

# A fagyasztva szárítás elmélete és gyakorlati tapasztalatok vízzel telítődött fatárgyak konzerválása esetén

Madarász Andrea

## Bevezetés

A tartósan nedves környezetből előkerülő szerves anyagú műtárgyakra a legnagyobb veszélyt a kiszáradás jelenti, mert visszafordíthatatlan deformálódást szenvedhetnek el. Leginkább a régészeti leletek vannak kitéve ennek a veszélynek. A szárítás mindig a legkritikusabb pontja a konzerválásnak, szabad levegőn még a legnagyobb odafigyelés mellett is felléphet deformálódás, kollapszus.

Jelen tanulmány a faanyag fagyasztva történő szárításáról, a liofilizálásról nyújt átfogó képet, részben külföldi publikációk, részben a szerző diplomamunkája<sup>1</sup> során három vízzel telítődött, trehalózzal impregnált régészeti fatárgy fagyasztva szárítása kapcsán szerzett tapasztalatainak ismertetésével.

A liofilizálás a fagyasztás és a szárítás együttes alkalmazása. Az eljárás lényege, hogy a szárítandó anyag víztartalmát szublimációval távolítják el. Ez a jelenleg alkalmazott legkíméletesebb szárítás, mert redukálja a kapilláris erők hatását a víz párolgása közben. A fagyasztva szárítás elve a 19. században már ismert volt, majd 1906-ban jelent meg az első liofilizáló készülék. Biológiai anyagok tartósítására 1911-ben kezdték alkalmazni az eljárást, ami a II. világháború során öltött ipari méreteket a vérplazma szárításával. Onnantól rohamosan terjedt a felhasználás a szérum-, illetve vakcina-előállító üzemekben, és az 1950-es évek közepétől külföldön az élelmiszer tartósításának területén is. Magyarországon Almási Elemér és Beke János, munkatársaikkal együtt 1966-ban vezették be a kávéoldat ipari méretű liofilizálását.

Miközben a fagyasztva szárítást több országban már fél évszázada alkalmazzák a restaurálási gyakorlatban, Magyarországon eddig még kevés kísérlet történt e területen. A témában fellelhető idegennyelvű szakirodalom a folyamatok optimalizálására, a száradási idő és a költségek csökkentésére, a kollapszus teljes elkerülésére, és

új konzerválószerkezet bevezetésére irányuló kísérleteket ismerteti.

## A faanyagok víz hatására történő károsodása

A fatest, összességében különböző sejttípusokból létrejött szállító-szilárdító szövetrendszer<sup>2</sup>, az elhalt növényi sejtek falának a vázszerkezete.

Legfontosabb alkotó vegyületei a cellulóz, a hemi-cellulóz és a lignin. A fatest 40-55%-át a cellulóz adja, a cellulóz fonalak képezik a sejtfalak, a fatest szilárd vázát. A hosszú, elágazás nélküli cellulóz makromolekula közé rakódik be a lignin, és kitölti a cellulóz-váz interfibrilláris üregeit, amivel megnöveli a faanyag nyomószilárdságát és sűrűségét. A cellulóz cukorból felépülő poliszacharid, mely  $\beta$ -D-glükóz egységekből épül fel, ami a mikroorganizmusok és a rovarok kedvelt tápanyagforrása.

A fa ellenállóképességét a környezeti hatásokkal szemben a sűrűsége (térfogattömege)<sup>3</sup> és a nedvességtartalma határozza meg. A faanyag higroszkópos, addig vesz fel, illetve ad le nedvességet, míg el nem éri az egyensúlyi állapotot a környezetével. A sejtfalak a rosttelítettségi pontig képesek vizet felvenni – kötött víz – és ezáltal duzzadni. Egy nem károsodott faanyag kötött víztartalma 30% körüli, a károsodotté 60% feletti értéket is mutathat.<sup>4</sup> A rosttelített állapot a 100% légnedvesség mellett a sejtfalak által maximálisan felvehető vízmennyiség, e fölött a további vízfelvétel során bejutó víz – szabad víz – a sejtüregekben tárolódik. A faanyag maximális víztartalma a rosttelített víztartalom és a szabad víztartalom összessége, amikor a fa sejtfalai és sejtüregei is telítődnek vízzel, és már nem képes több vizet tárolni.<sup>5</sup> Egészséges fa esetében ez az érték fajtától függően 180-200%.<sup>6</sup> Ha a faanyag víztartalma 200%-nál magasabb, az arra utal, hogy lebomlásnak indult, károsodottnak tekinthető. A vízzel telített régészeti faanyagok akár 1000% feletti víztartalommal is rendelkezhetnek, ami már súlyosan lebontódott állapotot jelez.

1 Madarász 2015. A diplomamunka tárgyak konzerválása, restaurálása 2013-2015 között a Magyar Képzőművészeti Egyetem iparművészeti restaurátor képzésén belül a Fa-bútor Specializáció keretében történt. A témavezető: dr. Morgós András volt, konzulensek Kissné Bendefy Márta és Orosz Katalin DLA, a kísérletekben közreműködött Balázs József farestaurátor, munkájukért a szerző köszönettel tartozik.

2 Molnár – Peszlen – Paukó 2007.

3 Az adott térfogatban lévő szárazanyag tartalom.

4 Fajtától függően. A %-os érték a faanyag teljesen víztelenített tömegéhez viszonyított értéket jelöl.

5 Morgós 2007. pp. 317-417.

6 A %-os érték a faanyag teljesen víztelenített tömegéhez viszonyított értéket jelöl.

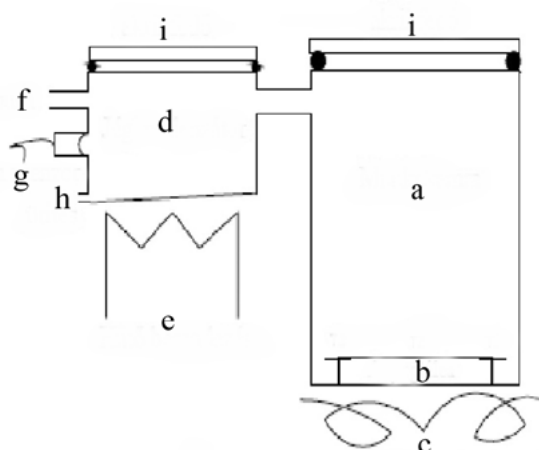
A vízzel károsodott fa megjelenése hasonló, de fizikai tulajdonságaiban lényegesen eltér az egészséges fától. A cellulóz részbeni vagy teljes lebomlása miatt az anyag elveszíti (szakító)szilárdságát, törékeny és szivacsos állagú lesz, nyomásra víz folyik ki belőle és érzékennyé válik minden erősebb mechanikai behatásra.

Hétköznapi körülmények között, amikor a károsodott faanyag kikerül a nedves környezetből és elindul a szárítás, a kapillárisokon keresztül a víz folyékony halmazállapotból párolog el. Az ilyenkor fellépő rendkívül nagy felületi feszültséggel bíró molekula a gyenge megtartású, „mozgatható” sejtrészeket olyan közel húzza egymáshoz, hogy azok között erős másodlagos kötések alakulhatnak ki. A sejtfalak összetapadnak új kötések létrehozva, azaz a sejtfalrendszer összeroskad.

A kiszáradás tehát kollapszushoz vezet, ami általában visszafordíthatatlan repedezést, deformációt és vetemedést eredményez. A kiszáradt faanyag gyengébb az egészségesnél, rideg és törékeny. A kollapszuson átesett fatárgyak károsodása végleges, vissza nem fordítható állapot, mert a kialakult kötések közé már a kisméretű vízmolekula sem tud újra bejutni.

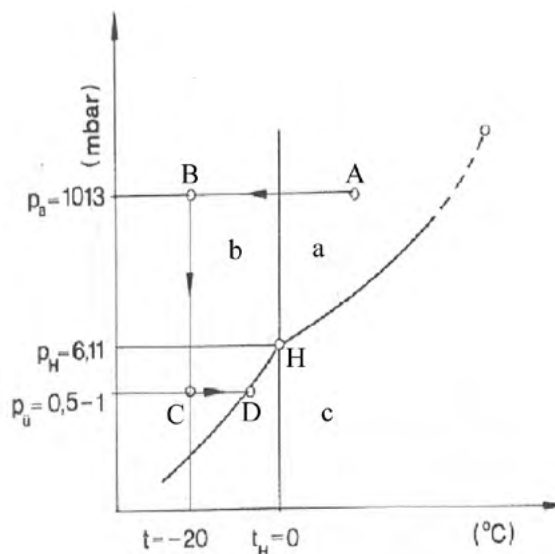
### A liofilizálás elmélete és lépései

A liofilizálás a megfagyott (szilárd) víz szublimációs tulajdonságára alapozva kifejlesztett szárítási eljárás. A szublimáció hőelvonással járó folyamat, mely során a víz szilárd állapotból közvetlenül gáz állapotba kerül. A liofilizálás részfolyamatai a fagyasztás és a szárítás, esetenként az utószárítás. A teljes folyamat a fagyasztva szárító berendezés vákuumkamrájában (munkakamra) megy végbe, bár a fagyasztás lehetséges azon kívül is fagyasztószekrényben (1. ábra).



