

Микробиологическая и минеральная природа загрязнений и фоксингов архивных документов, исследованных разными методами

С течением времени в процессе бытования документов возможно появление разных включений и загрязнений на бумажной поверхности отпечатков [5]. Это могут быть как минеральные включения, так и органические и неорганические компоненты почвы. Кроме того, во время хранения и бытования документов на бумаге в случае неблагоприятных условий могут возникнуть их биологические повреждения, а также другие пятна (фоксинги) небиологической природы.

Природу загрязнений бумажных документов можно определять разными методами: эмпирическими методами наблюдения, методом световой и электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, а также при помощи классических методов микробиологии. Методы отличаются разной трудоемкостью, доступностью оборудования и расходных материалов, а также информативностью.

Многие пятна (фоксинги) на бумаге являются биологического происхождения. Такие пятна могут появиться в результате жизнедеятельности микроскопических грибов и бактерий. Однако определить природу происхождения пятен с помощью классических микробиологических методов не всегда возможно вследствие возможной потери микроорганизмами их жизнеспособности или случайной контаминации бумажных документов.

В нашей работе мы применяли методы рентгенофлуоресцентной спектрометрии и инфракрасной спектроскопии после предварительного изучения пятен под световым микроскопом.

Световая микроскопия проводилась на микроскопе Лейка DM2500.

Кислотность бумаги измерялась контактным методом при помощи рН метра Hanna.

Изучение состава по волокну осуществлялось методом окрашивания по Херцбергу.

Элементный состав загрязнений определялся с помощью анализатора рентгенофлуоресцентного энергодисперсного модернизированного АДК ПРИЗМА-М (ООО Южполиметалл-Холдинг). Для изучения поверхностных загрязнений и фоксингов бумаги применялся режим ПВТ («Поверхностные измерения», мкг/см²). Параметры съемки: время измерения 20 секунд,

Минеральный состав пыли определялся методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Анализ образца пыли с эстампажа проведен на выставке компании «Мелитек» на семинаре (прибор D2 Phaser фирмы Bruker).

Инфракрасная микро-спектроскопия была также проведена на выставке «Мелитек». Инфракрасные (ИК) спектры были получены на ИК-микроскопе Lumos-II (Bruker), с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), детектор ТЕ-МСТ (Thermoelectrically Cooled Photoconductive HgCdTe), диапазон измерения от 4000 до 650 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹, усреднение спектров проводилось по 256-ти сканированиям, степень прижима кристалла НПВО – средняя.

Изначально было проведено визуальное обследование документов фонда № 127, опись 3 (№ 1-42) с выявлением типовым форм повреждений и пятен. Проведена их подробная фотофиксация перед отбором микологических проб. С наиболее типичных форм повреждений и пятен отбирались микологические пробы.

Для получения наиболее точных результатов пробы были отобраны разными методами: прямой посев фрагментов осыпи, отбор проб при помощи влажного тампона, метода соскоба при помощи стерильной иглы, методом отбора мазка в транспортную среду, методом отпечатка бумажного диска. Пробы отбирались как с выпуклой, так и с вогнутой стороны эстампажа. Пробы помещали на питательную среду Чапека и культивировали в течение 2 недель в термостате при температуре 25 °С. Всего в 2021 году при микологическом обследовании эстампажей было отобрано 70 проб.

Также методом Коха был произведен посев проб пыли, отобранной с поверхности эстампажей, на питательную среду Чапека. Перед посевом проводилось взвешивание пыли на аналитических лабораторных весах Ohaus с последующим разведением в дистиллированной воде (в 10 и в 100 раз). По истечении времени культивирования производился пересчет выросших колоний на грамм пыли.

Материалы для ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии были представлены тремя образцами (осыпь документов) из фонда 127. Образцы имели типовые формы пятен и загрязнений, которые характерны для большинства документов этого фонда (рис 3,4,5).

