

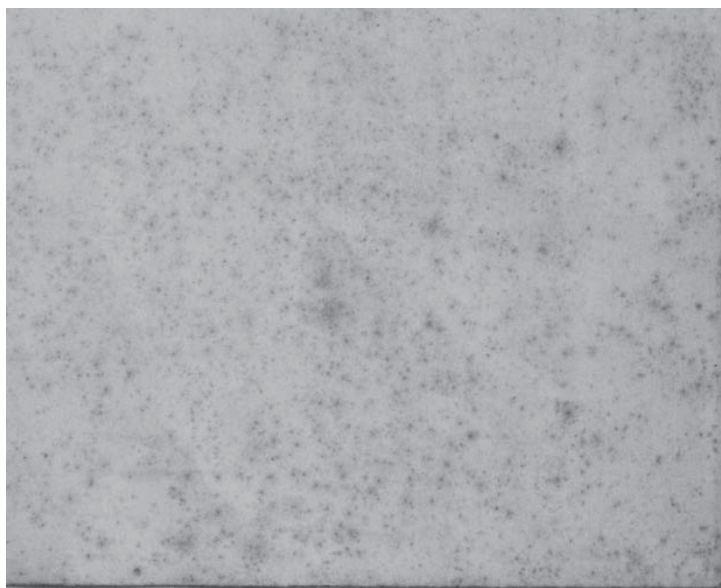
GENEZA FOKSINGU W ŚWIETLE BADAŃ CHEMIKÓW, BIOLOGÓW I KONSERWATORÓW ZABYTKÓW

Terminem „foksing” (z ang. *fox* – rudy) określa się niewielkie, żółto- lub czerwonoróżowe zaplamienia, spotykane na papierze w książkach, rysunkach, grafikach itp., niekiedy na innych materiałach celulozowych, np. na tasiemkach służących do wiązania teczek z archiwaliami (przeł. Choi, 2007; Karbowska-Berent, Strzelczyk, Zykubek i Jarmińko, 2011). Pod wpływem UV większość foksingów fluoryzuje, najczęściej na białawo lub jasnoniebiesko (il. 1 i 2). Ta definicja nie wspomina o przyczynach foksingów, ponieważ nadal nie są one całkowicie wyjaśnione, mimo że badania rozpoczęto w latach trzydziestych XX w. (Iliams, Beckwith, 1935), a w ostatnich czterdziestu latach ukazało się na ten temat wiele publikacji. Celem tej pracy jest przegląd uzyskanych wyników oraz próba aktualnej odpowiedzi na pytanie, czym jest foksing.

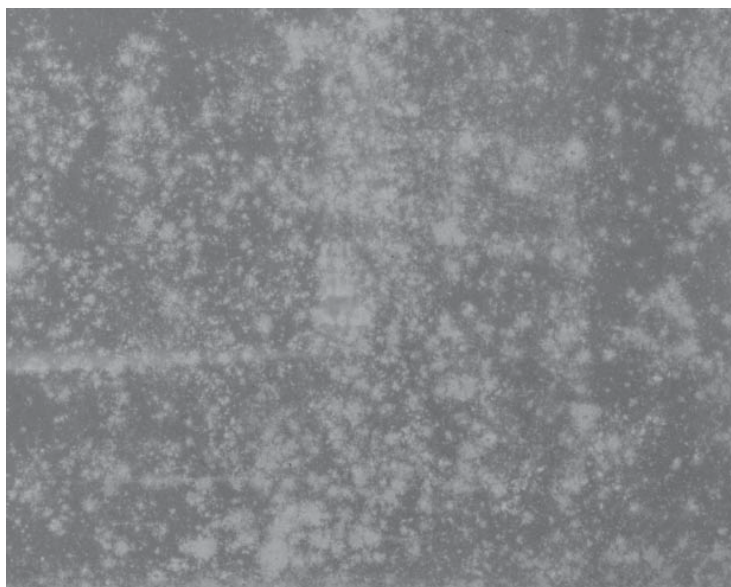
Do najstarszych dzieł sztuki utrwalonych na papierze, dotkniętych tym rodzajem zniszczenia, należą rysunki i szkice Leonarda da Vinci, m.in. jego znany autoportret z ok. 1512-1515 r., wykonany sangwiną² (Piñar, Sterflinger, Pinzari, 2013). Znacznie częściej foksingi występują w zbiorach późniejszych, szczególnie pochodzących z wieków od XVIII do XX włącznie. Niewykluczone, że jest to związane z ogólnym pogorszeniem się jakości produkowanego w tych latach papieru, m.in. z wdrożeniem metody bielienia masy papierniczej związkami chloru lub dodatkiem słomy do mas celulozowych (Jenkins, 1996). W niektórych kolekcjach zabytki porażone w różnym stopniu przez foksing mogą stanowić kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt procent całości zbioru (Strzelczyk, Pronobis-Bobowska, 1993; Karbowska-Berent i in., 2011). W książkach foksingi najczęściej występują na wyklejkach, stronach tytułowych, na marginesach kart wewnątrz bloku oraz na kartach, na których znajdują się ilustracje, chociaż można znaleźć książki,

¹ Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Wydział Sztuk Pięknych. Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa. Zakład Konserwacji Papieru i Skóry.

² Sangwina – czerwonoróżna kredka.