1. ábra. A fagyasztva szárító berendezés felépítése: a) munkakamra, b) anyagtálca, c) fűtőberendezés, d) jégkondenzátor, e) hűtőberendezés, f) vákuum, g) vákuumszenzor, h) ürités, i) akril fedő (Antal 2010. p. 50. 3.5. ábra nyomán)

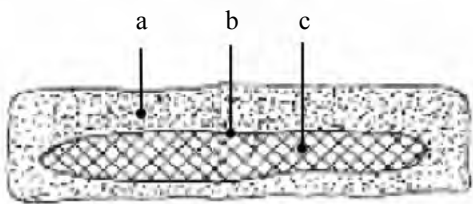
Az eljárás első szakasza a fagyasztás, mely során a tárgyban lévő nedvességtartalom kifagyasztásra kerül (A-B szakasz). Ezután a vákuumkamrában a nyomás a vízre vetített hármasponti határérték (H) alá, azaz 6,11 mbar (611Pa) alá csökken (B-C szakasz). A szublimációs szárítás (C-D szakasz) akkor kezdődik, amikor hőmérséklet-emelkedés és vákuumnyomás hatására a jégkristályok szublimálnak (jégből gőz halmazállapotba kerülve), megindulnak az anyagon keresztül a jégkondenzátor felé, ahol lecsapódnak és megfagynak (2. ábra).



2. ábra. A fagyasztva szárítás elve a víz fázisdiagramja alapján. A-B szakasz) előfagyasztás, H) hármasponti határérték, B-C szakasz) nyomáscsökkentés, C-D szakasz) szublimációs szárítás, a) víz halmazállapot, b) jég, c) vízgőz halmazállapot (Antal 2010. p. 8. 2.2. ábra nyomán)

A vízpárolgás (szublimálás) sebességét a vákuumnyomás mértéke szabályozza. Ez a részfolyamat akadályozza meg azt, hogy a pára(vízgőz)-tartalom megnövekedjen a tárgy körül, lassítva ezzel a szárítást, illetve növelve kollapszus kialakulását a tárgyon belül. A víz távozása a tárgy felszíne felől indul, és halad a belseje felé. A kezdetől a teljes szárításig egy köztes állapot áll fenn, amikor a tárgy felszíne már száraz (száraz zóna), mivel az ott lévő víz nagy része már szublimált, azonban a belsejében még fagyott mag található. Ennek a két rétegnek a találkozás a szublimációs határréteg, ami folyamatosan változik – halad a tárgy mélyebb részei felé – a szárítás sebességétől függően (3. ábra).

A hó a fagyott magig a már száraz felületi zónán keresztül érkezik, a hővezetést így jelentősen befolyásolja a száraz anyagnak a hővezető képessége, a faanyagok esetében ez a teljesítőképesség csökken. Hő hatására a szublimációs határrétegtől páradiffúzió indul meg a száraz zónán keresztül a felületre, majd onnan a jégkondenzátor felé.



3. ábra. Szublimációs szárítás közbeni állapot: a) száraz felületi zóna, b) szublimációs határreteg, c) fagyott mag (Antal 2010. p. 10. 2.3. ábra nyomán)

Ha a száraz zóna szerkezete, vagy a tárgyat körülvevő magas páratartalom miatt a páradiffúzió korlátozott, vagy nem lehetséges, akkor a tárgyban a határreteg felett megnő a nyomás, ami hőmérséklet-növekedést vált ki. Ez a folyamat a fagyott mag nem kívánt olvadásához, majd kollapszushoz vezet.

A rossz állapotban lévő tárgyakat liofilizálás előtt konzerválószerrel itatják át. A fagyasztás során a tárgyban lévő kötött konzerválószer egy része az eutektikus pontnak megfelelő oldatként fagy meg. Az eutektikus pont az a jellemző hőmérséklet, amelyen két vagy több anyag elegye állandó összetétel mellett fagy meg.<sup>7</sup>

A melegítés történhet kontaktfűtéssel, amikor a tárgy közvetlenül érintkezik a hőforrással (például a tálca, amire rá van helyezve), sugárzással vagy mikrohullám alkalmazásával. A fagyasztva szárítás megkezdésekor a legintenzívebb a súlycsökkenés, azaz a víz távozása. A szublimáció itt olyannyira erős, hogy a Dán Nemzeti Múzeum munkatársai PEG 2000-rel konzervált műtárgyak liofilizálása során -10 °C eltérést is tapasztaltak a műtárgy belseje és a vákuumkamra hőmérséklete között. A nagymértékű súlycsökkenés megszűnésekor a szárítás hatékonyságának növelése érdekében el kell érni azt az állapotot, amikor a tárgy belsejében a hőmérséklet megközelíti, de nem éri el a konzerválószer és víz elegy olvadási pontját, az eutektikus pontot, azonban nem haladja meg azt, mert akkor a konzerválószer-jég elegy megolvadna, és kollapszus jönne létre, ami tönkretenné a műtárgyat.

### A faanyag károsodása, a konzerválószer és a liofilizálás összefüggései

A liofilizálás előnye, hogy a száradás során a víz szilárd (jég) halmazállapotból kerül gázhalmazállapotba, így nem történik párolgás (folyadékból gőz halmazállapotba történő átmenet), ami kollapszushoz vezetne. Amennyiben súlyosan károsodott faanyagról van szó, nagy a kollapszus előfordulásának veszélye a száradás alatt, ezért a károsodott faanyagot liofilizálás előtt konzerválni kell. Súlyosan károsodott faanyagoknál célszerű a sejtüreget és a sejtfalat kitöltő konzerválószerrel történő átítatás, azaz a víz „kicserélése” a tárgyban az ozmotikus nyomás és a

diffúziós hatás segítségével. A konzerválószer a víz eltávolításakor illetve utána a sejtfalakban és a sejtüregekben megszilárdulva vagy polimerizálódva megerősíti a meggyengült sejtszerkezetet, ezzel megtartva a tárgy formáját.

A megfelelő fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező konzerválószer kiválasztásához ismerni kell a faanyag károsodásának mértékét. Ennek meghatározása az anyag fizikai, kémiai és biológiai paramétereinek összevetésével, makro- és mikroszkópos, esetenként elektronmikroszkópos képelemzéssel történik.

A sűrűség és a víztartalom a leggyakrabban vizsgált paraméterek egyszerű kivitelezhetőségük miatt. A sűrűség vizsgálatához Christensen állította fel a lebontódott és vízzel telítődött tölgyfa alapvető kategóriáit. Három károsodási osztályt különböztetett meg (A; B; C) aszerint, hogy milyen súlyos károsodási rétegei vannak a tárgynak. A meghatározáshoz tüvel átszúrta a tárgyat és megállapította, hogy van-e, illetve mekkora a tárgy belsejében többé-kevésbé károsodás nélküli mag. Általánosan használt egyszerű módszer a faanyag víztartalmának vizsgálatára a vízzel telített, illetve a vizet már nem tartalmazó tárgy tömegének összevetése. Az eljárás során a vízzel telített faanyagot 103 °C-on, tömegállandóságig szárítják. A szárítás előtti tömeg és a szárítás utáni tömeg különbségéből lehet következtetni az eltávozott víz mennyiségére, amit az abszolút száraz tömegre vonatkoztatva százalékban határoznak meg:  $[(\text{nedves tömeg} - \text{száraz tömeg}) / \text{száraz tömeg}] \times 100$ .<sup>8</sup>

Amennyiben további, mélyebb vagy roncsolásmentes vizsgálatra van szükség, úgy P. Jensen és Gregory tanulmányán keresztül megismerhetjük a tömegek és mennyiségek alapján kialakított matematikai modelljeiket a porozitás, a víztartalom, a minta tömegsűrűsége és a sejtfal anyagának sűrűségének meghatározására.<sup>9</sup>

A konzerválószernek általános fizikai és kémiai stabilitásán túl, a fagyasztva szárítás folyamatainak is meg kell felelnie. Természetesen vízoldhatónak kell lennie, hogy a szublimáció létrejöhessen. Mint egyfajta krioprotektor, meg kell akadályoznia a víz kikristályosodása (fagyása) során fellépő térfogatnövekedés folyamatát és az ezzel járó károsodásokat, ugyanis a víz önmagában lassú fagyás hatására nagy, gyors fagyasztás hatására kis jégkristályokat alkot, melyek a gyenge megtartású sejtfalakat szétrepesztetik.

A fagyasztva szárítás során a víz a konzerválószerrel együtt fagy meg, ami azt jelenti, hogy a konzerválószer mennyisége befolyással van az elegy eutektikus pontjának alakulására. Befolyással van erre továbbá – a mikroorganizmusok elszaporodásának megakadályozása céljából esetenként – az oldathoz hozzáadott biocid.<sup>10</sup> A fagyasztás előtt tehát a konzerváláshoz felhasznált impregnáló oldat eutektikus pontjának vizsgálata szükséges, a teljes fagyás

<sup>8</sup> Morgós 2007. pp. 337-338.

<sup>9</sup> P. Jensen – Gregory 2006. pp. 552-558.

<sup>10</sup> Az impregnáló oldathoz biocid hozzáadása azért szükséges, mert anélkül nem kívánt erjedési folyamatok indulhatnak meg az oldatban, ami rontja az impregnálószer szilárdítási tulajdonságait.