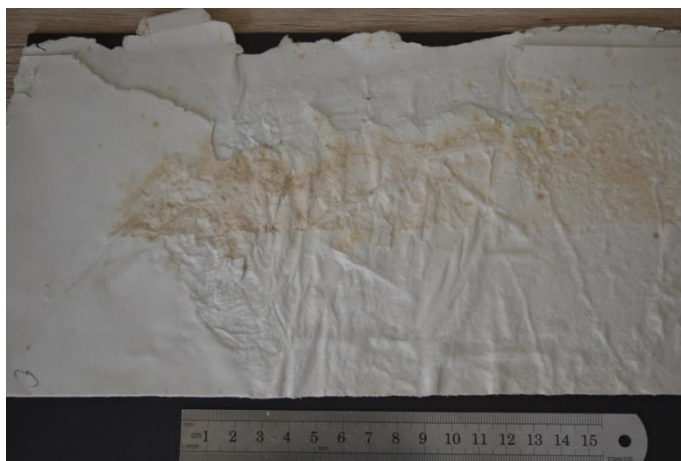


Рис. 3. Образец № 1. Пятна светло-коричневого цвета на поверхности листа



Рис. 4. Образец № 2. Темно-бурые пятна на поверхности листа



Рис. 5. Образец № 5. Фоксинги светло-бурого цвета звездчатой формы на поверхности листа

Изначально образцы фрагментов документов исследовались при помощи световой микроскопии на микроскопе Лейка DM2500. Также определялся состав бумаги по волокну [6].

Результаты микологического обследования бумаги-основы:

Визуальное обследование документов показало, что многие документы помимо механических повреждений (разрывы, утраты фрагментов, замятие) имеют поверхностные загрязнения, запыленность, темные пятна, участки с фоксингами. Отмечаются фоксинги с различной формой (точечные, округлые, звездчатые) и размером (от 1 мм до 1 см). На некоторых листах фоксинги покрывают почти весь документ. На других отмечаются зоны старых подмочек.

Микологическое обследование бумаги-основы показало, что среди выявленных грибов в пробах преобладали грибы родов *Trichoderma*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Aureobasidium*. Также в некоторых пробах были выделены бактериальные колонии. Результаты микологического исследования пыли методом разведения Коха показали, что содержание живых микроорганизмов на грамм пыли достаточно низкое – $2,5 \times 10^3$ КОЕ/г пыли [7]. В пыли выявлены грибы родов *Mucor*, *Penicillium*, *Trichoderma*, а также бактерии.

По результатам микологического обследования трех образцов, отобранных для ИК спектроскопии и РФА анализа, в основном были выявлены только бактериальные колонии. Микроскопические грибы (р. *Penicillium*) были выделены только в пробе № 1.

Анализ состава бумаги по волокну показал соответствие тряпичной бумаге (рис. 6). Результаты рН анализа трех образцов показал, что кислотность бумаги варьировала от 5,5 до 6.

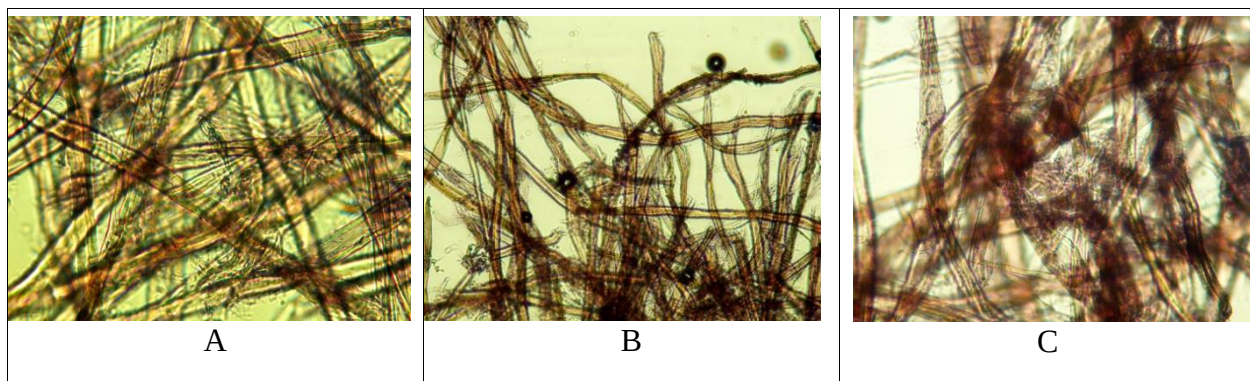


Рис. 6. Окрашивание волокон бумаги по Херцбергу (микрофотография на микроскопе Leica).

