknál a pH nem csökkent számottevő módon. (35. ábra)

⁹⁶ A pH méréseket az Országos Széchényi Könyvtár Könyvrestauráló Laboratóriumában végeztem, köszönöm Horváth Diána és a kalibrálást végző és a méréseket segítő Koppán Orsolya segítségét.

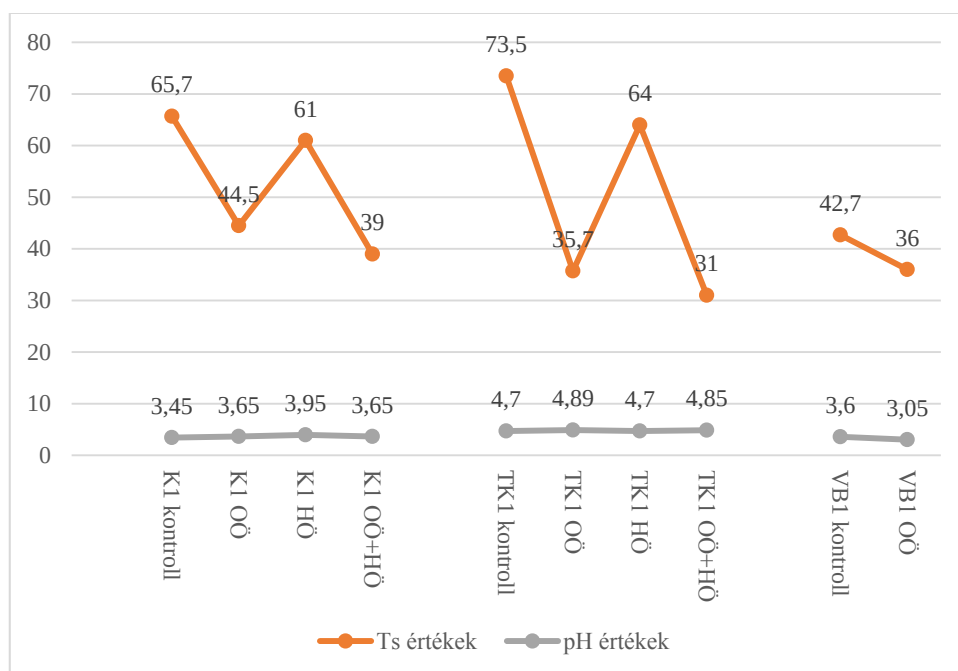
⁹⁷ Merck Acilit® pH 0–6.0; Merck pH 2.0–9.0; Merck Neutralit® pH 5.0–10.0; Macherey-Nagel pH Fix 0–14



35. ábra
pH változások az öregítési kísérletek hatására (K1, TK1 és VB1 minták)

A pH csekély mértékű változását a kezelések a zsugorodási hőmérsékletre gyakorolt hatásával is érdemes összevetni. A zsugorodási hőmérséklet szignifikáns változása nem tükröződik a pH értékek változásában. Ez leginkább a két új mintánál tűnik meglepőnek, ám hasonlóan alakult, mint *Mühlen Axelsson et al 2017* pergamen mintákkal végzett kísérleténél, ahol a pH változás csak a savas kezelés hatására csökkent szignifikánsan (új pergamennél pH 5.9 > pH 3.0, történeti pergamen mintánál pH 6.5 > pH 2.8).⁹⁸ (36. ábra) A két mérés azonban csak korlátokkal vethető össze, a dán kutatók hosszabb időtartamban kezelték a mintákat. Bár a pergamen és bőrminták alapvetően nehezen összevethetőek, a két vizsgálat közötti hasonlóság említésre érdemes. *Mühlen Axelsson et al 2017* vizsgálatában a 150 °C/96 óra kezelés olyannyira károsította a mintát, hogy T_s nem volt mérhető. Vizsgálatuk érdekes tanulsága, hogy a savas és HÖ (ott: *humoxid*) kezelés hasonló mértékben csökkentette a T_s -t, mind az új, mind a történeti pergamen esetében. A jelen mérésben a HÖ kezelés hatása jóval kisebb mértékben csökkentette a T_s -t, mint a pergamen esetében, mely feltehetően a cserzőanyag védő szerepének tudható be.

⁹⁸ Mühlen Axelsson et al, *Establishing the relation between degradation mechanism and fibre morphology at microscopic level in order to improve damage diagnosis for parchment – a preliminary study*, Table 3.



36. ábra
Zsugorodási hőmérséklet és pH értékek összevetése az öregített mintáknál

3.6.7. Öregítési kísérletek összegzése

A mesterséges öregítésen átesett mintáknál mind rostmorfológiai, mind a zsugorodási hőmérsékletváltozások jelentkeztek. A zsugorodási hőmérséklet változásai egyértelműen a kezelés típusától függtek, jellemzően csökkentek, néhány esetben azonban (HÖ) kisebb T_s növekedés volt megfigyelhető. Feltételeztem, hogy a szignifikáns különbségeket mutató bőrminták a párasítási kísérletek alapjaként használhatók, valamint összevethetők a magas RH-n végzett kezelésp próbákba bevont *Etk* és *VB* mintákkal is.

3.7. Párasítás hatásának modellezése bőrmintákkal

A méréssorozat előtt feltételeztem, hogy a párasítás hatásának vizsgálatával a nedves kezelés esetleges veszélyeit előre lehet jelezni. A párasítás ellenőrzése során az Esterházy tokok, öregítési kísérletek során kezelt bőrök mintái mellett a vörös bomlás jeleit mutató bőröket *VB* 2–3 is kezeltem. A *VB1* minta párasítása OÖ előtt és utáni állapotban is megfigyelhető, a *VB2* és *VB3* mintákat nem öregített állapotban kezeltem párasítással. A bővített mintasorozat mintáinak (kivételt képez az öregítési mintasorozat) mérete változó volt, az Esterházy és *VB* mintákból jóval kisebb mennyiség állt rendelkezésre. A kísérletben nagyobb mintákat és mintákból származó macerátumokat (szétválasztott rostokat) is párasítottam. A párasítás idejének hossza (24, 48, 96 óra, 7 nap) és a RH közeg intenzitása (65% és 75%, 95–100% RH)

között változott. Az öregítési kísérleten átesett minták darabjait 75% RH-n 96 óra időtartamban kezeltem.

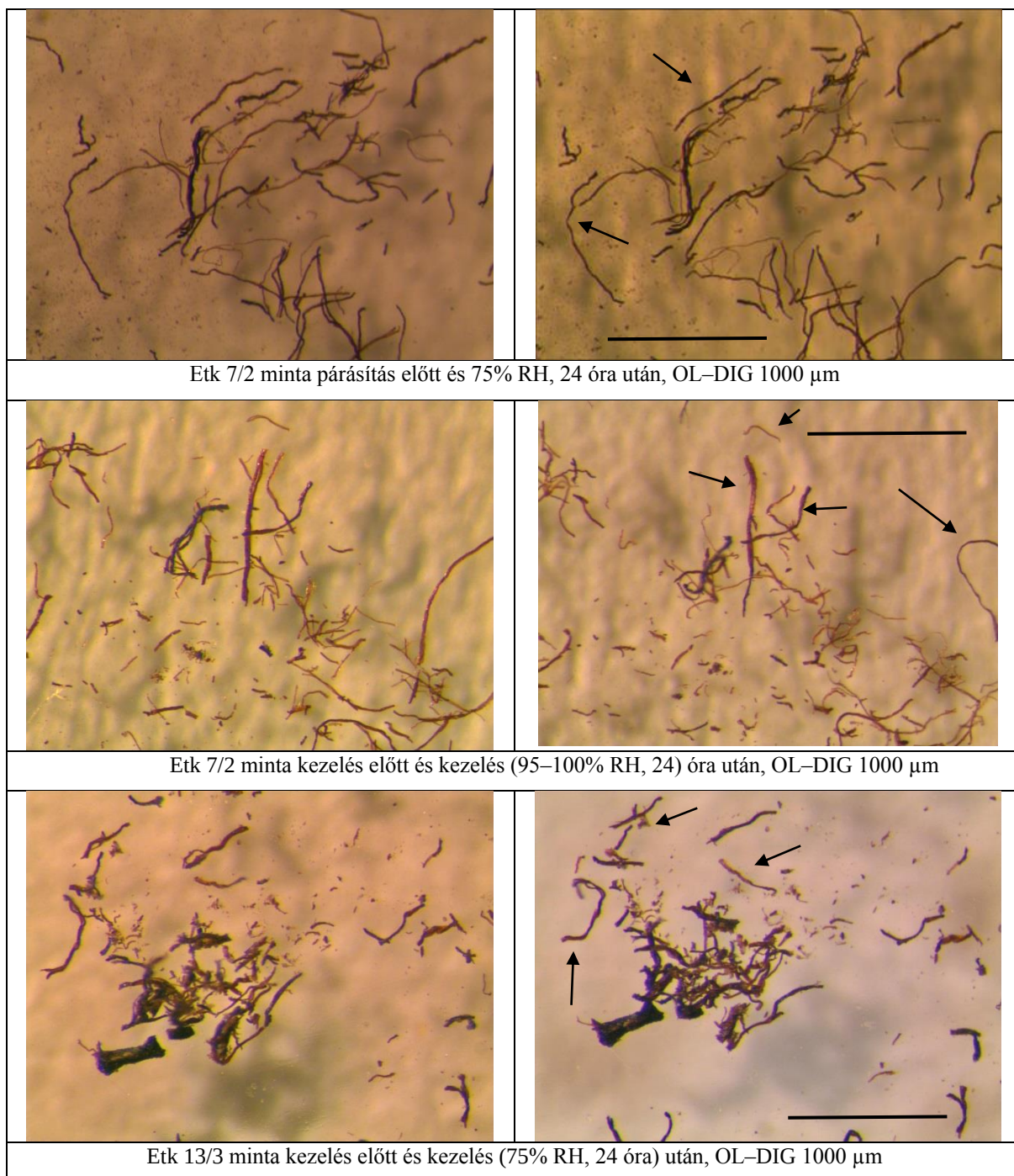
Vizsgálati módszerek:

1. A rostok párasítás előtti és utáni morfológiai elemzése, száraz rostok párasítása, és párasított rostok polarizációs mikroszkópos megfigyelése
2. Zsugorodási hőmérséklet mérése a párasítás előtt és után
3. pH ellenőrzés a kezeléseket előtt és után
4. A kiválasztott minták vízfelvételi kapacitásának mérése

3.7.1. Rost morfológiai megfigyelések

A macerátumban vizsgált mintákat száraz állapotban bontottam rostokra, majd petri csészében egyenesen elrendezett rostokról digitális mikroszkópos felvételek készültek. A minták kezelése szobahőmérsékleten történt. Kétféle értékre (95–100% és NaCl telített sóoldatával stabilizált 75% RH) beállított kisméretű páraaknában helyeztem el a rostokat. A kezelés után a minta azonos pontjairól készült felvételeket hasonlítottam össze a kiinduló állapottal. Szignifikáns változások ugyan nem történtek, de megállapítható volt, hogy több Esterházy minta rostjai alakváltozással reagáltak a magas páratartalomra. Ez logikusan arra utalhat, hogy az adott kollagént stabilizáló gyengébb kötések instabillá váltak és a párasítás következtében létrejövő energiahatás (exoterm folyamat) elegendő volt a kötések szétbontására. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy a detektált változás nem feltétlenül felelt meg a zsugorodás közben is megfigyelhető jelenségnek, amikor a tripla hélix felbomlik, ám összefüggésben lehet a leglabilisabb kötések felbomlásával.

Az *Etk 7* tétel több mintájánál megfigyelhető volt a jelenség. E tétel is igen eltérő állapotú töredékekből állt össze. Azonban, ha százalékosan vizsgáljuk a macerátum megváltozott és változatlan rostjainak arányát, látható, hogy a változás a rostok kis hányadát érinti. Némiképpen nagyobb változás figyelhető meg a 95–100% RH-n kezelt rostoknál. Hasonlóan az 75% RH-n kezelt mintához, a hosszabb rostokon és rosttöredékeken is megfigyelhető volt a változás. Hasonló jelenség volt megfigyelhető több *Etk* tételen, így a jelentős hő és vízkárosodást szenvedett, erősen zsugorodott *Etk 13* tételen, ebben az esetben már 75% RH-n is több roston megfigyelhető volt a spontán zsugorodáshoz hasonló jelenség. (31. táblázat)



31. táblázat
Változások az Etk 7 és Etk 13 tételeknél a párasítás hatására

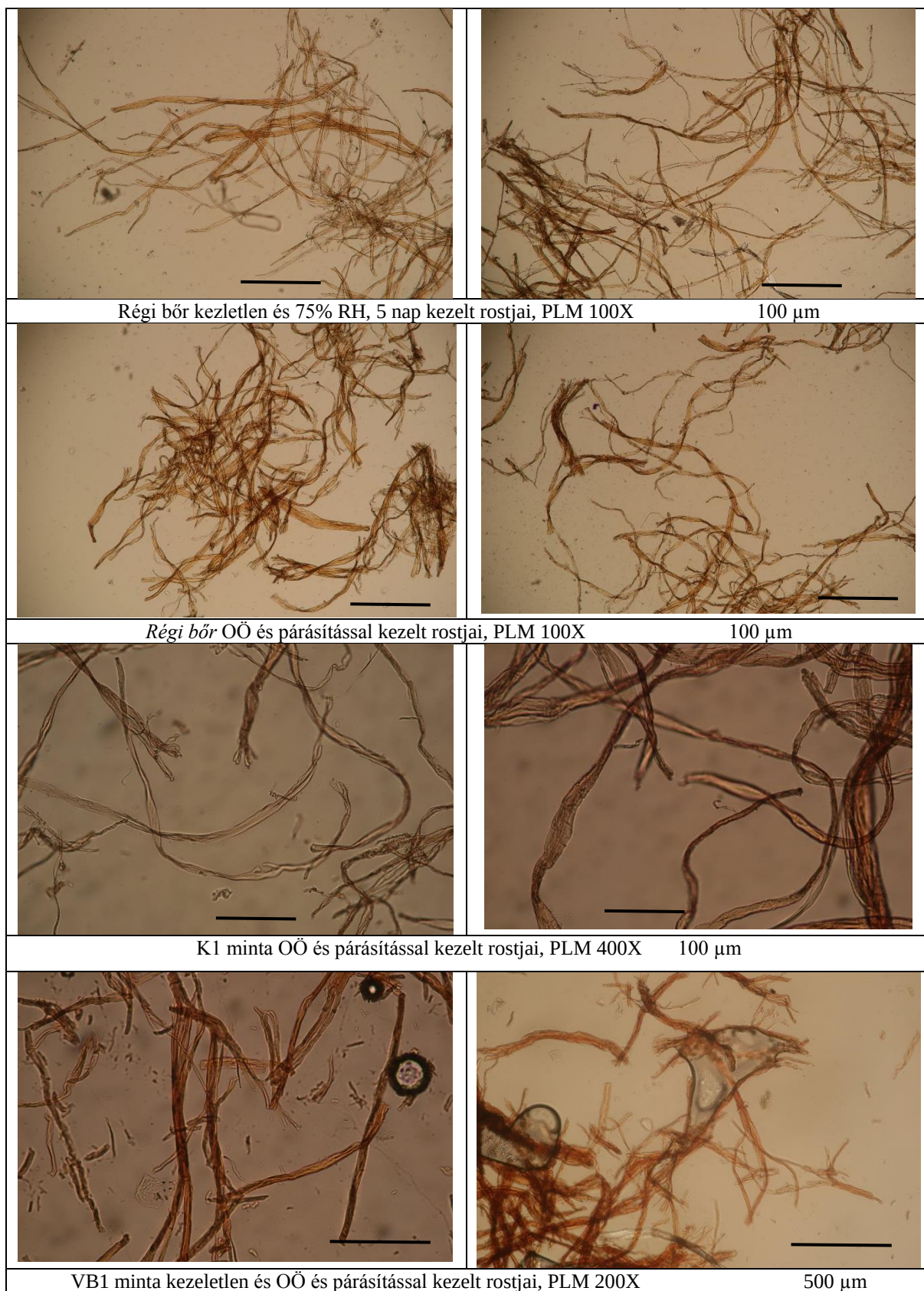
3.7.2. Öregített minták elváltozásai párasítás hatására

Az előzőekben leírt vizsgálatoktól eltérően, nem egyes rostokat helyeztem el a párasító burában, hanem nagyobb bőrmintákat, így a kezelések általános hatását lehetett tanulmányozni.

A mintákat a magas RH-jú kezelés előtt, 24 óra időtartamban 45% RH-n (Pro Sorb kazettával biztosított RH értéken) zárt dobozban helyeztem el, előkondicionálás céljából. A korábban már ismertetett, előkezelt minták (*TK1*, *K1*, OÖ és HÖ és OÖ+HÖ kezelések) 75% RH-ra beállított pára kamrába kerültek, 96 óra időtartamban. A relatív páratartalmat NaCl telített oldatával biztosítottam. Az öregített minták mellett kisebb történeti bőröket, *VB1* (kontroll és OÖ kezelt darabok) és *VB2*, *VB3* is elhelyeztem ugyanebbe a közegbe.

A párasított bőrök hússoldali középső részéből nyertem ki a mintákat, egy bőrből legalább 3 különböző rostpreparátum készült. A rostokat 10 percig 6.5 pH-jú desztillált vízben áztattam, majd polarizációs mikroszkóp alatt vizsgáltam elsőként morfológiai szempontból.

