

Weronika Liszewska

Japońskie kleje polisacharydowe jako spoiwo w konserwacji zabytkowych tkanin jedwabnych oraz papieru

Ochrona Zabytków 55/2 (217), 191-206

2002

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.

JAPOŃSKIE KLEJE POLISACHARYDOWE JAKO SPOIWO W KONSERWACJI ZABYTKOWYCH TKANIN JEDWABNYCH ORAZ PAPIERU

W nadchodzącej epoce, którą ogłasza się okresem konfliktu różnych cywilizacji, możemy w szczególności sposób przyczynić się do lepszego poznania, wymiany oraz wzbogacania się kultur, także w ramach rozwoju badań i prac związanych z konserwacją dzieł sztuki. Przyczynia się do tego nie tylko ochrona dzieł sztuki innych kultur, które znajdują się w polskich muzeach, ale służy temu także popularyzacja wiedzy na temat możliwości włączenia pochodzących z odmiennych kultur technologii do metod współczesnej zachodniej konserwacji. W tym względzie szczególnie zainteresowaniem cieszą się japońskie metody dublowania malowideł na podłożu papierowym oraz jedwabnym.

W polskich kolekcjach znajduje się wiele bardzo zniszczonych malowideł na jedwabiu oraz tkanin jedwabnych, które wymagają przeprowadzenia konserwacji. Stosowane dotychczas metody wzmacniania osłabionej struktury oryginalnego podłoża tkanin zostały opisane w licznej literaturze przedmiotu¹. Najogólniej rzecz biorąc, zabiegi te można podzielić na polegające bądź na wzmocnieniu tkaniny poprzez różnego rodzaju formy jej przeszycia do nowego podłoża, bądź na dublowaniu czyli na naklejeniu na dodatkowe podłoże z zastosowaniem spoiw klejowych. Obydwie metody wzbudzają różnego rodzaju kontrowersje. Pierwszej metodzie zarzuca się, że jest to zabieg, który może uszkodzić i tak osłabioną strukturę tkaniny, a jego efekt wizualny jest co najmniej niezadowolający. Z kolei sama natura zabiegu dublowania zawsze wzbudzała zastrzeżenia. Tkanin jedwabnych dotyczy to w szczególności, między innymi ze względu na to, że dodanie warstwy kleju i materiału dublującego w istotny sposób zmienia ich charakter tego podłoża.

W ramach badań nad metodami konserwacji jedwabiu, bardzo ciekawe rezultaty przynoszą prace na styku dwóch dziedzin konserwacji — papieru i tkaniny. Istnienie wspólnych zainteresowań tych dwóch specjalności zostało wyraźnie podkreślone w 1991 r., przy okazji konferencji pt. „Papier i tkanina: wspólny obszar”, zorganizowanej przez Szkockie Towarzystwo Konser-

wacji i Restauracji². Ostatnio zostały zaproponowane nowe rozwiązania aplikacyjne, będące alternatywą dla zabiegu dublowania tkanin, które pozwalają w wielu przypadkach na jego uniknięcie³. Zabiegi te, polegające najogólniej rzecz biorąc na uzupełnianiu i wzmacnianiu uszkodzonej struktury tkaniny metodami stosowanymi dotychczas w konserwacji papieru, można uważać za istotny przełom w dziedzinie konserwacji tkanin, w szczególności jedwabnych. Bez wątpienia jednak odwracalny zabieg dublowania jeszcze długo pozostanie rozwiązaniem dla niektórych, bardzo zniszczonych podłoży jedwabnych, podobnie jak wprowadzenie w konserwacji papieru uzupełniania ubytków masą papierową także całkowicie nie wyeliminowało zasadności przeprowadzania w pewnych przypadkach zabiegu dublowania. Zabieg dublowania jest jednak zawsze ostatnią rozpatrywaną alternatywą, stosowaną tylko wtedy, kiedy inne sposoby skutecznego wzmocnienia struktury nośnej podłoża nie są możliwe lub są niewystarczające.

Nie istnieje jedyna i najlepsza metoda oraz środki, jakie można wytypować do stosowania w procesie wzmacniania struktury zabytkowych tkanin jedwabnych. Ich wybór jest każdorazowo uzależniony od indywidualnego charakteru obiektu — jego stanu zachowania, funkcji, technologii jego wykonania, kontekstu historycznego i artystycznego. Jednym z podstawowych problemów jest wybór odpowiedniego spoiwa klejowego. Po okresie dynamicznego rozwoju technologii związanych ze spoiwami syntetycznymi, konserwatorzy oraz naukowcy związani z konserwacją wykazują obecnie coraz większe zainteresowanie możliwościami stosowania klejów naturalnych. Podkreśla się „niekompatybilność” syntetycznych i naturalnych materiałów, ich odmienną reakcję na zmiany wilgotności. Kwestionowana jest też praktyczna odwracalność spoiw syntetycznych zastosowanych przy konserwacji bardzo zniszczonych tkanin jedwabnych, nawet w ich najmniej ingerencyjnej formie termoplastycznych spoiw „stykowych”⁴. Podkreślany jest jednak

1. Zob. m.in. M., Brooks, D. Eastop, L. Hillyer, A. Lister, *Supporting Fragile Textiles: the Evolution of Choice, Lining and Backing*, United Kingdom Institute for Conservation, 1995; L. Hillyer, Z. Tinker, P. Singer, *Evaluating the Use of Adhesives in Textile Conservation*, part 1, *An Overview and Surveys of Current Use*, „The Conservator” 1997, no 21.

2. *Paper and Textiles: the Common Ground*, Scottish Society for Conservation and Restoration, Glasgow 1991.

3. W tym względzie najistotniejszym osiągnięciem aplikacyjnym jest metoda opracowana przez prof. Helenę Hryszko — H. Hryszko,

Fibrylizacja — metoda uzupełniania ubytków i konsolidacji tkanin masą z włókien naturalnych, „Ochrona Zabytków” 2001, nr 1, s. 56–61.

4. L. Masschlein-Kleiner, *How and Why: Avoiding Adhesives for Mounting Flat Textiles*, (w:) *Harpers Ferry Regional Textile Group, 6th Annual Symposium*, Washington 1982; L. Masschlein-Kleiner, F. Bergiers, *Influence of Adhesives on the Conservation of Textiles*, (w:) *Adhesives and Consolidants*, IIC, 1984; H. Hryszko, op. cit.; F. Thomsen, *Treating Silk: When Less is More*, (w:) *Silk*, Harpers Ferry Regional Textile Group, 1992.

brak wyczerpujących badań ułatwiających podjęcie decyzji o wyborze naturalnego lub syntetycznego spoiwa⁵. Rośnie zainteresowanie wykorzystaniem klejów naturalnych, jako ewentualnym spoiwem do dublowania jedwabiu, w tym przede wszystkim klejami polisacharydowymi. Ciągle jednak w pracowniach konserwatorskich na Zachodzie stosowanie klejów skrobiowych do konserwacji zabytkowych tkanin jedwabnych jest stosunkowo mało rozpowszechnione. Z przeprowadzonych ankiet wynika, że jedynie 35% konserwatorów tkanin w Wielkiej Brytanii sporadycznie stosuje klej skrobiowy⁶. Wielu z nich przyznaje, że zniechęca ich brak wystarczającej wiedzy w tym względzie oraz wprawy w ich stosowaniu. Popularyzacja wiedzy na temat alternatywnych metod dublowania tkanin jedwabnych jest więc bardzo potrzebna, przyczynia się bowiem do rozszerzenia możliwości warsztatowych współczesnej zachodniej konserwacji.

Kleje skrobiowe są najważniejszymi i najczęściej stosowanymi klejami we współczesnej zachodniej konserwacji papieru.

Kleje polisacharydowe — skrobiowe oraz kleje z wodorostów morskich — są z powodzeniem stosowane od wieków na Dalekim Wschodzie, zarówno w chińskiej jak i japońskiej technologii montowania zwojów, a także w konserwacji papieru i jedwabiu. W tradycji wschodniej warstwy dublujące zwojów były z założenia wymieniane po pewnym okresie, co było spowodowane zarówno wymaganiami technologicznymi, związanymi z procesami degradacji zdublowanej struktury, jak i dalekowschodnią tradycją podejścia do samego zagadnienia rekonstrukcji. Przyczyniło się to do rozwoju najstarszego chyba profesjonalnego warsztatu konserwacji papieru i jedwabiu, jaki związany był ze sztuką oprawy zwojów, zwaną w Japonii *hyogu*. Wiedza, zdobywana doświadczalnie przez setki lat w ramach sztuki *hyogu*, jest całkowicie unikatowym źródłem dla współczesnej konserwacji.

Głównym przedmiotem mojego zainteresowania stała się japońska skrobia pszenna. To właśnie skrobia pszenna jest bowiem podstawowym materiałem stosowanym do wyrobu kleju przez japońskich *hyogushi* – montażystów i konserwatorów malarstwa oprawnego w formie zwojów. Naukowe opracowanie możliwości

zastosowania oraz modyfikacji japońskich metod dublowania w konserwacji zabytkowych malowideł na jedwabiu i tkanin jedwabnych stało się celem projektu badawczego, prowadzonego na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dziel Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie⁷. Badania poprzedzone zostały uczestnictwem autorki w warsztatach japońskich metod dublowania, które odbywały się w Tokio i w Kioto⁸. Ze względu na obszerność i różnorodność materiału, badania prezentowane będą w trzech, osobnych częściach. W niniejszej publikacji zaprezentowane zostaną możliwości zastosowania polisacharydów stosowanych w Japonii jako tradycyjne spoiwo klejowe. Druga część pracy dotyczy badań nad możliwościami poprawy giętkości spoiny japońskiej skrobi pszennej. Ostatnia część pracy związana jest z badaniami efektów zastosowania różnych metod sezonowania po zabiegu dublowania tkanin jedwabnych z użyciem kleju skrobiowego.

Skrobia stanowi rezerwę węglowodanów dla organizmów roślinnych. Magazynowana jest w różnych częściach roślin: w korzeniach, bulwach, nasionach lub łodygach. Ziarna skrobi z różnych roślin różnią się między sobą wielkością, budową oraz właściwościami, co w konsekwencji wpływa na właściwości odpowiednich klejów skrobiowych. Kleje skrobiowe są używane przez człowieka od niepamiętnych czasów. Skrobia pszenna otrzymywana jest z nasion rośliny *Triticum aestivum* (*T. sativum*). Roślina ta jest hodowana od czasów prehistorycznych na terenach o klimacie umiarkowanym, głównie w celu pozyskiwania mąki do wypieków. Pozostałości pszenicy zostały odnalezione przez archeologów na Środkowym Wschodzie, w neolitycznej osadzie Jarno w północnym Iranie, wykopaliskach datowanych na 7000 lat p.n.e. Pszenica była znana już w przeddynastycznym Egipcie i prehistorycznej Europie. Klejów ze skrobi pszennej używano do nasączania materiałów, którymi owijano mumie. Na Dalekim Wschodzie, co najmniej od roku 700 n.e., kleje skrobiowe używane były do przeklejania papierów⁹. Pliniusz Starszy wspomina, że mieszkańcy greckiej wyspy Chios jako pierwsi w Europie wytwarzali skrobię pszenną (ok. 130 p.n.e.)¹⁰. Na skalę przemysłową zaczęto ją wytwarzać dopiero w Anglii, w XVI w., za rządów królowej Elżbiety¹¹.

5. M. Brooks, D. Eastop, L. Hillyer, A. Lister, *Supporting Fragile Textiles...*

6. L. Hillyer, Z. Tinker, P. Singer, op. cit.

7. Badania prowadzone były przez autorkę artykułu pod kierunkiem prof. dr. Wojciecha Kurpika w ramach promotorskiego projektu badawczego Nr 1 H01 E 005 16, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1999–2002. Autorka serdecznie dziękuje dr Grażynie Lewandowicz z Centralnego Laboratorium Przemysłu Ziemioczanego w Poznaniu za konsultacje dotyczące badań reologicznych, oraz mgr inż. Donacie Rams, inż. Danucie Jarmińskiej i mgr. inż. Władysławowi Sobuckiemu z Biblioteki Narodowej w Warszawie — za pomoc w realizacji badań starzeniowych oraz interpretacji zebranego materiału, a także mgr Mikołajowi Donte-nowi z Wydziału Chemii UW, za pomoc w oględzinach dużej liczby próbek klejów z użyciem SEM.

8. Autorka uczestniczyła w kursie konserwatorskim, dotyczącym japońskich metod dublowania, organizowanym w Japonii przez International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property oraz Tokyo National Research Institute.