А - образец 1, В – образец 2, С - образец 3.

Результаты РФА анализа трех образцов отражены в таблице.

Таблица

Элементный состав загрязнений и фоксингов, полученных рентгено-флуоресцентным методом (АДК Призма)

	Образец 1, мкг/см ²		Образец 2, мкг/см ²		Образец 3, мкг/см ²	
элементы	загрязнение	чистый	загрязнение	чистый	загрязнение	чистый

Mg магний		1,63		12,64	1,49	
Al алюминий		0,85	47,07	2,71	1,26	38,96
Si кремний	195,95		392,22		4,74	
P фосфор	2,13	1,81	31,79	1,46	1,1	1,6
S сера	1,35	0,7	14,72	1,85	4,91	2,13
Cl хлор	2,38	4,97	15,09	37,09	12,01	3,82
K калий			26,02	19,25	1,83	
Ca кальций	163,13	8,84	224,25	8,9	13,88	9,03
Ti титан	2,22		3,86			
V ванадий			0,04			
Cr хром			0,03			
Fe железо	16,64	2,03	40,43	2,78	2,71	2,1
Ni никель					0,05	
Cu медь					0,02	
Co кобальт			0,21			
Zn цинк			0,19		0,07	0,33

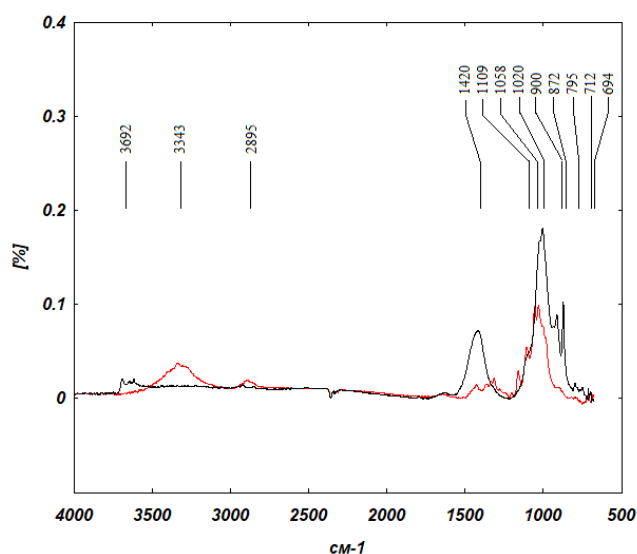
Результаты рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) чистых участков трех образцов показали, что в целом все три образца схожи по основному элементному составу. Отличие отмечено только для магния и алюминия. Все три образца чистой бумаги не содержат кремния. Пятно загрязнений образца №1 имеет практически полностью минеральную природу. РФА выявил в пятне высокое содержание кремния, кальция (в 20 раз больше по сравнению с чистой зоной образца) и значительное повышение содержания железа по сравнению с участком «чистой» бумаги. Образец № 2 представляет собой загрязнение минеральными компонентами в сочетании с органическими компонентами. По результатам РФА видно высокое содержание кальция – 224,25 мкг/см² (в 20 раз больше, чем на бумаге без загрязнений), кремния (392,22 мкг/см²), алюминия, железа. В составе образца имеется титан. Кроме того, в отличие от образца № 1, отмечено значительное повышение содержания фосфора, серы, калия. Эти элементы могут быть связаны как с органическими соединениями, так и с минеральными. Имеются следы ванадия, хрома, кобальта, цинка. Можно сказать, что результаты РФА образца № 2 показали наибольшее разнообразие химических элементов. Пятна на образце № 3 представляют собой множественные пятна бурого цвета похожие на фоксинги. По результатам РФА мы видим относительно незначительное повышение содержания кальция (на 4,8 мкг/см²) и серы (по сравнению с чистой зоной бумаги), появление кремния и следов элементов меди, никеля и

цинка. Содержание железа примерно осталось на уровне содержания в незагрязненной бумаге.