A kezeletlen régi kötésbőr *TK1* párasítása nem okozott jelentős változást. A *K1* bőr esetében az OÖ+HÖ utáni párasítási kezelések hatását az egyes rostok előrehaladott „gyöngyök a szalagon” állapota mutatta, de arányaiban a rostállomány morfológiai képe nem változott. Azonban OÖ minta HÖ (75% RH 96 óra) kezelése után több roston volt megfigyelhető „gyöngyök a szalagon” elváltozás, ami a rostoknak az intenzív párasítás hatására bekövetkező károsodására utal. Több roston észlelhető volt az alak elváltozás is, amely Mühlen Axelson szerint a „gyöngy” szakasz vizes kezelés hatására bekövetkező megcsavarodását jelzi előre. Ennek alapján feltételezhető, hogy az intenzív párasítás komoly károsítási tényező egy előrehaladott károsodási szakaszban lévő bőrtárgyra, mind környezeti mind restaurálási vonatkozásban. A vizsgálatba bevont „vörös bomlásos” mintánál a párasítás kezelés nem okozott szemmel látható morfológia elváltozást. Igaz ez a kezeletlen *VB2–3* és az oxidációs (hő) öregítésen *VB1* átesett mintára is. (**32. táblázat**)



32. táblázat
Öregített minták változása párasítás hatására

3.7.3. Esterházy tok minták zsugorodási hőmérsékletének változásai párasítás hatására

Több Esterházy mintánál szintén vizsgáltam a párasítás hatását. Minden mintánál három mérés történt, ám feltehetően a minták inhomogenitása okán a mérések sem egyenként, sem átlagértékben sem voltak összevethetőek.

3.7.4. Öregített minták zsugorodási hőmérsékletének változása a párasítás hatására

Feltételeztem, hogy jóllehet új öregített minták nem fedik le azt a komplex károsodási folyamatot, melyen egy történeti bőrtárgy keresztülmegy, de a vizsgálat alkalmas lehet annak megállapítására, hogy melyik lebomlás típus teszi érzékenyebbé a bőrt a párasítás esetleges károsító hatására, amely zsugorodási hőmérséklet változásában is tetten érhető.

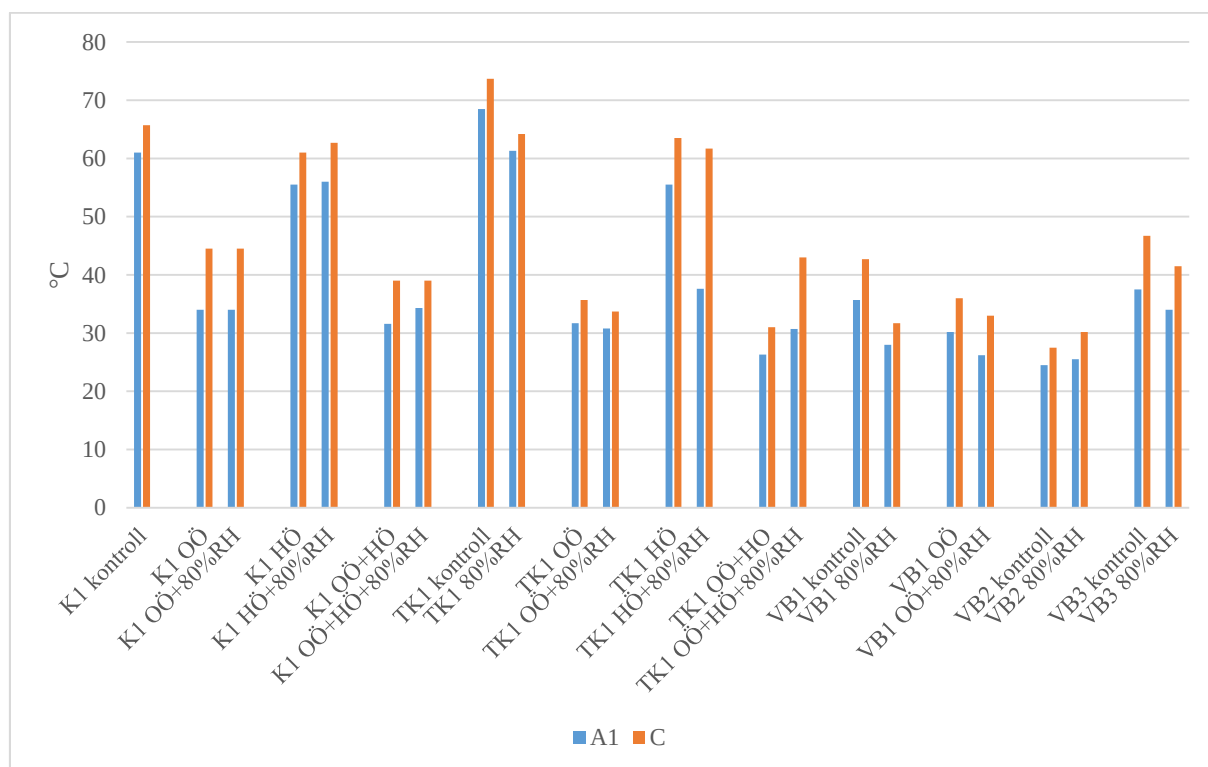
A zsugorodási hőmérséklet mérés 4 °C/perc felfűtési sebesség mellett történt. Ez esetben különösen fontos volt, hogy a mintavételi helyek hasonlóak legyenek, ezért a mintavételi helyeket a friss vágott széleknél jelöltem ki. A rostokat a húsoldal külső rétege és recés réteg közötti területről vettem ki, úgy, hogy a rostok a húsoldalra jellemző morfológia jegyeket képviseljék. A mérési eredmények értékelése szempontjából fontos, hogy a mintavételi helyek tehát a bőrréteg belső területéről származtak, ott, ahol a párasítási hatás nem közvetlen volt. Azt azonban le kell szögezni, hogy a bőrök rostszerkezete már a kiinduláskor is eltérő lehet, az ismételt mérések a mérési és mintavételi hibák ellenőrzésére is szolgáltak. A mérések átlagát (3–4 mérés/minta) használtam az értékek összehasonlításához. **(37. ábra)**

A kezeletlen és párasított minták T_s értékei kismértékben változtak, szignifikánsabb különbség volt detektálható a *TK1* kezeletlen mintánál, amikor is a T_s nem figyelmen kívül hagyható mértékben csökkent ($72\text{--}75,5\text{ °C} > 63\text{--}65,5\text{ °C}$). Érdekes módon ennél kisebb T_s csökkenés volt megfigyelhető az *OÖ* kezelt *TK1* minta párasítása után. A *HÖ* kezelt mintáknál az ismételt mérések sem mutattak változást, az értékek közel azonos szinten maradtak, sőt az *OÖ+HÖ* kombináció után a T_s mérsékelt emelkedése volt mérhető. Különösen figyelemre méltó, hogy a különbség nem elhanyagolható mértékű ($-10\text{--}11\text{ °C}$) volt. A jelenség, mely a párasítással beépülő víz stabilizáló szerepére is visszavezethető, további vizsgálatra szorul.

Az új bőrök *K1* esetében ettől kissé eltérő jelenség írható le. A régi bőrnél megfigyelhető T_s csökkenés, illetve növekedés itt nem volt megfigyelhető, ezeknél a mintáknál a párasítás esetleges károsító hatása nem volt igazolható. A minimális különbségek a minták inhomogenitásának is betudhatók. A párasítás esetleges hatását több VB „vörös bomlásos” mintánál is ellenőriztem, arra az ismert tényre alapozva, hogy ezek a bőrök különösen érzékenyek a nedves kezelésekre. Az adatok elemzése igen fontos jelenségekre hívta fel a figyelmet. A vörös bomlás jegyeit mutató minták *VB1–VB2–VB3* mindegyikén mérhető változás történt az intenzív párasítás hatására. A minták közül egy a *VB1* esetében mesterséges öregítés *OÖ* is történt. A párasítás a *VB1* és *VB2* mintáknál a T_s csökkenését, míg a *VB2*

mintánál meglepő módon a T_s enyhe növekedését idézte elő, de ezt az eltérést a minta esetleges inhomogenitása miatt nem szabad túlértékelni. Hasonló irányú változás volt megfigyelhető, mint a HÖ kezeléssel öregített *K1* mintánál. A *VB1* minta esetében a T_s jelentős csökkenése egyértelműen látható a párasított mintánál. Fontosabb azonban, hogy a *VB 1* párasított mintánál A1–B1 szakaszok kezdő hőmérséklete nagyon közeli a szobahőmérsékletéhez, sőt a szakaszok közötti hőmérséklet is nagyon közeli (27–30 °C), ami azt jelenti, hogy a minták jelentős része igen instabil állapotba került az öregítés hatására.

Összefoglalva elmondható, hogy az intenzív párasítás, ha nem is drámai mértékben, de csökkenteni képes a T_s értéket, amely különösen már lebomlott, alacsony T_s értékkel bíró bőrök esetében mérhető kockázatokat rejt. Az A1 szakaszok kezdő hőmérséklete a legtöbb esetben hasonló irányban változott, tehát a minta hidrotermikus viselkedésének változása már ebben a kezdeti szakaszban is megmutatkozott. A T_{first} és A1 értékekre azért is különösen fontos figyelni, mert a zsugorodás sok esetben a szobahőmérséklet közeli értéken végbemehet. A vizsgálat arra mutat, hogy a bőrök hidrotermikus érzékenysége nem károsodás típus függő, hanem más tényezők befolyásolják. Bár a kapott adatok mindenképpen a párasítás negatív hatását igazolják, azt is le kell szögezni, hogy a T_s mérés manuális módja erősen károsodott bőröknél kevésbé alkalmas a kezelés hatásának ellenőrzésére, mivel nem minden szakasz írható le, a vizsgálat további iránya specifikus termoanalitikai műszeres vizsgálatokkal (pl. DSC) tovább folytatható.



37. ábra

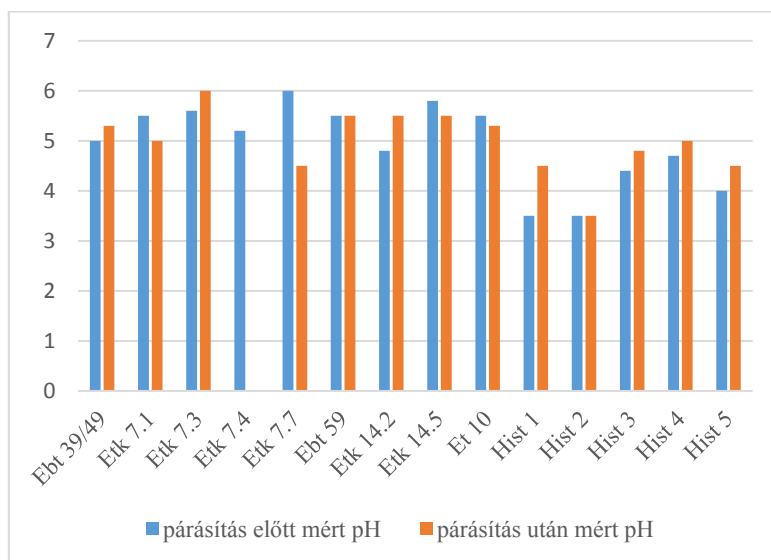
A1 intervallum kezdő hőmérséklete és T_s értékek változásai párasítás (75% RH, 96 óra) hatására

3.7.5. Kezelések hatása a pH értékekre

Külön vizsgáltam, a párasításnak a pH-ra gyakorolt esetleges hatását. Kb. 3 mg mintát apró darabokra vágva, kb. 5 ml desztillált vízzel öntöttem fel, majd 24 óráig áztattam. A mérések finomskálás indikátorpapírral történtek.⁹⁹

A mérésekbe az Esterházy (*Etk*) és történeti mintákat (*Hist*), valamint mesterségesen öregített mintákat vontam be, összehasonlítva az egyes kezeléseket követő párasítás hatását. A párasítás 75 % 40 óra (NaCl telített oldata), majd minden esetben okozott pH változást, mindkét, tehát a savas és lúgos tartományba egyaránt. Szakirodalomban találtam olyan pH mérési előkészítést, melynek során a mintákat előzetesen magasabb RH-jú közegbe helyezték, de itt a kiinduló pH-ról nem volt adat. Közismert, hogy a pH a különböző kezelések hatására is változik. (38. ábra)

75% RH 40 óra (NaCl telített oldata) több esetben okozott kisebb pH változást a savas és lúgos tartományba egyaránt. Ez igaz volt a projekt és a kontroll történeti mintákra is. A változás azonban csak néhány esetben tűnt szignifikánsnak. *Etk* 7.7 gyakorlatilag átszenesedett minta pH-ja 6.0-ról pH 4.5-re csökkent.



38. ábra
Etk és Hist minták pH változásai a párasítás hatására

Hasonló párasítás próbák történtek az öregített bőrmintákkal. Mindhárom kezelés sorozat OÖ, HÖ és OÖ/HÖ darabjait bevontam, annak vizsgálatára, hogy indukálhat-e valamelyik kezeléstípus pH változást? A mérés sorozatba K1 (új bőr) és egy vörös bomlás jeleit mutató bőr: VB1 került be. A mintákat 75% RH 40 óraidőtartamban kezeltem, a zsugorodási hőmérséklet mérésnél leírt módon. A pH

⁹⁹ Az indikátorpapírok típusai: Merck Acilit® pH 0-6.0; Merck pH 2.0-9.0; Merck Neutralit® pH 5.0-10.0; Macherey-Nagel pH Fix 0-14

mérés 6,8 pH-jú desztillált vízzel *Radelkis Laboratory Digital pH Meter* készülékkel végeztem.¹⁰⁰ A készülék előkalibrálása gyári pH 7.0 és pH 4.0 oldattal történt.¹⁰¹ Kb. 3 mg mintát apró darabokra vágva, kb. 5 ml desztillált vízzel öntöttem fel, majd 24 óráig áztattam. A méréseket azonos áztató vízzel, a nagyobb minták más területéről vett anyaggal ismételt elvégeztem, a két mérés átlagát felhasználva az elemzésekhez.

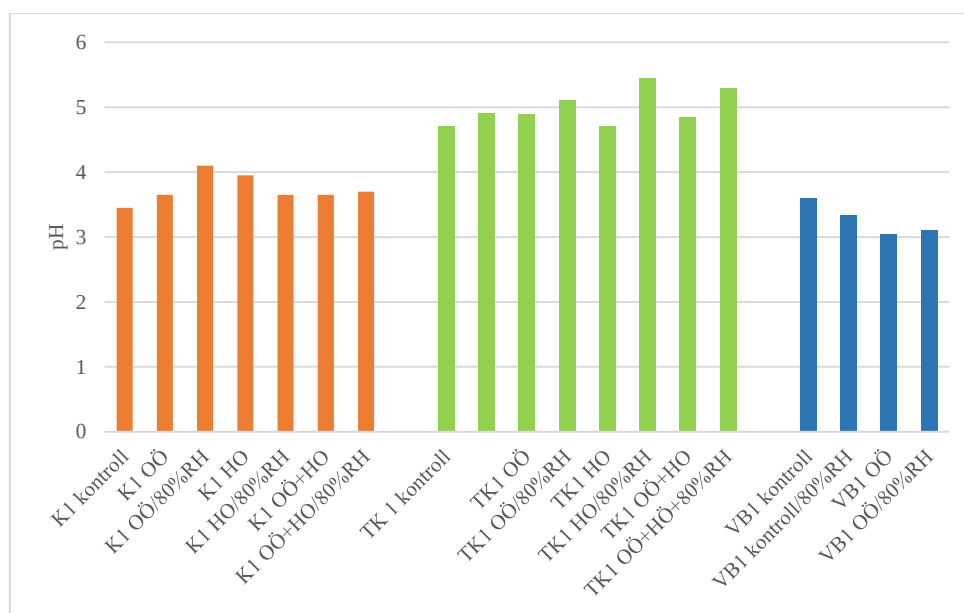
E mérés sorozatnál szintén megfigyelhető volt a pH kismértékű, a párasítás okozta változása. *K1* mintáknál volt megfigyelhető különbség a kezelt (párasított) mintáknál és a párasítás előtt mért pH értékek között. A párasítás hatására bekövetkező pH változások a kezelés „oldat” hatására is visszavezethetők, további vizsgálatuk indokolt lehet. (33. táblázat) (39. ábra) Összehasonlítva az *Etk* és a mesterségesen öregített bőrt, látható, hogy az *Etk* bőröknél történt szignifikánsabb változás.

minta	pH párasítás előtt	pH párasítás után 75% RH 96 óra	minta	pH párasítás előtt	pH párasítás után 75% RH, 96 óra
K1 kontroll	3.45	-	TK 1 kontroll	4.7	4.9
K1 OÖ	3.65	4.1	TK1 OÖ	4.89	5.1
K1 HÖ	3.95	3.65	TK1 HÖ	4.7	5.45
K1 OÖ+HÖ	3.6	3.7	TK1 OÖ+HÖ	4.85	5.3
VB1 kontroll	3.6	3.33	VB1 OÖ	3.05	3.1

33. táblázat
K1 és TK1 mintasorozat pH változása a párasítás hatására

¹⁰⁰ A mintákat finomskálás nem levérző indokátor papírral is vizsgáltam, a beosztások miatt kerekítést leszámítva, hasonló pH változási tendenciák voltak megállapíthatók. Merck Acilit[®] pH 0-6.0; Merck pH 2.0–9.0; Merck Neutralit[®] pH 5.0–10.0; Macherey-Nagel pH Fix 0–14

¹⁰¹ A pH méréseket az Országos Széchényi Könyvtár Könyvrestauráló Laboratóriumában végeztem, köszönöm Horváth Diana és a kalibrálást végző és a méréseket segítő Koppán Orsolya segítségét.



