

## PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2020 / Vol. X / No. 2  
Peer-reviewed open access journal

**Chief editor:** Ing. Alena Selucká  
**Editors:** Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

**Editorial Board:**

Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)  
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič  
akad. mal. Igor Fogaš  
Ing. Pavel Jirásek  
Ing. Jan Josef  
doc. akad. soch. Petr Kuthan  
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.  
Ing. Radka Šefců  
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open access since 2020 available for free  
on <https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/>  
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

**Published by:**

Technické muzeum v Brně  
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

**Contact for communication:**

[fricova@tmbrno.cz](mailto:fricova@tmbrno.cz) / [stohrova@tmbrno.cz](mailto:stohrova@tmbrno.cz) / [selucka@tmbrno.cz](mailto:selucka@tmbrno.cz)

© Technické muzeum v Brně, 2020  
ISSN (Online) 2571-4384  
ISBN (Print) 1805-0050

# VLIV ZPŮSOBU SRÁŽENÍ KOŠENILY NA VLASTNOSTI KARMÍNOVÉHO LAKU

Martina Bajeux Kmoníčková • Michal Ďurovič

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Ing. et BcA. Martina Bajeux Kmoníčková se v rámci doktorského studia na Ústavu chemické technologie restaurování památek na VŠCHT v Praze zabývá interakcí papírové podložky a barevné vrstvy uměleckých děl. Identifikaci pigmentů a pojiv se věnuje také v laboratoři Národní galerie v Praze. (kmonickm@vscht.cz)

Košenila – červec nopálový (*Dactylopius coccus* Costa) je druh hmyzu původem z Jižní a Střední Ameriky parazitující na kaktusech z rodu opuncií. Kvůli vysokému obsahu červeného antrachinonového barviva, hlavně kyseliny karmínové, se jeho použití na barvení textilií i jako uměleckého materiálu rychle rozšířilo po dovezení do Evropy v 16. století. Příspěvek představuje proces výroby červených organických laků, skládající se z extrakce barviva, srážení na vybraném substrátu, usazování, schnutí a mletí. Historicky se pro přípravu karmínových laků používala mořidla jako hlinité nebo cíničité soli. V práci byla použita tato mořidla a odlišné způsoby přípravy košenilových laků. Právě použití mořidla a metoda srážení ovlivňují barevnost i jiné vlastnosti výsledných laků. Tyto informace jsou důležité jak v konzervátorské praxi, tak při průzkumu a pro správnou interpretaci uměleckých děl.

Pro sledování vlastností připravených laků byly v této studii hodnoceny jejich mikroskopické charakteristiky jak optickým, tak elektronovým mikroskopem a dále také možnosti použití reflexních UV-VIS spekter. **Klíčová slova:** organické laky; barviva; košenila; mikroskopický průzkum; příprava laků

## THE INFLUENCE OF METHODS OF COCHINEAL PRECIPITATION ON PROPERTIES OF CARMINE VARNISH

The cochineal (*Dactylopius coccus* Costa) is a species of an insect originally from Central and South America parasitizing on cacti of the genus *Opuntia*. Because of the high content of crimson anthraquinone colorant, mainly carminic acid, the use of cochineal was quickly spread in Europe for dyeing textile and as art material after its import in the 16th century. The contribution displays the procedure of creation of red varnish pigments consisting of the extraction of the dye, precipitation on the chosen substrate, settling, drying, and grinding. Historically, mordants like aluminium or tin salts were used for preparation of carmine varnish. These mordants and different methods of preparation of cochineal varnish were used in this work. The mordant and the precipitation method influence colour and other properties of final pigment varnish. This information is important for conservation practice, for material investigation and for correct interpretation of an artwork.

Microscopic characteristics of the varnishes were evaluated by optical and electron microscope. The possibilities of evaluation of prepared pigment varnishes by UV-VIS reflectance spectroscopy were discussed.

**Key words:** organic varnishes; pigments; cochineal; microscopy survey; preparation of varnishes

## KOŠENILA A JEJÍ POUŽITÍ

Červec nopálový (*Dactylopius coccus* Costa) je původem americký hmyz, z jehož těl se získává červené barvivo – košenilový karmín, který byl používán jak k barvení textilií, tak k výrobě uměleckých barev. O jeho historickém významu svědčí početné receptury a obchodní regulace. Někdy je udáváno, že po zlatu a stříbru se jedná o nejcennější surovinu, kterou španělští dobyvatelé dovezli v 16. století do Evropy [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2014].

Červec nopálový se řadí do nadčeledě červců (*Coccoidea*). I jiné druhy této nadčeledě obsahují antrachinonové složky a byly používány k výrobě barviv např. kermes, laka nebo polská či arménská košenila [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2014; CARDON, 2007]. Slovo košenila pochází z latinského *coccum*, které bylo původně určeno pro barvířský kermes, obsahující podobné barvicí složky, ale v jiném poměru. Proto je v historických recepturách pojem kermes a košenila zaměňován [CARDON, 2007].

