

Avtorici: Eva Menart, Irena Kralj Cigić

## Vsebina

1. Onesnaževala v muzejih, galerijah, arhivih in knjižnicah
2. Vpliv onesnaževal na predmete kulturne dediščine
3. Vsebnosti onesnaževal v ustanovah, ki hranijo kulturno dediščino
4. Vzorčenje hlapnih onesnaževal
5. Mejne vrednosti koncentracij onesnaževal
6. Strategije za nižanje koncentracij hlapnih onesnaževal v zraku oz. zmanjšanje njihovega vpliva na kulturno dediščino
7. Viri in literatura

### 1. Onesnaževala v muzejih, galerijah, arhivih in knjižnicah

Onesnažen zrak lahko škoduje tako predmetom kulturne dediščine oz. premični dediščini, ki je običajno v stavbah, kot nepremični dediščini, ki je okoljskim dejavnikom izpostavljena na prostem.

Viri hlapnih onesnaževal v zraku so lahko zunaj ali znotraj stavb. Zunanja onesnaževala najpogosteje izhajajo iz industrije in prometa, najbolj razširjena pa so dušikov dioksid oz. dušikovi oksidi ( $\text{NO}_2$  oz.  $\text{NO}_x$ ), žveplov dioksid ( $\text{SO}_2$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ), vodikov sulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in prašni delci (PM).<sup>1</sup> Žveplov dioksid velja za eno najbolj škodljivih onesnaževal, saj med drugim povzroča kisli dež, in do sredine 20. stoletja je bila koncentracija  $\text{SO}_2$  precej visoka. K občutnemu znižanju koncentracije  $\text{SO}_2$  so pripomogle spremembe v zakonodaji, ki so narekovale »čistejšo« industrijo (vsaj kar se tiče izpustov  $\text{SO}_2$ ), in zmanjšana poraba premoga zaradi uporabe drugih energetskega virov. Za razliko od  $\text{SO}_2$  so se koncentracije  $\text{NO}_2$  in hlapnih organskih spojin (HOS) v zraku v 20. stoletju počasi poviševale. Medtem ko se je koncentracija

$\text{NO}_2$  ustalila in se počasi znižuje, pa v prihodnosti pričakujemo še nekoliko višje koncentracije HOS in ozona. Razpon koncentracij ozona je velik in močno odvisen od letnega časa, poleti je namreč ozona v zraku občutno več. Ko so prisotna vsa našeta onesnaževala, se močno poveča možnost nastanka sekundarnih onesnaževal, ki se tvorijo v fotokemičnih reakcijah med omenjenimi spojinami.<sup>2</sup> Še vedno je velik problem, povezan z onesnaženim zrakom, počrnitev površin kot posledica odlaganja trdnih delcev iz zraka (PM), kar ogroža predvsem kamnito dediščino na prostem.<sup>3</sup> Hlapna onesnaževala, ki nastajajo oz. se sproščajo zunaj stavb, vanje vstopajo skozi okna in sisteme za prezračevanje.

Notranja hlapna onesnaževala so v največji meri HOS, ki izhajajo iz gradbenih materialov in opreme v stavbi. Različnih HOS je lahko na stotine, za veliko večino (z izjemami!) pa ni dokazov o njihovi škodljivosti za predmete kulturne dediščine.<sup>4</sup> V stavbah lahko nastajajo tudi ozon (vir so fotokopirni stroji in klimatske naprave) in prašni delci (najpogostejši viri so kuhanje in kurjava), v ustanovah, ki hranijo zbirke kulturne dediščine, pa je

1 Blades et al., 2000; Tétreault, 2003; Hatchfield, 2002; Živković, 2015.

2 Grossi in Brimblecombe, 2007; Brimblecombe in Grossi, 2009 in 2010.

3 Di Turo et al., 2016; De Marco et al., 2017.

4 Grzywacz, 2006, str. 3, 11.

vir onesnaženja lahko tudi zbirka sama. Hlapne spojine v največji meri izhajajo iz polimernih materialov, predvsem plastik, pa tudi iz papirja in drugih celuloznih materialov. Najbolj znan primer tega pojava je izhajanje očetne kisline iz celuloznega acetata, kar pogosto opazimo kot t. i. vinegarjev sindrom na acetatnih filmih.<sup>5</sup> Poleg očetne kisline, ki izhaja iz različnih acetatov, lesa in papirja, se v zbirkah od potencialno škodljivih HOS pojavljata tudi formaldehid in mravljinčna kislina. Viri teh HOS so prav tako različne plastične mase, fotografije, razni laki, lepila in les. Poleg HOS lahko iz materialov v zbirki izhajajo tudi nekatere hlapne anorganske spojine, npr. klorovodikova kislina, iz polivinilklorida (PVC) in žveplove spojine, predvsem H<sub>2</sub>S, iz gume, pa tudi volne in določenih sulfidnih mineralov.

## 2. Vpliv onesnaževal na predmete kulturne dediščine

Vpliv onesnaževal ni odvisen le od vrste onesnaževala in materiala, iz katerega je predmet sestavljen, pač pa tudi od drugih okoljskih dejavnikov, kot so relativna zračna vlažnost (RH), temperatura in svetloba, prav tako pa tudi od stanja predmeta. Kemijske reakcije med onesnaževali in izpostavljenim materialom potekajo hitreje pri višjih vrednostih RH in višji temperaturi, nekatere reakcije pa katalizira tudi UV svetloba. Prisotnost vode oz. vlage lahko nekatera hlapna onesnaževala pretvori v kisline, ki so večini materialov bolj nevarne (npr. iz NO<sub>2</sub> nastane dušikova(V) kislina, iz SO<sub>2</sub> pa žveplove(VI) kislina).