39. ábra
pH értékek változása a párasítás (75% RH 96 óra) hatására az öregítési módszerek viszonylatában

3.8. Vízfelvételi kapacitás mérése

A bőr vízfelvételét a bőr porozitása, átjárhatósága és a benne lévő anyagok, sók, kezelőszerek alapvetően módosíthatják. A bőrök víztartalmának vizsgálatát nehezíti, hogy a kötött és szabad víz elkülönített vizsgálatára nincs kidolgozott módszer, ezért csak az abszolút víztartalom megállapítása lehetséges. A mintát 20 °C-on és 65% relatív páratartalom mellett előkezelik, súlyát 0,000 pontossággal mérő analitikai mérlegen lemérik, majd 24 órán keresztül 102 °C-on szárítják, hűtik, végül a mintát ismételten lemérik.¹⁰² Egy másik módszer szerint az ismert súlyú, felaprított mintát, lemért mérőedénybe helyezik, majd 3 órán keresztül 99 °C-on szárítják. Ismételt méréssel meghatározható az elpárolgott nedvesség mennyisége.¹⁰³

Az Esterházy minták esetében nem az abszolút víztartalom meghatározása, hanem a minták által felvett víz mennyiségét próbáltam meghatározni. A mintasor az Esterházy tokok jellegzetes állapotú tételeiből, történeti mintákból és új bőrből állt össze. A rendelkezésre álló minták eltérő tömegűek voltak, az összeválogatott tételek kisebb darabjai közül kerültek ki.

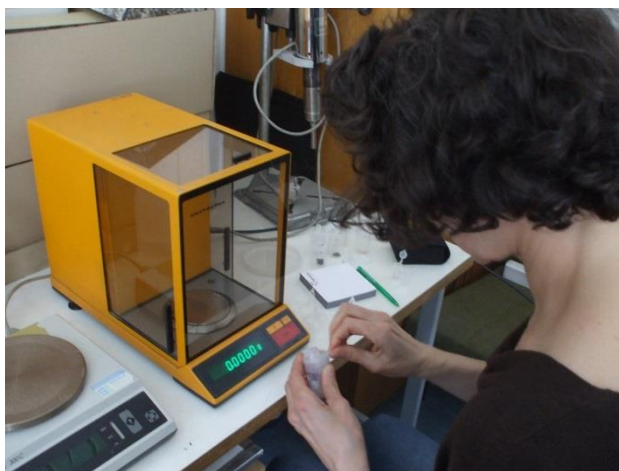
A mérés menete a következő volt:

1. A minták előkondicionálása szobahőmérsékleten, 45 % RH-ra beállított Pro–Sorb kazettával kondicionált páraaknában, 7 nap időtartamban, nyitott mérlegedényben;

¹⁰² Kite–Thomson, *Conservation of Leather and related materials*, 64.

¹⁰³ Kissné Bendefy Márta, Történeti Bőrtárgyak restaurálása, *Isis. Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek* 2 (2002): 67.

2. A minták kivétele, lefedése, mérése 0,0000 pontossággal bíró, *Mettler AE 200* analitikai mérlegen nyitott és fedett mérlegedénnyel,¹⁰⁴
3. A minták áthelyezése nyitott mérlegedényben: szobahőmérsékleten, 75% RH 40 óra időtartamban;
4. A minták lemérése.(14. kép)

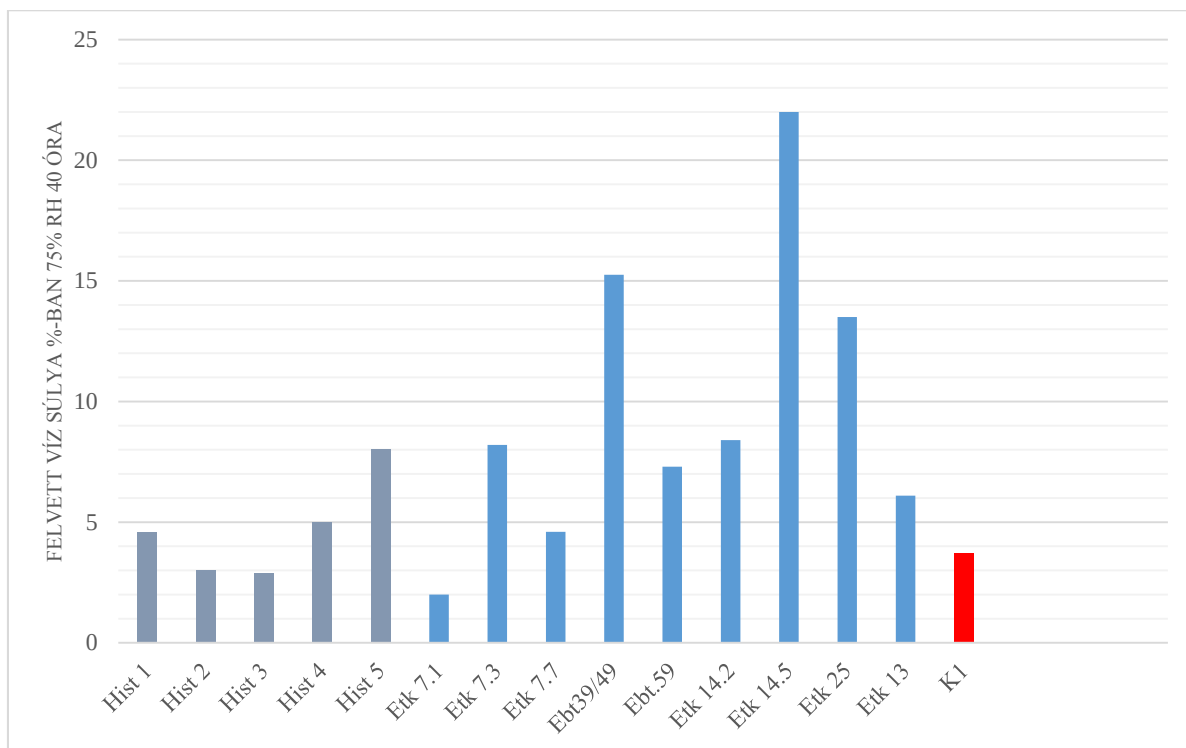


14. kép
Minták lemérése analitikai mérlegen

A vizsgálat során a minták párasítás előtti (már kondicionált állapotú, 45% RH) és 75% RH történő kezelése utáni súlyát hasonlítottam össze, százalékban kifejezve. A minták által felvett víz súlya igen eltérő értékeket mutatott. (40. ábra) Az Esterházy mintákon, sőt egyes tételeken belül is különbség volt megfigyelhető. Az *Etk 7/1* mintánál igen alacsony (2 %), az *Etk 7/3* mintánál magas (8%) érték jelentkezett. A különbség arra utal, hogy a vízfelvevő képesség valóban a minta jellegétől függ. hiszen az *Etk 7/1* minta rostszerkezete kevésbé károsodott, mint *Etk. 7/3* mintáé, melynél a töredékes rostok aránya jóval magasabb. Az összefüggés azonban nem ilyen egyszerű, jóllehet jellemzően a töredékes rostokat tartalmazó Esterházy minták vettek fel kiugróan nagy mennyiségű vizet és az új bőrök kevesebbet (1,8-3,7%). Az Esterházy tokok közül az *Etk 14/5* minta kiugróan magas vizet volt képes felvenni. A tétel egyike azoknak az Esterházy tokoknak, mely a 19. század második felében, feltehetően az egyik 1880-as években rendezett történeti kiállításra készült. A tok bőrborítása jelentős hő károsodást szenvedett, rendkívül deformált volt. Az *Etk 14/2* minta területe rugalmas maradt, nagyon finom szálú koherens rostszerkezettel bírt. Ezzel ellentétben, az *Etk 14/5* mintánál a rostszerkezet gyakorlatilag megszűnt, nedvesen is törmelékre esett szét. A mintasorból hasonló tulajdonságokkal bírt az *Etk 25* és az *Ebt 39/49* jelzésű minta. A kiugró vízfelvételi kapacitás e mintáknál a rostszerkezeti sajátosságokkal áll összhangban, az *Etk 14/5* mintánál mért kiugró érték azonban ezzel kevésbé magyarázható. Az új bőrminta *K1* közel azonos tömegű vizet vett fel a *Hist* mintákhoz. A történeti kontroll minták

¹⁰⁴ A mérés az ELTE TTK Kémiai Intézetében történt.

közül a *Hist 5* minta ugrik ki, ennél a kötésbőrnél azonban hő és vízkárosodás is megfigyelhető volt, arányaiban sok rövid, töredezett rostot tartalmazott.



40. ábra
Esterházy és történeti minták vízfelvételi kapacitása, 75% RH és szobahőmérsékleten

3.9. Az anyagvizsgálatok eredményeinek összefoglalása

Az elvégzett anyagvizsgálatok, ha eltérő mértékben is, de a párásítás negatív hatását mutatták. Az Esterházy-minták esetében a rostokon volt megfigyelhető makrojellegű alakváltozás, a kontroll mintáknál azonban a változás a zsugorodási hőmérséklet csökkenés és mikroszkópos rostmorfológiai eltérések formájában is megmutatkoztak, amely arra mutatott, hogy a párásítás egyes lebomlástípusoknál ellenjavallott lehet. Ezek a megfigyelések a kezelés mértékének szignifikáns redukálására ösztönöztek. Az Esterházy bőrök esetében az értelmezést akadályozó deformálódások mérséklése és a kockázat csökkentése érdekében, immár nagyobb, de tételhez nem sorolható bőrtöredékekkel végeztem kezelésp próbákat. A következő fejezetben, a konzerválási lépések sorában tárgyalt kezelésp próbákkal a párásítás minimális, legkevésbé kockázatos szintjét, de még hatásos formáját szerettem volna kialakítani. (4.3.4. fejezet)

4. AZ ESTERHÁZY TOKOKKAL VÉGZETT KONZERVÁLÁSI MUNKÁK

4.1. A töredékek szétválogatása

A súlyosan károsodott Esterházy tokokkal végzett munka első fázisa a töredékek összeválogatása volt. Bár a tokok az ötvöstárgyakkal együtt kerültek 1919-ben az Iparművészeti Múzeumba, sem a 1923-ban készített részletes letéti jegyzék, sem a korábbi, még Fraknón, az elszállítással kapcsolatban felvett műlajstromok nem jelölték az elszállított tokokat. Az 1944-ben történt elszállítás kapcsán született ládajegyzékekből tudjuk, hogy a Losonczy díszkancsóhoz és tálhoz is tartozott egykor tok, melyeket azonban nem sikerült azonosítani. Néhány, azonosításhoz is használható archiv fotót éppen a projekt során tudtunk meghatározni. Néhány kivételtől eltekintve a tokok nagy része hiányos állapotban maradt fent. A tételek összeválogatásához a bőrök díszítése, jellegzetes barkaképe nyújtottak elsődleges támpontot. Sokszor az elszíneződések, foltok és a rárakódott szennyeződés is segített az azonosításban. A munka eme fázisában kisebb tisztításokra került sor, amennyiben a szennyeződésréteg gátolta a darab azonosítását, pl. elfedte az aranyozást. A tételek összeválogatása során többször átvizsgáltuk a kincstár tárgyait, a restaurált ötvöstárgyak mellett a roncs állapotú darabokat is. **(34. táblázat)** A tokok formáját több lépésben lehetett rekonstruálni. Ehhez segítséget nyújtottak a famagon megfigyelhető szerszámm nyomok, a bélésen látható tárgylenyomatok és a famegmunkálás jellegzetességei is. Több darab esetében a hiányos aranyozott minta kiszerkesztésével lehetett a toktest nagyságát, vagy a talp átmérőjét meghatározni. A töredékek értelmezése és a kezelhetőség érdekében minden összeállított tétel azonosító számmal kapott.¹⁰⁵ A nagyobb tételek mellett a kisebb bőrtöredékeket *Ebt* jelölésű számokkal láttuk el. Ahogy a töredékek válogatása előrehaladt, az *Et* előjelű munkaszámokkal ellátott tételek több esetben összevonásra kerültek. Az összevont és átszámozott tételek a múzeumi digitális nyilvántartásban *Etk* előjelet kaptak.¹⁰⁶

Noha arra törekedtünk, hogy a tételek összeválogatása előzze meg a konzerválást, de több esetben éppen a konzerválást, tisztítást követően lehetett értelmezni az töredékeket, pl. amikor a bőrtöredék erőteljes deformálódása meggátolta a tok formai rekonstrukcióját.¹⁰⁷ A tételekről részletes adatlap készült, melybe folyamatosan rögzíthetőek voltak az elvégzett anyagvizsgálatok eredményei, a készítéstechnikai jellemzők, a töredékek állapota, végül pedig a konzerválás lépései.

¹⁰⁵ Az Esterházy tárgyak egy részét, a köztük a legismertebb ötvöstárgyakat – kormánydöntés alapján- 2017-ben a fertődi Esterházy kastélyba szállították. Ezzel összefüggésben több tok státusza is változott.

¹⁰⁶ A 2018 előtti publikációk, szakmai beszámolók még az (Et, illetve Ebt) jelölésű számokat tüntetik fel. Az eredeti és új azonosító számok (Etk) konkordanciáját a disszertáció 1. függelékében adom közre.

¹⁰⁷ Az Iparművészeti Múzeum „Az Esterházy kincstár roncs állapotú tokjainak feldolgozása és konzerválása I.” munkacímű projektet a NKA Közgyűjteményi Kollégiuma támogatta. A projekt ezen fázisában munkatársam Brenner Róza volt, aki hozzájárult, hogy projekt közös eredményeit is közreadjam.

	
Töredékek állapota a szétválogatást megelőzően	A töredékek áttekintése, Fotó: Áment Gellért
	
Külön válogatott fa elemek	Egyes tételek darabjainak összeválogatása

34. táblázat
A töredékek szétválogatásának fázisai

4.2. Tárgyalkotó anyagok jellegzetes állapotváltozásai

4.2.1. Famagok károsodásai

A tokok elemeit szinte kivétel nélkül ragasztással állították össze, a mechanikai sérülések mellett elemekre is szétváltak. A famagok többségén mechanikai károsodások, törés, repedés, kisebb-nagyobb vetemedés is megfigyelhető volt. **(15. kép) (16. kép)** Több tételnél a faanyag jelentős gyengülése is bekövetkezett, mely elváltozások igen hasonlóan mutatkoztak a vízzel telített faleletek károsodásaihoz. Ennek jellegzetes példája az *Etk 17* kupatoknál volt megfigyelhető.¹⁰⁸ A tok famagjában megfigyelhető kollapszus egyértelműen jelzi, hogy a tárgy magas víztartalmú környezetben volt. Ez akkor következik be, amikor a vízzel telt sejtüregekből a kapilláris víz távozik, a mentést követő száradás után a sejtüreg beomlik.¹⁰⁹ A tokok faanyagában rovar tevékenység nem, ezzel szemben több gombafaj károsító hatása is megfigyelhető volt. Penészgomba telepek jellemzően a bélés és a famag között jelentek meg. Több

¹⁰⁸ Fedeles kupa tokja, magyar (?), 18. század közepe, Iparművészeti Múzeum, Budapest, leltári szám: Etk 17

¹⁰⁹ Morgós András, Régészeti faanyagok konzerválása, in *Az erdő és a fa régészete és néprajza. Kézművesipar-történeti megközelítésben*, Gömöri Tibor szerk. (Sopron: MTA VEAB Soproni Tudós Társasága, 2005), 338–343.

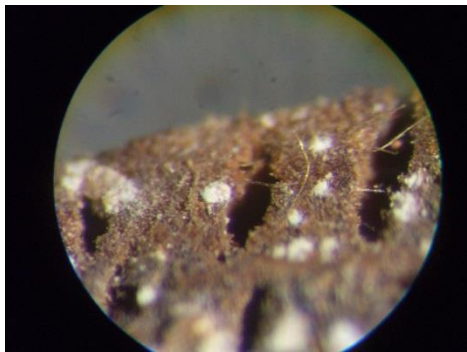
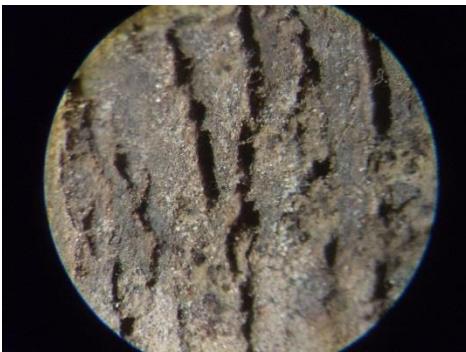
esetben kiterjedt tömlősgomba (gömbölyű termőtestek formájában) telepek voltak láthatóak. A kiszáradás után több faelemen oldott ásványi-anyag réteg jelent meg. (35. táblázat)



15. kép
Kupatok (Etk 17) famagjának vetemedése (kuppatest)



16. kép
Kupatok (Etk 17) famagjának vetemedése, alsó tagozat

	
Etk 17 kupatok famagjának károsodása, OL 62,5X	Etk 17 kupatok famagjának károsodása, OL 62,5X

35. táblázat
Fa károsodások mikroszkópos képe

4.2.2. Bőr tárgyalgó anyagok károsodásai

Szélsőségesen eltérő állapotban maradtak fenn a tokok bőrborításai és bőrbélései. A mechanikai károsodás mellett, főként biológiai lebomlás volt markánsan megfigyelhető. A különbségek egyes tételeken belül is megtalálhatóak voltak. Több tételnél hő okozta zsugorodás, erőteljes deformálódás is bekövetkezett; a ragasztóanyag lebomlása következtében a bőrborítás levált a famagról, sok esetben csak a kapcsolók tartották a helyükön. Mivel a mestermunka részletesen tárgyalja a borítóbőrök állapotváltozásait erre itt nem térek ki külön.