<sup>7</sup> [http://www.kislexikon.hu/eutektikus\\_pont.html#ixzz3Zpk5yf1Z](http://www.kislexikon.hu/eutektikus_pont.html#ixzz3Zpk5yf1Z) (2021. 03. 12.).

eléréséhez, illetve a szárítás hatékonyságának növelése céljából. Az eutektikus hőmérséklet meghatározása teoretikusan és gyakorlati tapasztalás útján is lehetséges. Az eljárásról részletesen Schnell és P. Jensen publikáltak egy mélyreható tanulmányt.<sup>11</sup>

### **A vízzel telítődött faanyagok konzerválására leggyakrabban alkalmazott szer**

A liofilizálási gyakorlatban általánosan alkalmazott konzerválószer egy vízben oldható szintetikus anyag a poli(etilén-glikol), (PEG)  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ . A PEG több molekulaméretben létezik; a 200-600 molekulatömegű PEG-ek folyadékok, az 1000-1500 közöttiek sűrű folyadékok, és a 3000-6000 közöttiek szilárd konzisztenciájúak. A kisméretű PEG-ek a sejtfalak kitöltésére, a kevésbé lebontódott faanyagok konzerválására alkalmasak, a nagy molekulatömegűek a közepesen vagy erősen lebontódott faanyagok sejtüregeit töltik ki, és nem képesek a sejtfalba behatolni. Azoknál a károsodott faanyagoknál, amelyek vegyesen tartalmaznak kevésbé és erősen lebontódott részeket, a kis molekulatömegű PEG alkalmazása nem elég, hiszen nem tudja kitölteni a nagyobb üregeket, a nagy molekulatömegű viszont a sejtfalba nem tud beépülni, így mindkét esetben károsodás történik száradáskor. A gyakorlatban gyakran két különböző molekulaméretű oldattal impregnálnak régészeti tárgyakat, úgynevezett kétlépcsős módszerrel.<sup>12</sup> A megfelelő molekulaméret a fa károsodásának ismeretében, ahhoz igazítva kerül kiválasztásra, hogy ott a vizet helyettesítve a sejtfalakat és sejtüregeket duzzadt állapotban tartsák, illetve a víz távozásával megtartsák a gyenge sejtszerkezetet.<sup>13</sup>

### **Liofilizálás a gyakorlatban**

A liofilizálási folyamat folyamatos digitális megfigyelés alatt zajlik. A berendezések mérik a behelyezett műtárgy súlyát, a tárgyba helyezhető érzékelő szenzorok képet adnak a belső hőmérsékletről és a víztartalomról/sűrűségéről.

A műtárgyat célszerű formára igazítva a vákuumkamrába helyezni, így a száradás során a végleges formáját veszi fel. Az utólagos alakítás PEG-el konzervált műtárgyak esetén csak melegítés illetve párasítás hatására lehetséges.<sup>14</sup>

A Dán Nemzeti Múzeum több mint fél évszázada alkalmazza a liofilizálást, kisebb használati tárgyaktól kezdve a több méteres hajóroncsokig. Nemcsak fa-, hanem egyéb szerves műtárgyak fagyaszttva szárítását is végzik. A konzerváláshoz többnyire PEG 2000 vizes oldatát alkalmazzák, melynek olvadáspontja  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , és  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ -on fagy meg teljesen. Ez a hőmérséklet biztosítja,

hogy a tárgy teljes egészében fagyott állapotba kerüljön. A gyakorlatban eddig a fagyaszttva szárító berendezést  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  hűtötték a szárítás teljes idejére, mely a tárgy méretétől függően 12-60 hetet vett igénybe. Kihasztnálva azonban azt a tapasztalatot, hogy a PEG 2000-rel konzervált műtárgyak liofilizálása során – a szublimációs hőelvonás eredményeképpen –  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  eltérést is tapasztaltak a műtárgy belseje és a vákuumkamra hőmérséklete között a szárítás folyamán, az eljárás némileg átalakult. A bőr, textil és kötél műtárgyakat az impregnáló oldattal együtt liofilizálják, majd a száradás végén eltávolítják a tárgyról a vastag, kiszáradt PEG réteget. Ezzel az egyszerű eljárással 80%-al rövidítették le a száradás folyamatát, mely így akár két hétre csökkent.<sup>15</sup> Kiseb fa műtárgyak esetén, a vákuumkamra hőmérsékletét megemelték az impregnáló folyadék eutektikus pontja fölé, azaz a kollapszust eredményező hőmérséklet fölé. A szublimálással járó hőelvonás kellőképpen lehűti a tárgyat, így a tárgy hőmérséklete ennek ellenére sem került a kritikus hőmérséklet fölé. A tárgy hőmérsékletének és a kollapszushőmérsékletnek a különbsége megadja a hőmérsékletnövekedés mértékét. A vákuumkamra hőmérsékletének növelésével meggyorsítható a szublimálás, így 40-80%-al felgyorsul a szárítás.<sup>16</sup>

A tárgy száraznak tekinthető, amennyiben megáll a súlyának csökkenése, illetve a tárgy belső hőmérséklete felveszi a vákuumkamra hőmérsékletét, illetve a víztartalmat jelző elektromos ellenállás a minimumra csökken. A tárgyat ki lehet venni a vákuumkamrából, és megkezdődhet a további restaurátori munka.

### **Vízzel telítődött fatárgyak konzerválása cukrokkal**

A cukorral történő konzerválást, az úgynevezett Powell eljárást névadója szabadalma alapján 1904-től kezdték alkalmazni ipari méretekben fatárgyak kezelésére. A cukrok a restaurálás területén történő bevezetése az 1970-es évektől indult el olasz szakemberek által.<sup>17</sup> Magyarországon először Morgós András végzett kísérleteket vízzel telítődött faanyagok szilárdítására étkezési cukorral, majd az eljárást egy középkori kútban talált fatárgyak szilárdítására alkalmazták McQuirkné Glattfelder Luciával.<sup>18</sup> Az utóbbi 30 évben egyre népszerűbbé vált a természetes cukrok mellett az egyéb cukrok és cukoralkoholok pl. trehalóz laktitol, használata a konzerválásban. Ezek a korábban igen drága anyagok ma már ipari eljárással készülnek, ezért olcsóbbá váltak. Előnyük a könnyű beszerezhetőség, a PEG-ekkel vetekedő áruk, az eljárás környezetbarát volta és egyszerű kivitelezhetősége.

Morgós András és kutatótársai Setsuo Imazu és Koji Ito nevéhez fűződik a trehalózzal végzett konzerválás kifejlesztése<sup>19</sup>, amely alapját képezi a jelen tanulmánynak is.

11 Schnell – P. Jensen 2007. pp. 50-58.

12 Hoffmann 2013.

13 Morgós 2001. pp. 43-48.

14 Hoffman 2013. p. 111.

15 J. B. Jensen 2018. pp. 315-324.

16 J. B. Jensen 2018. pp. 315-324.

17 Franguelli – Loda 1970. pp. 35-45.

18 Morgós – McQuirk-Glattfelder – Gondár 1987. pp. 313-319.; McQuirkné Glattfelder 1991. pp. 15-17.

19 Morgós – Imazu – Ito 2008. pp. 1074-1081.

## A trehalóz

A trehalóz két glükóz egységből felépülő szénhidrát  $\alpha, \alpha$ -1,1 glikozid kötéssel a két  $\alpha$ -D-glükóz egység között. A természetben, egyszerűbb állatokban, ízeltlábúakban, gombákban, néhány sivatagi növényben fordul elő. Különlegessége a vízmegtartó tulajdonsága, a sejtmembránokban pótolni tudja a vizet. Ipari eljárás során keményítőtől állítják elő. Lebontó enzime a trehaláz, amellyel glükózzá bontható. Szobahőmérsékleten fehér, apró kristályos, szagtalan és íztelen anyag. Két kristályosodási formája – anhidrát ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), két kötött vízzel dihidrát ( $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$ ) – ismert.<sup>20</sup>

A vízzel telített régészeti faanyagok konzerválásában előnyös tulajdonsága, hogy kis molekulamérete miatt (a PEG 400 molekulaméretéhez hasonló) gyorsan és mélyre behatol a sejtalba, és ott, valamint a felszínen gyorsan kristályosodik dihidrát formában, ezzel gyors konzerválási és száradási folyamatot biztosít.

A trehalóz vízben jól oldódik<sup>21</sup>, illetve visszaoldható, így a konzerválás reverzibilissé tehető. Magas az olvadáspontja, 20 °C-on 41%-os a legtöményebb oldata. Sem a trehalóz, sem vizes oldata nem mérgező vagy káros a környezetre. Dihidrát kristályos állapotában rendkívül tartós, ellenáll a magas hőmérsékletnek és a savas közegnek. 20 °C-on 95%-os relatív páratartalomig alig vesz fel légnedvességet, higroszkóposága 95% RH fölött hirtelen emelkedik.

### Vízzel telítődött fatárgyak impregnálása trehalózzal

Az impregnálás a trehalóz esetében – a többi cukros eljáráshoz hasonlóan – több lépésben, az ozmotikus dehidratálódás elkerülése céljából az oldat koncentrációjának fokozatos emelésével történik.<sup>22</sup> Erősen károsodott faanyagoknál az ajánlott kezdeti koncentráció 20 tömeg%, 20 °C-on (szobahőmérsékleten), amit öt naponként 30, majd 41 tömeg%-ra emelnek. Ez a trehalóz maximális koncentrációja 20 °C-on. Ezt követően – szintén öt naponként – az oldat koncentrációjának növelését a hőmérsékletének növelése is kíséri. Az eljárás 58%-os oldatban 50 °C-on folytatódik, végül 72 tömeg%-os oldatban 70 °C-on fejeződik be. Gyengén károsodott faanyagoknál a 41% és az 58%-os töménységű oldat is elég lehet, míg az erősen károsodott faanyagok esetén szükséges a 72%-os trehalóz oldat alkalmazása.

