

Alicja B. Strzelczyk, Joanna Karbowska

Specyficzne zniszczenia papieru - foxing i puszysta destrukcja

Ochrona Zabytków 48/2 (189), 197-205

1995

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

SPECYFICZNE ZNISZCZENIA PAPIERU — FOXING I PUSZYSTA DESTRUKCJA*

Zniszczenia papieru powodowane przez drobnoustroje o uzdolnieniach celulolitycznych — grzyby (m.in. *Penicillium funiculosum*, *Penicillium notatum*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus glaucus*, *Cladosporium herbarum*) i bakterie (m.in. *Sporocytophaga sp.* i *Cytophaga sp.*) — były przedmiotem licznych badań i zostały obszernie opisane¹. Warunkiem rozwoju tych drobnoustrojów na papierze jest podwyższona zawartość wilgoci w nim, a objawem przede wszystkim liczne zielonkawe, szare, czarne lub różowe zaplamienia, czemu towarzyszy zwykle ścienienie i osłabienie papieru. Działalność drobnoustrojów osłabia strukturę papieru, często prowadzi do sklejeń i całkowitego rozpadu kartek. Książki przechowywane przez dłuższy czas w warunkach o wysokiej wilgotności mogą ulec całkowitemu skamienieniu².

Oprócz tych zniszczeń, spotykane są na grafikach i książkach inne, których przyczyny nie były dotąd ostatecznie wyjaśnione. Szczególnie często występującym zjawiskiem jest zaatakowanie, często całych zbiorów, przez tzw. foxing. Natomiast książki, które były przez pewien czas przechowywane w bardzo złych warunkach ulegają dość powszechnemu zniszczeniu, zwanemu puszystą destrukcją (*puffy rot*). Celem tego artykułu jest przybliżenie problematyki związanej z tymi specyficznymi zniszczeniami papieru oraz przedstawienie aktualnego stanu naszych badań w tych dziedzinach.

Foxing

Foxing to termin używany na określenie niewielkich, żółtobrazowych lub rdzawobrazowych („rudych”) plamek występujących na papierze: w książ-

kach, na rysunkach i grafikach. Jest to prawdopodobnie najpospolitszy rodzaj zniszczenia estetycznych walorów obiektów papierowych³, któremu podlegają nieraz całe zbiory. Większość zabytków dotkniętych nim pochodzi z XIX i początku XX wieku, niekiedy nawet z lat już po II wojnie światowej. Rzadziej spotyka się foxingi w zabytkach wcześniejszych. W wyniku przeglądu około 700 zabytkowych grafik z XVI–XIX w. określono, jaką część zbiorów z poszczególnych stuleci stanowią obiekty zaatakowane przez foxing (tab. 1)⁴.

Tab. 1. Występowanie plam foxingowych na zabytkowych grafikach, dokumentach i w książkach

Obiekty	Pochodzenie obiektu			
	XVI wiek	XVII wiek	XVIII wiek	XIX wiek
Liczba zbadanych obiektów	22	330	166	181
Liczba obiektów zaatakowanych przez foxing	2	62	88	131
Procent	9,1	18,9	53	72,4

Jednym z najstarszych zabytków, na jakim zaobserwowano to zjawisko jest *Autoportret* Leonarda da Vinci przechowywany w Bibliotece Królewskiej w Turynie, którego powierzchnia pokryta jest licznymi plamami foxingu⁵.

Foxing jest zniszczeniem charakterystycznym przede wszystkim dla zabytkowego papieru, jednak podobne zaplamienia spotkano także na bawełnianej chusteczce z 1906 r. haftowanej jedwabiem. Należy

*Polska wersja pracy pt. *Specific Damages of Paper — Foxing and Puffy Rot* złożonej do druku w redakcji „Biodeterioration of Cultural Properties”. Autorki dziękują dr S. Leźnickiej za współpracę oraz E. Pietrzak, E. Pasik, J. Jacaszek–Janczak, B. Denderz, A. Ciesielskiej oraz V. Khlout, których prace magisterskie przyczyniły się do pogłębienia omówionych zagadnień. Wyrazimy także wdzięczność prof. dr W. E. Krumbeinowi z uniwersytetu w Oldenburgu za umożliwienie wykonania zdjęć w SEM.

1. J. P. Niuksza, *Mikroflora книг i бумаги*, „Botaniczeskij Żurnal” 1956, nr 41, s. 787; S. Leźnicka, *Cellulolytic Activities of Fungi Destroying Ancient Books*, „Acta Microbiologica Polonica” 1980, nr 29, s. 374–387.

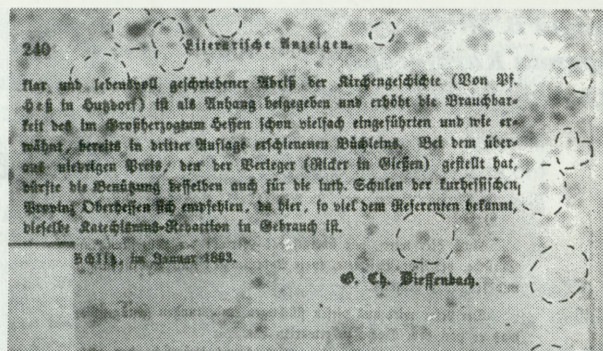
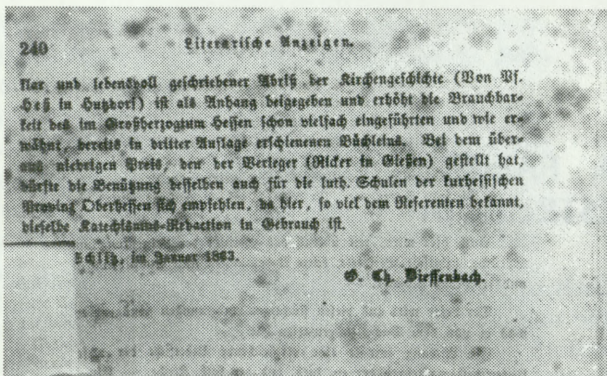
2. A. B. Strzelczyk, S. Leźnicka, *The Role of Fungi and Bacteria in*

the Consolidation of Books, „Internationall Biodeterioration Bulletin” 1981, nr 17, s. 57–66.

3. F. Gallo, M. Hey, *Foxing — a New Approach*, „Paper Conservator” 1988, nr 12, s. 101–102. Ostatnio obszernego podsumowania wyników badań nad foxingiem dokonał R. Koestler, *Past and Current Research into the Causes of Foxing*, „International Biodeterioration Bulletin” 1990.

4. A. B. Strzelczyk, M. Pronobis–Bobowska, *Charakterystyka plam foxingowych występujących na zabytkach z papieru* (w:) *Naukowe podstawy ochrony i konserwacji dzieł sztuki oraz zabytków kultury materialnej*, Toruń 1993, s. 327–333.