Červec nopálový parazituje na kaktusech, převážně na opunciích. Nejvyužívanější *Dactylopius coccus* Costa byl domestikován, ale existují i divoké druhy (*D. confusus* Cocherell, *D. ceylonicus* Green, *D. opuntiae* Cocherell), které jsou sice také využívány k produkci barviva, ale obsahují ho menší množství [EASTAUGH, 2008; SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986]. Přibližně 6 mm dlouhá samička červce v dospělosti přechází z oválného do vejcovitého tvaru, je pokryta bílým povlakem, skrz který prosvítá purpurová barva. Právě samičky se z kaktusu sbírají těsně před nakladením vajíček, kdy obsahují největší množství barviva. Kvalita košenily se liší v závislosti na způsobu usmrcení hmyzu. Nejčennější byla tzv. bílá nebo stříbrná košenila pocházející z hmyzu usušeného na slunci, k získání šedé košenily byl hmyz usmrcen parou. Hmyz umístěný do horkých pánví nebo na kameny tmavne, proto nebyl tak ceněný [SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986; CARDON, 2007].

Barvení textilu košenilou bylo známé již v peruánské kultuře Paracas 300 let před našim letopočtem [WOUTERS – ROSARIO-CHIRINOS, 1992]. Aztéci ji používali na barvení látek i pro umělecké účely. Barvivo bylo přivezeno do Evropy nejdříve roku 1518. Košenila se stala kvůli zářivé barvě a vysokému obsahu barviva velmi oblíbenou a rychle začala nahrazovat domácí kermes. Až na konci 17. století Nicolaas Hartsoeker ukázal, že se jedná o sušená těla samiček hmyzu nikoli o červené bobule, za které byl hmyz dříve považován [SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986; PARTINGTON, 2009]. V 18. století byl způsob chování červců úspěšně rozšířen do Asie a dalších kolonií. Výroba syntetických organických barviv od konce 19. století spotřebu košenily snížila [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004; SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986; SLÁNSKÝ, 2003], přesto ale dodnes zůstala důležitým zdrojem přírodního červeného barviva a je chována na Kanárských ostrovech a v Jižní Americe. Nejvíce se využívá v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu a pod označením E 120 také v potravinářství [BORGES et al., 2012].

Hlavní barvicí složkou (do 15 hm. % hmyzu) je kyselina karmínová, ve hmyzu se nachází ve formě sodné soli. Její přesná metabolická role je stále předmětem diskuze, zřejmě slouží ke kontrole koncentrace kationtů a rozpustných proteinů, výsledkem je redukce aktivity parazitů [SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986; CARDON, 2007]. Další složky barviva byly určené pomocí kapalinové chromatografie [WOUTERS – VERHECKEN, 1989]:

- kermesová kyselina
- flavokermesová kyselina
- žlutá a červená barviva dosud neznámé struktury označená jako dclI, dclII, dclIV a dcVII

Košenilová červeně (Natural Red 4) byla označena barevným indexem 75470.

## TERMINOLOGIE – BARVIVO, PIGMENT, ČERVENÉ LAKOVÉ PIGMENTY

Slovo barvivo nabývá v českém jazyce poněkud širšího významu než například v angličtině. Termíny jako *dye*, *dyestuff*, *colorant* lze podle souvislosti označit pojmy jako *barvivo*, *organické barvivo*, *barevná látka* nebo *organický pigment* [ČOPÍKOVÁ et al., 2005].

Barvivo je látka tradičně pocházející z rostlin, z jejich kořenů, plodů, květů či kůry, nebo může být živočišného původu např. z hmyzu nebo měkkýšů. Barvivo je rozpustné např. ve vodě, alkoholu nebo v oleji. V kapalné formě slouží k obarvení textilu, kůže nebo dalších povrchů. Podle navázání k barvenému materiálu rozlišujeme barviva přímá, mořidlová a kypová [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004; HOFENK DE GRAAF – ROELOFS, 2004; KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004]. Od druhé poloviny 19. století byla tradiční přírodní barviva vytlačována syntetickými barvivy například alizarinovými nebo anilínovými. Důvodem bylo zlevnění procesu výroby a upravení vlastností jako světlostálost [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004; HOFENK DE GRAAF – ROELOFS, 2004].

Na rozdíl od barviv se pigment, ať už přírodní či umělý, používá v pevné formě. Po smíchání s vybraným pojivem se využívá k tvorbě barevného filmu. Jedná se o mechanický proces, mezi pigmentem a pojivem nevznikají žádné chemické interakce [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004].

Pro použití rozpustných organických barviv jako pigmentů je nutné jejich převedení na nerozpustnou formu. Toho je možné dosáhnout separací pevné fáze z kapalného barviva buď jeho srážením, nebo adsorbováním na anorganický relativně inertní substrát, tradičně amorfní hydratovaný oxid hlinitý [KIRBY, 2005; HOFENK DE GRAAF – ROELOFS, 2004]. Do roztoku barviva bylo přidáno srážedlo – mořidlo (v angličtině *mordant*), nejčastěji kamenec draselno-hlinitý, ale známé je i srážení na baryt, křidu, kaolin nebo sádru. Vytváří se nerozpustný komplex tvořený koordinační vazbou mezi barvivem a kovovým kationtem. Výsledná sráženina je použita jako pigment [HOFENK DE GRAAF – ROELOFS, 2004; SLÁNSKÝ, 2003; CLEMENTI et al., 2008].