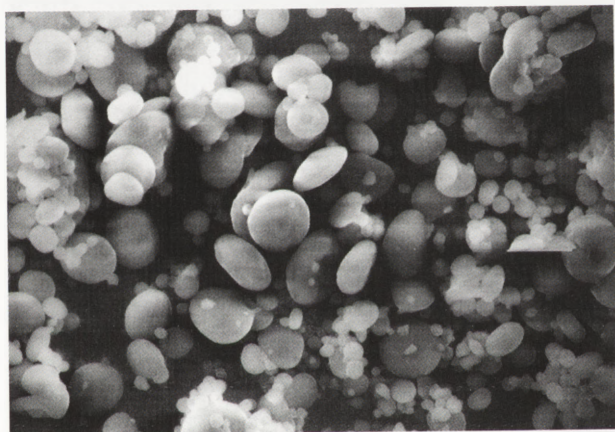
9. D., Hunter, *Papermaking*, Dover Publications, New York 1947; J. A. Radley, *Starch and Its Derivatives*, Chapman and Hall, London 1968.

10. Pliny, *Natural History*, w tłum. ang. H. Rackham, Ks. XIII; 26, Heinemann, London 1968.

11. J. W. Knight, R. M. Olson, *Wheat Starch: Production, Modification and Uses*, (w:) *Starch: Chemistry and Technology*, ed. R. L. Whistler, J. N. Bemiller, E. F. Paschall, 2 wyd., Academic Press Inc., 1984, s. 491–505.

Wydawałoby się, że od tak dawna stosowane kleje nie powinny mieć przed swoimi użytkownikami żadnych tajemnic. Tymczasem ciągle jeszcze nie są do końca zbadane wszystkie szczegóły struktury molekularnej składników skrobi, mimo że ten materiał roślinny jest od wielu lat poznawany za pomocą narzędzi współczesnej nauki. Także w badaniach przeprowadzanych dla celów konserwatorskich spotyka się czasami sprzeczne wyniki, co może być spowodowane zarówno różnicami pomiędzy skrobiami tego samego gatunku, jak i różnymi metodami przygotowania samego kleju.

Skrobia ukształtowana jest w formie ziaren. W skrobi pszennej można wyróżnić ziarna o wielkości od 2 do 40 mikronów, a więc zarówno bardzo małe, jak i bardzo duże (il. 1). Wielkość większości ziaren waha się jednakże od 2 do 9 mikronów. Mają zwykle kształt okrągły lub lekko jajowaty. Można w nich, podobnie jak i w wielu innych skrobiach, zaobserwować pierścienie wzrostu, narastające wokół ośrodka wzrostu, tzw. *hilum*.



1. Ziarna skrobi pszennej shofu, oglądane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Wszystkie fot. W. M. Liszevska

1. Grains of shofu wheat starch, examined by using SEM. All photos: W. M. Liszevska

Skrobia jest naturalnym polimerem. Jej dwoma głównymi komponentami są amyloza i amylopektyna, obydwa składające się z cząsteczek α -D-glukozy, tworzących jednakże inne struktury¹². Proporcjonalna zawartość obydwu polisacharydów różni się nie tylko w za-

leżności od botanicznego źródła skrobi, ale także w zależności od warunków hodowli oraz wieku rośliny¹³. Większość skrobi zawiera 70–80% amylopektyny i 20–30% amylozy. Skrobia pszena może zawierać ok. 24–26% amylozy.

Amyloza jest liniowym polimerem, połączonym wiązaniami 1,4- α -D-glikozydowymi. Natomiast amylopektyna jest jedną z największych molekuł, jakie stworzyła natura¹⁴. Ma formę rozgałęzioną i przestrzenną. Zawiera łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniami 1,4- α -D-glikozydowymi, w miejscach rozgałęzień połączonych przez wiązania α -1,6-glikozydowe¹⁵. Ziarno skrobi ma strukturę częściowo krystaliczną, a częściowo amorficzną. Uważa się, że to głównie amylopektyna tworzy krystaliczne regiony w ziarnie, podczas gdy amorficzne partie składają się przede wszystkim z amylozy oraz z niewielkich ilości amylopektyny¹⁶. Amyloza i amylopektyna posiadają inne właściwości błonotwórcze. Amyloza tworzy mocne, ale kruche błony, zaś amylopektyna błony słabe. W konsekwencji, proporcjonalna zawartość obydwu składników w ziarnie jest jednym z czynników wpływających na wytrzymałość oraz giętkość spiny skrobiowej.

Nadal trwają spory co do tego, w jaki sposób amyloza i amylopektyna są ze sobą połączone w ziarnie. Istnieją w zasadzie dwie główne koncepcje submikroskopowej struktury ziarna skrobiowego: „fibrylarna” oraz „blokowa”¹⁷. Koncepcja budowy fibrylarniej określa ziarno skrobi jako porowaty kryształ sferyczny, składający się z długich, mniej lub bardziej promieniście ułożonych, połączonych między sobą, struktur krystalicznych, zwanych „trichitami”. Dodatkowo rozbudowano tę koncepcję, tworząc ideę wielu liniarnych, promieniście rozchodzących się układów molekuł, wchodzących jednocześnie w skład jednej lub kilku miceli. Przestrzeń pomiędzy micelami, mniej zorganizowana, tworzyłaby rejon amorficzny. Taką właśnie „fibrylarną” strukturę stwierdzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w powierzchniowej części ziarna skrobi pszennej¹⁸ (il. 2).

Analiza mikroskopowa nieuszkodzonych ziaren w świetle spolaryzowanym w większości rodzajów skrobi pozwala na zaobserwowanie krzyża polaryzacyjnego. Za pomocą obrazu dyfrakcyjnego promieniowania rentgenowskiego wyróżniono cztery klasyczne rodzaje struktury krystalicznej ziaren skrobi¹⁹. Skrobia pszena posiada krystalizację typu A, która jest charak-

12. Niektóre skrobie zawierają trzeci polisacharyd, zwykle uważany za frakcję pośrednią.

13. M. Williams, *The Chemical Evidence of the Structure of Starch*, (w:) J. Radley, op. cit., s. 91–138.

14. Lelievre i in., *The Size and Shape of Amylopectin*, „Carbohydrate Res” 1986, 153, s. 195–203.

15. D. J. Manners, *Some Aspects of the Structure of Starch*, „Cereal Foods World” 1985, 30, s. 461–467.

16. D. French, *Organization of Starch Granules*, (w:) *Starch: Chemistry and Technology...*, s. 184–242.

17. Koncepcja „blokowej” budowy skrobi przedstawia ziarno skrobi jako układ struktur w formie mniej lub bardziej kubicznej. Przestrzeń pomiędzy kubikami byłaby wypełniona substancją amorficzną. C. Sterling, *The Structure of the Starch Grain*, (w:) J. Radley, op. cit., s. 139–167.

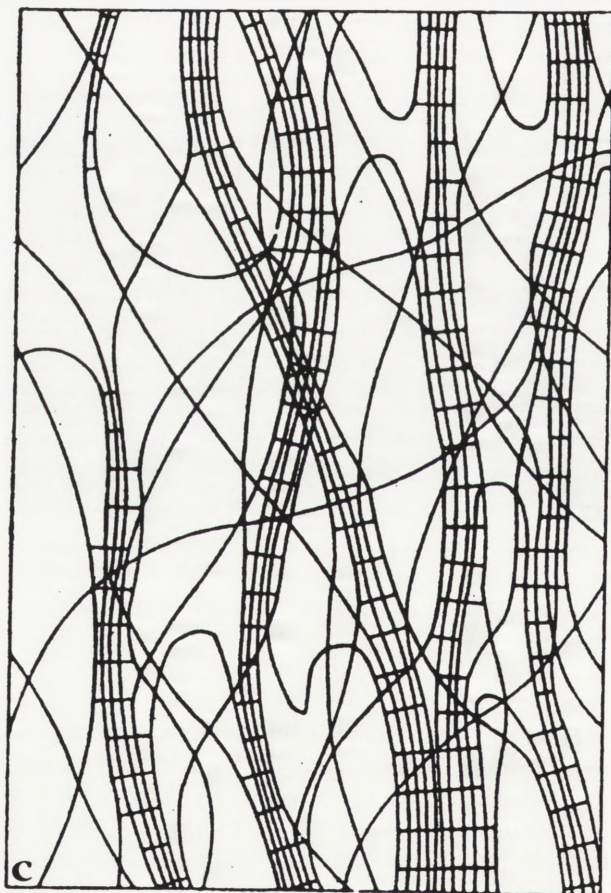
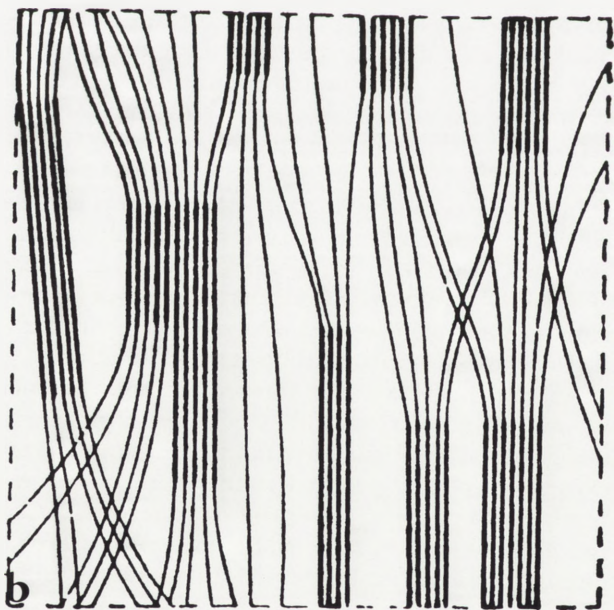
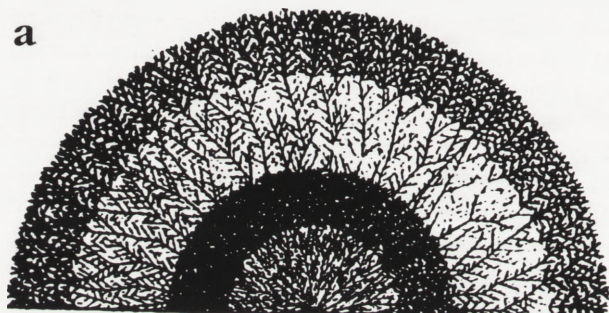
18. Tamże.

19. Tamże; D. French, *Organization...*; A. Sarko, H. Wu, *The Crystal Structures of A, B and C- polymorphs of Amylose and Starch*, „Starch/Stärke” 1978, 35, s. 382–386.

terystyczna dla wszystkich skrobi zbożowych, a także dla ich woskowych²⁰ odpowiedników²¹.

Jedną z najważniejszych właściwości skrobi jest zdolność do tworzenia w wodzie kleików po przekroczeniu odpowiedniej temperatury, zwanej temperaturą kleikowania. Wraz ze wzrostem temperatury wody ziarno stopniowo pęcznieje. Do ok. 50°C pęcznienie to jest odwracalne. Ziarna skrobi pszennej w trakcie pęcznienia zmieniają kształt na „siodelkowaty”. W ten sposób ziarno zwiększa swoją powierzchnię, w niewielkim stopniu zwiększając tylko grubość²². Kiedy ziarno pęcznieje, woda początkowo wchłaniana jest jedynie przez rejony amorficzne. W momencie kiedy zawiesina jest podgrzewana powyżej pewnej krytycznej temperatury, słabną międzycząsteczkowe połączenia

hydrogenowe, utrzymujące ziarno w całości i dalsze pęcznienie ziarna jest już nieodwracalne. Każdy gatunek skrobi charakteryzuje się określonym przebiegiem procesu pęcznienia i kleikowania. Są one uważane za wyznacznik określający siłę oraz charakter połączeń międzycząsteczkowych, scalających ziarno. Skrobie zbożowe, w tym pszena, mają charakterystyczny, dwustopniowy przebieg pęcznienia i kleikowania, wykazujący dwa rodzaje sił scalających ziarno, których działanie zostaje osłabione w dwóch różnych temperaturach²³. Alternatywna teoria sugeruje, że dwa stadia kleikowania skrobi pszennej są spowodowane tym, że większe ziarna ulegają dezintegracji w niższych temperaturach niż mniejsze ziarna²⁴. Dla skrobi pszennej ta krytyczna temperatura, w której następuje proces uszkodzenia struktury ziarna, połączone z topnieniem materii krystalicznej oraz wzrostem lepkości, wynosi od 59 do 64°C²⁵. Proces ten nie przebiega jednak



2. „Fibrylarna” struktura ziarna skrobi: a — układ „trichitów” w strukturze ziarna; b — Micele; c — układ włókien. Wg C. Sterling, *op. cit.*, s. 149
 2. The “fibre” structure grain of starch: a — the configuration of “trichites” within the grain structure; b — Micele; c — arrangement of fibres. According to C. Sterling, *op. cit.*, p. 149

20. Skrobie woskowe to skrobie z podwyższoną zawartością amylopektyny, uzyskiwaną zwykle na drodze hodowli hybrydowej.

21. Wyróżniono także inne typy krystalizacji. Typ B, jest charakterystyczny dla skrobi zretrogradowanych, w tym także pszennej oraz dla skrobi korzeniowych. Typ C uważa się za typ pośredni pomiędzy A i B. Typ V, zaobserwowano w skrobi podczas kleikowania. Jest

także charakterystyczny dla niektórych skrobiowych pochodnych i pewnych odmian kukurydzy.