*Slika 1: Korozija na svinčeni papeški buli, ki je posledica izpostavljenosti hlapnim organskim kislinam. (Foto: Nataša Nemeček, hrani Arhivo RS)*

Poškodovani predmeti, na katerih procesi razgradnje že potekajo (npr. korozija ali cepitev polimernih verig), so običajno za reakcije z onesnaževali bolj dovzetni.<sup>6</sup>

Večina **hlapnih organskih spojin (HOS)** za materiale v zbirki ni škodljiva, pomembna izjema pa so nekateri aldehidi in karboksilne kisline. Najpogostejša onesnaževala so formaldehid (metanal) in acetaldehid (etanal) ter mravljinčna (metanojska) in očetna (etanojska) kislina. Vse naštetje spojine so v prostoru primarna onesnaževala, torej izhajajo iz določenih materialov, kislini pa se lahko pojavita tudi kot sekundarni onesnaževali, saj nastaneta z oksidacijo omenjenih aldehydov v zraku.<sup>7</sup>

**Očetna kislina** povzroča korozijo kovin, predvsem bakra in njegovih zlitin, svinca in cinka. Škoduje tudi steklu in keramiki ter anorganskim materialom na osnovi karbonatov, fosfatov in podobnih topnih mineralov (npr. kamen, školjke itd.). **Mravljinčna (metanojska) kislina**



*Slika 2: Primera relikviarijev, ki sta zaradi prisotnosti H<sub>2</sub>S v zraku potemnela (predvsem srebrni deli). Srebrna ščitka na spodnji sliki sta predstavljena po konservatorsko-restavratorskem postopku, med katerim je bila temna plast srebrovega sulfida odstranjena. (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)*

je od očetne sicer močnejša, vendar običajno prisotna v nekoliko nižjih koncentracijah, zato je njen učinek podoben.<sup>8</sup> Očetna in mravljinčna kislina pogosto izhajata iz lesa, predvsem listavcev, emisije pa se lahko več kot podvojijo pri relativni vlažnosti nad 54%.<sup>9</sup> Lesu se zato pri izdelavi muzejske in arhivske opreme (omar, vitrin itd.) izogibamo.

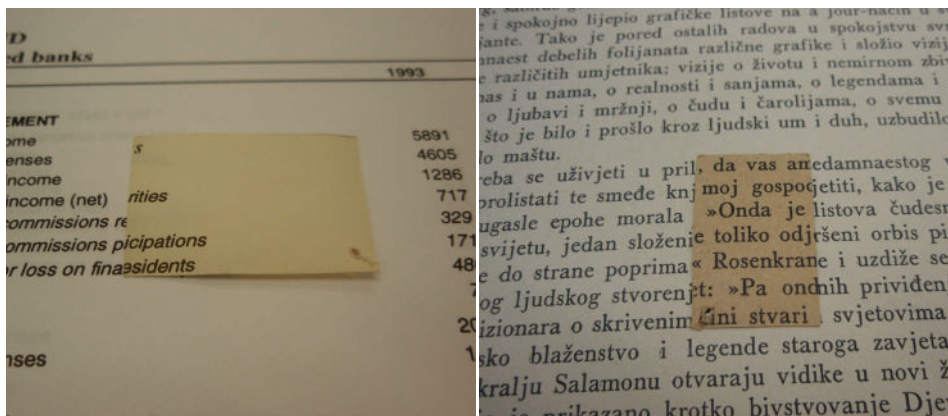
5 IPI Storage Guide for Acetate Film, 1993, str. 10–14.

6 Tétreault, 2003, str. 27–29.

7 Grzywacz, 2006, str. 3, 11.

8 Grzywacz, 2006, str. 11–18.

9 Gibson, 2010.



**Slika 3:** Rumenenje papirja kot posledica izpostavljenosti  $\text{NO}_2$ . Vzorec na levi je sodobni papir iz devetdesetih let 20. stoletja, na desni pa je papir z visoko vsebnostjo lignina iz tridesetih let 20. stoletja. Porumenela pravokotnika sta bila med pospešenim (umetnim) staranjem izpostavljeni  $\text{NO}_2$ . (Foto: Eva Menart)

Poleg kislin na kovine vpliva še **vodikov sulfid** ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ki povzroča predvsem temljenje srebra (ang. *tarnishing*), reagira pa tudi s cinkom in svincom. Na nekaterih pigmentih (npr. svinčevih) lahko  $\text{H}_2\text{S}$  povzroča nastanek črnih madežev, ki so sulfidi različnih kovin.<sup>10</sup>

**Dušikov dioksid** reagira s celo vrsto materialov, največji vpliv pa ima na organske materiale. Izpostavljenost  $\text{NO}_2$  lahko povzroči npr. razgradnjo papirja, tekstila in usnja, rumenenje papirja in fotografij ter bledenje fotografij in različnih pigmentov, reagira pa tudi s cinkom. Bledenje naštetih materialov povzroča tudi **ozon**, poleg tega pa povzroča razgradnjo nekaterih naravnih in sintetičnih polimerov, npr. celuloze (papirja) in gume. **Žveplov dioksid** prav tako negativno vpliva na obstojnost papirja, tekstila in usnja, zelo škodljiv je tudi za kamen ter povzroča korozijo bakra in drugih, manj žlahtnih kovin.<sup>11</sup> Tako anorganske kisline, kot sta dušikova

in žveplova, kot organske, kot sta mravljinčna in očetna, povzročajo eflorescenco (kristalizacija soli na površini ali v razpokah) na kamnu, keramiki, školjčnih lupinah in podobnih materialih na osnovi kalcijevega karbonata.

**Trdni delci (PM)** povzročajo počrnitev kamnitih površin, pri procesu pa ne gre vedno le za spremembo barve, saj trdni delci poleg elementarnega (črnega) ogljika vsebujejo tudi reaktivne snovi<sup>12</sup>, ki povzročajo razgradnjo (npr. korozijo in eflorescenco). Te so lahko anorganske (npr. kisline), katerih vpliv je dobro raziskan, ali organske, na katerih raziskave še potekajo.<sup>13</sup> Trdni delci lahko negativno vplivajo ne le na kamen, pač pa tudi na druge materiale, na katere se odlagajo, npr. na slikah prah tvori estetsko motečo plast, ki ustvari tudi ustrezne razmere za razvoj mikroorganizmov.<sup>14</sup> Nalaganje prašnih delcev je lahko škodljivo tudi za predmete iz organskih materialov.



**Slika 4:** Poškodbe na ležečem Jezuščku zaradi prašnih delcev (Foto: Nataša Nemeček, hrani Narodni muzej Slovenije)

Kadar so v istem zaprtem prostoru (npr. vitrini, predalu ali škatli) predmeti iz različnih materialov, moramo biti pozorni na to, da si ti predmeti oz. materiali med seboj ne škodujejo, torej da iz enega materiala ne izhaja hlapna spojina (onesnaževalo), ki bi škodovala sosednjemu materialu. Neustreznih kombinacij materialov je veliko, vendar se nekaterim običajno vseeno lahko izognemo. Taka primera sta npr. PVC in železo (klorovodikova kislina iz PVC-ja povzroča korozijo železa) ter volna in srebro ( $\text{H}_2\text{S}$  iz volne povzroča temljenje srebra). Bolj problematični so primeri, ko iz materiala izhaja hlapna spojina, ki povzroča ali pospešuje razgradnjo tega materiala, torej predmet sam pospešuje svojo razgradnjo ali razgradnjo podobnega predmeta v bližini (t. i. avtokatalitska razgradnja). Ta pojav je najpogostejši pri polimernih materialih, kot so npr. celulozni acetati (t. i. vinegarjev sindrom).

