



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Πτυχιακή Εργασία

Έντυπο Βιβλίο με Τίτλο « Παρακλητική, ήτοι, Οκτώηχος η Μεγάλη », εκδόσεις τυπογραφείου Αγίου Γεωργίου, Βενετίας, 1857. Τεκμηρίωση Υλικών και Τεχνολογία Κατασκευής.

Όνοματεπώνυμο Φοιτήτριας: Βατικιώτη Άρτεμις

Αριθμός Μητρώου: 18676033

Όνοματεπώνυμο Επιβλέποντα Καθηγητή: Κόκλα Βασιλική

Τόπος Κατάθεσης: Αθήνα

Μήνας Κατάθεσης: Οκτώβριος

Έτος Κατάθεσης: 2024



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Πτυχιακή Εργασία

Έντυπο Βιβλίο με Τίτλο « Παρακλητική, ήτοι, Οκτώηχος η Μεγάλη », εκδόσης τυπογραφείου Αγίου Γεωργίου, Βενετίας, 1857. Τεκμηρίωση Υλικών και Τεχνολογία Κατασκευής.

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής

Όνοματεπώνυμο	Βαθμίδα	Ηλεκτρονική Υπογραφή
Βασιλική Κόκλα	Επίκουρη Καθηγήτρια	
Χούλης Κωνσταντίνος	Ομότιμος Καθηγητής	
Στεφανής Αλέξιος-Νικόλαος	Επίκουρος Καθηγητής	

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής στη Σχολή Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού, στο τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης το ακαδημαϊκό έτος 2023-2024. Θα ήθελα από καρδιάς να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα του παρόντος έργου, κα. Κόκλα Βασιλική, για την πολύτιμη βοήθεια και την αμέριστη κατανόηση, χωρίς την συμβολή της οποίας η εργασία θα ήταν πραγματικά αδύνατη.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω για το ταξίδι στη γνώση όλους τους καθηγητές του τμήματος, που με αγάπη επιτελούν καθημερινή το έργο τους, καθώς επίσης και τους συνοδοιπόρους στην διαδρομή αυτή: τον κ. Καραμπότσο Αθανάσιο, την κ. Τζιαμουράνη Ελένη, τον κ. Μαστροθεόδωτο Γεώργιο και τον κ. Στεφαή Αλέξιο – Νικόλαο για την συμπαράσταση και την βοήθεια τους σε καίριες στιγμές.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την συνεισφορά τους στην εκπαίδευση μου και τους φίλους μου, για την ατέρμονη στήριξη και την υπομονή που υπέδειξαν.

ΑΙΤΗΣΗ – ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Βατικιώτη Άρτεμις του Νικολάου, με αριθμό μητρώου 18676033 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Α. Βατικιώτη', written over a grid of lines.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα μελετηθεί ένα εκτυπωμένο βιβλίο με τίτλο « Παρακλητική, ήτοι, Οκτώηχος η Μεγάλη», που αποτελεί δεύτερη έκδοση και το οποίο εκδόθηκε στο τυπογραφείο του Αγίου Γεωργίου στη Βενετία το 1857. Παρότι είναι γνωστά αρκετά στοιχεία για την ελληνική κοινότητα και τις δραστηριότητές της, δεν έχουμε ιδιαίτερες πληροφορίες σχετικά με τα υλικά και την τεχνική κατασκευής που χρησιμοποιήθηκε από το συγκεκριμένο τυπογραφείο για την κατασκευή των βιβλίων του. Η έρευνα εστιάζεται στην μελέτη αυτού του βιβλίου σχετικά με τα υλικά κατασκευής, όπως είναι το χαρτί, το μελάνι και διάφορα στοιχεία που απαρτίζουν την στάχυσή του. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την τεκμηρίωση αυτή συμπεριέλαβε την μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση, καθώς και αναλυτικές μεθόδους, όπως είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) εξοπλισμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectroscopy) η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (Infrared Spectroscopy FTIR), και η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης Αντίστροφης Φάσης (High Performance Liquid Chromatography -Fluorescence Detection. Βάση των αποτελεσμάτων της έρευνας αυτής καταρτίστηκε ένα σχέδιο ενεργειών επεμβατικής και προληπτικής συντήρησης που μπορούν να εφαρμοστούν στο βιβλίο ώστε να διατηρηθεί με ασφάλεια για τις μελλοντικές γενιές.

Λέξεις – κλειδιά: μέθοδοι, τεκμηρίωση, τεχνολογία κατασκευής, SEM, OM, FTIR, HPLC-FD

ABSTRACT

In this thesis we will study a printed book entitled « Παρακλητική, ήτοι, Οκτώηχος η Μεγάλη», which is a second edition and which was published at the printing house of St. George in Venice in 1857. Although there is a good deal known about the Greek community and its activities, we have no particular information about the materials and the manufacturing technique used by this printing house for the production of its books. Research is focused on studying this book regarding the materials of manufacture, such as paper, ink and various elements that make up the printing process. The methodology used for this documentation included macroscopic and microscopic observation, as well as analytical methods, such as the Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and High-Performance Liquid Chromatography -Fluorescence Detection (HPLC-FD). Based on the results of this research, a plan of interventional and preventive maintenance actions that can be applied to the book to safely preserve it for future generations was developed.

Key words: methods, documentation, construction technology, SEM, OM, FTIR, HPLC-FD

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : Ιστορικά Στοιχεία.....	11
1.1 Ναός Αγίου Γεωργίου.....	11
1.2 Τυπογραφείο Αγίου Γεωργίου Βενετίας.....	13
1.3 Μελάνια.....	13
1.4 Παρουσίαση του Βιβλίου της Μελέτης.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : Συγκριτική Μελέτη.....	18
2.1 Συγκριτική Μελέτη Μεταξύ Τριών Διαφορετικών Εκδόσεων του Ίδιου Βιβλίου.....	18
2.2 Τεχνολογία Κατασκευής Τυπωμένων Βιβλίων στη Βενετία από τα μέσα του 17 ^{ου} αι. μέχρι τις αρχές του 18 ^{ου}	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Καταγραφή Κατάστασης Διατήρησης.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Εργαστηριακές Μελέτες.....	28
4.1 Μακροσκοπική Απεικόνιση.....	28
4.2 Μικροσκοπική Ανάλυση.....	28
4.3 Ανάλυση Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) / Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS)	29
4.3.1 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	30
4.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	31
4.5 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης Αντίστροφης Φάσης (HPLC-RP)	32
4.5.1 Μεθοδολογία.....	33
4.5.2 Πειραματική Διαδικασία.....	33
4.5.3 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	35
4.5.4 Χρωματογραφικές Συνθήκες.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Αποτελέσματα Εργαστηριακής Μελέτης.....	38
5.1 Μακροσκοπική Ανάλυση.....	38
5.2 Μικροσκοπική Ανάλυση.....	39
5.3 Ανάλυση Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) / Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS)	43
5.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	47
5.5 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης με Ανιχνευτή Φθορισμού (HPLC-FD)	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: Προληπτική Συντήρηση– Αποθήκευση – Προτεινόμενες Εργασίες	
Συντήρησης.....	52
6.1 Προληπτική Συντήρηση - Κατάλληλη Αποθήκευση - Περιβαντολογικές Συνθήκες ...	52
6.2 Προτεινόμενες Εργασίες Συντήρησης.....	54
6.2.1 Καθαρισμός.....	54
6.2.2 Στερέωση.....	54
6.2.3 Συμπλήρωση.....	55
6.2.4 Αισθητική Αποκατάσταση.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: Συζήτηση - Συμπεράσματα.....	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	59
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	64
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	88

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ακόλουθη πτυχιακή εργασία ασχολείται με την μελέτη ενός εκτυπωμένου βιβλίου του 1857, από τις εκδόσεις του τυπογραφείου του Αγίου Γεωργίου στη Βενετία χρησιμοποιώντας μακροσκοπικές, μικροσκοπικές και αναλυτικές τεχνικές, όπως ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-φασματοσκοπία ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (SEM/EDS), φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανίχνευση φθορισμού (FD – HPLC), για την ταυτοποίηση των υλικών και τη σύνθεση της χρωστικής μελάνης και του συνδετικού υλικού. Επίσης, το βιβλίο εξετάστηκε με μικροσκοπική ανάλυση για τον εντοπισμό ορισμένων χαρακτηριστικών των υλικών και της φθοράς που έχει προκληθεί σε αυτό.

Για την σωστή δόμηση μίας μελέτης και για το αρχικό στήσιμο μίας μεθοδολογίας, ένα από τα πιο βασικά βήματα είναι η μακροσκοπική ανάλυση, η οποία εκτός από το γεγονός ότι μας δίνει στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται ως κινητήριες δυνάμεις για όλες τις υπόλοιπες φυσικοχημικές αναλύσεις, μας δίνει επίσης πληροφορίες για την κατάσταση διατήρησης αλλά και την τεχνολογία κατασκευής ενός αντικειμένου. Οι Pargo E. κ.ά., με βάση την μακροσκοπική ανάλυση κατάφεραν να αξιολογήσουν τη συνολική κατάσταση των βιβλιοδεσιών σε βιβλία του 16ου έως 18ου αιώνα από την εθνική βιβλιοθήκη Marciana της Βενετίας, και με βάση αυτά τα στοιχεία να εφαρμόσουν ακριβής αναλύσεις με βάση το στόχο τους. (Pargo E. et al., 2024). Η Rusteikaite I. με την χρήση της μακροσκοπικής ανάλυσης μπόρεσε να αντλήσει στοιχεία για τα διακοσμητικά στοιχεία των εξώφυλλων από εκτυπωμένα βιβλία από τα μέσα του 16^{ου} αιώνα μέχρι και τις αρχές του 17^{ου} αι., στην Ιταλία, αλλά και δομικά στοιχεία για την βιβλιοδεσία τους. (Rusteikaite I, 2023)

Επίσης μία ακόμη μέθοδος που βοηθάει στην κατανόηση των πληροφοριών που μας παρέχει ένα αντικείμενο, είναι η μικροσκοπική παρατήρηση, με την οποία μπορούν να ελεγχθούν στοιχεία που παρατηρήθηκαν κατά την μακροσκοπική παρατήρηση, και μεταγενέστερα με φυσικοχημικές αναλύσεις να βρεθούν τα αίτια που προκάλεσαν τα συγκεκριμένα φαινόμενα.

Οι Κόκλα κ.ά. κατά την ανάλυση πολυφασματικής απεικόνισης ενός χειρογράφου της 1ης δεκαετίας του 19ου αιώνα, διαπίστωσαν ότι υπήρχε διαφορά στην απορρόφηση του ίδιου χρώματος. Έτσι, χρησιμοποιώντας τη μικροσκοπική ανάλυση, εντόπισαν ότι η αιτία βασιζόταν σε βιολογική επίθεση και ήταν πλέον σε θέση να διακρίνουν τα είδη των ζημιών και τις πληγείσες περιοχές (Kokla et al. 2023). Οι A. Gambaro κ.ά., ενώ χρησιμοποίησαν διάφορες αναλυτικές τεχνικές για να εξετάσουν μελάνια του 19ου αιώνα από τα αρχεία του Palazzo Ducale στη Βενετία, πραγματοποίησαν επίσης μικροσκοπική ανάλυση των δειγμάτων τους. Ως

αποτέλεσμα, μπόρεσαν να κάνουν ορισμένες μορφολογικές παρατηρήσεις σχετικά με ορισμένα επιλεγμένα θραύσματα χαρτιού με και χωρίς μελάνια και να προσδιορίσουν τα χαρακτηριστικά των μελανιών και του υποστρώματος χαρτιού (Gambaro et al. 2009).

Μέχρι σήμερα, η ανάλυση SEM/EDS είναι από τις πιο δημοφιλείς και καλά τεκμηριωμένες μεθόδους προσδιορισμού της στοιχειακής ανάλυσης και μορφολογικής τεκμηρίωσης των χρωστικών και των μελανιών, καθώς και η ανάλυση φασματοσκοπίας FTIR, αναγνωρίζει την ύπαρξη οργανικού υλικού με την μορφή διαγράμματος (διαπερατότητα % / κυματαριθμό cm^{-1}) μέσα σε ένα συνδετικό υλικό. Από την άλλη πλευρά η FD - HPLC, έχει χρησιμοποιηθεί λιγότερο για την ταυτοποίηση συνδετικού υλικού των ιστορικών μελανιών με αποτέλεσμα να μην έχει τεκμηριωθεί αρκετά με βάση την βιβλιογραφία, γεγονός όμως που με το πέρασμα του χρόνου αλλάζει και εντάσσεται στις μεθόδους ταυτοποίησης πρωτεϊνών σε δείγματα.

Ο Suzuki διεξάγει την ανάλυση SEM/EDS έτσι ώστε να προσδιορίσει την χημική στοιχειακή σύνθεση των χρωστικών που χρησιμοποιούνται σε βαφές φινιρίσματος αυτοκινήτων, επιτυγχάνοντας την παροχή της πλήρους στοιχειομετρίας των χρωμάτων (Suzuki, 2014). Ο Veiga κ.ά. με την προϋπόθεση να αναλύσουν τις χρωστικές από 17 πορτραίτα μινιατούρα από τον 18^ο και 19^ο αιώνα με μη-καταστρεπτικό τρόπο χρησιμοποίησαν την SEM/EDS μαζί με κάποιες άλλες μεθόδους έτσι ώστε να ταυτοποιήσουν τις εκάστοτε χρωστικές (Veiga et al., 2014). Η Chen Yu κ.ά. ανέλυσε δύο ξεχωριστά δείγματα μελανιού από χειρόγραφα πάνω σε φύλλα φοίνικα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του FTIR με αποτέλεσμα να χαρακτηρίσει την δομική τους σύνθεση (Yu et al., 2023). Η Sanda-Maria Doncea και η Rodica-Mariana Ion στοχεύουν να προσδιορίσουν τα είδη των μελανιών που χρησιμοποιήθηκαν σε ιστορικά εκτυπωμένα δοκίμια από το 1867 μέχρι το 1931 στο Παρίσι και το Βερολίνο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο FTIR με την ανίχνευση ζωνών απορρόφησης που αντιστοιχούν σε λειτουργικές ομάδες. Επίσης με την συγκεκριμένη μέθοδο μπόρεσαν και σύγκριναν τα φάσματα μη τυπωμένων δειγμάτων χαρτιού με περιοχές μελάνης για την ανίχνευση διαφορών και τον εντοπισμό συγκεκριμένων συστατικών αυτής (Doncea et al., 2014). Η Janina και ο Marcin Kunicki εφάρμοσαν την μέθοδο FTIR για να διαφοροποιήσουν μελάνια ίδιου χρώματος και μπόρεσαν να μαζέψουν πληροφορίες για την βασική βαφή, τις ρητίνες, τα λάδια και την βασική χρωστική των δειγμάτων τους (Zięba-Palus et al. 2006). Η J. Senvaitiene κ.ά. καθόρισαν την χημική σύνθεση ιστορικών μελανιών γραφής με την χρήση την μεθόδου FTIR με στόχο τον προσδιορισμό συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των δειγμάτων και τα καθαρά τους υλικά, επιτρέποντας έτσι την ταξινόμηση των μελανιών σε διαφορετικές κατηγορίες (Senvaitiene et al., 2005). Η Irena Nastova κ.ά. χρησιμοποίησαν SEM-EDS για τον εντοπισμό μεταλλικών χρωστικών και μελανιών (ανόργανα υλικά) και FTIR, μαζί με άλλες τεχνικές όπως

φασματοσκοπία micro - Raman και φασματοσκοπία υπερύθρου ATR-FT για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των οργανικών χρωστικών. Αυτά βρέθηκαν σε βυζαντινά χειρόγραφα (που καλύπτουν την περίοδο από τον 10ο έως τον 15ο αιώνα) και σε ένα μεταβυζαντινό χειρόγραφο του 18ου αιώνα (Nastova et al. 2013). Ο Tao Li κ.ά. χρησιμοποίησαν ένα συνδυασμό μεθόδων μαζί με μικροσκοπική εξέταση και FTIR προκειμένου να διερευνήσουν τις χρωστικές ουσίες και τη διακόσμηση που εφαρμόστηκαν στην εξέταση ζωγραφισμένου παραβάν με κινεζική λάκα του 5ου αιώνα και πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκε με FTIR αν χρησιμοποιήθηκε κινεζικό λάδι ξύλου για την κατασκευή του παραβάν (Li et al. 2009). Ο G.W. Bailey κ.ά. εξέτασαν με την βοήθεια της μεθόδου SEM/EDS, μεταλλικές χρωστικές του 19^{ου} αιώνα σε ιαπωνικές εκτυπώσεις και ανακάλυψαν τρεις διαφορετικές συστάσεις κραμάτων μετάλλου τα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί για να παράγουν ένα μεγάλο εύρος μεταλλικής λάμψης (Bailey et al. 1999). Οι Rajabi Abdul Razak κ.ά. εξέτασαν στο μικροσκόπιο διάφορα χειρόγραφα και επιστολές των Μαλαισιανών από τον 19ο αιώνα από τη συλλογή της Βρετανικής Βιβλιοθήκης. Κατά τη διάρκεια της μικροσκοπικής ανάλυσης, σε μεγέθυνση 40x, μπόρεσαν να εντοπίσουν τα χαρακτηριστικά των μελανιών που χρησιμοποιήθηκαν, όπως πυκνό μαύρο μελάνι, καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα του χαρτιού και ασυνεπή στυλ γραφής, καθώς και σημάδια υποβάθμισης, όπως ξεθώριασμα και απολέπιση του μελανιού σε ορισμένες περιοχές (Rajabi et al. 2017).

Στόχος της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη των υλικών και της τεχνικής κατασκευής μέσω ιστορικών πηγών, καθώς και μακροσκοπικών, μικροσκοπικών και αναλυτικών τεχνικών. Σκοπός είναι μέσα από την διερεύνηση της παρούσας μελέτης να ληφθούν πληροφορίες όχι μόνο για το συγκεκριμένο αντικείμενο, αλλά και για τον τρόπο λειτουργίας του τυπογραφείου του Αγίου Γεωργίου στη Βενετία, το οποίο λειτούργησε για μικρό χρονικό διάστημα. Δεν υπάρχουν πολλές αναφορές για την διαδικασία κατασκευής των βιβλίων που εξέδιδαν σε αυτό μικρό χρονικό διάστημα λειτουργίας, για αυτό το λόγο και επιλέχθηκε ως στόχος της μελέτης.

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εισάγει τον αναγνώστη στο ιστορικό πλαίσιο του τυπογραφείου του Αγίου Γεωργίου καθώς και της εποχής, συγκρίνοντας το αντικείμενο της παρούσας μελέτης με βιβλία που προέρχονται από άλλα τυπογραφεία της εποχής και επίσης κάνοντας μία εκτίμηση της κατάστασης διατήρησης. Η εργασία στην συνέχεια εμβαθύνει στις αναλυτικές μεθόδους και τα αποτελέσματα που έχει φέρει η καθεμία, προτείνει μεταγενέστερες ενέργειες και την φύλαξη και την συντήρηση του αντικειμένου και καταλήγει στο τέλος στην παράθεση των συμπερασμάτων, στην επιτυχία ή μη της μεθοδολογίας της εργασίας.

Μεθοδολογικά, η μελέτη βασίζεται στην ανάλυση των αποτελεσμάτων των προαναφερόμενων αναλυτικών μεθόδων, με σκοπό να ληφθούν πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής. Συγκεκριμένα, η μακροσκοπική και η μικροσκοπική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν για τον εντοπισμό συγκεκριμένων σημείων ενδιαφέροντος για τη συλλογή πληροφοριών για όλα τα υλικά. Η ανάλυση SEM/EDS χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης των υλικών, ενώ η ανάλυση FTIR προσδιόρισε την μοριακή δομή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του βιβλίου, όπως πχ. οργανικές ενώσεις, ρητίνες, κ.λπ. Τέλος εφαρμόστηκε η HPLC-RP, με την οποία ανιχνεύθηκαν τα αμινοξέα των πρωτεϊνών με βάση τις οργανικές τους ενώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Ιστορικά Στοιχεία

1.1 Ο Ναός του Αγίου Γεωργίου

Μετά την Άλωση της Κωνσταντινούπολης, Έλληνες της Διασποράς κατέφευγαν στη Βενετία για την εύρεση καταφύγιου απέναντι στον Τουρκικό κίνδυνο. Η ελληνική παροικία της Βενετίας αποτελούταν από περίπου 4.000 σε σχέση με το 110.000 συνολικό πληθυσμό της πόλης. Με το που ξεκίνησε να παίρνει μορφή η ελληνική παροικία διεκδίκησε να ασκεί την Ορθόδοξη παράδοση, γεγονός που τους στιγματίσει στα μάτια των Καθολικών ως σχηματικούς και αιρετικούς. Για αυτό το λόγο για ένα διάστημα οι Έλληνες εκκλησιάζονταν κρυφά σε οικίες. (Καραθανάσης, 2010)

Κατά την διάρκεια της Συνόδου της Φερράρας – Φλωρεντίας το 1439, οι Έλληνες θεωρήθηκαν ουνίτες ή Ελληνόρρυθμοι Καθολικοί, οι οποίοι είχαν γίνει μέρος της Ρωμαιοκαθολικής κοινωνίας συνεπώς και με τον Πάπα. Διατήρησαν τις λειτουργικές παραδόσεις και το εορτολόγιο της Ορθόδοξης Εκκλησίας, αναγνώρισαν τα δόγματα και την θεολογία της Ρωμαιοκαθολικής εκκλησίας, ενώ ταυτόχρονα τιμούσαν και όλους τους ορθόδοξους αγίους που αναγνωρίστηκαν πριν την Σύνοδο της Φερράρας (1439) και τους επιτράπηκε να εκκλησιάζονται στον Καθολικό Ναό του Αγίου Βλασίου στη Βενετία. (Καρύδης, 1993)

Όμως, το 1456, οι Έλληνες μέσω του μητροπολίτη Ισιδώρου του Κιέβου ζήτησαν να οικοδομήσουν δική τους εκκλησία, ιδιόκτητη. Έτσι λοιπόν η Βενετική Γερουσία στις 18 Ιουνίου του 1456 δέχτηκε το αίτημα τους, αν και σε μικρό χρονικό διάστημα ανακλήθηκε η συγκεκριμένη απόφαση, στη Σύνοδο των Δέκα, διότι οι Έλληνες είχαν αναπτύξει μια εχθρική στάση προς την Ρωμαιοκαθολική εκκλησία και ταυτόχρονα στην Ουνία. Αν και στις 24 Οκτωβρίου του 1474 τους δόθηκε η άδεια να εκκλησιάζονται στο Ναό του Αγίου Βλασίου, ήταν υποχρεωμένοι να μνημονεύουν το όνομα του Πάπα, του Λατίνου Πατριάρχου της Βενετίας και του Οικουμενικού Πατριάρχου. (Καραθανάσης, 2010)

Στις 28 Νοεμβρίου του 1498, οι Έλληνες υπέβαλαν αίτηση για την ίδρυση της Αδελφότητας Ορθόδοξων Ελλήνων « Ελληνικού Έθνους » στο Συμβούλιο των Δέκα, η οποία εγκρίθηκε αυθημερόν. Είχαν ως προστάτη τον Άγιο Νικόλαο και έδρα την εκκλησία του Αγίου Βλασίου. Απέκτησαν επίσης το δικαίωμα να εκλέξουν δικούς τους ιερείς. Το Κεφάλαιο της Αδελφότητας άρχισε να μεγαλώνει λόγω οικονομικών εισφορών από τα εγγεγραμμένα μέλη, την εισφορά της εγγραφής νέου μέλους, την ετήσια συνδρομή, κληροδοτήματα, προσφορές αλλά και εράνους.

Με το πέρασμα των χρόνων και την αυξανόμενη συρροή των Ελλήνων από τα Βενετοκρατούμενα μέρη της Ελληνικής Ανατολής μετά την οθωμανική κατάκτηση ένα μεγάλο

ποσοστό του συγκεκριμένου πληθυσμού, ήταν ναυτικοί και στρατιώτες, οι λεγόμενοι *stradioti*, οι οποίοι υπηρέτησαν στο πόλεμο για χάρη της Βενετίας, γεγονός που προκάλεσε σεβασμό και συμπάθεια απέναντι προς τα μέλη της Αδελφότητας.

Στις 4 Οκτωβρίου του 1511, στο Συμβούλιο των Δέκα, οι *stradioti*, στρατιώτες ελληνικής καταγωγής που εντάχθηκαν ως μονάδα στον στρατό της Βενετίας, ζήτησαν από την Βενετία την άδεια να αγοράσουν ένα κομμάτι γη και να κτίσουν μία εκκλησία αφιερωμένη στον προστάτη τους, τον Άγιο Γεώργιο. Το αίτημα έγινε δεκτό, αν και η έγκριση εν τέλει δόθηκε στις 30 Απριλίου 1514 από τον Δόγη.

Στις 3 Ιουνίου του 1514, ο Πάπας Λέων Ι΄ επιβεβαίωσε την συγκατάθεση του για την κατασκευή της εκκλησίας των Ελλήνων, με καμπαναριό και ένα νεκροταφείο. Αργότερα, πέτυχαν επίσης την έκδοση Βούλας από τον Πάπα Κλήμη Ζ΄ για την ανεξαρτητοποίηση τους από την Βενετική Πατριαρχία.

Το 1529, αγοράστηκε το οικόπεδο από την Αδελφότητα σε κεντρικό σημείο της Βενετίας «*Campo dei Greci*», και ξεκίνησε η ανέγερση του ναού το 1539 και ολοκληρώθηκε το 1577.

Μετά την τεχνολογική ακμή του 18^{ου} αιώνα η εκτύπωση βιβλίων, ειδικά θρησκευτικών, άνθισε, γεγονός που συνεχίστηκε μέχρι και τα μισά του 20^{ου} αιώνα. Τον 19^ο αιώνα τα ελληνικής ιδιοκτησίας τυπογραφεία είναι του Γλυκύ, του Θεοδόσιου, του Φοίνικος και του Αγίου Γεωργίου. (Πλουμίδης, 1970)

1.2 Το Τυπογραφείο του Αγίου Γεωργίου της Βενετίας

Σε προγενέστερη μελέτη ο Πλουμίδης Γ. (1970) αναφέρει ότι το τυπογραφείο ιδρύθηκε στις 7 Ιουλίου του 1850 από τον Antonio Filippi, γνωστό εκδότη ιταλικών βιβλίων. Ο κύριος σκοπός του τυπογραφείου ήταν η έκδοση ελληνικών εκκλησιαστικών βιβλίων, λόγω της μεγάλης ζήτησης της εποχής. Οι κύριοι χρηματοδότες του τυπογραφείου ήταν οι Έλληνες της Τεργέστης, ο Σπυρίδων Παπαδόπουλος και ο Σπυρίδων Βελούδης, ο οποίος αργότερα προσλήφθηκε ως διευθυντής του τυπογραφείου από τον Filippi. Ο Σπυρίδων Βελούδης μαζί με τον αδερφό του Ιωάννη, λόγω της προγενέστερης εμπειρίας τους στο τυπογραφείο του Φοίνικος, επέβλεπαν τις εκδόσεις εξ' ολοκλήρου.

Λόγω οικονομικών δυσχερειών που ξεκίνησαν το 1859, Ο Σπυρίδων Βελούδης αγόρασε το τυπογραφείο το 1864, και μετά τον θάνατο του το 1866 ανέλαβε την διεύθυνση ο αδερφός του Ιωάννης μαζί με τον τρίτο αδερφό Κωνσταντίνο μέχρι και το 1882 που παύουν οι εκδόσεις.

Το τυπογραφείο ήταν εγκατεστημένο στην Calle della Testa στην περιοχή του ναού των Αγίων Ιωάννου και Πέτρου μέχρι το 1861, αφότου μετά μεταφέρθηκε στην περιοχή μεταξύ του ναού του Αγίου Γεωργίου και του ναού της Πιετά στην Corte Bollani.

Δεν γνωρίζουμε αρκετές πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής των εκδόσεων, όμως γνωρίζουμε ότι διεκπεραίωναν πολύ προσεκτική και επιμελημένη δουλειά. Συγκεκριμένα, τα βιβλία ήταν διακοσμημένα με ξυλογραφίες, πρωτογράμματα και κοσμήματα με κόκκινο μελάνι, αν και το είδος του χαρτιού ήταν το κοινότυπο της εποχής. Το δέσιμο όμως δεν ήταν το ίδιο για όλα τα είδη βιβλίων, διαφοροποιούνταν ανάλογα με το είδος του βιβλίου, αλλά και η χρήση δέρματος, ως κάλυμμα, φαίνεται να ήταν ένας κοινός παρονομαστής για όλες τις εκδόσεις. Βέβαια για τα πιο πολυτελή βιβλία όπως πχ. η *Χρυσολίδα*, είχε χρησιμοποιηθεί πολυτελές δέσιμο, με παραστάσεις στο εξώφυλλο και επιχρυσώματα. Γενικά όμως οι εκδόσεις προσπαθούσαν να διατηρήσουν μία μέτρια εμφάνιση των βιβλίων τους έτσι ώστε να είναι πιο οικονομικά για το συνολικό κοινό και όχι μόνο για τους προνομιούχους.

1.3 Μελάνια

Κατά την διάρκεια του 19^{ου} αιώνα, η ζήτηση που προκλήθηκε από τον όλο και αυξανόμενο γραμματιζούμενο πληθυσμό, είχε ως αποτέλεσμα την αναζήτηση φθηνότερων υλικών πόρων, αλλά και πιο αποτελεσματικούς, βραχύχρονους τρόπους παραγωγής. Κάποιες από αυτές τις αλλαγές ήταν η εφεύρεση της τυπογραφικής πρέσας ατμού, η αύξηση της παραγωγής εκτυπωτικών μελανιών κ.ά. Η ιστορική αυτή εξέλιξη επηρέασε όλους τους τομείς του εμπορίου που αφορούσαν την τυπογραφία.

Το 1741, στην εγκυκλοπαίδεια Chamers, αναφέρεται ότι « η διαδικασία παραγωγής μελανιών εκτύπωσης δεν ήταν πια αρμοδιότητα του τυπογραφείου». Ωστόσο, πολλά τυπογραφεία παρήγαγαν τα δικά τους μελάνια εκείνη την εποχή, και μάλιστα οι συνταγές παρασκευής τους φυλάσσονταν με ζήλο από το εκάστοτε τυπογραφείο. Η γνώση και οι δεξιότητες παραγωγής εκτυπωτικού μελανιού έχουν σχεδόν χαθεί πλέον σήμερα, επιβιώνουν μόνο στα καλύτερα τυπογραφεία καλών τεχνών της Ευρώπης.

Οι προδιαγραφές ενός καλού εκτυπωτικού μελανιού είναι κατά κύριο λόγο η σύσταση, δηλαδή ενός παχύρευστου υγρού που μπορεί να μεταφερθεί εύκολα από την εκάστοτε πλάκα πάνω στο χαρτί, να επικολληθεί σε αυτό και να μην εξαπλωθεί. Αυτό το παχύρευστο υγρό αναμειγνύεται με την επιθυμητή χρωστική, η οποία συνήθως ήταν μαύρη που προερχόταν από άνθρακα. Μέχρι την ανακάλυψη του ρολό μελανιού τον 19^ο αιώνα, η εναπόθεση του μελανιού γινόταν με μπάλες από μαλλί καλυμμένες από δέρμα και στην άκρη ήταν συνδεδεμένο ένα ξύλινο χερούλι.