22. D. French, *op. cit.*

23. R. Collison, *Swelling and Gelation of Starch*, (w:) J. Radley, *op. cit.*, s. 168–193.

24. Tamże.

25. *Starch and Starch Products in Paper Coating*, Tappi Monography

w sposób jednolity. Już od 55°C rozmiary ziaren skrobi pszennej gwałtownie wzrastają. Zauważono, że duża część ziaren zaczyna tracić kształt w temperaturze ok. 70°, ale ciągle niektóre ziarna zachowują pewien stopień integralności struktury nawet powyżej 90°. W wyższych temperaturach ziarna zaczynają ulegać zniszczeniu, ale żadnych oznak istnienia ziaren nie wykazuje dopiero klajster gotowany w autoklawie w temperaturze 105°C²⁶.

W początkowej fazie ogrzewania zawiesiny nie obserwuje się w ogóle efektu lepkości, aż do momentu kiedy ziarna napęczniają tak bardzo, że zaczynają stykać się z sąsiednimi ziarnami. W tym momencie wyraźnie widoczny jest gwałtowny wzrost lepkości, który szybko osiąga maksimum²⁷. Lepkość klajstru w tym momencie jest w dużym stopniu zależna od adhezji międzycząsteczkowej. W miarę dalszego ogrzewania konsystencja kleju staje się bardziej płynna, gdyż postępuje rozpad struktury ziaren, co można zaobserwować także spadkiem lepkości. Rezultatem całego procesu jest powstanie lepkiej koloidalnej dyspersji, która jest złożoną mieszaniną rozpuszczonych molekuł, napęczniałych ziaren oraz uwodnionych zespołów cząsteczek, tzw. agregatów skrobiowych.

Właściwości kleju skrobiowego uwarunkowane są nie tylko rodzajem i stopniem czystości skrobi. Zależą także w dużym stopniu od innych czynników, warunkujących sposób gotowania, jak: stężenie skrobi, temperatura i czas gotowania, intensywność mieszania, pH roztworu, a także rodzaj dodatków. Dzięki temu, nawet bez skomplikowanych modyfikacji, z tego samego materiału można przygotować kleje o różnych właściwościach²⁸.

W Japonii gotowanie klajstru jest czynnością, do której przykłada się wiele uwagi. Jego przygotowanie jest pierwszą czynnością, jakiej uczy się praktykant w japońskiej pracowni konserwatorskiej. W różnych pracowniach preferuje się różne czasy gotowania kleju. Wills podaje, że w pracowni Shōkakudō, jednej z najstarszych w Kioto, czas gotowania, od momentu rozpoczęcia ogrzewania zawiesiny skrobi, wynosi 1 godzinę. W innych pracowniach klajster gotowany jest ok. 45 min. Koyano zaleca gotować klajster przez 30–40 min.²⁹ Początkowo klajster jest podgrzewany bardzo mocno. W ciągu całego procesu gotowania niezbędne jest mieszanie, coraz bardziej intensywne w miarę zbliżania się do końca procesu. W momencie kiedy klajster wyraźnie zaczyna się zagęszczać, stając się bardziej przezroczysty, redukuje się ogrzewanie o połowę. Na-

stępnie temperatura powinna bardzo powoli wzrastać, aż osiągnie ok. 85°C i zostanie już utrzymana na tym poziomie. Klajster nadal ogrzewa się przez ok. 20 min., aż osiągnie jednolitą konsystencję. Klajster jest dobrą pożywką dla mikroorganizmów. W japońskich pracowniach konserwatorskich nie stosuje się jednak żadnych dodatków aseptycznych³⁰.

Skleikowana skrobia przechodzi w dalszym ciągu szereg zmian nazywanych retrogradacją. Te zmiany stanowią dosyć złożony i nie do końca rozumiany jeszcze proces, który zaczyna się po ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej i może trwać przez wiele dni, miesięcy, a nawet lat. W tym czasie kleiki skrobiowe przechodzą zmiany właściwości reologicznych, zawartości wody, a także krystalizacji, wytrącania się i grupowania łańcuchów amylozy oraz rekrystalizacji amylopektyny. Zaobserwować to można poprzez zmiany w obrazie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Fizycznie fenomen retrogradacji widoczny jest jako zagęszczenie i utratę klarowności roztworu. Skrobia powraca do stanu nierozpuszczalności w zimnej wodzie. Skrobie zbożowe retrogradują dużo szybciej niż inne, a najszybciej retrograduje właśnie skrobia pszenna³¹. Stopniowy proces krystalizacji amylozy jest nieodwracalny i osiąga wartość krytyczną po dwóch dniach³². Długofalowy przebieg retrogradacji zależny jest jednak od rekrystalizacji amylopektyny. Skrobie o krystalizacji typu A, czyli także pszenna, charakteryzują się jednak niskim stopniem retrogradacji amylopektyny. Uważa się, że świeżo przygotowana skrobia, która została nałożona na jakąś powierzchnię, w niewielkim tylko stopniu ulega dalszej retrogradacji, gdyż makrocząsteczki zostają „przyczepione” do tej powierzchni³³.

Niska temperatura przyczynia się do przyśpieszenia procesu retrogradacji. Dla skrobi pszennej retrogradacja przebiega najszybciej w temperaturze 4°C. Dlatego niektóre publikacje nie polecają przechowywania klajstru w lodówce³⁴. Jednakże ocena wpływu retrogradacji na ewentualne obniżenie właściwości klejów skrobiowych, wykonywanych dla potrzeb konserwacji, nie jest jednoznaczna. Klasyczne opracowania tematu podają zwykle ogólnikową informację, że siła klejenia kleju skrobiowego obniża się wraz z jego wiekiem, ponieważ utworzone zgrupowania cząsteczek mają mniej aktywnych grup hydroksylowych w porównaniu do świeżo skleikowanych skrobi³⁵. Syneresa wody przyczynia się niewątpliwie do zmiany stężenia kleju, ale niektóre badania, wykonane na potrzeby konser-

Series — no. 17, New York 1957; wg niektórych źródeł początkową temperaturę kleikowania skrobi pszennej liczy się od 55°C.

26. R. Collison, op. cit.

27. M. W. Rutenberg, *Starch and Its Modifications*, (w:) R. Davidson, *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, ed. R. L. Davidson, McGraw-Hill Book Co., 1980.

28. Tamże.

29. M. Koyano, *Japanese Scroll Paintings*, Foundation of the American Institute for Conservation, 1979.

30. Problematyka zabezpieczenia klajstrów przed mikroorganizmami nie była przedmiotem niniejszych badań.

31. R. Collison, op. cit.

32. J. Silverio, *Retrogradation...*

33. R. Collison, op. cit.

34. B. F. Miller, W. Root, *Long-term Storage of Wheat Starch Paste*, „Studies in Conservation” 1991, 36, s. 85–92.

35. R. Collison, op. cit.

wacji dzieł sztuki, zaprzeczają temu, że retrogradacja ma znaczący wpływ na obniżenie siły klejenia³⁶. Dla potrzeb niniejszej pracy badawczej przebadano lepkość różnych klejów skrobiowych i nie wykazano różnic w wynikach pomiędzy świeżo przygotowanymi klejami a tymi, które przechowywano przez 48 godzin w temperaturze pokojowej³⁷.

W Japonii ostudzony klajster używany jest od razu albo przechowywany po zalaniu wodą. Choć zwykle przechowywany jest najwyżej 3 dni, to w sezonie jesienno-zimowym, kiedy jest chłodniej, czasem nawet 2 tygodnie. Nishikawa radzi przechowywać klajster nie dłużej niż 7 dni w lecie i do 3 tygodni w zimie³⁸. Moim zdaniem, ze względu na rozwój mikroorganizmów, nie można polecać przechowywania klajstrów w temperaturach pokojowych dłużej niż 2 dni.

W Japonii klajster przed użyciem przecierany jest przez sito, ubijany za pomocą pędzla i rozcieńczany w specjalnym drewnianym naczyniu *noribon*. Czynność właściwego przygotowania kleju na tym etapie zajmuje często dużo czasu. Każdy konserwator, który pracował z klajstrami, zdaje sobie sprawę, jak bardzo efekt ich zastosowania zależy od wprawy i doświadczenia. Żadne teoretyczne, nawet najbardziej szczegółowe wskazówki nie są wystarczające. I tak decyzje o doborze odpowiedniego stężenia zapadają na podstawie wieloletniego doświadczenia i oceny organoleptycznej. Wills pisze, że często, na koniec mieszania, japońscy *hyogushi* dodają do klajstru jeszcze kilka kropel wody więcej i to te kilka ostatnich kropel mogą określić sukces lub porażkę ich pracy³⁹. *Shin-nori* w miarę rozcieńczania nie traci w gwałtowny sposób siły klejenia, co pozwala na regulowanie konsystencji w zależności od grubości i jakości sklejaných materiałów.

W japońskiej sztuce oprawy zwojów, zwanej *hyogu*, klajster pszenny używany jest zarówno do dublowania, jak i miejscowych wzmocnień. Może być także stosowany jako środek konsolidujący i wzmacniający strukturę podłoża. Bywa mieszany z innymi klejami lub dodatkami, a także modyfikowany, ale przede wszystkim jest stosowany w postaci czystej.

Japońskie klajstry pszenne są klejami w pełni odwracalnymi, choć odwracalność nie oznacza ich rozpuszczalności. Odwracalność spoin klajstrowych została potwierdzona w trakcie wielu setek lat naturalnego starzenia⁴⁰. Odwracalność rozumiana jest przez współczesną konserwację jako zespół czynników i nie jest równoznaczna wyłącznie z rozpuszczalnością. Na określenie, czy dane spoiwo jest odwracalne, czy nie, składa się cały szereg jego cech, takich jak: chemiczna obojętność, brak wpływu na obniżenie cech fizycznych i właściwości sklejaných materiałów oraz trwałość tych cech w czasie⁴¹. W tym rozumieniu klajstry pszenne uznaje się za kleje dobrze odwracalne.

W świetle badań, przeprowadzonych przez Daniela, klajster pszenny jest materiałem łatwiej odwracalnym niż kleje wykonane z innych rodzajów skrobi⁴². Klajster skrobiowy nie jest roztworem, a koloidalną dyspersją hydrofilową. Skrobie zretrogradowane w temperaturach pokojowych są rozpuszczalne w wodzie tylko w niewielkim stopniu, zwłaszcza jeśli skrobia została najpierw wysuszone, tak jak to następuje w spoiwach klejowych⁴³. Klajster uważany jest jednak za klej odwracalny, ponieważ spoina klejowa pęcznieje pod wpływem wody na tyle, aby pozwolić na rozdzielanie sklejaných powierzchni⁴⁴. Płukanie w podwyższonych temperaturach umożliwia zwykle usunięcie większości materiału klejowego. Czasami zdarza się jednak, że spoina nie pozwala na rozklejenie. Dzieje się tak zwykle z powodu działania hydrofobizujących dodatków. Na przykład, stosowana w Japonii, mieszanka z sokiem *shibu* (*dispyros lotus japonica*) powoduje wodoodporność spoiny. W przeszłości zdarzało się, że także na Dalekim Wschodzie do klajstru dodawano alunu⁴⁵.

Podstawowe znaczenie dla jakości kleju skrobiowego ma jakość i czystość samej skrobi. Ziarno skrobi zbożowych, oprócz materiału polisacharydowego, zawiera niewielkie ilości (0,6–0,8%) spolaryzowanych tłuszczów, głównie wolnych kwasów tłuszczowych i fosfolipidów⁴⁶. Z ziarnem skrobi związana jest także pewna ilość protein, w tym peptydy, amidy, amino-

36. Daniels przebadal wysoce zretrogradowaną skrobię w klajstrze japońskim *furū-nori*, który był przechowywany przez okres kilku lat i nie wykazał różnic w wytrzymałości spoin pomiędzy świeżym klajstrem pszennym a starzonym. V. D. Daniels, *A Study of the Properties of Aged Paste (furū-nori)*, (w:) *The Conservation of Far Eastern Art, Kyoto Congress, Kyoto 1988*, s. 5–10.