V angličtině je tento produkt označován jako *pigment lake*. V češtině se používá pojem *organický lak* a pro laky z červců, mořeny apod. *červený organický lak*. Tento typ laků nelze zaměňovat s *obrazovými laky*, které ačkoli také obsahují organické sloučeniny v organických rozpouštědlech nebo olejích, slouží jako ochrana povrchové obrazové vrstvy před atmosférickými vlivy či prachem [SLÁNSKÝ, 2003]. Širší pojem *červené organické laky* se liší od podobných termínů, které jsou vztaženy pouze ke konkrétnímu organickému zdroji laku. Jedním z nich je např. *lakka/laka* (v angličtině *lac dye*), což je organické barvivo živočišného původu získané z výměšků indického červce lakového (*Kerria lacca*) [CARDON, 2007]. S pojmem *lak (lacha)* se setkáváme i pro konkrétní barviva z rostlinných zdrojů například břechťanu nebo brazilského dřeva [HŘEBÍČKOVÁ, 2011].

Organické laky se používají v opakních malířských směsích nebo díky jejich transparentnosti (hlavně v oleji) jako vrchní lazury, někdy i na povrchu kovových fólií. Finální barva a složení výsledného laku se liší v závislosti na konkrétní receptuře. Záleží jak na použitých anorganických složkách, tak na postupu, který ovlivňuje fyzikální charakteristiky pigmentu, jako jsou jeho transparentnost nebo pracovní vlastnosti [KIRBY – WHITE, 1996; CARDON, 2007; KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004].

## Košenilové laky

Karmínový lak z košenily byl po importu košenily do Evropy připravován různými metodami. Do 17. století se vyskytoval tzv. hadříčkový způsob, kdy byl textilní materiál, často hedvábí, rozpuštěn v zásaditém roztoku, následně byl k vysrážení barviva přidán kamenec – síran draselno-hlinitý ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) [KIRBY – WHITE, 1996; CARDON, 2007]. Od 17. století převládala výroba košenilového laku přímo z hmyzu. Barvivo se extrahovalo za ohřívání do zásaditého roztoku např. uhličitanu draselného nebo hydroxidu draselného. Po odstranění zbytků barviv filtrací bylo přidáno mořidlo, zejména hliníkové soli jako kamenec draselno-hlinitý. Mořidlo reagovalo s alkálií a vytvářelo substrát, amorfní hydratovaný oxid hlinitý, na který se barvivo sráželo nebo adsorbovalo a vytvářel se lakový pigment [KIRBY – WHITE, 1996; KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004].

Soli cínu byly jako mořidlo poprvé použity v 17. století nizozemským vynálezcem Corneliem Drebbелеm [TIERRIE, 1932]. V 18. století se tato metoda rozšířila po Evropě. Výsledný lak byl jasnější, více šarlatový nebo měl třešňově červenou barvu. V 19. století se někdy obracelo pořadí srážení. Kyselý roztok byl zneutralizován přidávkem alkálie např. roztokem uhličitanu draselného nebo sodného, který byl levnější. Pigment produkovaný touto metodou je mírně odlišného složení, síranové anionty jsou na rozdíl od předchozího způsobu inkorporovány do substrátu [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004; EASTAUGH, 2008].

V 19. století se košenila spolu s mořenou stala hlavním zdrojem červených uměleckých pigmentů [KIRBY – WHITE, 1996]. Výsledná barva byla modifikována použitím různých plniv jako škrobu nebo bílého kaolinu [SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986; KIRBY, 2005]. Významnou roli při srážení barviv hraje také pH [BERRIE, 2017]. Konkrétních receptů vzniklo podle doby, místa vzniku, použitých sloučenin a různých vylepšení bezpočet. Nejspíš kvůli obtížné výrobě byly některé konkrétní receptury tajné. Pro ovlivnění kvality laku nebo barevnosti bylo možné použít kyselinu šťavelovou, citrónovou, alkohol, dále pak například sloučeniny zinku, barya, železa nebo chromu [HOFENK DE GRAAF – ROELOFS, 2004; KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004; CARDON, 2007; EASTAUGH, 2008; SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986].

## Experimentální příprava košenilových laků

Košenilové laky byly připraveny podle dvou základních historických receptur adaptovaných pro přípravu v laboratoři. Receptury byly upraveny tak, aby vznikly laky podobných barev a dalších vlastností jako u těch používaných v minulosti. Zároveň musely být zjednodušeny a přizpůsobeny vzhledem k původním velkým objemům roztoků; do současných veličin byl přepočítáván čas, teploty nebo koncentrace roztoků [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004].