Σύμφωνα με τις ιστορικές πηγές τα πρώτα μελάνια εκτύπωσης προήλθαν από την Κίνα τον 3^ο αι. μ.Χ. για εκτύπωση ξυλογραφιών πάνω σε μετάξι ή χαρτί. Ο τύπος του συγκεκριμένου είδους μελανιού έμοιαζε αρκετά οπτικά με τα μελανιά γραφής εκείνης της εποχής, μια αρκετά ρευστή ουσία με βάση το νερό σε συνδυασμό με αραβικό κόμμι ως συνδετικό υλικό. Οι Κινέζοι εκείνη την εποχή δεν είχαν κινητούς χαρακτήρες εκτύπωσης, αντιθέτως χρησιμοποιούσαν ολόκληρα μπλοκ που περιείχαν την συνολική σελίδα με σκαλιστό κείμενο. Για αυτό το λόγο δεν χρειάστηκε ποτέ να εφεύρουν ένα μελάνι εκτύπωσης που να πληροί τις προδιαγραφές κινητών μεταλλικών χαρακτήρων. Η εφεύρεση του τυπογραφικού πιεστηρίου το 1436, παρείχε έναν γρηγορότερο και πιο έμπιστο τρόπο μεταφοράς μίας εικόνας από τη πλάκα στο χαρτί. Όμως το μελάνι με βάση το νερό δεν ήταν κατάλληλο για την αποτύπωση λεπτομερειών των κινητών στοιχείων. Έτσι ο Γουτεμβέργιος έγινε ο πρώτος που χρησιμοποίησε στα κινητά στοιχεία μελάνι με βάση το λάδι τον 15^ο αι. (Mulholland R. et al., 1999)

Το μελάνι που χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση κινητών στοιχείων ήταν αρκετά λιπαρό και παχύρρεστο, που είχε ως αποτέλεσμα την σταθερότητα του πάνω στην πλάκα. Αποτελούνταν από ένα μείγμα τερεβινθίνης, καρυδέλαιου και για την δημιουργία του μαύρου χρώματος πρόσθεταν αιθάλη που προερχόταν από την καύση ξύλων (Barbier, 2002).

Την εποχή της κατασκευής του προς μελέτη βιβλίου στην Βενετία, εκτός από μαύρο μελάνι για το κύριο κορμό του κειμένου, χρησιμοποιούσαν και κόκκινο μελάνι, συνήθως σε αρχικά γράμματα παραγράφων ή για να τονίσουν κάποια σημεία του κειμένου. Οι χρωστικές που συνηθίζονταν ήταν Βερμιγιόν (Κιννάβαρι) και Μίνιο (κόκκινο οξείδιο του μολύβδου) (Rzadeczka-Juga et al., 2023).

1.4 Παρουσίαση του Βιβλίου της Μελέτης

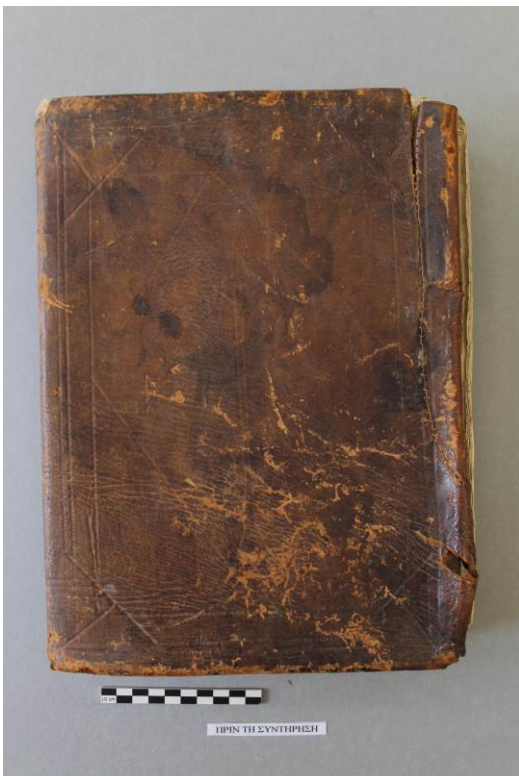
Το βιβλίο, με το οποίο θα ασχοληθεί η παρούσα μελέτη είναι θρησκευτικής προέλευσης, με τίτλο «Παρακλητική, ήτοι, Οκτώηχος η Μεγάλη», δεύτερη έκδοση, το οποίο εκδόθηκε στο τυπογραφείο του Αγίου Γεωργίου στη Βενετία το 1857. Η παρακλητική, ουσιαστικά, είναι το βιβλίο που περιέχει τους ύμνους για τους Εσπερινούς, τους Όρθρους και τη Λειτουργία κάθε ημέρας της εβδομάδας, στους οκτώ ήχους της εκκλησιαστικής μουσικής εξού και Οκτώηχος. Όπως είναι φανερό και στις εικ. 1.4.1 και 1.4.2 το βιβλίο περιέχει δύο ολοσέλιδα χαρακτηριστικά, με το ένα (εικ. 1.4.1) να απαρτίζει τις βασικές πληροφορίες του βιβλίου, όπως ο τίτλος, η έκδοση, το τυπογραφείο κλπ. και το άλλο (εικ. 1.4.2) να απεικονίζει μία αναπαράσταση του Θεού. Επίσης το κείμενο φέρει διχρωμία στα εκτυπωτικά μελάνια (κόκκινο και μαύρο). Τέλος το εξώφυλλο του βιβλίου, είναι διακοσμημένο με εμπίεστη διακόσμηση, πιθανόν από δέρμα (εικ. 1.4.3 και 1.4.4).



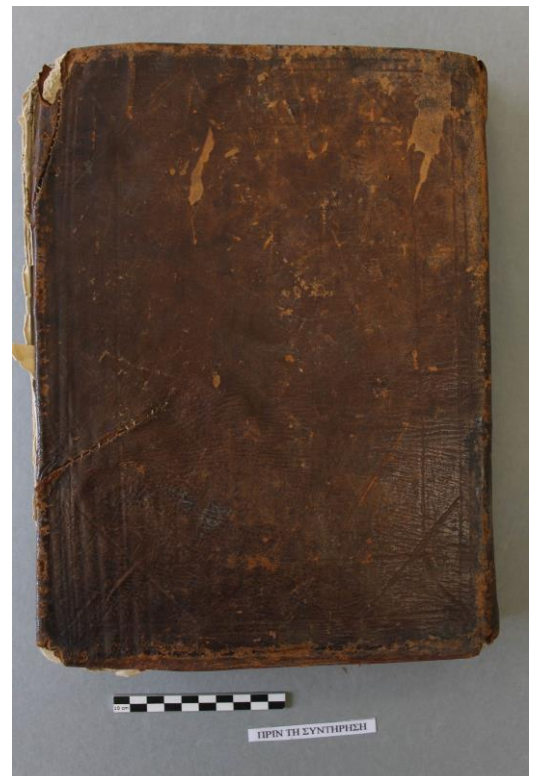
Εικόνα 1.4.1: Αρχική σελίδα του κειμένου



Εικόνα 1.4.2: Ολοσέλιδο χαρακτηριστικό αναπαράστασης του Θεού



Εικόνα 1.4.3: Μπροστινή πλευρά καλύμματος



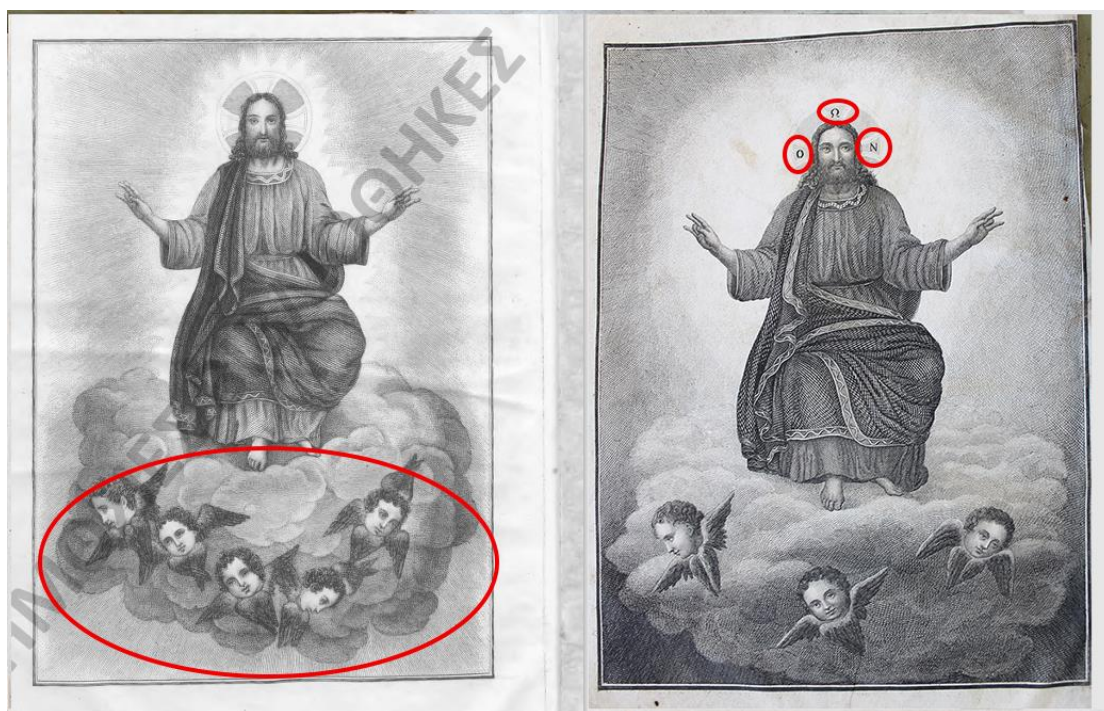
Εικόνα 1.4.4: Πίσω πλευρά καλύμματος

Οι διαστάσεις του βιβλίου είναι 25εκ. πλάτος, 32.5εκ. μήκος και 4.5εκ. πάχος εμπεριέχει 368 σελίδες. Το σώμα του βιβλίου αποτελείται από 23 τεύχη, τα οποία εμπεριέχουν δύο δίφυλλα το καθένα. Όσο αφορά την ραφή των τευχών, δεν μπορεί να παρατηρηθεί πλήρως, διότι επικαλύπτεται στις άκρες από το ύφασμα στήριξης της ράχης. Από το κομμάτι της ράχης που είναι φανερό, παρατηρείται ότι η ραφή έχει 7 σημεία ραφής και είναι δυτικού τύπου, με ράψιμο σε χωνευτά νεύρα. Όσο για τα κεφαλάρια, φαίνεται ότι υπάρχουν υπολείμματα από το κεφαλάρι, που δείχνουν ένα απλό κεφαλάρι χωρίς όμως να εντοπίζεται κάποια έγχρωμη κλωστή. Είναι ραμμένο και εμπεριέχεται πάνω στο ύφασμα της ράχης που στηρίζει και τις πινακίδες. Το μόνο που σώζεται είναι κάποιο είδος μονής βάσης κεφαλαριού. Επίσης, πάνω στις πινακίδες του σώματος του βιβλίου παρατηρείται η χρήση μαρμαρόκολλας, η οποία καλύπτει και προστατεύει το εσωτερικό της πινακίδας.

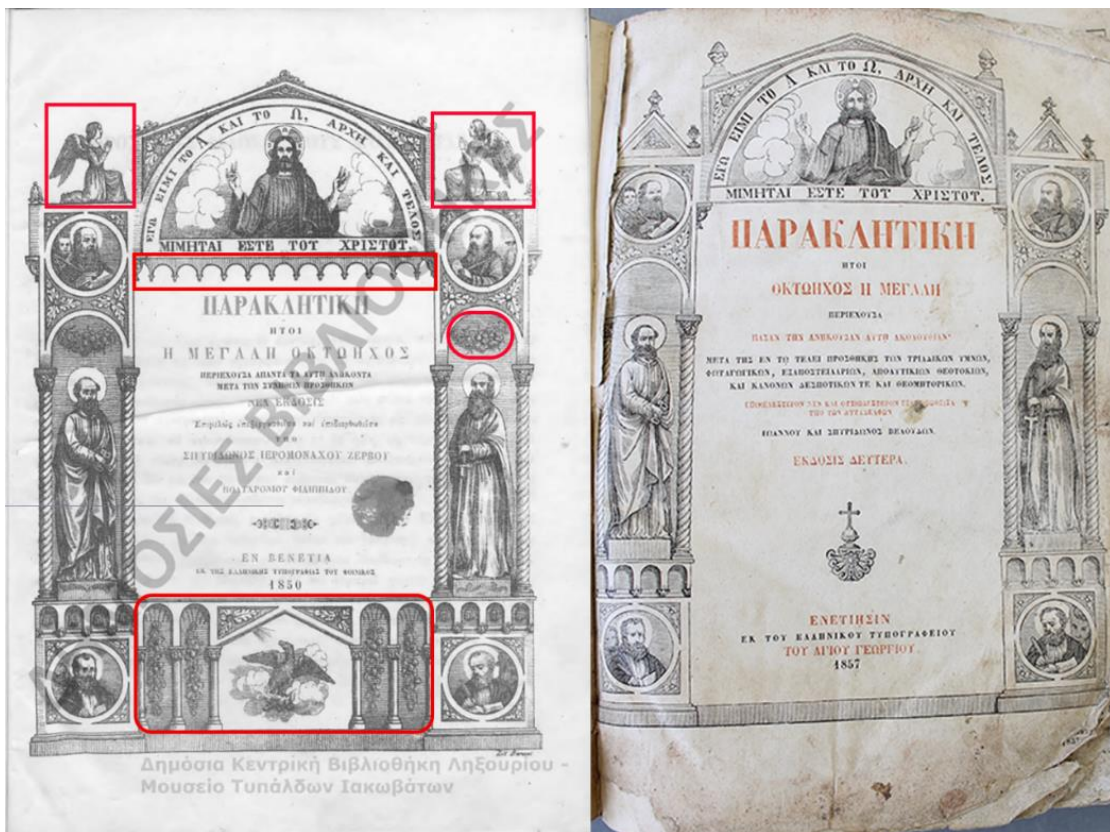
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Συγκριτική Μελέτη

2.1 Συγκριτική Μελέτη Μεταξύ Τριών Διαφορετικών Εκδόσεων του Ίδιου Βιβλίου

Σημαντικό ρόλο στην ανάλυση της τεχνολογίας κατασκευής ενός ιστορικού τεκμηρίου είναι η σύγκριση του με αντικείμενα της ίδιας εποχής, με τα οποία έχουν κοινά στοιχεία αλλά και διαφοροποιήσεις. Αναλύοντας αυτά τα στοιχεία μπορεί να διαμορφωθεί μία ολοκληρωμένη υπόθεση για τον τρόπο κατασκευής του συγκεκριμένου αντικειμένου σε μία συγκεκριμένη χρονική περίοδο αλλά και γεωγραφική περιοχή. Στην συγκριτική μελέτη που θα διεξαχθεί έχουν επιλεγεί τρία αντικείμενα με κοινούς άξονες σύγκρισης: 1. Η Παρακλητική του 1857, δεύτερη έκδοση, από το Τυπογραφείου του Αγίου Γεωργίου. 2. Η Παρακλητική του 1871, έκδοση νεότατη, Τυπογραφείο του Αγίου Γεωργίου, 3. Η Παρακλητική του 1850, από το Τυπογραφείο του Φοίνικος.



Εικόνα 2.1: Αριστερά: Παρακλητική 1850 τυπ. Φοίνικος, Δεξιά: Παρακλητική 1857 τυπ. Αγίου Γεωργίου



Εικόνα 2.2: Αριστερά: Παρακλητική 1850 τυπ. Φοίνικος, Δεξιά: Παρακλητική 1857 τυπ. Αγίου Γεωργίου



Εικόνα 2.3: Από πάνω προς τα κάτω: Παρακλητική 1871, τυπ. Αγίου Γεωργίου, Παρακλητική 1850, τυπ. Φοίνικος, Παρακλητική 1857, τυπ. Αγίου Γεωργίου

Συγκρίνοντας την έκδοση του 1857 του τυπογραφείου του Αγίου Γεωργίου και την έκδοση του 1850 του τυπογραφείου του Φοίνικος παρατηρείται ότι η έκδοση του Φοίνικος είναι πιο

εμπλουτισμένη με διακοσμητικά στοιχεία, δηλαδή χαρακτηριστικά, σε σύγκριση με την έκδοση του Αγίου Γεωργίου. Εκτός από περισσότερα διακοσμητικά, είναι φανερό ότι τα χαρακτηριστικά του 1850 είναι πιο λεπτομερή, με πιο περίπλοκα σχέδια. Συγκεκριμένα, παρατηρείται στις εικ. 2.1,2.2.,2.3 η σχεδίαση αγγέλων στο πάνω μέρος του σχεδίου δεξιά και αριστερά από τον Θεό, καθώς και περίτεχνους κίονες στο κάτω μέρος του σχεδίου εμπλουτισμένους με βλάστηση και ζώα. Η έκδοση του Αγ. Γεωργίου το συγκεκριμένο κομμάτι το έχει αφήσει κενό, ενώ στη θέση των αγγέλων έχει αντικατασταθεί με γεωμετρικά σχήματα. Γενικότερα παρατηρείται ότι τα σημεία του σχεδίου, τα οποία φαίνεται να υστερούν στην έκδοση του 1857 έχουν «γεμίσει» τον εκάστοτε χώρο με μία διαγράμμιση για να μην φαίνεται η συνολική εικόνα ημιτελής.



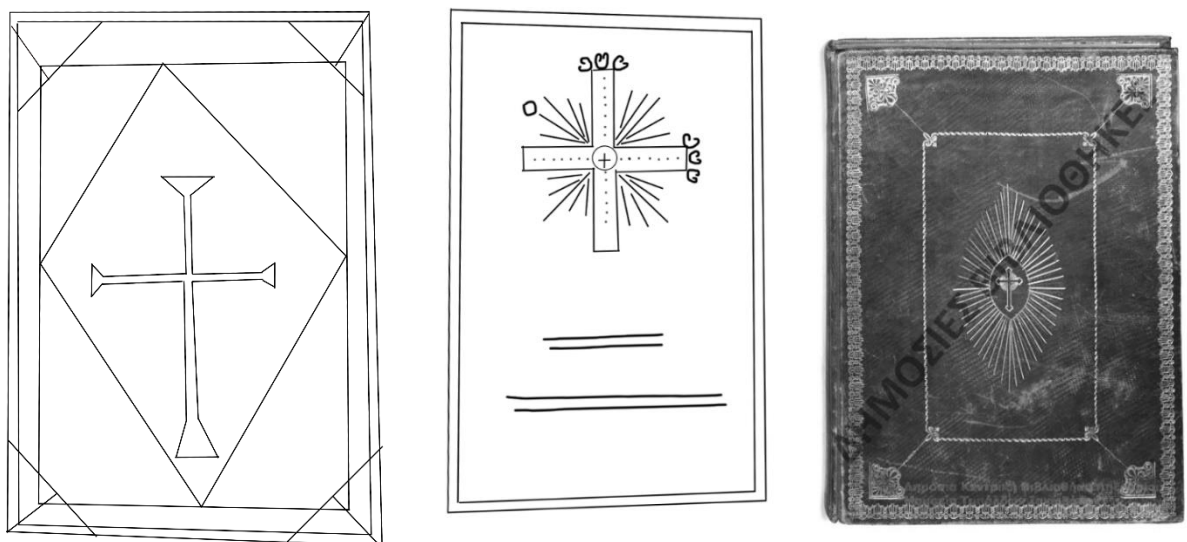
Εικόνα 2.4: Αριστερά: Παρακλητική 1857, τυπ. Αγ. Γεωργίου, Δεξιά: Παρακλητική 1871, τυπ. Αγ. Γεωργίου.

Στη συνέχεια, συγκρίνοντας την έκδοση του 1857 και την έκδοση του 1871 του ίδιου βιβλίου από το τυπογραφείο του Αγίου Γεωργίου παρατηρήθηκε το χαρακτηριστικό διακόσμησης της σελίδας τίτλου, στην εικ. 2.4, διαφέρει μόνο σε ένα μικρό σύμβολο που είναι τοποθετημένο κάτω από την έκδοση, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει πιθανότητα με την αλλαγή της έκδοσης να διαφοροποιούταν το συγκεκριμένο σύμβολο και πιθανότατα και άλλα διακοσμητικά στοιχεία. Επίσης παρατηρείται ότι το κόκκινο μελάνι έχει χρησιμοποιηθεί για να δώσει έμφαση στις ίδιες προτάσεις και στις δυο εκδόσεις. Παρατηρείται επίσης ότι το ολοσέλιδο χαρακτηριστικό του Θεού, στην εικ. 2.5, είναι ακριβώς το ίδιο και στις δύο εκδόσεις, γεγονός που μας πιστοποιεί ότι είχε

χρησιμοποιηθεί η ίδια ξυλογραφία, το οποίο είναι φυσικό από την στιγμή που η καινούργια δημιουργία ξυλογραφίας ήταν αρκετά κοστοβόρα διαδικασία οπότε τα τυπογραφεία της εποχής επαναχρησιμοποιούσαν ξυλογραφίες ή έκαναν αγοραπωλησίες με άλλα τυπογραφεία, με αποτέλεσμα να έχουν ποικιλία εικονογραφήσεων με πολύ λιγότερο κόστος (Πλουμίδης, 1969).



Εικόνα 2.5: Αριστερά: Παρακλητική 1871, τυπ. Αγ. Γεωργίου, Δεξιά: Παρακλητική 1857, τυπ. Αγ. Γεωργίου



Εικόνα 2.6: : Αριστερά: Σχεδιαστική απεικόνιση Παρακλητικής 1857, τυπ. Αγ. Γεωργίου, Κέντρο: Σχεδιαστική απεικόνιση Παρακλητικής 1871, τυπ. Αγ. Γεωργίου, Δεξιά: Κάλυμμα Εξώφυλλου Παρακλητικής 1850, τυπ. Φοίνικος.

Τέλος, ένα βασικό στοιχείο διακόσμησης που χρήζει σχολιασμού είναι και τα εξωτερικά καλύμματα/εξώφυλλα των τριών βιβλίων. Στην εικ. 2.6 παρατηρείται ότι οι δύο σχεδιαστικές απεικονίσεις, οι οποίες προέρχονται από το ίδιο τυπογραφείο είναι αρκετά πιο λιτές από εκείνη της εικόνας στα δεξιά, η οποία είναι η παρακλητική του Φοίνικος. Συγκριμένα, το τυπογραφείο του Αγ. Γεωργίου φαίνεται να χρησιμοποιούσε δερμάτινα καλύμματα για τα θρησκευτικά βιβλία που εξέδιδε, με μία λιτή εμπίεστη διακόσμηση που απεικόνιζε έναν σταυρό με γεωμετρικά σχήματα και πλαίσια. Σε αντίθεση, το εξώφυλλο της παρακλητικής του 1850 του τυπογραφείου του Φοίνικος φαίνεται να είναι και αυτή από δέρμα σε πινακίδα αγνώστου υλικού, αλλά το σχέδιο είναι πολύ πιο περίπλοκο με λεπτομερή σχέδια.

Συνολικά, παρατηρείται ότι οι παλαιότερες εκδόσεις υπήρξαν πιο περίτεχνες με πιο πλούσιο διάκοσμο, από το εξώφυλλο μέχρι και τις εικονογραφήσεις. Η θεματολογία βέβαια των εικονογραφήσεων, σε βιβλία ίδιας θεματικής, ήταν ίδια ανεξαιρέτως τυπογραφείου. Όμως η έλλειψη οικονομικής ευχέρειας τα επακόλουθα χρόνια είναι ένα εμφανές γεγονός, ειδικά στην χρήση των ίδιων ξυλογραφιών και στην μείωση της ποιότητάς τους.

2.2 Τεχνολογία Κατασκευής Τυπωμένων Βιβλίων στη Βενετία από τα μέσα του 17^{ου} αι. μέχρι τις αρχές του 18^{ου}

Ο Γεώργιος Σ. Πλουμίδης στην διδακτορική του διατριβή « Το Βενετικόν Τυπογραφείον του Δημήτριου και Πάνου Θεοδοσίου (1755 – 1824) » που υποβλήθηκε στη Φιλοσοφική Σχολή του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης το 1969, αναφέρει και αναλύει τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά κατασκευής ενός τυπωμένου βιβλίου εν μέσω του τυπογραφείου του Πάνου και Δημήτριου Θεοδοσίου που λειτούργησε από το 1755 μέχρι το 1824 στη Βενετία. Το συγκεκριμένο τυπογραφείο αργότερα, το 1836, γίνεται γνωστό ως το τυπογραφείο του Φοίνικος από τον Γεώργιο Διαμαντίδη.

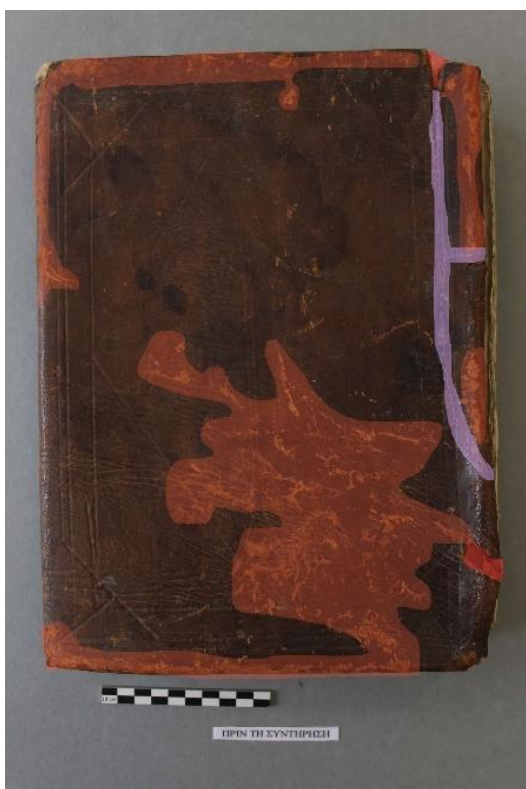
Μέσα από την συγκεκριμένη διατριβή μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες όχι μόνο για τα τυπογραφεία της εποχής αλλά και στοιχεία πολιτικοοικονομικά που είχαν επηρεάσει την τότε περίοδο και έμμεσα τα βιβλία που αναλύουμε σήμερα. Ο Γ. Σ. Πλουμίδης διακρίνει την τεχνική μορφή του βιβλίου σε πέντε υποκεφάλαια: 1) το χαρτί και το μελάνι, 2) τα τυπογραφικά στοιχεία, 3) η εικονογράφηση, 4) η βιβλιοδεσία και 5) η καθαρότητα των κειμένων από άποψης λαθών.

- 1) **Το χαρτί και το μελάνι:** η κοινή ποιότητα χαρτιού που χρησιμοποιείται από τα περισσότερα τυπογραφεία είναι λεπτό σε πάχος και ελαφρώς υποκίτρινο σε απόχρωση, ενώ η άριστη ποιότητα είχε μεγαλύτερο πάχος και παρά την πάροδο του χρόνου διατηρούταν λευκό σε χρώμα. Η ποιότητα του μελανιού είχε διακυμάνσεις καθώς κάθε τυπογραφείο το παρασκεύαζε με διαφορετικό τρόπο. Ήδη από τα πρώτα ελληνικά βιβλία χρησιμοποιήθηκε μαύρη και κόκκινη μελάνη στον τίτλο του κειμένου και από το 1760 και μετά εμφανίζεται διχρωμία σε όλο το κείμενο.
- 2) **Τα τυπογραφικά στοιχεία:** Δεν διέφεραν σχηματικά από το ένα τυπογραφείο στο άλλο και διατηρούσαν την μορφή χαρακτήρων της δια χειρός γραφής.
- 3) **Η εικονογράφηση:** Τα τέσσερα τυπογραφεία της εποχής: Γλυκύ, Σάρου, Βόρτολι και Θεοδόσιου, μεταχειρίζονταν πολλές φορές τις ίδιες παραστάσεις και τα ίδια εικονογραφικά θέματα με αποτέλεσμα να έχουν κοινές ξυλογραφίες. Η εικονογράφηση χρησιμοποιούνταν για να στολίσει τον τίτλο αλλά και το κείμενο με ολοσέλιδες εικόνες ή και μικρότερου μεγέθους σχέδια και συναντάται κυρίως σε θρησκευτικού περιεχομένου βιβλία. Γενικά, οι μικρές ξυλογραφίες χρησιμεύουν ως στολίδια στην αρχή και το τέλος των κεφαλαίων και περιέχουν συνήθως παραστάσεις του φυτικού και ζωικού βασιλείου ή φανταστικά και γεωμετρικά σχήματα. Οι ξυλογραφίες των ελληνικών τυπογραφείων της εποχής στερούνται πρωτοτυπίας και καλλιτεχνικής αξίας, διότι η δημιουργία καινούργιων ξυλογραφιών ήταν μία πολυέξοδη διαδικασία.
- 4) **Η βιβλιοδεσία:** Η επένδυση του βιβλίου γινόταν συνήθως με παχύ χαρτόνι λευκού ή υποκίτρινου χρώματος και υπήρχαν δύο βασικά δεσίματα εκείνη την εποχή: α) κάλυμμα από περγαμηνή (περγαμηνή βιβλιοδεσία), β) το δέσιμο δερμάτινη βιβλιοδεσία, το οποίο είχε σκούρο καφέ χρώμα. Επίσης τον 18^ο αιώνα χρησιμοποιούσαν ξύλινες πινακίδες.
- 5) **Η καθαρότητα των κειμένων από άποψη λαθών:** Η στοιχειοθεσία, η επίβλεψη και η διόρθωση των κειμένων γινόταν από Έλληνες, όμως λόγω της εποχής υπήρχε μόνο ένα άτομο για αυτή την αρμοδιότητα και λόγω του όγκου των βιβλίων πολλές φορές υπήρχαν λάθη ορθογραφικά στο κείμενο. Για αυτό το λόγο οι Θεοδόσιοι, ιδιοκτήτες του τυπογραφείου του Δημήτριου και Πάνου Θεοδοσίου, αναφέρουν στην αρχή των βιβλίων να τους συγχωρεθούν τα οποιαδήποτε ορθογραφικά λάθη βρεθούν εντός του κειμένου.

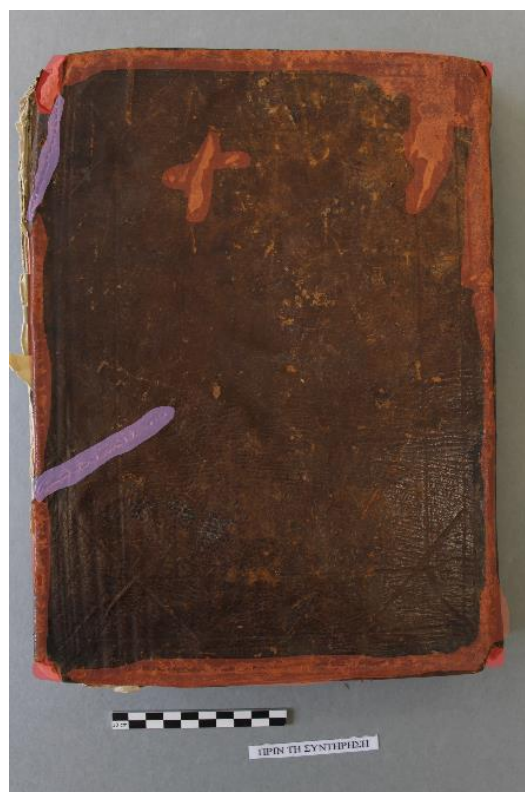
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Καταγραφή Κατάστασης Διατήρησης .

Η κατάσταση διατήρησης του βιβλίου καταγράφηκε τμηματικά σε διάφορα σημεία του αντικειμένου, το σώμα του βιβλίου, το εξώφυλλο, οι πινακίδες, τα εσώφυλλα και η ράχη. Με βάση τα αποτελέσματα της καταγραφής το βιβλίο διατηρείται σε σχετικά καλή κατάσταση.

Ψηφιακή Απεικόνιση Κατάστασης Διατήρησης



Εικόνα 3.1.1: Απεικόνιση φθορών μπροστινού καλύμματος



Εικόνα 3.1.2: Απεικόνιση φθορών πίσω καλύμματος

Όπως μπορούμε να δούμε στην εικόνα 3.1.3, το εξώφυλλο έχει αποκολληθεί πλήρως από τις πινακίδες αφήνοντας υπολείμματα μαρμαρόκολλας και στο εσωτερικό του εξώφυλλου αλλά και πάνω στην πινακίδα. Επίσης, στα εξώφυλλα, (εικ. 3.1.1 και 3.1.2) εντοπίζεται μερική απώλεια υλικού, δηλαδή το πάχος του εξωφύλλου σε μερικά σημεία είναι μικρότερο, γεγονός που φαίνεται και επιφανειακά, λόγω διαφοράς χρώματος. Αυτό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα παρατηρήσιμο ειδικά στις άκρες του βιβλίου, πιθανότατα από την πολλαπλή χρήση και την κατακόρυφη στοίχιση κατά την αποθήκευση (πορτοκαλί χρώμα). Επίσης φαίνεται ότι τα εξώφυλλα έχουν υποστεί κάποιου είδους επεξεργασία, διότι είναι φανερό ότι κάποια σημεία που

είχαν σκιστεί, έχουν ραφτεί (αποτυπωμένα με μωβ χρώμα). Τέλος, φαίνονται να υπάρχει ένα σχήσιμο και στο εξώφυλλο του βιβλίου και αρκετές επικαθίσεις.