5. F. Gallo, G. Pasquariello, *Hypothesis on the Biological Origin of Foxing*, Preprints of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Property, Yokohama 1992, s. 73–76.



1. Oddziaływania między plamami foxingowymi: widoczne liczne strefy powstałe wskutek właściwości antagonistycznych drobnoustrojów oraz chmurki z koloniami „potomnymi”, linią przerywaną oznaczono granice strefy hamowania. Fot. E. Pasik

1. Impact between foxing spots: with visible numerous areas produced due to the properties of antagonistic microbes and clouds with „descendant” colonies, the broken line marks boundaries of the zone of restraint. Photo: E. Pasik

podkreślić, że plamy te wyraźnie omijały jedwab i pokrywały jedynie bawełniane fragmenty tkaniny⁶.

Licznie występujące plamy foxingowe nie tylko zmniejszają wydatnie walory estetyczne zabytku, ale też powodują osłabienie papieru. Niezbędne jest więc wyjaśnienie przyczyn ich występowania oraz metod ich skutecznego usuwania i zapobiegania im. Zaobserwowano, że omijają one miejsca pokryte farbą drukarską. Na grafikach gromadzą się zwykle tam, gdzie farba jest nałożona w niewielkich ilościach, np. w przedstawieniach nieba.

Niemal od początku badań nad foxingami, tj. od około 60 lat, istnieją dwie teorie dotyczące przyczyn ich powstawania — żelazowa i mikrobiologiczna. Zwolennicy teorii żelazowej twierdzą, że za pojawianie się foxingów odpowiedzialne są utlenione związki żelaza pochodzącego z wody lub elementów żelaznych w urządzeniach papierniczych, o czym świadczy według nich m.in. rdzawa barwa tych plam. Natomiast według teorii mikrobiologicznej foxingi są wywoływane przez drobnoustroje — grzyby lub/i bakterie. Jak dotąd problem powstawania foxingów nie został ostatecznie rozstrzygnięty.

Teoria żelazowa. Jony żelaza, bez wątpienia obecne w papierze, mogą pochodzić z różnych źródeł — mogą być obecne we włóknach roślinnych, z których składa się papier, lub jako zanieczyszczenie w wodzie oraz w surowcach i chemikaliach używanych w produkcji papieru⁷.

Potwierdziły to badania Fausty Gallo i Margaret Hey, które wykrywały w plamach foxingowych jony

żelaza rozcieńczonym roztworem kwasu solnego i 1% roztworem cyjanku potasowo-żelazowego. Wszystkie badane papiery zabarwiły się na niebiesko, co świadczyło o występowaniu w nich jonów żelaza. Lokalnie rozmieszczone plamki charakteryzowały się większą intensywnością niebieskiej barwy, co wskazywało na wyższe stężenie żelaza w tych miejscach. Podobne wyniki Hey otrzymała analizując aktywację neutronów. Zidentyfikowała ona plamki o zabarwieniu żółtawym jako zawierające $\text{Fe}(\text{OH})_2$, żółtobrazowym — Fe_2O_3 , a ciemnobrazowym — Fe_3O_4 ⁸. Hey podkreśla, że ważna jest nie tyle całkowita zawartość żelaza, ile raczej jego zdolność do wchodzenia w reakcje lub inaczej efektywna rozpuszczalność. Wiadomo np., że żelazo reaguje z celulozą w obecności wilgoci, dając w rezultacie utlenioną formę celulozy i duże ilości kwasów.

L. C. Tang stosując atomizer węglowy i badając absorpcję atomową stwierdziła, że miejsca występowania plam charakteryzują się osłabioną strukturą w porównaniu z sąsiednimi miejscami⁹. Wszystkie badane papiery zawierały niewielkie ilości żelaza. W obrębie plam wykryła ona znaczną zawartość żelaza, w niektórych także obecność miedzi. Poziom żelaza był najwyższy w centrum plamy i zmniejszał się wraz z odległością od centrum. Tang uważa, że różnica między foxingiem a miejscem nie zaatakowanym polega na różnicy w zawartości żelaza, nie stwierdziła jednak, czy badane przez nią żelazo było w formie katalitycznej, tzn. takiej, która przyspiesza utlenianie się celulozy¹⁰.

6. D. Baynes-Cope, *Some observations on Foxing at the British Museum Research Laboratory*, „International Biodeterioration Bulletin” 1976, nr 12, s. 31–33.

7. T. D. Beckwith, W. H. Swanson, T. M. Iiams, *Deterioration of Paper: the Cause and Effect of Foxing*, „Publications of the University of California at Los Angeles in Biological Sciences 1” 1940, s. 299–356; J. Walsh, *Selected Conservation Problems: Foxing in Papers*, „Drawing” 1985, nr 7, s. 5–8.

8. M. Hey za R. Koestler, op. cit.

9. L. C. Tang, *Determination of Iron and Cooper in 18th and 19th Century Books by Flameless Atomic Absorption Spectroscopy*, „Journal of the AIC” 1978, nr 17, s. 19–32; L. C. Tang, M. A. Troyer, *Flameless Atomic Absorption Spectroscopy*, „Technolog., Conserv.” 1981, nr 2, s. 40–45.

10. Tamże.

Również Eugene Cain i Barbara Miller¹¹ za pomocą mikroskopii skaningowej (SEM), analizy dyspersji pierwiastków (EDX) i badania fluorescencji pod wpływem promieniowania Rentgena (XRF) wykryli w miejscach występowania plam obecność żelaza. Dokonali także pierwszej klasyfikacji plam foxingowych — na podstawie wielkości, kształtów i fluorescencji w UV wyróżnili 5 klas foxingów:

1. Bawole oczy — małe plamki z ciemnym centrum i koncentrycznymi strefami dookoła niego. Dzielą się na 2 podklasy:

1a. w UV centrum plamy świeci ciemnobrązowo, strefa dookoła centrum żółto lub pomarańczowo, obwódka zewnętrzna bladeżółto,

1b. w UV nie świecą.

2. Płatki śniegu — jaśniejsze plamki z ciemnym centrum i „karbowanymi” brzegami. Wyróżnia się 2 podklasy:

2a. w UV świecą jednolicie białawo lub jasnożółto,

2b. świecą tak samo, ale nie widać ich w świetle widzialnym.

3. Odbitki — nie są to typowe foxingi, lecz prawdopodobnie plamy spowodowane odbiciem druku z sąsiedniej strony.

4. Cienie — podobnie jak odbitki, nie są to typowe foxingi, lecz prawdopodobnie plamy spowodowane odbiciem druku z sąsiedniej strony.