4.2.3. Textilek károsodásai

Zsírcserzésű bélésbőrök mellett leggyakrabban bársonyt vagy selyemszövetet használtak a tokok béléséhez. Az egyik ékszeróra tokját *Etk 3* vörös selyemszövettel bélelték. A talaj és a talajnedvesség hatására a textil elszíneződött, korrózió okozta hiányok is megfigyelhetők voltak. (17. kép) A textilbélést gyakran egészítették ki fémfonalas paszománttal. Az *Etk 15* tételnél a bársony nyírt szálai több helyen kihullottak, a fémfonalas paszománton zöld korrózió réteg jelent meg. (36. táblázat)



17. kép
Etk 3 ékszeróra tokjának selyemszövet bélésének károsodásai

4.2.4. Fém elemek károsodásai

A tokok két felének összeerősítésére legtöbbször sárgaréz kapcsolatokat használtak, felerősítésük azonban több esetben vasszöggel vagy vastüskével történt. Mechanikai sérüléseken (törés, deformálódás) túl, az akasztókon és ezek alátétjein zöld rézkorrózió volt megfigyelhető, a vas tüskék elkorrodáltak, több toknál hiányoztak is. A vas és rézkorrózió a bőrben és a textileknél is károsodást okozott. (37. táblázat)

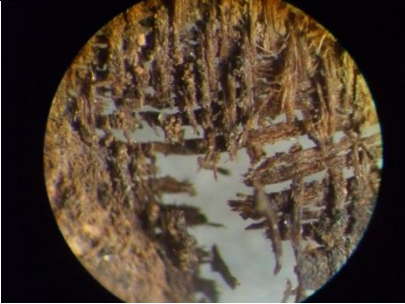
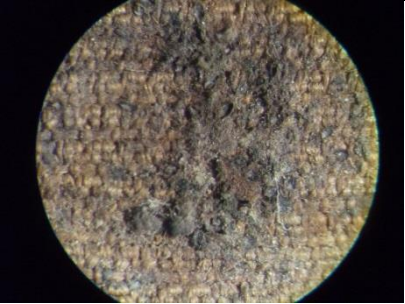
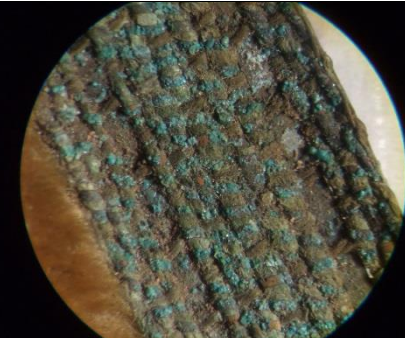
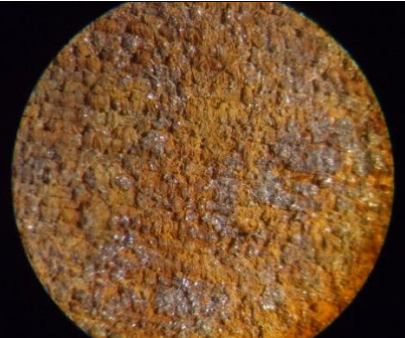
4.2.5. Aranyozás állapotváltozásai

Az Esterházy tokok kézi aranyozott díszítésében is jellegzetes elváltozások voltak megfigyelhetők. Több tételnél az aranyozás erősen besötétedett, ám a tételek állapota és az elváltozás között nem mutatkozott összefüggés; erősen zsugorodott daraboknál az aranyozás szinte intakt módon megmaradt, míg jó állapotú bőrökön az aranyozás erősen elszíneződött. Ez arra utalt, hogy elsősorban az aranyfüst összetétele indukálta az elváltozásokat. A mikrobiológiai károsodás több toknál az aranyfüst leválását okozta. (38. táblázat)

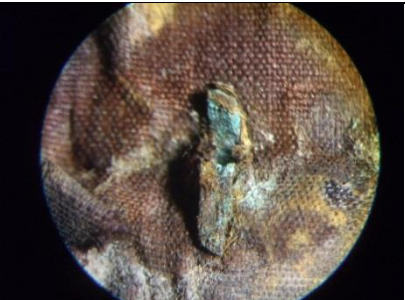
4.2.6. Mikrobiológiai károsodások

A mikrobiológiai károsítók speciális életkörülmények között képesek szaporodni. Mikroorganizmusok okozta károsodások, főként penész, - és tömlősgombák formájában több tárgyalakó anyagokon is láthatók voltak. Lebontó tevékenységük leginkább a bőrborításoknál volt tetten érhető, a rajtuk lévő vastag szerves anyagréteg (szalma, újságpapír) megfelelő környezetet biztosított a telepek kialakulásához. A gombák jelenléte aerob (oxigéntartalmú) közeget feltételez, mely a gombák életben maradásának egyik feltétele. A gombák szaporodásához szükséges nedves környezethez a leszivárgó esővíz és talajnedvesség együttesen is hozzájárulhatott. A termőtestek az anyag (fa és bőr) felszínén és az anyagban (bőrben) is láthatóak voltak. Hasonló gombatelek voltak megfigyelhetők a kincstár textiltárgyainál is. A tokokon látható fekete, gömbalakú gomba-termőtesteket és a spórákat nem sikerült pontosan meghatározni, azok a *Chaetomidium* nemzetséghez állnak legközelebb. Az Etk 2 tétel SEM-SEI felvételein, a bőr vastagságában a termőzsák (*peritécium*) és a spórák is láthatók voltak. Spórák alapján több tételnél *Epicoccum purpurascens* konidiumai is felfedezhetők voltak.¹¹⁰ (39. táblázat)

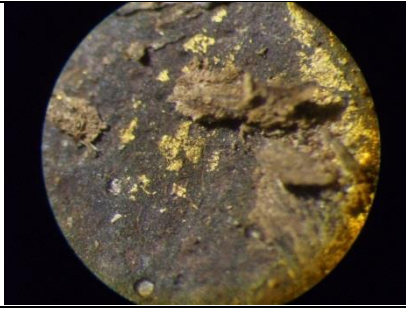
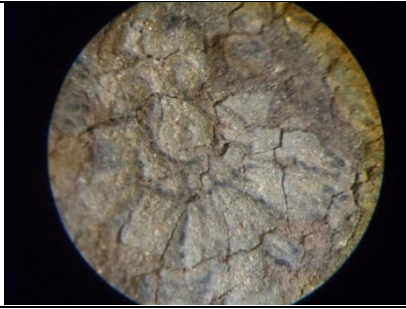
¹¹⁰ A vizsgálatokat Dr. Révay Ágnes, a Magyar Természettudományi Múzeum munkatársa végezte.

	
Etk 13 bársonybélés színoldala (flór), OL 15X	Gombatelep a bársony hátoldalán, OL 15X
	
Etk 15 fémfonalas paszománt, OL 15X	Etk 15 bársonybélés hátolfala, rozsdafolt, OL 15X

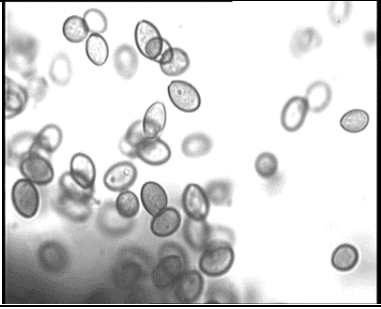
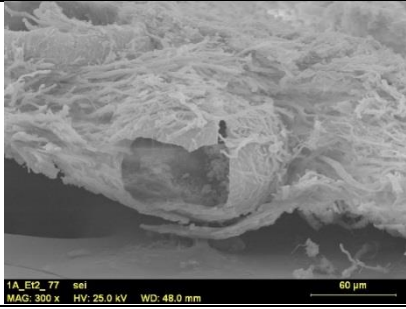
36. táblázat
Bársonybélés és fémfonalas paszománt károsodásai

	
Etk 8 serlegtok korrodált rögzítő szög, OL 15X	Etk 17 tok korrodált és hiányos kampója, OL 15X
	
Etk 23 tok, deformált fémelem	Etk 3 óratok korrodált szegecs a selyemszöveten, OL 15X

37. táblázat
Tokok fém elemeinek károsodása

	
Etk 25 tok szennyezett aranyozása, OL 40X	Etk 17 tok erősen károsodott aranyozása, OL 40X
	
Etk 9 tok besötétedett aranyozása, OL 15X	Etk 7 tok besötétedett aranyozása, OL 40X

38. táblázat
Tokok aranyozásának állapotváltozásai

	
Etk 17 tok, gomba termőtest a bőrt borító szennyeződésrétegen, OL 40X	Etk 17 tokról leválasztott gomba termőtest, OL 62,5X
	
Etk 2 tételről vett gombaspórák, X400 Fotó: Dr. Révay Ágnes	Etk 2 tok bőrborításában gomba termőzsák, SEM SEI felvétel: Dr Tóth Attila Lajos, 300X

39. táblázat
Mikrobiológiai károsodások

4.3. Tokok konzerválása

A tokokkal, ahogy más kompozit bőrtárgyakkal (ládák, dobozok stb.) is, számos bőrrestaurátor találkozott már. Restaurálásuknál általában a szerkezeti sérülések stabilizálása jelenti a legnagyobb gondot, megbontásuk nehéz, hiszen a famagot két oldalról bőr vagy textil takarja. Az Esterházy tokoknál speciális problémák fordultak elő. A deformált famagok az erősen deformált, zsugorodott bőrök a tárgyak hagyományos értelemben vett restaurálását nem tették lehetővé. Kérdéses volt az is, hogy a restaurálási gyakorlatban bevált módszerek, mint a párásítás, tisztítókeverékek, kezelőszerek alkalmazhatóak-e. A fejezetben elsőként a restaurálás problematikus lépéseit (tisztítás, újraformálás) lehetőségeit mutatom be. A fejezet végén található esettanulmányok a konzerválás több szintjét –régészeti jellegű konzerválástól és teljes restaurálásig– mutatják be.

4.3.1. Fertőtlenítés

A mikroszkópos megfigyelések során derült fény arra, hogy majd minden tok esetében megfigyelhető mikroorganizmus okozta károsodás. A töredékeken főként egyfajta tömlősgomba faj okozott jelentős károkat. A sáros szennyeződés mellett a bőrborítások nagy részén fehéres, sókivirágzás-szerű, nehezen eltávolítható réteg is látható volt. A súlyosan fertőzött, penészes famag darabokat alkoholban oldott Preventol ON Extra ©¹¹¹ konzerválószerrel is kezeltük. A famagon maradt textilbélések alatt sok esetben vastag penészgombatelepeket találtunk, így dokumentálás után a béléseket leemeltük a famagról, a két anyagot külön kezeltük. A textilek alapos, de kíméletes tisztítása, hálók alatt, illetve porszívóval történt.

4.3.2. Száraztisztítás

Annak elkerülésére, hogy a bőrön lévő szerves és ásványi anyag lerakódások ne oldódjanak be a rostok közé, lehető legtöbb szennyeződést szárazon távolítottuk el. Munkaegészségügyi szempontból és annak érdekében, hogy a már tisztított darabok ne fertőződhessenek vissza, a tisztítást elszívó fülkében végeztük. A mechanikailag eltávolítható szennyeződéseket latex-szivaccsal, különböző keménységű ecsetekkel, és puha papírceruzával távolítottuk el. **(18. kép) (19. kép)** A tisztítások nagy többségét az érzékeny barkaréteg és aranyozás miatt csak mikroszkóp alatt, kis lépésekben, rétegről-rétegre haladva lehetett végezni. **(40. táblázat)**

¹¹¹ Nátrium-2-fenilfenolát, $C_{12}H_9NaO \cdot 4H_2O$



40. táblázat
Etk 15 tok szennyeződései, OL 15X



18. kép
Etk 24 tok elemeinek száraztisztítása



19. kép
Etk 15 tok bőrtöredéke száraztisztítás előtt és után

4.3.3. Nedves tisztítás lehetőségei

A felületeken lévő szerves szennyeződések egy része vízzeloldható bizonyult. Minden szerves anyagú tárgy esetében a nedves, oldószeres kezelés kiválasztása nagyfokú körültekintést kíván. A legegyszerűbb likkeres tisztítás is visszafordíthatatlan beavatkozásnak tekinthető. Az Esterházy tokok esetében az erősen sérült, repedezett, vagy hiányzó barkaréteg jelentősen megszabta az elvégezhető tisztítások körét. A zsírozószerek önmagukban a bőr kiszáradását okozzák, túlzott alkalmazásuk zsírkiütést okozhat, a réz elemeket zsírkorrózió formájában károsítják. A zsír hatására, a barka kiszárad, nagy mennyiségű port képes megkötni, repedezetté válik, nem csupán a bőr, hanem annak aranyozása károsodhat. A nagy víztartalmú kezelőszerek a bőr besötétedését és hasonlóan az intenzív párasításhoz (pl. vörös bomlás) gyors degradációját okozzák.¹¹²

Borító és bélésbőrök esetében külön kezeléskérdések történtek. Az előzetes kezeléskérdések azt mutatták, hogy az alacsony pataolajtartalmú kezelőszerek is erőteljesen besötétítették a bőrt, ezért zsírozóanyag nélkül, víz és izopropil-alkohol (1:3) arányú keveréke, illetve felületaktív anyag (Prenol 10) kezelőszerekkel tisztítottuk a felületet. A tisztításokat mindig csak kis felületen, a lehető legkevesebb tisztítókeverékkel végeztük, a bőr átnedvesítése nélkül. A nagyfokú deformálódás természetesen sokszor gátolta a felület megtisztítását, ez esetben a tisztításra csak a deformálódások mérséklése után volt lehetőség.

¹¹² Kissné Bendefy Márta, Zsírozó- és kenőanyagok hatása a bőrök állapotára, *Isis Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek* 8–9 (2009): 77–87.

4.3.4. Deformálódások megszüntetése

Bőrtárgyak, bőrborítások deformálódása kíméletes párasítással mérsékelhető. Egy vízkárosodott, bőrborítású óratoknál már sikerrel alkalmaztak párasítást.¹¹³ Tokok esetében a deformálódás gyakran jár együtt azzal, hogy a bőr elvált a fámagtól. Sok tételnél a bőrtöredékek nagyfokú deformálódása gátolta a lehetséges tokforma kikövetkeztetését, illetve egyes esetben a bőrtöredék eredeti alakjának meghatározását.

A bőrmintákkal végzett, az előző fejezetben leírt intenzív párasítási kísérletek tanulsága egyértelműen arra utalt, hogy a párasítás hatása a kollagén instabilitásának fokozódásában is kimutatható. A kontroll mintasorozat fizikai állapota (történeti bőrök, öregített minták) azonban korántsem volt összevethető az erősen deformált, kemény és rugalmatlan Esterházy-bőrökkel. A párasítás konkrét hatása és célja, vagyis a bőrök lágyulása sajátágosan jelentkezett az Esterházy bőrökkel. Az első kísérletek kisebb, tételekhez nem sorolható bőrtöredékekkel történtek, hogy a párasító közegek hatékonyságát össze tudjam hasonlítani, erősen eltérő RH közegeket állítottam be. A választott értékeket (45–50%, 60% 75%, 85% és 100% RH) különböző párasító közeggel, kondicionált Pro-Sorb kazettákkal, valamint $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ és NaCl telített oldatával, víz párologtatásával állítottam be. Tanulságos volt, hogy a bőr a párasítás korai szakaszában elnyerte a rugalmasságot, fizikai állapota a későbbiekben már kevésbé változott, ám kétségtelen, hogy a „lágyult” állapot tette lehetővé a bőr óvatos, szakaszokban történő formázását. *Ebt. 35* igen deformált töredék kondicionálása 75% RH-n 5 nap időtartamban, NaCl-al beállított közegben történt. A párasítás során az erőteljesen deformált bőr teljesen kihajthatóvá vált.

A magas (75% vagy a feletti) RH-val kapcsolatban több probléma is felmerülhet, mivel penészgomba megjelenését indukálhatja. Illóolaj párologtatásával a jelenséget vissza lehet szorítani, de összehasonlítva az alacsonyabb páratartalmon végzett párasítással, bár a bőr „lágyulása” hamar megtörtént, ám a darab formálhatósága nem volt jobb, mint az alacsonyabb páratartalmon végzett hosszabb kezelés során. Az egyes rostokon tapasztalható spontán „zsugorodási” jelenségek is arra ösztönöztek, hogy alacsonyabb, elnyújtott időtartalmú kezelést alkalmazzak.

Az elvégzett párasítás próbák tapasztalataira építve, a lehető legkisebb páratartalmon szándékoztunk a deformálódásokat mérsékelni. A kezelni kívánt darabokat 55 % RH-ra beállított páratartalmú kamrákba helyeztük el. **(20. kép) (41. táblázat)** A párasítás előkondicionált Pro-Sorb kazettákkal történt. A kb. 1 m³ nagyságú plexi párasító búraba kb. 2,5 kg-os kazettával lehetett stabil RH értéket kialakítani. A deformálódott darabokat előbb néhány napig előkondicionáltuk, majd apró lépésekben elkezdtük formára alakításukat. Ehhez különböző formára vágott polisztirol keményhab darabokat, filter papír csíkokat használtunk. A jól faragható, kellő szilárdságú polisztirol keményhab ideális anyagnak bizonyult a konzerválás számos lépése során, melyet minden esetben, konzerváló anyagokkal (Bondina,

¹¹³ Serényi Petra, *Egy XVII. századi utazóóra tokjának restaurálása*. Kézirat (Budapest, Magyar Képzőművészeti Egyetem Tárge-restaurátorképző Intézet bőr szak, 2002), 15–16.