ΥΠΟΜΝΗΜΑ

Υπολείμματα μαρμαρόκολλας	
Προγενέστερες Επεμβάσεις	
Σχήσιμο	
Μερική Απώλεια	
Ολική Απώλεια	
Επικαθίσεις	

Εικόνα 3.1.3: Ψηφιακή απεικόνιση κατάστασης διατήρησης του εσωτερικού των εξώφυλλων, μπροστά (αριστερά), υπόμνημα φθορών (δεξιά).



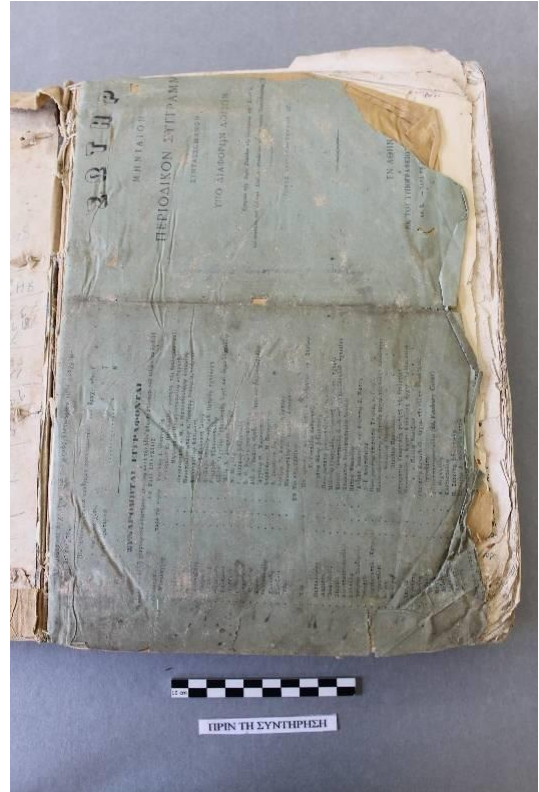
Εικόνα 3.1.4: ψηφιακή απεικόνιση φθορών στη μπροστινή πινακίδα.



Εικόνα 3.1.5: Ψηφιακή απεικόνιση του εσωτερικού του εξώφυλλου (πίσω)

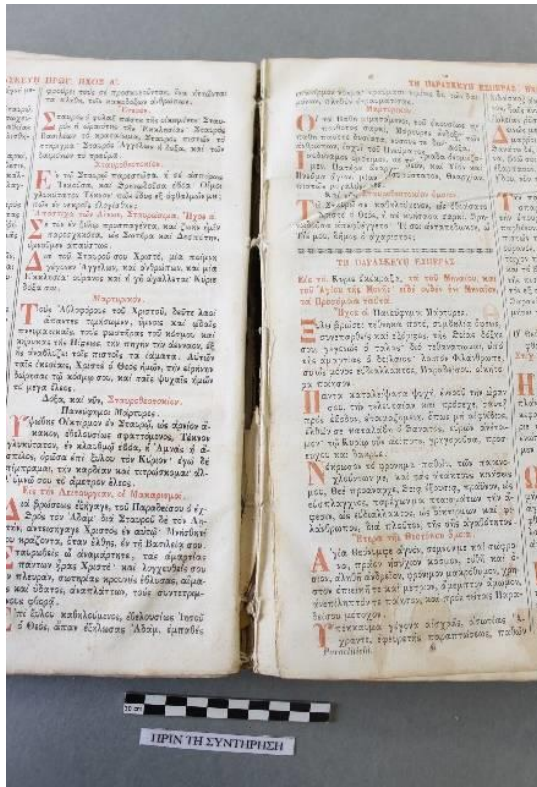


Εικόνα 3.1.5: Έντονες τσακίσεις

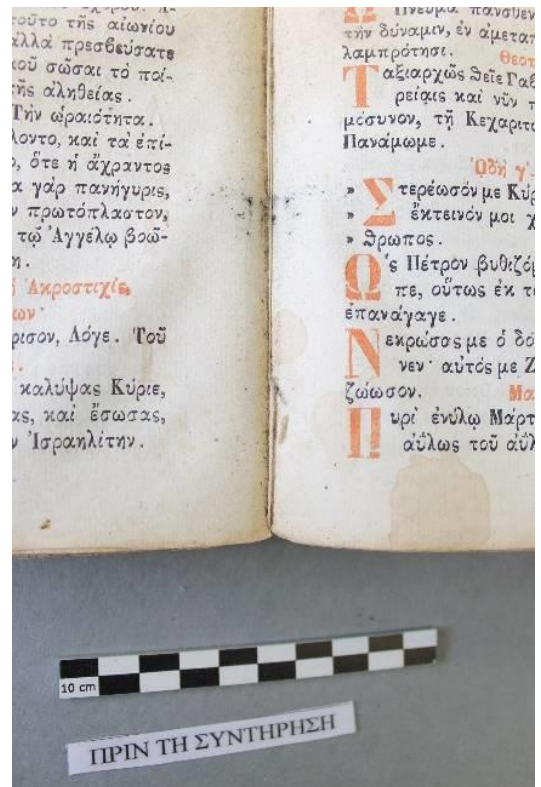


Εικόνα 3.1.6: Φθαρμένες Άκρες του σώματος του βιβλίου.

Όσο αφορά το εσωτερικό μέρος του βιβλίου, παρατηρούνται εκτεταμένες φθορές, αλλά μια από τις κυριότερες φθορές είναι τα φθαρμένα άκρα του συνολικού σώματος του βιβλίου (εικ.3.1.6). Επίσης ένα φαινόμενο που παρατηρείται έντονα καθ' όλο το σώμα του βιβλίου είναι οι έντονες τσακίσεις των φύλλων, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.1.5 και 3.1.9. Στην εικόνα 3.1.9 επίσης, εντοπίζονται ακόμα εκτεταμένα σχισίματα στο μεγαλύτερο μέρος των φύλλων αλλά και απώλεια χαρτιού από το φύλλο. Ένα άλλο γενικό ζήτημα του σώματος του βιβλίου, είναι η χαλάρωση της ραφής των τευχών σε αρκετά σημεία, δηλαδή όπως φαίνεται καθαρά στην εικ. 3.1.5, η κλωστή της ραφής έχει χάσει την τάση που είχε τεντωμένη με αποτέλεσμα να απομακρυνθούν τα τεύχη μεταξύ τους. Τέλος, φαίνεται να υπάρχουν κηλίδες σε σχεδόν όλα τα φύλλα του βιβλίου (εικ. 3.1.8), το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό των φύλλων του χαρτιού.



Εικόνα 3.2.7: Χαλάρωση **ραφής των τευχών**



Εικόνα 3.1.8: **Μέτωπα διαβροχής και επικαθήσεις**



Εικόνα 3.1.9: Εκτεταμένες φθορές: **σχηρίματα, τσακίσεις, ολικές απώλειες υλικού.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Εργαστηριακές Μελέτες.

4.1 Μακροσκοπική Απεικόνιση



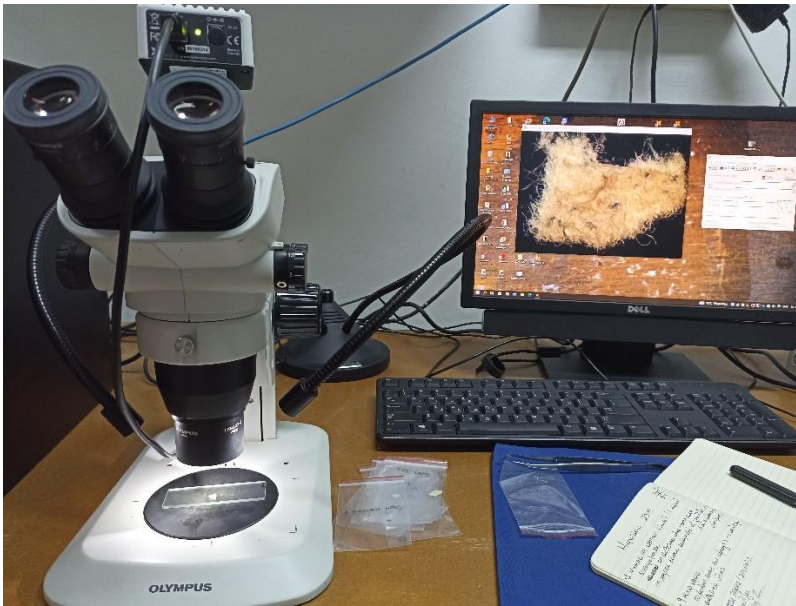
Εικόνα 4.3: Κάμερα Μακροσκοπικής Απεικόνισης Canon EOS 1100D με το φακό EFS 18-55mm f/3.5 - 5.6 IS II.

Κατά τη μέθοδο μακροσκοπικής απεικόνισης, αρχικά συμπεριλήφθηκε στην φωτογραφική απεικόνιση το σύνολο της σελίδας, ώστε να υπάρχει η συνολική εικόνα των σελίδων και των επιμέρους στοιχείων της (π.χ. μελάνι, χαρτί). Επιπλέον, λήφθηκαν λήψεις συγκεκριμένων τμημάτων του βιβλίου υπό μεγέθυνση, όπως τα σημεία όπου αποκαλύφθηκε το δέσιμο και οι επικεφαλίδες, καθώς και σημεία δομικών φθορών και βιολογικών παραγόντων, ώστε να εξεταστούν πιο στοχευμένα. Επίσης, κατά την διάρκεια της μακροσκοπικής απεικόνισης, χρησιμοποιήθηκε πλάκα οπίσθιου φωτισμού για τον εντοπισμό υδατογραφημάτων

και γραμμώσεων του χαρτιού. Οι εικόνες λήφθηκαν με τη χρήση της ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής Canon EOS 1100D με το φακό EFS 18-55mm f/3.5 - 5.6 IS II.

4.2 Μικροσκοπική Ανάλυση

Τα δείγματα αναλύθηκαν με το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο Olympus SZ61 με φακό 110AL2X-2 WD38 και οι εικόνες λήφθηκαν από την ψηφιακή μικροσκοπική κάμερα CCD Lumenera Infinity 1 με ανάλυση 1,3 megapixel με τη βοήθεια του λογισμικού infinity capture. Το συγκεκριμένο μικροσκόπιο διαθέτει μεγέθυνση που επεκτείνεται από 6,7x έως 45x (με χρήση προσοφθάλμιων 10x). Οι εικόνες εστιάζονται σε συγκεκριμένα σημεία ενδιαφέροντος όπου τα υλικά μας παρέχουν τις περισσότερες πληροφορίες. Συνολικά λήφθηκαν 66 εικόνες, οι οποίες περιλάμβαναν δείγματα όλων των μελανιών εκτύπωσης, διαφορετικά είδη χαρτιού, το δερμάτινο κάλυμμα και τις ίνες του νήματος της ραφής των τευχών.



Εικόνα 4.2.1: κατά την διάρκεια παρατήρησης δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο

4.3 Ανάλυση Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) / Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS)



Εικόνα 4.3.4: Το μηχάνημα JEOL JSM-6510LV με το φασματόμετρο ακτίνων-X EDS της Oxford X-act

Η τεχνική φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS) χρησιμοποιείται κυρίως για την ποιοτική ανάλυση υλικών. Η βασική αρχή είναι ότι μια δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τα σημεία όπου προσκρούει η δέσμη χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μιας εικόνας. Συνήθως τα όργανα SEM είναι εξοπλισμένα με ένα σύστημα EDS για να επιτρέπουν τη χημική ανάλυση των χαρακτηριστικών που παρατηρούνται σε μια οθόνη SEM. Τα σήματα που παράγονται σε ένα σύστημα SEM/EDS περιλαμβάνουν δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται στη διαμόρφωση εικόνας για μορφολογική ανάλυση, καθώς και ακτίνες X που χρησιμοποιούνται για την

ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ουσιών που υπάρχουν σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις. Το EDS μπορεί να ανιχνεύσει κύρια και δευτερεύοντα στοιχεία με

συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10wt% (κύρια) και δευτερεύουσες συγκεντρώσεις (συγκεντρώσεις μεταξύ 1 και 10wt%) (Nasrazadani et al, 2016).

4.3.1 Προετοιμασία των Δειγμάτων

Επιλέχθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JEOL JSM-6510LV, το οποίο συνδέθηκε με το φασματόμετρο ακτίνων-X ενεργειακής διασποράς της Oxford X-act. Για να



Εικόνα 4.3.1.6: Δειγματοληψία με βαμβακοφόρο στέλεχος



Εικόνα 4.3.1.5: Δειγματοληψία μικροδειγμάτων με τομπίδα ακριβείας

επιτευχθεί αυτή η ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε μικροδειγματοληψία. Για τα δείγματα μελανιού απομακρύνθηκαν κάποια σωματίδια χρωστικής με τη χρήση βαμβακοφόρου στελέχους, ενώ για



Εικόνα 4.3.1.3: δείγματα εκτυπωτικών μελανιών κατά την προετοιμασία για το SEM.

τα δείγματα χαρτιού, ινών και καλύμματος ελήφθησαν μικροσκοπικά κομμάτια δείγματος από περιοχές του βιβλίου που είχαν ήδη μερικώς αποκολληθεί, έτσι ώστε να μην προκληθεί περαιτέρω φθορά στο αντικείμενο. Τα δείγματα μελανιού εξετάστηκαν υπό χαμηλό κενό (low vacuum) , 30 Pa και επιτάχυνση τάσης ηλεκτρονίων στα 20kV. Τα υπόλοιπα δείγματα τοποθετήθηκαν πάνω σε μια αγωγίμη ταινία διπλής όψης, η οποία ήταν κολλημένη στη βάση του

δείγματος (βάση αλουμινίου). Για τη

διαδικασία ενανθράκωσης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο εξατμιστής άνθρακα BDL-TEC CED 030 της BAL-TEC για 10 λεπτά. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία και τα δείγματα προετοιμάστηκαν, εξετάστηκαν υπό υψηλό κενό (high vacuum), 30 Pa και τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων στα 20kV. Όλα τα δείγματα εξετάστηκαν με τη χρήση BSED (Backscattered Electron Detector). Οι εικόνες SEM των



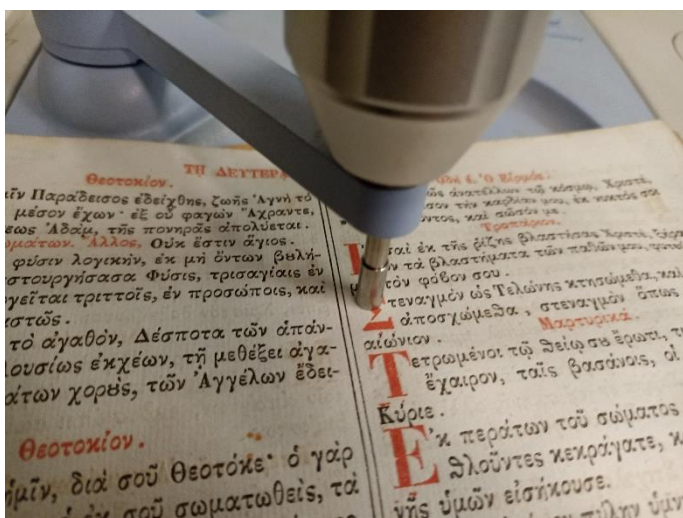
Εικόνα 4.3.1.4: δείγματα από τα υπόλοιπα υλικά του βιβλίου, κατά την προετοιμασία, πριν την επανθράκωση

δειγμάτων σε χαμηλό κενό ήταν σε μεγέθυνση X500 - X3300, εκτός από το κόκκινο μελάνι το οποίο εξετάστηκε σε X430 λόγω των μεγάλων και φωτεινών σωματιδίων χρωστικής και από το μωβ μελάνι το οποίο εξετάστηκε σε X5000 λόγω των πολύ μικρών και αχνών σωματιδίων χρωστικής. Η μικροσκοπική εξέταση έγινε υπό κενό 10-9 Torr.

4.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία FTIR είναι μια τεχνική που χρησιμοποιεί μέση υπέρυθρη ενέργεια (4000-400cm⁻¹) για την ανάλυση της μοριακής δομής και της σύνθεσης των ουσιών μετρώντας την απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων υπέρυθρου φωτός, παρέχοντας ένα μοναδικό αποτέλεσμα για ταυτοποίηση και ανάλυση. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ταυτοποίηση χρωστικών, οργανικών και ανόργανων υλικών, συνθετικών υλικών συντήρησης κ.ά

Φασματικά δεδομένα υψηλής ανάλυσης σε ένα ευρύ φασματικό εύρος συλλέγονται ταυτόχρονα από ένα φασματόμετρο FTIR. Σε σύγκριση με ένα φασματόμετρο διασποράς, το οποίο μετρά την ένταση σε ένα περιορισμένο εύρος μηκών κύματος κάθε φορά, αυτό προσφέρει ένα σημαντικό πλεονέκτημα. Η μέτρηση της ποσότητας φωτός που απορροφά ένα δείγμα σε κάθε μήκος κύματος είναι ο στόχος των τεχνικών φασματοσκοπίας απορρόφησης, όπως η φασματοσκοπία FTIR και η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού ("UV-vis"), μεταξύ άλλων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί απλούστερα με τη χρήση της τεχνικής της "φασματοσκοπικής διασποράς", η οποία περιλαμβάνει την εκπομπή μονοχρωματικής δέσμης φωτός σε ένα δείγμα, τη μέτρηση της ποσότητας του φωτός που απορροφάται και την επανάληψη της διαδικασίας για κάθε διαφορετικό μήκος κύματος. (Για παράδειγμα, έτσι λειτουργούν ορισμένα φασματόμετρα UV-vis) (Griffiths, 2006).



Εικόνα 7.4.1: Κατά την διάρκεια της μεθόδου FTIR

Η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier είναι μια λιγότερο φυσική μέθοδος. Με αυτή την τεχνική, μια δέσμη που περιλαμβάνει πολλές συχνότητες φωτός ακτινοβολείται ταυτόχρονα στο δείγμα, σε αντίθεση με μια μονοχρωματική δέσμη που αποτελείται από ένα μόνο μήκος κύματος, και μετράται η ποσότητα της δέσμης που απορροφάται από το δείγμα. Στη συνέχεια, ένας εναλλακτικός συνδυασμός

συχνοτήτων προστίθεται στη δέσμη, παρέχοντας ένα δεύτερο σημείο δεδομένων. Σε μικρό χρονικό διάστημα, η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται γρήγορα πολλές φορές. Στη συνέχεια, ένας υπολογιστής χρησιμοποιεί όλες αυτές τις πληροφορίες για να εργαστεί προς τα πίσω και να προσδιορίσει την απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος (Ioanid et al. 2019, Nasrazadami et al. 2016)

Ο κύριος στόχος αυτής της μεθόδου ήταν η ανίχνευση του συνδετικού υλικού και των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παραγωγή των μελανιών και του χαρτιού. Το φασματόμετρο FTIR με το οποίο διεξάχθηκε η ανάλυση ήταν το φασματόμετρο FT-IR Perkin Elmer spectrum 100 και η ανάλυση των αποτελεσμάτων επιτεύχθηκε με τη χρήση του λογισμικού SpectraGryph που δημιουργήθηκε από τον Dr. Friedrich Menges. Η συγκεκριμένη μέθοδος ανάλυσης χαρακτηρίζεται ως μη επεμβατική, οπότε δεν χρειάστηκε να συλλεχθούν δείγματα. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε απευθείας στο βιβλίο. Λάβαμε 26 σαρώσεις στο φασματικό εύρος 4000-400 cm⁻¹ και στο εύρος διαπερατότητας από 100,8 έως 94,2 %.

4.5 Ανάλυση Αμινοξέων με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης Αντίστροφης Φάσης (Reversed Phase High Pressure Liquid Chromatography ή RP-HPLC)

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα στην Ευρώπη, ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνταν συνέχεια από τυπογραφεία και κατασκευαστές χαρτιού ήταν η ζελατίνη. Μερικοί από τους λόγους για τους οποίους, γινόταν χρήση ζελατίνης ήταν αρχικά το κολλάρισμα του χαρτιού. Με την χρήση της ζελατίνης μπορούσαν να μειώσουν την απορροφητικότητα και τις επιφανειακές ιδιότητες του χαρτιού. Επίσης έκανε το χαρτί ανθεκτικό στο νερό και στην τριβή. Αυτό ήταν σημαντικό για διάφορες χρήσεις του χαρτιού, όπως η γραφή και η εκτύπωση. Ακόμα, η ζελατίνη ήταν ένα αρκετά προσιτό οικονομικά υλικό, το οποίο χρησιμοποιούνταν για κολλάρισμα στην Ευρώπη από τον 13^ο αι. (Kolbe G., 2004).

Η ζελατίνη επίσης έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των φωτογραφικών υλικών και την πορεία ανάπτυξης της φωτογραφικής διαδικασίας εκτύπωσης. Ο σημαντικότερος ρόλος της ζελατίνης ήταν ως συνδετικό υλικό για τα φωτοευαίσθητα άλατα αργύρου στην επιφάνεια της emulsion. Αυτό επέτρεπε την ομοιόμορφη κατανομή των φωτοευαίσθητων ενώσεων στην επιφάνεια των φωτογραφικών χαρτιών και φιλμ, εξασφαλίζοντας σταθερή ποιότητα εικόνας. Επίσης ως ένα εύκαμπτο και σταθερό μέσο για την emulsion, επέτρεπε την επικάλυψή του σε διάφορα υποστρώματα, όπως γυάλινες πλάκες, φιλμ και χαρτί. Αυτή η ευελιξία ήταν απαραίτητη για την ανάπτυξη διαφορετικών φωτογραφικών μορφών και διαδικασιών. Τέλος, με την χρήση της ζελατίνης στην διαδικασία εκτύπωσης φωτογραφικών, διασφάλιζαν σαφήνεια και ευκρίνεια

στην εικόνα, για αυτό και η διαδικασία τυποποιήθηκε και προωθήθηκε στην μαζική παραγωγή. (Waldthausen C., 2015)

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) έχει χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις ζελατίνης σε φωτογραφικά χαρτιά και χαρτιά εκτύπωσης βιβλίων. Η ζελατίνη αποτελεί βασικό συστατικό στα παραδοσιακά φωτογραφικά υλικά, όπως το φωτογραφικό χαρτί και τα φιλμ, και παίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση του φωτοευαίσθητου αργύρου (άργυρος αλογονίδη). (Waldthausen C., 2015)

4.5.1 Μεθοδολογία

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντίστροφης φάσης είναι πολύ αποτελεσματική τεχνική για τον προσδιορισμό της σύστασης αμινοξέων των πρωτεϊνών σε επίπεδο υπομικρογραμμάτων.

Η **HPLC** μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της καθαρότητας και της σύστασης της ζελατίνης στα φωτογραφικά υλικά, όπως και για την ανάλυση υποπροϊόντων ή προσθέτων που ενδέχεται να επηρεάζουν την απόδοση ή τη μακροχρόνια σταθερότητα του χαρτιού. Συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για:

- Τον προσδιορισμό των πρωτεϊνών και των αμινοξέων στη ζελατίνη.
- Την ανίχνευση τυχόν ρύπων ή προσθέτων (όπως πλαστικοποιητών ή χρωστικών ουσιών).
- Την ανάλυση της διάσπασης της ζελατίνης λόγω γήρανσης ή έκθεσης σε περιβαλλοντικούς παράγοντες (π.χ., υγρασία, θερμοκρασία).

Συνεπώς, η HPLC αποτελεί πολύτιμο εργαλείο στη μελέτη και διατήρηση φωτογραφικών υλικών, βοηθώντας στην ανάλυση της σύστασης και της κατάστασης της ζελατίνης και άλλων συστατικών, όπως είναι πχ. το χειροποίητο χαρτί.

4.5.2 Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα για τις αναλύσεις αμινοξέων, περιλαμβάνουν δείγματα αναφοράς (φωτογραφικά χαρτιά), έτσι ώστε τα αποτελέσματα να συγκριθούν με αυτά των αυθεντικών δειγμάτων που προέρχονται από το βιβλίο.

Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε η αναλυτική διαδικασία για τον προσδιορισμό των πρωτεϊνικών συνδετικών ουσιών. Η βελτιστοποίηση της παραγωγοποίησης και των χρωματογραφικών συνθηκών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πρότυπου διαλύματος αμινοξέων (AA) και πρότυπων διαλυμάτων αμινοξέων ζελατίνης (από την Fluka). Στο πρότυπο διάλυμα AA οι ενώσεις συγκέντρωσης αμινοξέων βρίσκονται σε HCl 0,1N στις αναφερόμενες συγκεντρώσεις $\pm 4\%$ ως εξής: 2.50 $\mu\text{Moles/ml}$ αλανίνη (ala) και γλυκίνη (gly), βαλίνη (val), λευκίνη (leu), ισολευκίνη (ile), σερίνη (ser), μεθειονίνη (met), φαινυλαλανίνη (phe), ασπαρτικό οξύ (asp), γλουταμινικό οξύ (glu), λυσίνη (lys), τυροσίνη (tyr), προλίνη (pro), θρεονίνη (thr), αργινίνη (arg), ιστιδίνη (his) και 1. 25 $\mu\text{Moles/ml}$ κυστεΐνης (cys).

Η αναλυτική διαδικασία συνοψίζεται ως εξής: Μερική ποσότητα του πρότυπου διαλύματος αμινοξέων (2,5 mM) προστέθηκαν στο ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος (pH 8,5) σε διαφορετικές αναλογίες. Ένας όγκος 100 μL ρυθμιστικών διαλυμάτων αμινοξέων παράχθηκε με την προσθήκη διαδοχικά 100 μL διαλύματος FMOC-Cl και 160 μL όγκου αντιδραστηρίου διάσπασης και 140 μL αντιδραστηρίου απόσβεσης. Αλλοιώσεις των 5 μL , από τα παρασκευασμένα διαλύματα αντίδρασης, εγχύθηκαν στο σύστημα HPLC. Τα δείγματα αναφοράς Ref_photo 2c (11,4mg), ref_photo_letters (8.3mg) και το αυθεντικό δείγμα sample 1b_a (8mg) υποβλήθηκαν σε όξινη υδρόλυση υπό ροή αζώτου (1mL HCl 6N, 110°C για 24h). Στο τέλος της υδρόλυσης, τα δείγματα αφέθηκαν να ψυχθούν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 40°C μέχρι να στεγνώσουν πλήρως. Στο εναπομείναν ξηρό υλικό προστέθηκε 1 mL H₂O, για να παρασκευαστεί ένα βασικό διάλυμα και αποθηκεύτηκε στους 4°C. Μερική ποσότητα (1 μL) του υδρολύματος προστέθηκαν σε 490 μL ρυθμιστικού διαλύματος βορικού άλατος, pH 8,5. Από το διάλυμα αυτό λήφθηκαν 100 μL για παραγωγοποίηση σύμφωνα με τη συνήθη διαδικασία και το μείγμα χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση με HPLC-FD. Πραγματοποιήθηκαν διπλές υδρολύσεις και παραγωγοποιήσεις. Για κάθε μίγμα αντίδρασης πραγματοποιήθηκε μία έγχυση HPLC (20 μl). Η διαδικασία αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό των ακόλουθων αμινοξέων: ασπαρτικό οξύ (asp), γλουταμινικό οξύ (glu), υδροξυπρολίνη (hyp), σερίνη (ser), γλυκίνη (gly), θρεονίνη (thr), αλανίνη (ala), προλίνη (pro), τυροσίνη (tyr), αργινίνη (arg), βαλίνη (val), ισολευκίνη (iso), λευκίνη (leu) και φαινυλανανίνη (phe).

Όλα safety data sheet των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στο παράρτημα B.

4.5.3 Προετοιμασία δειγμάτων



Εικόνα 4.5.3: Το αυθεντικό δείγμα από το βιβλίο. (1b_a , σελίδα 15 verso)

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο HPLC με ανιχνευτή φθορισμού, ανιχνεύθηκε το προφίλ των παραγώγων FMOC-AA μετά από υδρολυτική αποσύνθεση και παραγωγοποίηση παραγωγοποίηση αμινοξέων με χλωρομυρμηκικό 9-φθορενυλμεθυλεστέρα (9-fluorenylmethyl chloroformate) (FMOC-Cl). Πραγματοποιήθηκε μία έγχυση 20μl για κάθε διάλυμα παραγωγοποίησης.

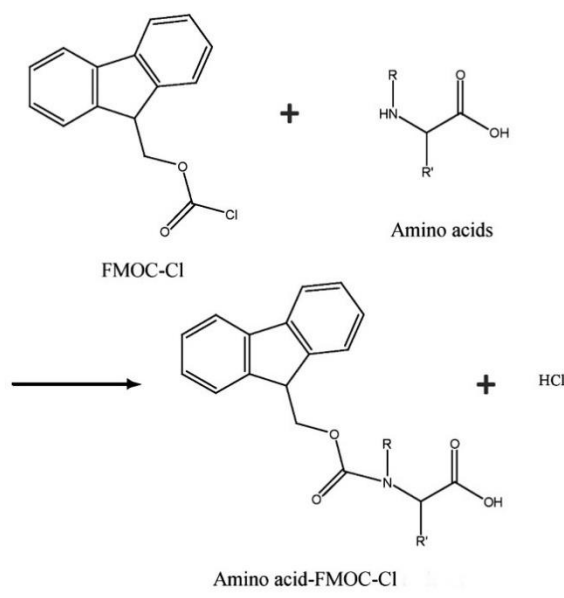
Αναλυτικά:

Υδρόλυση

- Σε 8 mg δείγματος (χαρτί βιβλίου) προστίθεται 1 mL HCl 6N.
- Ακολουθεί όξινη υδρόλυση στους 105° C για 24 ώρες.
- Το υδρόλυμα ξηραίνεται πλήρως στους 30° C.
- Το ξηρό υπόλοιπο επαναδιαλύεται σε όγκο 1 mL νερού, προκειμένου να παρασκευαστεί αποθεματικό διάλυμα 1μg/μL (stock solution) το οποίο φυλάσσεται στους 4° C.

Διαδικασία Παραγωγοποίησης με χλωρομυρμηκικό 9-φθορενυλμεθυλεστέρα (FMOC-Cl)

- Παραλαβή 40μL από το υδρόλυμα και προσθήκη σε αυτό 460 μL ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος (pH 8.5).
- Από αυτό το διάλυμα ελήφθησαν 100 μL για παραγωγοποίηση προσθέτοντας 100 μL διαλύματος FMOC-Cl. Ακολούθησε ανάδευση και τοποθέτηση στον κάδο υπερήχων για 10 λεπτά.
- Στη συνέχεια προστέθηκαν 60 μL αντιδραστήριου διάσπασης (cleavage). Ακολούθησε ανάδευση και τοποθέτηση στον κάδο υπερήχων για 10 λεπτά.
- Η αντίδραση στη συνέχεια διακόπηκε με την προσθήκη 140 μL αντιδραστήριου σβέσης (quenching).
- Τα αμινοξέα παραγωγοποιήθηκαν με χλωρομυρμηκικό 9-φθορενυλμεθυλεστέρα (9-fluorenylmethyl chloroformate -FMOC-Cl) [Haynes P.A. *et al.*, 1991]. Στο **Σχήμα 4.5.3.1** παρουσιάζεται η χημική αντίδραση παραγώγων αμινοξέων με το αντιδραστήριο FMOC-Cl.
- Όγκος 20 μL (0,4 μg πρωτεΐνης) από τα παρασκευασμένα διαλύματα εγχύθηκαν στο σύστημα HPLC.



Σχήμα 4.5.3.1: Χημική δομή του FMOC-Cl, γενικός τύπος αμινοξέων και προϊόντα αντίδρασης. Τα προϊόντα λαμβάνονται με την αντίδραση αμινοξέων με 5mM FMOC-Cl

και με 40 mM ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος (pH 8.5) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 λεπτά.

4.5.4 Χρωματογραφικές συνθήκες

Ένα σύστημα GBC εξοπλισμένο με μια αντλία HPLC LC 1150, ανιχνευτή UV GBC LC 1250 καθώς και φθορισμομετρικό ανιχνευτή χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των παραγώγων φθορισμού αμινοξέων σε δείγματα αναφοράς και αυθεντικά.