II. 1. Foksingi na papierze z drugiej połowy XIX w. widoczne w świetle widzialnym. Fot. T. Kozielec



II. 2. Foksingi na papierze z drugiej połowy XIX w. widoczne w świetle UV w zakresie UV-A (315-400 nm). Fot. T. Kozielec

w których całe strony, łącznie z tekstem, są przez nie zaplamione. Foksingi o zbliżonych kształtach występują na ogół na kilku lub kilkunastu sąsiadujących stronach, co wskazuje na przestrzenny sposób ich rozprzestrzeniania się oraz świadczy, że powstały po związaniu kart książki w blok. Niekiedy sposób rozmieszczenia foksingów w książce powtarza się na stronach oddalonych od siebie, co najprawdopodobniej zostało spowodowane przez ich rozwój w stosach arkuszy papieru składowanych zanim utworzono z nich książkę. Foksingi mogły się wtedy znajdować w początkowych stadiach rozwoju, kiedy były niewidoczne w świetle widzialnym. Arkusze, które sąsiadowały podczas składowania, po związaniu kart w blok znalazły się w różnych miejscach w książce, a foksingi z czasem nabrały brązowej barwy i uwidoczniły się (Ligterink, Porck, Smit, 1991; Florian, 1996). Obecnie w zbiorach na podłożu papierowym foksingi są częściej spotykane niż objawy ataku grzybów strzępkowych, dlatego budzą duże zainteresowanie badaczy i konserwatorów (Rebrikova, Manturovskaya, 2000; Strzelczyk, 2006).

Na początku lat 80 XX w. zaproponowano określenia foksingów ze względu na ich kształty, wielkości oraz fluorescencję w UV, m.in. „bawole oczy” (*bullseyes*), czyli niewielkie zaplamienia z ciemniejszym, brązowym centrum, oraz „płatki śniegu” (*snowflakes*) – jasnobrązowe zaplamienia o karbowanych, nieregularnych brzegach, bez ciemniejszego centrum (Cain, Miller, 1982). „Bawole oczy” fluoryzują w UV na białawo lub jasnoniebiesko, przy czym ciemniejsza strefa centralna świeci na żółtopomarańczowo, „płatki śniegu” fluoryzują jednolicie białawo lub jasnoniebiesko. Niektóre foksingi nie świecą w UV, natomiast często obserwuje się na papierze miejsca, które fluoryzują podobnie jak foksingi, mimo że w świetle widzialnym zbrązowienie papieru jest niewidoczne (Choisy, de la Chapelle, Thomas, Legoy, 1997).

Konserwatorzy zabytków obserwują dużą różnorodność właściwości papieru w obrębie foksingów. Papier jest tam bardziej zakwaszony, a różnice te wynoszą od 0,1 do 1,5 jednostki pH (Rebrikova, Manturovskaya, 2000; Xie, Chen, 2005). Na ogół jest dobrze zachowany, jednak niekiedy osłabiony lub bardziej higroskopijny. Rozwojowi foksingów przeważnie nie towarzyszą objawy spowodowane rozwojem grzybów ani bakterii.

Autorzy są zgodni, że do powstania foksingów przyczyniają się zbyt wilgotne warunki przechowywania obiektów, tzn. wilgotność względna powietrza powyżej 60%, lub zmienność parametrów mikroklimatu, a także kurz, zabrudzenia i zanieczyszczenia powietrza oraz długa ekspozycja na światło (Baynes-Cope, 1976; Rebrikova, Manturovskaya, 2000, Montemartini Corte, Ferroni, Salvo, 2003). Obiekty pokryte przez foksingi nie były jednak w przeszłości ani zalane, ani silnie zawilgocone.

Od początku badań nad foksingami istnieją dwie teorie na temat ich genezy: teoria biotyczna, według której są one spowodowane aktywnością mikroorganizmów, oraz abiotyczna, odwołująca się do takich zjawisk chemicznych jak reaktywność cząstek metalicznych lub utlenianie celulozy.

Niektórzy wskazują na wspólne, jednoczesne działanie mikroorganizmów i metali (Iliams, Beckwith, 1935; Hey, 1983; Choi, 2007). Badaniom zazwyczaj poddawany jest papier pokryty foksingiem oraz papier w pobliżu, ale wolny od zaplamień („zdrowy”), a zainteresowanie badaczy skupia się na poszukiwaniu różnic między tymi miejscami.

W niektórych publikacjach przytacza się wyniki wskazujące na wyższą zawartość żelaza, a niekiedy także miedzi, w miejscach zaplamień w porównaniu z miejscami otaczającymi (Tang, 1978; Gallo, Hey, 1988; Cain, Miller, 1993). Żelazo w ilościach większych niż w „zdrowym” papierze wykrywa się najczęściej, chociaż nie zawsze, w brązowych centrach foksingów typu „bawole oczy”, dlatego obecnie określa się je niekiedy mianem „foksingi żelazowe” (Choi, 2007). Żelazo może pochodzić m.in. z wody używanej do produkcji papieru lub ze ścierania się metalowych części maszyn, szczególnie holendrów, używanych do rozwłókniania i mielenia szmat, z których wytwarzano papier czerpany, a później maszynowy. Holendry były stosowane w latach ok. 1680-1858 (Zyska, 1991, s. 27). Żelazo z czasem utlenia się w papierze do wodorotlenku lub tlenków, które uwidaczniają się jako żółte, żółto-brązowe lub brązowe zaplamienia. Obecnie analizę pierwiastkową miejsc pokrytych foksingami i dla porównania miejsc otaczających wykonuje się za pomocą spektroskopii EDS³ lub XRF⁴. Konserwatorzy w małych pracowniach, niedysponujących taką aparaturą mogą używać do wykrywania jonów Fe(II) papierków wskaźnikowych zawierających batofenantrolinę, opracowanych w Netherlands Institute for Cultural Heritage w Amsterdamie (Kojc, Malešič, 2012; Pasnak, 2016). Dodatkowo zastosowanie kwasu askorbinowego na papierku wskaźnikowym umożliwi wykrycie także jonów Fe(III) (Neevel, Reißland, 2005).