Исследование пыли, отобранной с документов, методом РФА показало, что в составе пыли преобладала окись кремния (32%), оксид кальция (47%), а также достаточно много железа в форме окиси железа (12%). Можно заключить, что в составе пыли в большей степени содержатся минеральные компоненты, чем органические.

Результаты ИК-спектроскопии показали, что все три образца спектров чистых зон бумаги схожи по основным пикам поглощения. Пики поглощения соответствуют пикам поглощения бумаги [8]. Так, на спектрах поглощения трех образцов имеется полоса 900 см^{-1} , поглощение в области 1096 см^{-1} и 1121 см^{-1} (соответствует гликозидным связям в целлюлозе), широкая полоса $1180\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. В высокочастотной области спектра имеется полоса поглощения около 2895 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям углерод-водород, что может быть характерно как для целлюлозы, так и для липидов [9]. Полоса $3343\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ соответствует пику поглощения вторичных аминов, что может быть связано с загрязнением бумаги во время бытования [10]. Полоса поглощения $3550\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ соответствует ОН группе в составе кислот и может перекрываться с широкой полосой колебаний СН.

По ИК спектру поглощения загрязненного образца № 1 можно отметить интенсивные полосы поглощения, характерные для карбоната кальция CaCO_3 : 1420 , 872 , 712 см^{-1} (рис. 7). Полосы в области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ связаны с ОН группами в минералах каолинита. Полосу поглощения 1020 см^{-1} можно отнести к связям Si-O в минералах (глина, каолинит). Пики 795 см^{-1} характерны для кварца (кремний), 912 см^{-1} – для AlOH [11]. Пик 694 см^{-1} характерен для оксидов железа и алюминия [12]. «Чистая» зона бумаги также может включать следы оксида железа, каолина, карбонатов, которые могли применяться при изготовлении бумаги или попали во время хранения и бытования. Полоса поглощения «чистой» бумаги $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ возможно относится к липидам, 3343 см^{-1} – колебания ОН



групп в минералах.

Рис. 7. ИК спектры поглощения образца № 1. Красная линия – спектр поглощения участка бумаги, не содержащей видимые загрязнения. Черная линия – спектр поглощения загрязнений

На загрязненной бумаге образца № 2 широкая полоса поглощения от 1650 до 1300 см^{-1} включает в себя наложение пиков. Можно различить пик 1650 см^{-1} , соответствующий Амид I, пик 1546 см^{-1} – Амид II, 1550 см^{-1} – связи N-O в нитросоединениях, 1506 см^{-1} , 1413 см^{-1} и полоса в области 1300 см^{-1} может соответствовать связи C-N в аминах или C-O в эфирах (рис. 8). Наличие этих пиков сильно отличается от спектра «чистой» бумаги. Невозможно идентифицировать органические соединения в смеси загрязнений, но можно говорить о наличии органических соединений. Полоса 1415-1380 см^{-1} соответствует сульфатам, что согласуется с повышенным содержанием серы по результатам РФА.

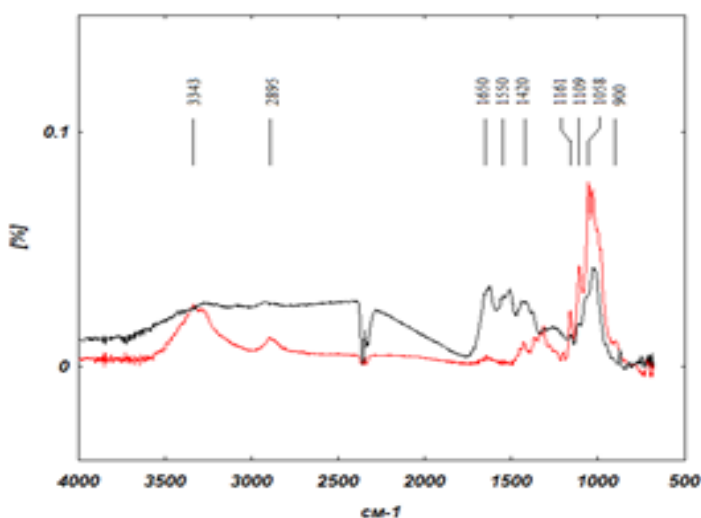


Рис. 8. ИК спектры поглощения образца №2. Красная линия – спектр «чистой» бумаги, черная линия – ИК спектр загрязненной бумаги.