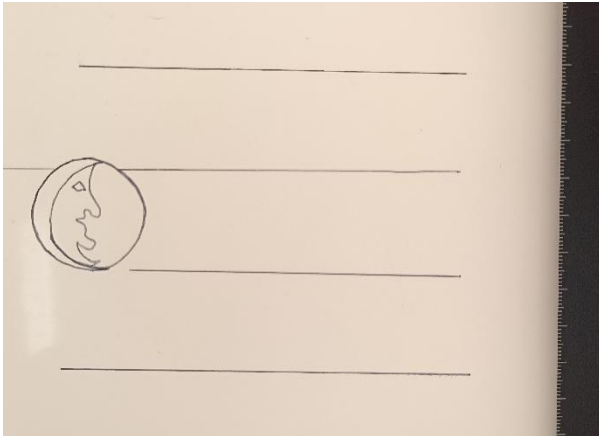
Χρησιμοποιώντας ένα σύστημα τριπλής βαθμιδωτής έκλουσης διαλυτών, διεξήχθη μια πλήρης ανάλυση αμινοξέων εντός 54 λεπτών .

- Σύστημα διαλυτών C : 90% ακετονιτρίλιο και 10% νερό
- Σύστημα διαλυτών B: 85% Νερό και 15% Μεθανόλη
- Σύστημα διαλύτη A: Σύστημα διαλύτη B και 1,5% (v/v) φωσφορικό αμμώνιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: Αποτελέσματα Εργαστηριακής Μελέτης

5.1 Μακροσκοπική Απεικόνιση

Κατά την μακροσκοπική ανάλυση καταγράφηκε η απεικόνιση της κατάστασης διατήρησης του βιβλίου καθώς και κάποια τεχνολογικά στοιχεία. Με την χρήση διερχόμενου φωτισμού, αποτυπώθηκε το υδατόσημο του κατασκευαστή του χαρτιού (εικ. 5.1.4.), καθώς και υδατογράφημα υπογραφής στο πρώτο φύλλο (εικ. 5.1.3), στοιχεία που αποδεικνύουν την χειροποίητη προέλευση του χαρτιού.



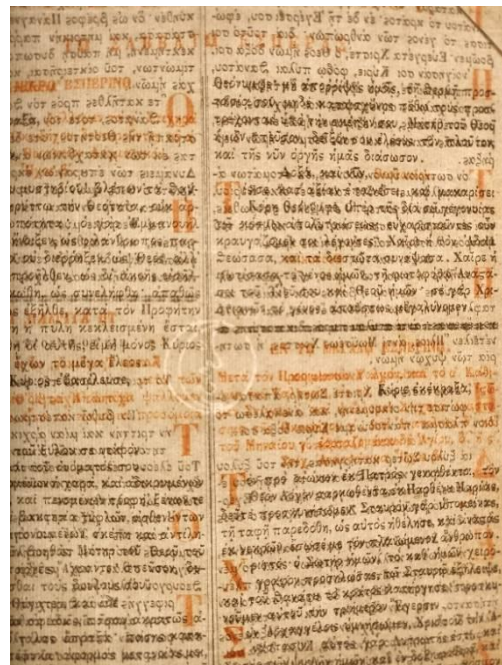
Εικόνα 5.1.1: Αποτύπωση υδατόσημου και των γραμμών ξύλινου πλαισίου (chain lines)



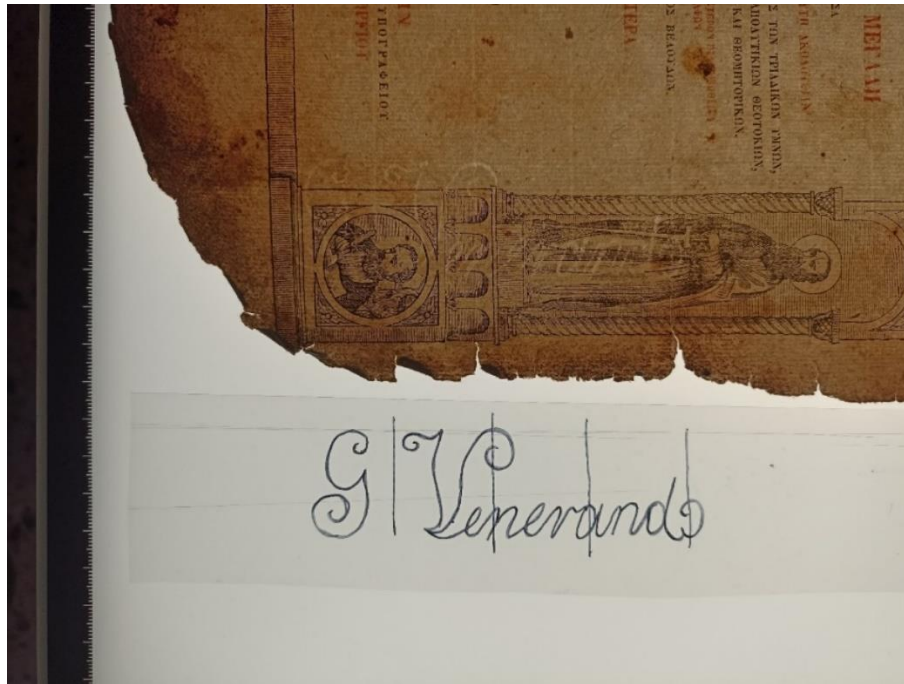
Εικόνα 5.1.2: Υδατόσημο 27,5x37 που βρέθηκε στο αρχείο Pont l'Eveque, 1539. A. Calvados



Εικόνα 5.1.3: Απεικόνιση σελίδας με διερχόμενο φωτισμό



Εικόνα 5.1.4: Απεικόνιση υδατόσημου με διερχόμενο φωτισμό



Εικόνα 5.1.5: Απεικόνιση και αποτύπωση υπογραφής της πρώτης σελίδας

Δυστυχώς δεν ταυτοποιήθηκε το σύμβολο του υδατόσημου και της υπογραφής σε καμία βιβλιογραφική πηγή. Το πιο κοντινό σχέδιο που βρέθηκε στο αρχείο του Charles-Moïse Briquet, (1907), *Les Filigranes, Dictionnaire Historique des Marques du Papier des leur apparition vers 1282 jusqu'en 1600 avec 39 figures dans le texte et 16.112 fac-similes de filigranes*, Geneva, 2 (Ci-K), p.p 235-426 είναι της εικόνας 5.1.5, το οποίο όμως χρονολογείται το 1539, σε μία περιοχή της Γαλλίας, την Pont l'Éveque.

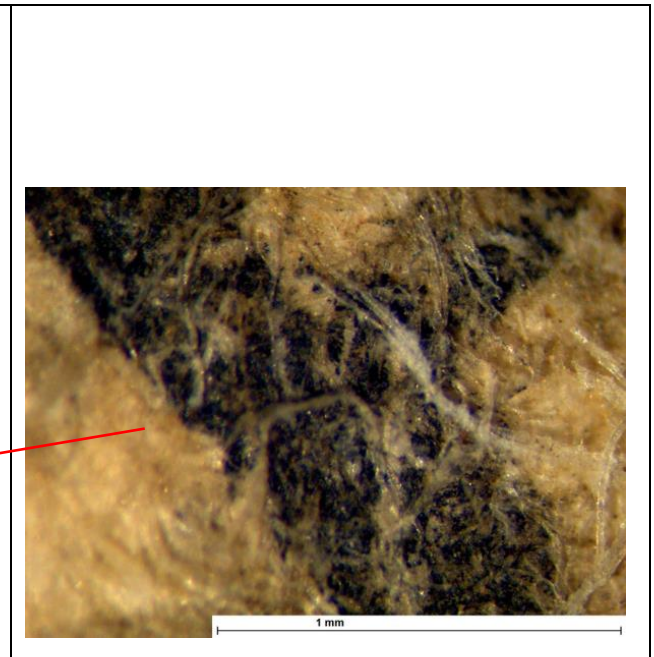
5.2 Μικροσκοπική Ανάλυση

Κατά την μικροσκοπική ανάλυση εξετάστηκαν δείγματα από όλα τα μέρη του βιβλίου υπό μεγέθυνση 6,7x έως 45x (με χρήση προσοφθάλμιων 10x), τα οποία προσέφεραν τις περισσότερες πληροφορίες για την κατάσταση διατήρησης και τεχνολογία κατασκευής του αντικειμένου. Ένα κοινό φαινόμενο που παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα μελανιού (εικ. 5.2.2, 5.2.4) που εξετάστηκαν ήταν η έλλειψη συνδετικού υλικού, και σε συνδυασμό με την τριβή, έχουν χάσει την τονικότητα τους ενώ σε πολλά σημεία ενός γράμματος εντοπίζονται μεγάλες περιοχές χωρίς υλικό.

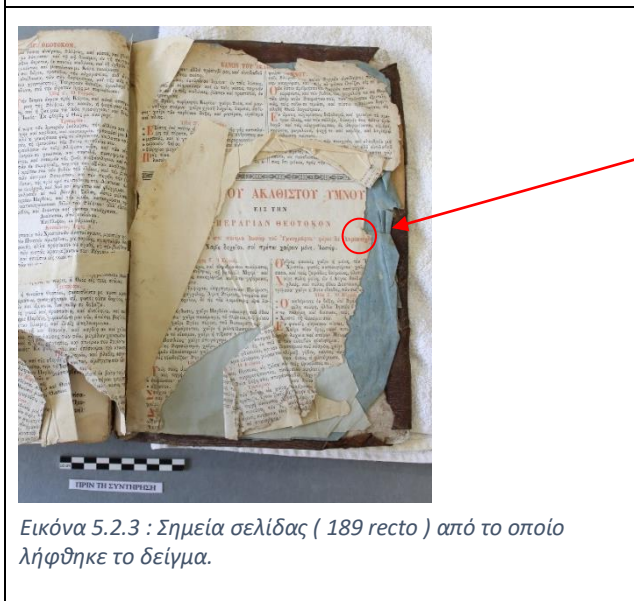
Όσο αφορά την ανάλυση του δερμάτινου καλύμματος, παρατηρούνται έντονα σπασίματα στην επιφάνεια του δέρματος, γεγονός που προκαλείται από την έλλειψη ελαστικότητας του υλικού (εικ. 5.2.6). Επίσης, εντοπίζεται έντονη γυαλάδα σε όλη την επιφάνεια του δέρματος, γεγονός που μας προδίδει την χρήση κάποιου επικαλυπτικού υλικού, πιθανόν σε μία προγενέστερη επέμβαση συντήρησης που ήδη μας είναι γνωστό ότι έχει εφαρμοστεί.



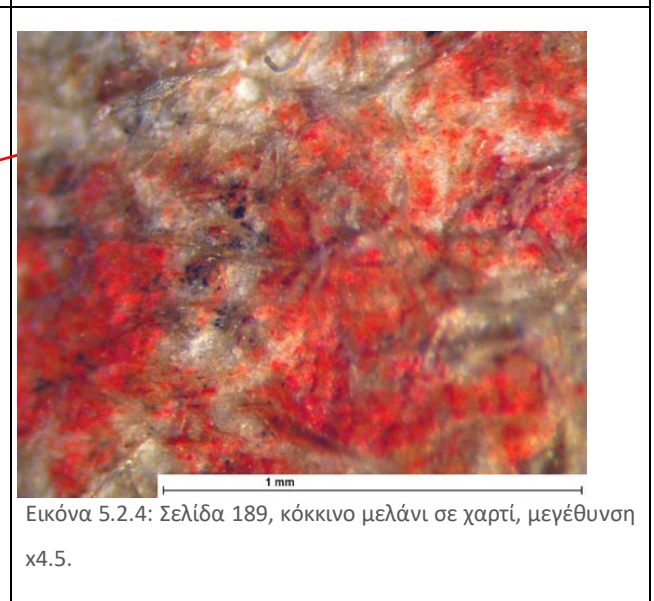
Εικόνα 5.2.1: Σημείο της σελίδας από το οποίο λήφθηκε το δείγμα.



Εικόνα 5.2.2: Σελίδα 9, μαύρο μελάνι σε χαρτί, μεγέθυνση x4.5



Εικόνα 5.2.3 : Σημεία σελίδας (189 recto) από το οποίο λήφθηκε το δείγμα.



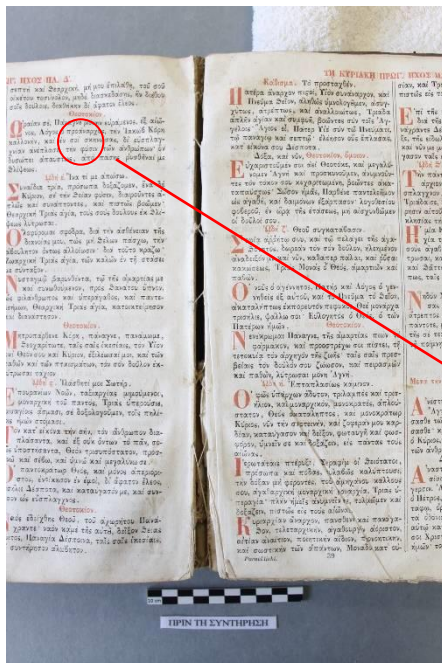
Εικόνα 5.2.4: Σελίδα 189, κόκκινο μελάνι σε χαρτί, μεγέθυνση x4.5.



Εικόνα 5.2.5: Σημείο δερμάτινου εξωφύλλου από το οποίο λήφθηκε δείγμα



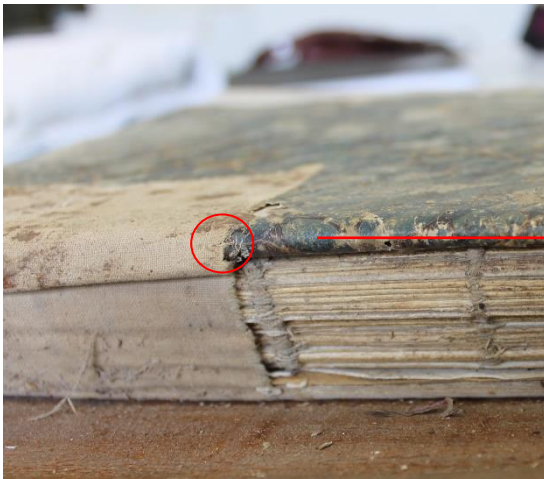
Εικόνα 5.2.6: Δείγμα δερμάτινου εξωφύλλου, μεγέθυνση x2.5



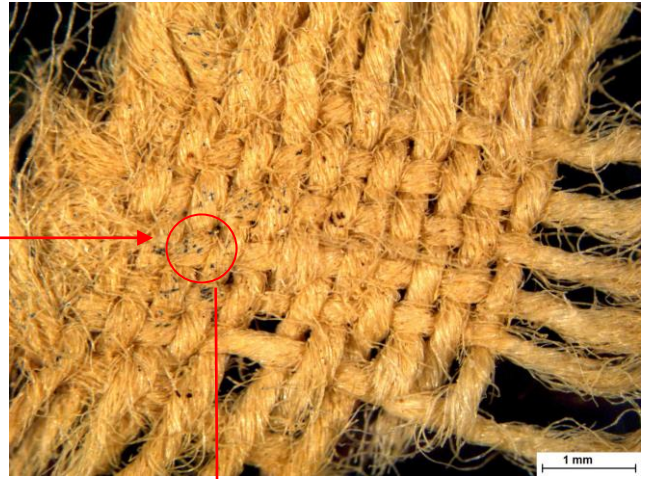
Εικόνα 5.2.7: Σημείο από το οποίο λήφθηκε δείγμα ίνας της ραφής



Εικόνα 5.2.8: δείγμα ίνας της ραφής, σε μεγέθυνση x2

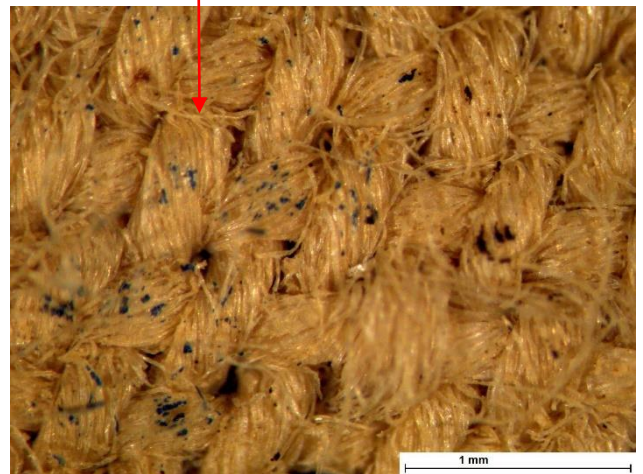


Εικόνα 5.2.9: Σημείο υφασμάτινου υποστηρίγματος ράχης, από το οποίο λήφθηκε δείγμα.



Εικόνα 5.2.10: Δείγμα υφάσματος ράχης, σε μεγέθυνση x1

Ένα μέρος της μικροσκοπικής ανάλυσης ήταν η παρατήρηση των ινών της ραφής του βιβλίου, αλλά και του υφάσματος που την υποστηρίζει. Όσο αφορά τις ίνες της ραφής (εικ. 5.2.8), μπορεί να παρατηρηθεί ότι είναι σε Z-στρέψη, ενώ οι μεμονωμένες ίνες της κλωστής έχουν κυλινδρικό σχήμα και λεία επιφάνεια, καθώς και λεπτά τοιχώματα γεγονός που τις κάνει διαπερατές στο φως και προκαλεί την εντύπωση της γυαλάδας.



Εικόνα 5.2.11: Δείγμα υφάσματος ράχης, σε μεγέθυνση x2.5

(Rzadeczka-Juga et. al., 2023) Αυτά είναι χαρακτηριστικά που εντοπίζονται στις ίνες λιναριού, οπότε υπάρχουν βάσιμες πιθανότητες οι ίνες της ραφής να προέρχονται από αυτό το υλικό.

Τέλος, αναλύθηκε και το υφασμάτινο στήριγμα της ράχης, στο οποίο παρατηρείται με ευκολία η απλή ύφανση (εικ. 5.2.10), δηλαδή το υφάδι περνάει πάνω και κάτω από το στημόνι εναλλάξ σε κάθε σειρά, δημιουργώντας το ίδιο αποτέλεσμα και στις δυο όψεις του υφάσματος, ειδικότερα όταν το στημόνι και το υφάδι είναι από το ίδιο νήμα. (Καρατζάνη, 2014). Επίσης φαίνεται να υπάρχουν κάποια μπλε υπολείμματα πάνω στις ίνες του υφάσματος, πιθανόν από το χαρτί που επικαλύπτει το χαρτόνι της πινακίδας. Στις ίνες του υφάσματος παρατηρούνται τα ίδια χαρακτηριστικά όπως και στις ίνες της ραφής, εκτός από την στρέψη που στο ύφασμα είναι S και Z.

5.3 Ανάλυση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) / Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS)

Από την οπτική ανάλυση, τόσο μακροσκοπική όσο και μικροσκοπική, παρατηρήθηκε ότι ορισμένα μελάνια που είχαν το ίδιο χρώμα είχαν οπτική διαφορά, είτε λόγω της χρήσης άλλης χρωστικής είτε λόγω διαφορετικού συνδετικού υλικού. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και το φασματομέτρο ακτίνων-χ με ενεργειακή διασπορά (EDS), εντοπίστηκαν πολλαπλές χρωστικές που χρησιμοποιούνταν για όλα τα μελάνια που βρέθηκαν στο αντικείμενο (Vila et al, 2012). Εκτός από τις πολλαπλές χρωστικές που βρέθηκαν στα μελάνια που χρησιμοποιήθηκαν, αναλύθηκαν επίσης ίνες από τη ραφή των τευχών, ένα δείγμα από το εξώφυλλο. Η ποσότητα του υλικού που ελήφθη για τα δείγματα ήταν ελάχιστη και ακριβής, όπως αναφέρεται παραπάνω ως μικροδειγματοληψία, μόνο από περιοχές του βιβλίου που η φθορά ήταν σημαντική. Τα μικροδείγματα για την ανάλυση SEM χαμηλού κενού ελήφθησαν με αποστειρωμένη μπατονέτα, γι' αυτό και σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε υψηλή παρουσία άνθρακα και οξυγόνου λόγω της κυτταρίνης του βαμβακιού. Για την ανάλυση SEM σε υψηλό κενό, παρατηρήθηκε επίσης μεγάλη ποσότητα οξυγόνου και άνθρακα, επειδή επρόκειτο για οργανικά υλικά, τα οποία είναι πλούσια σε κυτταρίνη.

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία εξέτασης των δειγμάτων με SEM για τον προσδιορισμό της μορφολογικής δομής των υλικών, αναλύθηκαν επίσης και τα φάσματα EDS για τον εντοπισμό των χημικών στοιχείων της σύνθεσης του εκάστοτε υλικού, τα οποία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.3.1: Αποτελέσματα EDS Χημικής Σύνθεσης Δειγμάτων

Δείγμα	Χημική Σύνθεση(βάρους της εκατό/weight%)
Κόκκινο μελάνι από τον τίτλο στην σελίδα 62	C (23.47%), O (28.12 %), S (0.86%), K (0.72 %), Ca (0.74 %), Cr (7.56 %), Pb (38.53%)
Κόκκινο μελάνι από το κείμενο στην σελίδα 359	C (35.51%), O (21.25%), S (5.35%), Br (0.51%), Hg (37.38%).
Μαύρο μελάνι από την σελίδα 62	C (45.19 %), O (22.06 %), Ca (0.12 %).
Δείγμα από την verso πλευρά του καλύμματος	C (52.19 %), O (35.75%), Na (1.22 %), Mg (0.37%), Al (1.27%), Si (2.34%), P (0.43%), S (0.64%), Cl (0.67%), K (1.19%), Ca (2.94%),

Fe (0.99%)

Δείγμα από την κλωστή της βιβλιοδεσίας

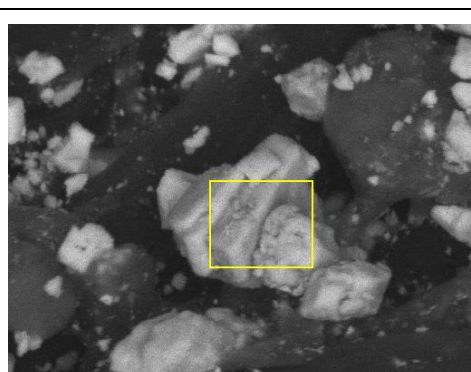
C (68.30%), O (29.69%), Na (0.49%), Mg (0.11%), Cl (0.85%), K (0.20%), Ca (0.36%)

Δείγμα από το ύφασμα υποστήριξης της ράχης

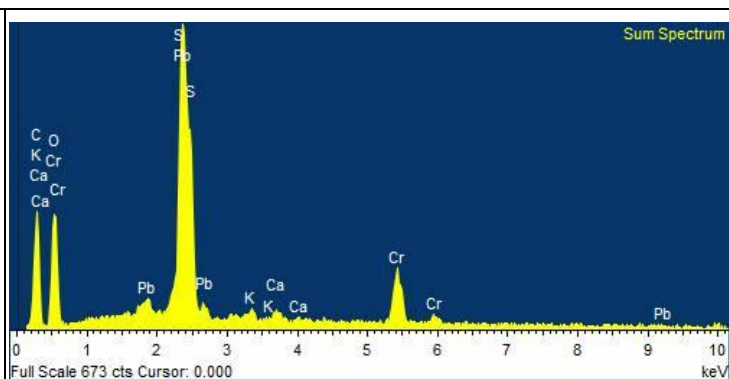
C (43.95%), O (53.18%), Na (0.33%), Al (0.34%), Si (0.54%), P (0.14%), S (0.19%), Cl (0.46%), K (0.16%), Ca (0.54%), Fe (0.17%)

Πίνακας 5.3.1 Αποτελεσμάτων SEM/EDS: (Παράρτημα Α)

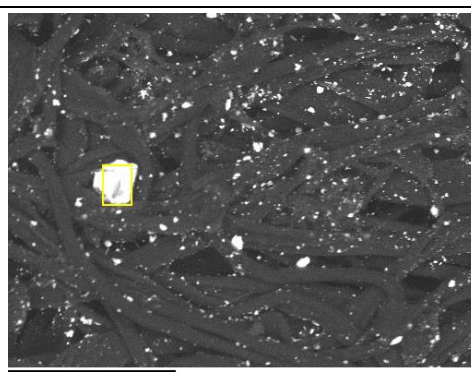
Ένα φαινόμενο που ξεχώρισε κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων της μεθόδου, ήταν ότι δείγματα κόκκινου μελανιού από διαφορετικά σημεία του κειμένου, έδειξαν διαφορετική χημική σύνθεση. Εκτός από τον άνθρακα και το οξυγόνο, στο δείγμα της εικ. 5.3.1 παρατηρείται ένα μεγάλο ποσοστό στο χρώμιο Cr και στον μόλυβδο Pb (εικ. 5.3.2). Σε αντίθεση, στην εικ. 5.3.3, εντοπίζεται κατευθείαν οπτική διαφοροποίηση αφού το δείγμα φαίνεται να φωσφορίζει. Αναλύοντας όμως και το φάσμα EDS (εικ. 5.3.4) του δείγματος, είναι φανερό ότι και η χημική σύνθεση διαφέρει. Με βάση την χημική ανάλυση παρατηρείται αυξημένη ποσότητα υδραργύρου (Hg) και θείου (S).



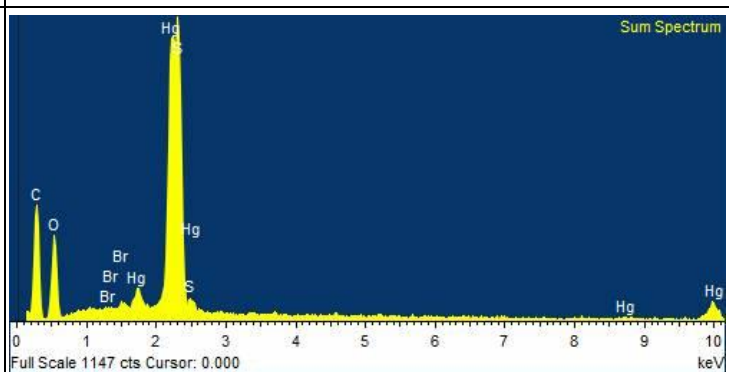
Εικόνα 5.3.1: απεικόνιση SEM, δείγμα από την σελ. 62, κόκκινο μελάνι από τον τίτλο, μεγέθυνση x3500



Εικόνα 5.3.2: φάσμα EDS, του δείγματος (62-titlos-melani)



Εικόνα 5.3.3: απεικόνιση SEM, δείγμα από την σελ. 359, από διακοσμητικό κόκκινο γράμμα, σε μεγέθυνση x430

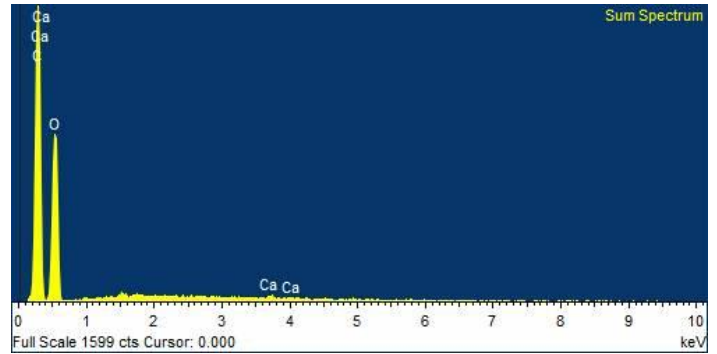


Εικόνα 5.3.4: φάσμα EDS, του δείγματος (359-kokkino-melani)

Όσο αφορά το μαύρο εκτυπωτικό μελάνι, δηλαδή το κύριο μελάνι του κειμένου, όλα τα δείγματα είχαν σχεδόν παρόμοιες στοιχειακές αναλύσεις, οπότε είχε χρησιμοποιηθεί ένα είδος μελανιού. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο φάσμα EDS (εικ. 5.3.6) της μαύρης χρωστικής στην εικ. 5.3.5, η στοιχειακή ανάλυση επικρατεί μόνο ο άνθρακας, το οξυγόνο και το ασβέστιο.

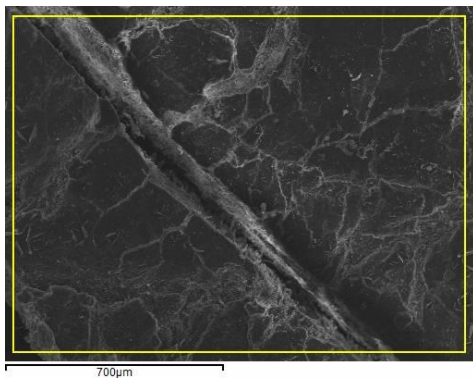


Εικόνα 5.3.5 : απεικόνιση SEM, δείγμα από την σελ. 62, από μαύρο γράμμα, σε μεγέθυνση x900

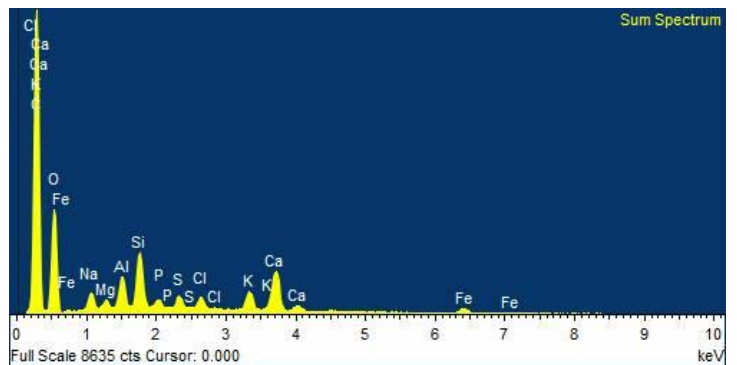


Εικόνα 5.3.6: φάσμα EDS, του δείγματος (62-melani-mauro)

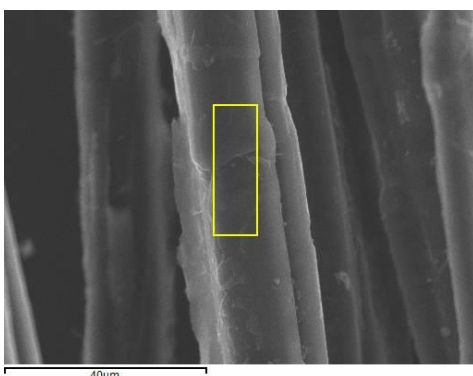
Εκτός από τα εκτυπωτικά μελάνια, εξετάστηκαν και τα υπόλοιπα στοιχεία του βιβλίου, όπως το υλικό του καλύμματος, οι ίνες της ραφής και ύφασμα που στηρίζει τη ράχη.



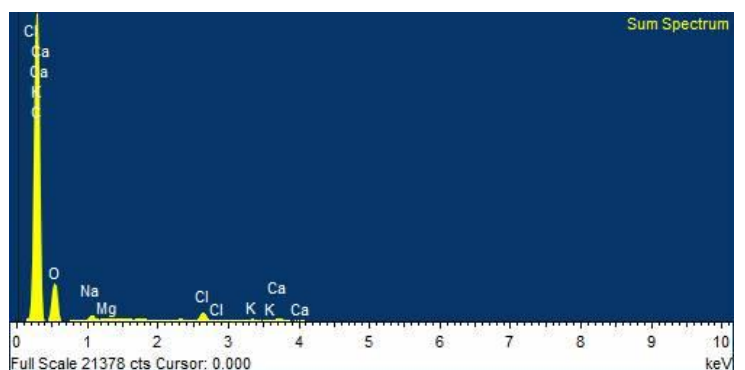
Εικόνα 5.3.7: απεικόνιση SEM, δείγμα από το εξώφυλλο, σε μεγέθυνση x80



Εικόνα 5.3.8: φάσμα EDS, του δείγματος (D20-δερμα πίσω)



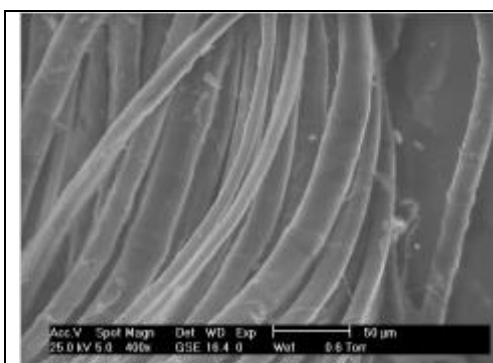
Εικόνα 5.3.9: απεικόνιση SEM, δείγμα από τη κλωστή ραφής, σε μεγέθυνση x1300



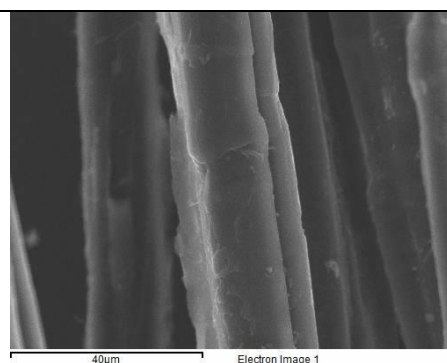
Εικόνα 5.3.10: φάσμα EDS, του δείγματος (D18-κλωστή ραφής)

Όσο αφορά, το δερμάτινο εξώφυλλο, κατά την χημική σύνθεση του δείγματος, παρατηρείται μεγαλύτερη βαρύτητα στον άνθρακα (C), το οξυγόνο (O), το αλουμίνιο (Al), το ασβέστιο (Ca), το πυρίτιο (Si) και το σίδηρο (Fe).