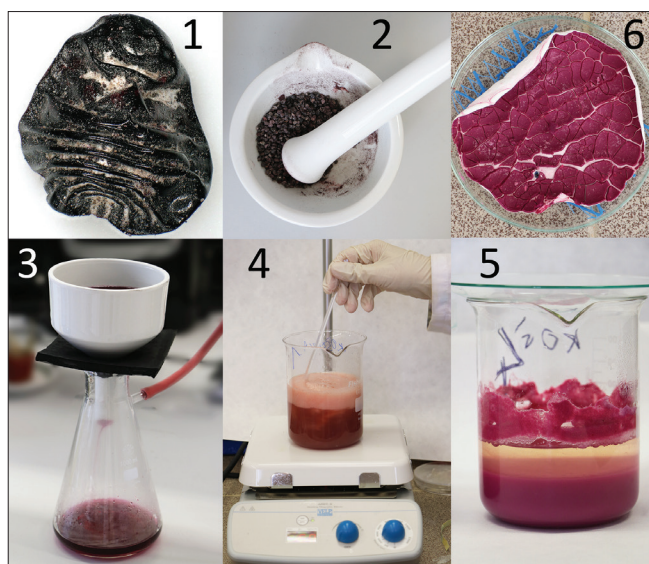
První z nich vychází z klasických receptů 17. století – srážení košenilového laku kamencem, jedná se o upravený recept číslo 116 – *Un'altra sorte di lacca fina* – podle Paduánského rukopisu [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004; MERRIFIELD, 1849]. Ve druhém případě byl uplatněn recept využívaný v různých částech Evropy na konci 18. a v 19. století. Jako mořidlo sloužily sloučeniny cínu, jedná se o upravený recept podle Leforta na tzv. čínský lak s použitím cínu [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004; LEFORT, 1855]. Další metody přípravy v této studii vychází z těchto dvou základních receptur. Přehled zhotovených laků je uveden v tabulce 1. Rozdíly v přípravě laků spočívaly například v extrakci celého červce bez drcení, výměně zásadité složky (hydroxid draselný, který se také používal jako mořidlo [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004] místo uhličitanu draselného) nebo výrazném navýšení množství drceného hmyzu. V případě aplikace sloučenin cínu byl použit chlorid cínitý p.a. (Sigma Aldrich), manipulace s touto látkou je obtížná, proto byla prováděna pomocí injekční stříkačky, přesto pravděpodobně došlo k hydrolyze. V roztoku byl tedy přítomen hydratovaný oxid cínitý případně cínitý. Další sloučenina na bázi cínu byla připravena v laboratoři z pevného cínu a kyseliny chlorovodíkové podle Berrie a Stroumphels [BERRIE, 2017], tato reakce poskytuje převážně chlorid cínatý a malé množství chloridu cínitého.

Ve všech případech byla sušená těla červce nopálového (*Dactylopius coccus*, Kremer 36040) nejmenno nadrcena v třecí misce (kromě laku B, viz tab. 1).

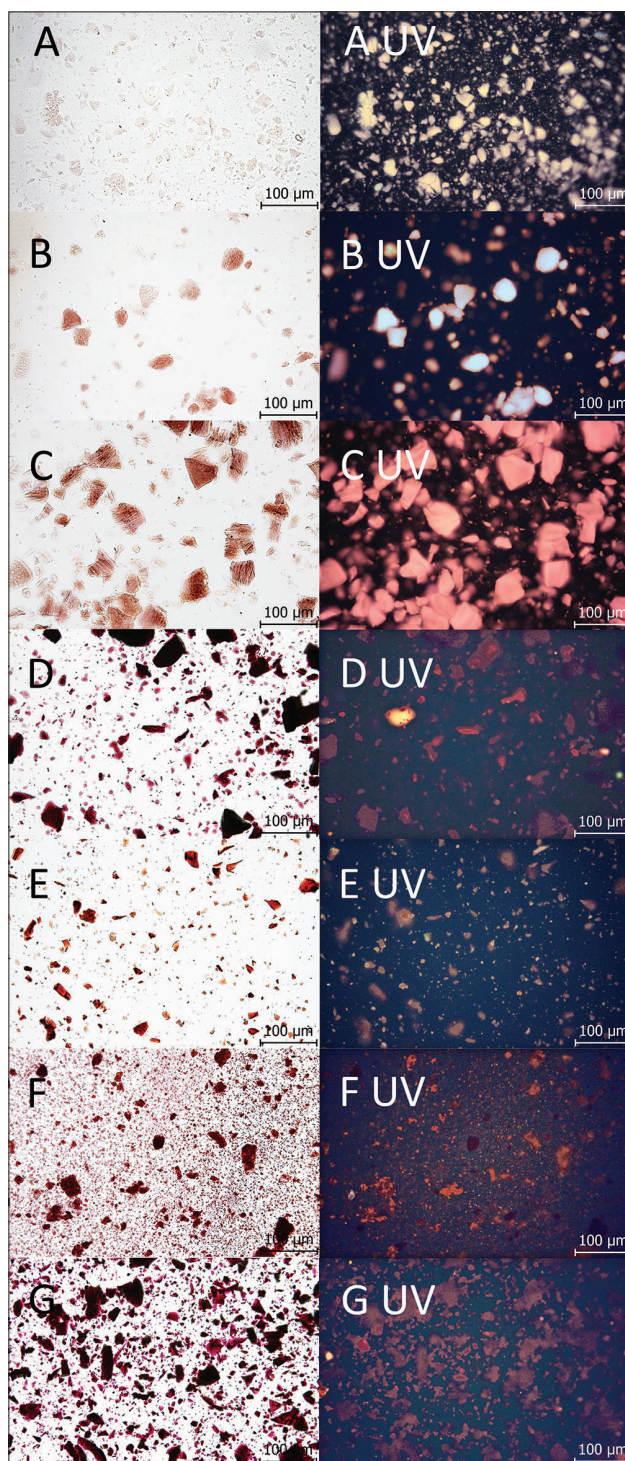
Tabulka 1 Přehled připravených košenilových laků / Overview of prepared cochineal varnishes

Označení laku	Základní receptura	Úprava receptury	Činidlo v roztoku	Mořidlo
A	1		$K_2CO_3$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
B	1	extrakce celého červce	$K_2CO_3$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
C	1	výrazné navýšení hmotnosti červce z 0,24 na 10 g	$K_2CO_3$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
D	1	KOH místo $K_2CO_3$	KOH	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
E	2	analytický $SnCl_4$ (Sigma Aldrich)	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$SnCl_4$
F	2	laboratorně připravený $SnCl_4$ [BERRIE, 2017]	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$SnCl_4$
G	2	KOH místo $SnCl_4$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	KOH