5. Plamy świecące w UV białawo, zaś w świetle widzialnym widoczne jako miejsca jaśniejsze od otaczającego starego papieru.

Plamy z klas 1. i 2. wykazywały o około 10–50% większe stężenie żelaza niż nie zaatakowane sąsiednie miejsca (w jednej próbce różnica ta wynosiła nawet 177%). W obrębie plam z klasy 1. cząstki żelaza były widoczne nawet w SEM. Poza żelazem wykryto także obecność miedzi, rtęci i cynku. Plamy z klas 3.–5. dały wyniki zróżnicowane, z których trudno było wyciągnąć jednoznaczne wnioski.

Natomiast R. E. Press stosując metodę spektroskopii fluorescencyjnej w promieniach X nie wykrył większych stężeń żelaza w obrębie foxingów w porównaniu z nie zaatakowanymi miejscami sąsiednimi, a nawet stwierdził, że plamy te występują w miejscach o niskiej zawartości żelaza¹². Trzeba jednak dodać, że użyta w tym wypadku metoda jest uznawana za niewystarczająco czułą do wykrywania niskich stężeń żelaza.

Teoria mikrobiologiczna. Większość autorów, którzy zajmowali się przyczynami występowania foxingów, wykryła w nich przynajmniej niewielkie ilo-

ści strzępek lub zarodników drobnoustrojów, nie wszyscy jednak uważają je za główny lub jedyny czynnik wywołujący te zaplamienia.

Już T. D. Beckwith, W. H. Swanson i T. M. Iiams w jednej z pierwszych prac poświęconych foxingowi wskazali na grzyby jako na jedną z ważnych przyczyn występowania tego rodzaju zniszczenia. Wyodrębnili oni 55 szczepów drobnoustrojów, przede wszystkim grzybów z rodzaju *Aspergillus* i *Penicillium*, a także niewielkie ilości bakterii i drożdży¹³.

Później na drobnoustroje jako na główny czynnik wywołujący foxingi wskazał Press, który badał fluorescencję tych plam w świetle UV. W tym samym 1976 roku D. Baynes–Cope zwrócił uwagę na to, że foxingi występują na marginesach książek i są rozproszone, co wskazuje raczej na mikroorganizmy jako przyczynę ich występowania. Brak foxingów na papierach bardzo wilgotnych i bardzo suchych sugeruje, że drobnoustroje te rosną w warunkach o wilgotności względnej niewiele powyżej 65% i znacznie poniżej 95%. Baynes–Cope zaobserwował dwa rodzaje fluorescencji foxingów w świetle UV: pomarańczową luminescencję centrum plamy i błękitną fluorescencję strefy otaczającej centrum. Występowanie dwóch rodzajów fluorescencji wynika według Baynes–Cope'a z dwóch stadiów rozwoju plam. Celuloza w obrębie foxingu jest zmodyfikowana chemicznie, o czym świadczą różnice w przyjmowaniu barwników przez papier w obrębie plamy i w miejscach nie zaatakowanych¹⁴.

Nieliczne i nierównomiernie rozmieszczone strzępki grzybów w obrębie foxingów obserwowali też G. Meynall i R. Newsam¹⁵, którzy uważają, że grzyby nie rozkładają włókien celulozy, lecz klej zawarty w papierze. Stwierdzili oni także, że papier w obrębie foxingów jest bardziej kwaśny i kruchy w porównaniu z otaczającymi je miejscami. Wykazali też metodą ninhydrinową obecność aminokwasów w foxingach.

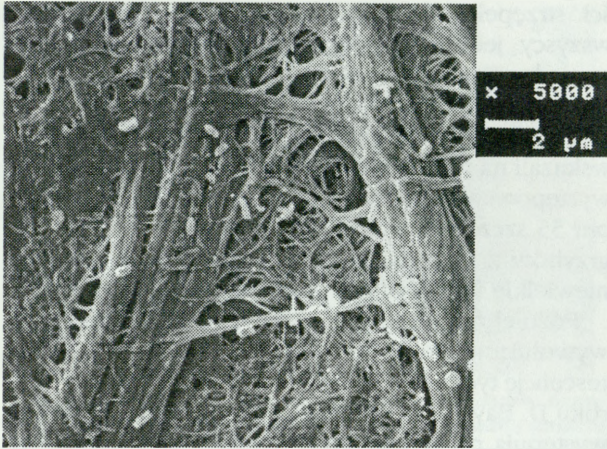
Nol i jego współpracownicy (1983) badając znaczki pocztowe pokryte foxingami, doszli do wniosku, że w foxingach może być obecnych wiele gatunków drobnoustrojów. Wykryli oni szereg pospolitych gatunków grzybów pleśniowych, które w hodowli wydzielały żółte, pomarańczowobrazowe lub czerwionobrazowe pigmenty zawierające pochodne fenolowe (*phenolics*). Jeden z wyizolowanych grzybów — *Aspergillus terreus* var. *aureus* — zaszczerpiony na arkuszach papieru wytworzył w odpowiednich warunkach temperatury i wilgotności grzybnię, zarodniki, a także brązowe i żółte zaplamienia. Plamy te pojawiały się nawet przy wilgotności względnej 32,5%. Autorzy są zdania, że foxingi są

11. E. Cain, B. A. Miller, *Photographic, Spectral and Chromatographic Searches into the Nature of Foxing*, American Institute of Conservation, Preprints of the 10th Annual Meeting 1982, s. 54–62.
12. R. E. Press, *Observations on the Foxing of Paper*, „International Biodeterioration Bulletin” 1976, nr 12, s. 27–30.

13. T. D. Beckwith, W. H. Swanson, T. M. Iiams, op. cit.

14. D. Baynes–Cope, op. cit.

15. G. Meynall, R. Newsam, *Foxing: a Fungal Infection of Paper*, „Nature” 1978, nr 274, s. 466–468.



2. Zarodniki drobnoustrojów (*Streptomyces*) i zniszczone włókna celulozowe w obrębie foxingu. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego skaningowego. Fot. J. Karbowska

2. *The Streptomyces microbes and damaged cellulose fibres within the range of foxing. Photograph from an electronic scanning microscope. Photo: J. Karbowska*

zaplamieniami powodowanymi przez pigmenty produkowane przez drobnoustroje.

Fausta Gallo i Margaret Hey również wyizolowały z foxingów szczepy grzybów należące do rodzaju *Aspergillus*. Podkreślają one, że grzyby te są znane ze swoich zdolności do wzrostu w suchych warunkach¹⁶. Hey uważa jednak, że mikroorganizmy nie są główną przyczyną plam foxingowych, lecz że zabarwienie foxingów powstaje w reakcji kwasów lub/i wody wydzielanej przez drobnoustroje z żelazem obecnym w papierze¹⁷.