Az oldat koncentrációjának kiszámításánál ügyelni kell arra, hogy dihidrát formában számoljunk, azaz a két kötött vízmolekulát figyelembe kell venni az oldat készítésekor (1. táblázat).

A trehalóz anhidrát koncentrációja vízben (%)	Bemérendő trehalóz-dihidrát (g)	Vízmenyiség a trehalóz-dihidrátban (g)	A trehalóz-dihidráthoz hozzáadandó víz (g)
4	4,420	0,420	95,580
5	5,525	0,525	94,475
15	16,575	1,575	83,425
10	11,050	1,050	88,950
20	22,100	2,100	77,900
30	33,150	3,150	66,850
40	44,000	4,200	55,800
41	45,305	4,305	54,695
58	64,000	5,800	36,200
72	79,560	7,560	20,440

1. táblázat. Trehalóz-dihidrát oldat számítása

### A szárítás folyamata

A többlépcsős impregnálást követően a szárítás két fázisból áll:

1. hűtés: melynek során végbemegy a trehalóz-dihidrát kristályosodása
2. valódi szárítás: szabad levegőn szárítás párologtással, vagy fagyasztva szárítás a víz szublimációval történő távozásával.

### Hűtés

Az impregnáló oldat végső koncentrációja 72%, 70 °C-on. Amikor a tárgy kikerül a meleg impregnáló oldatból a hőmérsékletcsökkenés hatására a benne lévő túltelített oldatban azonnal elkezdődik a kristályosodás.

Szobahőmérsékleten a trehalóz oldódása csak 41%-os, a 31%-nyi koncentrációkülönbséget adó anyag kristályosodik ki, mert a túltelítettség miatt nem maradhat az oldatban. Kristályosodáskor minden trehalózmolekula két molekula vizet köt meg, azaz dihidrát kristállyá alakul, ez vízlevonást jelent a rendszerből és szárításként is felfogható. A kialakult kristályok részben már szilárdítják a sejt-falakat, és védik a kezelt fát a kollapszustól a valódi száradás előtt. Fontos, hogy kisméretű kristályok alakuljanak ki, hogy ne roncsolhassák a meggyengült fa szerkezetét.

A gyakorlatban, az impregnálás végeztével a tárgyat a 70 °C-os oldatból való kiemelése után kb. 5 °C-os hőmérsékleten tárolják – például hűtőszekrényben –, ahol a kristályosodás lejátszódik. A tárgy már ebben a fázisban is szilárdvá válik, tapintása száraz, csak összenyomásra észlelhető még a víztartalom. Az oldatból kivéve a felszínen maradó felesleges trehalóz szirupot nem szükséges eltávolítani, száradás után az enyhe nedvesítéssel visszatorlölhető.

20 Az anhidrát molekula tömege: 342,3 g/mol, olvadáspontja: 203 °C.

A dihidrát molekula tömege: 378,3 g/mol, olvadáspontja: 97 °C.

21 Oldódik még etanolban, nem oldódik benzinben és dietil-éterben.

22 Az eljárás menetét Morgós és társai eredményei alapján ismertetjük.

## Valódi szárítás

Az 5 °C-os közegben megszilárdult tárgyat szabad levegőn, folyamatos légáramban tovább kell szárítani a tömegállandóságig. A folyamat során a maradék víz elpárolog a tárgyból, miközben további kristályosodás megy végbe. Ez a folyamat addig tart, amíg van szabad víz a tárgyban. Fagyasztva szárítás esetén a víz szublimálással távozik a faanyagból.

## Három, vízzel telítődött fatárgy impregnálása trehalózzal és fagyasztva szárításuk

A tárgyak – egy edény, egy fésű és egy kanál – a Budapesti Történeli Múzeum különböző időben és különböző helyszínein végzett ásatásain kerültek elő (1-3. kép).<sup>23</sup>

Az edény (korsó) vegyes technikával készülhetett. A formát esztergálással lenagyolták, erre utaló nyomok láthatók az alján és fogóján, majd a fogó körül a felesleges anyagot faragással eltávolították. A fülét két irányból kúpszerűen kifűrték. Nagyon hasonló, egy freiburg-i ásatásból előkerült, a dél-németországi, úgynevezett „Scheuer” díszkupák csoportjához tartozó középkori edényt ismerünk egy konzerválási eljárás kapcsán.<sup>24</sup> Az analógiaként szolgáló ivóedény közönséges tiszafából készült, falvastagsága átlagosan 4 mm.

A fésű formájának kialakítása egy körülbelül 5 mm vastag faanyagból történt, melyen a fogakat két irányból történő faragással/fűrészeléssel alakították ki. Erre utaló nyomokat a fésű fogainak tövénél láthatunk.

A kanalat egy anyagból faragták ki a megfelelő formára.

23 Esztergált fa edény (korsó): nyilvántartási szám: K/18. Magasság: 86 mm, falvastagság: 3-5 mm, átmérő a legszélesebb ponton 120 mm, a nyak magassága: 26 mm, a fül magassága: 34 mm, a fül vastagsága 18 mm, a nyak átmérője: 71 mm. A Budapesti Történeli Múzeum Középkori Osztályának, 2000. július 12. – augusztus 18. között zajlott, megelőző régészeti feltárása során került elő a Budapest, I. kerület Kapucinus utca 16. szám alatti telken (hrsz. 14296, szelvény B/1.) 2000. július 31.-én. Az ásatások során középkori (14-15. századi) épületmaradványokat, szemét-, és emésztőgödöröket tártak fel. Az egyik emésztőgödör adta a feltárás legjelentősebb leletanyagát, az esztergált edényt is.

Fésű: nyilvántartási szám nélkül. Szélesség: 65 mm, hosszúság: 79 mm, legvastagabb pontja: 5 mm, legkeskenyebb pontja: 1 mm, fogak szélessége: 1 mm, fogak hosszúsága 29 mm és 26 mm. A Rudas fürdő kupolaterének és az azt körülvevő helyiségeknek 2004 májusában megkezdett régészeti feltárásán került elő 2004. augusztus 30.-án (18. helyiség, 51. objektum) „egy középkori forrásfoglalás török kori eltömedékeléséből”. A tárgy 1571-ben vagy 1572-ben kerülhetett a földbe a fürdő építésekor, amikor a forrásfoglalást teljesen feltöltötték kőtörmelékkel, faágakkal. A lelőhely állandóan vizes terület volt, hiszen a forrásfoglalásból folyamatosan termelődött víz.

Kanál: nyilvántartási szám: K/465. Hosszúság: 206 mm, legszélesebb pontja: 64 mm, a kanálféj vastagsága: 4 mm, a nyél hossza: 94 mm, a nyél szélessége: 8 mm, a nyél vastagsága: 6-8 mm. 2007 októberében, a II. kerületi Kacska utca 15-23. lezajlott ásatások során került elő egy török kori kút bontása során (84/1. objektum). A kút feltárása során a talajvíz is megjelent. A talajvíz állandó jelenléte biztosította a kanál megmaradását. Dr. Éder Katalin régész (BTM) tájékoztatása alapján.

24 Az ivóedény olyan értéket képviselt, hogy külön megemlégtették szerződésekben vagy végrendeletekben. Hoffmann, 1993.

A tárgyak konzerválására a feltárásuk után 7-14 év elmultával került sor, addig a leleteket vízben tárolták az intézmény raktárában. A kezdeti időszakban fertőtlenítőszerrel (nincs adat) adagolták a vízhez, azonban ez az évek előrehaladtával elmaradt.

## A műtárgyak konzerválás előtti állapota

Az edény, diplomamunkaként történt kiválasztásakor még tökéletesen ép képet mutatott. Fülének furatában iszapos szennyeződés, a fülön néhány karbonátos jellegű, a belsejében pedig fekete lerakódás volt látható. Egy hónap elteltével, az átvétel időpontjára már megjelent rajta egy hosszanti repedés. Állapotának rohamos romlása és a vizsgálatok során történő mozgatás során a nyaka több részletben levált.



1. kép. A korsó, a kanál és a fésű restaurálás előtti állapota

A fésű egyes fogai részben vagy teljesen hiányoztak, a fogak tövében kis mennyiségű iszapos szennyeződés volt lerakódva. A kanál tároló edénye falán jelentős mennyiségű sókristály kiválás, tároló vizében és a tárgy felületén valamilyen lepedék látszott. A kanál teljes felületét fekete pöttyök lepték el. Ezek a jelenségek csak ezen a tárgyon voltak megfigyelhetők.

Fotózás alkalmával, 26,5 °C-on a szabad levegőn 6 perc után látható zsugorodás indult el a kanál és a korsó rostjai között, amelyek a tárgyak vízbe visszahelyezése után bezáródtak.

A konzerválás célja a leletek szilárdítása volt a tárgyak méreteinek megtartása mellett oly módon, hogy a beavatkozás eredményeképpen szabad levegőn tárolhatóvá, kémiailag és fizikailag stabilná, biztonságosan kutathatóvá és kiállíthatóvá váljanak, valamint megjelenésükben az ép fa optikai tulajdonságait hordozzák: színükben, fényükben és tapinthatóságukban hasonló tulajdonságokkal bírnak.