Barvivo bylo extrahováno v kádince, kde byla košenila zalita roztokem zásady ( $K_2CO_3$  nebo KOH) nebo kamencem draselno-hlinitým a byla povařena. Po vychladnutí byl hmyz podtlakově přefiltrován. Následně byl barevný roztok znovu zahřátý na cca 50 °C. Za stálého pomalého míchání bylo pomalu přidáváno mořidlo ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , KOH, sloučeniny cínu) a lak byl srážen do neutrálního pH, tato reakce je poměrně prudká a vzniká velké množství pěny. Sraženina byla ponechána přes noc odstát a následně byl usazený lakový pigment přefiltrován a promyt. Přítomnost volných síranů byla ověřována pomocí chloridu barnatého [KIRBY – VAN BOMMEL – VERHECKEN, 2004]. Po usušení byl lak nadrcen v třecí misce. Postup je ilustrován na obr. 1.



Obr. 1 Fáze přípravy košenilových laků (1 – sušený červec nopálový (*Dactylopius coccus*, Kremer 36040, foceno 3D mikroskopem Keyence VHX-6000S), 2 – drcení košenily, 3 – podtlaková filtrace po extrakci hmyzu do roztoku, 4 – srážení laku je provázeno vznikem pěny, 5 – sraženina po odstátí přes noc, 6 – sušení výsledného pigmentu); foto M. Bajoux Kmoníčková, M. Nováková / Phases of cochineal varnishes preparation (1 – dried cochineal (*Dactylopius coccus*, Kremer 36040, photographed with 3D microscope Keyence VHX-6000S), 2 – grinding of cochineal, 3 – vacuum filtration after the insect extraction into the solution, 4 – the varnish precipitation is accompanied with creation of foam, 5 – the precipitate after leaving to stand overnight, 6 – drying of the final pigment); photographed by M. Bajoux Kmoníčková, M. Nováková



Obr. 2 Mikroskopické preparáty košenilových laků pozorovaných v procházejícím světle (1. sloupec) a v UV světle (2. sloupec) Microscopic mounts of cochineal varnishes observed in penetrating light (1. column) and in UV light (2. column)

## VLASTNOSTI PŘIPRAVENÝCH LAKŮ

### Optická mikroskopie

Mikroskopické preparáty byly zhotoveny s použitím zalévací hmoty EUKITT® Mounting Medium. Preparáty byly pozorovány optickým polarizačním mikroskopem Olympus BX60 v procházejícím a UV světle.

Jak je patrné z obr. 2, částice vytvořených laků nejsou uniformní, často vytváří shluky, některé jsou lehce translucenční. Výrazná oranžová fluorescence byla pozorována u laků srážených kamenem draselno-hlinitým na uhlíkatý draselný (laky A, B, C). Fluorescence byla jasná ve všech třech případech nehlédě na množství košenily nebo na drcení hmyzu před extrakcí. Částice těchto tří laků jsou lehce transparentní a zbarvené do oranžova. Lak zhotovený bez drcení košenily (lak B) nabyl výraznější barvy než při drcení (lak A). Fluorescence ostatních laků je slabší, částice jsou zbarveny do tmavé oranžové. V procházejícím světle bylo u částic laku dosaženo temně červené barvy při užití KOH (laky D, G), a to jako činidla v roztoku, tak při otočení role a jeho využití jako mořidla. Použitím cínu v mořidle (E, F) bylo dosaženo jasně červené barvy částic.

Oranžová nebo růžová fluorescence byla u všech preparátů pozorovatelná také při rozkladu laku kyselinou sírovou, což je znak typický pro karmínové laky připravené z košenily nebo kermesu [SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986], toto zbarvení ilustruje obr. 3.

### Elektronová mikroskopie

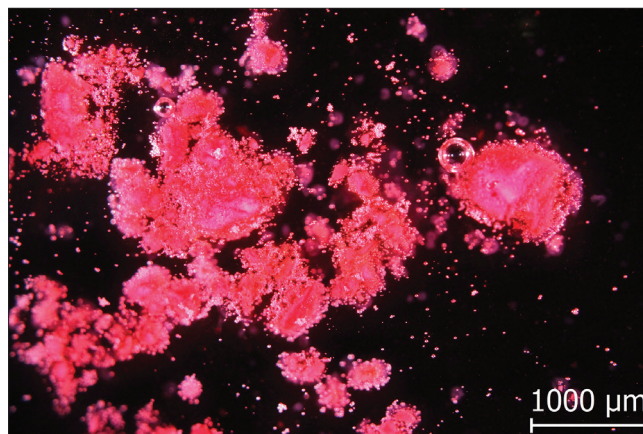
Částice košenilových laků byly pozorovány elektronovým mikroskopem JEOL JSM 6460 LA. Práškové vzorky byly umístěny na uhlíkovou pásku, byly pozlaceny a pozorovány ve vysokém vakuu při napětí 15 keV v režimu sekundárních elektronů (SE), tento režim umožňuje topografické vykreslení povrchu vzorků.