F. Gallo i G. Pasquariello wymieniają poza *Aspergillus terreus* także *Scopulariopsis brevicaulis* i *Chaetomium spinosum* jako grzyby, które powodują żółtobrazowe zaplamienia na papierze. Ich zdaniem mikroorganizmy są odpowiedzialne za wiele typów foxingów, chociaż roli czynników chemicznych nie należy lekceważyć¹⁸.

Kompleksowe badania plam foxingowych przeprowadził w Japonii Hideo Arai¹⁹. Z foxingów pokrywa-

jących od 1977 roku malowidła wykonane w roku 1955 na papierze konopnym w japońskiej świątyni Byodoin wyizolował on 25 szczepów grzybów. Wy różnił wśród nich 7 szczepów obligatoryjnie kserofilnych, zidentyfikowanych następnie jako *Aspergillus penicilloides* i *Eurotium herbariorum* oraz 18 szczepów fakultatywnie kserofilnych²⁰. Czynnikiem powodującym foxingi są według niego grzyby obligatoryjnie kserofilne. W odpowiednich warunkach (75–84% Rh i 20–30° C) konidia i askospory tych grzybów kiełkują i tworzą kolonie o średnicy około 5 mm. Źródłem pożywienia, według Arai, są dla nich składniki pokarmowe zawarte w mikrocząsteczkach kurzu obecnych na papierze. Rosnąc wydzielają metabolity, które biorą udział w wytwarzaniu żółtobrazowego zaplamienia. Arai podjął próbę wyjaśnienia biochemicznego mechanizmu powstawania tego rodzaju zaplamienia²¹. Drobnoustroje wyizolowane z foxingów wydzielają w hodowli do otoczenia aminokwasy (kwas γ -aminomasłowy, glicynę, serynę, β -alaninę, ornitynę, kwas glutaminowy i kwas aspartylowy) oraz kwasy organiczne (L-malonowy, fumarowy, mlekowy i glukonowy). Obecność tych związków została też wykryta w foxingach (w szczególnie dużych ilościach występował kwas L-malonowy i kwas γ -aminomasłowy). Osłabiony w obrębie foxingów papier zawiera ponadto produkty kwasowej hydrolizy celulozy — celooligosacharydy i glukozę. Arai stwierdził, że mieszaniny 1% roztworu glukozy i 5% roztworów poszczególnych aminokwasów zakroplone na papier konopny i przechowywane w warunkach o wilgotności względnej 75–84% i temperaturze 25–35° C przez 40 dni, powodują zbrązowienie papieru widoczne w świetle widzialnym i fluorescencję w świetle UV wskutek powstania związku z grupy melanoidyn. Są to złożone produkty reakcji aminokarbonylowej Maillarda o słabo jeszcze poznanych właściwościach. Reakcje Maillarda, znane też jako reakcje nieenzymatycznego brunatnienia, przebiegają pomiędzy grupami NH_2 -aminokwasów i $=\text{CO}$ cukrów redukujących (glukozy, fruktozy, galaktozy

16. F. Gallo, M. Hey, op. cit.

17. M. Hey za R. Koestler op. cit.

18. F. Gallo, G. Pasquariello, op. cit.

19. H. Arai, *Microbiological Studies on the Conservation of Paper and Related Cultural Properties Part 1: Isolation of Fungus from the Foxing on Paper*, „Science for Conservation” 1984, nr 23, s. 33–39; H. Arai, T. Kenjo, T. Suzuki, *Application of Scanning Electron Microscope in the Conservation of Cultural Properties, II: An Attempt to Research about Brown Spots on Paper*, „Jeol News” 1986, nr 21, s. 2–5; H. Arai, *On the Foxing-causing Fungi*, *Preprints of the 8th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation III*, 1987, s. 1165–1167; Tenże, *Microbiological Studies on the Conservation of Paper and Related Cultural Properties, Part 5: Physiological and Morphological Characteristics of Fungi Isolate from Foxing, Foxing Formation Mechanisms and Countermeasures*, „Science for Conservation” 1987, nr 26, s. 43–52; H. Arai, T. Kenjo, T. Suzuki, *Application of Scanning Electron Microscope in the Field of Conservation of Cultural Properties*, „Jeol News” 1987, nr 25E, s. 13–17; H. Arai,

N. Matsui, N. Matsumura, H. Murakita, *Biochemical Investigation on the Formation Mechanisms of Foxing*, Preprints of the 12th IIC-Kyoto Congress, 1988, s. 11–12; H. Arai, *Microbiological Studies on the Conservation of Paper and Related Cultural Properties, Part 8: On the Components Found in Foxing*, „Science for Conservation” 1989, nr 28, s. 7–15; tenże, *Microbiological Studies on the Conservation of Paper and Related Cultural Properties, Part 9: Induction of Artificial Foxing*, „Science for Conservation” 1990 nr 29, s. 25–34; H. Arai, N. Matsumura, H. Murakita, *Induced Foxing by Components Found in Foxed Areas*, Preprints of the 9th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation II, 1990, s. 801–805; H. Arai, *Relationship between Fungi and Brown Spots Found in Various Materials*, Preprints of the 2nd International Conference of Biodeterioration of Cultural Property, Yokohama 1992, s. 78–80.

20. H. Arai, *Microbiological Studies...*, Part 5, op. cit.

21. H. Arai, H. Matsumura, H. Murakita, *Induced Foxing...*, H. Arai, *Relationship...*

i in.). Mechanizm reakcji Maillarda jest skomplikowany i jak dotąd mało zbadany²².

Arai słusznie zwrócił uwagę, że brązowe zabarwienie jest wynikiem degradacji celulozy pod wpływem produktów metabolizmu grzybów, a nie, jak dotąd podawano, wytwarzania żółtobrązowych barwników przez drobnoustroje. Autor ten jednak nie docenia faktu, że głównie celuloza w papierze (a nie wyłącznie kurz) jest jako źródło energii, materiałem atakowanym przez drobnoustroje.

Badaniem przyczyn powstawania foxingów zajmowała się także od 1988 r. jedna z autorek niniejszego artykułu — Alicja Strzelczyk. Przeanalizowała ona około 700 grafik, dokumentów i książek wykonanych na papierach pochodzących z XVI–XIX w. i wykazała, że najbardziej podatnymi na zakażenie foxingami były papiery z XIX w., chociaż wcześniejsze także często stanowiły podłoże do tworzenia się foxingu (tab. 1)²³.