2. kép. A korsó restaurálás előtti állapota



3. kép. A korsó restaurálás előtti állapota

Szárításuk liofilizálással, az edény esetében részben liofilizálással, részben vákuumnyomás nélküli fagyasztva szárítással történt. Állapotuk ezt megelőzően szükségessé tette konzerválószer alkalmazását, ami a már ismerttetett anyaggal, trehalózzal történt.<sup>25</sup>

### Anyagvizsgálatok és előzetes kezelések

A műtárgyak kezelését anyagvizsgálatok előzték meg. Kis méretük és állapotuk miatt a fafaj meghatározásához a roncsolásos mintavételt elvetettük, ezért anyaguk szemrevételezés alapján került besorolásra: megállapítottuk, hogy mindhárom tárgy zárvatermő, homogén erezetű faanyagból készült.

A maximális víztartalom meghatározása a műtárgyak méretéből és érzékenységéből adódóan közvetlenül szintén nem volt lehetséges. A múzeumtól kísérleti célra kért vízzel telítődött, hasonlóan szivacsos állagú fenyő és tölgy régészeti fadarabokból készített mintatestek maximális víztartalmának szárítási módszerrel (vízzel telített és tömegállandóságig történt szárítás utáni tömegük összehasonlításával) mért eredményéből – a fenyő mintatesteken 1300%, tölgy mintatesteken 1283,33% maximális víztartalmat mértünk – következtettünk arra, hogy a műtárgyak is hasonló víztartalommal rendelkeztek.

A műtárgyak impregnálásának előkészítéséhez tartozott a még rajtuk található enyhe iszapos szennyeződés eltávolítása, elsősorban az edény fülének furatából, és a fésű fogai közül. Az edény fülén karbonátos szennyeződés volt, ez és a belsejében lévő sötét lerakódások eltávolítása mechanikus úton történt.<sup>26</sup>

A műtárgyak tárolási körülményeire való tekintettel károsító mikroorganizmusok jelenlétét feltételeztük a tároló vizükben, a felszínükön és a belsejükben, ezért mikrobiológiai vizsgálatot végeztünk. Minden tárgyról két mintavétel történt, a felszínükről steril vattapálcikával zárható tárolóba, a vízből pedig zárható steril kémcsőbe a táptalajra helyezéssel.<sup>27</sup> A vizsgálat gombák és baktériumok jelenlétét mutatta ki (2. táblázat), ezért fertőtlenítést végeztünk. A tárgyakat Kemobicide DP3 fertőtlenítőszer 0,025%-os vizes oldatába helyeztük, amit opálosodás esetén cseréltük.<sup>28</sup>

Mintavétel helye	Edény	Fésű	Kanál	Kísérleti anyag
Felület	baktériumok Trichoderma sp.	sarjadzó gomba baktériumok	Cladosporium sp. Cladophialophora sp. Acremonium sp.	baktériumok Trichoderma sp.
Folyadék	baktérium és gomba negatív	baktériumok Trichoderma sp.	baktérium és gomba negatív	penészgombák vegyesen

2. táblázat. A mikológiai vizsgálat eredménye

25 A trehalóz alkalmazását Morgós András, a diplomamunka témavezetője ajánlotta.

26 Az ismeretlen sötét anyag darabjait mintatartóba helyeztük egy esetleges további, az edény tartalmát kutató vizsgálathoz.

27 A minták tenyésztését és kiértékelését Dr. Zala Judit, az Országos Epidemiológiai Központ főosztályvezetője végezte 2014-ben.

28 Morgós – Strigazzi – Preuss 1993. pp. 463-485.

A vízdíszítő fémek (Fe, Cu, Ca) befolyásolhatják az impregnálás sikerességét, ezért megkötésükhöz a műtárgyakat EDTA-2Na (etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium sója)<sup>29</sup> 1%-os, NaOH-val pH 9-re lúgosított vizes oldatba helyeztük. Az edény és letört részei körül az oldat szinte azonnal barnásan elszíneződött<sup>30</sup>, ezért kiemeltük és külön fürdőben kezeltük. A fésű és a kanál körül ilyen reakció nem volt megfigyelhető. A tárgyakat 5 napon keresztül tartottuk az oldatban, majd 10 napos desztillált vizes áztatás következett az impregnálásig.

### **Impregnálás**

Impregnálás előtt meghatároztuk a trehalóz-dihidráttal megfelelő töményítéséhez szükséges adagolás menetét a tárgyakat körülvevő 5000 ml összmennyiségű oldattal számolva (az oldathoz adagolt 0,02% Kemobio DP3 koncentrátumot nem vettük figyelembe).

1. lépés: 20 tömeg%-os oldatban 20 °C-on 5 nap impregnáláshoz: 4000 ml vízhez 1105 g trehalóz-dihidráttal + 1,25 g Kemobio DP3.

2. lépés: 30 tömeg%-os oldatban 20 °C-on 5 nap impregnáláshoz: 3342,5 ml vízhez 1657,5 g trehalóz-dihidráttal. Elkészítés: a 20 tömeg%-os oldathoz hozzáadtunk 552,5 g trehalóz-dihidráttal.

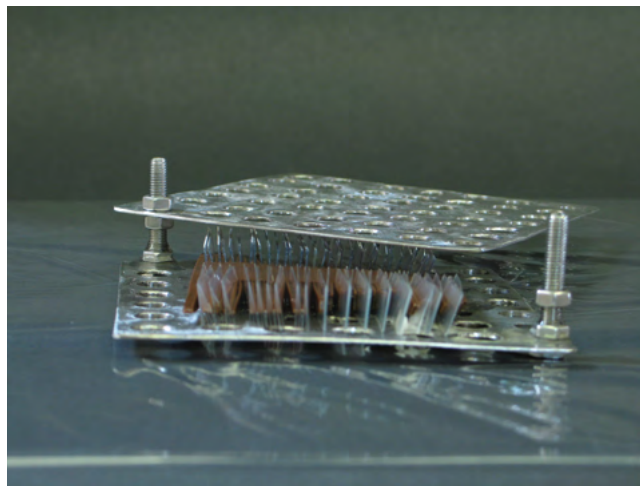
3. lépés: 41 tömeg%-os oldatban 20 °C-on 5 nap impregnáláshoz (20 °C-on 41 tömeg% a legmagasabb koncentráció): 734,75 ml vízhez 2265,25 g trehalóz-dihidráttal. Elkészítés: a 30 tömeg%-os oldathoz hozzáadtunk 607,75 g trehalóz-dihidráttal.

4. lépés: 58 tömeg%-os oldatban 50 °C-on 5 nap impregnáláshoz: 1800 ml vízhez 3200 g trehalóz-dihidráttal. Elkészítés: a 41 tömeg%-os oldathoz hozzáadtunk 934,75 g trehalóz-dihidráttal.

5. lépés: 72 tömeg%-os oldatban 70 °C-on 5 nap impregnáláshoz: 1022 ml vízhez 3978 g trehalóz-dihidráttal. Elkészítés: 58 tömeg%-os oldathoz hozzáadtunk 778 g trehalóz-dihidráttal.

Az oldatot mindig 5000 ml mennyiséggel számoltuk, a 20%-os oldat mennyiségét bejelöltük a tárolóedény falán, a továbbiakban ez volt a kiindulási pont. Amennyiben szükséges volt, párologtatásra- vagy pótlásra került bizonyos vízmennyiség a jelölt vonalig, a megfelelő töménység elérése céljából.

Impregnálás előtt a fésű fogai közé vékony polietilén lapokat helyeztünk annak érdekében, hogy a fogakat párhuzamosan, egyenesen egymástól különválasszuk, csökkentve a deformálódás illetve a sérülés kockázatát. Ahhoz, hogy a fésű mozgatható legyen a lapokkal együtt, fémrács tárolóba helyeztük (4. kép).



4. kép. A fésű a polietilén lapokkal a fogak között, a tárolójába helyezve.

Az impregnálás a fent meghatározott mennyiségekkel és lépésekben egy nagyméretű termosztátban történt. A kezdetekben (20% töménység) mikrobiológiai jelenség volt észlelhető az oldat felszínén, ami Kemobio DP3 biocid hozzáadásával megszűnt. A folyamat során a tárgyak tömegének folyamatos ellenőrzése adott képet az impregnálás sikerességéről. 43 napos áztatás után állandósult a műtárgyak tömege, ami a kezdeti tömeghez képest 20-25%-ot gyarapodott.

### **Fagyasztva szárítási kísérletek régészeti fa mintatesteken**

A műtárgyak liofilizálásához szükséges berendezést – Epsilon 2-6D LSCplus fagyasztva szárító<sup>31</sup> – a Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH és az S-Biotech Kft. biztosította számunkra. A liofilizáló 124 napra áll rendelkezésünkre (5. kép).

A téma újszerűsége miatt a műtárgyak fagyasztva szárítását kísérletsorozat előzte meg. Először a maximális töménységű, 72%-os trehalóz oldat eutektikus pontjának meghatározása volt a cél.