Srážení proběhlo ve všech případech úspěšně, protože částice vysrážených laků jsou velmi jemné o velikosti do 0,1 mikrometru, jsou amorfního tvaru, často se vyskytují ve shlucích, viz obr. 4.

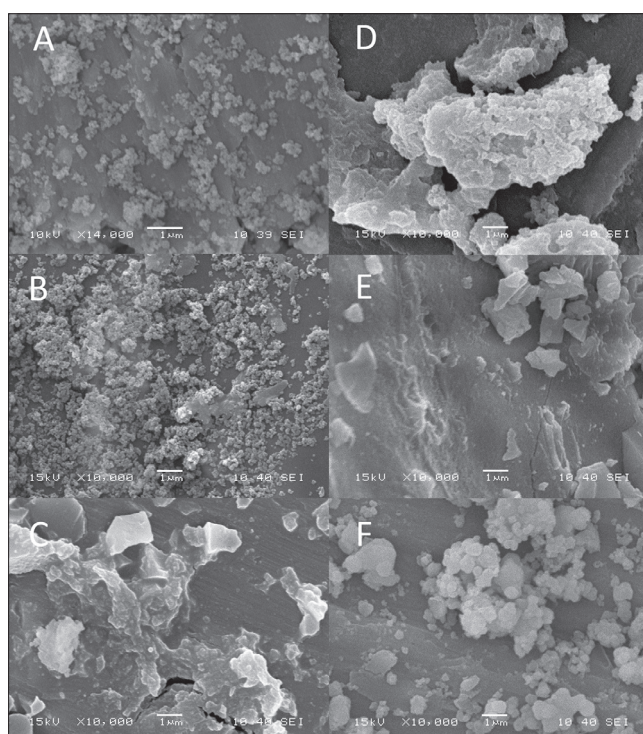
### UV-VIS spektroskopie

Spektroskopie v ultrafialovém a viditelném světle je jedna z možných metod používaných k identifikaci výtvarných materiálů. Kvůli lepšímu signálu a rozlišení pásů byla pro identifikaci barviv a pigmentů využívána zejména absorpční spektra. Pro získání těchto spekter je ale nutný odběr poměrně velkého vzorku a jeho následné rozložení např. kyselinou sírovou nebo hydroxidem sodným [SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986; KIRBY – WHITE, 1996]. V současné době je kladen důraz na neinvazivní metody průzkumu památek umožňující průzkum díla i bez odběru vzorků, jako jsou např. Ramanova spektroskopie, IR spektroskopie s využitím difuzní reflektance nebo rentgenová fluorescence. Použití těchto metod má určitá omezení např. z hlediska citlivosti nebo hloubkové analýzy. Ve 30. letech minulého století byly poprvé zjišťovány možnosti využití i difuzní reflektance ve spektroskopii viditelné a ultrafialové oblasti pro analýzu výtvarných materiálů. Dnes se toto uspořádání často doplňuje optickými vlákny tzv. FORS (Fiber Optic Reflectance Spectrophotometry). Tato metoda je jednoduše aplikovatelná, rychlá a nezpůsobuje žádné fyzikální ani chemické změny analyzovaného materiálu [ACETO et al., 2014; SCHWEPPE – ROOSEN-RUNGE, 1986; LEONA – WINTER, 2001].

Hlavně pro anorganické pigmenty byl reflektanční mód UV-VIS spektroskopie úspěšně použit při průzkumu obrazů, fresek, orientálního umění nebo iluminovaných rukopisů [VIEIRA et al., 2019; LEONA – WINTER, 2001; BACCI et al., 2003]. V současné době začíná být aktuální využití UV-VIS spektroskopie i pro identifikaci organických laků (například VIEIRA et al., 2019; CLEMENTI et al., 2008). Kromě identifikace výtvarných materiálů lze pomocí difuzně reflektančních spekter zjišťovat barevné změny exponátů probíhající v muzejním prostředí nebo na základě barevné podobnosti při retuších vybrat pigmenty s podobnou křivkou spektrální reflektance a vyhnout se tak problému metamerie [BULLOCK, 1978; LEONA – WINTER, 2001; STANIFORTH, 1985]. Metoda je vhodná i pro přírodní barviva, která jsou velmi zředěná a aplikovaná pouze v tenké vrstvě [STANIFORTH, 1985].



Obr. 3 Košenilový lak B po rozkladu v  $H_2SO_4$  v UV světle / Cochineal varnish B after dissociation in  $H_2SO_4$  in UV light

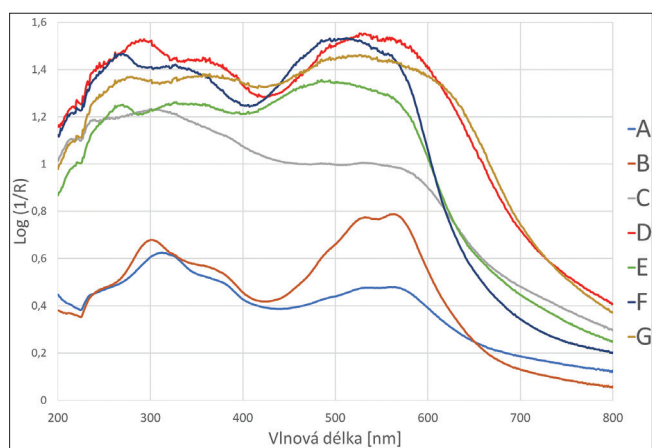


Obr. 4 Snímky vysrážených košenilových laků z elektronového mikroskopu / Pictures of precipitated cochineal varnishes from an electron microscope

Na druhou stranu UV-VIS spektra mají oproti spektrům z infračervené nebo Ramanovy spektroskopie výrazně široké pásy, a tím menší oblast otisku prstu. Navíc v některých případech neumožňují jednoznačnou identifikaci, hlavně pokud jsou analyzovaná barviva ve směsi. Metodu je tak možné využít jako předběžnou a k odlišení pigmentů podobných odstínů identifikací maximálních piků a inflexních bodů [STANIFORTH, 1985; ACETO et al., 2014].