Holytex, szívópapír) izoláltunk. A deformálódások megszüntetése kíméletes párasítás segítségével néhány naptól, több hétig terjedt. Nem a deformálódások teljes megszüntetése volt a cél, hanem a tételek értelmezhetőségének biztosítása, vagy úgy, hogy a tok modellezhetővé váljék, vagy a tétel későbbi beazonosítását segítse.

Kezelés	RH % érték	Párasító közeg	Időtartam
előkezelés	45–50 % RH	Pro-Sorb kazetta	2–5 nap
kezelés	55% RH	Pro-Sorb kazetta	1–40 nap
utókezelés	45–50% RH	Pro-Sorb kazetta	5–30 nap

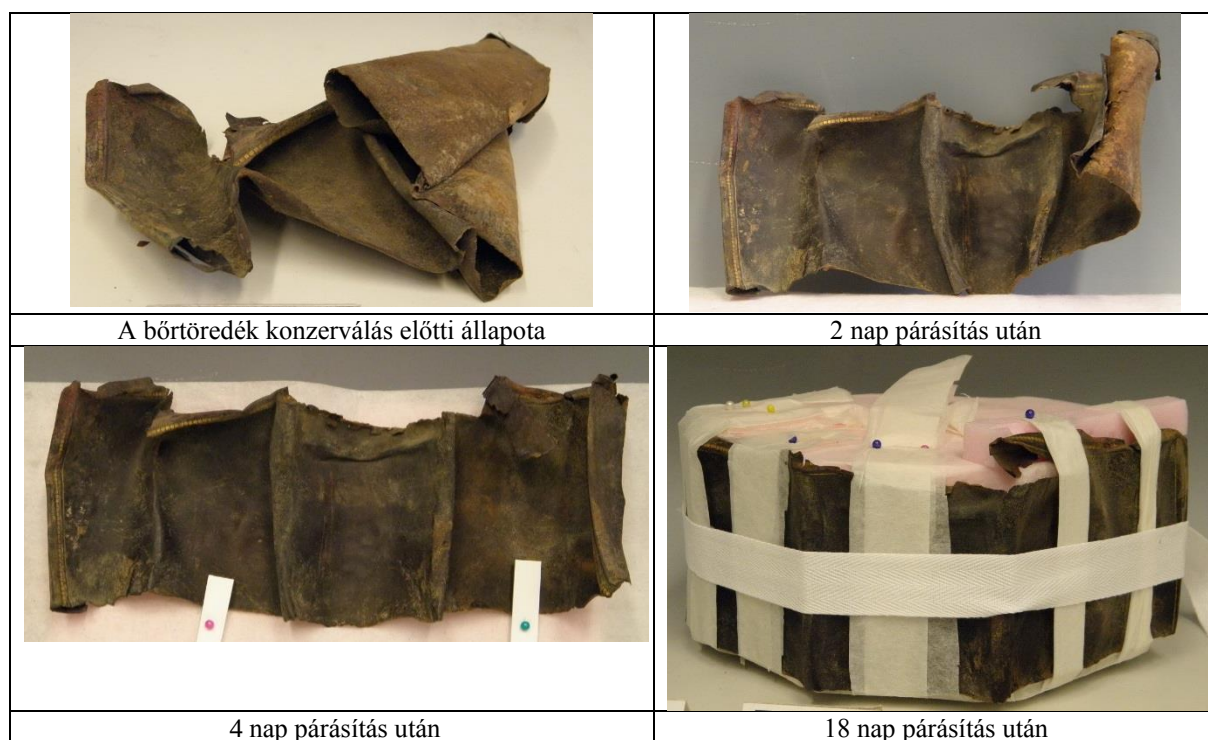
41. táblázat
A konzerválási kísérleteknél alkalmazott párasítási közegek



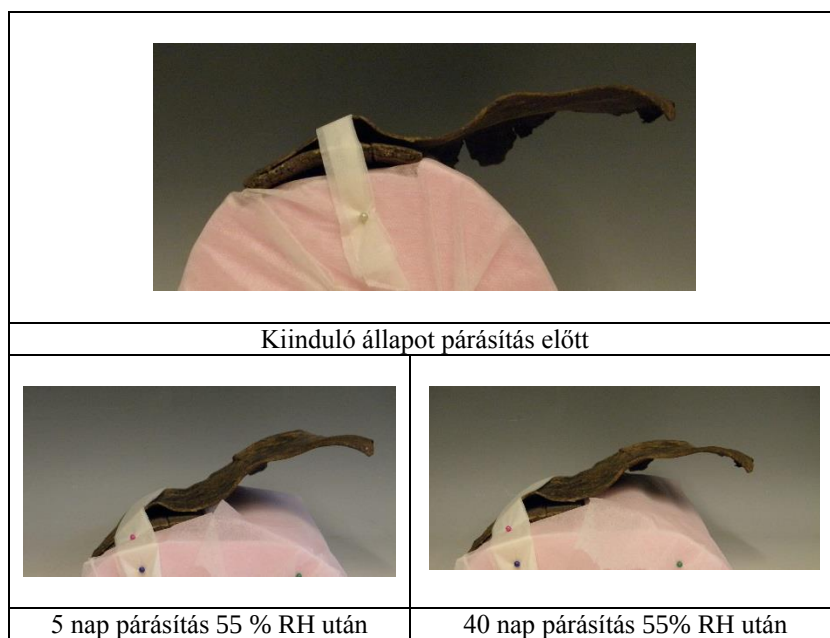
20. kép
Pro-Sorb kazettákkal kondicionált párabura, a formára igazított tételek utókezelése 45–50% RH-n

A bőrdarabok eltérően reagáltak a relatív páratartalom változására. Míg egyes téteteknél a bőr rugalmasabbá válása hamar bekövetkezett, de ezt nem követte további „lágylás”, más téteteknél a lágylás folyamatos volt és fokozatosan ment végbe. Előfordult, hogy néhány tétel nem, vagy alig reagált a párasításra, ilyen volt az *Etk 23* tétel egyik darabja. Fontos megjegyezni, hogy a bőrök érzékenysége párasító kezelésre nem állt összefüggésben a tétel fizikai állapotával. Egyes tétetek esetében már az 55% RH körüli közeg is a bőr jelentős változását eredményezte, rugalmasabbá és fokozatosan formálhatóvá vált. Ez leglátványosabban az *Etk 10* tételnél volt megfigyelhető, a párasítás-formázás folyamata több napot vett igénybe, de az erősen összegyűrt bőr kihajthatóvá vált, így a tok formai rekonstrukciója is lehetséges volt. (42. táblázat) *Etk 28* tételnél a kupatok palástját fedő bőr igen merev állapotban volt, a bőr nagymértékben zsugorodott és deformálódott. Ennél a tételnél a mérsékelt 55% RH-n történő, de hosszabb idejű (kb. 1 hónap) kezeléssel sikerült a bőrt a palást formájához közelíteni. (43. táblázat) A

párásítással kissé meglágyított bőrt a kupa formájára alakított panelen, kb. 1 hónap időtartamban, 45% RH-n tartottam. (21. kép)



42. táblázat
Etk 10 tok bőrtöredékének konzerválása 55 % RH közegben



43. táblázat
Etk 28 kupatok bőrborítás párasítása 55 % RH-n



21. kép
Etk 28 kupatok bőrborításának párásítás utáni kondicionálása bura alatt (45 % RH)

4.4. A helyreállító konzerválás korlátai

A helyreállító restaurálás a nagyon hiányos, sérült és deformált tételek esetében nem volt lehetséges. Ezeknél a tokoknál a famag egyes részei, pl. fül, fedélbillentő, csúcs sem volt kikövetkeztethető, így tisztítás, fertőtlenítés és formai rekonstrukciót segítő, ideiglenes összeállításuk történt meg. Ahol lehetséges volt, a töredékek tisztítása, formára igazítása után, a tok eredeti alakját modellező mag készült. A polisztirol keményhabból alakított hordozót több réteg filterpapírral izoláltam, erre kerültek a famag és bőrborítás darabok. Az Esterházy tokok famagjai, illetve azok töredékei kisebb vagy nagyobb mértékben deformáltak voltak. Sok esetben éppen a faelemek deformálódása szabta meg az elvégezhető kezelések körét. Jóllehet történtek próbálkozások régészeti faanyag újraformázására, az Esterházy tokoknál ezt a problémát külön nem kezeltük. Az újra formázás lehetőségeinek számba vétele, a szükséges kezelés próbák meghaladták a projekt célkitűzéseit, ám e kétségkívül kihívást jelentő feladat a jövőbeli munka irányát is kijelölheti.

4.5. Esettanulmányok

A közreadott esettanulmányokon keresztül a restaurátori beavatkozások három típusa: 1. tisztítás, formai rekonstrukció; 2. konzerválás, részleges összeállítás; 3. teljes restaurálás kerül bemutatásra.

4.5.1. Esettanulmány 1. Násfás serleg tokja

Azonosító szám: Etk 8
Származás, kor: magyar (?), 1714 körül
Anyagok, technika: esztergált, faragott hársfa, növényi cserzésű (kecske)bőr, réz kapcsok, zsírcserzésű bélésbőr
Kapcsolódó kincstári tárgy: Násfás serleg, (edénytest: Bécs, 1639) (?), násfák: Jan Vermeyen, Prága, 1600 körül
Irodalom: Szilágyi, Műtárgyak a fraknói Esterházy-kincstárból, 97–103.



22. kép
A tétel konzerválás és összeállítás előtt

A *Násfás serleg* tokjának famagja számos darabra tört, a faelemek és a bőrborítás is eltérő módon károsodott. Viszonylag rugalmas és égett, rugalmatlan, deformált darabok egyaránt előfordultak. **(22. kép)** A hozzá tartozó tárgyat a forma meghatározásával és a bélésen látható tárgylenyomatok alapján lehetett a *Násfás serleg*hez kötni. Érdekes módon a toktető nem egyenes, hanem enyhén íves, magasabb is, mint maga az ötvöstárgy. A tető kiképzése egy fedéllel ellátott ötvöstárgyra utal, jóllehet a serleg inventáriumi leírásai (1685, 1693) ezt nem jelölik. A tokról az Ezredéves Kiállítás alkalmával felvétel is készült, ezen is jól látható a tető kiképzése. **(1. táblázat)** A tok esztergált testű, utólagos faragások tették lehetővé, hogy az enyhén ovális ötvöstárgy elhelyezhető legyen benne.

A fadarabokat az illesztések, törésvonalak, esztergályozás nyomai, szennyeződés foltok alapján lehetett azonosítani. A toktestet adó elemek összeválogatása után polisztirol habból 1:1 méretű hordozó készült, melyre mind a fadarabok, mind a bőrtöredékek gombostűs lepántolással rögzíthetők voltak. A lazán kötődő bőrtöredékeket, dokumentálás után leválasztottuk a famagról. Elsőként a vastag, sár jellegű

szennyeződés került eltávolításra, erős szőrű ecsetek, és papírceruza és latex szivacs segítségével. Az erősen deformált, gyűrött bőrtöredékeket először Pro-Sorb kazettákkal 53–55% RH-ra kondicionált pára-
 rakamrában lágyítottam. A poliészter és archiv selyempapírból készült pántokkal és rovartűkkel rögzít-
 tett fa elemekre kerültek fel a párasított bőrtöredékek, melyek textilszalagokkal rögzítve száradtak meg.
 (23. kép) (24. kép) (44. táblázat)

	
Bőrtöredék tisztítása	Faelemek összeválogatása
	
Deformált bőrtöredékek párasítása	A tok formájára készült hordozó

44. táblázat
 Etk 8 serlegtok konzerválásának lépései



23. kép
Etk 8 serlegtok konzerválás utáni állapota, Fotó: Soltészné Haranghy Ágnes



24. kép
Etk 8 serlegtok töredékei a konzerválás után, Fotó: Soltészné Haranghy Ágnes

4.5.2. Esettanulmány 2. Hordó alakú asztaldísz tokja

<i>Azonosító szám: Etk 25</i>
<i>Származás, kor: német (?), 17. század második fele (?)</i>
<i>Anyagok, technikam, méret: esztergált, faragott hársfa, borjúbőr, merített papír, bársony bélés, sárgaréz kapcsok, M: 263 mm, talpátmérő: 120 mm.</i>
<i>Kapcsolódó kincstári tárgy: Ej 168 (roncs állapotban, publikálatlan)</i>



25. kép
Hegyi kristály asztaldísz, (Ej 168) archiv felvétel (1880-as évek), IM Adattár, leltári szám: FLT 1981



26. kép
A tárgy jelenlegi állapota, Fotó: Dorothea Habel



27. kép
Az Etk 25 tok összeválogatott darabjai konzerválás előtt

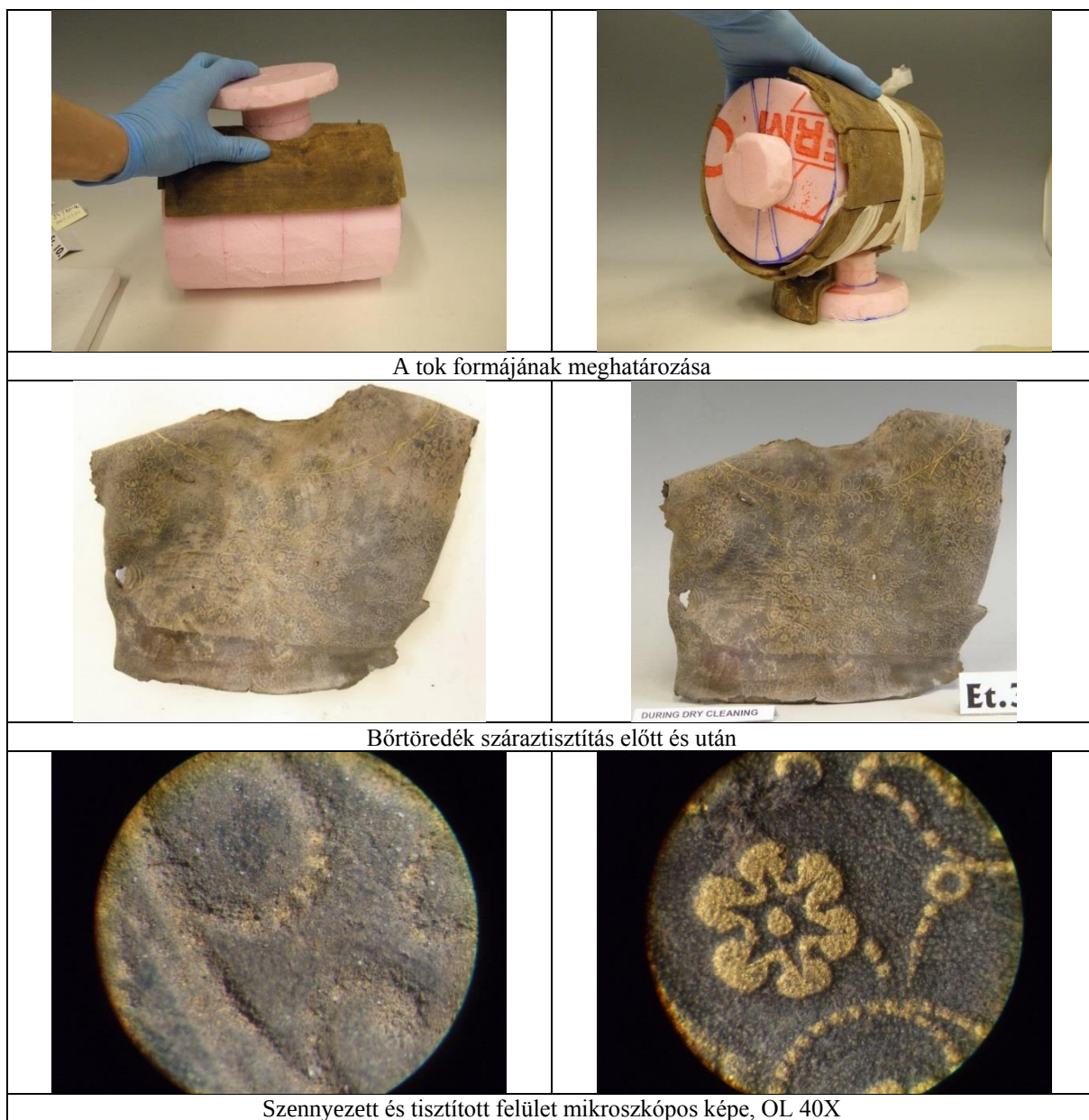
A tokhoz tartozó tárgy nagyon sérült, hiányos állapotban maradt fent. **(25. kép) (26. kép)** A tok hasonlóképpen drasztikus állapotváltozást szenvedett. A famag számos darabra tört, a palást hosszában több helyen behasadt, darabjai kismértékben deformálódtak. Nagyobb hiányok voltak a palástnál, a talp egyik fele nem került elő. Furcsa módon, a tok felső tagozata – amely a hordó hosszú kiöntőjét fogta közre – Fraknón maradt. A bőrborításnál markáns károsodás, jelentős (kb. 30 %-os) feltehetően hő és víz okozta zsugorodás figyelhető meg. **(27. kép)**

A bőrborítás állapota és a faelemek deformálódása miatt ez esetben is a formai rekonstrukció mellett döntöttünk. A tok elemeinél mechanikus tisztítás (ecsetek, papírceruza, latex-szivacs) történt, gondosan ügyelve arra, hogy a famagon látható textil és papírmaradékok ne sérüljenek. Az összeállított töredékek a hegyikristály tárgy formai rekonstrukciójához is távpontot nyújthatnak. A tok formájából következően a hegyikristály tárgy oldallapjai és talpa is enyhén ovális lehetett. A két oldalsó elem nem teljesen egyforma, a két záró gomb is eltérő méretű. A tokot bársonnyal bélelték ki, a textil azonban jelentősen lebomlott, töredékei csak a záró elemeken maradtak meg. **(45. táblázat)**

A töredékek ideiglenes rögzítése polisztirol kemény habból készült, pamutszövettel borított formára történt. **(28. kép)**



28. kép
Etk 25 tok konzerválás után, Fotó: Soltészné Haranghy Ágnes



45. táblázat
Etk 25 tok konzerválásának lépései

4.5.3. Esettanulmány 3. Hegyi kristály talpas csésze tokja

<i>Azonosító szám: Etk 24</i>
<i>Származás, kor: 19. század vége (?)</i>
<i>Anyagok, technika: faragott hársfa, prégelt papírborítás, zsírcserzésű bélésbőr, réz és vas kapocs</i>
<i>Magasság: 125 mm, hosszúság: 130mm, szélesség: 95 mm</i>
<i>Kapcsolódó kincstári tárgy: Hegyi kristály talpas csésze (német, 17. század közepe) E. 60. 824</i>
<i>Irodalom: Szilágyi, Műtárgyak a fraknói Esterházy-kincstárból, 264–265, a tokra történő hivatkozás feltehetően téves.</i>



29. kép
Etk 24 tok konzerválás előtti állapota

A tok jóval későbbi, mint a hozzá tartozó tárgy. A tokot prégelt (shagrin bőr utánzatú) papírral borították. A papírborítású, ám famagú tokok meglehetősen ritkán fordulnak elő, a fraknói Esterházy-kincstárban egyező borítású kupatokot is őriznek, melyekre feltehetően a tárgy mozgatása (talán a 19. századi ötvöskiállítások során) miatt volt szükség. A vékony falú famagot faragással alakították ki. A zsírcserzésű bőrbélés széleire vöröses selyemszalagot ragasztottak fel.