Ezt a berendezés mérőműszerével, egy ún. LyoRx szenzorral (6. kép) végeztük. A műszer a mintába helyezve képes az anyagok elektromos ellenállásának és hőmérsékletének egyidejű mérésére a benne lévő két fémrúd (LyoRx Pins) közötti területen. Az ellenállás mérésével a mintán belüli kristályosodás állapotára lehet következtetni. Amikor az anyag nedves, akkor az elektromos ellenállása alacsony a víz elektromos vezetőképessége miatt. Fagyott állapotban az ellenállás megemelkedik. Az ellenállás értékeit a berendezés %-ban állapítja meg 0-100-ig terjedő skálán, míg a hőmérsékleti értékek °C-ban kerülnek meghatározásra -150 °C-tól +150 °C-ig. A Christ fagyasztva szárító nemcsak méri az adatokat, hanem kezelő

29 A kereskedelmi termék neve Selecton B2, Komplexon.

30 A kísérletekhez szánt faminták körül is elszíneződött az oldat, de nem olyan látványosan, mint az edényé.

31 <https://www.martinchrist.de/de/produkte/pilot-gefriertrockner/epsilon-2-6d-lscplus> (2021. 03. 12.).

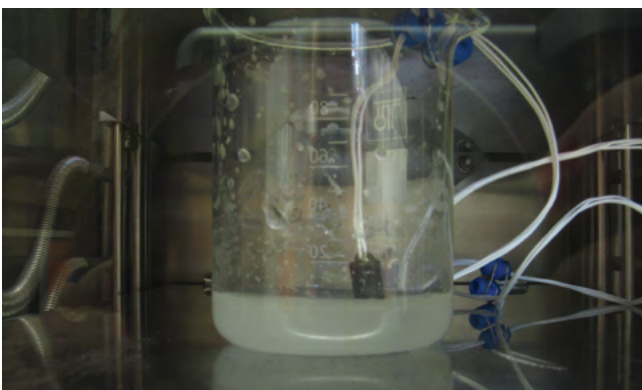




5. kép. Az Epsilon 2-6D LSCplus fagyasztva szárító berendezés

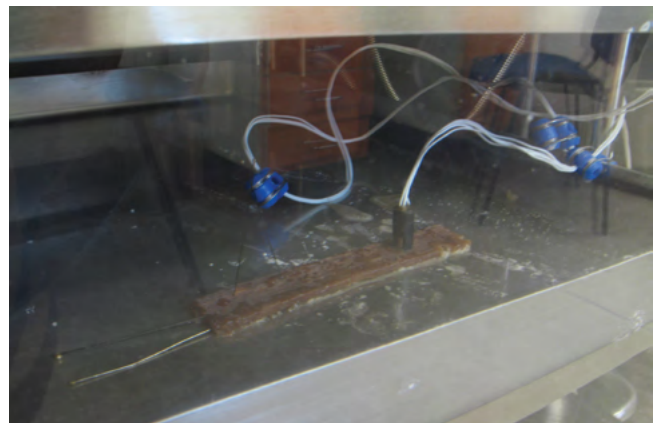
programja segítségével számításokat is végez, ki tudja számolni az oldatok eutektikus pontját. Az eredmény szerint a trehalóz 72%-os oldatának eutektikus pontja  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A trehalóz oldat eutektikus pontjának meghatározása után a műtárgyakkal azonos módon impregnált fa mintatesteken fagyasztva szárítási kísérletet végeztünk. A fagyasztva szárítás előtt a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os trehalóz oldatból kivett mintatesteket a protokollnak megfelelően  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten tároltuk. Ezután a fagyasztást  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra  $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$  sebességgel érte el a liofilizáló berendezés. Ezt követte a tényleges szárítás, azaz a kíméletes – az Epsilon 2-6D LSCplus fagyasztva szárító ajánlása alapján –  $0,4669\text{ mbar}$  vákuumnyomáson történt hőmérsékletemelés.



6. kép. A trehalóz oldattal történő kísérlet elrendezése a liofilizáló készülékben. Az oldat már fagyott állapotban látható

A mintatestek előkészítése során rögzítettük a kezdeti tömegüket, hogy összehasonlíthatóvá váljon a szárítás előtti és utáni állapot. A szárítás után a faanyag folyamatos tömegmérésével nyomon követhető víztartalmának változása is, a légnedvesség függvényében. A mintatestek háromirányú (radiális-, tangenciális- és keresztmetszet) méretváltozásának követéséhez rovartüket tűztünk a mintadarabokba, azok egymástól való távolságát lemérve alapítottuk meg a kiindulási méretet. A szárítás végeztével a tűk távolságának ismételt megmérésével és a kezdeti méretek összevetésével derült fény a méretváltozás mértékére. Sikeres szárítás során a két érték között a lehető legkisebb a különbség, mert az a minimális deformációnak, zsugorodásnak, kollapszusnak a jele. Az adatokat Excel táblában dolgoztuk fel. A fagyasztva szárítás előtt a LyoRx mérőt is beágyaztuk a fa mintatestekbe, amivel folyamatosan nyomon követhetővé vált hőmérsékletük és fagyásuk állapota (7. kép).



7. kép. A kísérlet elrendezése; a famintából kiáll a méretváltozások mérhetővé tevő 4 db rovartű, valamint az LyoRx mérő

A kísérletek tapasztalatai alapján összegezhető, hogy a 72%-os,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os trehalóz vizes oldata gyorsan hűl és a konzerváló oldat trehalózra túltelítetté válik és elkezdi megszilárdulni (fagyni, kristályosodni). A szilárdulás (fagyás, kristályosodás) exoterm (hőtermelő) folyamat, melynek során a megszilárduló trehalóz vizes konzerváló oldat hőt ad le a fának (vagyis a rendszer felmelegszik). Ezért fennáll a veszélye annak, hogy az impregnált fa pórusaiban kifagyott (megszilárdult) trehalóz-víz eutektikum és jég, a fa által felvett hő miatt gyorsan részlegesen megolvad, és helyenként cseppfolyóssá válik. Ezekben a helyeken kollapszus jöhet létre, ami a konzerválás sikere ellen dolgozik.

A már liofilizált szilárd (megfagyott) trehalóz oldat mikro/makro szerkezete nehezíti a vízgőz távozását a még ki nem szárított belső farészből, emiatt a liofilizáláskor nő a gőztenzió a szublimációs határréteg felett, ami a tárgy belsejének megolvadásához, azaz kollapszushoz vezet. Az említetteket lassú és fokozatos szárítással lehet elkerülni.

Az impregnált fa mintatesteken végzett kísérletek alapján a műtárgyak fagyasztva szárítását biztonságosnak tartottuk.

### **A műtárgyak fagyasztva szárítása**

A három műtárgy közül – magassága és formája miatt – az edény szárítása tűnt a legkritikusabb feladatnak, ezért külön kezeltük, míg a fésű és a kanál fagyasztva szárítása egyszerre történt. Mindkét esetben impregnált kontroll fa mintatestet is betettünk a műtárgyak mellé, és abban helyeztük el a LyoRx mérőt, hogy elkerüljük a műtárgyak roncsolását, de mégis információt kapjunk a kezelt faanyagok hőmérsékletéről és fagyásuk állapotáról.



8. kép. A fésű előkészítése liofilizáláshoz

A fésű és a kanál tömegét az oldatból kivétel után megmértük, a fésű fogai közé – összetapadásuk elkerülése céljából – polietilén fóliákat tettünk, és hogy ezekkel együtt mozgatható legyen Nikecell lemezre<sup>32</sup> helyeztük (8. kép). A kanál esetében nem alkalmaztunk alátámasztást. A tárgyakat a fagyasztáshoz polietilén fóliával burkoltuk a fellépő párolgás csökkentése érdekében és így helyeztük a liofilizáló kamrába.

A kristályosodási szakaszhoz a tárgyakat 5 °C-ra előhűtött kamrába tettük 9 óra hosszára. A kristályosodási szakasz után a hőmérsékletet 0,5 °C/perc sebességgel csökkentettük -45 °C-ig, majd ezen a hőmérsékleten történt a fagyasztás 8 órán keresztül. A fagyasztás befejeztével a műanyag csomagolást levettük a tárgyról. A kanál felületét a famintákon végzett kísérlettől eltérően egységes cukorréteg borította. A fésűt a szárításnál alumíniumhálóval rögzítettük, hogy a fogak közötti fóliák a helyükön maradjanak.

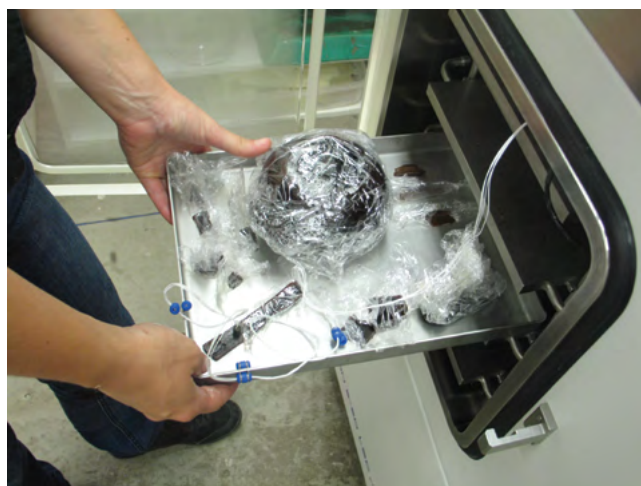
A fagyasztás után megkezdődött a tárgyak valódi szárítása. A vákuum 0,467 mbar volt végig a folyamat során.

A hőmérsékletet lassan és fokozatosan emeltük, öt nap alatt érte el a 17 °C-os polchőmérsékletet.