<sup>10</sup> PAS 198:2012, str. 40–41; Coccato et al., 2017.

<sup>11</sup> Blades et al., 2000, str. 6; PAS 198:2012, str. 42; Menart et al., 2014; Živković, 2015, str. 23–24.

<sup>12</sup> Blades et al., 2000, str. 6.

<sup>13</sup> Leta 2019 se je začel raziskovalni projekt z naslovom Vplivi onesnaženja s trdnimi delci (PM) na kulturno dediščino pod vodstvom Kemijskega inštituta in v sodelovanju z Narodnim muzejem Slovenije. Projekt financira Agencija Republike Slovenije za razvoj in raziskave (ARRS) (J1-1707). Več o projektu: <https://www.ki.si/odseki/d04-odsek-za-analizno-kemijo/raziskovalna-podrocja/kemija-ozracja-arrs-j1-1707/> (dostop 15. 7. 2020).

<sup>14</sup> Živković, 2015, str. 25.





*Slika 5: Nalaganje PM delcev na keramiki (levo) in kamnu (desno). Naravo interakcij med delci in materialom še raziskujemo. (Foto: Eva Menart, hrani Narodni muzej Slovenije)*



*Slika 6: Avtokatalitska razgradnja filma, pri kateri se sprošča očetna kislina, ki nato pospešuje sam proces razgradnje (t. i. vinegarjev sindrom). (Dostopno na: <https://www.filmpreservation.org/preservation-basics/vinegar-syndrome>)*



*Slika 7: Rumenenje na sodobnem predmetu iz plastične mase (starost predmeta je 10 do 15 let) (Foto: Irena Kralj Cigić)*

Zanesljive podatke o vplivu onesnaževal na določene materiale je težko pridobiti, saj je dolgotrajne (večletne ali večdesetletne) interakcije med predmetom in onesnaževalom težko eksperimentalno poustvariti. Tako večino informacij pridobimo ali iz analize zraka v prostoru, v katerem smo opazili poškodovan predmet, in analize npr. korozijskih produktov na predmetu ali pa iz laboratorijskih eksperimentov, ki običajno potekajo na modelnih vzorcih pri povišanih

koncentracijah za več velikostnih razredov. Nobeden od teh načinov ni absoluten in ne da popolnoma nedvoumnih rezultatov, zato raziskave vplivov onesnaževal na predmete kulturne dediščine še vedno intenzivno potekajo. Najpogostejše so laboratorijske raziskave, v katerih modelne oz. reprezentativne vzorce izpostavimo onesnaževalom na statični ali dinamični način ter preverimo izhajanje HOS iz materialov z Oddyjevimi testom.

### Statični način

Pri statičnem načinu običajno v steklene posode namestimo preiskovani material, dodamo znano količino hlapne spojine in neprodušno zapremo (slika 8, levo). Zaprte posode nato za določen čas shranimo pri kontrolirani temperaturi (slika 8, desno), potem pa preverimo spremembe preiskovanega materiala z izbranimi metodami (npr. stopnja polimerizacije pri papirju).



**Slika 8:** Preiskovani material, nameščen v steklenih posadah (levo), in steklene posode v sušilniku s kontrolirano temperaturo (desno) (Foto: Irena Kralj Cigić)

Pri tem načinu so lahko poleg dodane hlapne organske spojine v posodi prisotne tudi druge hlapne spojine, ki so posledica razgradnje preiskovanega materiala. Njihova koncentracija se lahko s časom povečuje in posledično se večja njihov vpliv na razgradnjo materiala. Koncentracija dodane hlapne spojine se lahko s časom znižuje, saj lahko prihaja do reakcij s preiskovanim materialom ali do razgradnje hlapne spojine.

### Dinamični način

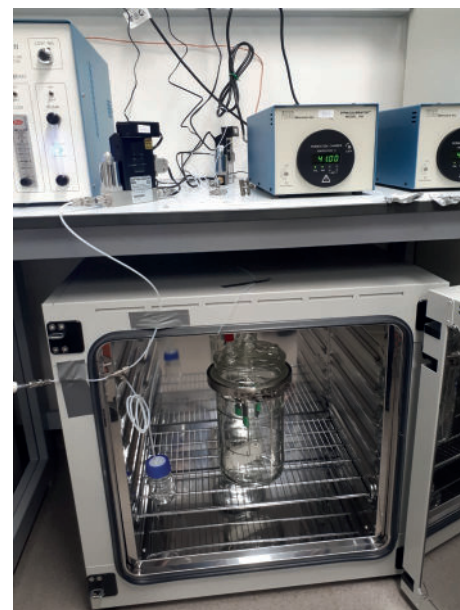
Pri dinamičnem načinu je preiskovani material nameščen v pretočno posodo (reaktor), v katero uvajamo onesnaževala (slika 9). Pri tem kontroliramo zračno vlažnost in temperaturo. Pri dinamičnem načinu je skozi sistem ves čas nastavljen pretok inertnega plina ali zraka, s katerim v pretočno posodo uvajamo vlago in onesnaževala, ki imajo konstantno koncentracijo (ustvarimo jo z generatorjem onesnaževal). Hkrati z inertnim plinom/zrakom iz pretočne posode konstantno odvajamo nastale hlapne spojine, ki so posledica razgradnje materiala.

### Oddyjev test

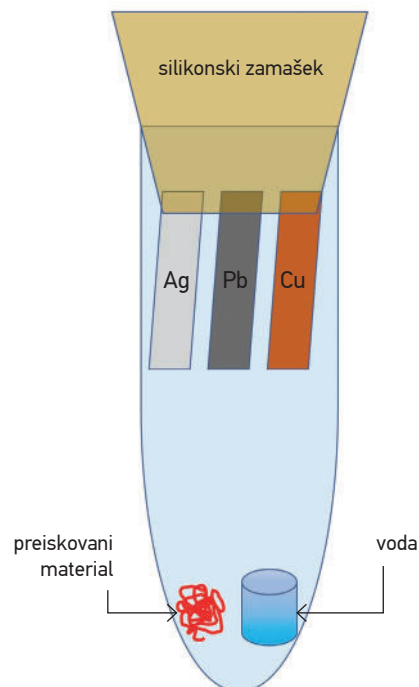
Oddyjev test je postopek za preverjanje negativnega vpliva hlapnih spojin, ki izhajajo iz različnih materialov, na izbrane kovine: srebro (Ag), svinec (Pb) in baker (Cu). Test se izvaja v zaprti stekleni posodi s silikonskim zamaškom pri 100-odstotni relativni vlažnosti in temperaturi 60 °C 28 dni (slika 10). Za izvedbo testa potrebujemo dve enaki posodi: v prvo namestimo preiskovani material, druga posoda pa je identična, vendar brez materiala in služi za kontrolo. V posodi so izpostavljene tri različne kovine, ki so nameščene tako, da se med sabo ne dotikajo.