Jednak liczne foksingi nie charakteryzują się podwyższoną zawartością żelaza lub innych metali w porównaniu z obszarem sąsiadującym (Press, 1976; Xie, Chen, 2005; Manso i in., 2009; Rakotonirainy, Bénéaud, Vilmont, 2015). W obrębie wielu foksingów za pomocą obserwacji mikroskopowych lub metod hodowlanych wykrywano natomiast mikroorganizmy, z których na szczególną uwagę zasługują sucholubne grzyby strzępkowe. Japoński mikrobiolog Hideo Arai, który poświęcił 25 lat na badania foksingów, umieścił próbki papieru pokryte foksingami w wilgotnych i ciepłych warunkach (A_w 0,94 lub A_w 84, 25°C) na 7-30 dni i wyhodował 25 szczepów grzybów

³ EDS (*electron dispersive spectroscopy*) – jedna z metod spektroskopii, pozwalająca na identyfikację pierwiastków występujących w badanym materiale, sprzężona z mikroskopem elektronowym skaningowym lub transmisyjnym. Spektroskopia – nauka o powstawaniu i interpretacji widm, uzyskanych w wyniku oddziaływań różnych rodzajów promieniowania na materiał, traktowany jako zespół atomów i cząsteczek (spektrum = widmo).

⁴ XRF (*X-ray fluorescence spectroscopy*) – rentgenowska analiza fluorescencyjna; jedna z metod spektroskopii, w której bada się widma wzbudzone w badanym materiale przez wysokoenergetyczne promienie X (Roentgena) lub gamma; umożliwia identyfikację pierwiastków w próbce.

fakultatywnie lub obligatoryjnie sucholubnych, z których *Aspergillus penicilloides* i *Eurotium herbariorum* uważał za grzyby powodujące foksing (Arai 1987 i 2000). Montemartini Corte, Ferroni i Salvo (2003) wyizolowali z foksingów szereg szczepów posługując się techniką wymazu z miejsc pokrytych foksingiem lub inkubując na bibule w komorach wilgotnych próbki pobrane z papieru pokrytego foksingami fluoryzującymi w UV. Wśród wyizolowanych przez nich mikroorganizmów było 58% szczepów grzybów strzępkowych, 30% drożdży i 12% bakterii. Wśród grzybów strzępkowych wykryto m.in. celulolityczny grzyb *Chaetomium globosum* oraz sucholubne grzyby: *Eurotium pseudoglaucum*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Epicoccum purpurascens* *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium decumbens*, *P. citrinum*, *P. variabile*, *P. brevicompactum*, *Aspergillus spp.* Zotti, Ferroni i Calvini (2008 i 2011) pobrali próbki z foksingów z kilku obiektów, z ich opraw (kartony, passe-partout) oraz ze szkła nad foksingiem i wyizolowali łącznie ponad 20 gatunków grzybów, m.in. *Aspergillus melleus*, *A. sclerotiorum*, *A. flavus*, *A. carneus*, *Penicillium spinulosum*, *P. restrictum*, *Geomyces pannorum*, *Geosmithia putterilli*, *Pithomyces chartarum*. Wszystkie wyizolowane szczepy były sucholubne, aczkolwiek w różnym stopniu, i wykazywały dużą zdolność do wzrostu na papierze po ponownym zaszczepieniu na bibule Whatmana.

Nowe możliwości identyfikacji mikroorganizmów za pomocą metod biologii molekularnej, niewymagających hodowli, pozwoliły na wykrycie w obrębie foksingów jeszcze większej liczby gatunków. Rakotonirainy, Heude i Lavédrine (2007) wyekstrahowali DNA⁵ z 22 foksingów z dziewiętnastowiecznej książki (w obszarach poza zaplamieniami nie stwierdzono obecności DNA). Przeprowadzono amplifikację regionów ITS-1 i ITS-2 oraz genu kodującego 5,8S rRNA, po czym je sklonowano i zsekwencjonowano, a uzyskane sekwencje porównano z referencyjnymi sekwencjami w bazie NCBI. Zidentyfikowane grzyby (łącznie 145 klonów) należały głównie do rodzajów: *Aspergillus*, *Bjerkandera*, *Chaetomium*, *Gloeotinia*, *Penicillium*, *Polyporus*, *Saccharicola*, *Trichoderma* i *Ulocladium*. W większości foksingów stwierdzono obecność *Penicillium minioluteum*, nieco rzadziej *Gloeotinia temulenta*. DePaolis i Lippi (2008) wykryli w obrębie foksingu obecność celulolitycznego szczepu bakterii *Paenibacillus polymyxa*. Trudno jednak ustalić, czy wymienione grzyby, wykryte zarówno metodami tradycyjnymi jak i bardzo dokładnymi i czułymi metodami biologii molekularnej, uczestniczą w worzeniu się foksingu, czy stanowią tylko przypadkowe zanieczyszczenia jako składniki pyłu osiadłego.