A tárgyat folyamatosan érthette nedvesség. A famag deformálódott, szára és kehelyrésze számos helyen eltört és hiányos is volt. A famag sejtszerkezete meggyengült, rendkívül könnyű volt. A papírborítás és a felvált bélés alatt kisebb gombatelepek is láthatók voltak. A vízbehatásnak köszönhetően a bélésbőr erőteljesen zsugorodott és deformálódott. **(29. kép)** A famag jelentős torzulása miatt a teljes összeállítás nem volt lehetséges, ezért a tok darabjainak konzerválása és a stabilitást biztosító rögzítése történt meg.

Elsőként a famag belsején látható gomba maradványok kerültek eltávolításra, a felületek fertőtlenítése etanol és víz keverékével végeztem. Az alkohol vízelvonó, szárító hatását kb. 20 % víz adagolásával, mélyebbre történő behatolását kb. 10 % acetonnal és fertőtlenítő hatását Preventol ON Extra 0,5% oldatával (0,1%) hozzáadásával biztosítottam. A borításra használt papír esetében óvatos száraztisztítás történt. A bélés deformálódásának csökkentésére a famag belső feléről, többszöri átforgatással negatív gipszforma készült. A forma levétele hővel enyhén meglágyított 0,5 mm vastag, fogorvosi modellviasz lapok segítségével történt, melyről gipszmásolat készült. A gipszformát vékony PE fóliával izoláltam. A bélésdarabokat kb. 4 óra időtartamban, NaCl telített sóoldatával kondicionált (75% RH) pára kamrában kezeltem. A kissé lágyult állapotban a bélésbőrt a negatív formába illesztettem és papír kitöltéssel és kissúlyú homokzsákokkal lemehezítettem, mely száradás után felvette a famag formáját. A famag darbjait csak néhány helyen, UHU Plus két komponensű (melegítéssel szétválasztható), 2 perces kötési idejű ragasztóval rögzítettem. A talpat és tetőt és a lezáró lapokat szintén csak pontszerűen, bőrenyívvel erősítettem össze. A töredékesen megmaradt leszegő szalagokat ion-cserélt vízben, ecseteléssel tisztítottam meg. **(30. kép) (46. táblázat)**



30. kép
Etk 24 tok konzerválás után

	
Faelemek a bélés leválasztása után	A deformálódott bélés
	
A bélés párasítása és formára alakítása	
	
A formára alakított bélés beillesztés előtt és után	

46. táblázat
Etk 24 tok konzerválásának lépései

4.5.4. Esettanulmány 4. Elefántcsont serleg tokja

<i>Azonosító szám: Etk. 19</i>
<i>Származás, kor: délnémet, 17. század második fele</i>
<i>Anyagok, technika: esztergályozott hársfa, kecske vagy juhbőr, zsírcserzésű bőr, sárgaréz kapcsok</i>
<i>Magasság: 263 mm, talpátmérő: 120 mm</i>
<i>Kapcsolódó kincstári tárgy: Fedeles elefántcsont serleg, leltári szám: Ej 213, roncs állapotban, publikálatlan</i>



31. kép

Az Etk 19 serlegtok restaurálás előtti állapota, Fotó: Brenner Róza

A tok famagja számos darabra tört, melyeket a szakadozott bélésbőr tartott egyben. A borítóbőr felvált, erősen deformálódott, a kuppa részén nagyobb hiányok mutatkoztak. A borítóbőr aranyozása alig volt kivehető, mivel a bőrt fehér por borította. A famag elemei enyhén deformálódtak, főként a gyűrű formájú tagozatoknál volt enyhe csavarodás megfigyelhető. A tok szár részén kisebb hasadások is keletkeztek. A bélésbőr erősen szakadozott, hiányos és felülete rovarragott volt. A kapocspárok közül több eltört, korrodálódott, több fémlelem hiányzott. (31. kép)

A korrodált kapcsok és a bélésbőr leemelése után a fa töredékeket először szárazon tisztítottam, majd izo-propil alkohol és víz (70–30%) keverékével tisztítottuk. A fatest összeállítása és a hiányok pótlása – hársfa darabok illesztésével – több lépésben volt lehetséges. A famagok összeerősítése sűrű bőrenyvvel és 2 komponensű UHU kétperces, melegítéssel szétválasztható epoxi ragasztóval történt. A vetemedett tagozat egyes helyeken csak pontragasztással volt rögzíthető. A deformálódások miatt kialakult szintugrásokat enyvvel felragasztott japánpapír rétegekkel töltöttem fel. Hasonló megoldásra volt szükség a felezés vonalában, itt hársfunér kiegészítéseket kellett felradsztani. A talpkoronghoz enyvvel rögzítettem az egyik tokfelet.

A bélésbőr pótlásához használt új zsírcserzésű bőrt fémkomplex (Rodadye) színezékkal színeztem. A helyi színezéshez, Klucel G 1%-os etanolos oldatával fixált földfestéket használtam. A bélésbőr nagyobb szakadásait a hátoldal felől, japánpapír csíkokkal fogtam össze. A bélés visszaragasztása nem

teljes felületen, hanem a legszükségesebb helyeken, szélek, szakadások, hiányok mentén történt. A ragasztást sűrű rizskeményítővel végeztem. Az eredeti bőrborítást latex szivaccsal, majd emulzióval (izopropanol-foltbenzin-víz-füleetaktív anyag keveréke) enyhén nedves, agrofóliával izolált vattapamaccsal töröltem át.

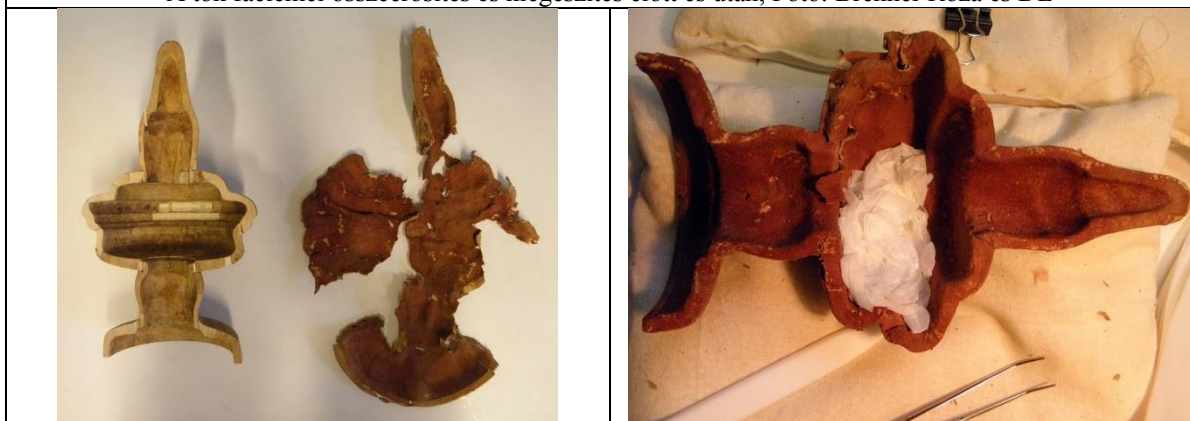
Az új, növényi cserzésű kecske pótlóbőrt Rodadye fémkomplex színezékkal színeztem. A borítóbőr hiányainak pótlásához az eredeti készítéstechnikát vettem alapul. Ehhez a tok kuppatest részét vékony polietilén fóliával izoláltam, majd a plasztilinnel levett formát gipsszel töltöttem ki. Az előzetesen sellakkal átkent gipszmodellre az eredeti bevágások alapján kiszabott bőrt, búzakeményítővel erősen átnedvesítve húztam fel. A kuppa rész borítása egy nyújtott téglalap formájú, lent és fent is több helyen bevágott bőrdarabbal történt. A modellezési kísérletek rávilágítottak, hogy a bevágások helyét többé-kevésbé megtervezték és még száraz állapotban végezték el. A bőr ferde irányú bemetszésével mindkét oldalán elvékonyított szélt kaptak. A bőrt csak kis mértékben nyújtották meg a középső részen. A gipszformáról leválasztott, megszáradt pótlóbőrt méretre vágtam, széleit elvékonyítottam, majd sűrű keményítő és Lascaux 498 HV¹¹⁴ 2:1 arányú keverékével ragasztottam fel a famagra. A deformált bőroket a visszahelyezés előtt, kíméletes párásítással (55–60% RH) formáztam. Az eredeti bőrborítás darabokat a pótlások visszakoptatása és helyi színezése után helyeztem fel. Mind a pótlóbőroket, mind a töredékeket rugalmas gumipólyával kötöztem le. A famag kímélése érdekében, az akasztókat rögzítő új szegeket kilágyítás után hajlítottam rá a tok belső falára. **(32. kép) (47. táblázat)**

Restaurátorok: Brenner Róza (állapotfelmérés, összeállítás, famag konzerválása) Darabos Edit (konzerválás, restaurálás), Szilágyi Mária (famag kiegészítése), Szilágyi Veronika (kapcsok pótlása, fém konzerválás)

¹¹⁴ Metil-metakrilát és butil-akrilát kopolimer vizes diszperzióban.



A tok faelemei összeerősítés és kiegészítés előtt és után, Fotó: Brenner Róza és DE



A tok bélése kiegészítés előtt és közben



A bőrborítás hiányainak pótlása

47. táblázat
Etk 19 serlegtok restaurálásának lépései



32. kép
Etk 19 serlegtok restaurálás utáni állapota, Fotó: Kovács Zsófia

4.5.5. Esettanulmány 5. Evőeszközkészlet tokja

<i>Azonosító szám: Etk 2</i>
<i>Származás, kor: magyar, XVII. század (?)</i>
<i>Anyagok, technika: faragott hársfa, növényi cserzésű kecskebőr, zsírcserzésű bélésbőr, sárgaréz kapcsok</i>
<i>Méret: 213x83x75 mm</i>
<i>Kapcsolódó kincstári tárgy: Ej. 126 (sérült, publikálatlan)</i>

A készletről és tokjáról archiv fotó nem készült, csupán egy 1924 körül készült vitrinfotón fedezhető fel, a még meglévő, a feltárás során nem előkerült alsó résszel együtt. A tárgyról az 1949. januári feltárást követően – feltehetően közvetlen utána – azonban fotó készült. **(33. kép)** Az archív fotón jól látható, hogy a félgömb alakú ivócsésze ekkor még beilleszthető volt tokba. A tárgy jelenlegi állapota ezzel szemben más: a tok félgömb tagozata erősen zsugorodott, a csésze már nem fér el benne. Ez az állapotváltozás arra utal, hogy a feltárás idején a famag legalábbis talajnedves állapotban volt. A bőr méretváltozása tehát a mentést követően, feltehetően a fa repedésével, széthasadásával párhuzamosan következett be.



33. kép

A tok állapota az 1949. évi kimentés után, IM Adattár, leltári szám: FLT 27033_Ej_126

A fa és a bőr külső részein jellemzően tömlősgombafaj elpusztult termőtestei, a fa és a bélésbőr között penészgomba telepek alakultak ki. (34. kép) A famag több helyen szivacsos szerkezetű, ujjal összenyomható volt. A tok bal oldala betört, több darabra esett szét, itt a bőr is hiányos és gyűrött, a tok hátsó eleme letört, és deformálódott. A tárgy a ránehezítő nyomás és a talajnedvesség miatti képlékenység együtthatása okán torzult, oldalfalai bedőltek, a gömbtagozat a benne levő csésze formáját igyekezett felvenni.

A bőr állapota területenként változó volt, rugalmas és porszerűen törő, mechanikailag jelentősen meggyengült bőrszerkezet is megfigyelhető volt. A bőrt vastag szennyeződésréteg borította, mely többségében rácementálódott, fehér porszerű anyag volt, más helyeken sár, korom, és a csomagolásként használt újságpapír ráragadt darabjai borították. A ragasztóanyag részben lebomlott, az átlapolások többsége felvált. Az evőeszközök acél elemei teljesen elkorrodáltak a talajban, a rozsdával szennyezett talajrétegek is így kerülhettek a bőrborításra. A bélésbőr is jelentősen zsugorodott, kb. 3–4 milliméterre eltávolodott a tok falától.

Az anyagvizsgálatok összegzése után, a restaurálás megtervezésekor a famag állapota és sérülései, a bőr állapota és fizikai terhelhetősége mérlegelésével és egybevetésével próbáltam meghatározni az elvégezhető lépéseket. Mivel a ragasztóanyag csak részben bomlott le, a felület nagy részén azonban a bőr erősen kötődött a famaghoz, és a tárgy formája miatt erősen ráfeszült a fa hordozóra, ezért szárazon való leemelése a bőr károsítása nélkül nem lett volna lehetséges. Ezért a restaurálás tervezett lépései a tárgy tisztítását, fertőtlenítését, valamint szerkezeti és esztétikai egységének visszaállítását célozták meg, a famag lehetőség szerint minél kisebb átalakításával.

Bőrbélés kiemeléséhez elégséges volt a kapcsok levétele és az aranyozott szegőbőrök leválasztása. A bélésbőr leemelésével a faszervezet valós károsodásai is láthatóvá váltak. A száradás közbeni

zsugorodás következtében a famag gömbös részén több ék alakú hasadás keletkezett. A famag csaknem egész belső felületét penészgomba telepek borították el. A vastag gombatelepeket (elszívófülkében) előbb mechanikusan távolítottam el, majd etil-alkohol-aceton-víz (60–20–20 % arányú) keverékkel – melyhez Preventol ON Extra fertőtlenítőszert 0,5% oldatával (0,1%) is adagoltam – többször áttöröltem a felületet.

A bőr felületét fehéres ráakódás borította, mely több helyen nehezen eltávolítható réteget képezett. Ez a fehéres ráakódás több tételre jellemző volt, és ez esetben is a környezetből átvándorló anyagok okozhatták. Éppen ezért, a többi tételhez hasonlóan ez esetben is arra törekedtem, hogy minél több szennyeződést még száraz állapotban távolítsak el. A mechanikusan eltávolítható részeket kemény papírceruzával lehetett fellazítani, majd latex-szivaccsal és puha ecsetekkel eltávolítani. A száraztisztítás után a felületen maradt szennyeződések eltávolítása nedvestisztítással volt lehetséges (izopropanol-víz (70–30%) és felületaktív anyag Pronol 10 (kb. 0,5 ml) keveréke). Egyes területeken a bőr annyira gyenge megtartású, porló volt, hogy átmeneti megerősítéshez japán fátolpapír alátámasztás is szükséges volt. A ráragadt újságpapír rétegeket az alkoholos keverékkel nedvesítettem át, majd teflonbevonatú spatulával távolítottam el. Az aranyozás sérülékenysége miatt a tisztítások nagy része mikroszkóp alatt, enyhén nedves vattapamacsokkal történt történt.

A fa elemek szilárdsága nagyon lecsökkent, a darabok rendkívül könnyűek, puhák voltak. Ezeket az elemeket Paraloid B72 5%-os acetonos oldatával szilárdítottam, ahol szükséges volt, kétszer átítva a felületet. Ahhoz, hogy a betört oldalfal visszahelyezhető legyen, szükség volt a félgömb tagozat kiegészítésére is, mivel az oldalfal is erre illeszkedett. A famag szerkezetének megerősítése céljából a gömbtagozat ék alakú hiányait is pótoltam. A famag kiszabásának irányát figyelembe véve alakítottam ki a pótlásokat, ügyelve arra, hogy a fa esetleges mozgása közben sem legyen feszítő hatással a körülötte lévő területekre. Az ékeket sűrű bőrenyvvel erősítettem be. Az oldalfal kiegészítéséhez egy nagyon vékony, enyhén íves falú bepótlást kellett készíteni, ezért ezeket az elemeket UHU kétkomponensű, 2 perces kötésejű ragasztóval rögzítettem.