Hlapne spojine lahko povzročijo korozijo ali spremembo barve kovinskih ploščic, saj različne kovine različno reagirajo s posameznimi hlapnimi spojinami. Spremembe na kovinskih ploščicah ocenimo vizualno (brez korozije, zmerna korozija ali intenzivna korozija), kar je lahko težava pri interpretaciji rezultatov testa. Pri Oddyjevem testu je treba opozoriti še na naslednje:

- Testnega protokola se je treba strogo držati, saj odstopanja od ustaljenega postopka lahko



**Slika 9:** Sistem za dinamični način: dva generatorja onesnaževal (zgoraj desno), generator vlage (zgoraj levo) in pretočna posoda v sušilniku, v katero namestimo preiskovani material (spodaj). (Foto: Ida Kraševac)



**Slika 10:** Shema Oddyjevega testa: kovinske ploščice, pritrjene na silikonski zamašek, v zaprti posodi z vodo in preiskovanim materialom (Shema: Irena Kralj Cigić)



vodijo do dramatično različnih rezultatov.<sup>15</sup> Kljub temu obstaja nekaj različnih protokolov, ki so zbrani in opisani na spletni strani *American institute of Conservation*, kjer je pri vsakem protokolu poleg izvedbe opisana tudi interpretacija rezultatov.<sup>16</sup>

- Korozija testnih materialov pri 100-odstotni relativni vlažnosti je lahko bistveno drugačna kot pri običajni relativni vlažnosti (50-odstotni).
- Korozija je močno odvisna od stanja površine kovinskih ploščic (čistost, hrupavost/gladkost).
- Barva kovinskih ploščic se lahko spremeni zaradi nastanka oksidov na površini, kar vpliva na površino, ki lahko reagira s hlapnimi spojinami.
- Shranjevanje, rokovanje in priprava materialov lahko vplivajo na rezultate, saj lahko pride do absorpcije/adsorpcije onesnaževal v materialu med shranjevanjem.
- Uporabljene kovine so občutljive samo na nekatere hlapne spojine: srebro na vodikov sulfid in druge hlapne sulfide, baker na klorid, okside in žveplove spojine, svinec na organske kisline (npr. očetna kislina) in aldehide (npr. formaldehid). Težave se pojavijo, če imamo mešanico več hlapnih spojin.

Z Oddyjevim testom običajno preverjamo materiale, iz katerih so izdelane vitrine ali oprema za skladiščenje (npr. omare, police,

škafle), torej materiale, ki pridejo v stik s predmeti kulturne dediščine.

### 3. Vsebnosti onesnaževal v ustanovah, ki hranijo kulturno dediščino

V slovenskih ustanovah, ki hranijo zbirke kulturne dediščine, se s sistematičnimi določitvami hlapnih onesnaževal še nismo ukvarjali, zato v času nastanka tega poglavja podatki o koncentracijah v zraku še niso bili na voljo.<sup>17</sup>

Za oceno koncentracij si lahko pomagamo s podatki Agencije RS za okolje, ki meri koncentracije onesnaževal na prostem, in s podatki iz tujine, kjer so primerjali onesnaženje zunaj in znotraj stavb ter v vitrinah ali škatlah. V tabeli 1 sta navedena dva primera, pri katerih so koncentracije izbranih (predvsem zunanjih) hlapnih onesnaževal merili tako zunaj stavb v urbanem okolju kot v razstavnih dvoranah ali depojih ter v vitrinah ali škatlah, v katerih so predmeti razstavljeni ali shranjeni. Objavljenih je sicer več študij, pri katerih so določali koncentracije hlapnih onesnaževal v muzejih in drugih ustanovah kulturne dediščine, vendar so v maloštevilnih merili tudi koncentracije hlapnih onesnaževal na prostem, kar bi omogočalo primerjavo med zunanjimi in notranjimi koncentracijami. Za primera v tabeli 1 pa so navedene meritve tako zunaj kot znotraj stavb, zato ju uporabimo za



**Slika 11:** Vzorčenje hlapnih onesnaževal s cevastimi difuzijskimi vzorčevalniki v Nationaal Archief v Haagu (zunaj, v depoju in v škatlah z arhivskih materialom – vzorčevalniki in arhivske škatle, v katerih je potekalo vzorčenje, so obkroženi z rdečo) (Foto: Eva Menart)

15 Npr. lak na osnovi celuloznega nitrata je v Britanskem muzeju Oddyjev test prestal, na Akademiji za umetnost in oblikovanje v Stuttgartu pa je ta test pokazal, da je material za kovine izjemno neprimeren. Ugotovili so, da je razlika posledica različno dolgega časa sušenja laka; po nekajdnevem sušenju lak test prestane, če pa se pred testom suši nekaj mesecev, je glede na rezultate testa neprimeren. Glej v: Eggert et al., *Metal* 2019, str. 125–131.

16 *Oddy Test Protocols*, AIC Wiki: [https://www.conservation-wiki.com/wiki/Oddy\\_Test\\_Protocols](https://www.conservation-wiki.com/wiki/Oddy_Test_Protocols) (dostop 25. 8. 2020).

17 Narodni muzej Slovenije je trenutno vključen v dva raziskovalna projekta, v okviru katerih se izvajajo analize hlapnih onesnaževal v zraku: i) Active & intelligent PACKaging materials and display cases as a tool for preventive conservation of Cultural Heritage (APACHE), EU Obzorje 2020 (<https://www.apacheproject.eu/>), in ii) Vplivi onesnaženja s trdnimi delci (PM) na kulturno dediščino, ARRS.