Bardzo rzadko udawało się badaczom pobrać z foksingów próbki grzybów, wyhodować szczepy i odtworzyć brązowe zaplamienia na nowych prób-

⁵ DNA – kwas dezoksyrybonukleinowy; wielkocząsteczkowy związek organiczny, pełniący w organizmach żywych rolę nośnika informacji genetycznej; może przetrwać wiele lat w obiektach.

kach papieru. Nol, Henis i Kenneth (1983) wyizolowali ze znaczków pocztowych pokrytych foksingami m.in. *Aspergillus terreus* var. *aureus*, który po zaszczepieniu na nieużywanych znaczkach po 2 tygodniach wytworzył żółte i brązowe plamy i żółtobrazowe zarodniki. Karbowska-Berent, Jarmilko i Czuczko (2014) z rysunku Leona Wyczółkowskiego „Rynek w Gniewie” wyizolowały szczepy *Eurotium rubrum*, *Eurotium repens* i *Aspergillus versicolor*, które po zaszczepieniu na nowe próbki papierów testowych po 2 tygodniach spowodowały powstanie brązowych zaplamień, jednak zaplamienia te nie fluoryzowały w UV.

Obserwacje mikroskopowe mikroorganizmów w foksingach są zazwyczaj bardzo trudne z powodu obecności minimalnych ilości komórek. Dzięki SEM⁶ Florian i Manning (2000) w obrębie 93 foksingów na 97 zbadanych zaobserwowały pojedyncze struktury grzybów. Dokładna obserwacja morfologii pozwoliła ustalić, że wśród tych struktur znajdowały się fragmenty strzępek i konidia, pojedyncze lub w łańcuszkach, oraz konidiofory. Na podstawie rozmiarów, kształtów i ornamentacji zidentyfikowano je jako należące do *Aspergillus* sp. z grupy *Aspergillus glaucus*, a także do teleomorficznych, sucholubnych gatunków z tej grupy, tj. *Eurotium amstelodami* oraz *Eurotium repens* lub *Eurotium rubrum*. Zarodniki przypominające konidia *Aspergillus* sp. w obrębie foksingów wykryli także Xie i Chen (2005) oraz Zotti i in. (2011). Wyjątek stanowił wspomniany rysunek Leona Wyczółkowskiego „Rynek w Gniewie”, na którym oprócz foksingów stwierdzono, nawet nieuzbrojonym okiem, obecność licznych wytworów grzybów. Badania w mikroskopie świetlnym ujawniły obecność całych owocników, worków i pojedynczych askospor *Eurotium* sp. (Karbowska-Berent i in., 2014).

Obok izolacji i identyfikacji mikroorganizmów autorzy publikacji zazwyczaj próbują wyjaśnić ich rolę w powstawaniu foksingów. Nol i in. (1983) i Karbowska-Berent i in. (2014) upatrują przyczyny powstania zbadanych foksingów w wydzielaniu przez wyizolowane grzyby żółtych, pomarańczowobrazowych lub brązowych pigmentów do papieru, typowych dla niektórych gatunków z rodzaju *Eurotium* lub *Aspergillus* (Klich, 2002).

Zupełnie inny mechanizm powstawania brązowego zabarwienia przedstawili Arai, Matsui, Matsumura i Murakita (1988), Arai, Matsumura i Murakita (1990) oraz Arai (2000). Stwierdzili, że wyizolowane przez nich sucholubne grzyby są zdolne do wytwarzania kwasów organicznych (głównie jabłkowego, w mniejszych ilościach fumarowego, mlekowego i octowego), które powodują kwasową hydrolizę celulozy i powstanie oligosacharydów (celoheksozy, celopentozy, celotetrozy, celotriozy), a w końcu celobiozy i glukozy. Jednocześnie grzyby te wytwarzają aminokwasy, szczególnie duże ilości kwasu γ -aminomasłowego, a także kwas asparaginowy,

⁶ SEM (scanning elektron microscopy) – skaningowa mikroskopia elektronowa; technika mikroskopii, która umożliwia znacznie większe powiększenia niż mikroskop świetlny (100 000 x i więcej).

kwasy glutaminowy, ornitynę, glicynę i serynę, które po rozpadzie strzępek grzybni uwalniają się i wnikają do papieru. Przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej 75-84% i temperaturze 25-35°C między oligosacharydami i aminokwasami zachodzi tzw. reakcja Maillarda, w wyniku której ostatecznie powstają melanoidyny – brązowe polimery o dużych masach cząsteczkowych, nadające także np. brązową barwę skórce chleba. Do powstania brązowego zaplamienia na papierze w warunkach laboratoryjnych wystarczyło 40 dni (Arai i in., 1990). Xie i Chen (2005), którzy również wykryli w obrębie foksingów oligosacharydy, będące produktami rozkładu celulozy, kwasy organiczne i aminokwasy, dodają, że brązowe zaplamienie nie zawsze powstaje w miejscu rozwoju grzybów, lecz może powstać w pewnym oddaleniu od tego miejsca wskutek przemieszczenia się wraz z wodą produktów wydzielanych przez grzyby.

Według Arai (1987) grzyby powodujące foksing nie rozkładają celulozy, lecz związki organiczne zawarte w kurzu oraz zapasy zgromadzone w zarodnikach, a te źródła pożywienia szybko się wyczerpują. Fakt korzystania z tak ograniczonych źródeł związków odżywczych tłumaczy niewielkie rozmiary foksingów, rzadko przekraczające 1 cm. Wykryte przez innych autorów sucholubne grzyby z rodzaju *Eurotium* również nie posiadają uzdolnień do rozkładu celulozy. Jednak szereg innych gatunków wyizolowanych z foksingów wykazuje takie uzdolnienia, np. *Chaetomium globosum* lub *Paenibacillus polymyxa*, ale trudno jednoznacznie ocenić ich znaczenie w powstawaniu foksingu. Obserwowana w niektórych foksingach degradacja celulozy może być spowodowana nie tyle działalnością enzymów celololitycznych, lecz bardziej wydzielaniem kwasów organicznych do podłoża.