Reflektanční maximum (absorpční minimum) indikuje barvu malby, zatímco reflektanční minimum (absorpční maximum) označuje konkrétní barvivo/pigment. Pro lepší porovnávání s absorpčními spektry a zdůraznění spektrálních znaků se souřadnice na ose y převádí z hodnot reflektance na *zdánlivou absorbanci* pomocí Kubelkovy-Munkovy transformace nebo podle rovnice 1 [STANIFORTH, 1985; ACETO et al., 2014; VIEIRA et al., 2019, CLEMENTI et al., 2008].

$$\text{Rov. 1 } A' = \log_{10} (1/R) \text{ [VIEIRA et al., 2019]}$$



Obr. 5 Difuzně reflektanční UV-VIS spektra košenilových laků / UV-VIS diffuse reflectance spectra of cochineal varnishes

UV-VIS reflektanční spektra připravených košenilových laků byla měřena na UV-VIS spektrofotometru Agilent Cary 60. Tento dvoupaprskový přístroj je vybaven nástavcem na měření difuzní reflektance (Cary 60 Remote DRA), Czerny-Turner monochromátorem, jako zdroj záření slouží xenonová výbojka (80 HZ). Spektra byla měřena v rozsahu 200–800 nm se spektrálním rozlišením 1,5 nm. Každé spektrum je průměrem 10 měření a bylo kalibrováno pomocí tablety ze síranu barnatého, který má maximální odrazivost [LEONA – WINTER, 2001]. Košenilové laky byly analyzovány v podobě plochých tablet slisovaných pomocí ručního lisu. Výsledná spektra jsou uvedena na obr. 5.

U všech laků je možné ve viditelné oblasti pozorovat silný absorpční pás charakteristický pro antrachinonová barviva. Je založen hlavně na přechodu mezi delokalizovanými orbitály karbonylových skupin z  $n$  na  $\pi^*$ . Pro barviva živočišného původu jako je košenila nebo kermes se tento pás lokalizuje do oblasti 550–565 nm [ACETO et al., 2014; BISULCA et al., 2008]. Pro antrachinonová barviva je typické rozdělení tohoto pásu, které lze pozorovat u laků A, B, D. Protože se absorpční energie liší v závislosti na přítomnosti iontů mořidel, které umožňují vznik chelátů mezi iontem kovu a barvivem [ACETO et al., 2014; BISULCA et al., 2008], došlo u laků srážených mořidlem s obsahem cínu k posunu hlavního absorpčního pásu k nižším vlnovým délkám, rozdělení pásu u nich není patrné. U lakového pigmentu C není tento pás příliš zřetelný, což mohlo být způsobeno kontaminací z filtračního papíru, kvůli relativně malému výtěžku tohoto laku. Další lokální maximum se nachází v modré oblasti a vysvětluje rozdílné odstíny červené připravených laků, tento absorpční pás lokalizovaný pod 350 nm odpovídá přechodům z  $\pi$  na  $\pi^*$  [ACETO et al., 2014; BISULCA et al., 2008], v případě laků s obsahem cínu je opět posunutý k nižším vlnovým délkám.

## ZÁVĚR

Kvůli vysokému obsahu kyseliny karmínové a zářivé barvě se košenila stala oblíbeným červeným barvivem. Vyskytuje se na velkém množství uměleckých děl datačně zařazených převážně mezi 16. a 19. století. Správná identifikace košenilového karmínového laku, podobně jako ostatních červených laků, je vzhledem k malému obsahu barviva v barevné vrstvě, často ve formě lazurního nátěru, obtížná. Ne vždy je možný odběr vzorku a jeho analýza chromatografickými metodami, ty navíc neposkytují informace o vazbě mezi barvivem a substrátem. Právě použitý substrát, další činidla při výrobě a způsob srážení ovlivňují výsledné fyzikální a chemické vlastnosti laků. Při znalosti způsobu přípravy je tedy možné zhodnotit historicko-kulturní kontext jako dobu či místo vzniku artefaktu. Tyto znalosti jsou důležité například pro přípravu obdobných laků, jaké se používaly v minulosti, nebo k získání laku s konkrétními vlastnostmi.

V této práci bylo na modelových košenilových lacích ukázáno, jak se liší vlastnosti různě připravených laků při mikroskopickém pozorování a také byly sledovány možnosti použití UV-VIS reflektančních křivek pro pozorování rozdílů ve vlastnostech organických laků. Jinou možností pro sledování vibračních vlastností je použití dalších spektroskopických metod jako je neinvazivní infračervená nebo Ramanova spektroskopie. Na mikroskopických preparátech bylo ukázáno, že barva částic připravených laků se lišila od průsvitné oranžové až po opakní temně červenou. Rozdíly byly pozorovány i ve fluorescenci mikroskopických preparátů. Nejjasnější fluorescence byla patrná při srážení košenily kamencem na uhličitán draselný. Při pozorování elektronovým mikroskopem bylo potvrzeno úspěšné srážení laků. Při rozdílných přípravách košenilového laku se lišily také jejich absorpční charakteristiky. Při použití mořidla s obsahem cínu byl pozorován posun hlavních maxim k nižším vlnovým délkám.