W trakcie badań dokonano klasyfikacji tych plam w oparciu o ich wielkość, kształt i obecność lub brak ciemniejszego punktu centralnego. Klasyfikacja ta (na podstawie analizy 150 obiektów) potwierdza i uzupełnia klasyfikację Cain i Miller²⁴. Wyróżniono w niej 4 grupy plam:

a) oczka — plamy nieduże o średnicy 3–7 mm, regularne, niekiedy z wyraźnym ciemniejszym punktem centralnym,

b) gwiazdki — plamy nieduże o średnicy 3–7 mm, nieregularne, niekiedy z wyraźnym ciemniejszym punktem centralnym,

c) piegi — plamy bardzo małe o średnicy do 3 mm, często występujące w dużych skupiskach, okrągłe, o jednolitym zabarwieniu,

d) chmurki — plamy duże o średnicy do kilkunastu milimetrów, niekiedy wyraźnie ciemniejsze w centrum.

Badania luminescencji tych plam w UV potwierdziły opisywany uprzednio charakterystyczny obraz plam foxingowych. Większość wykazywała podział na dwie strefy — centrum plamy świecąca pomarańczowo, otoczona przez strefę świecąca białawo, błękitnie lub żółtawo. Stosunek wielkości obu stref był różny. Najczęściej strefa świecąca pomarańczowo pokrywała się z plamą foxingową widoczną w świetle dziennym. Im ta plama była większa i ciemniejsza, tym miała większe centrum świecąca pomarańczowo i mniejszą otoczkę świecąca błękitnie lub żółtawo (plamy starsze). Natomiast plamy mniejsze i jaśniejsze w świetle widzialnym (VIS) charakteryzowały się w UV szeroką otoczką błękitną lub żółtawą, często o dużo większym zasięgu niż foxing widoczny w VIS, i niewielkim, pomarańczowo świecącym centrum (plamy młodsze). Niektóre plamy (niewidoczne lub

bardzo jasne w świetle widzialnym) nie posiadały wcale pomarańczowo świecącego centrum, lecz świeciły jednolicie błękitnie lub żółtawo (plamy najmłodsze). Z obserwacji wynika także, że pomarańczowe świecenie powoduje rdzawa w świetle widzialnym część plamy, która maskuje jasną fluorescencję dookoła. Wynika z tego, że widzialne w VIS plamy foxingowe świecą pomarańczowo w UV. Dookoła tych plam istnieje strefa błękitnej fluorescencji, nie maskowana rdzawym zabarwieniem plamy.

Wolno przypuszczać, że strefa dookoła plamy, niewidoczna w świetle widzialnym i świecąca błękitnie w UV, pokrywa się z zasięgiem enzymatycznego oddziaływania drobnoustrojów.

Badania potwierdziły i poszerzyły wcześniejsze obserwacje dotyczące rozmieszczenia plam foxingowych. W książkach występują one głównie na stronach tytułowych i wyklejkach oraz na marginesach kartek. Ten sposób rozmieszczenia jest charakterystyczny dla plam wywoływanych przez drobnoustroje, ponieważ jest uwarunkowany dostępnością tlenu. Inne podobieństwo plam foxingowych i typowych plam pochodzących od drobnoustrojów polega na przestrzennym charakterze obu rodzajów zniszczeń. W książkach zaplamienia mają kształt kuli rozdzielanej przez odwracanie poszczególnych kartek na „plasterki”. Plamy na kartkach leżących dalej od centrum stają się stopniowo coraz mniejsze.

Autorka zwróciła także uwagę na kształty plam foxingowych, które są podobne do kształtów kolonii drobnoustrojów rozwijających się bardzo blisko siebie. Na papierze atlasu z 1857 r. zaobserwowano np. plamy foxingowe średnich rozmiarów, o dość regularnym kształcie, otoczone przez liczne drobniejsze plamki „potomne”, razem stanowiące tzw. chmurki. Prawdopodobnie plamki potomne powstały wskutek rozsiania się zarodników drobnoustrojów z plamy macierzystej. Okrągłe są tylko te plamy, którym nie towarzyszą inne. Plamy usytuowane bardzo blisko siebie mają kształty nieregularne, co wskazuje, że z którejś strony wzrost został zahamowany lub że plamy wręcz się „odpychają”. Nieregularne kształty niektórych plam położonych blisko siebie sugerują, że na ich rozwój miał wpływ antagonizm między drobnoustrojami je powodującymi. Najbardziej antagonistyczne są naszym zdaniem piegi (il. 1).

Antagonizm jest częstym zjawiskiem wśród drobnoustrojów, szczególnie wśród promieniowców. Rozwijająca się kolonia, wydzielając do podłoża antybiotyki, hamuje lub nawet uniemożliwia wzrost innych kolonii w pobliżu²⁵. Gdy kolonie drobnoustrojów (tu: plamy foxingowe) są rozmieszczone bardzo gęsto, przybie-

22. J. Dobrzycki, *Chemiczne podstawy technologii cukru*, Warszawa 1984.

23. A. B. Strzelczyk, M. Pronobis–Bobowska, op. cit.

24. E. Cain, B. A. Miller, op. cit.

25. A. Strzelczyk, E. Strzelczyk, *Wpływ promieniowców antagonistycznych na niektóre bakterie glebowe*, „Acta Microbiologica Polonica” 1958, nr 7, s. 283–297.

rają często kształty półkoliste lub wachlarzowate. Nierzadko zdarza się, że dookoła antagonistycznej kolonii (co obserwuje się w przypadku plam zwanych piegami) powstaje strefa, w obrębie której nie rozwija się żadna inna kolonia. Przy bliższym przyjrzeniu się plamom foxingowym usianym gęsto na papierze można zaobserwować wszystkie te zjawiska.

Doświadczenia z odczynnikami Herzberga ($ZnCl_2 + J_2$) wykrywającym nie rozłożoną celulozę i barwiącym ją na fioletowo wykazały, że w miejscu plamy i niewidocznej w VIS, a obserwowanej w UV strefy fluoryzującej, odczynnik ten nie daje zabarwienia charakterystycznego dla celulozy. Ten brak reakcji trwa przez kilkanaście minut, zanim nie zabarwią się włókna głębiej położone w papierze i nie zniszczone. Papier poza plamą szybko zabarwia się na fioletowo. Te spostrzeżenia razem z obserwacjami dotyczącymi wzrostu lepkości papieru w obrębie foxingu potwierdzają enzymatyczny charakter zniszczeń celulozy w tych miejscach. Plamy foxingowe występujące na różnych rodzajach papieru różnią się między sobą odcieniem — od jasnożółtego do rdzawego. Plamy występujące na tym samym papierze cechuje bardzo zbliżony odcień. W książkach występują pojedyncze składki całkowicie pokryte plamami foxingowymi, podczas gdy inne pozostają zwykle wolne od tych zaplamień. Plamy foxingowe występujące licznie na niektórych kartkach, często odbijają się na sąsiednich jak lustrzane odbicia. Uważamy, że rdzawe zabarwienie papieru powstające w miejscach plam foxingowych jest spowodowane rozkładem celulozy w miejscach zniszczeń. W naszej pracowni stwierdzono, że celuloza w papierze w trakcie sztucznego postarzenia termicznego ulega żółknięciu, czemu towarzyszy zakwaszenie. W wyniku takiej degradacji skracają się łańcuchy celulozowe, a pierścienie anhydroglukozy ulegają pęknięciu²⁶. Żółknięcie papieru wywołane przez naturalne procesy starzeniowe ma to samo biochemiczne podłoże.