W ostatnich latach do badań foksingów wykorzystuje się z powodzeniem nieniszczące analizy widm w podczerwieni FTIR⁷, które pozwalają na identyfikację składników papieru, stopnia jego degradacji, a nawet na wykrycie grzybów strzępkowych. Badacze przyznają jednak, że interpretacja widm jest trudna ze względu na możliwość nakładania się pasm i pików pochodzących od różnych związków.

FTIR do badania foksingów po raz pierwszy zastosowali Choisy i in. (1997), którzy na podstawie różnic w widmach podzielili 154 próbki brązowych i fluoryzujących foksingów na trzy kategorie. W widmach foksingów z kategorii 1 wykryli pik przy liczbie falowej 1720 cm⁻¹, świadczący o obecności grup karbonylowych lub ketonowych C=O oraz piki typowe dla związków nienasyconych lub skoniugowanych związków aromatycznych. W kategorii 2 stwierdzono obecność mieszaniny związków aromatycznych i/lub heterocyklicznych, a także nienasyconych wiązań C=C/C=C/C=N. W kategorii 3 wykryto główny pik przy liczbie falowej 1670-1680 cm⁻¹,

⁷ FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) – fourierowska spektroskopia w podczerwieni; jedna z metod spektroskopii, w której do uzyskania widm stosuje się promieniowanie podczerwone. Pozwala na wykrywanie grup funkcyjnych obecnych badanej substancji.

który świadczył o obecności skoniugowanych ketonów, alkenów i związków aromatycznych. Ponadto w kategorii 1 i 3 stwierdzono obecność pasm typowych dla cukrów. Na podstawie analizy widm autorzy uważają, że w powstawaniu fluorescencji i zbrązowienia papieru w obrębie foksingów biorą udział związki pochodzące od cukrów, związki aromatyczne lub heterocykliczne zawierające O i N w pierścieniach. Różne widma odzwierciedlają różne etapy procesu przebarwienia papieru: w początkowych etapach pojawiają się związki fluorogenne, a następnie chromogenne (barwne), posiadające skoniugowane grupy chromoforowe, nadające żółty lub brązowy kolor foksingom.

W późniejszych latach liczni badacze analizując widma w podczerwieni obserwowali różnice między foksingami a miejscami „zdrowymi”, szczególnie piki w paśmie ok. 1730-1720 cm^{-1} , świadczące o absorpcji typowej dla grup karbonylowych C=O (Peters, 2000; Xie, Chen, 2005; Manso i in., 2009). Bicchieri i in. (2002) wykryli grupy karbonylowe także w foksingach odtworzonych w warunkach laboratoryjnych w wyniku zakraplania na papier Umbria (100% bawełny, zakleiony skrobią) roztworów jonów Fe^{2+} albo Fe^{3+} . Uzyskane przez nich foksingi były brązowe i fluoryzowały w UV. Zaplamienia utworzone przez Fe^{3+} były ciemniejsze i nieco bardziej czerwone niż zaplamienia wywołane przez Fe^{2+} .

Współcześnie za wspólną cechę foksingów i jednocześnie mechanizm prowadzący do ich powstania uważa się utlenienie się celulozy (Choisy i in., 1997; Rebrikova, Manturovskaya, 2000; Peters, 2000; Bicchieri i in., 2002; Choi, 2007). Polega ono na reakcji między grupami hydroksylowymi (-OH) w cząsteczkach celulozy a tlenem, w wyniku czego tworzą się wolne rodniki tlenowe, nadtlenek wodoru, rodniki nadtlenkowe, rodniki wodoronadtlenkowe i inne tzw. reaktywne formy tlenu. Rebrikova i Manturovskaya (2000) przy pomocy spektroskopii ESR⁸ wykryły wolne rodniki w obrębie foksingów, przy czym najwięcej było ich w foksingach ledwie widzialnych, ale wyraźnie fluoryzujących w UV. Efektem tego utleniania są grupy karbonylowe, następnie grupy karboksylowe, ich estry oraz podwójne wiązania nienasycone, np. C=C lub C=N. Jako przyczynę fluorescencji foksingów wskazuje się obecność systemu skoniugowanych podwójnych wiązań nienasyconych. Im dłuższy jest system tych skoniugowanych wiązań, tym dłuższa jest długość fali światła, którą on absorbuje. Dlatego fluorescencja w UV jest charakterystyczna dla początkowych etapów tworzenia się foksingu, a w miarę jego dojrzewania przekształca się w barwy widzialne lub zanika. Utlenianie się celulozy w obrębie foksingów może być przyspieszane przez metale przejściowe, np. żelazo (Fe^{2+}) lub miedź, względnie

⁸ ESR (Elektron Spin Resonance Spectroscopy) – elektronowy rezonans spinowy, inaczej spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR; metoda pozwalająca na wykrycie niesparowanych elektronów, np. w wolnych rodnikach, jonach metali przejściowych, pierwiastkach ziem rzadkich i in.

metabolity grzybów, np. kwasy organiczne. Procesom tym sprzyja światło, obecność kurzu i zabrudzeń oraz niektóre procesy technologiczne, np. bielenie związkami chloru.