37. Patrz praca kwalifikacyjna I stopnia pod kierunkiem prof. Wojciecha Kurpika — W. Liszewska, *Japońskie techniki dublowania — możliwości zastosowania i modyfikacji w konserwacji zabytkowych malowideł na jedwabiu i tkanin jedwabnych*, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Warszawie.

38. K. Nishikawa i in., *Conservation Science in Hyogu*, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 1997.

39. P. Wills, *The Manufacture and Use of Japanese Wheat Starch Adhesives in the Treatment of Far Eastern Pictorial Art*, (w:) *Adhesives and Consolidants*, International Institute for Conservation, 1984.

40. Koncepcja budowy zwojów, ścianek i parawanów, a co za tym idzie także koncepcja pracy *hyogushi*, oparta jest na cyklicznie prze-

prowadzanej wymianie materiałów dublujących. W wilgotnym klimacie Japonii warstwy dublujące wymieniane powinny być co kilkadziesiąt lat. Na Dalekim Wschodzie koncepcja rekonstrukcji dzieł sztuki ma swoją własną tradycję i specyfikę. Pisze o tym m.in. Z. Alberowa, *O sztuce Japonii*, Warszawa 1987.

41. B. Appelbaum, *Criteria for Treatment: Reversibility*, „Journal of American Institute for Conservation” 1987, 26.

42. V. Daniels, *The Reversibility of Starch Paste, Lining and Packing*, United Kingdom Institute for Conservation, 1995, s. 72–76.

43. R. Collison, 1968, op. cit.

44. V. Daniels, *The reversibility...*

45. W Chinach, gdzie klajster też jest używany do montażu zwojów, dodawano czasem wyciąg z korzenia chińskiej orchidei, *Bletilla hyacinthina*, co miało podnosić siłę klejącą, ale jednocześnie powodowało nieodwracalność spoiny. J. Winter, *Natural Adhesives in East Asian Paintings*, (w:) *Adhesives and Consolidants*, International Institute for Conservation, 1984.

46. Natomiast skrobie bulwowe i korzeniowe zawierają jedynie śladowe ilości tych tłuszczów, *i. e.* = 0,1%. J. Silverio, *Retrograda-*

kwasy, kwasy nukleinowe oraz enzymy⁴⁷. Ziarno pszenicy zawiera wyjątkowo dużą ilość protein, średnio ok. 15%⁴⁸. Wyższa niż u innych skrobi zawartość tłuszczów oraz białek sprawia, że oczyszczanie skrobi pszennej jest trudniejsze. Najważniejszym zadaniem jest konieczność oddzielenia części białkowych, tzw. glutenu, który sam w sobie stanowi wartościowy produkt. Ze względu na to, że ziarno skrobi jest nierozpuszczalne i ulega odwracalnemu pęcznieniu w wodzie poniżej ok. 50°C, skrobia może zostać wyekstrahowana ze swojej rośliny macierzystej za pomocą metod wodnych oraz oczyszczana i modyfikowana w zawiesinie wodnej o odpowiednio niskiej temperaturze. Może być też w tej zawiesinie przechowywana. Japończycy *hyogushi* przykładają wielkie znaczenie do miejsca zaopatrzenia się w skrobię. Produkcja bezglutenowej skrobi pszennej w Japonii rozwinęła się początkowo jako produkt uboczny przy produkcji glutenu, wykorzystywanego do celów spożywczych. Udokumentowana tradycja wytwarzania glutenu sięga XV w.⁴⁹ Jednym z najstarszych i najbardziej renomowanych producentów glutenu i skrobi pszennej jest firma Fuka, mająca swoją siedzibę w Kioto. Gluten jest tam ekstrahowany poprzez ugniatanie mąki pszennej z wodą w mechanicznym mikserze. W końcowej fazie procesu mieszanina rozdziela się na trzy wyraźne warstwy. Na samej górze znajduje się warstwa wody zwana *uwa-mizu*. Środkowa warstwa to skrobia pszenna zwana *shofu-nori*. Na dnie zaś znajduje się *jin-jofu* (czy też *gin-jofu*)⁵⁰. Ta ostatnia warstwa uważana jest za najczystsza skrobię, o najlepszych właściwościach. Z niej to właśnie wytwarza się klej używany przez *hyogushi* do montowania zwojów i konserwacji. Klajster sporządzony z tej skrobi nazywany jest *shin-nori* lub *jin-nori*, czyli „zatopiony klej”⁵¹. Skrobia *jin-jofu* jest dostarczana do japońskich pracowni konserwatorskich w stanie „mokrym” — zalana zimną wodą. W ten sam sposób skrobia jest także przechowywana w pracowni, gdzie woda jest regularnie wymieniana, dopóki skrobia nie zostanie użyta. Uważa się, że ma to znaczenie dla uzyskania klajstru o odpowiednio wysokiej lepkości. Wsuszenie skrobi do konsystencji proszku powoduje podobno, że wykonany z niej klajster ma gorsze właściwości klejące. Jednak niektórzy

Tabela 1. Badania fizykochemiczne skrobi pszennej shofu

Pstrociny	80 szt./dm ²
Wilgotność	12,4%
pH	5,5
Lepkość	210 BU
Zawartość białka	0,37% w s.m.
Zawartość tłuszczu	0,28% w s.m.
Zawartość popiołu	0,35% w s.m.
Zawartość arsenu	nie stwierdzono
Zawartość ołowiu	0,02 mg/kg
Zawartość kadmu	0,008 mg/kg
Zawartość miedzi	0,93 mg/kg
Zawartość cynku	1,98 mg/kg
Zawartość cyny	0,11 mg/kg
Zawartość rtęci	nie stwierdzono

hyogushi używają także suchej skrobi do sporządzania klajstru.

Z oczywistych względów skrobia w stanie „mokrym” nie może być dostarczana do zachodnich pracowni konserwatorskich. Wills podaje, że klajster z gorzej oczyszczonej skrobi *shofu-nori* posiada większą tendencję do żółknięcia i kruchości na skutek procesów starzenia⁵². Interesowało mnie przede wszystkim, jakiej rzeczywiście jakości materiałem jest japońska skrobia *shofu* w proszku, która jest dostępna w handlu⁵³. Badania cech organoleptycznych i fizykochemicznych tej skrobi wykazały, że jest to skrobia dobrej jakości⁵⁴ (tabela 1). Posiada ona także wysoką lepkość i siłę klejenia w stosunku do klejów wykonanych z innych skrobi⁵⁵ (wykresy — il. 3 i 4). Wyraźnie widoczna jest różnica w lepkości oczyszczonej skrobi w stosunku do kleju z mąki pszennej⁵⁶. Spoina klajstru pszennego *shofu* wykazuje większą sztywność od spo-

tion Properties of Starch, praca doktorska — Department of Food Technology, Lund University, Lund 1997.

47. Inne skrobie zbożowe zawierają ok. 0,3–0,5% protein. Bulwowe i korzeniowe skrobie zawierają śladowe ilości materiałów białkowych (? 0,1%). J. Silverio, op. cit.

48. Przy ok. 78% zawartości materiału węglowodanowego proporcje te mogą się zmienić w zależności od odmiany oraz miejsca i sposobu uprawy.

49. P. Wills, op. cit.

50. K. Nishikawa i in., op. cit.; K. Masuda, K. Oryu, *Techniques of Mounting and Restoration*, (w:) *Japanese Paper Conservation Course*, Tokyo National Research Institute, Tokio 1997.

51. K. Nishikawa i in., op. cit.; P. Wills, op. cit.

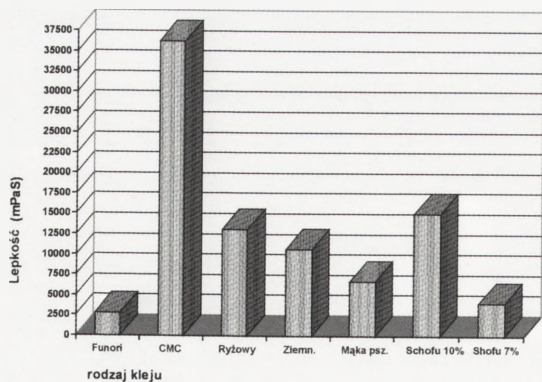
52. P. Wills, op. cit.

53. Dystrybucja firma Gabi Kleindorfer.

54. Badania składu skrobi pszennej *shofu* zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego w Poznaniu.

55. Badania lepkości zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego w Poznaniu. Badania siły potrzebnej do rozerwania próbek sklejonych tkanin jedwabnych wykonano w Laboratorium Chemiczno-Mikrobiologicznym Zakładu Zbiórów Bibliotecznych Biblioteki Narodowej w Warszawie.

56. Mąkę pszenną zastosowaliśmy w tym wypadku jako materiał porównawczy. Nie powinna ona być w zasadzie stosowana jako materiał konserwatorski, ze względu na niską czystość. Patrz też N. G. Gerasimowa, W. A. Kozyriewa, Z. A. Zagulajewa, *Izuczenie niekotorých wodných klijew i proklijewajuszczich sriedstw, primienajemych pri ristawracii bumagi*, (w:) *Problemy sochrannosti dokumientalnych materialow*, Leningrad 1977.



3. Porównanie lepkości funori, różnych klejstrow skrobiowych oraz roztworu soli sodowej karboksymetylocelulozy. Badania przeprowadzono na wiskozymetrze Brookfield, model RVTDV-IT, metodą jednorazowego pomiaru przy 50 obrotach wrzeciona na minutę. Lepkość podana w mPaS. Procentowość roztworów: funori – 10%, CMC – 4%, klejster ryżowy – 10%, klejster ziemniaczany – 10%, klejster z mąki pszennej – 10%, klejster z bezglutenowej skrobi pszennej shofu – 7% i 10%

3. Comparison of the viscosity of funori, assorted starch glues and a sodium salt solution of carboxymethyl cellulose. The study was conducted with the Brookfield viscometer, model RVTDV-IT, and the single measurement method: fifty revolutions of the spindle per minute. Viscosity is given in mPaS. The percentage of solutions: funori – 10%, CMC – 4%, rice glue – 10%, potato glue – 10%, wheat flour glue – 10%, shofu wheat starch glue – 7% and 10%

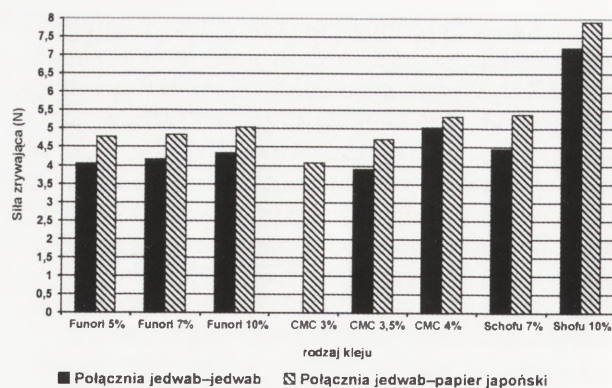
iny klejstrow ryżowego, znacznie jednak mniejszą niż klej z karboksymetylocelulozy lub klejster ziemniaczany⁵⁷ (wykres — il. 5). Sztywność w niewielkim stopniu spada w miarę spadku stężenia kleju. Klejster shofu, w stężeniach stosowanych do dublowania, z łatwością wnika pomiędzy włókna (il. 6 i 7).

W badaniach przyspieszonego starzenia klejstrow, wykonany ze skrobi shofu, nie wykazał żadnego negatywnego wpływu zarówno na właściwości tkaniny jedwabnej, jak i papieru japońskiego⁵⁸. Próbkę tkaniny jedwab-

57. Roztwory wodne CMC używane są także niekiedy do podklejania podłoża jedwabnych. W stężeniach, w których tworzą wystarczająco mocne spoiny do dublowania, wykazują one jednak dość wysoką sztywność. Jest to spowodowane grubością spoiny i jej sposobem rozkładania się na powierzchni materiału. Badania sztywności próbek dublowanej tkaniny jedwabnej wykonane zostały w Laboratorium Jakości Papieru Instytutu Celulozowo-Papierniczego w Łodzi.

58. Klej naniesiono na tkaninę jedwabną o splecie płóciennym oraz na papier japoński z włókien kozo firmy Paper Nao, o nr. kat. K-28. Wszystkie badania przyspieszonego starzenia klejstrow, przedstawione w niniejszej pracy, wykonano w Laboratorium Chemiczno-Mikrobiologicznym Zakładu Zbiorów Bibliotecznych Biblioteki Narodowej w Warszawie.