Όσο για τις ίνες των εικόνων 5.3.9 και 5.3.11 μεγαλύτερη έμφαση δίνεται στην απεικόνιση SEM και στα μορφολογικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται κατά την ανάλυση. Συγκεκριμένα, για την εικόνα 5.3.9, που αφορά τις ίνες απο την κλωστή ραφής παρατηρείται ότι οι ίνες έχουν λεπτά τοιχώματα και κυλινδρικό σχήμα. Επίσης ένα χαρακτηριστικό που παρατηρείται είναι η ύπαρξη κόμβου (nodes) στην ίνα δηλαδή σε αρκετά σημεία κατά το μήκος της ίνας η διάμετρος της αυξάνεται. Σε σύγκριση και με το αναφορικό δείγμα από καθαρές ίνες λιναριού, στην εικόνα 5.3.11, παρατηρείται η ταύτιση των δύο δειγμάτων και στα μορφολογικά χαρακτηριστικά, αλλά και στην ύπαρξη κόμβων.

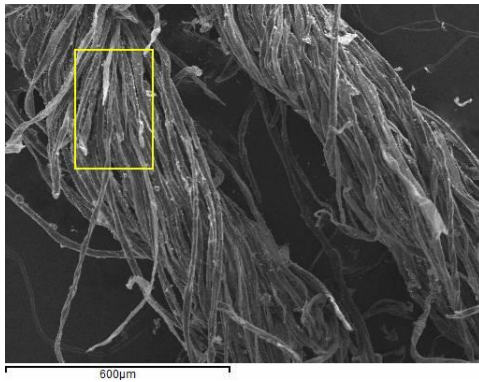


Εικόνα 5.3.11: αναφορικό δείγμα από ίνες λιναριού, πηγή: https://eprints.soton.ac.uk/162133/1/Margariti_Ethesis.pdf

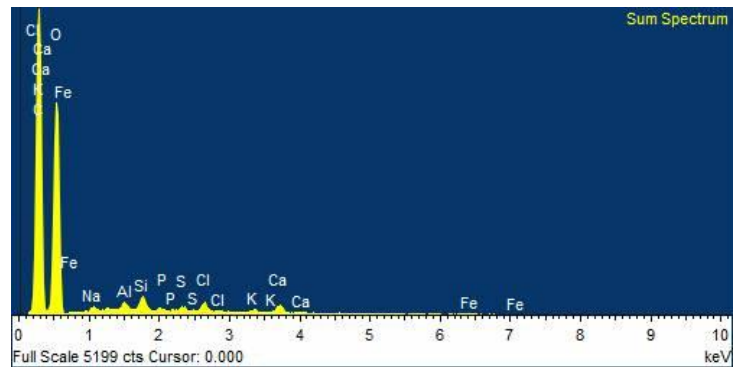


Εικόνα 5.3.12: απεικόνιση SEM, δείγμα από τη κλωστή ραφής, σε μεγέθυνση x1300

Σε σχέση με τις ίνες της εικόνας 5.3.9, η μορφολογία των ινών της εικόνας 5.3.13 που προέρχονται από το ύφασμα της ράχης, είναι αρκετά διαφορετική σε πολλά σημεία. Αρχικά, οι ίνες φαίνονται να είναι ελικοειδής και πολλές ίνες φαίνεται να μην αποτελούν κομμάτι του σχήματος.



Εικόνα 5.3.13: απεικόνιση SEM, δείγμα από το ύφασμα της ράχης, σε μεγέθυνση x95



Εικόνα 5.3.14: φάσμα EDS, του δείγματος (D16-ύφασμα ράχης)

Συνολικά, τα αποτελέσματα της μεθόδου SEM/EDS μας πιστοποίησαν ότι το μαύρο μελάνι είναι εκτυπωτικό μελάνι με βάση τον άνθρακα, ενώ το κόκκινο μελάνι είναι δύο διαφορετικών ειδών. Το κόκκινο μελάνι που έχει χρησιμοποιηθεί για τον τίτλο του κειμένου εμφανίζει αυξημένα ποσοστά χρωμίου Cr (7.56 %) και μόλυβδου Pb (38.53 %), γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη της χρωστικής «κόκκινο του χρωμίου» ($PbO \cdot PbCrO_4$), ενώ το κόκκινο μελάνι που έχει χρησιμοποιεί για τα κόκκινα διακοσμητικά γράμματα εντός του κειμένου εμφανίζει αυξημένα ποσοστά υδραργύρου Hg (37.38%) και θείου S (5.35%), το οποίο πιστοποιεί την ύπαρξη της κιννάβαρης (HgS) στο δείγμα. Όσο αφορά το εξώφυλλο, με βάση την στοιχειακή σύνθεση του δείγματος, φαίνεται ότι έχει υποστεί επεξεργασία με φυσικές τανίνες (Massadikona et al., 2020). Τέλος, οι ίνες της κλωστής της ραφής με βάση την μορφολογική τους δομή μάλλον είναι ίνες λιναριού καθώς και οι ίνες του υφάσματος υποστήριξης της ράχης.

5.4 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης SEM/EDS σχετικά με την αναγνώριση και την ταυτοποίηση των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν στα εκτυπωτικά μελάνια, με τη χρήση του FTIR ήταν εφικτό να πραγματοποιηθεί μια εκτίμηση για το είδος των οργανικών υλικών που περιέχονται στο συνδετικό υλικό των μελανιών. Επίσης λήφθηκαν τιμές και για τα δείγματα χαρτιού αλλά και για το κάλυμμα του βιβλίου. Τα δείγματα που μας έδωσαν τα αποτελέσματα με τις περισσότερες πληροφορίες είναι τα ακόλουθα. Στην εικ. 5.4.1 οι κορυφές του φάσματος του δείγματος μαύρου μελανιού (MS_Note_Ink): 3279-1cm, 2898-1cm, 2841-1cm, 1636-1cm, 1544-1cm, 1416-1cm, 1317-1cm, 1239-1cm, 1007-1cm και 873-1cm και στην εικ. 5.4.2 του δείγματος μαύρου μελανιού (9_black) με τις εξής κορυφές: 3331-1cm, 3279-1cm, 2916-1cm, 2850-1cm, 1643-1cm, 1544-1cm, 1426-1cm, 1316, 1030-1cm, 519-1cm, 435-1cm, 389-1cm.

Από όλες τις κορυφές των φασμάτων των δύο δειγμάτων, αυτές με την μεγαλύτερη σημασία έχουν καταγεγραφεί στον παρακάτω πίνακα.

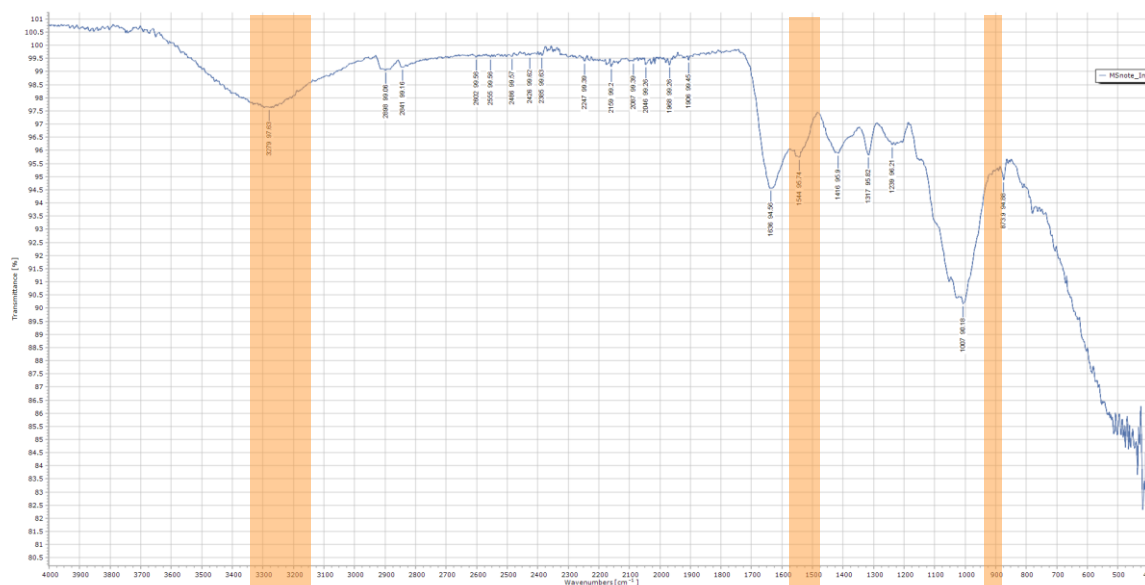
Πίνακας 5.4.1 Σημαντικές Κορυφές των Φασμάτων των Δειγμάτων

Δείγμα

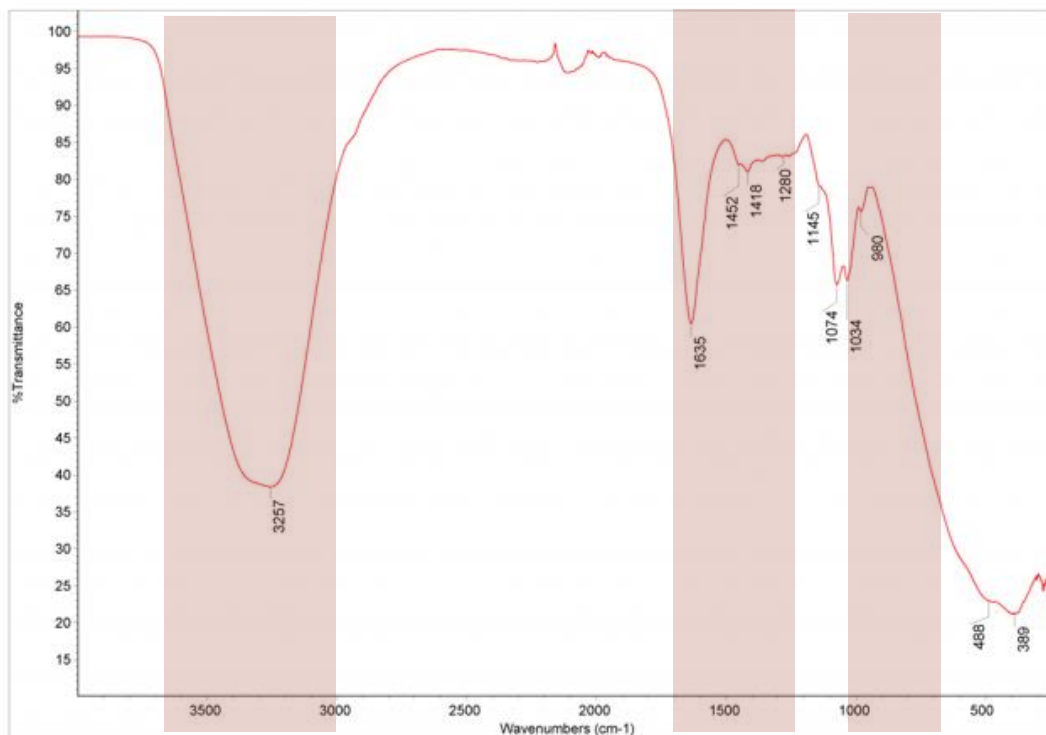
Σημαντικές Κορυφές

MS_NoteInk (δείγμα από μαύρο μελάνι)	3279-1cm, 1636-1cm, 1074-1cm
9_Black(δείγμα από μαύρο μελάνι της σελ. 9	2898-1cm, 1428-1cm, 665-1cm

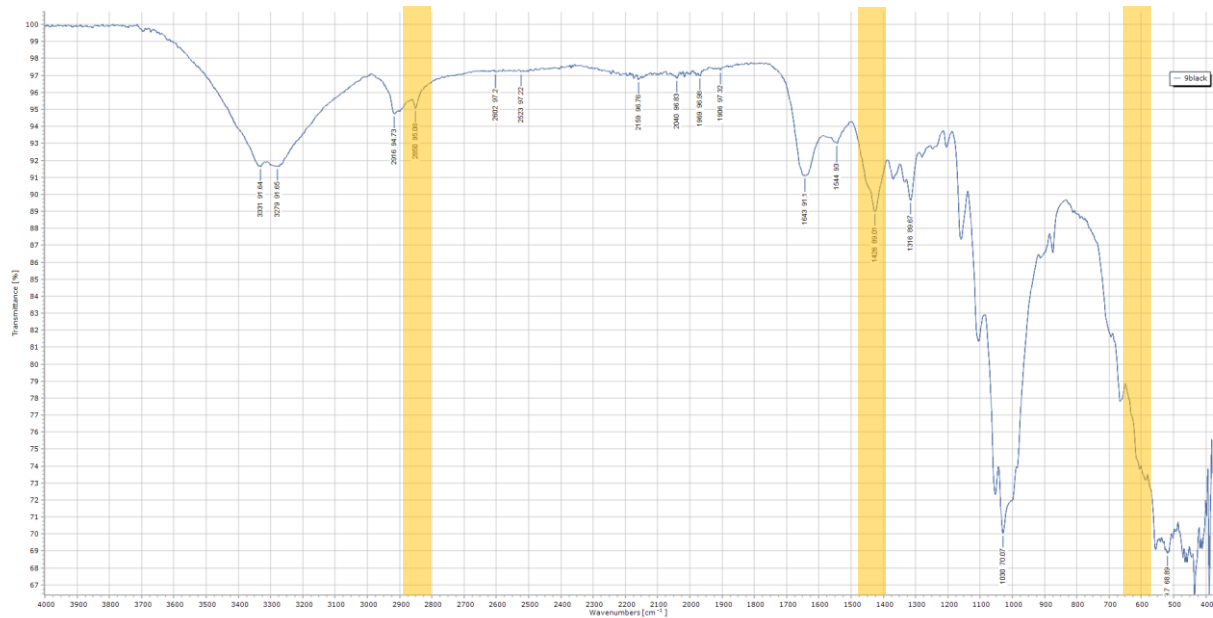
Πίνακας 5.4.1: Σημαντικές κορυφές επιλεγμένων δειγμάτων (Παράρτημα Α)



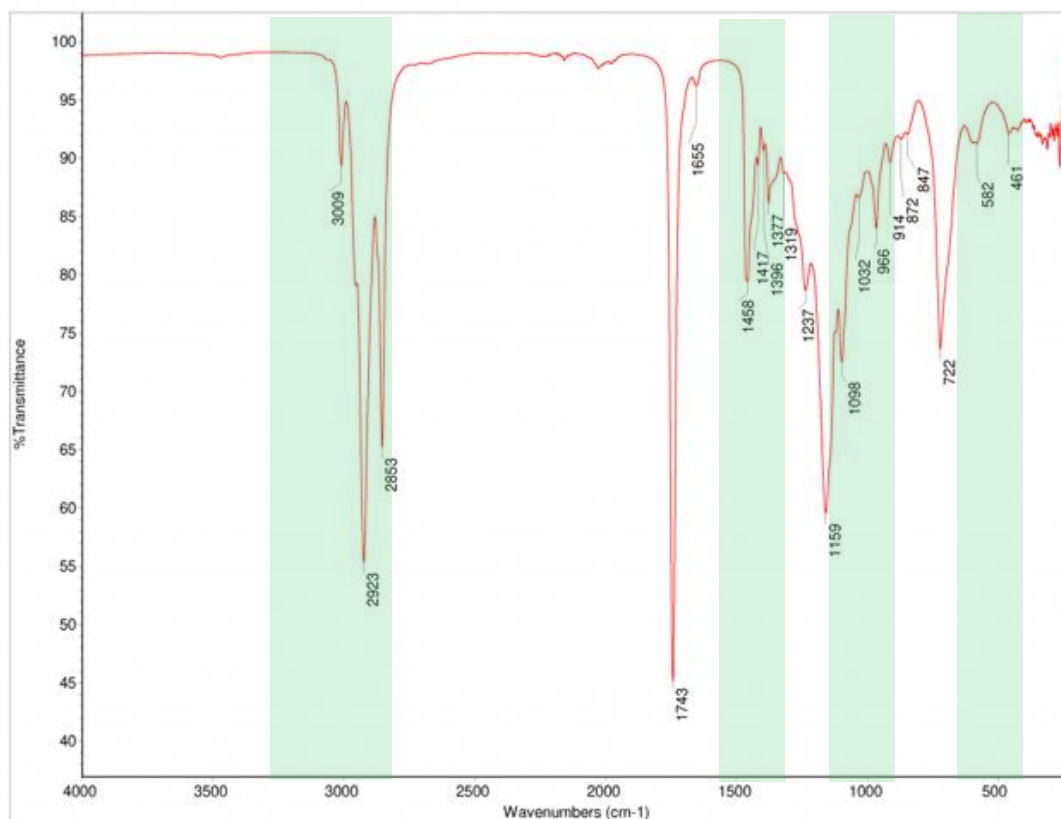
Εικόνα 5.4.1: φάσμα FTIR του δείγματος μελανιού (MS_Note_Ink) με σημειωμένες τις κορυφές ενδιαφέροντος



Εικόνα 5.4.2: πρότυπο φάσματος Αραβικού κόμμεος από: ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm^{-1} Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408 (13), pp 3373–3379



Εικόνα 5.4.3: φάσμα FTIR του δείγματος μελανιού (9_black) με σημειωμένες τις κορυφές ενδιαφέροντος.



Εικόνα 5.4.4: πρότυπο φάσμα καρυδέλαιου από: ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm^{-1} Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408 (13), pp 3373–3379

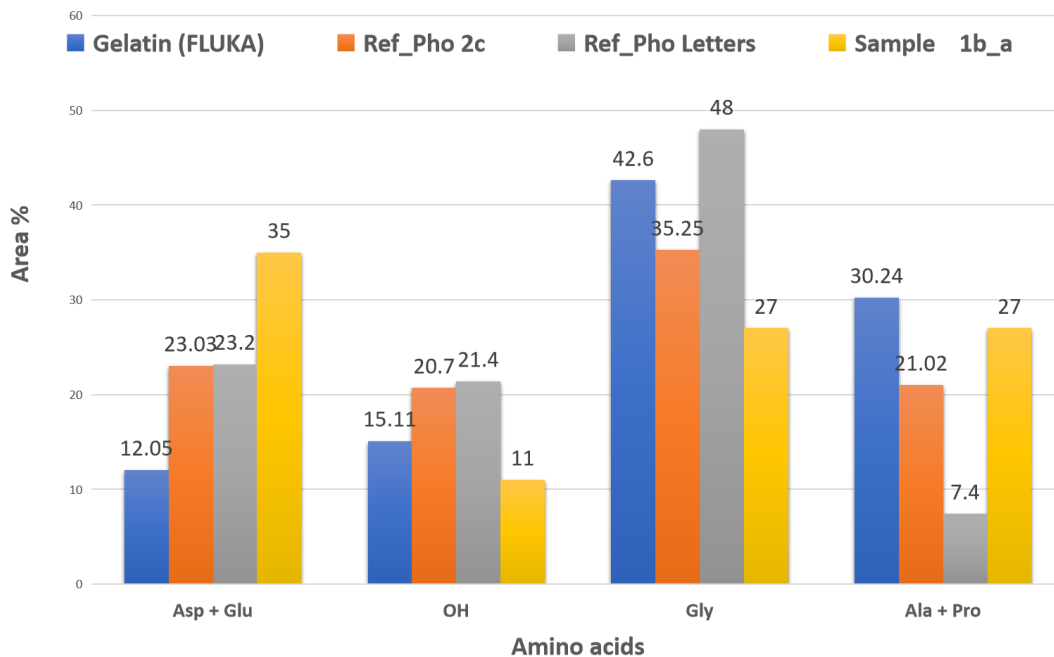
Με βάση τις κορυφές του φάσματος του πρώτου δείγματος (εικ. 5.4.1), οι κορυφές του φάσματος ταυτίζονται τις κορυφές του πρότυπου δείγματος αραβικού κόμμεος (εικ. 5.4.2), γεγονός που πιστοποιεί την ύπαρξη του στο δείγμα. Εξίσου οι κορυφές του φάσματος του δεύτερου δείγματος (εικ. 5.4.3) ταυτίζονται με τις κορυφές του πρότυπου δείγματος καρυδέλαιου (εικ. 5.4.4), άρα εξακριβώνεται η ύπαρξη του στο δείγμα.

5.5 Ανάλυση αμινοξέων με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης Αντίστροφης Φάσης (Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography ή RP-HPLC)

Τα δείγματα αναφοράς από φωτογραφικά χαρτιά του 19ου αιώνα (Ref_Photo 2c & Ref_Photo Letters) έδειξαν την παρουσία ζελατίνης, καθώς τα χαρακτηριστικά αμινοξέα της ζελατίνης (υδροξυπρολίνη (OH), γλυκίνη (Gly) και ασπαρτικό οξύ (Asp)) της πρωτεΐνης βρίσκονται σε σημαντική αναλογία, σε σύγκριση με το πιστοποιημένο πρότυπο ζελατίνης (Fluka) όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Σύγκριση των αμινοξέων (% κατά βάρος) του αυθεντικού δείγματος με τα πρότυπα και τη ζελατίνη (Fluka)»

Αμινοξέα	Ζελατίνη (Fluka)	Ref_Photo 2c	Ref_photo letters	Sample 1b_a
OH	15.11	20.7	21.4	11
Gly	42.6	35.25	48	27
Ala + Glu	12.05	23.03	23.2	35
Ala + Pro	30.24	21.02	7.4	27



Εικόνα 5.5.1: Σύθεση αμινοξέων (%) των δειγμάτων αναφοράς και των αυθεντικών δειγμάτων

Το αυθεντικό δείγμα συγκρίνεται με τα πρότυπα και είναι προφανές ότι περιέχει ζελατίνη. Η παρουσία υδροξυπρολίνης (OH) και η υψηλή περιεκτικότητα του δείγματος σε γλυκίνη υποδηλώνουν τη χρήση ζελατίνης στο χαρτί του βιβλίου. Η ζελατίνη χρησιμοποιούνταν συνήθως στη διαδικασία παραγωγής χαρτιού τον 19ο αιώνα. Ο πρωταρχικός σκοπός της χρήσης ζελατίνης στο χαρτί ήταν το κολλάρισμα. Το κολλάρισμα με ζελατίνη περιελάμβανε την προσθήκη διαλύματος ζελατίνης στο χαρτί για να το κάνει λιγότερο απορροφητικό στο μελάνι και το νερό, εξασφαλίζοντας ότι το μελάνι θα καθόταν στην επιφάνεια αντί να απορροφάται από τις ίνες. Αυτό ήταν ιδιαίτερα σημαντικό για τη γραφή και την εκτύπωση, ώστε να επιτυγχάνονται καθαρές, αιχμηρές γραμμές χωρίς το μελάνι να απλώνεται και να δημιουργεί κηλίδες στην επιφάνεια (Andrasko J., 2001, Lofgren A. et al., 1993).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: Προληπτική Συντήρηση – εργασίες συντήρησης –

6.1 Προληπτική Συντήρηση – Κατάλληλη Αποθήκευση – Περιβαντολλογικές Συνθήκες

Με βάση το ICOM, η προληπτική συντήρηση ορίζεται ως όλα τα μέτρα και τις δράσεις που αποσκοπούν στην αποφυγή και την ελαχιστοποίηση της μελλοντικής υποβάθμισης ή απώλειας. Ενέργειες και μέτρα πραγματοποιούνται στο πλαίσιο ή στον περιβάλλοντα χώρο ενός αντικειμένου, αλλά συχνότερα μιας ομάδας αντικειμένων, ανεξαρτήτως ηλικίας και κατάστασης. Αυτά τα μέτρα και οι δράσεις είναι έμμεσα - δεν παρεμβαίνουν στα υλικά και τις δομές των αντικειμένων. Δεν τροποποιούν την εμφάνισή τους. (ICOM, 2008).

Όσο αφορά τις συλλογές βιβλίων το φως, η θερμότητα, η υγρασία, τα έντομα, η σκόνη και ο απρόσεκτος χειρισμός τις επιβαρύνουν. Μπορεί να περιέχουν μια μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων συστατικών: ξύλινα πλαίσια, φύλλα χαρτιού ή περγαμηνής, υφασμάτινα ή δερμάτινα καλύμματα, μεταλλικά στοιχεία και πολλά άλλα διαφορετικά μελάνια και χρωστικές ουσίες. Κάθε ένα από αυτά τα υλικά ανταποκρίνεται διαφορετικά στις περιβαλλοντικές συνθήκες και τα πιο ευαίσθητα συστατικά καθορίζουν ιδανικά τον τρόπο με τον οποίο τα βιβλία χειρίζονται, αποθηκεύονται, στεγάζονται και εκτίθενται. Αν και τα κατεστραμμένα βιβλία μπορούν συχνά να διασωθούν μέσω των εργασιών συντήρησης, είναι πολύ πιο οικονομικό και αποτελεσματικό να προληφθεί η φθορά τους ακολουθώντας ορισμένες βασικές οδηγίες.

Η αποθήκευση σε δροσερό, ξηρό, καθαρό και σταθερό μέρος μπορεί να παρατείνει τη διάρκεια ζωής ενός βιβλίου (Caswell-Olson B et al., 2002). Τα χειρόγραφα και τα έντυπα έγγραφα συχνά αποθηκεύονται σε προστατευτικά κουτιά και φακέλους αρχειακής ποιότητας, κατασκευασμένα από υλικά χωρίς οξέα και λιγνίνη. Τα έγγραφα με μεγάλη χρήση μπορούν να αποθηκευτούν ή να εγκιβωτιστούν σε διαφανή θήκη ή φάκελο από πολυεστερικό φιλμ (Mylar). Για παραπάνω προστασία κατά της δημιουργίας οξέων, τα υλικά αποθήκευσης με βάση το χαρτί μπορεί να έχουν ένα ρυθμιστικό υλικό, όπως ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο μπορεί να εξουδετερώνει τα οξέα καθώς σχηματίζονται στα υλικά αποθήκευσης (Ogden S., 1999). Τα αντιόξινα κουτιά δεν πρέπει να περιέχουν μικρό αριθμό βιβλίων περιορισμένου μεγέθους, ενώ αν επρόκειτο για έγγραφα πρέπει να διαχωρίζονται από διαχωριστικά χαρτιά χωρίς οξύ/λιγνίνη, χωρίς όμως το κουτί να είναι υπερπλήρες. Αρχειακό υλικό μεγάλου μεγέθους αποθηκεύεται καλύτερα οριζόντια σε ένα ντουλάπι με ρηχά συρτάρια (State Library of Victoria, 2015). Εάν τα κουτιά είναι μερικώς γεμάτα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαχωριστικά ή το κουτί μπορεί να αποθηκευτεί οριζόντια (CCI, 2002). Τα βιβλία μεσαίου μεγέθους πρέπει να τοποθετούνται στα ράφια κάθετα, δίπλα-δίπλα, ώστε να μπορούν να στηρίζουν το ένα το άλλο (Caswell-Olson B. Et al., 2022). Τα ράφια δεν πρέπει να είναι υπερπλήρη και να βρίσκονται μακριά από τους

εξωτερικούς τοίχους. Τα μεγάλα ή εύθραυστα βιβλία μπορούν να αποθηκεύονται οριζόντια και εντελώς επίπεδα, αλλά η τοποθέτηση πολλών βιβλίων το ένα πάνω στο άλλο θα πρέπει να περιορίζεται στο ελάχιστο (CCI, 2002). Μέχρι πρόσφατα, τα χαλύβδινα ράφια με ψημένο σμάλτο θεωρούνταν η καλύτερη επιλογή για την αποθήκευση βιβλίων- ωστόσο, εάν δεν ψηθεί σωστά, η επίστρωση σμάλτου μπορεί να εκλύει φορμαλδεΐδη και άλλες πτητικές ενώσεις που μπορούν να βλάψουν τις συλλογές. Εάν δεν ψηθεί σωστά, τα ράφια με επικάλυψη σμάλτου δεν αποτελούν πλέον μια ευρέως συνιστώμενη επιλογή ραφιών. Οι επαγγελματικές δοκιμές μπορούν να επιβεβαιώσουν ότι τα ράφια έχουν ψηθεί σωστά. Τα χαλύβδινα ράφια με επικάλυψη πούδρας αποτρέπουν τα προβλήματα έκλυσης αερίων που σχετίζονται με το ψημένο σμάλτο. Τα ράφια από επιχρωμιωμένο χάλυβα και τα ράφια από ανοδιωμένο αλουμίνιο θεωρούνται άλλες επιλογές για μεταλλικά ράφια, τα ράφια από αλουμίνιο θεωρούνται η βέλτιστη επιλογή, ιδίως για πολύ ευαίσθητα αντικείμενα- ωστόσο, είναι επίσης τα πιο ακριβά. Τα ξύλινα ράφια είναι μια πιο οικονομική επιλογή, αλλά το ξύλο πρέπει να σφραγιστεί για να αποτραπεί η εκπομπή οξέων και πτητικών ουσιών. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν χρώματα, όπως τα εποξειδικά δύο συστατικών, τα λατέξ και τα ακρυλικά, αλλά διαφέρουν ως προς την αποτελεσματικότητα και την ευκολία χρήσης τους (Ogden S.,1999).

Πίνακας 6.1.1: Περιβαντολλογικές Οδηγίες με βάση το Αυστραλιανό Ινστιτούτο Συντήρησης Πολιτιστικού Υλικού.

AICCM Περιβαντολλογικές Οδηγίες (2022)		
<i>Τύπος Κλίματος</i>	<i>Εύρος Θερμοκρασίας</i>	<i>Εύρος Σχετικής Υγρασίας (RH)</i>
Εύκρατο Κλίμα	15 – 25 °C	40 – 60 % RH 50 ± 10 % RH
Κλίμα με Υψηλή Υγρασία	15 – 25 °C	45 – 65 % RH 55 ± 10 % RH

Pagliarino A., (2002), *The Environmental Guidelines*, Australian Institute for the Conservation of Cultural Material., <https://aiccm.org.au/conservation/environmental-guidelines/>, ημ/νια ανάκτησης: 27/9/2024

Όσο αφορά τις περιβαντολλογικές συνθήκες, ο οργανισμός της AICCM (Australian Institute for the Conservation of Cultural Material) έχει δημοσιεύσει περιβαντολλογικές κατευθυντήριες οδηγίες ενεργειών (εικ. 6.1.1), οι οποίες παρέχουν εύρος τιμών θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας (RH) για τύπους με μεγάλο ποσοστό υγρασίας και εύκρατους κλιματικούς τύπους και ενθαρρύνουν τον καθορισμό παραμέτρων θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας που ανταποκρίνονται σε μια σειρά παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων των τοπικών κλιματικών

συνθηκών. Συγκεκριμένα, για εύκρατο κλίμα, προτείνουν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου να κυμαίνεται μεταξύ 15°C-25°C ενώ η σχετική θερμοκρασία 40% - 60% RH. (Pagliarino A., 2002).

Με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές που αναφέρθηκαν, στο βιβλίο της παρούσας μελέτης, ο κατάλληλος τρόπος αποθήκευσης θα ήταν εντός ενός χάρτινου αντιόξινου κουτιού ελαφρώς μεγαλύτερων διαστάσεων από το βιβλίο ώστε να τοποθετείται με ασφάλεια, χωρίς όμως να μετακινείται εσωτερικά στο κουτί. Κατά την αποθήκευση μπορεί να τοποθετηθεί και με τους δύο τρόπους, κατακόρυφα καθώς δεν είναι εύθραυστο και δεν έχει στατικές φθορές και οριζόντια μέσα σε ρηχή συρταριέρα σχεδιασμένη για αρχειακό υλικό.