Ligterink i in. (1991) wysunęli przypuszczenie, że foksing może się rozwijać w miejscach, w których czasowo dochodzi do lokalnej akumulacji wilgoci i kondensacji wody w kapilarach, podobnie jak podczas powstawania brązowej linii na granicy mokrego i suchego papieru. Ośrodkami, wokół których woda kondensuje, mogą być wszelkie nieregularności w papierze, miejsca zgięcia arkusza, uszkodzenia mechaniczne, cząstki kurzu, brudu, cząstki żelaza lub struktury grzybów. Souguir, Dupont i de la Rie (2008) w obrębie brązowej linii na granicy mokrego i suchego papieru, a w mniejszym stopniu także w jej sąsiedztwie, wykryli kwasy organiczne (mrówkowy i octowy) i wodoronadtlenki, biorące udział w utlenianiu się celulozy. Stwierdzili ponadto spadek masy molowej celulozy, co świadczyło o pękaniu wiązań glikozydowych między resztami glukozy, czyli o degradacji celulozy. Autorzy uważają, że podobne procesy mogą zachodzić w trakcie tworzenia się foksingu.

Peters (2000) potwierdził, że utlenianie się celulozy i powstawanie zbrązowienia papieru może być też skutkiem lokalnej kondensacji wody w kapilarach w warunkach zmiennej wilgotności względnej i temperatury powietrza bez udziału metali przejściowych lub metabolitów grzybów. Peters sądzi, że procesy prowadzące do powstania foksingów są podobne do procesów naturalnego starzenia się papieru. Wykrył on obecność grup funkcyjnych, świadczących o utlenieniu się celulozy, w paśmie 1730-1720 cm^{-1} , w papierze naturalnie postarzonej oraz w papierach, które uprzednio w warunkach laboratoryjnych poddawał symulowanym warunkom o zmiennej wilgotności. Podobne wyniki uzyskali Messori i in. (2012), którzy ponadto zwrócili uwagę, że starzenie się papieru może być przyspieszane przez obecność kleju żelatynowego.

Wyniki przytoczonych badań wskazują, że przytoczona na początku szeroka definicja foksingów wymaga uściślenia. Mianem foksingów powinno się raczej określać zaplamienia, w których stwierdza się cechy charakterystyczne dla utlenienia celulozy, np. w analizie widm w podczerwieni. Zaplamienia te mogą być niewidoczne w świetle widzialnym, ale mogą fluoryzować w UV lub odwrotnie – mogą być żółto- lub czerwono-brązowe w świetle widzialnym i nie fluoryzować w UV; część foksingów może być widzialna zarówno w świetle widzialnym jak i w UV. Do foksingów nie powinno się jednak zaliczać podobnych brązowych zaplamień, które powstają w wyniku wydzielania przez grzyby z rodzaju *Eurotium* lub *Aspergillus* czerwono- lub żółto-brązowych barwników, jakie obserwowali Karbowska-Berent i in. (2014) i prawdopodobnie także Nol i in. (1983). Zaplamienia te można uznać jako przykłady biodeterioracji papieru, spowodowane przez wymienione grzyby. Rola grzybów w powstawaniu foksingów nadal pozostaje niejasna.

Niewykluczone, że pojawiają się one w niewielkich ilościach w obrębie foksingów, ponieważ celuloza jest tam zmieniona i może stanowić łatwiej przyswajalną pożywkę niż w miejscach poza foksingami, tym bardziej że sprzyja temu zakwaszone środowisko, korzystne dla grzybów.

Wyjaśnienie przyczyn foksingów jest ważne nie tylko z naukowego punktu widzenia, ale ma także duże znaczenie praktyczne dla konserwatorów zabytków na papierze, ponieważ powinno stanowić podstawę do opracowania metod konserwacji zabytków papierowych dotkniętych tym zniszczeniem, np. ich usuwania (Choi, 2007; Kojc, Malešič, 2012; Pasnak, 2016). Na podstawie dostępnej obecnie wiedzy wiadomo na pewno, że w celu ochrony przed foksingami, niezależnie od procesów, które je wywołują, zbiory na podłożu papierowym należy przechowywać w warunkach o możliwie jak najbardziej stabilnym mikroklimacie, przy wilgotności względnej powietrza stale niższej od 60%, oprawiać w bezkwasowe tektury oraz chronić przed kurzem, zanieczyszczeniami i światłem.

Podsumowanie

W świetle wyników badań opublikowanych w ostatnich latach jako przyczynę powstawania foksingów uważa się utlenienie się celulozy. Podobny mechanizm obserwuje się w przypadku naturalnego starzenia się celulozy. W obrębie foksingów utlenienie może być przyspieszone przez lokalną kondensację wody w kapilarach w warunkach zmiennej wilgotności względnej i temperatury powietrza, a także przez metale przejściowe, zawarte w papierze lub w zanieczyszczeniach, grzyby i wydzielane przez nie produkty przemiany materii, światło, zabrudzenia, cząstki kurzu. Utlenianiu się celulozy sprzyjają niektóre procesy technologiczne, np. bielenie związkami chloru.

Przyczynę fluorescencji i brązowej barwy foksingów upatruje się w tworzeniu się w wyniku utlenienia celulozy skoniugowanych podwójnych wiązań $C=C/C=C/C=N$. Im dłuższy jest system skoniugowanych wiązań, tym dłuższa jest długość fali światła, którą on absorbuje. Dlatego foksingi fluoryzują intensywnie w miejscach, gdzie nie widać jeszcze zbrązowienia papieru, oraz w zewnętrznej, „młodszej” strefie plam widocznych już w świetle widzialnym, czyli w miejscach, gdzie proces powstawania foksingów się zaczyna. Z czasem pojawia się brązowa barwa tych zaplamień, a fluorescencja stopniowo słabnie, aż w końcu zanika.

Bibliografia

Arai, H. (1987). On the foxing causing fungi. W: *ICOM Committee for Conservation: 8th Triennial Meeting, Sydney, Australia*, 6-11 September 1987: preprints (s. 1165-1167). Los Angeles: Getty Conservation Institute.