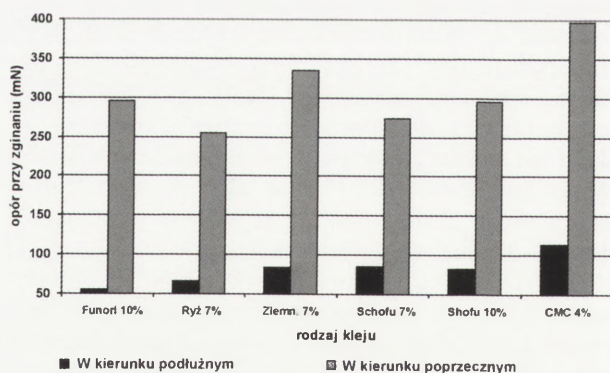
59. Ze względu na złożoność badanego materiału, jakim jest zarówno jedwab, jak i papier japoński z naniesionymi klejami skrobiowymi, dobór temperatury w trakcie przyspieszonego starzenia musi być uwarunkowany przede wszystkim wymaganiami naturalnych klejstrow, a w mniejszym stopniu samego podłoża. Tylko nieliczne publikacje podkreślają konieczność obniżenia typowych temperatur starzenia ze względu na obecność klejstrow skrobiowych na badanym podłożu. Podobne warunki starzenia klejstrow skrobiowych zostały dobrane w badaniach prowadzonych przez Daniela oraz przez Gierasimową, N. G. Gerasimowa i in., op. cit.; V. Daniels, op. cit.



4. Porównanie wyników badań na rozrywanie próbek dublaży jedwabiu naklejonego na jedwab i jedwabiu naklejonego na papier japoński dla różnych spoiw. Klejster ze skrobi bezglutenowej pszennej shofu – 5%, 7% i 10%, CMC – 3%, 3,5% i 4%, funori – 5%, 7% i 10%. Badania wykonano na zrywarcie DY-20 prod. Lhomargy, przy stałej szybkości przyrostu wydłużenia 100 mm/min i odległości pomiędzy zaciskami 100 mm

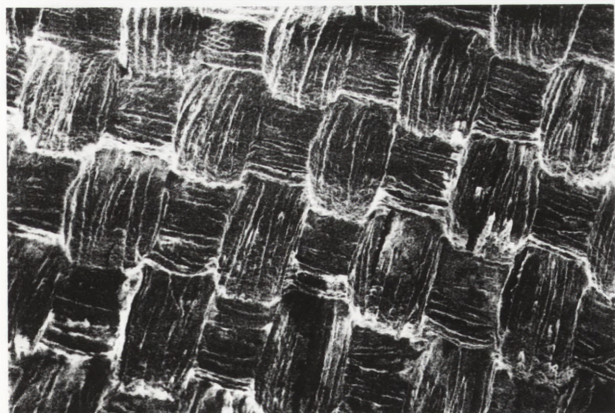
4. Comparison of the outcome of tests for different binders involving tearing samples of silk glued onto silk and silk glued onto Japanese paper. Shofu wheat starch glue – 5%, 7% and 10%, CMC – 3%, 3,5% and 4%, funori – 5%, 7% and 10%. The research was conducted on a DY-20 tensile testing machine produced by Lhomargy, with a constant rate of elongation growth 100 mm/min. and the distance between the clamps — 100 mm.

nej, oraz papieru japońskiego, pokryte klejem, starzono w komorze klimatycznej przez okres 24 dni w temperaturze 65°C oraz wilgotności 55% RH⁵⁹ oraz poprzez naświetlanie lampą ksenonową przez okres 10 dni,



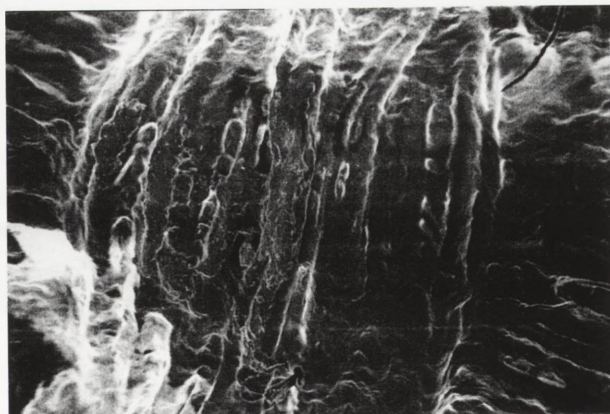
5. Porównanie wyników badań sztywności (oporu przy zginaniu) próbek dublowanego jedwabiu (w połączeniu jedwab-jedwab) z użyciem różnych spoiw. Klejster ze skrobi bezglutenowej pszennej, shofu – 7% i 10%, klejster ryżowy – 7%, klejster ziemniaczany – 7%, CMC – 4%, funori – 10%. Opór przy zginaniu oznaczono metodą dwupunktową na przyrządzie Loretzen & Wettre. Oznaczenia wykonano w obydwu kierunkach próbek dublowanego jedwabiu: podłużnym i poprzecznym (wzdłuż osnowy i wątku)

5. Comparison of the outcome of tests involving the rigidity (resistance while bending) of samples of silk (in a silk-silk combination) with the employment of assorted binders. Shofu wheat starch glue – 7% and 1%, rice glue – 7%, potato glue – 7%, CMC – 4% and funori – 10%. Resistance was marked by resorting to the two-point method with Loretzen & Wettre equipment. Markings were performed in both directions of silk samples: lengthwise and lateral (along the warp and the weft)



6. Powierzchnia tkaniny jedwabnej przeklejonej klejstem ze skrobi shofu, oglądana z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

6. Surface of silk fabric glued with shofu starch glue, examined with SEM



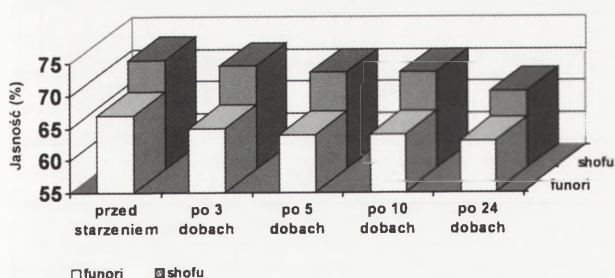
7. Włókna jedwabne zaklejone klejstem ze skrobi shofu, oglądane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

7. Silk fibres glued with shofu starch glue, examined with SEM

w temperaturze $20 \pm 3^\circ\text{C}$ i wilgotności 50% RH⁶⁰. W trakcie całego procesu starzenia odczyn klejstru, zarówno naniesionego na jedwab, jak i papier japoński, nie uległ zmianie. Niewielkie zmiany właściwości optycznych próbek tkaniny jedwabnej z naniesionym klejstem przebiegały równoległe do krzywej starzenia się samego jedwabiu (wykresy — il. 8–11). Jasność próbek papierowych z naniesionym klejstem nawet w niewielkim stopniu wzrasta w trakcie starzenia, co jest spowodowane charakterem zmian zachodzących w samym papierze (wykresy — il. 12 i 13). Zmiany właściwości mechanicznych jedwabiu z naniesionym klejem są spowodowane zmianami starzeniowymi samego podłoża (wykresy — il. 14 i 15). Siła rozdierania, po początkowym niewielkim spadku, zachowała stabilne parametry. Wydłużenie przy zrywaniu miało przebieg wyrównany. Zaobserwowano nieznaczny

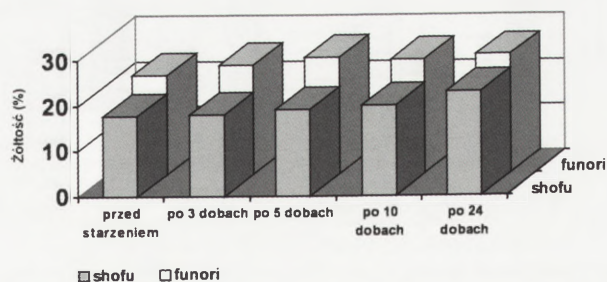
spadek siły zrywającej jedwabiu, wyłącznie dla badań w poprzecznym kierunku próbek. Badania starzeniowe wykazały, że ewentualne obniżenie właściwości wynika raczej z przebiegu starzenia się podłoża niż samego klejstru. Badania shofu przeprowadzałam głównie na potrzeby dalszych modyfikacji skrobi, ale także jako materiał porównawczy dla badań innych klejów. Wyniki badań pozwalają na polecenie japońskiej skrobi pszennej shofu jako materiału do stosowania w pracach konserwatorskich.

W ramach tradycyjnych japońskich technologii, związanych ze sztuką oprawy zwojów, wykonywano także pierwsze historycznie modyfikacje kleju ze skrobi pszennej w celu zmiany jego właściwości dla celów konserwatorskich. Furu-nori czyli „stary klejster”, zwany też kan-nori (zimowy klejster) jest specjalnością warsztatu hyogushi⁶¹. Jest to klejster z bezglutenowej



8. Zmiana jasności kleju z funori i bezglutenowego klejstru pszennego shofu, naniesionych na jedwab, w trakcie przyspieszonego starzenia. Starzenie w komorze klimatycznej VC-0033 produkcji Vötsch, przez 24 dni w temperaturze 65°C i wilgotności 55%. Oznaczenia wykonano na spektrometrze Elrepho 2000

8. Change in the brightness of funori glue and shofu wheat glue, placed on silk, in the course of accelerated aging. Aging took place in the VC-0033 climactic chamber, produced by Vötsch, in the course of 24 days, in a temperature of 65°C and with a humidity of 55%. Markings were made on the Elrepho 2000 spectrometer



9. Porównanie zmian żółtości kleju z funori i bezglutenowego klejstru pszennego shofu, naniesionych na jedwab, w trakcie przyspieszonego starzenia. Starzenie w komorze klimatycznej VC-0033 produkcji Vötsch, przez 24 dni w temperaturze 65°C i wilgotności 55%. Oznaczenia wykonano na spektrometrze Elrepho 2000

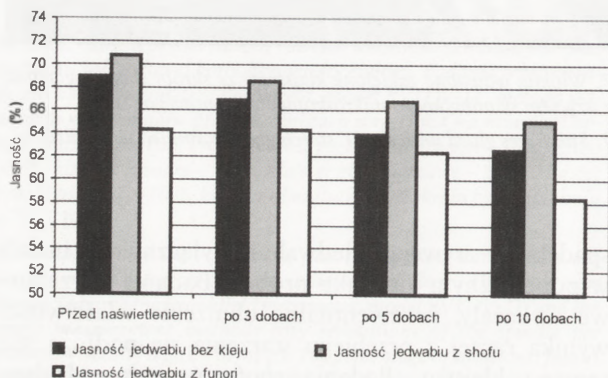
9. Comparison of changes in the yellowness of funori glue and shofu wheat glue, placed on silk, in the course of accelerated aging. Aging took place in the VC-0033 climactic chamber, produced by Vötsch, in the course of 24 days, in a temperature of 65°C and with a humidity of 55%. Markings were made on the Elrepho 2000 spectrometer

60. Dane dla starzenia.

61. K. Nashikawa i in., op. cit.

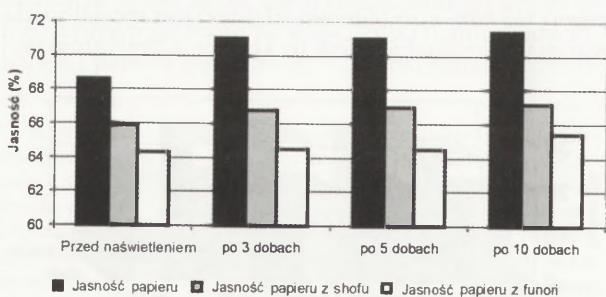
skrobi pszennej, który przed użyciem poddawany jest naturalnemu starzeniu przez 8 do 10 lat. Praktyka starzenia klajstru jest notowana zarówno w chińskiej, jak i japońskiej sztuce oprawy zwojów⁶².

Niezwykle interesującą cechą *furū-nori* jest fakt, że mimo iż rozwija się w nim tyle mikroorganizmów, to w efekcie końcowym powstaje klej przeciwdziałający rozwojowi pleśni i bakterii na pokrytych nim materiałach⁶³. Jego antybakteryjne i antygrzybiczne właściwości zostały po raz pierwszy potwierdzone przez Otsuki w roku 1935⁶⁴.