6.2 Προτεινόμενες Εργασίες Συντήρησης

Οι βασικές εργασίες συντήρησης βιβλίου που προτείνονται είναι οι εξής: καθαρισμός (μηχανικός, ξηρός ή υγρός), στερέωση, συμπλήρωση και αισθητική αποκατάσταση.

6.2.1 Καθαρισμός

Για τον καθαρισμό του βιβλίου επιλέχθηκε να γίνει ξηρός και μηχανικός καθαρισμός και όχι υγρός διότι η κατάσταση διατήρησης του χαρτιού δεν απαιτούσε απαραίτητως υγρό καθαρισμό.

Αρχικά για τον καθαρισμό του βιβλίου με ένα μαλακό πινέλο απομακρύνουμε απαλά από την επιφάνεια του αντικειμένου τη χαλαρή βρωμιά και τη σκόνη. (NEDCC Staff, 2019)

Για τον καθαρισμό του βιβλίου της παρούσας μελέτης, θα απομακρυνθούν αρχικά οι χαλαροί ρύποι με ένα μαλακό φαρδύ πινέλο, και στην συνέχεια θα ακολουθήσει γομαρίσμα με απαλές κυκλικές κινήσεις σε όλο τον όγκο του βιβλίου και ειδικά στα σημεία που υπάρχουν έντονοι λεκέδες.

6.2.2 Στερέωση

Η επιδιόρθωση χαρτιού, δηλαδή η στερέωση γίνεται με τοπική ένωση σχισμών ή με ενίσχυση ρωγμών σε ένα χάρτινο στήριγμα με χρήση συγκολλητικού υλικού. Σκοπός είναι να αποκατασταθεί η αισθητική ενότητα του φύλλου και να διατηρηθεί η φυσική του ακεραιότητα (Ash N.E. et al., 1984). Ένα από τα ιαπωνικά χαρτιά που χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτή τη διαδικασία είναι τα χαρτιά πολύ λεπτού πάχους (κάτω από 10gsm), τα οποία τοποθετούνται σε

λεπτές λωρίδες στην verso πλευρά του φύλλου πάνω στο σχίσσιμο ή στην απώλεια. Οι κολλητικές ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι πρωτεϊνικού περιεχομένου, όπως πχ. οι αμυλόπαστες (από σιτάρι ή ρύζι συνήθως), αιθέρες κυτταρίνης: μεθυλοκυτταρίνη, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη που χρησιμοποιούνται ευρέως. Επίσης πρωτεϊνικά συγκολλητικά που χρησιμοποιούνται είναι και η ζελατίνη σε ρευστή μορφή. (Ash N.E. et al., 1984).

Όσο για το ιαπωνικό χαρτί, ο λόγος που επιλέγεται είναι για την απαλλαγή του από ακαθαρσίες, την ευκαμψία και τις μακριές ίνες του. Ένα συγκεκριμένο κομμάτι χαρτιού επιλέγεται για τη συμβατότητά του με το χαρτί στήριξης του σχεδίου (γενικά το χαρτί πρέπει να είναι ελαφρύτερου βάρους). Κάποια παραδείγματα ιαπωνικών χαρτιών είναι τα εξής: Πολύ λεπτό (π.χ. gampi, tosa, tengujo) λεπτό (π.χ. kizukishi, kanaryoshi, udagami, kozushi), μέτριο (π.χ. sekeishu), βαρύ (π.χ. okawara, uda). (Ash N.E. et al., 1984).

Για τις στερεώσεις του βιβλίου της παρούσας μελέτης, θα στερεωθούν όλα τα σχίσματα και οι απώλειες από την verso πλευρά, με πολύ λεπτό ιαπωνικό χαρτί (πχ. tengujo Kashmir, 9gsm) και με την χρήση πρωτεϊνικής συγκολλητικής ουσίας (πχ. μεθυλοκυτταρίνη).

Όσο αφορά το δέσιμο του βιβλίου, δεν θα αφαιρεθεί το αρχικό του δέσιμο, διότι δεν φέρει μείζονες φθορές που να απειλούν την στατικότητα του. Για αυτό το λόγο προτείνεται να μην απομακρυνθεί η υπάρχουσα βιβλιοδεσία του βιβλίου. Είναι μια διαδικασία που αν πραγματοποιηθεί θα χαθούν οι πληροφορίες που μας παρέχει το αυθεντικό δέσιμο, διότι είναι ιστορικό τεκμήριο.

6.2.3 Συμπλήρωση

Η διαδικασία συμπλήρωσης των απωλειών υλικού σε ένα φύλλο χαρτί πραγματοποιείται έτσι ώστε να αποκατασταθεί η αισθητική ενότητα και η δομική ακεραιότητα ενός τεχνουργήματος με την αντικατάσταση χαμένων μερών.

Ένας τρόπος συμπλήρωσης απωλειών είναι η συμπλήρωση μόνο των περιοχών που λείπουν με ιαπωνικό χαρτί. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για αντικείμενα στα οποία η αντοχή της σύνδεσης των δύο χαρτιών και η ευκαμψία του είναι σημαντικά ζητήματα. Η επικάλυψη της ινώδους άκρης του ιαπωνικού χαρτιού και στις δύο πλευρές του αντικειμένου δημιουργεί μια ισχυρή εύκαμπτη ένωση που κατανέμει την τάση της σύνδεσης σε μεγαλύτερη περιοχή. Τα φύλλα βιβλίων και άλλα χαρτιά των οποίων ο σκοπός απαιτεί συνεχή χειρισμό είναι άριστοι υποψήφιοι για τη μέθοδο αυτή. Οι συμπληρώσεις εφαρμόζονται στην recto πλευρά του φύλλου χαρτιού και κόβονται με λεπτομέρεια έτσι ώστε να ταιριάζουν ακριβώς στο κενό, και να

ακουμπάνε μόνο οι ίνες του ιαπωνικού χαρτιού πάνω στο αυθεντικό υλικό. Επίσης προσοχή πρέπει να δοθεί και στην κατεύθυνση των ινών και του αυθεντικού αλλά και του ιαπωνικού χαρτιού, έτσι ώστε να είναι στην ίδια φορά. (Futernick R. et al., 1984)

Όσο για το βιβλίο της παρούσας μελέτης, θα εφαρμοστούν τοπικές συμπληρώσεις μόνο στις απώλειες υλικού με ιαπωνικό χαρτί (πχ. kozu shi 23gsm) και με πρωτεϊνική συγκολλητική ουσία (πχ. μεθυλοκυτταρίνη).

6.2.4 Αισθητική Αποκατάσταση

Η αισθητική αποκατάσταση είναι η προσθήκη κατάλληλων μέσων σε συμπληρώσεις, επισκευές και περιοχές απώλειας σε ένα έργο τέχνης ή τεχνούργημα για την αποκατάσταση της οπτικής ακεραιότητας με την αντιστάθμιση των απωλειών μέσων ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, της στήριξης, χωρίς να διακυβεύεται η αρχική πρόθεση ή τα υλικά. Η πρόθεση είναι να υποδηλωθεί η συνέχεια της εικόνας ή/και του φόντου, να δημιουργηθεί η ψευδαίσθηση της ολότητας και να ελαχιστοποιηθεί η απόσπαση της προσοχής από τις απώλειες.

Όσο αφορά την διαδικασία της αισθητικής αποκατάστασης πραγματοποιείται συνήθως με υλικά, συμβατά με το αντικείμενο, όπως πχ. μολύβι ή υδατοχρώματα και σε βαθμό που εξαφανίζεται η αρχική απώλεια του υλικού. (Schenck K., 1994)

Για το βιβλίο της παρούσας μελέτης δεν προτείνεται η εφαρμογή αισθητικής αποκατάστασης διότι στις εικονογραφήσεις του κειμένου δεν έχει εντοπιστεί καμία απώλεια, οπότε δεν καθίσταται απαραίτητη η επέμβαση της αισθητικής αποκατάστασης. Όμοια και στο δερμάτινο κάλυμμα δεν προτείνεται κάποιου είδους αισθητική αποκατάσταση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: Συζήτηση – Συμπεράσματα.

Συνοψίζοντας, η παρούσα πτυχιακή εργασία πέτυχε τον στόχο της με επιτυχία, καθώς η προτεινόμενη μεθοδολογία κατάφερε να δώσει σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά την τεκμηρίωση της τεχνολογίας κατασκευής και την κατάσταση διατήρησης του βιβλίου που μελετήθηκε. Όσο για την τεχνολογία κατασκευής, με βάση την μακροσκοπική παρατήρηση εξακριβώθηκε με την χρήση διερχόμενου φωτισμού ή χρήση χειροποίητου χαρτιού, εντοπισμός του υδατόσημου του κατασκευαστή καθώς και το υδατογράφημα υπογραφής, το οποίο όμως δεν βρέθηκε σε καταλόγους υδατοσήμων. Επίσης αναλύθηκαν τα διακοσμητικά στοιχεία του κειμένου, τα οποία και συγκρίθηκαν με παρόμοια στοιχεία άλλων βιβλίων της εποχής, παρέχοντας μας με σημαντικές πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής της εποχής. Εκτός από την τεχνολογία κατασκευής, με την χρήση της μακροσκοπικής παρατήρησης αναλύθηκε και η κατάσταση διατήρησης του αντικειμένου. Ένα από τα στοιχεία της κατάστασης διατήρησης που παρατηρήθηκε με την χρήση της μακροσκοπικής παρατήρησης ήταν ότι κάτι συνέβαινε με τα εκτυπωτικά μελάνια, και την έλλειψη ελαστικότητας στο δερμάτινο κάλυμμα, στοιχεία τα οποία διερευνήθηκαν με την χρήση μικροσκοπικής ανάλυσης και των άλλων αναλυτικών τεχνικών που εφαρμόστηκαν.

Όσο αφορά τα εκτυπωτικά μελάνια, η μελέτη κατέληξε μέσω του SEM/EDS ότι ο μαύρο μελάνι εκτύπωσης αποτελείται από χρωστική ουσία με βάση το αιθάλη, το κόκκινο μελάνι εκτύπωσης του τίτλου αποτελείται από κόκκινο μελάνι χρωμίου ($PbO \cdot PbCrO_4$), ενώ το κόκκινο εκτυπωτικό μελάνι των διακοσμητικών γραμμάτων περιέχει κιννάβαρι (HgS). Ειδικότερα για το κόκκινο του χρωμίου, η χρήση του είναι ένδειξη της εποχής του. Οι χρωστικές του χρωμίου χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στις αρχές του 19^{ου} αιώνα και σίγα-σίγα εντάχθηκαν στις εκτυπωτικές τεχνικές της εποχής (Verger L. Et al., 2018, Lennartson A., 2014). Ταυτόχρονα, το συνδετικό υλικό των μελανιών, που μελετήθηκε με την μέθοδο FTIR, δεν κατέστη δυνατό να εξαχθεί ένα οριστικό συμπέρασμα, λόγω της ταύτισης των κορυφών με παραπάνω από ένα πρότυπο φάσμα. Θεωρείται ότι μπορεί να είναι αραβικό κόμμι, αλλά ανιχνεύθηκε επίσης και καρυδέλαιο. Βέβαια στην περίπτωση μας που είναι εκτυπωτικά μελάνια η περίπτωση του καρυδέλαιου είναι η πιθανότερη μια και γνωρίζουμε βιβλιογραφικά ότι τα εκτυπωτικά μελάνια είχαν ως συνδετικό υλικό κάποιο ξηραίνόμενο έλαιο, όπως είναι το καρυδέλαιο. Όσο για το δερμάτινο κάλυμμα, το οποίο μελετήθηκε με SEM/EDS, υποδήλωσε πιθανώς τη χρήση φυσικών τανινών κατά την επεξεργασία του, μια και δεν ανιχνεύτηκαν κάποια μεταλλικά στοιχεία που θα μας παρέπεμπαν σε άλλου είδους τεχνικής κατεργασίας του δέρματος (Massadikova et al., 2020). Επίσης, οι ίνες της κλωστής της ραφής με βάση την μορφολογική τους δομή που παρατηρήθηκε με οπτικό μικροσκόπιο και SEM/EDS, μάλλον είναι ίνες λιναριού,

που χρησιμοποιούταν ευρέως σε χειροποίητα χαρτιά της εποχής, όπως και οι ίνες του υφάσματος υποστήριξης της ράχης. Τέλος, μία σημαντική πληροφορία για την τεχνολογία κατασκευής που πάρθηκε, συγκεκριμένα από την μέθοδο της HPLC-FD είναι η διαδικασία του κολλαρίσματος με την χρήση ζελατίνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Άννα Καρατζάνη, (2014), Συντήρηση Υφάσματος (Θ). Ενότητα 4: Αργαλειός-Είδη Υφάνσεων, Έκδοση: 1.0, Αθήνα, πρόσβαση: 28/8/2024, Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: ocrp.teiath.gr
- Καραθανάσης Α. Ε., (2010), *Η Βενετία των Ελλήνων*, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριατίδη, Θεσσαλονίκη, 647 σ.
- Καρύδης Σ., (1993), *Οι απαρχές της ελληνικής Ουνίας (Η αλληλογραφία του Αθηνών Χρυσοστόμου και του Γρατιανουπόλεως Γεωργίου Χαλαβαζή)*, Παράδοση 7 (Β.3), σ. 281-294
- Πλουμίδης Γ., (1970), Το Βενετικό Τυπογραφείο του Αγίου Γεωργίου (1850-1882), Ο Εραμιστής, Τόμος Δ.Σ. Γκίνης, Έτος Η', τόμος 8, σ. 169-185.
- Πλουμίδης Γ., (1969), Το Βενετικό Τυπογραφείο του Δημήτριου και Πάνου Θεοδοσίου (1755-1824), Αναστατικές Εκδόσεις Διονυσίου Νότη Καραβία, Αθήναι.
- Aguilar M. I., (2004), *Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, Methods In Molecular Biology, HPLC of Peptides and Proteins, Springer Protocols.*
- Andrasko J., (2001), HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions. *J Forensic Science.*, 46(1):21-30
- Ash N.E., Nicholson K., (1984), *Paper Conservation Catalogue: Chapter 25: Mending*, American Institute of Conservation.
- Bailey G.W., Jerome W.G., McKernan S., Mansfield J.F., Price R.L., Hashimoto R.Y., Menon E.S.K., Fiorillo J., (1999), 'Analysis of Metallic Pigments Used in 19th Century Japanese Prints', *Microscopy and Microanalysis*, 5 (S2), p.p 594–595.
- Barbier F., μετ. Παπαηλιάδη Μ., (2002), *Η Ιστορία του Βιβλίου*, Εκδόσεις Μεταίχμιο, Αθήνα.
- Briquet C.M., (1907), *Les Filigranes: Dictionnaire Historique des Marques du Papier des leur apparition vers 1282 jusqu'en 1600 avec 39 figures dans le texte et 16.112 fac-similes de filigranes*, Geneva, 2 (Ci-K), p.p 235-426.
- Canadian Conservation Institute, (2002), *How to Care for Paper Documents and Newspaper Clippings.*
- Canadian Conservation Institute, (2002), *How to Care for Books.*
- Caswell-Olson B., Lee M., Willer A.M., (2022), *Storage and Handling: 4.1 Storage Handling for Books and Artifacts on Paper, Northeast Document Conservation Center.*

- Doncea, S. M., Ion, R. M., (2014), FTIR (DRIFT) Analysis of Some Printing Inks from the 19th and 20th Centuries, *Revue Roumaine de Chimie*, 59(3-4), p.p 173-83.
- Futernick R., Evans D., (1984), Paper Conservation Catalog, Chapter 26: Adhesives, American Institute of Conservation.
- Gambaro, A., Ganzerla, R., Fantin, M., Cappelletto, E., Piazza, R., Cairns, W.R.L., (2009), 'Study of 19th century inks from archives in the Palazzo Ducale (Venice, Italy) using various analytical technique'. *Microchemical Journal*, 91 (2), pp. 202–208
- Griffths P.R, de Haseth J. A., (2006), Fourier Transform Infrared Spectrometry, 222, *Science*, pp. 297-302.
- Haynes P.A., Sheumack D, Kibby J, Redmond J.W., (1991), Amino Acids Analysis using Derivatisation with 9-fluorenylmethyl chloroformate and Reversed-phase high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, 540:177-185
- Ioanid E. G., Frunza V., Rusu D. E., Vlad A. M., Savin G., Popescu C.-M., (2019), Behavior of Historical Printing Inks on Paper in High-Frequency Cold Plasma Discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 47 (1), 81-85
- Kokla, V., Batrinou, A., Papatheodorou, S., Houhoula, D., Panagiaris, G., Tselikas, A., Karabotsos, A., (2023). 'Application of imaging spectroscopy, SEM-EDS and DNA analysis for monitoring the preservation status of a manuscript of the first decade of 19th century'. *The European Physical Journal Plus*, 138, 877
- Kolbe, G. (2004), Gelatine in Historical Paper Production and as Inhibiting Agent for Iron-Gall Ink Corrosion on Paper. *Restaurator*, 25(1).
- Lennartson A., (2014), The colours of chromium, *Nature Chemistry*, vol 6.
- Löfgren A., Andrasko J., (1993), HPLC Analysis of Printing Inks, *Journal of Forensic Sciences* 38: 1151-1160
- Massadikova G., Karadag R., Pars A., Ozomay M., (2020). Physicochemical Characterization of Leather Objects of the Byzantine Period. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 20(3): 107-119.
- Mulholland R., Ugalde E. F., (1999), *A History of Printing Inks*, Cherryburn Times, 3 (7).

Nasrazadani S., Hassani S., (2016), Chapter 2 - Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries: Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry, Butterworth-Heinemann, p.p 39-54.

Nastova I., Grupče O., Minčeva-Šukarova B., Ozcatal M., Mojsoska L., (2013), ‘Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts: I. Byzantine and post-Byzantine manuscripts (10–18th century)’, *Vibrational Spectroscopy*, 68, p.p 11-19

NEDCC Staff, (2019), Conservation Procedures: 7.2 Surface Cleaning of Papers, Northeast Document Conservation Center, Andover MA.

Ogden S., (1999), Storage and Handling: 4.4 Storage Enclosures for Books and Artifacts on Paper, *Northeast Document Conservation Center*, Accessed 22 April 2014

Pagliarino A., (2002), The Environmental Guidelines, Australian Institute for the Conservation of Cultural Material.

Paro E., Benvestito C., Pugliese S., Izzo F.C., Balliana E., Zendri E., (2024), Study and characterisation of paper bookbindings from the 16th and 18th stored in the Marciana National Library (Venice), 12(221), *Heritage Science*, SpringerOpen.

Rajabi A. R., Mandana B., Raihan O., (2017), ‘Traditional Malay Black Ink: An Analysis of Its Recipes and Characteristics’, *Advanced Science Letters*, 23 (7), pp 6189–6193(5)

Rusteikaite I., (2023), Elegant and Practical: Bindings of Books Printed in the Middle of 16th and the First Half of the 17th Centuries in Italy and the Polish–Lithuanian Commonwealth in the Library of Vilnius Jesuit Academy, *Vilnius University Press*, 80, p.p 228-262

Rzadeczka-Juga I., Nadeau M. J., Juga P., Zurbach D., Grootes P. M., Svarva H., Seiler M., (2023), Unravelling the History of a Venetian Antiphonary, *Radiocarbon, First View*, p.p 1-20.

Senvaitiene J., Beganskiene A., Kareiva A., (2005), Spectroscopic Evaluation and Characterization of Different Historical Writing Inks, *Vibrational Spectroscopy*, 37 (1), pp. 61-67.

Sinkai T., Sugisita R., (1990), Identification of Protein-containing binding media and adhesives in works of art by amino acid analysis, *Journal of Archaeological Science of Japan*, 35:1-12.

Sun X., Yang X., Wang E., (2005), Chromatographic and Electrophoretic Procedures for Analysing Plant Pigments of Pharmacologically Interests, *Analytica Chimica Acta*, 547 (2), p.p 153-157

Suzuki, E.M., (2014), Infrared Spectra of U.S. Automobile Original Finishes (1998–2000). IX. Identification of Bismuth Oxychloride and Silver/White Mica Pearlescent Pigments Using Extended Range FT-IR Spectroscopy, XRF Spectrometry, and SEM/EDS Analysis. *Journal of Forensic Science*, 59 (5), p.p 1205-1225.

Schenck K., (1994), Paper Conservation Catalog: Chapter 30: Inpainting, American Institute of Conservation.

State Library Victoria, (2015), Caring for works on paper, pp. 1–2.

Tamura S., Osawa F., (1969), Amino Acid Pattern Similarity Between Foods, *Journal of Japan Society of Nutrition and Food Sciences*, 2:494-496.

Tao Li,^{a*} Yun-Feng Xie,^a Yi-Min Yang,^a Chang-Sui Wang,^a Xiao-Yang Fang,^a Ji-Long Shib, Qiu-Ju He, (2009), Pigment Identification and Decoration Analysis of a 5th Century Chinese Lacquer Painting Screen: a micro-Raman and FTIR Study, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40 (12), p.p 1911-1918

Terminology to characterize the conservation of tangible cultural heritage. Resolution approved by the ICOM-CC membership on the occasion of the 15th Triennial Conference, New Delhi, 22-26 September 2008, *Conservar Património*, 6, 55–56.

Tziamourani E., Facorellis Y., Karabotsos A., Zachos, K.L., (2023), Identification of the Organic Binding Medium and Fungi on Wall Paintings from the Victory Monument of Augustus in Nicopolis, Using HPLC-FD, Culture Media Methods, Optical Microscopy and SEM. *Open Access J Arch & Anthropol*. 5(1)

Yu C., Zhang M., Song X., (2023), Analysis of Two Different Inks and Application Techniques on Palm Leaf Manuscripts Through Non-Invasive Analysis. *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*.

Vila A., García J. F., (2012), Analysis of the Chemical Composition of Red Pigments and Inks for the Characterization and Differentiation of Contemporary Prints, *Analytical Letters*, 45 (10), p.p 1274-1285

Veiga A., Mirão J., Candeias A. J., Simões Rodrigues P., Martins Teixeira D., Muralha V. S. F. and Ginja Teixeira J., (2014), Pigment Analysis of Portuguese Portrait Miniatures of 17th and 18th Centuries by Raman Microscopy and SEM-EDS, *J. Raman Spectrosc.*, 45, p.p 947–957.

Verger L., Dargaud O., Chassé M., Trcera N., Rouse G., Cormier L., (2018), Synthesis: properties and uses of chromium-based pigments from the Manufacture de Sèvres, *Journal of Cultural Heritage*, 30, p.p 26-33

Waldthausen C., (2015), Reflections on the Material History and Materiality of Photographic Gelatin, *Topics in Photographic Preservation*, 16, The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works.

Wang O., Chen L., Yang L., (2012), Comprehensive Sampling and Sample Preparation, *Analytical Techniques for Scientists*, 3, p.p 461-486

Zięba-Palus J., Kunicki M., (2006), Application of the micro-FTIR Spectroscopy, Raman Spectroscopy and XRF Method Examination of Inks, *Forensic Science International*, 158 (2–3), p.p 164-172.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ Α

Αποτελέσματα Εργαστηριακής Ανάλυσης EDS

SEM/EDS σε χαμηλό κενό (Low Vacuum) 30 Pa, τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων 20kV.

Δείγμα	Χημικό Στοιχείο	Weight %
54 – melani - mauro	C	41.28
	O	50.75
	Ca	7.97
62 – titlos - melani	C	27.46
	O K	35.1
	Al K	0.36
	Si K	0.34
	S K	0.7
	K K	0.53
	Ca K	2.85
	Cr K	5.69
	Pb K	27.37
254- dexia - melani	C K	40.87
	O K	28.97
	Al K	0.53
	P K	0.63
	S K	3.87
	K K	0.24
	Ca K	1.09
	Hg M	23.80
359-kokkino-melani	C K	35.51
	O K	21.25
	S K	5.35
	Br L	0.51
	Hg M	37.38
375 verso	C K	41.56
	O K	50.36
	Na K	0.23

	Mg K	0.24
	Al K	0.70
	Si K	1.30
	P K	0.22
	S K	0.17
	K K	0.20
	Ca K	4.53
	Fe K	0.49
Mel – eimi – 1fyllo	C K	45.54
	O K	52.48
	Al K	0.16
	Ca K	1.82
Mel – parakl – 1fyllo	C K	41.35
	O K	42.91
	S K	0.31
	Si K	1.27
	K K	0.30
	Ca K	0.49
	Cr K	2.24
	Pb K	12.31
Mel-toisapantaxoi-2fyllo	C K	52.80
	O K	46.30
	Na K	0.14
	Al K	0.08
	Si K	0.11
	Cl K	0.15
	Ca K	0.43
62-melani-mauro	C K	49.71
	O K	50.13
	Ca K	0.16
154-O-melani-mauro	C K	47.32
	O K	52.08
	Na K	0.23

	Ca K	0.37
359-B-kokkino-melani	C K	46.11
	O K	45.49
	Al K	0.21
	Si K	0.31
	S K	0.89
	Ca K	1.06
	Hg M	5.93
359 mauro	C K	41.61
	O K	53.45
	Mg K	0.19
	Al K	0.57
	Si K	1.18
	P K	0.12
	K K	0.14
	Ca K	2.39
	Fe K	0.34
Marm	C K	41.67
	O K	47.10
	Na K	0.92
	Mg K	0.48
	Al K	0.96
	Si K	1.32
	P K	0.70
	S K	0.59
	Cl K	0.99
	K K	0.56
	Ca K	1.98
	Fe K	2.43
	Cu K	0.32
Mel – esof - 1	C K	44.94
	O K	49.50
	Na K	0.16

	Mg K	0.16
	Al K	0.67
	Si K	1.87
	P K	0.16
	K K	0.16
	Ca K	1.91
	Fe K	0.46
Mel – parakl. H	C K	36.01
	O K	26.05
	S K	5.27
	Ca K	0.51
	Hg M	32.43
Stigma	C K	40.51
	O K	48.81
	Na K	0.63
	Mg K	0.49
	Al K	0.65
	Si K	1.70
	P K	0.26
	S K	1.41
	Cl K	0.30
	K K	0.47
	Ca K	4.41
	Fe K	0.37

SEM/EDS σε υψηλό κενό (High Vaccum)

Επανθράκωση των δειγμάτων σε Carbon Evaporator CED 030 της BAL-TEC.

Δείγμα	Στοιχείο	Weight%
D1	C K	44.88
	O K	50.54
	Na K	0.68

	Al K	0.53
	Si K	0.60
	S K	0.17
	Cl K	0.86
	K K	0.29
	Ca K	1.15
	Fe K	0.31
D2	C K	46.26
	O K	47.74
	Na K	0.45
	Mg K	0.13
	Al K	0.16
	Si K	0.66
	S K	0.18
	Cl K	1.05
	K K	0.24
	Ca K	3.02
	Fe K	0.12
D3	C K	41.02
	O K	50.30
	Na K	0.33
	Al K	3.20
	Si K	3.40
	Cl K	0.70
	K K	0.44
	Ca K	0.62
D4	C K	42.40
	O K	52.47
	Na K	0.27
	Mg K	0.25
	Al K	0.25
	Si K	0.57
	P K	0.10
	S K	0.14

	Cl K	1.02
	K K	0.20
	Ca K	2.13
	Fe K	0.19
D5	C K	49.30
	O K	41.13
	Na K	0.82
	Mg K	0.79
	Al K	0.95
	Si K	0.98
	P K	0.18
	S K	0.61
	Cl K	1.11
	K K	0.35
	Ca K	3.44
	Fe K	0.34
	D6	C K
O K		48.24
Na K		0.37
Mg K		0.47
Al K		0.49
Si K		1.21
P K		0.28
S K		0.57
Cl K		1.38
K K		0.50
Ca K		3.11
Fe K		0.36
D7		C K
	O K	50.95
	Na K	0.47
	Mg K	0.21
	Al K	0.32
	Si K	0.49

	P K	0.16
	S K	0.39
	Cl K	0.99
	K K	0.25
	Ca K	1.39
D8	C K	41.68
	O K	50.64
	Na K	0.38
	Mg K	0.21
	Al K	1.87
	Si K	2.27
	S K	0.24
	Cl K	0.61
	K K	0.38
	Ca K	1.71
D9	C K	41.35
	O K	50.85
	Na K	0.47
	Mg K	0.23
	Al K	0.66
	Si K	1.23
	P K	0.22
	S K	0.32
	Cl K	1.00
	K K	0.49
	Ca K	2.63
	Fe K	0.56
D10	C K	44.49
	O K	50.76
	Na K	0.25
	Mg K	0.31
	Al K	0.24
	Si K	0.64
	P K	0.18

	S K	0.22
	Cl K	0.56
	K K	0.21
	Ca K	1.96
	Fe K	0.16
D11	C K	45.22
	O K	46.08
	Na K	0.37
	Mg K	0.14
	Al K	2.12
	Si K	2.71
	P K	0.15
	S K	0.25
	Cl K	0.80
	K K	0.41
	Ca K	1.37
	Fe K	0.41
D12	C K	41.81
	O K	39.29
	Na K	0.38
	Mg K	0.21
	Al K	0.75
	Si K	1.28
	P K	0.24
	S K	1.77
	Cl K	0.75
	K K	0.41
	Ca K	1.75
	Fe K	0.58
	Hg K	10.80
D13	C K	44.32
	O K	53.28
	Na K	0.17
	Mg K	0.16

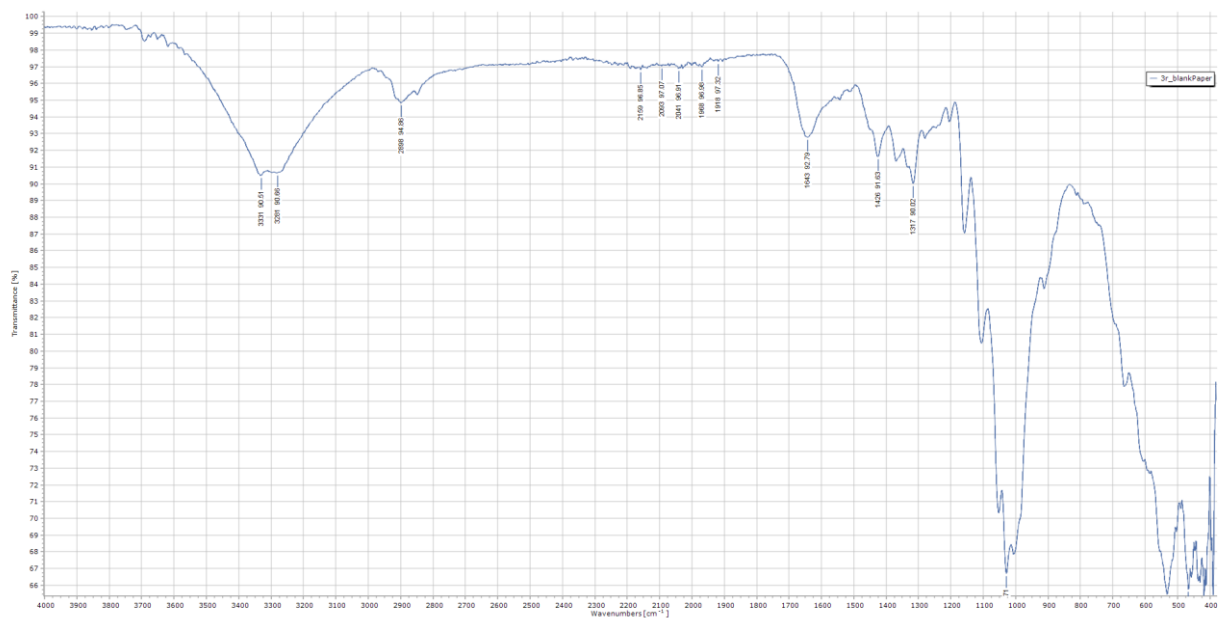
	Al K	0.11
	Si K	0.33
	Cl K	0.28
	K K	0.09
	Ca K	1.26
D14	C K	55.79
	O K	37.19
	Na K	0.96
	Mg K	0.26
	Al K	0.24
	Si K	0.50
	P K	0.36
	S K	0.89
	Cl K	1.65
	K K	0.42
	Ca K	1.56
	Fe K	0.18
D15	C K	51.00
	O K	46.18
	Na K	0.29
	Mg K	0.19
	Al K	0.20
	Si K	0.38
	Cl K	0.79
	K K	0.25
	Ca K	0.72
D16	C K	43.95
	O K	53.18
	Na K	0.33
	Al K	0.34
	Si K	0.54
	P K	0.14
	S K	0.19
	Cl K	0.46