A liofilizálás során a fésű megőrizte a formáját, azonban a szabad felületű oldalán foltos kristályosodás jelent meg. A fogak közé helyezett műanyag fólia segítette párhuzamos, egyenes állásban történő megszilárdulásukat és megakadályozta egymáshoz tapadásukat, viszont a műanyag fóliához tapadtak, ami nehezítette azok eltávolítását. A fogak érintésre könnyen törtek, közülük néhány darab levált. A kanál a liofilizálás végére tragikus képet mutatott. Fejéből egy darab letört és deformálódott, a felületén kagylós felválások keletkeztek, melyek közül sok le is esett. A szabad levegőn a deformáció tovább folytatódott (9. kép). A tárgyakkal együtt liofilizált, referencia fa mintatest megtartása, megjelenése, és formája ugyanakkor kiváló volt.



9. kép. A kanál a fésű és a referencia fa mintatest, liofilizálás után



10. kép. Az edény és darabjainak valamint a kontroll fa mintatestek behelyezése a liofilizáló berendezésbe

32 A Nikecell polisztirol lap, mely nem befolyásolja a fagyást.

Az ismertett konzerválási protokoll szerint nem szükséges lemosni a tárgyak felületét a trehalóz impregnáló oldatból történt kivétel után. A fésű és a kanál esetében ennek megfelelően jártunk el, a kanál nem várt eredménye miatt azonban az edényt és a már korábban letört darbjait impregnálás után leöblítettük szobahőmérsékletű desztillált vízzel. Tömegének megmérése után – a másik két tárgyhoz hasonlóan – fóliába csomagoltuk (10. kép), majd 5 °C-on kristályosítás következett, ezt követően pedig -45 °C-ig 0,5 °C/perc sebességgel történt a fagyasztás.

A fagyasztás után megkezdődött a főszárítás, időben elnyújtott paraméterekkel. A vákuum megindulásakor az edény kisebb letört, íves darabjai nagyon mozogtak a berendezés rezonanciájának hatására, ami mechanikai károsodáshoz vezethetett volna. Védelmük érdekében az edényt és a letört darabokat Nikecell lapra helyeztük. A letört darabokat alumíniumhálóval tartottuk a helyükön (11. kép).



11. kép. Az edény letört darabjainak rögzítése a liofilizálás idejére

A liofilizáló berendezés meghatározott időtartamig – 124 napra – állt rendelkezésünkre, sajnos ennek lejártakor, az edény 15 napi szárítása után a készüléket elszállították. Ekkor -20 °C-on a letört részek és a referencia faminta is száraznak voltak tekinthetők, azonban az edény nem, ezért további szárítása volt szükséges, amit szintén fagyasztással, de vákuumnyomás szabályozása nélkül végeztünk.

#### ***Az edény fagyasztva szárításának befejezése vákuum nélkül mélyhűtőben, légköri nyomáson***

A fagyasztva szárítás elvégezhető vákuum nélkül is, hiszen a szublimálás végbemegy légköri nyomáson, egy fagyasztószekrényben is. A folyamat feltétele, hogy a fagyasztóberendezés képes legyen az impregnálószert vizes oldatát az eutektikus pontja alá hűteni, illetve a relatív pá-

ratartalom a lehető legalacsonyabb szinten maradjon.<sup>33</sup> A szublimálás, és így a száradási folyamat is jóval lassabb, mint a liofilizáló berendezésben, de 2-8 hónap alatt kiszáradhat egy körülbelül 2 centiméter vastagságú tárgy.<sup>34</sup> Vastagabb darabok szárítása ennél lényegesen hosszabb időt vesz igénybe.

A 72%-os trehalóz vizes oldat eutektikus pontja  $-18 \pm 2$  °C, ezért megfelelőnek tartottuk az edény további kezelésének folytatását egy -20 °C-ra hűtő háztartási fagyasztószekrényben.

A műtárgy a liofilizáló berendezésben eltöltött idő alatt 47,25 g-ot veszített tömegéből, azaz ennyi víz távozott el belőle. A liofilizáló berendezés -20 °C-os teréből kivéve a tárgyat – a biztonságos tárolás és száradás érdekében – egy folyadék tárolására alkalmas zárható műanyag edénybe tettük és megközelítőleg -20 °C-ra hűtő háztartási mélyhűtőbe helyeztük. A tároló edényben keletkező vízgőzt szilikagél kötötte meg, melynek színváltozása segítséget nyújtott a páratartalom ellenőrzése során és jelezte a gél cseréjének szükségességét, amire a kezdeti időszakban naponta, később hetente került sor. A műtárgy súlyának változását a gélcserék alkalmával rögzítettük.

A tárgy tömege a fagyasztószekrényben töltött 163. nap után állandósult, és a szilikagél már alig jelezte víz jelenlétét. Ekkor a tárolóedénnyel együtt kiemeltük a mélyhűtőből, és 5-7 °C hőmérsékletű hűtőszekrénybe helyeztük át a lassú kiengedés érdekében. Egy hét elteltével sem a műtárgy tömegében sem megjelenésében nem történt változás, kollapszus nyoma nem volt látható, ekkor a tárolóedénnyel együtt kivetettük szobahőmérsékletre (21 °C). Újabb változásmentes három nap után, leemeltük a tárolóedény tetejét, de hirtelen súlycsökkenést tapasztaltunk (a maradék víz gyors távozása miatt), ezért – szilikagéllal ellátott zárt edényben – visszahelyeztük a tárgyat a +5 °C-os hűtőbe. Amikor tömegének csökkenése lelassult újra szobahőmérsékletre helyeztük (21 °C), azonban teletített konyhasóoldat (NaCl) fölé, 75%-os RH beállítása mellett.<sup>35</sup> Négy nap elteltével, miután a hőmérséklet hatására nem történt változás, a konyhasóoldatot eltávolítottuk, majd a páratartalom és a tárgy tömegének folyamatos ellenőrzése mellett zárt exsikkátorban szobahőmérsékleten tartottuk magnézium-nitrát ( $Mg(NO_3)_2$ ) só telített oldata felett (21 °C; RH 50-55%). Hat nap elteltével leemeltük a tároló fedelét, a tárgy szabad levegőre került (18-23 °C; RH 30-35%). A szabad levegőn az edény még mutatott némi súlycsökkenést, de kollapszusnak nem volt nyoma, majd beállt állandó tömegre. A száradási folyamat a liofilizáló berendezésben végzetthez képest sokkal lassabban, de folyamatosan ment végbe.

33 Hoffman 2013. p. 111.

34 Hoffmann 2013. p. 112.

35 Telített sóoldatok alkalmazása a páratartalom beállítására lásd Járó 1991. pp. 54-55.

### *A fagyasztva szárított műtárgyak restaurálása*

Az edény restaurálása a vele együtt kezelt részeinek visszaragasztásával folytatódott. A ragasztáshoz – kísérletsorozat<sup>36</sup> eredményeképpen kiválasztott – 7%-os, metil-etil-ketonban oldott Klucel M ragasztót használtunk, mely víztiszta, megfelelő kötést képez, és nem víz bázisú, így a szilárdító trehalóz nem oldódik fel ragasztás során. Ragasztás előtt az edény és minden darabjának felületéről enyhén nedves, tömörített vattával eltávolítottuk az arra kiült, kristályos trehalózt, majd az edény nyakának letört darabjait a helyükre illesztettük (12-13. kép).



12. kép. Az edény letört darabjainak visszaragasztása, közepén fólia alátámasztással, elszívó alatt



13. kép. A trehalózzal impregnált, majd fagyasztva szárított edény restaurálás után

A fésű minden fogán keresztirányú repedések voltak észlelhetők. Az impregnálás és a liofilizálás idejére középük helyezett polietilén fóliák eltávolítása csak vizes nedvesítéssel és mechanikus ráhatásra sikerült. A fóliák nagy felületen tapadtak a fogakhoz, amiket vékony kereszt-

metszetű illeszkedési felületük nem tudott a fésű testén tartani, így azok egytől egyig leváltak. Annak érdekében, hogy a fésű fogai visszailleszthetők legyenek a helyükre, a lapoldalaikra (a látható élükre nem) japán fátyolpapír alátámasztást ragasztottunk (14. kép). Visszahelyezésükhez a fésű foltosabb oldala felől szintén japán fátyolpapír megerősítést kapott (15. kép).



14. kép. Japán fátyolpapírral alátámasztott fogak



15. kép. A fésű restaurálás után

A kanál ragasztása a felvált, illetve lazán kötött felületek megkötésével kezdődött, majd a stabilizálás után eltávolításra került a felszíni felesleges cukorréteg, a már korábban ismertetett módon. A kanál fejének letört részeit a helyükre téve a deformálódás miatt azok nem illeszkedtek pontosan, a kanál konzerválás előtti formáját nem adták vissza.

A deformáció párástással helyrehozható volt. A műtárgyat dróthálóval alátámasztva és a fejénél kis súllyal lenehezítve, perforált tálcán, zárható edénybe víz fölé helyeztük egy higrométerrel együtt. Az edényben kialakult ~95% RH hatására a kanál egy nap leforgása alatt meglágyult, és kezdte visszanyerni eredeti formáját.

A megfelelő forma elérése után a kanalat a tálcával együtt kiemeltük a párástó edényből és megragasztottuk a szétvált részeket. A ragasztást direkt színezéssel a kanál színéhez színezett japán fátyol papírral megerősítettük, majd a kanalat visszatettük az edénybe magnézium-nitrát só telített oldata fölé (16. kép). Ennek hatására a műtárgy lágysága megszűnt, megkeményedett, ezután szabad levegőre helyezve a liofilizálás során a felszínéről levált réteg darabjait is visszaragasztottuk (17. kép).