**Tabela 1:** Koncentracije hlapnih onesnaževal v zraku v dveh ustanovah kulturne dediščine

Formula	Ime	Nationalmuseum, Stockholm <sup>20</sup>			Nationaal Archief, Haag <sup>21</sup>		
		zunaj c (ppb)	razstavne dvorane c (ppb)	vitrine c (ppb)	zunaj c (ppb)	depoji c (ppb)	škatle c (ppb)
NO <sub>2</sub>	dušikov dioksid	5,8	5,8–6	1–1,3	11,9–17,8	0–10,4	0–2,5
SO <sub>2</sub>	žveplov dioksid	0,15	< 0,13	< 0,13	0–1,2	0–1	0–0,3
O <sub>3</sub>	ozon	40,3	0,75–2,2	0–0,9	9,2–36,5	0–4,2	0–4,6
CH <sub>3</sub> COOH	očetna kislina	–	35,6–36,6	1,2–8	–	1–2	1–2
CH <sub>3</sub> CHO	acetaldehid	–	12,2–12,8	20,6–61,1	–	–	–
HCOOH	mravljinčna kislina	–	25–28,4	3,5–10,5	–	–	–
HCHO	formaldehid	–	22,5–25	5,6–23,3	–	–	–

**Tabela 2:** Približne ocene koncentracij v muzejskih vitrinah ali arhivskih škatlah v treh reprezentativnih slovenskih mestih, izvedene glede na meritve, objavljene v literaturi. V drugih slovenskih krajih so zunanje koncentracije enake ali nižje, torej so najverjetneje nižje tudi koncentracije v stavbah.

Formula	Ljubljana		Maribor/Celje*		Koper	
	zunaj c (ppb)	vitrina/škatla c (ppb)	zunaj c (ppb)	vitrina/škatla c (ppb)	zunaj c (ppb)	vitrina/škatla c (ppb)
NO <sub>2</sub>	26	5	22	4	18	4
SO <sub>2</sub>	4	1	7	2	–	–
O <sub>3</sub>	45	6	55	7	69	14

\*Podatek o koncentraciji SO<sub>2</sub> za Maribor ni na voljo, zato za oceno uporabimo podatek za Celje.

neposredno primerjavo zunanega in notranjega okolja. Kot je razvidno iz tabele 1, so koncentracije hlapnih onesnaževal v zraku znotraj stavb praviloma občutno nižje kot zunaj njih. Razlika je še zlasti velika, če primerjamo zunanje koncentracije s koncentracijami v vitrinah oz. škatlah. Glede na navedene podatke je koncentracija NO<sub>2</sub> v vitrini ali škatli manjša od zunanje vsaj za faktor 5, koncentracije SO<sub>2</sub> vsaj za faktor 4 (večinoma pa so koncentracije SO<sub>2</sub> pod mejo zaznave, torej zelo nizke), koncentracije O<sub>3</sub> pa vsaj za faktor 8.

Koncentracije potencialno škodljivih HOS (torej očetne in mravljinčne kisline ter pripadajočih aldehydov) so odvisne predvsem od materiala v prostoru, ki nas zanima. V muzeju v Stockholmu je koncentracija kislin v dvoranah nekaj 10 ppb, v vitrinah pa tako rekoč zanemarljiva, podobno je tudi v nizozemskem arhivu.<sup>18</sup> V nekaterih zbirkah, kjer hranijo predvsem material iz papirja, pa poročajo o precej višjih koncentracijah, do 150 ppb.<sup>19</sup> To dodatno kaže na dejstvo, da so koncentracije HOS zelo odvisne od več dejavnikov, zlasti pomembno vlogo pa igra pretok zraka. V

tesno zaprti škatli ali vitrini so koncentracije onesnaževal, izhajajočih iz predmeta, ki je v njej, lahko več velikostnih razredov višje kot v prezračnem prostoru, v katerem je enak predmet.

Če iz tabele 1 sklepamo, kolikokrat je koncentracija zunanjih onesnaževal nižja v vitrini ali škatli kot zunaj, lahko na podlagi podatkov ARSO<sup>22</sup> približno ocenimo, kakšne so koncentracije v slovenskih muzejih in drugih kulturnih ustanovah (tabela 2).

18 Canosa in Norrehed, 2019, str. 43; Menart, 2013, str. 98–101.

19 Gibson et al., 2012; Ryhl-Svendsen, 2012.

20 Canosa in Norrehed, 2019, str. 43.

21 Menart, 2013, str. 98–101.

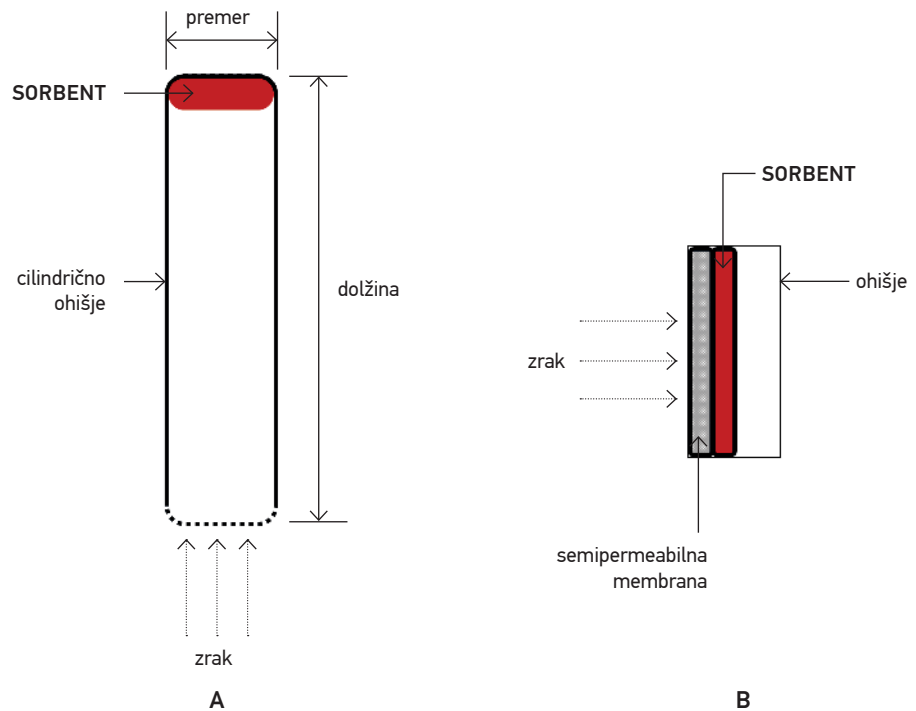
22 Gjerek et al., 2019, str. 89, 104, 113.

#### 4. Vzorčenje hlapnih onesnaževal

Vzorčenje HOS iz zraka lahko izvedemo na dva načina, kot aktivno ali pasivno vzorčenje. Pri aktivnem vzorčenju prečrpamo znan volumen zraka skozi sistem za aktivno vzorčenje, ki vključuje črpalko in vzorčevalnik s sorbentom<sup>23</sup>. Pri tem načinu poteka vzorčenje relativno hitro in zato lahko ustrezno spremljamo vsebnost posameznih HOS v zraku na različnih lokacijah in hkrati tudi časovne spremembe vsebnosti HOS (npr. dnevni profil koncentracij).