W badaniach nad wyodrębnieniem drobnoustrojów z plam foxingowych napotymano na duże trudności ze względu na fakt, że na zaplamionych foxingami papierach obecne są różne mikroorganizmy i trudno było ustalić, które z nich są bezpośrednimi sprawcami powstawania foxingów. We wstępnych badaniach wyizolowaliśmy grzyby z rodzajów *Aspergillus*, *Penicillium* i *Trichoderma* oraz promieniowce z rodzaju *Streptomyces* (il. 2). Początkowo nie powiodły się próby wywołania zaplamień podobnych do foxingów na różnych papierach zaszczipionych tymi drobnoustrojami²⁷. Trudności wynikały jeszcze z faktu, że niektóre zabytkowe papiery mogły nosić

na sobie ślady foxingów, które już zamarły. Początkowo nie udawało się również stworzyć warunków dogodnych dla rozwoju foxingów na papierach doświadczalnie zaszczipionych niżej opisanymi drobnoustrojami.

W dalszych eksperymentach podjęto próbę wyodrębnienia drobnoustrojów z plam foxingowych, które, jak się nam wydawało, zaczęły się nasilać podczas przechowywania próbek w papierowych teczkach w szafie w laboratorium.

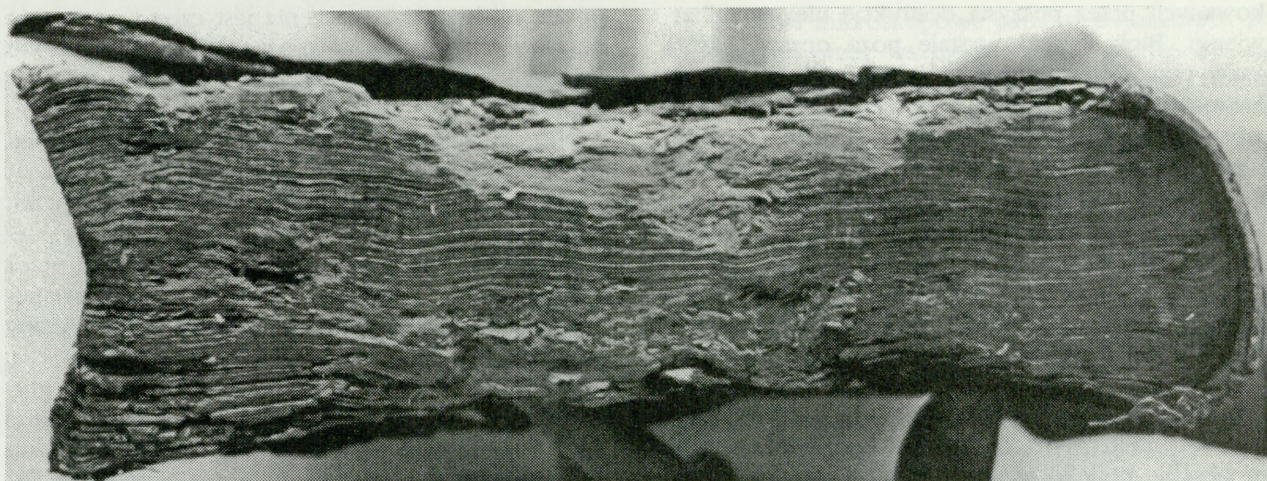
W celu wyodrębnienia mikroorganizmów, wśród których spodziewano się obecności gatunków powoli rosnących, zastosowano 50-krotnie rozcieńczone pożywki agarowe: pożywkę z wyciągiem Malto oraz pożywkę do izolacji promieniowców z dodatkiem propionianu sodu, nystatyny i aktidionu. Na powierzchnię tych pożywek w płytkach Petriego wykładano jak najmniejsze fragmenty włókien celulozowych pobranych z centrów plam foxingowych. Po pojawieniu się pierwszych objawów rozwoju grzybni (widocznych tylko pod lupą) fragmenty przenoszono na nowe, nie rozcieńczone pożywki. W ten sposób otrzymano szczepy promieniowców z rodzaju *Streptomyces*.

Wyodrębnione promieniowce użyto do zaszczipienia pasków bibuły filtracyjnej Whatmana Nr 1, umieszczonych w płynnej pożywce dla bakterii celulolitycznych rozcieńczonej 3-krotnie. Dla porównania analogiczne pożywki zaszczipiono zawiesinami z plam foxingowych. Przygotowano również książeczki z bibuły filtracyjnej Whatmana Nr 1 o wymiarach 10 x 5 cm, które po sterylizacji zaszczipiono zawiesinami konidiów wyodrębnionych promieniowców (po 2 ml na książeczkę). Książeczki przechowywano w ekzykatorze w temperaturze pokojowej. Po około trzech tygodniach na paskach zanurzonych w pożywce i na książeczkach pojawiły się świecące plamy. Zniszczenia celulozy wykryte roztworem $ZnCl_2 + J_2$ wykazały podobne zmiany w zachowaniu się papieru jak w plamach foxingowych. Zmiany mikroskopowe w strukturze włókien celulozowych w papierze z foxingów i w papierze zaszczipionym promieniowcami obserwowane pod wpływem CED wykazały daleko idące podobieństwo w zniszczeniach (odczynnik CED to wodny roztwór wodorotlenku etylenodwuaminomiedziowego, umożliwiając obserwację zniszczeń włókien celulozowych, które w miejscach osłabionych ulegają rozpuszczeniu). Włókna były powierzchniowo nadtrawione, znacznie skrócone, o postrzępionych brzegach, bardzo łatwo pęczniały pod wpływem odczynnika CED a niekiedy rozpyływały się odsłaniając strzępki drobnoustrojów. Po upływie roku, w czasie którego próbki zaszczipione promieniowcami były przechowywane w laboratorium

26. H. Rosa, R. Moroz, *A Thermal Method of Artificial Ageing of Paper and Its Use in Conservation Analysis*, Der 7. Internationaler

Graphischer Restauratorenstag, Uppsala 1991.