	K K	0.16
	Ca K	0.54
	Fe K	0.17
D17	C K	62.72
	O K	34.77
	Na K	0.76
	Mg K	0.19
	Si K	0.10
	Cl K	0.95
	K K	0.19
	Ca K	0.32
D18	C K	68.30
	O K	29.69
	Na K	0.49
	Mg K	0.11
	Cl K	0.85
	K K	0.20
	Ca K	0.36
D19	C K	60.62
	O K	35.36
	Na K	0.38
	Mg K	0.13
	Al K	0.25
	Si K	0.16
	S K	0.14
	Cl K	1.59
	K K	0.38
	Ca K	1.34
D20	C K	52.19
	O K	35.75
	Na K	1.22
	Mg K	0.37
	Al K	1.27

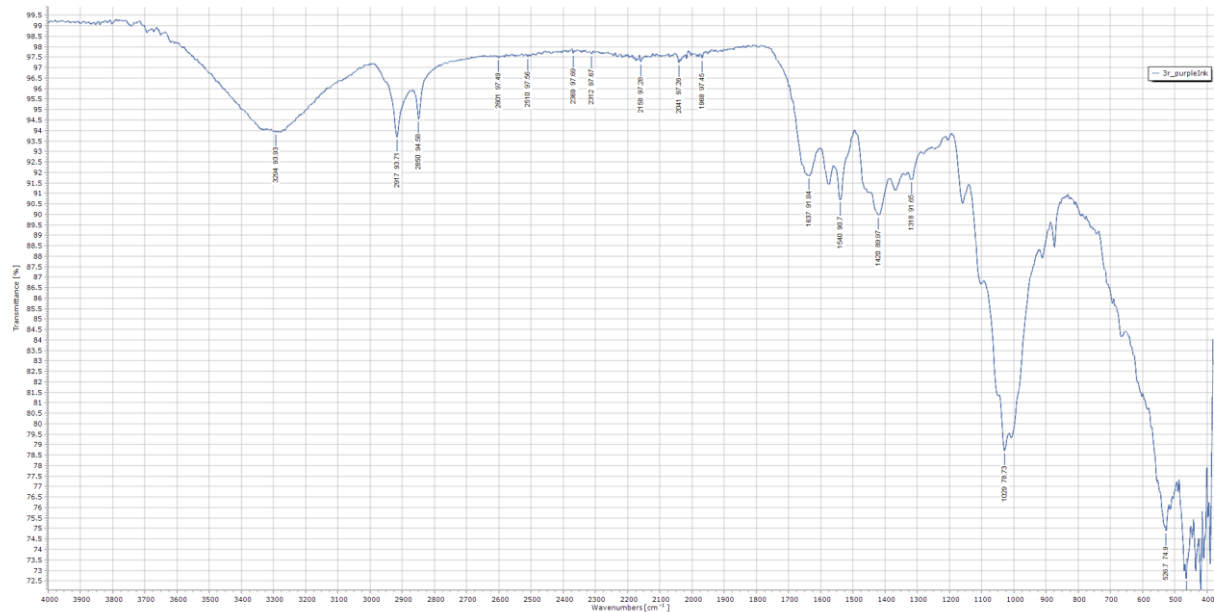
	Si K	2.34
	P K	0.43
	S K	0.64
	Cl K	0.67
	K K	1.19
	Ca K	2.94
	Fe K	0.99

Αποτελέσματα της αναλυτικής μεθόδου FTIR (όνομα δείγματος / φάσμα ftir)