10. Porównanie wpływa światła na zmiany jasności próbek jedwabiu pod wpływem naniesienia kleju z funori oraz klajstru pszennego shofu. Próbki naświetlane lampą ksenonową przez okres 240 godzin. Oznaczenia wykonano na spektrometrze Elrepho 2000 na próbkach od strony bez kleju

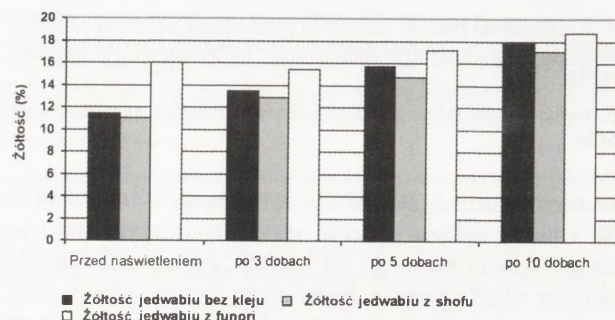
10. Comparison of the impact of light upon changes in the brightness of silk samples under the impact of placing funori glue and shofu wheat glue. The samples were exposed to a xenon lamp for 240 hours. Markings were made on the Elrepho 2000 spectrometer on the glueless sides of the samples



12. Porównanie wpływu światła na zmiany jasności próbek papieru japońskiego z naniesionym klejem z funori oraz klajstru pszennym shofu. Próbki naświetlane lampą ksenonową przez okres 240 godzin. Oznaczenia wykonano na spektrometrze Elrepho 2000 na próbkach od strony bez kleju

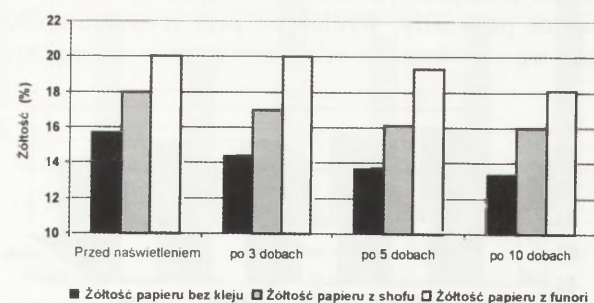
12. Comparison of the impact of light upon changes in the brightness of samples of Japanese paper with placed funori glue and shofu wheat glue. The samples were exposed to a xenon lamp for 240 hours. Markings were made on the Elrepho 2000 spectrometer on the glueless sides of the samples

Produkt wyjściowy, przygotowywany do starzenia, jest wykonywany ze skrobi pszennej dokładnie tak samo jak klajster *shin-nori*. W Japonii klajster ten sporządza się zawsze w trakcie *Daikan*, najzimniejszego okresu w roku, który trwa od 20 stycznia do 2 lutego. Choć istnieją różne procedury postępowania, to generalnie rzecz biorąc, klajster ten przetrzymywany jest przez 8 do 10 lat w przewiewnym, chłodnym i zaciemnionym miejscu, na przykład pod podłogą drewnianego domu, i używany dopiero po upływie tego okresu. Początkowo na wierzchu pojawia się gruba warstwa pleśni. W większości pracowni usuwa się ją raz do roku.



11. Porównanie wpływu światła na zmiany żółtości próbek jedwabiu pod wpływem naniesienia kleju z funori oraz klajstru pszennego shofu. Próbki naświetlane lampą ksenonową przez okres 240 godzin. Oznaczenia wykonano na spektrometrze Elrepho 2000 na próbkach od strony bez kleju

11. Comparison of the impact of light upon changes in the yellowness of silk samples under the impact of placing funori glue and shofu wheat glue. The samples were exposed to a xenon lamp for 240 hours. Markings were made on the Elrepho 2000 spectrometer on the glueless sides of the samples



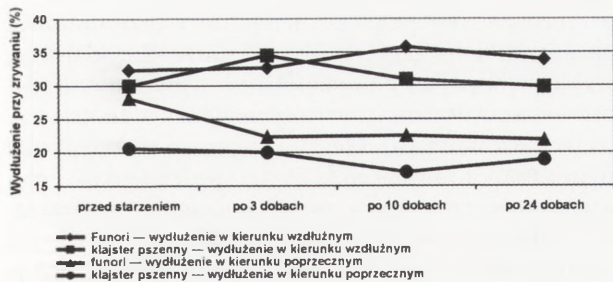
13. Porównanie wpływu światła na zmiany żółtości próbek papieru japońskiego pod wpływem naniesienia kleju z funori oraz klajstru pszennego shofu. Próbki naświetlane lampą ksenonową przez okres 240 godzin. Oznaczenia wykonano na spektrometrze Elrepho 2000 na próbkach od strony bez kleju

13. Comparison of the impact of light upon changes in the yellowness of samples of Japanese paper under the impact of placing funori glue and shofu wheat glue. The samples were exposed to a xenon lamp for 240 hours. Markings were made on the Elrepho 2000 spectrometer on the glueless sides of the samples

62. J. Winter, *Natural adhesives...*; M. Koyano, op. cit.

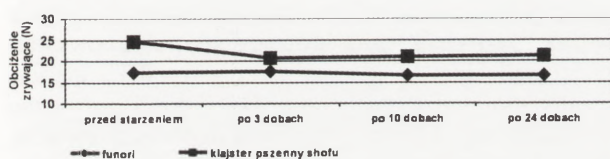
63. K. Masuda, *Vegetable Adhesives Used in the Workshop of Hyogushi, Restorer and Mounter of Japanese Paintings*, (w:) *Adhesives and Consolidants*, International Institute for Conservation, 1984.

64. T. Otsuki, *Nori no seikagakuteki kenkyū*, „Shokubutsu oyobi Dobutsu”, 1934, 2, s. 1818–1994; 1935, 3, s. 1426–1432, 1599–1605; 1937, 5, s. 1459–1464, 1809–1820.



14. Porównanie zmian wydłużenia przy zrywaniu próbek jedwabiu pokrytych funori oraz bezglutenowym klajstem pszennym shofu, w trakcie przyspieszonego starzenia w temperaturze 65°C i wilgotności 55% RH przez okres 24 dni. Dane dla kierunku wzdłużnego i poprzecznego próbek (odpowiednio dla kierunku osnowy i wątku)

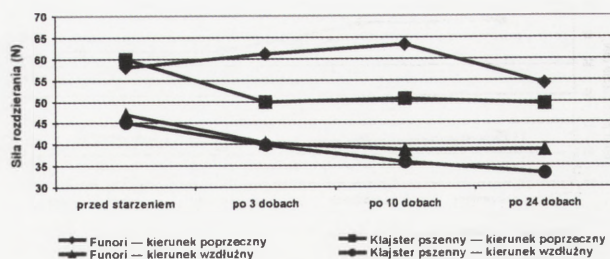
14. Comparison of elongation changes while tearing silk samples covered with funori and shofu wheat glue, in the course of accelerated aging in the course of 24 days, in a temperature of 65°C and with a humidity of 55% degrees RH. Data for the lateral and lengthwise direction of the samples (suitably for the direction of the warp and the weft)



16. Porównanie średniej wartości zmian w obciążeniu zrywającym próbki papieru japońskiego, pokrytego klejem z funori oraz bezglutenowym klajstem pszennym, w trakcie przyspieszonego starzenia w temperaturze 65°C i wilgotności 55% RH przez okres 24 dni

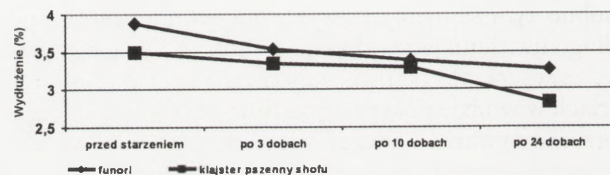
16. Comparison of the average value of changes in the load tearing samples of Japanese paper covered with funori glue and shofu wheat glue in the course of accelerated aging in the course of 24 days, in a temperature of 65°C and with a humidity of 55% degrees RH

W trakcie procesu starzenia różne szczepy mikroorganizmów w odpowiedniej kolejności rozwijają się a następnie wymierają na powierzchni klajstru. Radley w swoim studium degradacji klajstru pszennego notuje, że organizmami najczęściej na nim żerującymi, są szczepy *Aspergillus* i *Penicillium*⁶⁵. Takizawa i Yamada do organizmów żerujących w *funu-nori* zaliczają, obok grzybów, także bakterie symbiotyczne⁶⁶. Produktem ubocznym metabolizmu grzybów są kwasy: octowy, propanowy i masłowy. Ponadto w trakcie starzenia się samej skrobi następuje rozpad łańcuchów i tworzą się związki ketonowe oraz kwasy karboksylowe. Takizawa i zespół znaleźli także w *funu-nori* kwas bursztynowy (butanodiowy). Masschlein-Kleiner i Bergiers odnotowali znalezienie 0,1% kwasu octowego w 10-letnim



15. Porównanie zmian siły rozdierania próbek jedwabiu pokrytego funori oraz bezglutenowym klajstem pszennym shofu, w trakcie przyspieszonego starzenia w temperaturze 65°C i wilgotności 55% RH przez okres 24 dni. Dane dla kierunku wzdłużnego i poprzecznego próbek (odpowiednio dla kierunku osnowy i wątku)

15. Comparison of changes in the force of tearing silk samples covered with funori and shofu wheat glue, in the course of accelerated aging in the course of 24 days, in a temperature of 65°C and with a humidity of 55% degrees RH. Data for the lateral and lengthwise direction of the samples (suitably for the direction of the warp and the weft)



17. Porównanie średniej wartości zmian wydłużenia przy zrywaniu próbek papieru japońskiego, pokrytego funori oraz bezglutenowym klajstem pszennym, w trakcie przyspieszonego starzenia w temperaturze 65°C i wilgotności 55% RH przez okres 24 dni

17. Comparison of the average value of changes of elongation in the tearing of samples of Japanese paper covered with funori glue and shofu wheat glue in the course of accelerated aging in the course of 24 days, in a temperature of 65°C and with a humidity of 55% degrees RH

*funu-nori*⁶⁷. Zarówno enzymy, wytwarzane przez mikroorganizmy jak i kwasy powodują hydrolityczną depolimeryzację skrobi. Daniels uważa, że konwersja skrobi pod wpływem mikroorganizmów jest prawie ukończona podczas pierwszego roku starzenia⁶⁸. Po pewnym czasie mikroorganizmy już się więcej nie rozmnażają. Takizawa i Yamada badali odporność różnych substancji, wyodrębnionych z klajstru *funu-nori*, na bakterię *Bacillus subtilis* oraz grzyb *Penicillium chrysogenum*. Wyłączyli oni substancję, działającą zarówno przeciwgrzybicznie jak i antybakteryjnie, i przebadali ją za pomocą analizy spektralnej w podczerwieni⁶⁹.

Octowy zapach psującego się klajstru często przyciąga muszki octówki (*Drosophila*), które przenoszą

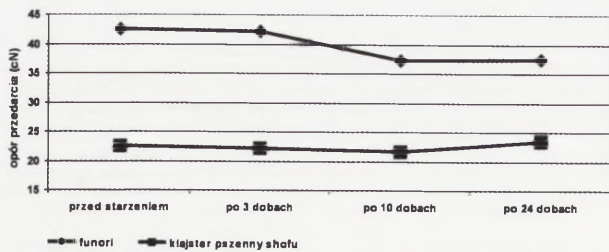
65. J. Radley, *Starch Production Technology*, Applied Science Publishers, London 1976.

66. K. Takizawa, T. Suzuki, K. Fukuda, *The anti-fungal Activity of the Japanese Traditional Starch Paste funu-nori*, „Nippon nokeikagaku kaishi”, 54, 1980, s. 551-553; K. Takizawa, T. Yamada, *A Study of „fununori”, Biodeterioration of Cultural Property*, 2, Proceedings of the 2nd International Conference, Yokohama 1992.

67. L. Masschlein-Kleiner, F. Bergiers, *Influence of Adhesives on the Conservation of Textiles*, (w:) *Adhesives and Consolidants*, IIC, 1984.

68. V. D. Daniels, *A Study...*

69. K. Takizawa i in., op. cit.



18. Porównanie średniej wartości zmian oporu przedarcia próbek papieru japońskiego, pokrytego funori oraz bezglutenowym klejstem pszennym, w trakcie przyspieszonego starzenia w temperaturze 65°C i wilgotności 55% RH przez okres 24 dni

18. Comparison of the average value of changes of resistance in the tearing of samples of Japanese paper covered with funori glue and shofu wheat glue in the course of accelerated aging in the course of 24 days, in a temperature of 65°C and with a humidity of 55% degrees RH

jaja węgorzyków octowych. Kolonie węgorzyków *Tubatrix aceti*, które są znajdowane w *funori-nori*, są podobno tym samym co zwykle *Anguillula aceti*, choć długo uważano je za odrębne gatunki⁷⁰. Daniels podaje, że węgorzyki octowe znajdowane są w dużych ilościach w wodzie pokrywającej *funori-nori* w trakcie jego przechowywania i uważa się, że przyczyniają się do prawidłowego przebiegu procesu starzenia kleju⁷¹.