A zsírcserzésű bélésbőr a károsodások nyomán teljesen elvesztette eredeti puhaságát, hajlékonyságát, az átázás és kiszáradás nyomán megkeményedett és jelentős mértékben zsugorodott. A bélésbőr az orr részen és a hátsó tagozat területén szakadozott és hiányos volt. A konzerválás első lépéseként a bélés mindkét oldalát latexszivaccsal megtisztítottam. A felületeket izopropil alkohol és víz keverékével (70–30 % arányban) fertőtlenítés céljából óvatosan áttöröltem. Az új zsírcserzésű bőrt – annak érdekében, hogy az eredetihez hasonlóvá tegyem – kézmeleg vízbe áztattam, majd nagy erővel, szívópapírok között préseltem. Az így előkészített bőrt fémkomplex színezékekkel színeztem. A zsugorodott bélésbőr formázása, az erősen károsodott bőrszerkezet miatt nem merülhetett fel lehetőségként. A hiányzó bélésbőrt beillesztés előtt formáztam. A kiegészítő bőroket 75 % RH-n előpárásítottam, majd a méretre vágott foltokat polisztirol keményhabból kifaragott ellenformán szárítottam meg. A formázott foltokat rizskeményítő és Lascaux 303 és 498 HV akrilát ragasztók, 2/3 arányú keverékével erősítettem be. A reverzibilitás érdekében a bélésbőrt csak a széleken ragasztottam fel a kiegészített famagra. Az orr részt fedő,

deformálódott bőrt *in situ* Gore-Tex félig áteresztő membránon keresztül, telített sóoldattal nedvesített szívópapírral párasítottam, majd a bőr lágyulása után lekötöttem.

Elsőként a kisebb bőrhiányok kiegészítésére került sor. A bőrborítás pótlásait növényi cserzésű kecskebőrből szabtam ki. A bőr színének egyenetlensége miatt többféle árnyalatra fémkomplex színezékekkel (Rodadye) színezett darab készült. A hiányok pótlása során, ahol lehetett a bőr felrakásának eredeti módját követtem; ahol folytonossági hiányt kellett megszüntetni – intarziás – élbe történő beszabást alkalmaztam. A ragasztásokhoz Lascaux 303 és 498 HV- akrilát és rizskeményítő 2/3 arányú keverékét használtam. A kiegészítések beillesztése után még kisebb retusálásokra volt szükség, ezt fémkomplex színezékekkel, retusecsetekkel végeztem.

A kapcsok körüli terület meggyengülése miatt, szükség volt a faanyag megerősítésére illetve a furatok szűkítésére, melyhez kétkomponensű epoxi műgyantát használtam. A hiányzó kapcsok pótlását Orosz Péter készítette el. Végül az egyik kapcson átfűzött selyem szalagot ion cserélt vízben, üveglapon tisztítottam, majd üveglapok között száradni hagytam és eredeti helyére erősítettem vissza.¹¹⁵ **(48. táblázat) (35. kép)**



34. kép
Etk 2 evőeszköztok restaurálás előtti állapota

¹¹⁵ Az Etk 2 tok részletes restaurálási beszámolója az IM Adattárban, Technikai dosszié 710/1-17 számon található meg.

	
A bélés leválasztása	A bőrborítás felületi tisztítása
	
Bélésbőr hiányainak kialakítása	A fahag hiányainak pótlása
	
A bélés visszaerősítése	A hiányzó bőrborítás kiegészítése

48. táblázat
Etk 2 evőeszköztok restaurálásának folyamata



35. kép
Etk 2 evőeszköztok restaurálás utáni állapota, Fotó: Áment Gellért

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A mestermunkában bemutatott anyagvizsgálatok elsősorban a speciális károsodásokat mutató Esterházy tokok bőryanagának megismerését, állapotfelmérését szolgálták. A vizsgálatok azonban mindig kontroll mintákkal együtt történtek, nem csupán az károsodási folyamatok pontosítása, hanem az adott vizsgálat lehetőségeinek feltérképezése is.

A mestermunkában elsősorban olyan vizsgálatokat szerettem volna bemutatni, melyek a restaurátorok számára gyakorlati értékkel bírnak. Ezek közé sorolom a rostmorfológia megfigyelések kibővítését, illetve olyan nagyműszeres vizsgálatok elvégzését, melyekhez egyre növekvő számú külföldi referencia áll rendelkezésre. A vizsgálatok többsége (morfológiai, zsugorodási hőmérséklet mérés) az Esterházy minták sajátos lebomlását igazolta. Azonban az összetett lebomlási folyamatokat ezekkel a vizsgálatokkal csak kimutatni és kevésbé megmagyarázni lehetséges. A sajátos károsodású kontroll minták (vízkárosodott és régészeti bőrök) több vonatkozásban azonosságot mutattak az Esterházy bőrökkel, amely a károsodástípusok elmélyültebb elemzésére ösztönözhetnek. A bemutatott kísérletek arra világítottak rá, hogy a vizes kezelések kíméletes eljárásaihoz sorolható párasítás is kockázatokat rejt magában. Ezért a deformálódott Esterházy bőrök kezeléséhez a vizsgálatok kiinduló pontot jelentettek, ami a gyakorlatban a párasítás mértékének minimalizálását vonta magával.

A fenti vizsgálatok kiegészítésére és pontosítására hazánkban még kevésbé, vagy nem alkalmazott nagyműszeres vizsgálatok is történtek. A nemzetközi projektekben gyakorta alkalmazott (pl. történeti bőröknél jelentős szereppel bíró HPLC) nagyműszeres vizsgálatok az intézmények közötti strukturált együttműködés nélkül nehezen kivitelezhetők. Éppen ezért vagyok nagyon hálás a közreműködő kollégáknak, hogy az anyagvizsgálatokra (DSC és TG/MS) és a próbamérésekre időt és energiát szántak, illetve azon intézményeknek (Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központ, Magyar Nemzeti Levéltár Országos Levéltára, Országos Széchényi Könyvtár Restauráló és Kötészeti osztály), ahol a minták előkészítését és a kiegészítő vizsgálatokat elvégezhettem.

A tokok konzerválásánál az egyes tételeknél elvégezhető lépések száma igen eltérő volt, a sérülések és hiányok mértéke az összeállított tételek nagy részénél esztétikai helyreállítást nem tett lehetővé. A töredékek összeállítása, tisztítása, fertőtlenítése azonban biztosítja a projekt azon célkitűzését, hogy immár az Esterházy-kincstár tárgyaival összekötve, segítik a kincstár jelenlegi és jövőbeli kutatóit.

6. KÉPJEGYZÉK

1. kép A tokok állapota a válogatás első szakaszában, Fotó: Áment Gellért	8
2. kép A Tárnok utcai Esterházy palota az ostrom után (1945–1947) Fortepan/Archiv für Zeitgeschichte.....	9
3. kép Az Esterházy kincstár feltárása (1949), IM Adattár, leltári szám: NLT 100670.2.	10
4. kép Az Esterházy kincstár feltárásakor készült felvétele (1949), IM Adattár, leltári szám: NLT 100670.12	10
5. kép Etk 3 óratok konzerválás előtti állapota.....	11
6. kép Etk 2 evőeszköztok restaurálás előtti állapota	13
7. kép Etk 27 tok fámag és bőrborítás töredéke	13
8. kép Megolvadt bőrfelszín az Etk 7 tétel egyik bőrtöredékén, OL 40X.....	13
9. kép A drezdai Grünes Gewölbe elefántcsont serlegének (E 187, Fotó: Jürgen Lösel)	15
10. kép Zsugorodás mérésekre használt készülékek	54
11. kép Növényi cserzésű kecskebőr párasítás előtt, SEM felvétel, in Calnan, Christopher, Ageing of vegetable tanned leather in reponse to variations in climatic conditions, in Leather. Its composition and changes with time, szerk. Calnan, Christopher, Haines, Betty (Northhampton: Leather Conservation Centre, 1991), 49.....	88
12. kép Növényi cserzésű kecskebőr párasítás előtt, SEM felvétel, in Calnan, Christopher, Ageing of vegetable tanned leather in reponse to variations in climatic conditions, in Leather. Its composition and changes with time, szerk. Calnan, Christopher, Haines, Betty (Northhampton: Leather Conservation Centre, 1991), 49.....	89
13. kép K1 bőr öregítés előtt és öregítés után	89
14. kép Minták lemérése analitikai mérlegen.....	112
15. kép Kupatok (Etk 17) famagjának vetemedése (kuppatest)	116
16. kép Kupatok (Etk 17) famagjának vetemedése, alsó tagozat	116
17. kép Etk 3 ékszeróra tokjának selyemszövet bélésének károsodásai.....	117
18. kép Etk 24 tok elemeinek száraztisztítása	122
19. kép Etk 15 tok bőrtöredéke száraztisztítás előtt és után	123
20. kép Pro-Sorb kazettákkal kondicionált párabura, a formára igazított tételek utókezelése 45–50% RH-n	125
21. kép Etk 28 kupatok bőrborításának párasítás utáni kondicionálása bura alatt (45 % RH)	127
22. kép A tétel konzerválás és összeállítás előtt.....	128
23. kép Etk 8 serlegtok konzerválás utáni állapota, Fotó: Soltészné Haranghy Ágnes.....	130
24. kép Etk 8 serlegtok töredékei a konzerválás után, Fotó: Soltészné Haranghy Ágnes	130

25. kép Hegyi kristály asztaldísz, (Ej 168) archiv felvétel (1880-as évek), IM Adattár, leltári szám: FLT 1981.....	131
26. kép A tárgy jelenlegi állapota, Fotó: Dorothea Habel	131
27. kép Az Etk 25 tok összeválogatott darabjai konzerválás előtt	131
28. kép Etk 25 tok konzerválás után, Fotó: Soltészné Haranghy Ágnes	132
29. kép Etk 24 tok konzerválás előtti állapota.....	134
30. kép Etk 24 tok konzerválás után.....	135
31. kép Az Etk 19 serlegtok restaurálás előtti állapota, Fotó: Brenner Róza	137
32. kép Etk 19 serlegtok restaurálás utáni állapota, Fotó: Kovács Zsófia	140
33. kép A tok állapota az 1949. évi kimentés után, IM Adattár, leltári szám: FLT 27033_Ej_126	141
34. kép Etk 2 evőeszköztok restaurálás előtti állapota	143
35. kép Etk 2 evőeszköztok restaurálás utáni állapota, Fotó: Áment Gellért	145

Amennyiben nincs külön feltüntetve, a fotókat a szerző készítette.

7. TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

1. táblázat Esterházy tokok az Iparművészeti Múzeumban őrzött archiv felvételein (1898 körül) és konzerválás előtt.....	12
2. táblázat Áttekintő táblázat az elvégzett vizsgálatokról.....	18
3. táblázat A vizsgálatokban ismertetett Esterházy minták	26
4. táblázat Az összehasonlító vizsgálatokba bevont minták összefoglaló táblázata, a vizsgálatoknál használt elnevezéssel.....	29
5. táblázat Mintavételi helyek és a minták leírása	32
6. táblázat Etk 23 tok mintáinak mikroszkópos felvételei (száraz és nedves állapotban)	33
7. táblázat Etk 7 tétel mintái száraz állapotban	35
8. táblázat Vízkárosodott, zsugorodott Esterházy bőrök mintái	36
9. táblázat Rostmorfológiai vizsgálatokba bevont kontroll VK minták	37
10. táblázat Vízkárosodott VK minták polimerázációs mikroszkópos felvételei	38
11. táblázat SEM-EMA vizsgálatokba bevont Esterházy minták.....	39
12. táblázat Esterházy bőrminták pásztázó elektronmikroszkópia felvételei	40
13. táblázat Esterházy minták vizsgálati területei a mikroanalízis során	41
14. táblázat Etk 7 és Etk 10 tételen látható szervesanyag lerakódás.....	44
15. táblázat Etk 10 minta bőr és famagján látható szervesanyag tartalom fázisösszetétele	45
16. táblázat Etk 7 tétel mintái és az azokon látható szervesanyag fázisösszetétele.....	46
17. táblázat Etk 2 tétel mintája és az azokon látható szervesanyag fázisösszetétele	46
18. táblázat Az Etk 17 és Etk 28 tételek bőrborításán látható gombatelep és szervesanyag réteg	50
19. táblázat Etk 10/1 minta rostjai a zsugorodási hőmérséklet mérés közben, OL-DIG	54
20. táblázat Esterházy és kontroll minták rostmorfológia besorolása és átlag zsugorodási hőmérséklete	57
21. táblázat Etk és kontroll minták Hist és VK zsugorodás előtti és utáni rostjai, OL	58
22. táblázat Az első méréssorozat mintáinak 130–150 °C között rögzített csúcshőmérséklete és entalpiája	63
23. táblázat Etk 7 tétel mintáinak 130–160 °C között rögzített endoterm csúcsának hőmérséklete és entalpiája	64
24. táblázat A TG/MS vizsgálatok mintái	67
25. táblázat K1 minta keresztmetszeti képe az egyes öregítések után, EST 1 mintával összevetve, OL 40X	89
26. táblázat Régi bőr (18. századi kötésbőr) TK1 kezeletlen és kezelt mintái	91
27. táblázat Új bőr K1 minta változásai a kezelések hatására	92
28. táblázat „Vörös bomlás” VB1 minta kezelés előtt és után	93

29. táblázat Öregített minták zsugorodási hőmérséklete a kezelések tükrében.....	94
30. táblázat Régi bőr TK1 és új bőr K1 minták zsugorodás közben	97
31. táblázat Változások az Etk 7 és Etk 13 tételeknél a párasítás hatására	104
32. táblázat Öregített minták változása párasítás hatására	106
33. táblázat K1 és TK1 mintasorozat pH változása a párasítás hatására	110
34. táblázat A töredékek szétválogatásának fázisai	115
35. táblázat Fa károsodások mikroszkópos képe.....	116
36. táblázat Bársonybélés és fémfonalas paszománt károsodásai	119
37. táblázat Tokok fém elemeinek károsodása.....	119
38. táblázat Tokok aranyozásának állapotváltozásai	120
39. táblázat Mikrobiológiai károsodások	120
40. táblázat Etk 15 tok szennyeződése, OL 15X.....	122
41. táblázat A konzerválási kísérleteknél alkalmazott párasítási közegek	125
42. táblázat Etk 10 tok bőrtöredékének konzerválása 55 % RH közegben	126
43. táblázat Etk 28 kupatok bőrborítás párasítása 55 % RH-n	126
44. táblázat Etk 8 serlegtok konzerválásának lépései.....	129
45. táblázat Etk 25 tok konzerválásának lépései	133
46. táblázat Etk 24 tok konzerválásának lépései	136
47. táblázat Etk 19 serlegtok restaurálásának lépései.....	139
48. táblázat Etk 2 evőeszköztok restaurálásának folyamata.....	144

8. ÁBRÁK JEGYZÉKE

1. ábra Etk 7 tétel elektronsugaras mikronalízis spektruma	42
2. ábra Etk 2 minta elektronsugaras mikroanalízis spektruma	42
3. ábra E 75. 2 bőrdobozról vett minta mikrosugaras mikroanalízis spektruma	43
4. ábra Etk 10 tétel papíron só jelű minta röntgen por-diffraktogramja	45
5. ábra Etk 17, Etk 7 és Etk 28 tételek pH értékeinek összehasonlítása	49
6. ábra Esterházy Etk/Ebt és kontroll minták Hist 1–5 pH értékének összevetése	49
7. ábra T _s értékek rostmorfológia besorolással. Esterházy (Etk) és történeti (Hist) és vízkárosodott (VK) minták	57
8. ábra Az Etk 7/1 (itt Et 7/1) minta felfűtése során regisztrált hőáram oxigén és nitrogén atmoszférában.....	61
9. ábra A vizsgálatokra kapott bőrök termikus viselkedése. A „Névtelen” minta az Etk 25 (Et 37) jelű mintával azonos.....	62
10. ábra Az Etk 7. tétel mintáinak felfűtése során regisztrált hőáram görbék.....	64
11. ábra Történeti bőr minta TG és DTG görbéje (nem a mérési mintasorozatból származó minta)....	66
12. ábra Esterházy minták EST TG/DTG görbéje	68
13. ábra Vízkárosodott kötésbőrök VK 1 és VK 3 TG/DTG görbéje.....	69
14. ábra Régészeti bőrök R 2 és R 3 TG/DTG görbéje.....	69
15. ábra Esterházy EST, vízkárosodott VK és régészeti bőrminták R DTG csúcsainak összehasonlítása	70
16. ábra Esterházy EST minták hőbomlása esetén az ammónia (m/z 17) fejlődési profilja	71
17. ábra Régészeti minták R hőbomlása esetén az ammónia (m/z 17) fejlődési profilja.....	71
18. ábra Vízkárosodott VK 1, 3 minták hőbomlása esetén az ammónia (m/z 17) fejlődési profilja	71
19. ábra Az Esterházy EST minták hőbomlása esetén a víz (m/z 18) fejlődési profilja	72
20. ábra Régészeti minták R hőbomlása esetén a víz (m/z 18) fejlődési profilja.....	73
21. ábra Vízkárosodott VK minták hőbomlása esetén a víz (m/z 18) fejlődési profilja.....	73
22. ábra Esterházy EST minták hőbomlása esetén a CO ₂ (m/z 44) fejlődési profilja	74
23. ábra Régészeti minták R hőbomlása esetén a CO ₂ (m/z 44) fejlődési profilja.....	74
24. ábra Vízkárosodott kötésbőrök VK hőbomlása esetén a CO ₂ (m/z 44) fejlődési profilja	74
25. ábra Esterházy minták hőbomlása esetén a fenol (m/z 94) fejlődési profilja	75
26. ábra Régészeti minták hőbomlása esetén a fenol (m/z 94) fejlődési profilja.....	75
27. ábra Vízkárosodott minták VK hőbomlása esetén a fenol (m/z 94) fejlődési profilja	76
28. ábra Régi bőrminta TK1 mintáinak (2 mérés átlaga) zsugorodás hőmérséklet Ts (C intervallum) változása az egyes kezelések hatására	95

29. ábra Új bőr K1 mintáinak (2 mérés átlaga) zsugorodás hőmérséklet T_s (C intervallum) változásai az egyes kezelések hatására.....	96
30. ábra Mesterségesen öregített TK1 minta TG görbéje.....	98
31. ábra Mesterségesen öregített TK1 minta DTG görbéje.....	99
32. ábra A mesterségesen öregített TK1 minta szén-dioxid (m/z 44) fejlődési profilja.....	99
33. ábra A mesterségesen öregített TK1 minta fenol (m/z 94) fejlődési profilja	99
34. ábra TK1 öregített minták zsugorodási hőmérséklet T_s értékei.....	100
35. ábra pH változások az öregítési kísérletek hatására (K1, TK1 és VB1 minták).....	101
36. ábra Zsugorodási hőmérséklet és pH értékek összevetése az öregített mintáknál.....	102
37. ábra A1 intervallum kezdő hőmérséklete és T_s értékek változásai párasítás (75% RH, 96 óra) hatására.....	108
38. ábra Etk és Hist minták pH változásai a párasítás hatására	109
39. ábra pH értékek változása a párasítás (75% RH 96 óra) hatására az öregítési módszerek viszonylatában	111
40. ábra Esterházy és történeti minták vízfelvételi kapacitása, 75% RH és szobahőmérsékleten.....	113

9. FELHASZNÁLT IRODALOM

Badea E., Della Gatta, G., Usacheva, T., Effects of temperature and relative humidity on fibrillar collagen within parchment: A Micro Differential Scanning Calorimetry study (micro DSC), *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012): 346–353.