- Arai, H. (2000). Foxing caused by fungi: twenty five years of study. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 46, 181-188. DOI: 10.1016/S0964-8305(00)00063-9.
- Arai, H., Matsui, N., Matsumura, N., Murakita, H. (1988). Biochemical Investigations on the Formation Mechanisms of Foxing. W: S. Mills, P. Smith, K. Yamasaki (eds.), *The conservation of Far Eastern art: preprints of the contributions to the Kyoto Congress, 19-23 September 1988* (s. 11-12). London: IIC.
- Arai, H., Matsumura, N., Murakita, H. (1990). Induced Foxing by Components Found in Foxed Areas. W: K. Grimstad (ed.), *ICOM Committee for Conservation: 9th Triennial Meeting, Dresden, German Democratic Republic, 26-31 August 1990: preprints* (s. 801-805). Los Angeles: ICOM Committee for Conservation.
- Baynes-Cope, D. (1976). Some observations on foxing at the British Museum Research Laboratory. *International Biodeterioration Bulletin*, 12, 31-33.
- Bicchieri, M., S. Ronconi, F. P. Romano, L. Pappalardo, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaiolli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni (2002). Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, B57, 1235-1249. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00056-3
- Cain, E., Miller, B.A. (1982). Photographic, Spectral and Chromatographic Searches into the Nature of Foxing. W: *Preprints of papers presented at the tenth annual meeting Milwaukee, Wisconsin, 20-30 May, 1982* (s. 54-62). Washington: American Institute for Conservation.
- Choi, S. (2007). Foxing on paper: a literature review. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(2), 137-152.
- Choisy, P., de la Chapelle, A., Thomas, D., Legoy, M.D. (1997). Non Invasive Techniques for the Investigation of Foxing Stains on Graphic Art Material. *Restaurator*, 18(3), 131-152. DOI: 10.1515/rest.1997.18.3.131
- DePaolis, M.R., Lippi, D. (2008). Use of metabolic and molecular methods for the identification of a Bacillus strain isolated from paper affected by foxing. *Microbiological Research*, 163(2), 121-131. DOI: 10.1016/j.micres.2007.06.002
- Florian, M.-L. (1996). The Role of the Conidia of Fungi in Fox Spots. *Studies in Conservation*, 41(2), 65-75. DOI: 10.1179/sic.1996.41.2.65
- Florian, M.-L.E., Manning, L. (2000). SEM analysis of irregular fungal fox spots in an 1854 book, population dynamics and species identification. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 46(3), 205-220. DOI: 10.1016/S0964-8305(00)00062-7
- Gallo, F., Hey, M. (1988). Foxing – a new approach. *The Paper Conservator*, 12(1), 101-102. DOI: 10.1080/03094227.1988.9638568
- Hey, M. (1983). Foxing: some unanswered questions. *Antiquarian Book Monthly Review*, 10(9), 340-343.
- Iliams, T.M., Beckwith, T.D. (1935). Notes on the causes and prevention of foxing in books. *The Library Quarterly: Information, Community, Policy*, 5(4), 407-418.
- Jenkins, P. (1996). Observations from an Art Conservator about the Use of Straw in Paper and Boards. *Studies in British Paper History*, 1, 89-92.

- Karbowska-Berent, J., Jarmilko, J., Czuczko, J. (2014). Fungi in Fox Spots of a Drawing by Leon Wyczółkowski. *Restaurator* 35(2), 159-179. DOI: 10.1515/rest-2014-1000
- Karbowska-Berent, J., Strzelczyk, A., Zykubek, Z., Jarmilko, J. (2011). Zniszczenia mikrobiologiczne zbiorów na tle warunków przechowywania w wybranych bibliotekach i archiwach w Polsce. *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, 42, 147-168. DOI: 10.12775/AUNC_ZiK.2011.017
- Klich, M.A. (2002). *Identification of common „Aspergillus” species, Centraalbureau voor Schimmelcultures*. Utrecht: Centraalbureau voor Schimmelcultures.
- Kojc, M., Malešič J. (2012). Foxing. Identification and Conservation Treatment of Stains on Two Contemporary Etchings. *Journal of Paper Conservation* 13(1) 16-22.
- Ligterink, F.J., Porck, H.J., Smit, W.J.Th. (1991). Foxing Stains and Discolouration of Leaf Margins and Paper Surrounding Printing Ink: Elements of a complex phenomenon in books. *The Paper Conservator* 15(1), 45-52. DOI: 10.1080/03094227.1991.9638396
- Manso, M., Pessanha, S., Figueira, F., Valadas, S., Guilherme, A., Afonso, M., Rocha, A.C., Oliveira, M.J., Ribeiro, J., Carvalho, M.L. (2009). Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2019-2036. DOI: 10.1007/s00216-009-3142-9
- Missori, M., Righini, M., Storace, M.S., Congiu Castellano, A., Selci, S. (2004). The effect of artificial Aging and sizing on discoloration of paper studied by UV-VIS-NIR spectroscopy in comparison to ancient paper. W: J. Kolar, M. Strlic, J.B.G.A. Havermans (eds.), *Proceedings of the International Conference Durability of Paper and Writing, November 16-19, 2004, Ljubljana, Slovenia* (s. 17-19). Ljubljana: National and University Library.
- Montemartini Corte, A., Ferroni, A., Salvo, V.S. (2003). Isolation of fungal species from test samples and maps damaged by foxing, and correlation between these species and the environment. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 51(3), 167-173. DOI: 10.1016/S0964-8305(02)00137-3
- Neevel, J.G., Reißland, B. (2005). Bathophenanthroline Indicator Paper. Development of a New Test for Irons. *PapierRestaurierung* 6(1), 28-36.
- Nol, L., Henis, Y., Kenneth, R.G. (1983). Biological Factors of Foxing in Postage Stamp Paper. *International Biodeterioration Bulletin*, 1, 19-25.
- Pasnak, E. (2016). Practical Application of an Old Method : Reduction of Foxing Spots through Chelating Agents and Reducing Bleaches. W: G. Boudalis, M. Ciechanska, P. Engel, R. Ion, I. Kecskeméti, E. Moussakova, F. Pinzari, J. Schirò and J. Vodopivec (eds.), *Mould on Books and Graphic Art. A Report on Latest Research Results* (s.134-158). Horn/Wien: Verlag Berger.
- Peters, D. (2000). An alternative to foxing? *Papierrestaurierung* 1, Suppl., 801-806.
- Piñar, G., Sterflinger, K., Pinzari, F. (2013) The Microflora Inhabiting Leonardo da Vinci's Self Portrait: a Fungal Role in Foxing Spots. W: L Watteeuw, C. Hofmann (eds.), *Paper conservation : decisions & compromises: ICOM-CC Graphic Document Working Group, interim meet-*