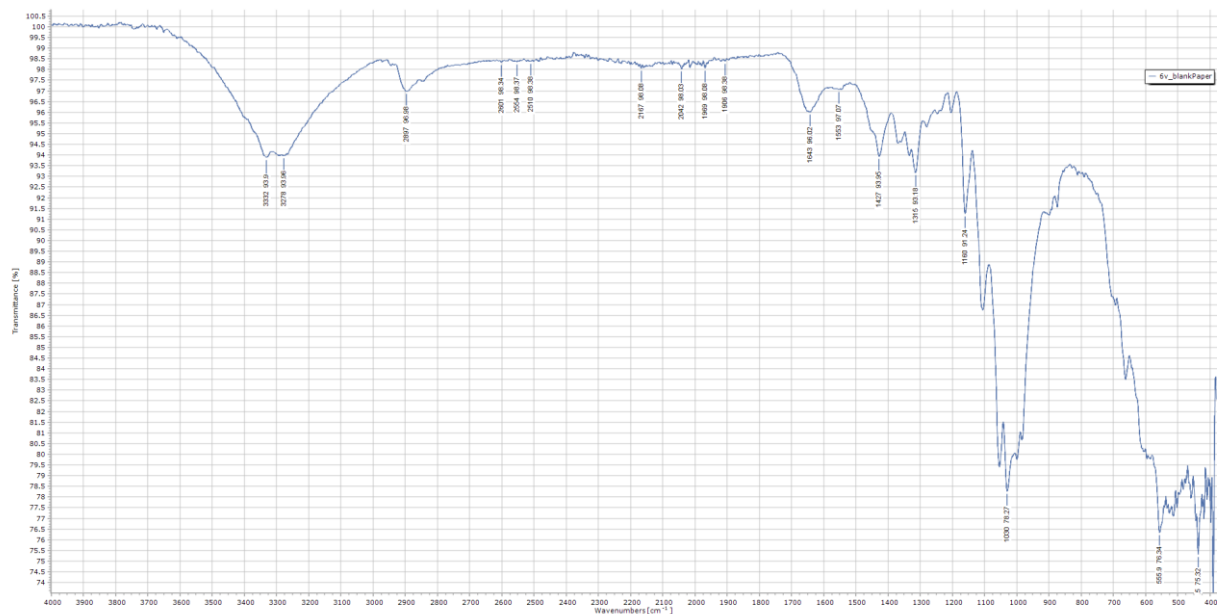
3r_blank_Paper



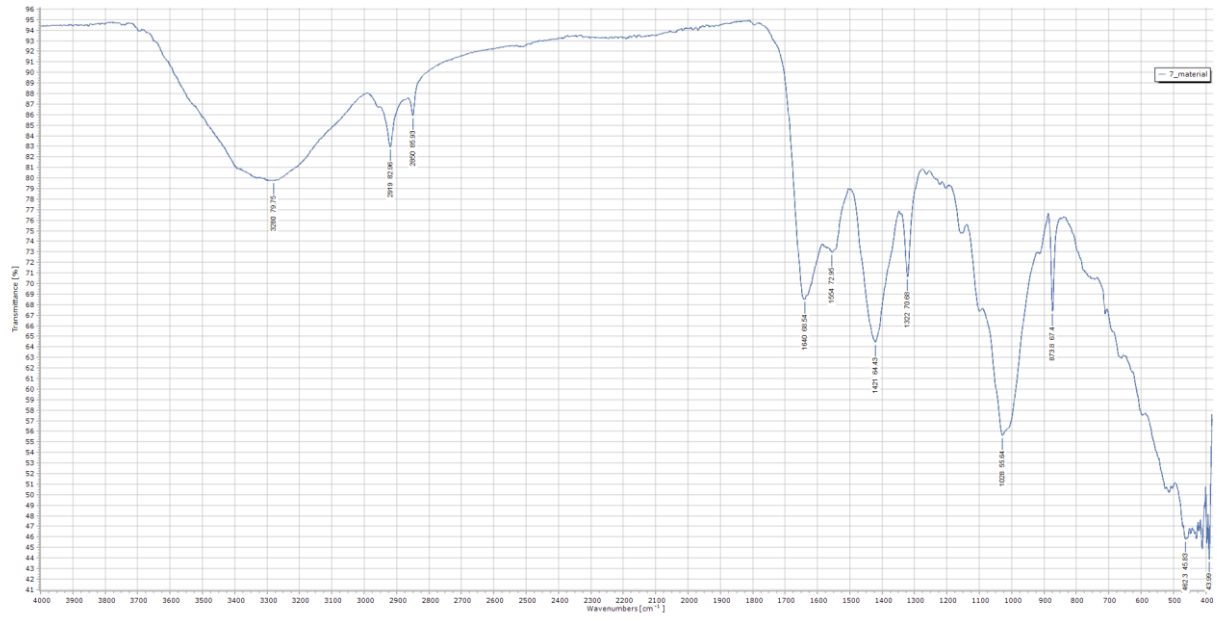
3r_purple_Ink



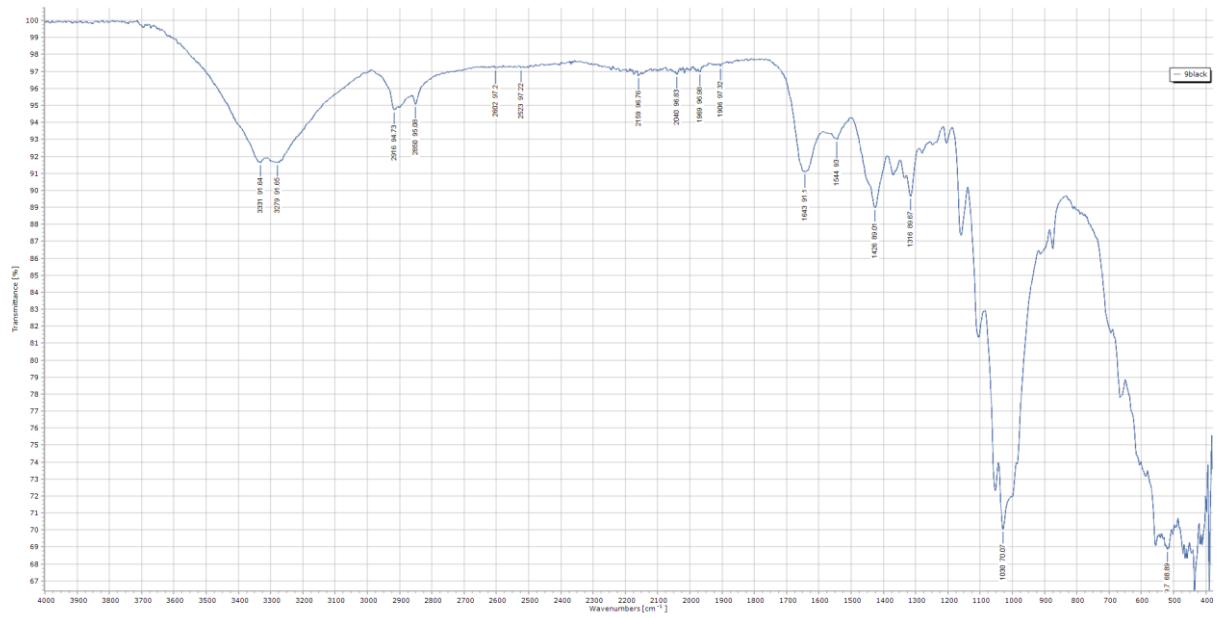
6v_blank_Paper



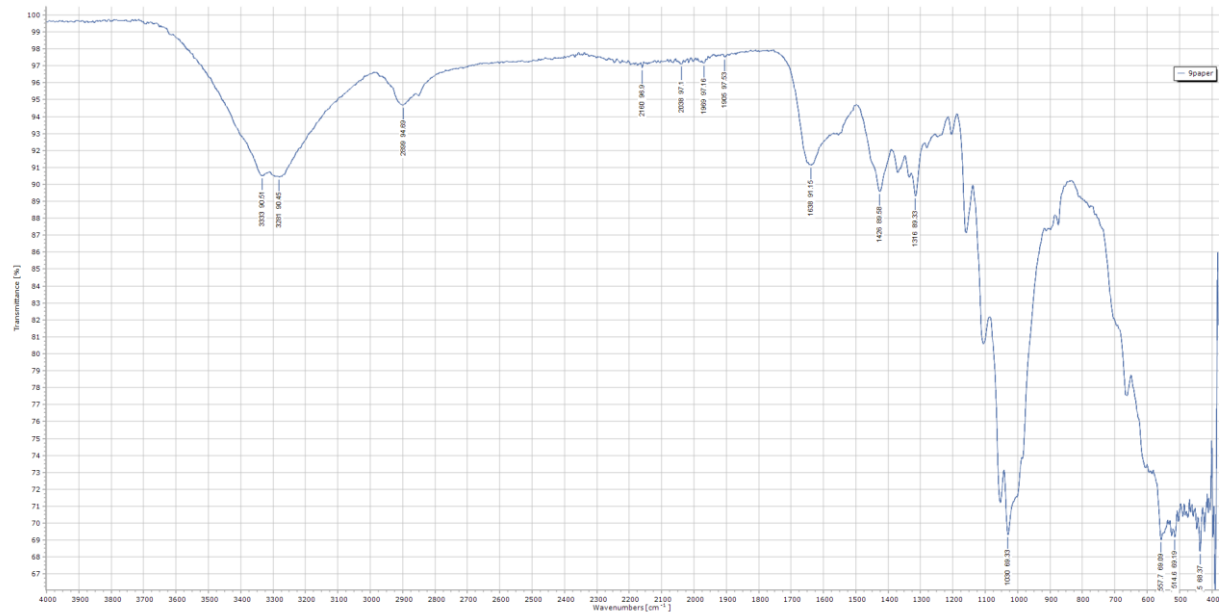
7_material



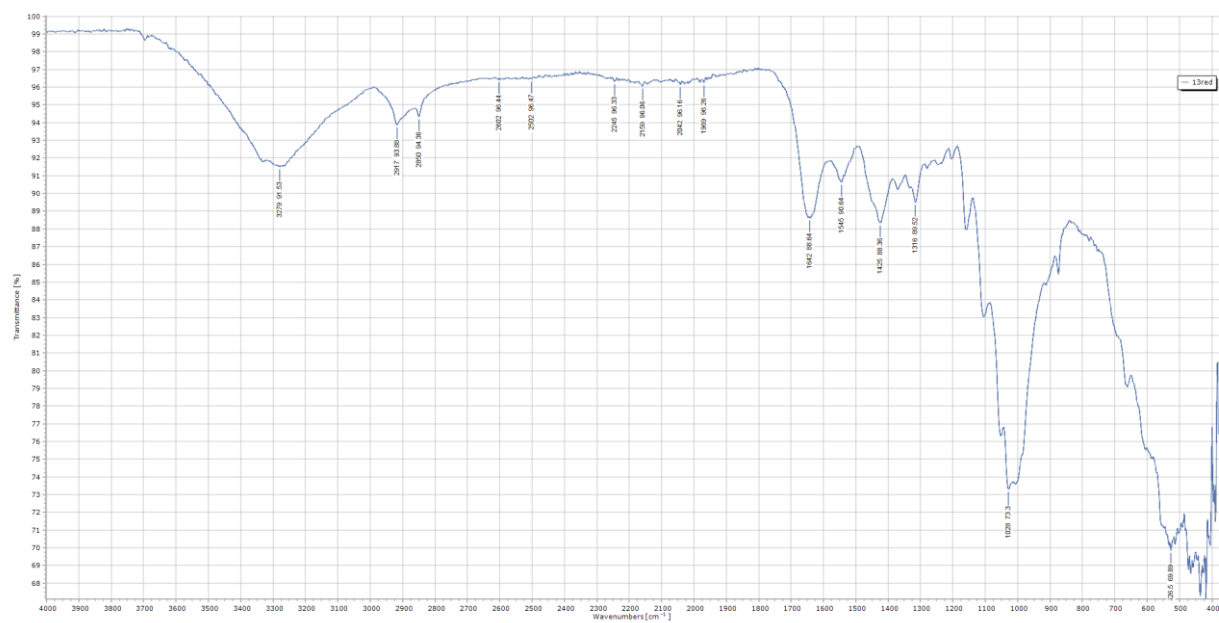
9_black



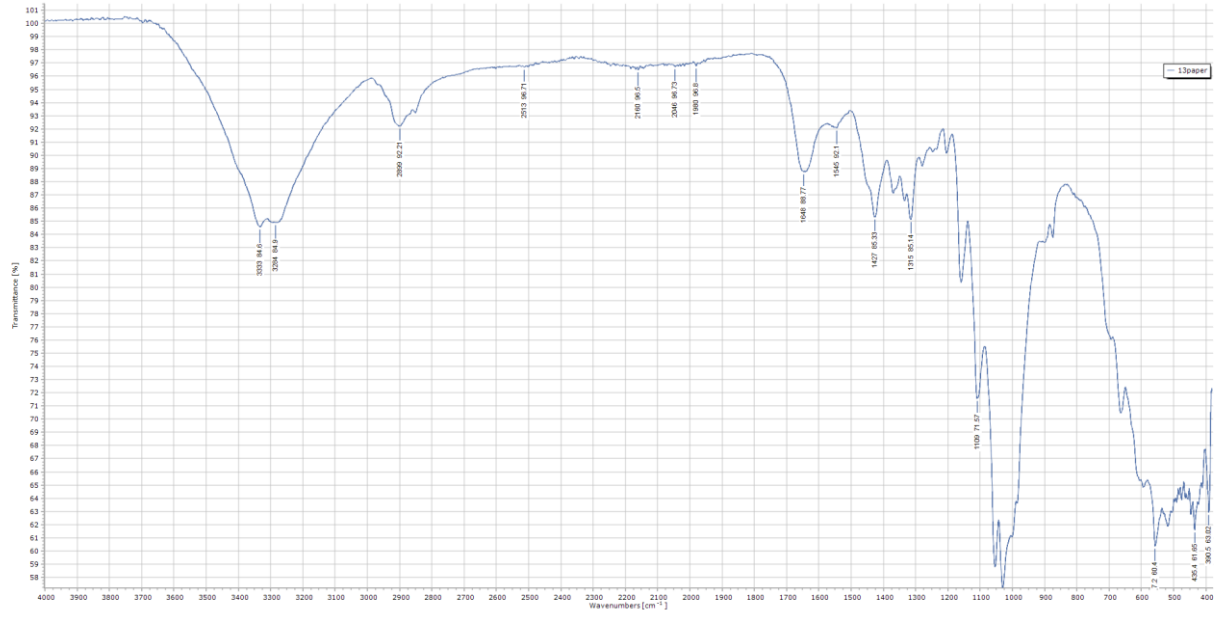
9_paper



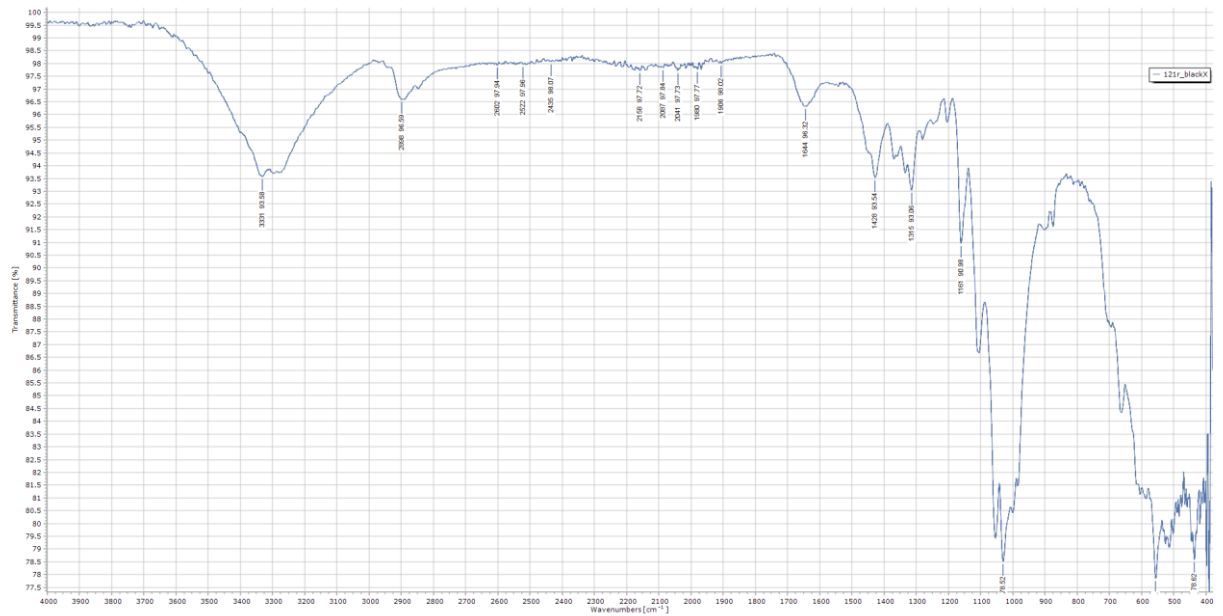
13_red



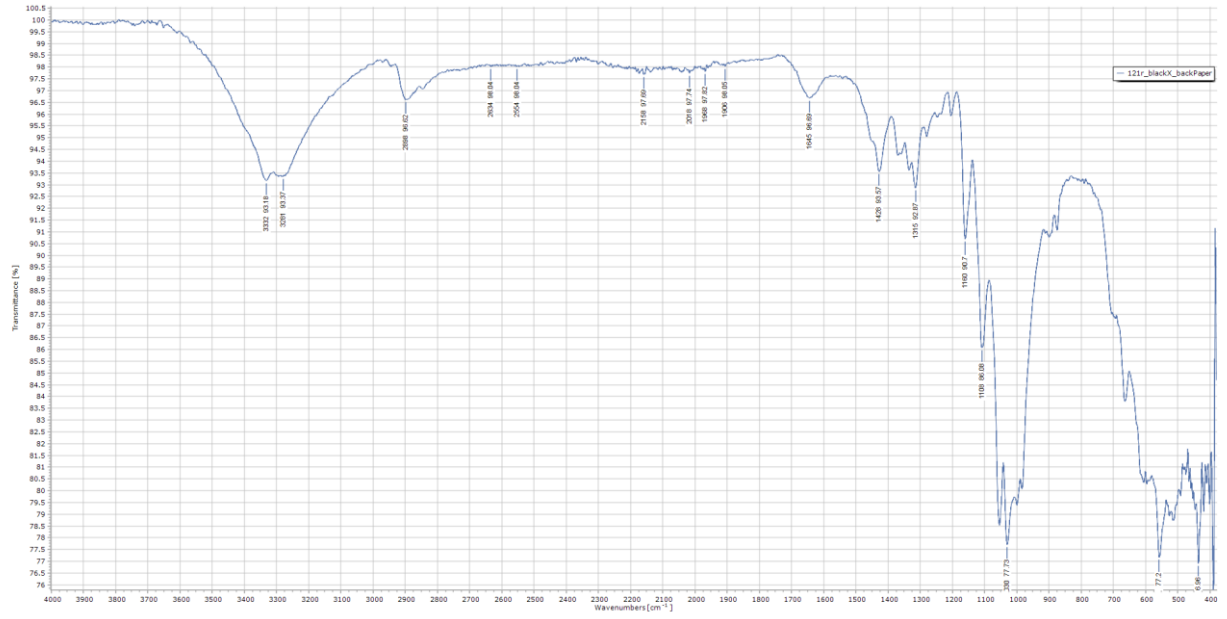
13_paper



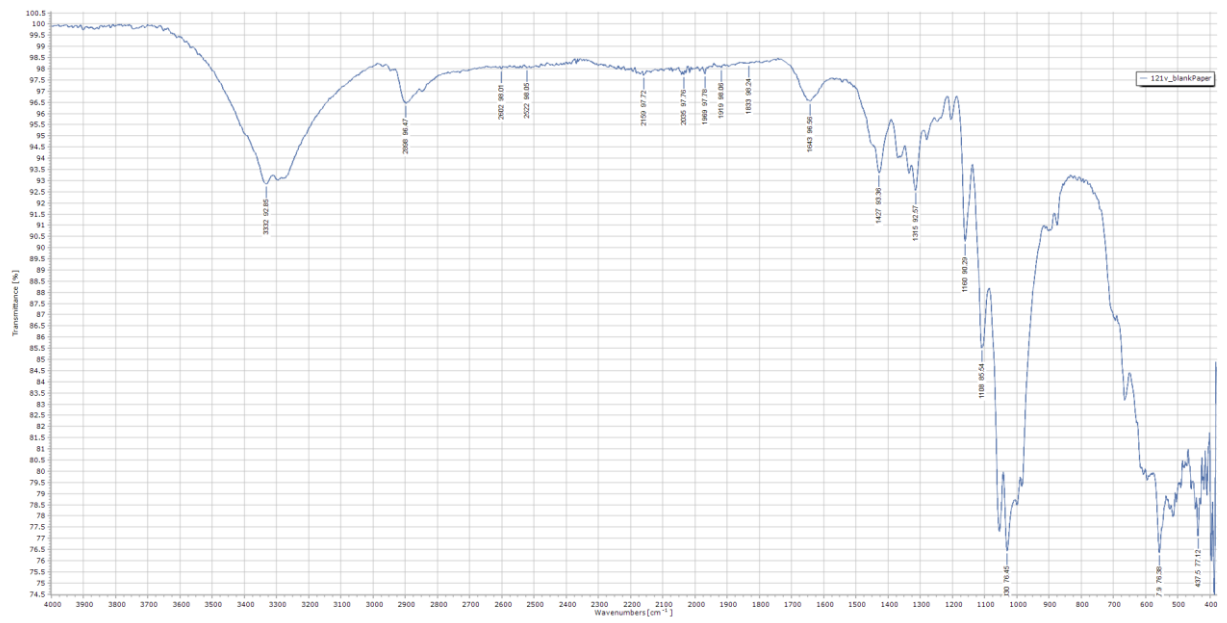
121r_blackX



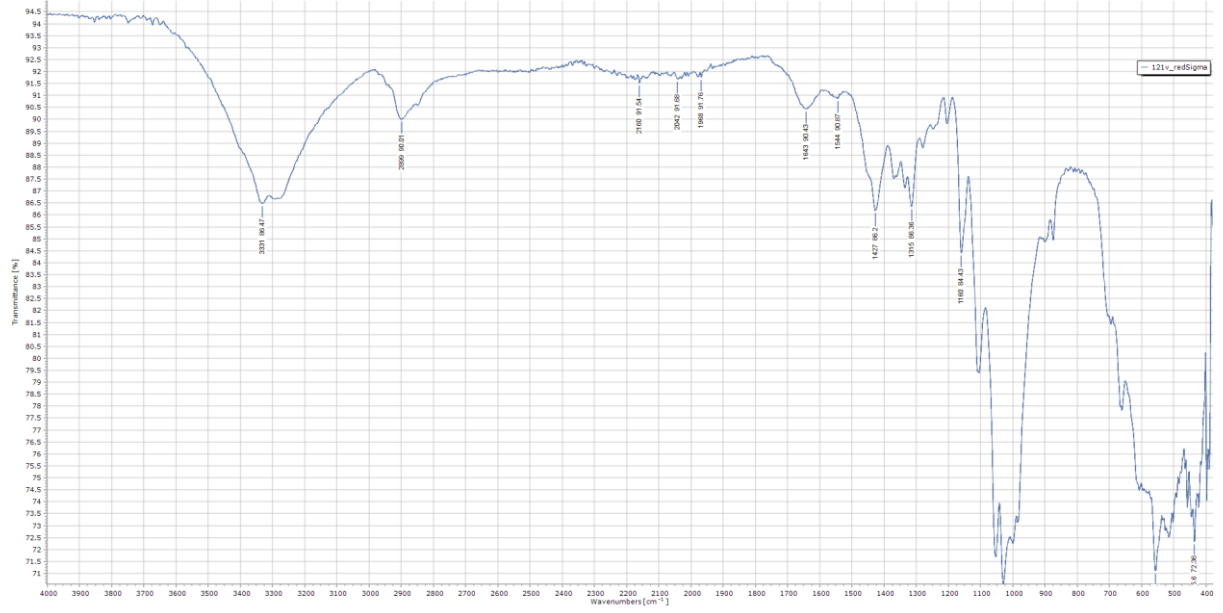
121r_blackX_backPaper



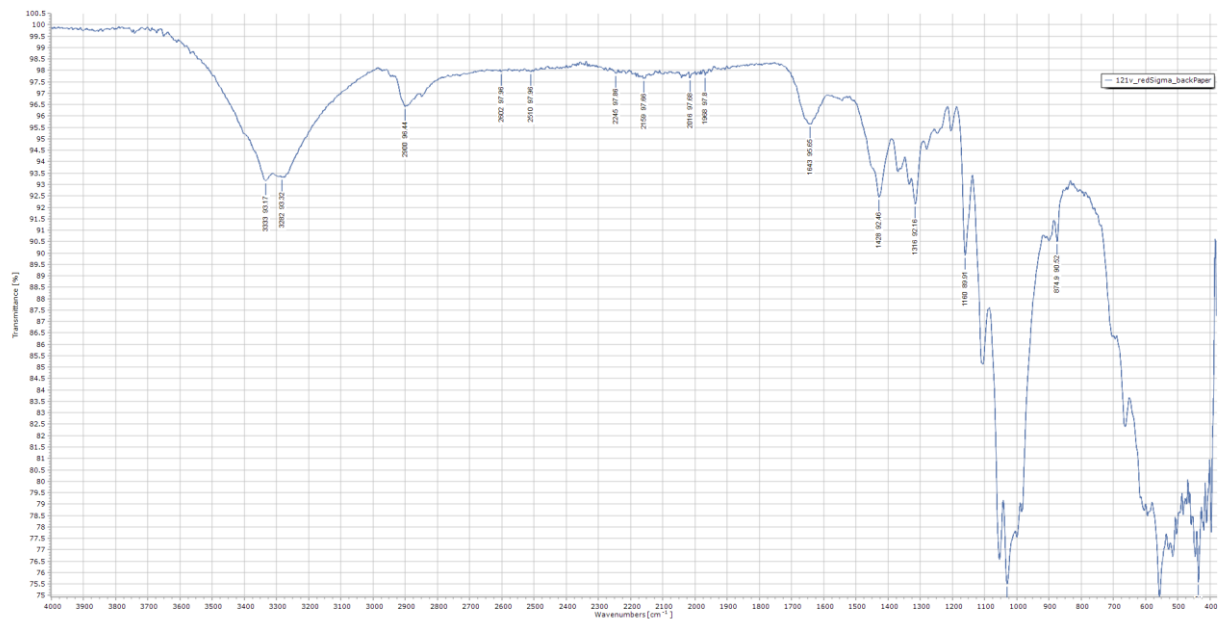
121v_blank_Paper



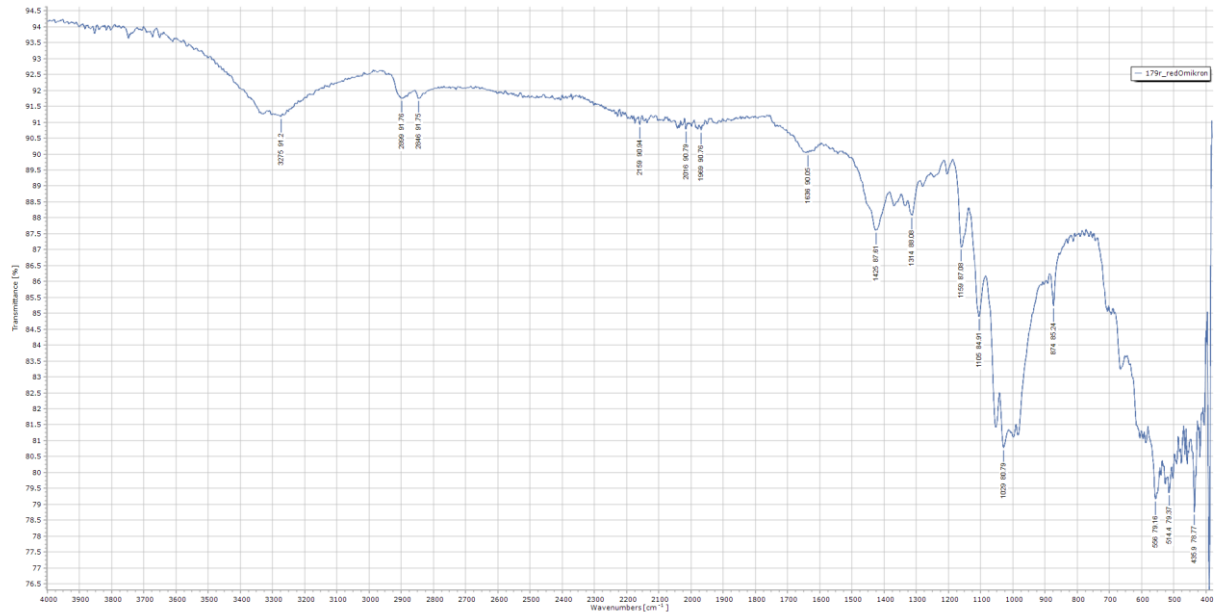
121v_red_Sigma



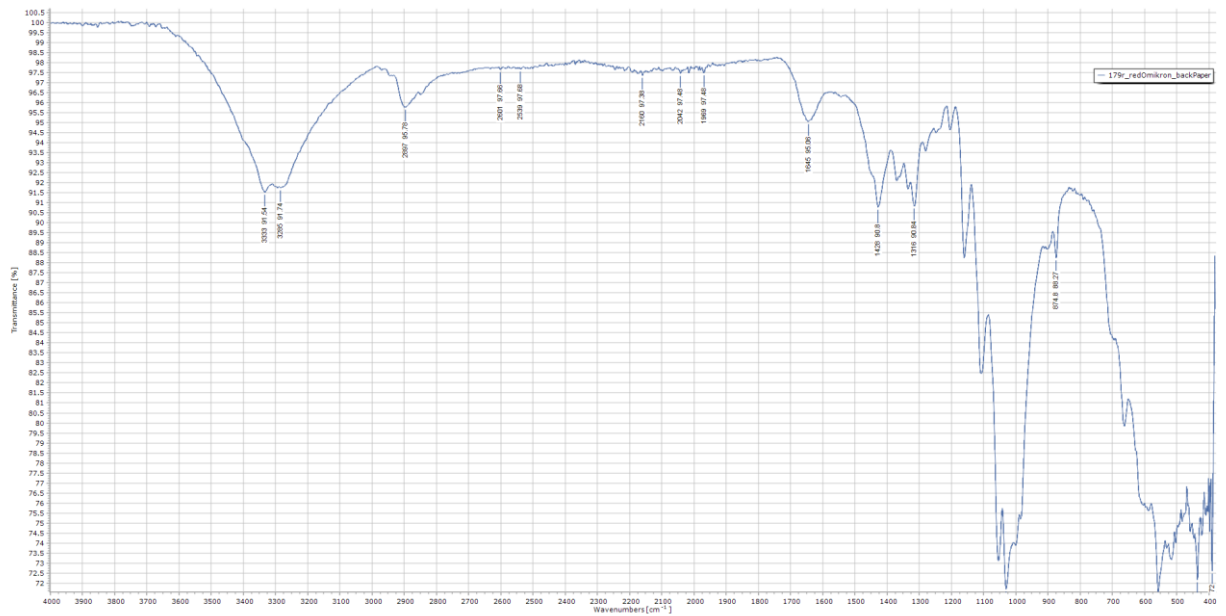
121v_redSigma_backPaper



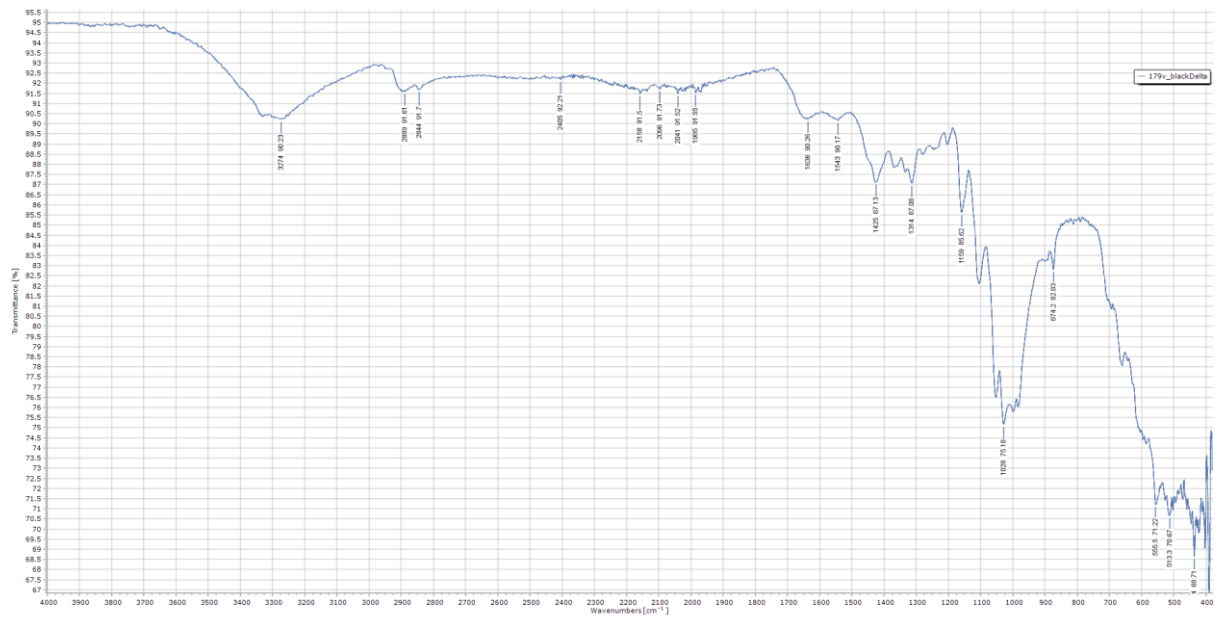
179r_RedOmikron



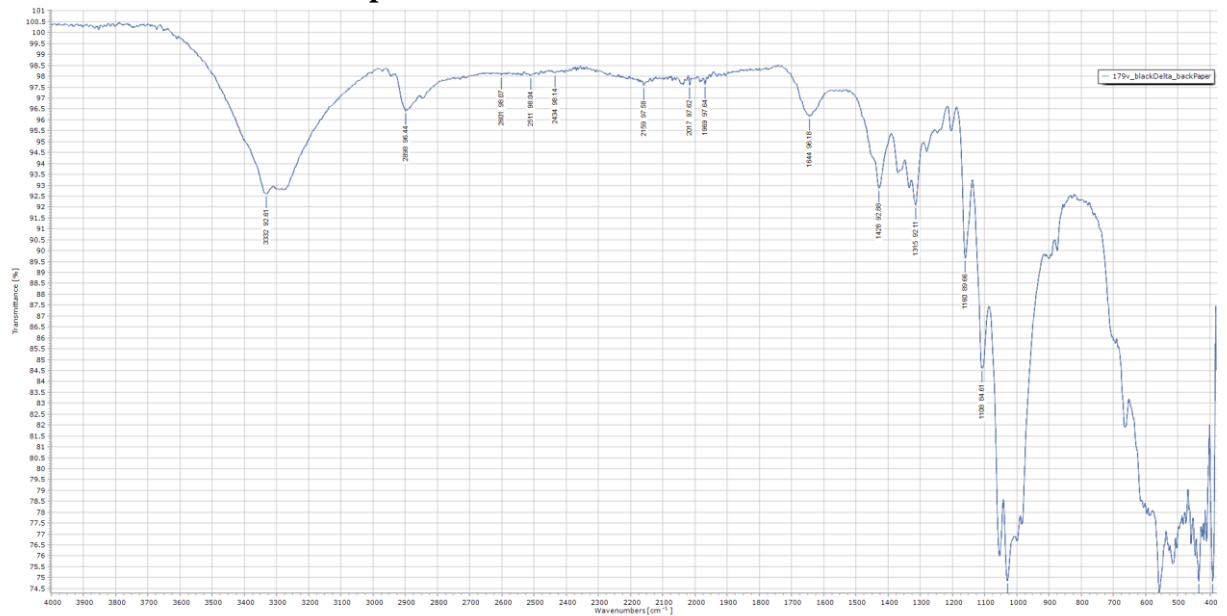
179r_RedOmikron_backPaper



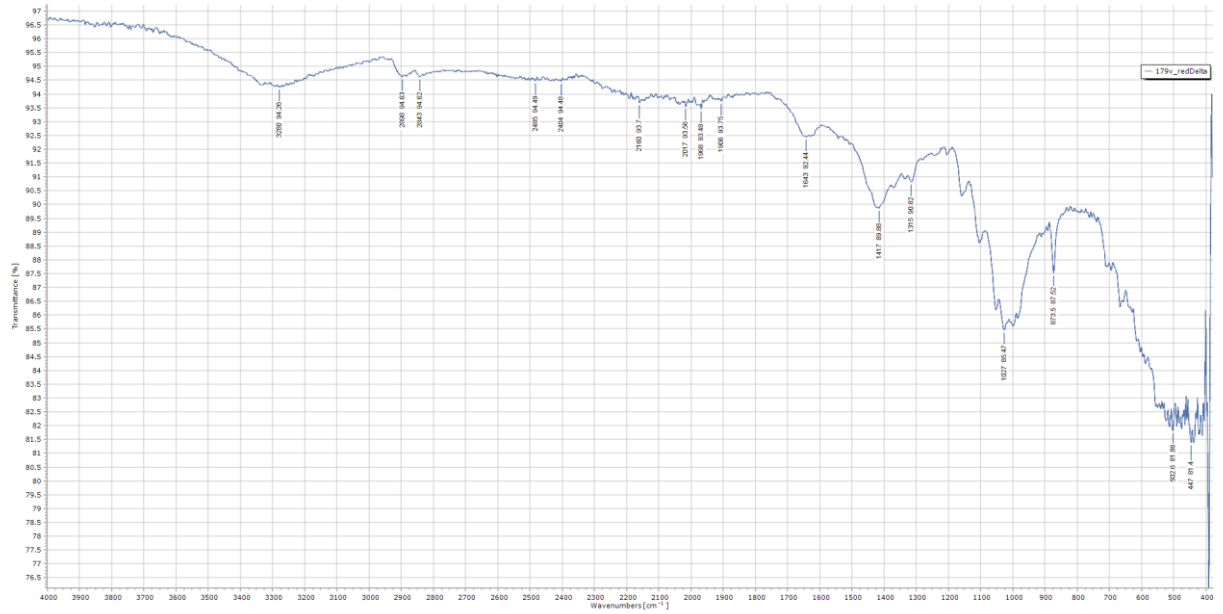
179v_black_Delta



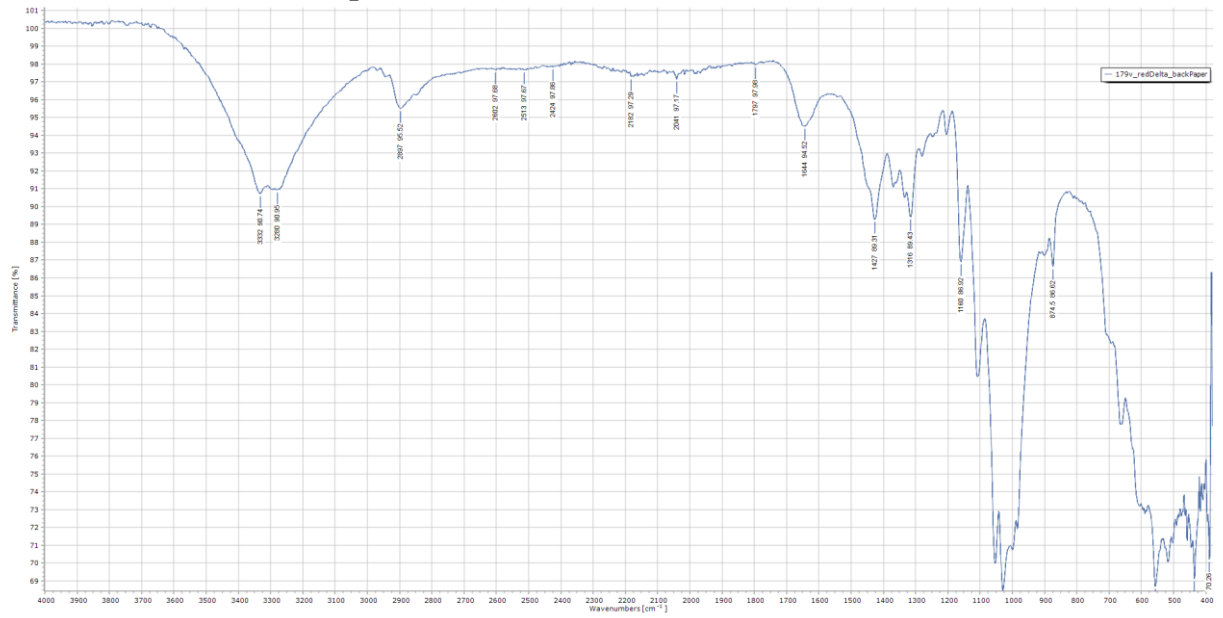
179v_black_Delta_back_Paper



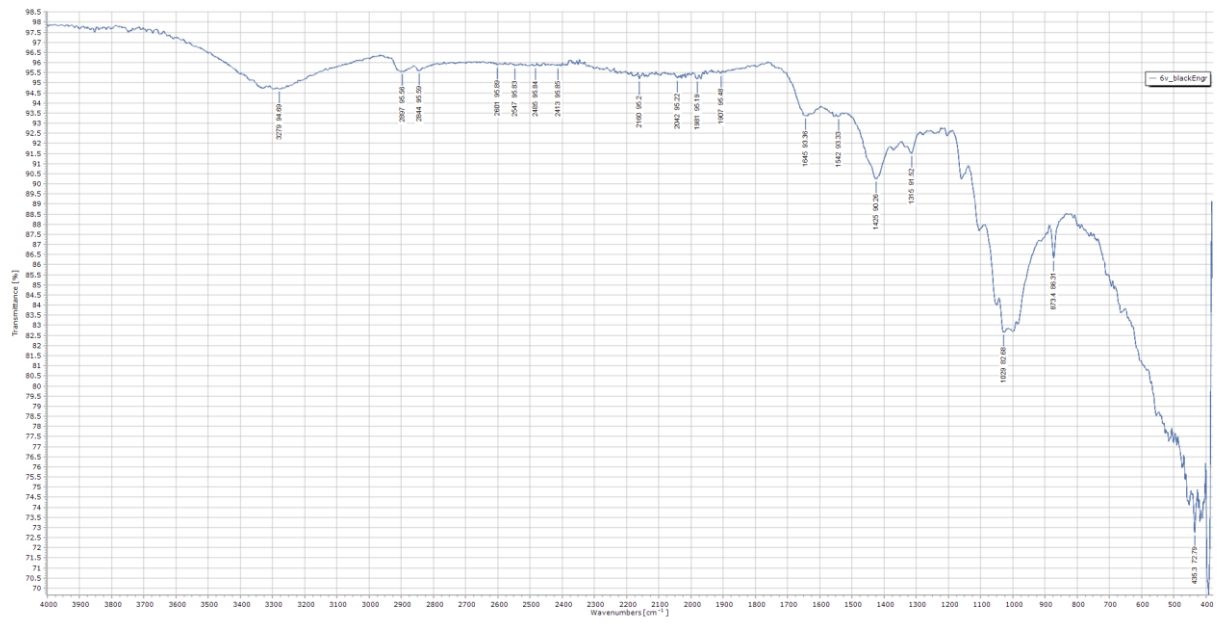
179v_red_Delta



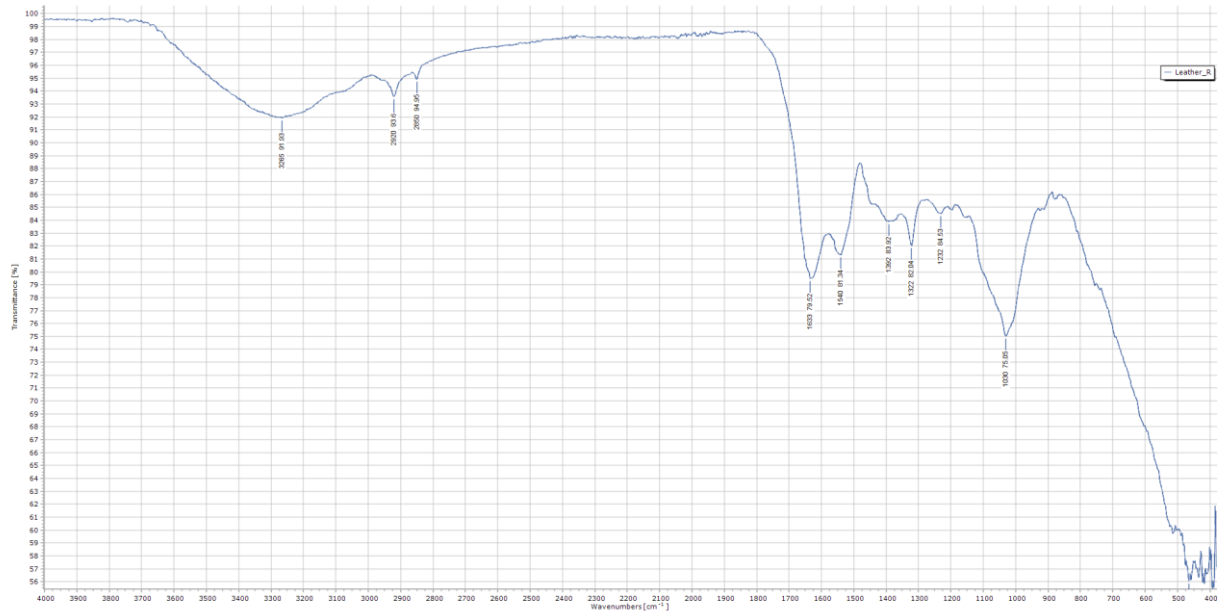
179v_black_Delta_backPaper



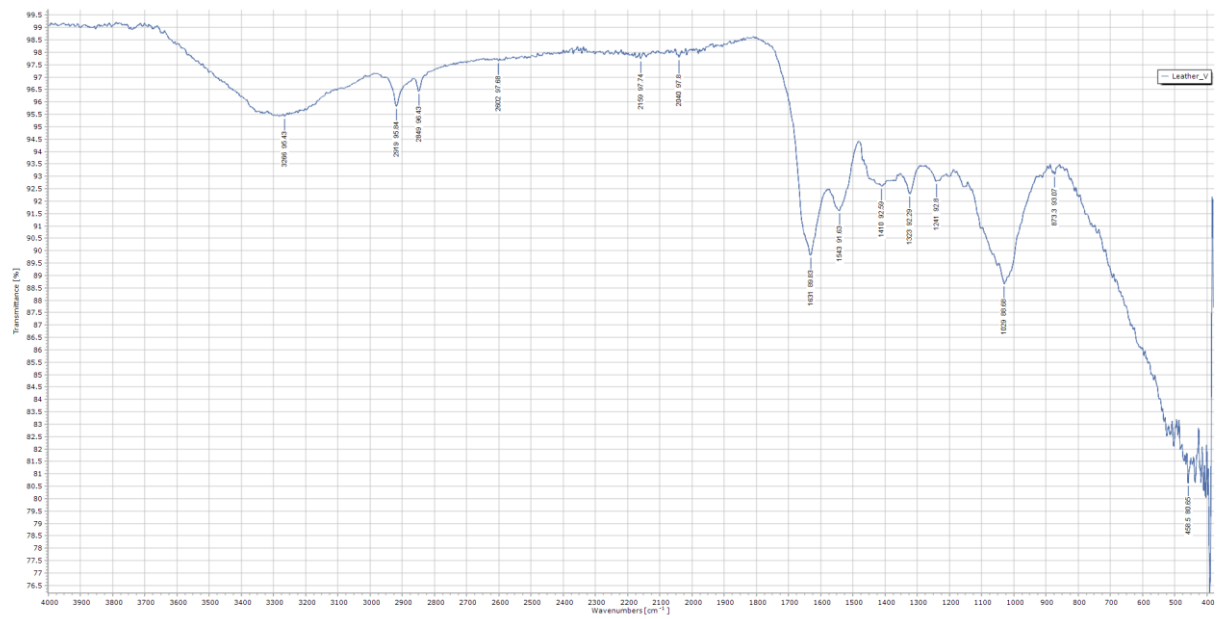
6v_Black_Engr



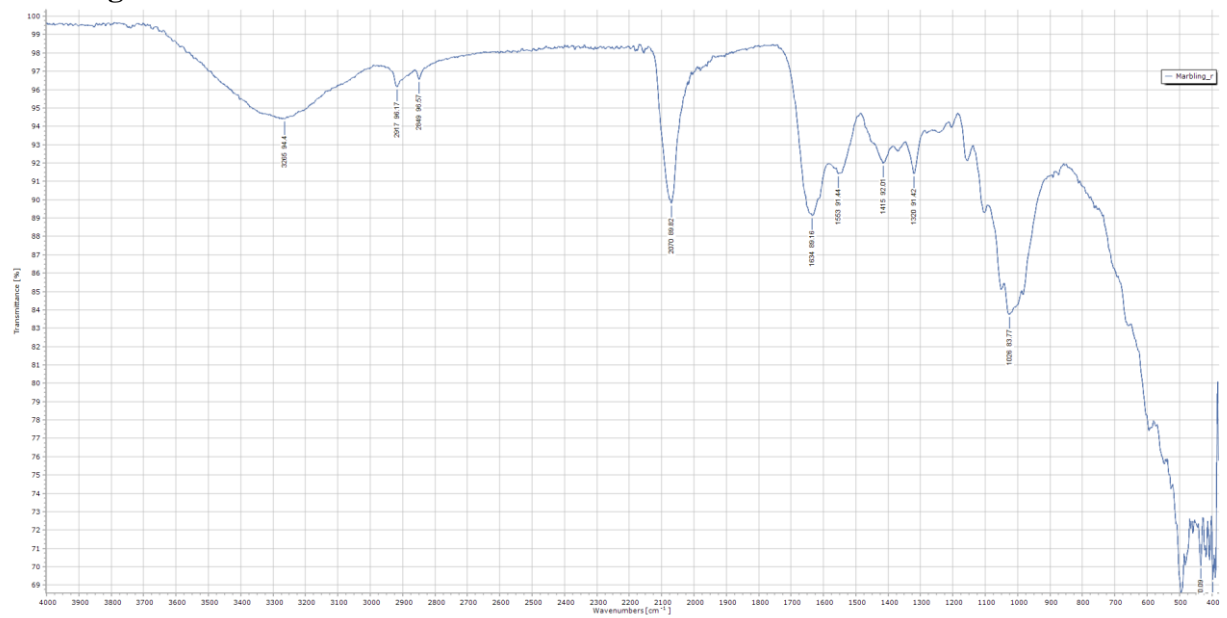
Leather_R



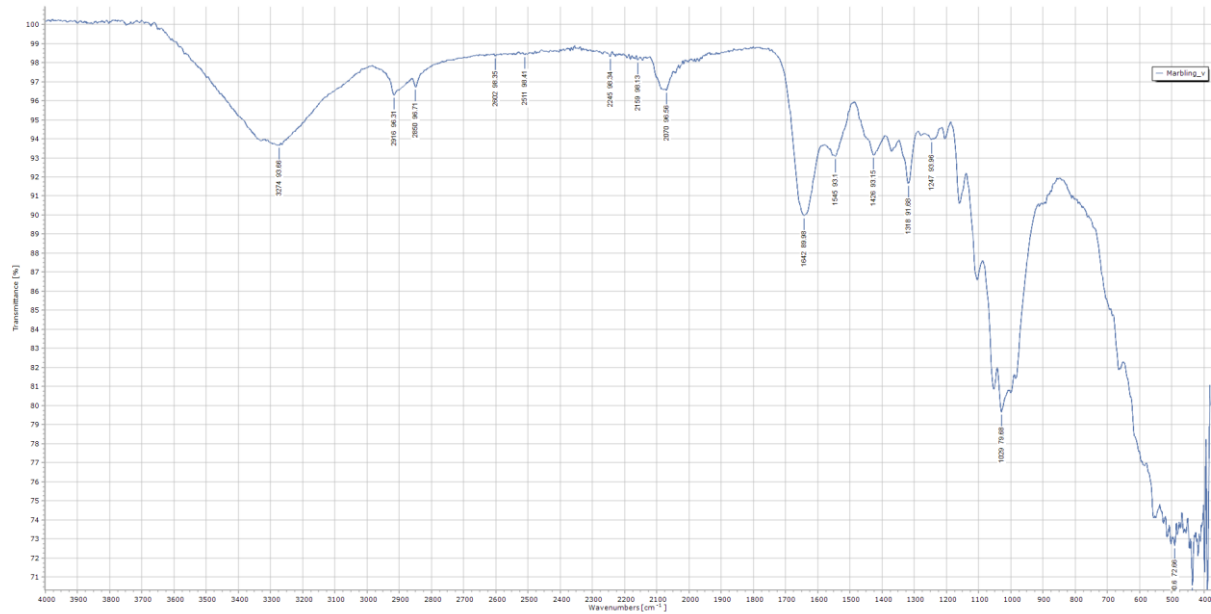
Leather_V



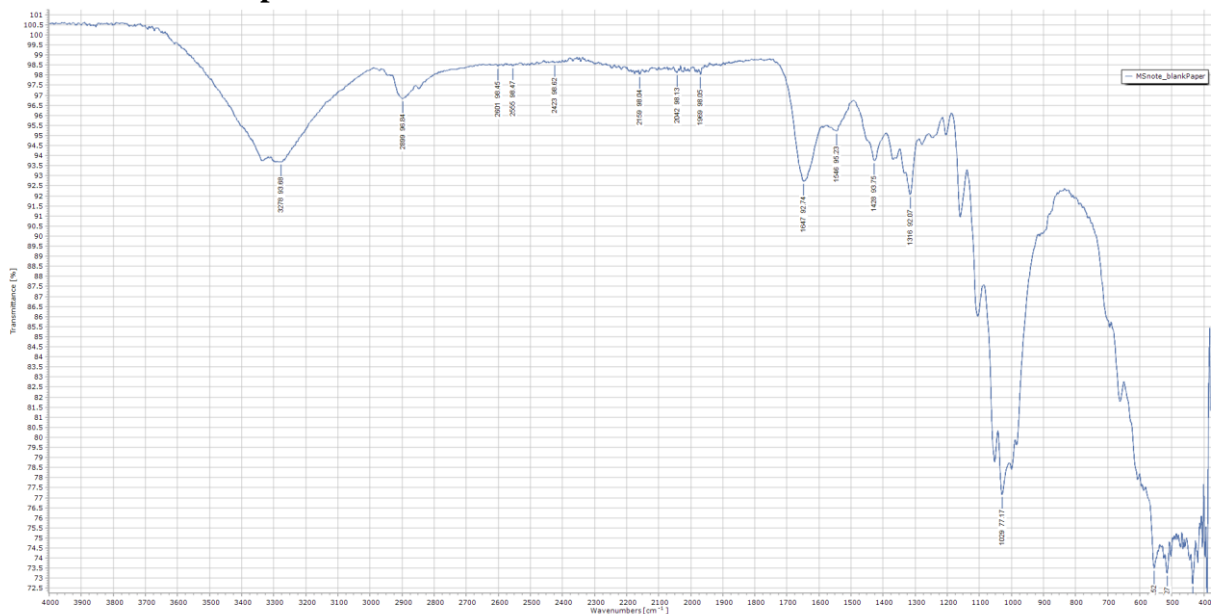
Marbling_R



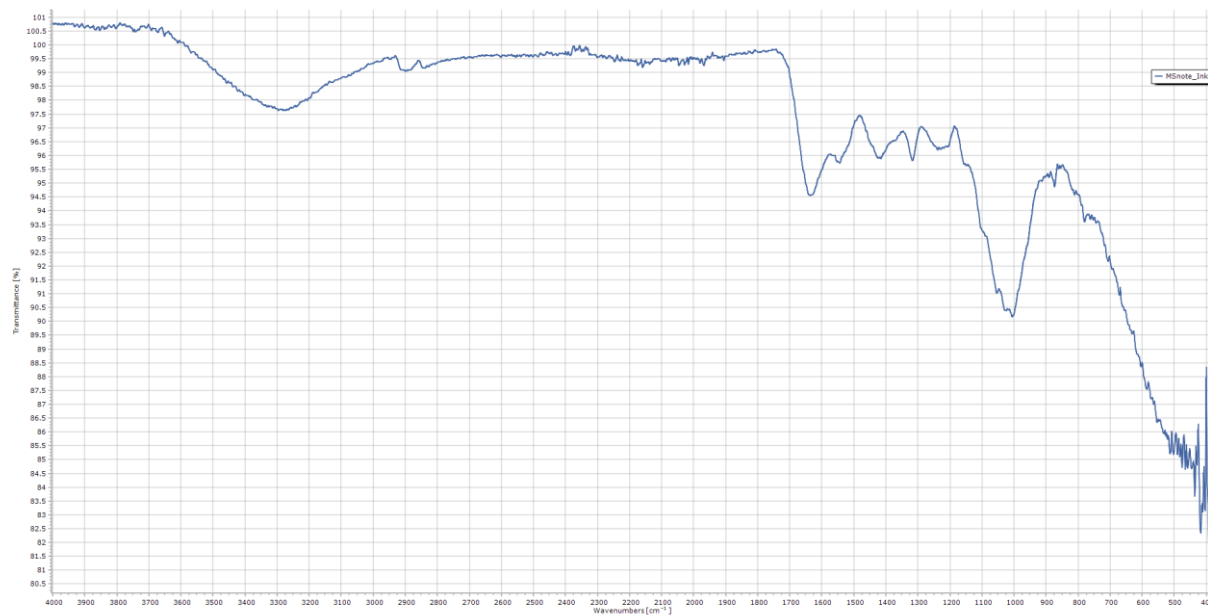
Marbling_V



MS_Note_blank_Paper



MS_Note_Ink



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ Β – Κατάλογος Αντιδραστηρίων Safety Data Sheet

2-(μεθυλοθειό)-αιθανόλη

[https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ALFAAA19706~PDF~MTR~CLP1~EN~2024-02-05%2016:16:43~Bis\(methylthio](https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ALFAAA19706~PDF~MTR~CLP1~EN~2024-02-05%2016:16:43~Bis(methylthio)

χλωρομυρμηκικό 9-φθορενυλμεθυλεστέρα

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR17094~PD F~MTR~CLP1~EN~2023-09-30%2003:13:32~9-Fluorenylmethyl%20chloroformate~>

Υδροξείδιο του Νατρίου

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR13407~PD F~MTR~CLP1~EN~2023-09-25%2014:24:44~Sodium%20hydroxide~>

Υδροχλωρική Υδροξυλαμίνη

<https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/sds/sigald/255580?userType=anonymous>

Πρότυπο Διάλυμα Αμινοξέων

<https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/sds/sial/aas18?userType=anonymous>

Ακετονιτρίλιο

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR26827~PD F~MTR~CLP1~EN~2023-09-29%2022:03:30~Acetonitrile~>

Φωσφορικό υδρογόνο αμμωνίου

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ALFAAA17416~PDF~MTR~CLP1~EN~2024-02-01%2021:43:43~Ammonium%20hydrogen%20phosphate~>

Φωσφορικό διυδρογονικό αμμώνιο

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR44738~PD F~MTR~CLP1~EN~2023-10-07%2011:27:35~Ammonium%20dihydrogen%20phosphate~>

Φωσφορικό διβασικό αμμώνιο (άνυδρο)

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR44714~PD>

F~~MTR~~CLP1~~EN~~2023-10-

07%2010:44:30~~Ammonium%20phosphate%20%20dibasic~~

Ζελατίνη

https://www.honeywellmsds.com/ehswww/hon/result/result_single.jsp?P_LANGU=E&P_SYS=1&P_SSN=22282&C001=MSDS&C997=C100%3BE%2BC101%3B SDS_US%2BC102%3BUS%2B1001&C100=* &C101=* &C102=* &C005=&C038=10646412&C008=&C006=HON&C018=TRUE+&C028=TRUE+&C013=

Μεθανόλη

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR32574~~PD F~~MTR~~CLP1~~EN~~2023-10-01%2007:09:16~~Methanol~~>

Βορικό Οξύ

https://www.honeywellmsds.com/ehswww/hon/result/result_single.jsp?P_LANGU=E&P_SYS=1&P_SSN=22282&C001=MSDS&C997=C100%3BE%2BC101%3B SDS_US%2BC102%3BUS%2B1001&C100=* &C101=* &C102=* &C005=&C038=10190940&C008=&C006=HON&C018=TRUE+&C028=TRUE+&C013=

Νερό

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ALFAA22934~~PDF~~MTR~~CLP1~~EN~~2024-01-31%2014:30:10~~Water~~>

Υδροχλωρικό Οξύ 6N

<https://assets.thermofisher.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR45072~~PD F~~MTR~~CLP1~~EN~~2024-02-10%2004:46:26~~Hydrogen%20chloride%20%204%20to%206N%20solution%20in%202-propanol~~>