V nasprotju z aktivnim vzorčenjem je pasivno vzorčenje dolgotrajnejše in bolj primerno za določanje povprečne vsebnosti posameznih HOS. Tak način vzorčenja je tudi enostavnejši, saj je treba samo izpostaviti vzorčevalnike manjših dimenzij za določeno obdobje. Ena od prednosti je tudi to, da ne potrebujemo črpalke, ki zahteva večji finančni vložek ter povzroča hrup in posledično motnjo v prostoru. Zaradi navedenega so pasivni vzorčevalniki primernejši za vzorčenje v prostorih muzejev in drugih ustanov kulturne dediščine.

Pasivne vzorčevalnike lahko delimo glede na njihovo geometrijo na cevaste in ploščate, glede na vrsto in obliko pregrade in sorbenta pa na difuzijske in permeacijske (slika 12). Pri difuzijskih vzorčevalnikih analit difundira skozi definirano površino iz vzorčevalnega medija (npr. zraka) v medij vzorčevalnika (slika 12A). Pri permeacijskih vzorčevalnikih analit prehaja skozi prepustno membrano do sorbenta (slika 12B). Cevasti vzorčevalniki imajo zaradi razmerja v prid dolžine glede na premer dolgo



**Slika 12:** A Cevasti difuzijski vzorčevalnik in B ploščati permeacijski vzorčevalnik (Shema: Irena Kralj Cigić)

difuzijsko pot in majhno zbiralno površino, zato so ti vzorčevalniki najpogosteje difuzijski. Pri ploščatih vzorčevalnikih, ki so najpogosteje permeacijski, je difuzijska pot kratka, zbiralna površina pa velika. Tako je pri cevastih vzorčevalnikih hitrost absorpcije/adsorpcije analita majhna, pri ploščatih pa večja.

Na vzorčenje s pasivnimi vzorčevalniki poleg koncentracije analita v zraku vplivata tudi temperatura in vlaga. Vpliv temperature je pri difuzijskih vzorčevalnikih povezan z difuzijskim koeficientom analita, določenim na osnovi kinetične teorije plinov, pri permeacijskih vzorčevalnikih pa je prepustnost membrane funkcija temperature. Vpliv vlage je pri permeacijskih vzorčevalnikih zanemarljiv, saj so

membrane običajno hidrofobne, pri difuzijskih vzorčevalnikih pa pri visoki relativni vlažnosti absorbirana/adsorbirana voda lahko zmanjša število aktivnih mest, na katere se veže analit (v tem primeru onesnaževalo).

Primeri pasivnih vzorčevalnikov, ki se uporabljajo za spremljanje onesnaževal v zraku pri raziskavah, povezanih s kulturno dediščino:<sup>24</sup>

- ploščati vzorčevalnik UMEEx 100 za določanje formaldehida (SKC Inc), <https://www.skcltd.com/products2/passive-samplers/umex-100-formaldehyde.html>;
- ploščati vzorčevalnik UMEEx 200 za določanje SO<sub>2</sub> in NO<sub>2</sub> (SKC Inc), <https://www.skcltd.com/products2/passive-samplers/umex-200-so2-no2.html>;

<sup>23</sup> Sorbent je snov, ki nase veže eno ali več onesnaževal. Pri adsorpciji se onesnaževalo veže samo na površino sorbenta, pri absorpciji pa v sam sorbent (v notranjost).

<sup>24</sup> Naj na tem mestu poudarimo, da navedeni vzorčevalniki niso edini na trgu, navajamo jih zgolj kot primere preverjenih vzorčevalnikov, s katerimi imamo izkušnje.



- difuzijske cevke za določanje SO<sub>2</sub> ali SO<sub>2</sub> in NO<sub>2</sub> (Gradko Ltd), <https://www.gradko.com/environmental/products/sulphur-dioxide.shtml>;
- difuzijske cevke za določanje ozona (Gradko Ltd), <https://www.gradko.com/environmental/products/ozone.shtml>;
- difuzijske cevke za določanje H<sub>2</sub>S (Gradko Ltd), <https://www.gradko.com/environmental/products/hydrogen-sulphide.shtml>.

Glavna razlika med navedenima ponudnikoma je, da pri vzorčevalnikih SKC kupimo samo vzorčevalnik, na katerem se med izpostavljanjem okolju naberejo onesnaževala, analizo pa moramo potem izvesti sami (če imamo na voljo analizni laboratorij) ali pa poiskati laboratorij, pri katerem lahko analizo naročimo oz. analizo izvede za nas. Pri vzorčevalnikih Gradko pa skupaj z vzorčevalnikom plačamo tudi analizo, saj vzorčevalnike po vzpostavitvi pošljemo nazaj dobavitelju, ki nato izvede analizo in nam sporoči rezultate. Cene za 10 kosov posameznih vzorčevalnikov so bile v letu 2020 od 200 do 300 EUR. Cena pri vzorčevalnikih Gradko Ltd vključuje tudi analizo.

## 5. Mejne vrednosti koncentracij onesnaževal

V ustanovah, v katerih so shranjeni predmeti oz. zbirke kulturne dediščine, je smiselno upoštevati priporočene mejne vrednosti za najpogostejša in potencialno škodljiva onesnaževala v zraku. Te vrednosti se razlikujejo za občutljive in druge materiale, občutljivi materiali pa se razlikujejo glede na posamezno onesnaževalo

**Tabela 3:** Priporočene mejne vrednosti za različne materiale za najpogostejša onesnaževala v zraku<sup>25</sup>

Onesnaževalo	Občutljivi materiali c (ppb)	Drugi materiali c (ppb)
dušikov dioksid	< 00,5–2,6	2–10
žveplov dioksid	< 00,4–0,4	0,4–2
ozon	< 00,5	0,5–5
vodikov sulfid	< 0,010	< 0,100
očetna kislina	< 5	40–280
acetaldehid	< 1–20	
mravljinčna kislina	< 5	5–20
formaldehid	< 0,1–5	10–20

**Tabela 4:** Mejne vrednosti za osemurno povprečje in mejne vrednosti za kratkotrajno izpostavljenost ljudi nekaterim onesnaževalom v zraku<sup>26</sup>

Onesnaževalo	MV (8 ur) c (ppm)	KTV (15 min) c (ppm)
dušikov dioksid	0,5	1
žveplov dioksid	0,5	1
ozon	0,06	0,09 (1 ura)
vodikov sulfid	5	10
očetna kislina	10	20
acetaldehid	50	50
mravljinčna kislina	5	10
formaldehid	0,5	0,5

(kateri materiali so občutljivi na katera onesnaževala, je opisano v točki 2 tega poglavja). Mejne vrednosti so določene tako, da je tveganje minimalno za predmete iz občutljivih oz. drugih materialov (tabela 3). Navedene vrednosti veljajo pri temperaturah od 15 do 25 °C in relativni vlažnosti nujno pod 60 %, idealno pa pod 50 %.