Результаты ИК-спектроскопии образца № 3 показали мало отличий поглощения зоны фоксинга от участка «чистой» бумаги. Наблюдается сильное снижение интенсивности поглощения загрязненного участка. Основные пики поглощения бумаги совпадают как на «чистом», так и на загрязненном участке. Отличия можно наблюдать в двух полосах поглощения: от 900 до 700 см^{-1} и от 1750 до 1500 см^{-1} . В зоне фоксинга имеются слабые пики 1750 см^{-1} (соответствует связи CO в кислотах), 1650 см^{-1} (Амид I), 1550 см^{-1} (Амид II). Интенсивность пиков амид I и амид II может говорить в биологической природе пятна. В образце отмечена слабая интенсивность этих пиков. В зоне от 900 до 700 см^{-1} пик 695 см^{-1} может быть связан с поглощением оксида железа (Рис. 9).

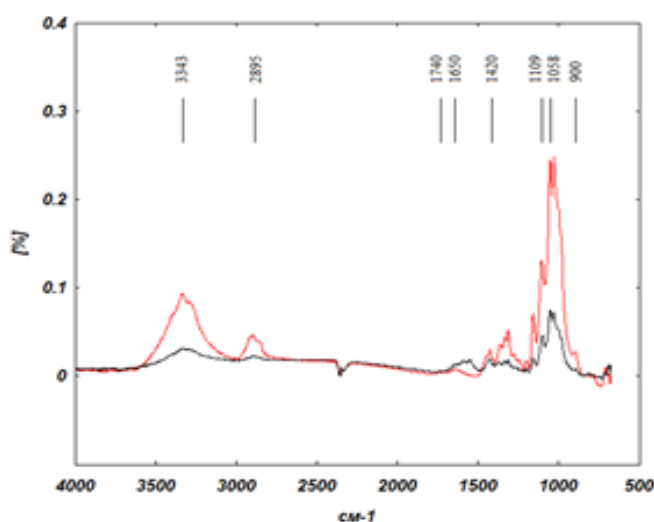


Рис. 9. ИК спектры поглощения образца №3. Красная линия – спектр «чистой» бумаги, черная линия – ИК-спектр загрязненной бумаги.

В результате микологического обследования документов фонда № 127, опись 3 (№ 1-42) были даны рекомендации провести дезинфекцию тех документов, на которых рост микроскопических грибов был наиболее обилен и активен. При проведении реставрационных работ перед промывкой листов была дана рекомендация провести дезинфекцию биоцидом Санатекс (1% водный раствор). Однако на большинстве документов отмечен умеренный рост микроскопических грибов, и дезинфекция не требуется. В большей степени загрязнение бумаги документов микроскопическими грибами связано с оседанием на них пыли при их содержании. Выделенные единичные споры грибов могут попадать на документ из воздуха, а также содержаться в поверхностных загрязнениях документов. Микроорганизмы могут быть удалены в процессе реставрации без специальной биоцидной обработки.

Фоксинги на листах документов могли образоваться в результате попадания включений железа при изготовлении и из скрепок в процессе хранения. При изучении структуры фоксинга под световым микроскопом не было обнаружено грибных структур.

Спектры поглощения трех образцов загрязненной бумаги существенно отличаются от спектров «чистой» бумаги и друг от друга. Можно сказать, что три образца загрязнений представляют разные типы загрязнений документов. По ИК спектрам можно предположить, что пятно на первом образце имеет минеральную природу, втором – органическую, а на третьем – смешанную органо-минеральную природу. Пики амид I и амид II указывают на возможную биологическую природу пятен.

Результаты РФА показали отличие «чистой» бумаги и бумаги с загрязнениями. Поверхностные загрязнения на листах документов в основном связаны с минеральными загрязнениями (особенно это заметно для образцов №1 и №2).

Сочетание методов РФА и ИК-спектроскопии (вместе с классическими методами микробиологии) позволяет получить больше информации о природе загрязнений на поверхности документов, полученных в процессе изготовления эстампажей или их бытования.