27. A. B. Strzelczyk, M. Pronobis-Bobowska, op. cit.



3. Książka zaatakowana przez puszczą destrukcję. Widoczne rozpulchnienie i rozjaśnienia brzegów bloku książki. Fot. Vibolla Khott
3. A book attacked by downy destruction. Visible loosening and lighter colour of the edges of the book. Photo: Vibolla Khott

w szafie, pojawiły się na nich rdzawe plamy identyczne z foxingami. Nie wszystkie badane promieniowce wytworzyły na książeczkach zmiany podobne do foxingów.

Nasze dotychczasowe badania, pomimo wielu niejasności, wskazują na to, że:

1. W powstawaniu foxingów główny udział mają drobnoustroje. Świadczą o tym całe kolekcje grafik zakażonych foxingami, niezależnie od pochodzenia papierów, na których zostały odbite.

2. Plamy foxingowe występują w największych ilościach na papierach maszynowych, chociaż spotyka się je również, ale mniej licznie, na papierach czerpanych.

3. Widoczne rdzawe zaplamienie plam odpowiada pomarańczowej luminescencji w UV, natomiast peryferyczne części plam świecą zwykle w UV błękitnie. Podobnie najmłodsze plamy, niewidzialne jeszcze w VIS, widoczne są w UV w postaci drobnych świecących niebiesko punkcików.

4. Zabarwienie plam jest związane z degradacją celulozy w papierze, zachodzącą przy nieznacznych ilościach wilgoci i słabym rozwoju drobnoustrojów. Nie jest ono związane z wytwarzaniem pigmentów przez drobnoustroje.

5. Foxingi mogą naszym zdaniem być wywoływane przez różne drobnoustroje (*Aspergilli*, promieniowce i inne), a być może i czynniki chemiczne (żelazo i inne pierwiastki).

6. O wywoływaniu plam foxingowych przez różne typy drobnoustrojów świadczą ich różnorodne kształty, wielkość, miejsca występowania na obiektach papierowych, a także ich wzajemne oddziaływanie na siebie.

7. Kształty i wielkość plam foxingowych są rezultatem wzajemnego oddziaływania plam na siebie (szczególnie przy ich dużym zagęszczeniu) oraz powstawania kolonii potomnych wokół kolonii macierzystej (chmurki).

8. Zmiany w papierze podobne do foxingów udało się wywołać doświadczalnie zaszczipiając papiery promieniowcami wyodrębnionymi z plam foxingowych.

Badania nad plamami foxingowymi na papierze są nadal kontynuowane.

Puszczysta destrukcja

Puszczysta destrukcja jest tym rodzajem zniszczenia zabytkowych książek, które prawie nie było dotąd opisywane w literaturze. W jedynej dostępnej autorce publikacji na ten temat²⁸ jest ono określane mianem „suchej pleśni”, która to nazwa stanowi nieporozumienie, ponieważ na zaatakowanych obiektach nalot pleśni nie jest widoczny.

Puszczysta destrukcja atakuje przede wszystkim stare książki, wykonane z mas długowłóknistych przeklejonych klejem białkowym, natomiast o wiele rzadziej są nią dotknięte książki współczesne, wykonane z mas krótkowłóknistych, przeklejone klejem z kałafonią.

Zniszczenie to rozwija się zazwyczaj na brzegach książek, powodując rozpulchnienie i rozjaśnienie papieru w zaatakowanych miejscach: jest to szczególnie wyraźne w książkach o grubych, ściśniętych blokach. W wyniku tego „spuchnięcia” mas celulozowych, blok książki zwiększa swoją grubość o około 10–14%. Jeśli brzegi książek są kolorowe, w miejscach zaata-

28. B. Jamer, *Szkodliwe działanie niektórych mikroorganizmów na*

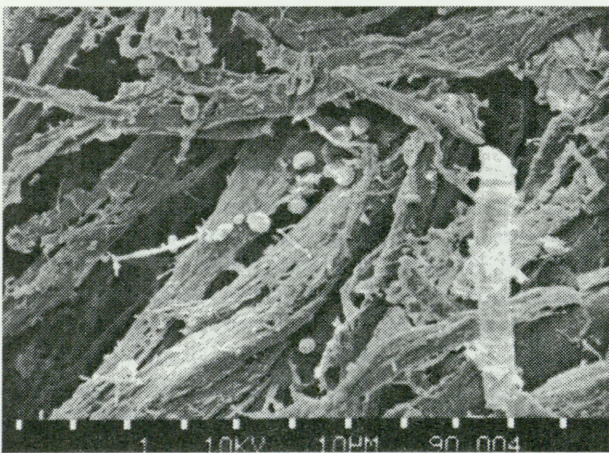
mokre masy celulozowe i ścier, „Przegląd Papierniczy” 1948.

kowanych przez puszystą destrukcję ulegają odbarwieniu. Blok książki wystaje poza oprawę, która zazwyczaj też nosi oznaki zniszczenia (il. 3). Wszystkie materiały użyte do oprawy mogą być przedmiotem zniszczenia: deski stają się miękkie i kruche, pergamin ulega żelatynizacji i zaplamieniu, tkanina zetleniu. Drewniane części opraw w miejscach sąsiadujących z zaatakowanym papierem są mechanicznie uszkodzone i nadwerżone.

Kartki takiej książki są trudne do rozdzielenia. Papier w obrębie zniszczenia jest miękki i jaśniejszy niż w miejscach nie zaatakowanych, traci swoją strukturę kartkową, przypomina zbitą, krótkowłóknistą watę. Objawom tym towarzyszy błądy zacieku z żółtym lub jasnobrązowym brzegiem. Ponadto, czasami, w obrębie zacieku występują barwne plamy powodowane przez grzyby pleśniowe.

Zniszczony papier rozpada się w wodzie tworząc zawiesinę. Włókna celulozowe w obrębie zaatakowanych miejsc są znacznie skrócone, postrzępione i osłabione na całej swojej długości. Niektóre włókna są popękane i przełamane. Są one owinięte grzybnia, która często wnika w światła włókna (il. 4).

W książkach występuje także ciemna odmiana puszystej destrukcji, która powoduje brązowienie zaatakowanego papieru. W tym przypadku papier nie ma struktury rozpulchnionej, lecz jest cienki, kruchy i pod dotykiem rozpada się na drobne płatki. Charakterystyczną cechą tego rodzaju zniszczenia jest bardzo silne skrócenie włókien celulozowych. Drewno



4. Puszysta destrukcja — zniszczenie włókien celulozowych. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego skaningowego. Fot. A. Strzelczyk
4. Downy destruction - the damage of cellulose fibres. Photograph from an electronic scanning microscope. Photo: A. Strzelczyk

opraw na brzegu zniszczenia jest często czerwono-brązowe i kruszy się na proszek. Zniszczenia bloku książki są analogiczne w kolorze, formie, rozmieszczeniu ubytków i regularnych prostopadłościennych pęknięć jak zniszczenia sąsiadujących drewnianych części opraw.