V ustanovah kulturne dediščine je poleg varovanja zbirke pomemben tudi zdravstveni vidik in tako moramo upoštevati *Pravilnik o varovanju delavcev pred tveganji zaradi izpostavljenosti kemičnim snovem pri delu*, v katerem so navedene indikativne mejne vrednosti za

poklicno izpostavljenost. Mejna vrednost (MV) je tako podana glede na referenčno obdobje, ki je osemurno povprečje, ali za kratkotrajno izpostavljenost (KTV). Mejne vrednosti so v *Pravilniku* izražene v mgm<sup>-3</sup> pri 20 °C in 101,3 kPa ali v ppm, pri čemer upoštevamo še molsko maso snovi in molski volumen 24,04 L pri navedenih pogojih. V tabeli 4 so zbrane MV in KTV za nekatera pogosta hlapna onesnaževala. Navedene MV tako lahko veljajo za zaposlene v ustanovah, za obiskovalce teh ustanov pa lahko upoštevamo KTV.

<sup>25</sup> Grzywacz, 2006, str. 109–110.

<sup>26</sup> *Pravilnik o varovanju delavcev pred tveganji zaradi izpostavljenosti kemičnim snovem pri delu*, 2007.

## 6. Strategije za nižanje koncentracij hlapnih onesnaževal v zraku oz. zmanjšanje njihovega vpliva na kulturno dediščino

Zunanja hlapna onesnaževala v določeni meri iz stavb, v katerih shranjujemo in razstavljamo zbirke kulturne dediščine, odstranimo s filtracijo zraka. Filtracijski sistemi so različno obsežni in zapleteni. Običajno so kompleksnejši in učinkovitejši vgrajeni v nove objekte, v starejših stavbah pa so vgrajeni preprostejši sistemi, ki večinoma filtrirajo le večje trdne delce. Pomanjkljivost sicer učinkovitih kompleksnih filtracijskih sistemov z ogljikovimi filtri ali drugimi sorbenti je njihova cena, saj zahtevajo velik finančni vložek, redno vzdrževanje in so energijsko potratni. Za filtriranje zraka v manjših prostorih so ustrezne tudi mobilne enote za filtracijo zraka, njihova pomanjkljivost pa je, da morajo biti fizično prisotne v prostoru (za razliko od celovitih sistemov, ki so vgrajeni v zračnike in jih ne vidimo), kar je lahko moteče tako z estetskega vidika kot zaradi hrupa.<sup>27</sup>

Notranjih hlapnih onesnaževal se znebimo težje, saj je njihov vir v stavbi sami, torej pridejo v zrak šele po filtraciji. Od filtracijskega sistema je odvisno, v kakšnih deležih zajema zunanji in notranji zrak, ki nato ponovno zakroži skozi filtre in po stavbi, zato je tudi učinkovitost filtriranja za posamezna notranja onesnaževala različna in odvisna od

sorbentov v filtracijskem sistemu. Koncentracije notranjih hlapnih onesnaževal znižujemo z zračenjem, vendar moramo pri tem paziti, da v stavbo ne spuščamo preveč zunanjih onesnaževal, torej se izogibamo zračenju npr. med prometno konico. Relativno preprost način zniževanja koncentracij onesnaževal je tudi vpeljava dodatnih površin, na katere se onesnaževala lahko absorbirajo/adsorbirajo (npr. pregrade, zastori), ali površinskih obdelav, ki imajo tudi vlogo sorbenta.<sup>28</sup>

Za ocenjevanje tveganja zaradi onesnaženja zraka lahko uporabljamo dozimetre, s katerimi lahko ocenimo celokupno »škodljivost« prisotnih onesnaževal, ne da bi pri tem določili, za katera specifična onesnaževala gre in kakšne so njihove koncentracije. Na tak način so ocenili kakovost zraka v galeriji Tate, dveh zgodovinskih zgradbah v Londonu pod okriljem English Heritage (Apsley House in Ranger's House), v Norveškem državnem arhivu, Državnem vojaškem muzeju v Bukarešti in samostanu Tismana v Romuniji. Meritve so pokazale, da je tveganje za poškodbe na predmetih manjše v vitrinah kot v samem prostoru, saj vitrine delujejo kot dodatna pregrada med zunanjim zrakom in predmetom. Če so v vitrini prisotni materiali, iz katerih izhajajo onesnaževala (npr. če so za izdelavo vitrine uporabljene MDF plošče ali pa onesnaževala izhajajo iz samega predmeta), pa je situacija obratna, saj je v vitrini koncentracija višja. Količino onesnaževal v

vitriinah ali t. i. mikroklimatskih okvirjih za slike je mogoče uspešno zmanjšati s sorbentom na osnovi ogljika.<sup>29</sup> Različne sorbente za hlapna onesnaževala so raziskovali tudi v sklopu projekta PaperVOC,<sup>30</sup> pri katerem se je za zelo učinkovito sredstvo za odstranjevanje predvsem HOS izkazala kombinacija aktivnega oglja in katalizatorja Moleculite®. Za zmanjševanje učinka hlapnih kislin (npr. očetna in mravljinčna kislina) so lahko učinkovite tudi škatle ali ovoji iz arhivskega papirja/kartona z zadostno alkalno rezervo, ki reagira s kislinami.

Na področju zmanjševanja vpliva onesnaženja zraka s posebnimi vitrinami, škatlami ali samimi absorpcijskimi/adsorpcijskimi sredstvi, ki jih dodamo v obstoječe elemente (vitrine, predale ali škatle), raziskave še intenzivno potekajo.<sup>31</sup>

Če sumimo, da onesnaženje na zbirki dolgoročno povzroča poškodbe, koncentracije hlapnih onesnaževal pa ne moremo znižati (npr. če gre za starejšo stavbo, v kateri filtracija zraka ni mogoča, stavba stoji v okolju z visokimi zunanjimi koncentracijami hlapnih onesnaževal, zbirka pa iz katerega koli razloga ne more biti razstavljena v vitrinah), je najbolje, da prostore zračimo takrat, ko je kakovost zraka najboljša, poskušamo ohranjati prostore hladne, in kar je najpomembnejše, izogibamo se visoki relativni zračni vlažnosti (nad 60 % RH).