Na temat właściwości kleju *funori-nori* można znaleźć sprzeczne dane w literaturze przedmiotu. Wielu autorów podaje, że dzięki zmianom chemicznym i fizycznym, zachodzącym w trakcie procesu starzenia, *funori-nori* posiada nieco inne właściwości niż świeżo przygotowany klejster pszenny — mniejszą sztywność utworzonej spoiny, lepszą stabilność i odwracalność⁷². Umożliwia to jego zastosowanie do specjalnych celów w trakcie procesu oprawy zwojów. W stosunku do świeżego klejstru posiada obniżony ciężar cząsteczkowy i podwyższony stopień krystalizacji. Jest klejstem wysoce zretrogradowanym⁷³. Masako Koyano podaje jednak, że dzięki analizie spektralnej w podczerwieni wykazano niewielką różnicę, na poziomie molekularnym, pomiędzy nowym a starzonym klejstem *funori-nori*. Spektrum podczerwieni *funori-nori* wykazało jedynie, że pewne grupy hydroksylowe zostały utlenione⁷⁴.

Najbardziej obszerne studium możliwości wykorzystania *funori-nori* dla celów konserwatorskich zostało

przeprowadzone przez Danielsa, który przestudiował chemiczne i fizyczne zmiany w starzonym klejstrze, wykonywanym na potrzeby British Museum⁷⁵. Badania wykazały wzrost zawartości amylozy w trakcie kolejnych lat starzenia kleju, a także spadek lepkości w stosunku do świeżego klejstru. Spadek lepkości najbardziej wyraźnie widoczny był w drugim roku starzenia klejstru, zaś w kolejnych latach utrzymywał się już na stabilnym poziomie. Jednakże kiedy Daniels porównał siłę sklejenia papierowych próbek dla świeżego klejstru oraz *funori-nori*, badania wykazały, że wszystkie spoiny były mocniejsze od sklejonnych nimi papierów — następowało zerwanie próbek. Wysnuł on więc wniosek, że jeżeli faktycznie istnieją jakieś różnice w mechanicznej wytrzymałości spoin pomiędzy „starym” a „nowym” klejstrze, to nie mają one praktycznego znaczenia. Daniels nie wykrył różnic w sztywności spoin, tworzonych przez obydwa kleje, choć zdolność do tworzenia giętkich sklejeń miałaby być jedną z cech charakterystycznych *funori-nori*⁷⁶. Opinię tą przypisuje on temu, że *funori-nori* stosowany jest zwykle w dużym rozcieńczeniu, które jednak posiada wystarczającą siłę klejącą dla utworzenia trwałej i giętkiej spoiny pomiędzy papierami japońskimi *misugami* i *udagami* w końcowej warstwie dublującej zwojów. Daniels wykazał za to zdecydowaną, dwukrotnie wyższą rozpuszczalność suchej spoiny *funori-nori* w stosunku do świeżego, bezglutenowego klejstru pszennego.

W ramach przedstawionego tutaj projektu badawczego nie były przeprowadzane badania klejstru *funori-nori*. Zwrócona została natomiast uwaga na możliwości hydrolitycznej depolimeryzacji skrobi, jakie m.in. zachodzą w *funori-nori*, w celu poprawy giętkości spoiny skrobi pszennej. Badania w tym względzie przedstawione zostaną w kolejnej publikacji.

Przedmiotem badań stał się natomiast inny japoński klej — algowy hydrokoloid z wodorostów zwanych *funori*. Ten polisacharydowy klej, o ciekawych właściwościach, stosowany bywa obecnie coraz częściej w zachodnich pracowniach konserwatorskich. Do niedawna stosowany był wyłącznie na Dalekim Wschodzie. W Chinach klej, znany pod nazwą *hailo*, nigdy nie był stosowany na taką skalę jak w Japonii, gdzie jego używanie notowane jest od roku 1673⁷⁷. Kilka rodzajów wodorostów, w tym także *funori*, używane były do po-

70. B. Peters, *On the Nomenclatures of the Vinegar eel Worm*, „Journal of Helminthology” 1927, 5.

71. V. Daniels, *Starch Adhesives*, (w:) *Starch and other Carbohydrate Adhesives for Use in Textile Conservation*, United Kingdom Institute for Conservation, 1995.

72. J. Winter, *Natural adhesives...*; K. Masuda, K. Oryū, *Techniques of Mounting and Restoration*, (w:) *Japanese Paper Conservation Course*, Tokyo National Research Institute, 1997.

73. Daniels powołując się na badania Samec, dotyczące analizy spektrum podczerwieni zretrogradowanych klejstrów, wykazał, że *funori-nori* jest klejstem wysoce zretrogradowanym — V. Daniels, *A study...*; M. Samec, *Des études physico-chimiques les plus recentes sur l'amidon*, „Jurnal Poly Science” 1957, s. 801–807.

74. M. Koyano, op. cit.

75. V. D. Daniels, *A study...*

76. I chociaż badania te są dobrze udokumentowane, to trzeba zaznaczyć, że klej, który badał Daniels wykonywany był w Wielkiej Brytanii, a nie w Japonii. W swojej publikacji wspomina o problemach z zastosowaniem odpowiednich szczepów bakterii w odmiennych warunkach mikroklimatycznych. Powstawanie takiego „starzonego klejstru” jest więc procesem bardzo złożonym i nie jest wykluczone, że kleje zmodyfikowane według tych samych przepisów, w różnych rejonach geograficznych mogą posiadać różne właściwości.

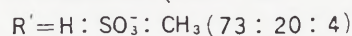
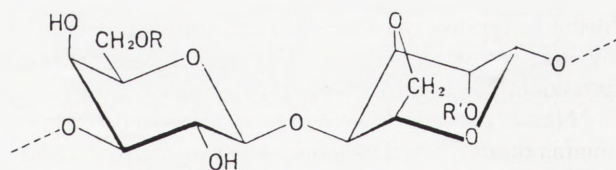
77. V. J. Chapman, *Seaweeds and Their Uses*, 3 wyd., London 1980, s. 1–225 (143–147); J. Winter, *Natural Adhesives in East Asian Paintings, Adhesives and Consolidants*, International Institute for Conservation, 1984, s. 117–120.

krywania papierem glinianych ścian domów⁷⁸. Wkrótce jednak *funori* znalazł swoje zastosowanie w technologii wykonania dalekowschodniego malarstwa na jedwabiu i papierze oraz w technologii oprawy zwojów. Nie sposób pominąć tego kleju w kontekście jego zastosowania w konserwacji zabytkowych malowideł na podłożach jedwabnych⁷⁹.

Funori uzyskiwany jest z czerwonych wodorostów morskich, głównie z odmiany *Gloiopeltis furcata*, chociaż na mniejszą skalę wykorzystuje się także kilka innych odmian tych wodorostów. Chapman obok *G. furcata*, zwanego także *fukoro-funori*, wymienia *ma-funori* (*G. tenax*), *hana-funori* (*G. complanata*) oraz wiele innych odmian, których właściwości nie są jednak już tak doskonałe⁸⁰. *Gloiopeltis* rosną na skałach we wszystkich częściach wysp japońskich, ale najliczniej w miejscach o cieplej wodzie. Po wydobyciu, wodorosty są czyszczone, moczone ponownie w wodzie, a następnie znów suszone. Masuda notuje, że obecnie celem wybielenia wodorostów stosuje się nadtlenek sodu. W przeszłości bielenie odbywało się poprzez proces fermentacji alg⁸¹. Koloidalny roztwór wodorostów nazywany jest *funoran*.

Funoran, nazywane często mylnie „żelatyną wodorostową”, w rzeczywistości są polisacharydami, zbudowanymi w oparciu o cząsteczki galaktozy, a nie glukozy. Hirase i Watanabe w swoich studiach nad chemiczną kompozycją *funoran* odkryli, że głównym składnikiem wodorostów jest polisacharyd z grupą siarczanową (VI) (il. 19)⁸².

Frakcjonowanie *funoran* wykazało istnienie czterech frakcji (tabela 2), z których trzy zawierają różne ilości D-galaktozy, 6-O-metylo-D-galaktozy i 3,6-anhydrogalaktozy oraz kwasu siarkowego (VI). Czwarta, główna frakcja zawiera oprócz tego 2-O-metylo-3,6-anhydro-L-galaktozę. Cząsteczki tego głównego komponentu składają się głównie z, przemiennie powtarza-



19. Główny polisacharydowy składnik *funori*. Wg S. Hirase, K. Watanabe, op. cit.

19. The main polysaccharide component of *funori*. Acc. to S. Hirase and K. Watanabe, op. cit.

jących się, reszt β -D-galaktopiranozowych i 3,6-anhydro- α -L-galaktopiranozy. Te pierwsze reszty posiadają połączenia na pozycji — 1,3, a ich szósta pozycja zawiera grupę siarczanową (VI) i grupę O-metylową w proporcjach 100:15. Reszty anhydro-cukrowe są połączone na pozycjach —1,4. Ich druga pozycja zawiera częściowo wolne grupy hydroksylowe, częściowo grupę siarczanową (VI) i częściowo grupę O-metylową, w proporcjach molowych, odpowiednio jak 73:20:4. Frakcje różnią się między sobą skręcalnością optyczną i zdolnością do żelowania. Główny komponent zawiera 120 grup siarczanowych (VI) na 100 reszt D-galaktozowych. W tym ok. 100 grup siarczanowych (VI), ze 120, jest umiejscowionych na szóstej pozycji reszt D-galaktozowych. Pozostałe 20 grup siarczanowych (VI) może być umiejscowionych w dowolnej dostępnej grupie hydroksylowej, ale głównie znajdują się w 2-hydroksylowych grupach reszt anhydro-cukrowych. Aczkolwiek *funoran* zawiera mniej więcej tyle samo siarczanu i 3,6-anhydrogalaktozy co κ -karagenina, to nie można go zaliczyć do tej samej grupy polisacharydów, co karagen (mech islandzki, *Chondrus crispus*), ponieważ jego 3,6-anhydrogalaktoza ma

Tabela 2. Skład frakcji I–VI *funoran*. Wg S. Hirase, K. Watanabe, op. cit.

Frakcja	Zawartość (w %)	Udział molowy					Żelowanie
		Galaktoza	6-O-metylo-galaktoza	3,6-anhydro-galaktoza	2-O-metyl-3,6-anhydrogalaktoza	Siarczan (VI)	
I	8	100	20	5	—	143	brak
II	3	100	20	5	—	173	brak
III	6	100	18	18	—	129	brak
IV	82	100	15	93	4	120	żeluje przy stężeniu min. 2%

78. K. Masuda, op. cit.

79. Tamże; M. Koyano, op. cit.

80. V. J. Chapman, op. cit.

81. K. Masuda, op. cit.

82. S. Hirase, K. Watanabe, *Fractionation and Structural Investigation of Funoran*, (w:) *Proceedings of 7th International Seaweed Symposium*, 1972, s. 451–454.

formę L, typową dla agarozy. *Funoran* wymieniane są zwykle, w opracowaniach dotyczących wodorostów morskich, jako agarozowy typ polisacharydowy⁸³.

Nazwa *funori* dosłownie znaczy „materiał do wzmacniania tkanin”⁸⁴. W Japonii stosuje się go w konserwacji zarówno jako osobne spoiwo klejowe, jak i w mieszankach z kłajstrem skrobiowym, a czasami z klejem zwierzęcym. Na Dalekim Wschodzie klej ten znajduje istotne zastosowanie w pracach konserwatorskich przy konsolidacji powierzchni malarskich, ponieważ tworzy gładką, giętą i, co najważniejsze, matową powłokę. W tym też charakterze stosowany bywa niekiedy w zachodnich pracowniach konserwatorskich. Chętnie jest używany jako spoiwo do tymczasowego dublowania. Masuda poleca jego zastosowanie jako łagodnie działającej substancji do oczyszczania powierzchni jedwabiu⁸⁵. W Japonii używany jest także w pewnych technikach malarskich, np. w *kirikane*, a także w pozłotnictwie i przy wytwarzaniu papierów marmurkowanych *suminagashi*. Stosowany jest także do zaklejania i wzmacniania tkanin, nici oraz papieru, a także do dekoracji porcelany.