W badaniach przeprowadzonych przez A. Strzelczyk wraz z zespołem wykryto, że oba rodzaje destrukcji (puszysta i ciemna) są powodowane przez grzyby należące do podstawczaków. Z zaatakowanego papieru wyizolowano 13 szczepów z tej grupy grzybów.

Podstawczaki, a szczególnie należące do nich grupa tzw. grzybów domowych, są powszechnie znane jako szkodniki drewna powodujące jego jasną lub brunatną zgniliznę. Grzyby wywołujące zgniliznę jasną drewna, takie jak *Trametes versicolor*, *Fomes fomentarius*, *Stereum hirsutum*, *Stereum sanguinolentum* zużywają ligninę — ciemniejszy składnik drewna, pozostała celuloza sprawia, że zniszczone drewno staje się jaśniejsze. M. Matsuo²⁹ wykrył, że pewne enzymy grzybów zgnilizny jasnej drewna (*Polyporus hypobrunnea* i *Coriolus versicolor*) oraz pewne szczepy promieniowców powodują odbarwienie melanoidyn odpowiedzialnych za żółknięcie papieru w plamach foxingowych. Z drugiej strony, grzyby powodujące brunatną destrukcję drewna, takie jak *Gleophyllum sepiarium*, *Paxillus panoides*, *Phellinus panoides*, *Phellinus igniarius*, zużywając celulozę sprawiają, że drewno z nierozłożoną ligniną staje się ciemniejsze. Wykryto, że niektóre grzyby niszczące drewno są zdolne do obu rodzajów destrukcji, w zależności od panujących warunków³⁰.

Jeśli prześledzimy losy księgozbiorów, w których znajdują się książki zaatakowane przez puszystą lub ciemną destrukcję, staje się widoczne, że zbiory te były przechowywane przez pewien czas w miejscach wilgotnych, gdzie książki miały kontakt z wilgotnym drewnem zaatakowanym przez grzyby domowe (np. w piwnicach, na strychach, w dzwonicach itp.). O niektórych książkach wiadomo, że podczas wojny były transportowane i przechowywane w drewnianych wagonach kolejowych. Grzyby atakujące drewniane elementy w miejscach przechowywania mogły rozprzestrzeniać się na papier, powodując omawiane zniszczenia.

W trakcie badań podjęto próbę odtworzenia rozwoju puszystej destrukcji w warunkach laboratoryjnych. Sześć gatunków grzybów zgnilizny jasnej i ciemnej z kolekcji szczepów Instytutu Leśnego i Ochrony Drewna Akademii Rolniczej w Warszawie

29. M. Matsumo, C. Inone, I. Nakamura, Y. Abe, H. Arai, *Screening of Defoxing Microorganisms and Their Enzymes*, Preprints of the 2nd International Conference of Biodeterioration of Cultural Property, Yokohama 1992, s. 81–82.

30. K. S. G. Cartwright, W. P. K. Findlay, *Rozkład i konserwacja drewna*, Warszawa 1951.

oraz 13 szczepów wyizolowanych z papieru zaatakowanego przez puszystą destrukcję zaszczerpiono na pożywcę agarowej z wyciągiem Malto w kolbach Kollego. Po dwóch tygodniach hodowli w 24° C na pożywki z obfitym wzrostem grzybów wyłożono prostopadłością z drewna sosnowego, które miały pełnić rolę pośrednika w procesie infekcji papieru. Po 2-miesięcznej hodowli drzewniane prostopadłością porośnięte obficie grzybnia przeniesiono do słoików, na dnie których położono uprzednio przygotowane i wyjałowione książeczki papierowe (z bibuły filtracyjnej Whatmana Nr 1) o wymiarach 5 x 2,5 x 1,5 cm, związane syntetyczną nitką dla uzyskania większej zwartości. Część książeczek zaimpregnowano 0,5% rotworem żelatyny. Podczas 3-miesięcznej hodowli książeczki nawilżano co kilka tygodni jałową wodą destylowaną.

W trakcie hodowli grzyby zgnilizny jasnej i ciemnej oraz grzyby wyizolowane przez autorów pokryły książeczki obfitym wzrostem. Wzrost grzybów zgnilizny brunatnej na książeczkach był nieco mniej intensywny niż wzrost grzybów zgnilizny jasnej. Najbardziej intensywny wzrost wykazywały grzyby wyizolowane przez autorów z zainfekowanego papieru — książeczki pokryły się obfitym wzrostem już po dwóch miesiącach hodowli.

Badania mikroskopowe papieru z książeczek porośniętych przez wszystkie badane grzyby ujawniły bardzo podobny obraz destrukcji włókien celulozy, jak w książkach z naturalnie powstałą puszystą destrukcją. Obserwowane włókna były skrócone, z wieloma zgrubieniami, pęknięciami i postrzępionymi końcami. Grzyby brunatnej destrukcji powodowały wydatniejsze skrócenie włókien celulozowych niż grzyby zgnilizny jasnej.

Zaatakowany papier był bardzo osłabiony i miękki. Szczególnie poważnym zniszczeniem uległ papier zainfekowany grzybami wyizolowanymi przez autorów. Czasami na kartach książeczek widoczne były delikatne zacieki z ciemnobrązowymi brzegami. Jednak nie wykryto zmian w przebarwieniu papieru zainfekowanego przez grzyby zgnilizny jasnej ani brunatnej. We wszystkich przypadkach zniszczony papier był jasny, biały lub jasnoochrowy. Bibuła filtracyjna Whatmana Nr 1 użyta w tym doświadczeniu nie zawierała ligniny, a kontakt książeczek z drewnem nie trwał długo.

Puszysta destrukcja w zabytkowych książkach nie jest jedyną chorobą powodowaną przez podstawczaki. Obserwowano także inne objawy zniszczenia papieru związane z rozwojem tej grupy grzybów wyższych.

Specific Damage of Paper — Foxing and Downy Destruction

Specific damage of paper, whose causes have not been sufficiently explained, include foxing and downy destruction. Foxing is a term which describes small rust coloured spots which frequently appear in books, graphic works and drawings, particularly those from the nineteenth and the first half of the twentieth century. Professional literature offers two theories about the origin of the spots. The iron theory points to the increased concentration of iron ions in paper. The study presents the newest outcome of research conducted by Hideo Arai and Alicja Strzelczyk which sup-

port the microbiological origin of foxing and which assume that it is produced by the *Aspergillus* mould fungi or the *Streptomyces* bacteria. Downy destruction is an extremely rarely described damage which affects the book as a whole. It causes the loosening and lighter colour of the paper as a result of which the book increases its thickness by 10-14 per cent. This phenomenon is probably caused by household fungi which previously attacked wooden elements. The article describes an attempt at producing the symptoms of downy destruction in laboratory conditions.