27 Blades et al., 2000, str. 19.

28 Blades et al., 2000, str. 19.

29 Grøntoft in Marincas, 2018; Grøntoft et al., 2016.

30 PaperVOC project: VOCs in paper-based cultural heritage collections - source of information or risk?, <http://www.science4heritage.org/papervoc/> (dostop 26. 8. 2020).

31 Absorpcijska/adsorpcijska sredstva so tudi del raziskovalnega projekta Active & intelligent PACKaging materials and display cases as a tool for preventive conservation of Cultural Heritage (APACHE), EU Obzorje 2020 (<https://www.apacheproject.eu/>).



## 7. Viri in literatura

- 1 Bamberger, Joseph A.; Howe, Ellen G.; Wheeler, George, *A Variant Oddy Test Procedure for Evaluating Materials Used in Storage and Display Cases*. Studies in Conservation, vol. 44, str. 86–90, 1999.
- 2 Blades, Nigel; Oreszczyn, Tadj; Bordass, Bill; Cassar, May, *Guidelines on pollution control in museum buildings*. Museum Practice, Museum Association, London, 2000.
- 3 Brimblecombe, Peter; Grossi, Carlotta M., *Potential damage to modern building materials from 21st century air pollution*. TheScientificWorldJOURNAL, vol. 10, str. 116–125, 2010.
- 4 Brimblecombe, Peter; Grossi, Carlotta M., *Millennium-long damage to building materials in London*. Science of the Total Environment, vol. 407, str. 1354–1361, 2009.
- 5 Canosa, Elyse; Norrehed, Sara, *Strategies for Pollutant Monitoring in Museum Environments*. Riksantikvarieämbetet (Swedish National Heritage Board), Stockholm, 2019.
- 6 Coccato, Alessia; Moens, Luc; Vandenameele, Peter, *On the stability of mediaeval inorganic pigments: a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments*. Heritage Science, vol. 5, št. članka: 12, 2017.
- 7 De Marco, Alessandra; Screpanti, Augusto; Mirce, Mihaela; Piersanti, Antonio; Proietti, Chiara; Fornasier, M. Francesca, *High resolution estimates of the corrosion risk for cultural heritage in Italy*. Environmental Pollution, vol. 226, str. 260–267, 2017.
- 8 Di Turo, Francesca; Proietti, Chiara; Screpanti, Augusto; Fornasier, M. Francesca; Cionni, Irene; Favero, Gabriele; De Marco, Alessandra, *Impacts of air pollution on cultural heritage corrosion at European level: What has been achieved and what are the future scenarios*. Environmental Pollution, vol. 218, str. 586–594, 2016.
- 9 Eggert, Gerhard; Korenberg, Capucine; Bette, Sebastian; Stelzner, Jörg; Kuitert, Rebekka; Ziegler, Julia, *Metal Conservation, Cellulose Nitrate and the Oddy Test*. Metal 2019, Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metals Working Group, September 2–6, Neuchâtel, Switzerland, str. 125–131, 2019.
- 10 Fenech, Ann; Strlič, Matija; Kralj Cigić, Irena; Levart, Alenka; Gibson, Lorraine T.; de Bruin, Gerrit; Ntanos, Kostas; Kolar, Jana; Cassar, May, *Volatile aldehydes in libraries and archives*. Atmospheric environment, vol. 44, št. 17, str. 2067–2073, 2010.
- 11 Gibson, Lorraine T.; Watt, C. M., *Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments*. Corrosion Science, vol. 52, št. 1, str. 172–178, 2010.
- 12 Gibson, Lorraine T.; Ewlad-Ahmed, Abdunaser; Knight, Barry; Horie, Velson; Mitchell, Gemma; Robertson, Claire J., *Measurement of volatile organic compounds emitted in libraries and archives: an inferential indicator of paper decay?*. Chemistry Central Journal, vol. 6, št. 42, 2012.
- 13 Gjerek, Mateja; Koleša, Tanja; Logar, Martina; Matavž, Luka; Murovec, Marijana; Rus, Marko; Žabkar, Rahela, *Kakovost zraka v Sloveniji v letu 2018*. Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana, 2019.
- 14 Grossi, Carlotta M.; Brimblecombe, Peter, *Effect of long-term changes in air pollution and climate on the decay and blackening of European stone buildings*. Geological Society, London, Special Publications, vol. 271, str. 117–130, 2007.
- 15 Grøntoft, Terje; Thickett, David; Lankester, Paul; Hackney, Stephen; Townsend, Joyce H.; Ramsholt, Kristin; Garrido, Monica, *Assessment of indoor air quality and the risk of damage to cultural heritage objects using MEMORI® dosimetry*. Studies in Conservation, vol. 61: sup 1, str. 70–82, 2016.
- 16 Grøntoft, Terje; Marincas, Octaviana, *Indoor air pollution impact on cultural heritage in an urban and a rural location in Romania: the National military museum in Bucharest and the Tismana monastery in Gorj County*. Heritage Science, vol. 6, št. članka: 73, 2018.
- 17 Grzywacz, Cecily M., *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments, Tools for Conservation*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2006.
- 18 Hatchfield, Pamela B., *Pollutants in the museum environment*. Archetype Publications Ltd., London, 2002.
- 19 Heine, Hildegard; Jeberien, Alexandra, *Oddy Test Reloaded: Standardized Test Equipment and Evaluation Methods for Accelerated Corrosion Testing*. Studies in Conservation, vol. 63, str. 362–365, 2018.
- 20 IPI Storage Guide for Acetate Film, ur. Karen Santoro, Image Permanence Institute, Rochester, NY, 1993.
- 21 Menart, Eva, *Indoor pollution in archival collections in the context of a changing environment* (Doctoral

- thesis). Centre for Sustainable Heritage, Bartlett School of Graduate Studies, University College London, London, 2013.
- 22 Menart, Eva; de Bruin, Gerrit; Strlič, Matija, *Effects of NO<sub>2</sub> and acetic acid on the stability of historic paper*. Cellulose, vol. 21, str. 3701–3713, 2014.
- 23 PAS 198:2012, *Specification for managing environmental conditions for cultural collections*. The British Standards Institution, London, 2012.
- 24 *Pravilnik o varovanju delavcev pred tveganji zaradi izpostavljenosti kemičnim snovem pri delu*. Uradni list RS, št. 100/2001, 39/2005, 53/2007.
- 25 Ryhl-Svendsen, Morten, *Acetic acid in air*. Indoor Air Quality 2012 – Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments, „Standards and Guidelines“, Junij 17–20, London, 2012.
- 26 Tétreault, Jean, *Airborne Pollutants in Museums, Galleries and Archives: risk assessment, control strategies and preservation management*. Canadian Conservation Institute, Ottawa, 2003.