## PODĚKOVÁNÍ

Za konzultace v průběhu práce patří poděkování Radce Šefců.

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A2\_FCHT\_2020\_060.

## LITERATURA

- ACETO, M. et al. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical methods*, 2014, vol. 6. no. 5, s. 1488–1500.
- BACCI, M. et al. Non-invasive spectroscopic measurements on the *Il ritratto della figliastra* by Giovanni Fattori: identification of pigments and colourimetric analysis. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, vol. 4, s. 329–336.
- BERRIE, B.H. – STRUMFELS, Y. Change is permanent: thoughts on the fading of cochineal-based watercolor pigments. *Heritage Science*, 2017, vol. 5.
- BISULCA, C. et al. UV-VIS-NIR Reflectance Spectroscopy of Red Lakes in Paintings, 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25–30 May 2008.
- BULLOCK, L. Reflectance Spectrophotometry for Measurement of Colour Change. *National Gallery Technical Bulletin*, 1978, vol. 2, s. 49–55.
- BORGES et al. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. *Food Chemistry*, 2012, vol. 132, s. 1855–1860.
- CARDON, D. *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*. 1. vyd. 2007. ISBN 190498200X.
- CLEMENTI, C. et al. Vibrational and electronic properties of painting lakes. *Appl. Phys. A*, 2008, vol. 92, s. 25–33.
- ČOPÍKOVÁ, J. et al. Přírodní barevné látky. *Chemické Listy*, 2005, vol. 99, s. 802–816.
- EASTAUGH, N. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. 1. vyd. 2008. ISBN 0750689803.
- HOFENK DE GRAAF, J. H. – ROELOFS, W. G. *The Colorful Past, Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*. 1. vyd. 2004. ISBN 1-873-132-13-1.
- HŘEBÍČKOVÁ, B. *Recepty starých mistrů*. 1. vyd. 2011. ISBN 80-251-1025-7.
- KIRBY, J. The reconstruction of late 19th-century French red lake pigments. In *Art of the past: sources and reconstructions: Symposium of the Art Technological Source Research*. 2005, s. 69–77. ISBN 1904982018.
- KIRBY, J. – VAN BOMMEL, M. – VERHECKEN, A. *Natural Colorants for Dyeing and Lake Pigments: Practical Recipes and their Historical Sources*. 1. vyd. 2014. ISBN 1909492159.

- KIRBY, J. – WHITE, J. The Identification of Red Lake Pigment Dyestuffs and a Discussion of their Use. *National Gallery Technical Bulletin*, 1996, vol. 17, s. 56–80.
- LEFORT, M. J. *Chimie des couleurs pour la peinture à l'eau et à l'huile*, 1855, s. 185. Dostupný z WWW: <<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k104345g/f187.image.textelimage>>
- LEONA, M. – WINTER, J. Fiber optics reflectance spectroscopy: a unique tool for the investigation of Japanese paintings. *Studies in Conservation*. 2001, vol. 46. no. 3, s. 153–162.
- MERRIFIELD, M. P. *Original Treatises dating from XIIIth to XVIIIth Centuries on the Arts of Painting*, 1. vyd. 1849. vol. 2, 'Ricette per far ogni sorte di colore' (the Paduan Manuscript). 649–721. Dostupný z WWW: <<https://play.google.com/books/reader?id=2xgGAAAAQAAJ&hl=cs&pg=GBS.PR1>>
- PARTINGTON, J. R. *A History of Chemistry*. vol. 2. 2009. ISBN 9781578987313.
- SCHWEPPE, H. – ROOSEN-RUNGE, R. Carmine. In: *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. 1. vyd. 1986. vol.1. ISBN 0-89468-086-2, s. 255–285.
- SLÁNSKÝ, B. *Technika malby: Malířský a konzervační materiál*. 2. vyd. 2003. ISBN 80-7185-610-X.
- STANIFORTH, S. Retouching and Colour Matching: The Restorer and Metamerism. *Studies in Conservation*. 1985, vol. 30, no. 3, s. 101–111.
- TIERRIE, G. *Cornelius Drebbel, 1932*, Dostupný z WWW: <<http://www.drebbel.net/Tierie.pdf>>
- VIEIRA, M. et al. Organic red colorants in Islamic manuscripts (12th–15th c.) produced in al-Andalus, part 1. *Dyes and Pigments*, 2019, vol. 166, s. 451–459.
- WOUTERS, J. – ROSARIO-CHIRINOS, N. Dye Analysis of Pre-Columbian Peruvian Textiles with High-Performance Liquid Chromatography and Diode-Array Detection, *Journal of the American Institute for Conservation*. 1992, vol. 31, no. 2, 237–255.
- WOUTERS, J. – VERHECKEN, A. The Coccid Insect Dyes: HPLC and Computerized Diode-Array Analysis of Dyed Yarns, *Studies in Conservation*. 1989, vol. 34, no. 4, s. 189–200.