- ing, *Austrian National Library, Vienna, 17-19 April 2013* (s. 105-108). Vienna: Österreichische Nationalbibliothek.
- Press, R.E. (1976). Observations on the foxing of paper. *International Biodeterioration Bulletin*, 12, 27-30.
- Rakotonirainy, M.S., Heude, E., Lavédrine, B. (2007). Isolation and attempts of biomolecular characterization of fungal strains associated to foxing on a 19th century book. *Journal of Cultural Heritage*, 8, 126-133. DOI: 10.1016/j.culher.2007.01.003
- Rakotonirainy, M.S., Bénéaud, O. Vilmont, L.-B. (2015). Contribution to the characterization of foxing stains on printed books using infrared spectroscopy and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 101, 1-7. DOI: 10.1016/j.ibiod.2015.02.031
- Rebrikova, N.L., Manturovskaya, N.V. (2000). Foxing. A New Approach to an Old Problem. *Restaurator*, 21(2), 85-100. DOI: 10.1515/REST.2000.85
- Souiguir, Z., Dupont, A.-L., de la Rie, E.R. (2008). Formation of Brown Lines in Paper: Characterization of Cellulose Degradation at the Wet-Dry Interface. *Bio-macromolecules*, 9(9), 2546-2552. DOI: 10.1021/bm8006067
- Strzelczyk, A.B. (2006). Foxing – najczęstsza choroba książek i archiwaliów. *Ochrona Przed Korozją*, 49(9s/A), 128-135.
- Strzelczyk, A., Pronobis-Bobowska, M. (1993). Charakterystyka plam foxingowych występujących na zabytkach z papieru. W: A. Strzelczyk, S. Skibiński (red.), *Naukowe podstawy ochrony i konserwacji dzieł sztuki oraz zabytków kultury materialnej* (s. 327-333). Toruń, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika.
- Tang, L. (1978). Determination of iron and copper in 18th and 19th century books by flameless atomic absorption spectroscopy. *Journal of the American Institute for Conservation*, 17(2), 19-32. DOI: 10.2307/3179753
- Xie, Y., Chen, Y. (2005). Foxing on the Backs of Chinese Paintings. W: P. Jett, J. Winter, B. McCarthy (eds.), *Scientific Research on the Pictorial Arts of Asia* (s. 92-98). London: Archetype.
- Zotti, M., A. Ferroni, Calvini. P. (2008). Microfungal biodeterioration of historic paper: preliminary FTIR and microfungus analyses. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 62(2), 186-194. DOI: 10.1016/j.ibiod.2008.01.005
- Zotti, M., A. Ferroni, Calvini P. (2011). *Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65 (4), 569-578. DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.01.011
- Zyska, B. (1991). *Ochrona zbiorów bibliotecznych przed zniszczeniem* (t. 1: *Charakterystyka materiałów w zbiorach bibliotecznych*). Katowice: Uniwersytet Śląski.

Joanna Karbowska-Berent

Geneza foksingu w świetle badań chemików, biologów i konserwatorów zabytków

Streszczenie

Foksing to małe, brązowe plamy na papierze. Od lat są dwie teorie na ich temat: biotyczna – według której są spowodowane przez mikroorganizm – i abiotyczna, odwołująca się do reaktywności cząstek metali lub utleniania celulozy. Obecnie za mechanizm prowadzący do ich powstania uważa się utlenianie się celulozy, które lokalnie jest przyspieszane przez wilgoć, metale przejściowe, grzyby, światło, cząstki kurzu itp. Zbiory na papierze należy więc przechowywać w stabilnym mikroklimacie i chronić przed zanieczyszczeniami i światłem

Słowa kluczowe: foksing, papier, grzyby strzępkowe, utlenianie się celulozy

Joanna Karbowska-Berent

The origin of foxing in the light of chemical, biological and conservatory research

Abstract

Foxing consists of small brown stains on paper. For years there have been two theories of foxing: the biotic one, according to which it is caused by microorganisms, and the abiotic one, entailing the reactivity of metallic particles or the oxidation of cellulose. Contemporarily, the oxidation of cellulose is considered to be the mechanism leading to foxing. This process can be locally accelerated by moisture, transition metals, fungi, light, dust particles etc. Therefore, any documents made of paper should be stored in stable microclimate and protected against contamination and light.

Key words: foxing, paper, filamentous fungi, oxidation of cellulose