Bell, M., Fowler, P.J., Hillson, S.W., szerk., *The Experimental Earthwork Project 1960–1992*, CBA Research Report 100 (London: Council for British Archeology, 1996), 176–177.

Bowden, Derek, Studies of the Changes in Thermophysical Behaviour of Parchment using Surface Sensing Technics, in *Advanced study course 1999, 6-10 July, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts: Methods in the analysis of the deterioration of collagen based historical materials in relation to conservation and storage. Preprints* (Copenhagen: Royal Danish Academy, 1999), 161–167.

Cahine, Claire, Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study, *Thermochimica Acta* 365 (2000): 101.

Calnan, Christopher, Ageing of vegetable tanned leather in reponse to variations in climatic conditions, in *Leather. Its composition and changes with time*. szerk. Calnan, Christopher, Haines, Betty (Northhampton: Leather Conservation Centre, 1991), 48–49.

Calnan, Christopher, Thornton, Caroline, Determination of Moisture Loss and Grain, in *Advanced study course 1999, 6-10 July, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts: Methods in the Analysis of the Deterioration of Collagen Based Historical Materials in Relation to Conservation and Storage. Preprints* (Copenhagen: Royal Danish Academy, 1999), 17–22.

Carşote C., Badea E., Miu L., Della Gatta G., Study of the effect of tannins and animal species on the thermal stability of vegetable leather by differential scanning calorimetry, *Journal of Therm Analitical Calorimetry*. no. 124 (2016): 1255–1266.

Carşote, Cristina, Badea, Elena, Micro differential scanning calorimetry and micro hot table method for quantifying deterioration of historical leather, *Heritage Science* 7 (2019): 48.

Cronyn, J. M., *Régészeti leletek konzerválásnak alapjai* (Budapest: Magyar Nemzeti Múzeum, 1996), 241.

Darabos, Edit, Carlo Bugatti bútorok pergamenborításának restaurálása, *Műtárgyvédelem* 35 (2010): 20–22.

Darabos Edit, **Brenner** Róza, Historical or archaeological leather? An investigation on the condition of heat and moisture damaged, excavated leather items, ICOM-CC 18th Triennial Conference, Copenhagen. Preprints. in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints. Copenhagen 4–8. September 2017*, szerk. J. Brindgland, (Paris: International Council of Museums)

Dobrusskin, Sebastian, **Singer**, Hanna, **Banik**, Gerhard, Humidification with moisture permeable materials, in 7. *Internationaler Graphischen Restauratortag 26–30 August 1991, Uppsala/Sweden*. Preprints, szerk. Palm, Jonas K., Koch, Mogens S. (Uppsala, 1991), 1–12.
<https://iada-home.org/events/vii-iada-congress-1991-uppsala/> (2022. március 27.)

Falcao, Lina, **Araujo M.**, Maria Eduarda, Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers, *Molecules* 23(5) 1081 (2018): 13–15, <https://doi.org/10.3390/molecules23051081> (2022. május 15.)

Haines, Betty M., Minimizing deterioration of bookbinding leathers in polluted atmospheres, in *Conservation of Library and Archive Materials and the Graphics Arts*, szerk. Petherbrigde, Hugh (Butterworths, 1978), 261–262.

Hallebeek, Pieter B., Moisture Uptake/Release and Chemical Analysis, in *STEP Leather Project. Protection and Conservation of European Cultural Heritage. Research Report N°1*, szerk. Larsen, René, Vest, Marie, Bøgvad Kejser, Ulla (København: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 1994), 107–112.

Hovmand, Ida, **Jones**, Jennifer, Experimental Work on the Mineral Content of Archeological Leather, in *Leather Wet and Dry*, szerk. Willis, Barbara (London: Archetype Publications, 2001), 27–36.

Horváth Hilda, *Nemzeti kincstárunk, az Esterházy hercegi kincstár 20. századi története* (Budapest: Iparművészeti Múzeum, 2014)

Járó Márta, Klímatizáció, világítás és raktározás a múzeumokban (Budapest: Magyar Nemzeti Múzeum, 1991), 54–55.

Járó Márta, Tárolóklíma és szilikagél, *Műtárgyvédelem* (2002): 164.

Jones, David M, *Waterlogged Organic Artefacts. Guidelines on their Recovery, Analysis and Conservation*, (Swindon: English Heritage, 2012), 8–9.

Kastaly Beatrix, *Múzeumi gyűjtemények anyagait károsító mikroorganizmusok. Hogyan előzhető meg a „fertőzés”, és gátolható meg a „járvány”?* (Budapest, Múzeumi Állományvédelmi Program, 2010)

Kissné Bendefy Márta, Történeti Bőrtárgyak restaurálása, *Isis. Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek* 2 (2002): 67.

Kissné Bendefy Márta, **Torma**, László, **Bakayné Perjés** Judit, *Bőrtárgyak restaurálása* (Budapest, kézirat, 2005)

Kissné Bendefy Márta, Zsírozó- és kenőanyagok hatása a bőr állapotára, *Isis. Erdélyi Magyar Restaurátor füzetek* 8–9 (2009): 77–87.

Kite, Marion, **Thomson**, Roy, *Conservation of Leather and related materials* (Amsterdam: Elsevier, 2007)

Kovács Petronella, *Bőrrel borított, fémdíszítményekkel ékesített 18. századi erdélyi ládák történeti és készítés-technikai kutatása, összehasonlító anyagvizsgálatuk és konzerválásuk lehetőségei*, Doktori Disszertáció, (Budapest, Magyar Képzőművészeti Egyetem, 2007), 59–60.

Kovács Petronella, Zsugorodási hőmérséklet – a bőrök lebomlási fokának értékmérője, *Műtárgyvédelem* 34 (2009): 83–98.

Larsen, René, **Vest**, Marie, **Nielsen**, Kurt, Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage temperature) of historical leather by Micro Hot Table Method. in *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 57 (1993): 151–156.

Larsen, René, **Vest**, Marie, **Nielsen**, Kurt, Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage Temperature) in *STEP Leather Project. Protection and Conservation of European Cultural Heritage. Research Report N°1*, szerk. Larsen, René, Vest, Marie, Bøgvad Kejser, Ulla (København: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 1994), 156.

Larsen, René szerk., Fibre Assesment in Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather. in *Environment Leather Project: Protection and conservation of European Cultural heritage. Research Report N° 6* (København: The Royal Danish Academy of Fine Arts, 1996), 113–120.

Larsen, René, Experiments and observations in the study of environmental impacts on historical vegetable tanned leathers, *Thermochimica Acta*, no. 365 (2000): 94–95.

Larsen, René, Introduction to damage and damage assessment of parchment (IDAP), in *Assessment, data collection and sharing of knowledge. European Commission. Research Report No. 18, European Communities*, szerk. Larsen, René (Brussels, 2007), 69–72.

Larsen René, The Chemical Degradation of Leather, *Chimia* 62 (2008): 800–901.

Larsen et al, Transformation of Collagen into gelatine in Historical Leather and Parchment Caused by Natural Deterioration and Moist Treatment, in *ICOM-CC Leather and Related Materials Working Group. Internal Meeting* (Offenbach: Deutsches Ledermuseum, 2012), 65–66.

Malea, Katerina, Watkinson, David, Contribution of analytical methods in the estimation of the condition of waterlogged archaeological leather, in *Advanced study course 1999, 6-10 July, School of Conservation, Royal Danish Academy of Fine Arts: Methods in the analysis of the deterioration of collagen based historical materials in relation to conservation and storage. Preprints* (Copenhagen: Royal Danish Academy, 1999), 251–252.

Mühlen Axelsson, Kathleen et al, Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and after shrinkage. *Journal of Cultural Heritage* 13 (2) (2011): 128–136.

Mühlen Axelsson, Kathleen et al, Degradation of collagen in parchment under the influence of heat-induces oxidation: Preliminary study of changes at macroscopic, microscopic, and molecular levels, *Studies Conservation* 61:1 (2016): 48–49. DOI: 10.1179/2047058414Y.0000000140.
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/2047058414Y.0000000140?journalCode=ysic20> (2021. 06. 16.)

Mühlen, Axelsson, K., Larsen, R., Sommer, D.V.P. and Melin, R., Establishing the relation between degradation mechanism and fibre morphology at microscopic level in order to improve damage diagnosis for parchment – a preliminary study, in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints. Copenhagen, 4–8 September 2017*, szerk. J. Bridgeland, art 0507 (Paris: International Council of Museums), 1–9.

Plavan, Victoriia et al, Study of Deterioration of Archeological Collagen Based Artefacts. ICAMS 2012 – 4th International Conference on Advanced Materials and Systems
http://icams.ro/icamsresurse/2012/proceedings/V_Cultural_Heritage_07.pdf (2021. 06. 17.)

Plavan, Viktoriia, et al, Study of deterioration of archeological collagen based artefacts, in ICAMS 2012–4th International Conference on Advanced Materials and Systems
(http://icams.ro/icamsresurse/2012/proceedings/V_Cultural_Heritage_07.pdf) (2021. 06. 18.)

Plavan, V., **Giurginca**, M., **Budrugaec**, P., **Vilsan**, M., **Miu**, L., *Evaluation of the Physico-chemical Characteristics of Leather Samples of Some Historical Objects from Kiev*, *Rev. Chim.* 61 (2010): 627–631.

Rácz Róza, Magas hőmérsékleten zsugorodott és deformálódott 18. századi bőrcsizma restaurálása, *Műtárgyvédelem* 31 (2006): 121–123.

Riccardi, Antonella et al, Parchment Ageing Study. New methods based on thermal transport and shrinkage analysis, *e-Preservation Science* 6 (2010): 91.

Sebestyén Zoltán et al, Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 115 (2015): 419–427.

Sebestyén Zoltán et al, Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers, *Analytical and Applied Pyrolysis* 115 (2014): 419–427.

Slotow, Nathan, *Conservation and Exhibitions. Packing, Transport, Storage, and Environmental Considerations* (Butterworth: 1987), 13–14.

Sommer, D. V.P és **Larsen**, René, Measuring the hydrothermal stability of leather and parchment. The significance of heating rate and shrinkage intervals. in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints. Copenhagen 4-8. September 2017*, szerk. J. Brindgland, art 0604 (Paris: International Council of Museums)

Sully, D. M., Humidification. The reshaping of leather, skin and Gut objects for display. in *Conservation of leather and related objects. Interim Symposium at the Victoria and Albert Museum*, London, 24 & 25 June (London: Victoria & Albert Museum, 1992), 52.

Sümegi György, Az Esterházy–kincsek és a Belügyminisztérium Államvédelmi Hatósága, *Betekintő* 3 (2009) https://betekinto.hu/sites/default/files/betekinto-szamok/2009_3_sumegi.pdf (2022. február 24.)

Szilágyi András, Műtárgyak a fraknói Esterházy-kincstárból (Budapest: Iparművészeti Múzeum, 2014)

Tímárné Balázsy Ágnes, *Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebontása* (Budapest: Magyar Nemzeti Múzeum, 1993)

Várhegyi Zsuzsanna, **Kissné Bende**fy Márta, Vízrel telített régészeti bőrtárgyak szárításának lehetőségei, *Isis. Erdély Magyar Restaurátor Füzetek* 18 (2018): 15–24.

Vyskočilova, Gabriela, **Carşote**, Cristina, **Ševčík**, Richard, **Badea**, Elena, Burial-induced deterioration in leather: a FTIR-ATR, DSC, TG/DTG, MHT and SEM study, *Heritage Science* 10:7 (2022), <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00638-6> (2022. május 15.)

10. FÜGGELÉK

10.1. A RESTAURÁLÁSI PROJEKT SORÁN ÖSSZEÁLLÍTOTT ESTERHÁZY-TOKOK

Leltári szám	Korábbi azonosító szám	Megnevezés	Ötvöstárgy leltári száma
Etk 1	Et 1	Óratok	Ej 254/E 65.3
Etk 2	Et 2	Úti evőkészlet tokja	Ej 126
Etk 3	Et 3	Ovális óra tokja	Ej 276/E 65.6
Etk 4	Et 4	Rendjel- vagy éremtok töredéke	
Etk 5	Et 5	Tok belső része	
Etk 6		Könyv alakú óra tokja (töredék)	Ej 269/E 65.4
Etk 7	Et 7/12	Elefántcsont kupa tokja	Ej 191/E 61.10
Etk 8	Et 8/31/33/51	Dízszerleg (ún. násfás serleg) tokja	Ej 306/E 64.2
Etk 9	Et 9/20	SOLI DEO GLORIA feliratú kupa tokja	Ej 187
Etk 10	Et 10	Ötvöstárgy tokja (óratok?)	
Etk 11	Et 11	Tok töredéke	
Etk 12	Et 13/48	Tok töredéke	
Etk 13	Et 15	Elefántcsont kupa tokja	Ej 212/E 61.11
Etk 14	Et 16	Serlegtok töredéke	*E 65.77 (jelenleg EKKF))
Etk 15	Et 17/23/38/52/54	Asztaldísz (Bacchus diadala) tokja	Ej 203/E 60.13
Etk 16	Et 19/42/44/45	Serlegtok (Etk 14 párdarabja)	
Etk 17	Et 21/24/30	Fedeles kupa tokja	Ej 285/E 69.1
Etk 18	Et 25/29	Fedeles kupa tokja	Ej 197/E 66.1
Etk 19	Et. 26/34	Fedeles serleg tokja	Ej 213
Etk 20	Et 27	Kupatok (Borostyánkő kupa tokja?)	Ej 183 (?)
Etk 21	Et 26	Tok töredékei (kupatok?)	
Etk 22	Et 32	Kupatok	
Etk 23	Et 35	Fedeles billikom tokja	Ej 192 (?)
Etk 24.	Et 36	Hegykristály pohár tokja	Ej 164/60.824
Etk 25	Et 37/40/41	Hegykristály palack tokja	Ej 168
Etk 26	Et 39/49	Tok töredék	
Etk 27	Et 43	Elefántcsont kehely tokjának töredéke	Ej 208/E 66.5
Etk 28	Et 46/22	Elefántcsont kupa tokja	Ej 189
Etk 29	Et 47	Tok töredék	
Etk 30	Et 50	Kanál tokjának töredéke	Ej 133
Etk 31	Et 53	Tok töredéke	
Etk 32	Et 55	Érdemérem, vagy plakett tokja	
Etk 33	Et 56	Kupa tokjának töredékei	
Etk 34	Et 57	Fegyver, vagy buzogánytok töredéke	
Etk 35	Et 58	Evőeszközkészlet tokja	
Etk 36		Evőkészlet tokja	Ej 124

1. Függelék

A restaurálási projekt során összeállított Esterházy-tokok. A korábbi Et és a jelenlegi Etk számok konkordenciája

10.2. A MESTERMUNKÁBAN HASZNÁLT RÖVIDÍTÉSEK

Ej = Esterházy letéti lista tételszáma (IM Adattár 1923/154)

Etk = Esterházy-tokok leltári szám előtagja (múzeumi nyilvántartás száma)

Et = Esterházy tokok munkaszámának jelölése

IM = Iparművészeti Múzeum, Budapest

EKKF = Eszterháza Kulturális, Kutató- és Fesztiválközpont Közhasznú Nonprofit Kft., Esterházy-Kastély, Fertőd-Eszterháza

FLT = fotó leltári szám, Iparművészeti Múzeum, Adattár

OL = optikai mikroszkóp

NLT = negatív leltári szám, Iparművészeti Múzeum, Adattár

PLM = polimerizációs mikroszkóp

2. Függelék

A mestermunkában használt rövidítések