Właściwości algowych polisacharydów nie są jeszcze dokładnie zbadane. Wymienia się jednak dwie jasno określone, podstawowe właściwości — jedną jest zdolność do żelowania, a drugą — zdolność do wymiany jonowej⁸⁶. Wodorosty żyją w środowisku zawierającym sól, a także kationy, głównie sodowe. Komórki algowe muszą więc posiadać zdolność do wymiany jonowej w tym środowisku, tak aby pewne kationy, takie jak potas czy wapń, mogły zostać wybiórczo związane. Zdolność do żelowania oraz zdolność do zatrzymywania wody składa się na rozwinięty system fizycznej obrony algi przed wysuszeniem.

Hydrokoloidy algowe mogą wiązać jony metali, rezultatem czego jest powstanie nierozpuszczalnych soli w postaci makromolekuł⁸⁷. Zdolność ta została już wielokrotnie przedstawiana, badana oraz wykorzystywana w przeciwdziałaniu zatruciom metalami z zanieczyszczonego środowiska⁸⁸. Z tego względu zastosowanie galaktanów do zabezpieczenia pigmentów oraz oczyszczania lica malowideł na jedwabiu, w trakcie ich prac konserwatorskich, powinno być przedmiotem bardziej szczegółowych badań. Działanie jonowej substancji jest zminimalizowane w przypadku zastosowania kleju do podklejania odwrocia obiektu. Związane jest to ze sposobem rozkładania się kleju na

powierzchni przeklejanego materiału. *Funori* w niewielkim tylko stopniu wnika w strukturę tkaniny jedwabnej. Ogranicza także penetrację kłajstru skrobiowego w tworzonych z nim mieszankach. Fotografie wykonane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego pokazują powierzchnię tkaniny jedwabnej przeklejonej 5% roztworem *funori*. Widać wyraźnie, że klej nie wnika głęboko w strukturę materiału, tworząc „otoczkę” wokół włókna (il. 20 i 21).

Klej z *funori* otrzymuje się poprzez rozmoczenie wodorostów w wodzie, a następnie podgrzanie zawiesiny⁸⁹. Klej nie retrograduje i po ostygnięciu pozostaje nadal w tej samej półpłynnej lub płynnej formie (w zależności od stężenia). Zdolność do żelowania posiadają roztwory powyżej 2%. Stężenie zależne jest od tego, w jakim celu roztwór ma być stosowany.

Aby określić przydatność *funori* do celów konserwatorskich przeprowadziłam szereg badań określających odporność na starzenie, właściwości reologiczne i wytrzymałość spoiny. Przede wszystkim należy podkreślić, że klej ten w trakcie badań przyspieszonego starzenia nie wykazał negatywnego wpływu na właściwości fizykochemiczne jedwabiu oraz papieru japońskiego. Badania posługujące się przyspieszonym starzeniem mają największy sens jako badania porównawcze różnych materiałów, przeprowadzane w ramach jednego doświadczenia. Klej z *funori* porównałam z bezglutenowym kłajstrem pszennym *shofu*⁹⁰.

Niewątpliwą wadą *funori*, która może ograniczyć jego użycie w konserwacji, jest jego lekko żółtawy kolor, który jednak w stosowanych najczęściej niskich stężeniach kleju, jest w niewielkim stopniu widoczny. Jego zastosowanie obniża nieco jasność i podwyższa żółtość jedwabiu. Jednakże niewątpliwe zalety tego kleju sprawiają, że w niektórych przypadkach można rozważyć jego zastosowanie, szczególnie w mieszankach z innymi klejami. W badaniach przyspieszonego starzenia *funori* nie wykazał bowiem negatywnego wpływu zarówno na właściwości optyczne jedwabiu, jak i papieru japońskiego (wykresy — il. 8–11). Zmiany spowodowane są procesami zachodzącymi w samym podłożu pokrytym klejem.

W porównaniu z bezglutenowym kłajstrem pszennym, *funori* wywarł natomiast pozytywny wpływ na właściwości wytrzymałościowe jedwabiu (wykresy — il. 14–18). Poprawił wytrzymałość jedwabiu na rozdieranie, co jest szczególnie widoczne w próbkach

83. V. J. Chapman, op. cit.

84. Tamże.

85. K. Masuda, op. cit.

86. S. Peat, J. R. Turvey, *Polysaccharides of Marine Algae*, „Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe” 1965, 23, s. 22–23.

87. Y. Tanaka, A. Hurlburt, L. Angeloff, S. Skoryna, *Application of Algal Polysaccharides as in vivo Binders of Metal Pollutants, Proceedings of 7th International Seaweed Symposium*, 1972, s. 602–604.

88. Y. Tanaka, i in., op. cit.

89. Istnieje wiele przepisów przygotowania *funori* — patrz *Adhesives, Treatment Variations, Paper Conservation Catalog*, American Institute for Conservation, Book and Paper Group, 9 wyd., 1994, s. 100–101.

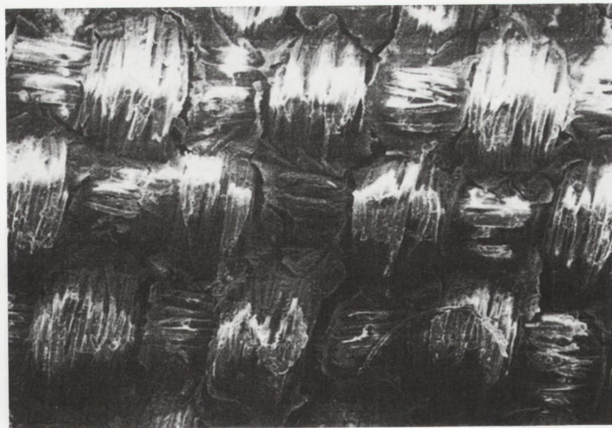
90. Starzenie przeprowadzono w ten sam sposób i w tych samych warunkach, jak badania kłajstru pszenicznego *shofu* — w komorze klimatycznej VC-0033 produkcji Vötsch, przez 24 dni w temperaturze 65°C i wilgotności 55% oraz poprzez naświetlanie lampą ksenonową przez okres 240 godzin. Klej naniesiono na ten sam rodzaj tkaniny jedwabnej oraz papieru japońskiego, co w wypadku badań kłajstru pszenicznego.

o kierunku poprzecznym. Siła zrywająca próbki jedwabiu pokryte obydwoma klejami jest zbliżona, natomiast wydłużenie przy zrywaniu jest wyraźnie wyższe dla próbek pokrytych *funori*. Natomiast w badaniach próbek papieru japońskiego, *funori* obniża w znacznym stopniu, w porównaniu do bezglutenowego klejstru pszennego, obciążenie zrywające próbek. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że obniżenie tej właściwości następuje przez sam fakt użycia kleju, a w trakcie starzenia zmiany te są już nieznaczne. Po nałożeniu na papier japoński, *funori* podnosi za to, w porównaniu z klejstrzem pszennym, wartość wydłużenia oraz wyraźnie podwyższa opór przedarcia.

Odczyn tkaniny jedwabnej oraz papieru japońskiego, pokrytych klejem z *funori*, pozostał stabilny w trakcie całego procesu przyspieszonego starzenia.

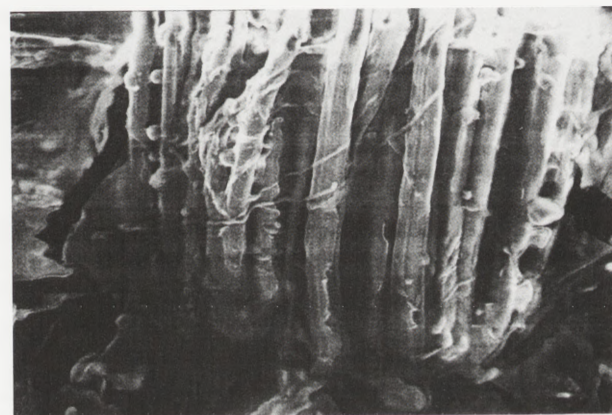
W porównaniu z klejstrami skrobiowymi lepkość *funori* jest bardzo niska⁹¹ (wykres — il. 3). Lepkość 10% roztworu można porównać jedynie z lepkością bardzo rozcieńczonego bezglutenowego klejstru pszennego. Natomiast ciekawie wypada porównanie *funori* i soli sodowej karboksymetylocelulozy, w roztworach odpowiednio 10% i 4%, czyli takich, w których kleje te tworzą samodzielnie wystarczająco mocne spoiny do sklejenia dwóch tkanin jedwabnych (wykres — il. 4). Próbki sporządzono ze sklejonych dwóch tkanin jedwabnych oraz sklejonych — tkaniny jedwabnej i papieru japońskiego. Jak się okazuje, obniżenie stężenia, a co za tym idzie i lepkości *funori*, nie wpływa znacząco na różnicę w sile potrzebnej do rozerwania próbek sklejonych tymi dwoma klejami. Siła potrzebna do rozerwania próbek sklejonych *funori* może być porównywalna z siłą potrzebną do rozerwania próbek sklejonych bezglutenowym, rozcieńczonym klejstrzem pszennym. *Funori* w mieszankach z klejstrzem pszennym, stosowany bywa zwykle do dublowania w roztworach o stężeniu ok. 5%–6%⁹². Jeśli prześledzimy zmiany siły rozrywającej dla próbek sklejonych 5%, 7% i 10% roztworami *funori*, to zauważymy, że różnice pomiędzy nimi są niewielkie, w porównaniu np. do tego, jak zmienia się siła rozrywająca próbek wraz ze zmianą stężenia CMC i klejstru pszennego.

Klej, dzięki swoim właściwościom hydrofilowym, posiada bardzo dobrą odwracalność. Łatwo też może zostać usunięty z powierzchni zarówno tkaniny jedwabnej jak i papieru. Nawet niewielkie nawilżenie spoiny pozwala na rozklejenie połączonych materiałów. W mieszankach z klejstrzem ogranicza zarówno jego penetrację, jak i penetrację samej wody. Tworzy gietką błonę o matowej powierzchni, która nie usztywnia tkaniny jedwabnej, tak jak to czyni klejstr. W badaniach sztywności sklejonych próbek tkanin jedwabnych, spo-



20. Powierzchnia tkaniny jedwabnej przeklejonej klejem z *funori*, oglądana z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

20. Surface of silk fabric glued with *funori* glue, examined with SEM



21. Włókna jedwabne zaklejone klejem z *funori*, oglądane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

21. Silk threads glued with *funori* glue, examined with SEM

ina 10% *funori* wykazała wprawdzie tylko nieco mniejszą sztywność niż spoina 10% klejstru *shofu* (wykres — il. 5), ale podobieństwa te wynikają jednak raczej, podobnie jak w przypadku CMC, ze sposobu rozkładania się *funori* na powierzchni materiału. Widać to wyraźnie na obrazie uzyskanym za pomocą SEM (il. 20 i 21)⁹³. Można także zauważyć jak *funori* tworzy otoczkę wokół włókna, podczas gdy klejstr zakleja przestrzenie pomiędzy włóknami. W niskich stężeniach *funori* nie usztywnia jedwabiu. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że jego właściwości czynią go potencjalnie znakomitym klejem do dublowania o charakterze tymczasowym, stosowanym w trakcie prac konserwatorskich.

91. Lepkość roztworu wodnego wodorostów zależna jest od ich odmiany. Niniejsze opracowanie dotyczy najczęściej stosowanej typowej odmiany *Gloiopeltis furcata*. Podobnie jak badania klejstrów, porównawcze badania lepkości *funori* przeprowadzono na wiskozymetrze Brookfield, model RVTDV-IT, metodą jednorazowego pomiaru przy 50 obrotach wrzeczona na minutę.

92. K. Masuda, op. cit.

93. Wszystkie badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przeprowadzono na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Japanese Polysaccharide Glues as the Doubling Binder in the Conservation of Historical Silken Fabrics and Paper

The author discusses two Japanese polysaccharides from the viewpoint of their application as the doubling binder for paintings on silk and silken fabrics — the non-gluten wheat starch *shofu* and the seaweed glue *funori*. Detailed research concerned the quality of the wheat starch. Subsequently, the author compared the properties of the two polysaccharides. Following studies concerned the rheology, resistance and rigidity of the binder as well as the artificial aging of samples of silk fabric and Japanese paper containing the glues in

question. The aging of both natural binders was conducted in a climatic chamber for 24 days in a temperature of 65°C and with a humidity of 55% RH, as well as by means of exposure to a xenon lamp for 240 hours. The results indicated the extremely stable optical properties of the *funori* glue and its positive impact upon the resistance of silk. Research conducted with the aid of SEM (electronic scanning microscope) indicates the way in which the glue spreads on the surface of the fabric.