36 Bővebben lásd Madarász 2015.



16. kép. A zárt edényben magnézium-nitrát só telített oldata felett elhelyezett kanál



17. kép. A kanál restaurálás után



18. kép. A konzervált és restaurált edény, fésű és kanál

### A műtárgyak konzerválása során tapasztaltak összessége

A három, 72%-os trehalóz oldattal impregnált műtárgy – az edény, a fésű és a kanál – liofilizálásának eredménye vegyes képet mutat (18. kép). Az edény és a fésű formája és mérettartása kiváló lett. Törékenyek, de jó megtartásúak. A fésű esetében deformációról nem beszélhetünk. Az edény minimális deformálódása – tekintettel a szárítás ismertett nehézségeire – elfogadható.

A kanál esetében a felületi réteg felválásának oka nem tisztázott. A kanálnál lényeges, szemmel látható eltérés volt már a fagyasztás után az, hogy a felszínén a trehalóz mint egy kristálypáncél jelent meg, amely jelenséggel a famintákon végzett kísérletek során nem találkoztunk és a másik két tárgyon sem tapasztaltunk. A vastag cukorpáncél a meggyengült anyagon, a liofilizáló berendezés rezgése és a vákuum hatása egyaránt hozzájárulhattak a leválások keletkezéséhez.

Úgy gondoljuk a szárítás túl gyorsan ment végbe, a folyamatot lassabban kellett volna végrehajtani. Az is elképzelhető, hogy a kanál lebontódott faanyagának impregnálásához a 72 tömeg%-os maximális trehalóz oldat töménység kevés volt. A konzerválás előtt végzett mikrobiológiai vizsgálatok a tárgy felületén *Cladosporium* sp., *Cladophialophora* sp. és *Acremonium* sp. gomba nemzetségek jelenlétét mutatták ki (2. táblázat), melyek mind bontják a cellulózt, ezért lehetséges, hogy a kanál nagyon erősen degradált állapotban volt. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek nem erősítették meg ezt a feltételezést, mert nem találtunk egyértelműen azonosítható nyomokat gombaelemekre, spórákra, hifamaradványokra.

Mindezeket leszűrve úgy gondoljuk, hogy a tárgy kezelése során bekövetkezett nagymértékű károsodása elkerülhető lett volna, ha a felületéről a trehalózt eltávolítjuk, és a beavatkozás a fésűhöz hasonlóan befogva, vagy dróthálával alátámasztva történik, vagy a trehalóz oldattal való impregnálás után nem liofilizálással hanem szabad levegőn, folyamatos légáram mellett szárítjuk.

*Az 1-3., 13., 15., 17-18. képet Nyíri Gábor, a többi felvételt a szerző készítette.*

### IRODALOM

ALEJANDRA, Alonso-Olvera – IMAZU, Setsou – MENDOZA-ANAYA, Demetrio – MORGOS, András – TZOMPANTZI-REYES, Ma. Teresa (2002): The Lactitol® Conservation of Wet Polychrome Wooden Objects Found in a 15<sup>th</sup> Century Aztec Archaeological Site in Mexico. In: ICOM Committee for Conservation, 13<sup>th</sup> Triennial Rio de Janeiro. Vol. II. 2002. pp. 712-717.

ANTAL Tamás (2010): Gyümölcs- és zöldségszáritmányok minőségét befolyásoló technológiai jellemzők vizsgálata. Doktori (Ph.D.) értekezés, Debreceni Egyetem, Kerpely Kálmán Doktori Iskola.

FRANGUELLI, Riccardo – LODA, Daniela (1970): Trattamento di reperti lignei palafitticoli con un nuovo metodo conservativo (Stazioni di Bande di Cavriana e dell'ex-lago Lucone). In: Annali Del Museo – Notiziario di preistoria e archeologia edito dalla Associazione Civico Museo Gruppo Grotte Gavardo, N.8. pp. 35-45. <http://museoarcheologicogavardo.it/content/annali-del-museo-n8-1970> (2022. 03. 08.)

- HERKLI Ákos (2008): Tömeges könyvmentés – fagyasztva szárítás, otthon. 1. rész. In: Papíripar LII. évfolyam, 1. szám. A Papír- és Nyomdaipari Műszaki Egyesület folyóirata, felelős szerk. Polyánszky Éva, pp. 24-27.
- HERKLI Ákos (2008): Tömeges könyvmentés – fagyasztva szárítás, otthon. 2. rész. In: Papíripar LII. évfolyam, 2. szám. A Papír- és Nyomdaipari Műszaki Egyesület folyóirata, felelős szerk. Polyánszky Éva, pp. 60-62.
- HOFFMANN, Per (1993): Restoring Deformed Fine Medieval Turned Woodware. Wet Organic Archaeological Materials, ICOM Committee for Conservation, Washington, DC, Preprints, pp. 257-261.
- HOFFMANN, Per (2013): Conservation of Archaeological Ships and Boats – personal experiences. Archetype Publications Ltd.
- JÁRÓ Márta (1991): Klimatizáció, világítás és raktározás a múzeumokban. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest.
- JENSEN, Poul – GREGORY, David John (2006): Selected physical parameters to characterize the state of preservation of waterlogged archaeological wood: a practical guide for their determination. In: Journal of Archaeological Science 33. pp. 551-559.
- JENSEN, Jan Bruun (2018): Vacuum freeze-drying managed by object-temperature. In: Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. pp. 315-324.
- MADARÁSZ Andrea. (2015): Vízrel telített, régészeti fa leletek konzerválása. Diplomadolgozat. Magyar Képzőművészeti Egyetem, Restaurátor Szak, Iparművészeti Restaurátor Szakirány. (Témavezető: Dr. Morgós András).
- MCQUIRKNE GLATTFELDER Lucia (1991): Vízrel telítődött fatárgyak konzerválása cukoroldattal. Egy középkori kútban talált faanyag konzerválása. In: Műtárgyvédalom 20. Szerk. Török Klára, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 15-17.
- MOLNÁR Sándor – PESZLEN Ilona – PAUKÓ Andrea (2007): Faanatómia. Budapest, Szaktudás Kiadó Ház.
- MORGÓS, András – MCQUIRK-GLATTFELDER, Lucia – GONDÁR, Erzsébet (1987): The cheapest method for conservation of waterlogged wood: the use of unheated sucrose solutions. ICOM Committee for Conservation 8<sup>th</sup> Triennial Meeting Sidney, Preprints, pp. 313-319.
- MORGÓS András (1992): Vízrel telítődött régészeti fatárgyak konzerválása cukorral. In: Műtárgyvédalom 21. Szerk. Török Klára, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 125-130.
- MORGÓS András – STRIGAZZI, Giancarlo – PREUSS, Helmut (1993): Microbicides in sugar conservation of waterlogged archaeological wooden finds: The use of isothiazolones. 5<sup>th</sup> ICOM Wet Organic Archaeological Materials Triennial Conference, South Portland, USA, August 16-20, 1993. pp. 463-485.
- MORGÓS András (2001): Károsodott faanyagok szilárdítása. (*Solidificarea materialelor lemnoase deteriorate. Rezumat*) In: Isis Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 1. Szerk. Kovács Petronella, Haáz Rezső Alapítvány, Székelyudvarhely, pp. 43-48. / p. 89.
- MORGÓS András (2007): Régészeti faanyagok konzerválása. In: Az erdő és a fa régészete és néprajza. Szerk. Gömöri János, Magyar Tudományos Akadémia VEAB Soproni Tudós Társasága, Sopron, pp. 293-336.
- MORGÓS András – IMAZU, Setsuo – ITO, Koji (2008): A summary and evaluation of 15 years research, practice and experience with lactitol methods developed for the conservation of waterlogged, degraded archaeological wood. ICOM Committee for Conservation 15<sup>th</sup> Triennial Conference New Delhi, Preprints, Vol. II. pp. 1074-1081.
- MORGÓS András – IMAZU, Setsuo – ITO, Koji – HIROAKI, Fujita (2013): The rapid trehalose conservation method for archaeological waterlogged wood and lacquerware. Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference Istanbul, pp. 110-117.
- SCHNELL, Ulrich – JENSEN, Poul (2007): Determination of Maximum Freeze Drying Temperature for PEG-Impregnated Archaeological Wood. In: Studies in Conservation, 52:1, pp. 50-58. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.1.50> (2021. 01. 12.)
- STELZNER, Ingrid (2018): Transfer into praxis: evaluation of consolidants for freeze-drying archaeological wood. In: Proceedings of the 13<sup>th</sup> ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. pp. 325-332.
- TÍMÁRNÉ BALÁZSY Ágnes (1993): Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest.
- VÁRHEGYI Zsuzsanna – KISSNÉ BENDEFY Márta (2018): Vízrel telített régészeti bőrtárgyak szárításának lehetőségei (*Posibilități de uscare a obiectelor arheologice din piele, saturate cu apă.*) In: Isis Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 18. / *Revista Restauratorilor Maghiari din Transilvania* 18. Szerk. / Ed. Kovács Petronella, Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely / *Muzeul Haáz Rezső, Odorheiu Secuiesc*, pp. 15-24. / pp. 86-95.

*Madarász Andrea*

Fa-bútorrestaurátor művész

Tel.: +36-20-565-4410

E-mail: andreamadarasz.conservator@gmail.com