

紙質文物著生褐斑現象之文獻回顧

岩素芬、夏滄琪

國立故宮博物院

台灣省林業試驗所

〔內容提要〕在紙質文物劣化現象中，褐斑(foxing)不但影響視覺美觀，同時也降低其存世年限。本文彙整相關研究報告，冀能對褐斑有進一步的認識。

紙質文物常見的褐斑型態有三種：1.雪花狀褐斑 2.靶心狀或靶狀褐斑 3.複合型褐斑——上述褐斑同時呈現於紙上者。

褐斑發生的原因可能是：1.生物性因子：紙質文物上散布著黴菌孢子，在適合黴菌生長的溫濕度等條件下，其代謝產生的胺基酸和有機酸，與紙質纖維素被黴菌分解生成的醣類，進行Malliard反應，生成褐色的物質(melanoidine)。2.非生物性因子：造紙原料或製造、加工過程中殘留在紙上的金屬離子(以鐵離子為主)，導致紙張褐色斑點的生成。3.其他因素：結合上述生物性及非生物性因子，或環境等較複雜的因素。

由褐斑發生的可能原因看來，只要符合褐斑生成條件，褐斑也可能在其他材質，如絲質或壁畫等文物上發現。

壹、前言

造紙技術的發明，改變人類的生活方式；邇後，人類資訊的傳遞、智慧與思想的表達等，籍紙張為媒介因而更為便利，流傳也更久遠。歷史上許多珍貴的書畫、書籍、文件等，都是以紙質為材料，無論是傳統的手工造紙或是十九世紀中葉以後利用機械大量造紙，由於人為或天然的因素造成紙質文物保存上的困難；例如汗點、破損、蟲蛀、變色或紙力遞減等。

紙質文物著生褐斑現象之文獻回顧

在紙張劣化現象中，褐斑倍受學者的重視；珍貴的書畫、書籍及文件等紙質文物，經存放之後常會產生褐色斑點，即使以梧桐木做為書箱並輔以良好的通風設備，仍無法杜絕此類棕褐色斑點的發生；學術上對於此種現象稱之為褐斑（foxing）或孤斑（foxbrown），因其具有類似「孤」的棕褐色之故。

褐斑為紙質材料劣化的一種，以肉眼可看見呈現於紙面的色斑呈黃、橘或棕色；不但影響視覺美觀，更降低珍貴書畫、文物之典藏價值，影響文物保存甚鉅，是值得吾人正視之問題。

貳、紙質材料常見褐斑（foxing）之形狀

為瞭解褐斑發生的原因，首先要瞭解褐斑是什麼？有何特徵？依據褐斑形成污痕、斑點之形狀、形態或顏色來加以分類不失為一可行之方法〔註一〕。紙張褐斑之發生情形常可分為下列三種：

1. 雪花狀褐斑（Snowflake foxed spots）——紫外光下可見小片白灰色區域相互延伸成扇形而形成類似雪花之形狀；直徑可達4cm或更大。常以立體3-D方式向書頁各方向延伸。
2. 靶心狀或靶狀褐斑（Bullseye or target shaped foxed spots）——此類褐斑之直徑約為5mm或更小，而呈靶心狀之褐斑；中心點呈暗色而偶有一環或多環紅褐色環狀圍繞。此類斑點形成在緊閉之書本內時，則常呈圓球形；甚而由暗色靶心點向前頁或向後頁穿透書頁紙，而形成污痕。
3. 複合型褐斑——上述褐斑同時呈現於紙張上者。

參、紙質材料發生褐斑（foxing）之原因：

繪畫、書法、書籍、文件等重要文化財產，常因材質、組成及保存環境（溫度、濕度、光線等）而致生成褐斑；此種危害文物之現象深受專家、學者重視與關切，其中以Cain及Miller氏〔註二〕在一九八四年對褐斑所下的定義及分類最為明確，渠等將褐斑的成因分為生物性及非生物性因子。綜合各種觀點，紙質文物發生褐斑之可能成因歸諸於后：

一、生物性因子所引發之紙張褐斑

黴菌 (mold) 導致一紙張係由碳水化合物 (纖維素) 與木質素、造紙填料、染料所構成；由於紙張中含有部份黴菌所需之養料：碳水化合物，因此某些特定種類之菌類伺機落於紙張表面時，加以所處環境溫、濕度適當之情況下，遂可在紙張上產生代謝作用，使紙張發黴、變色。某些材質上發現的褐斑，皆由此種褐斑誘發真菌類 (foxing-causing fungi) 所導致。

此外細菌是否也參與褐斑的生成，例如分解纖維素提供黴菌生長的基質或是促進有色物質的產生？目前尚不清楚。

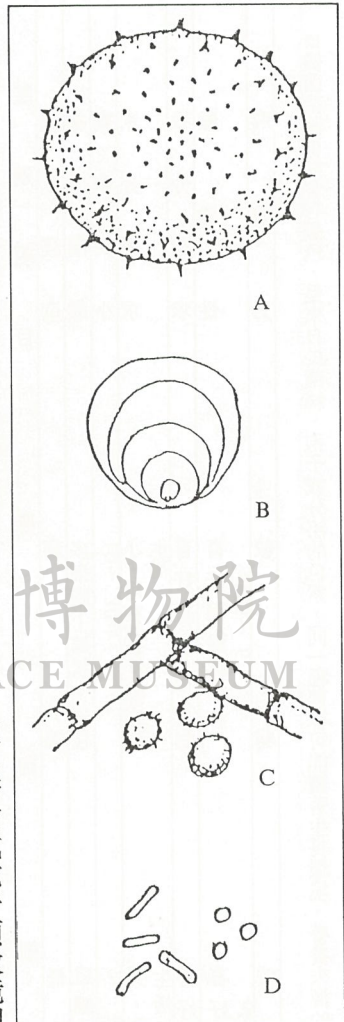
據伊藤延男等學者研究指出：從紙質材料分離出來的真菌類已知者約有一〇〇多種；分屬於以下九屬【註三】。

- (1) *Aspergillus* sp. (2) *Alternaria* sp. (3) *Penicillium* sp.
 - (4) *Stachybotrys* sp. (5) *Stemphilium* sp. (6) *Tricoderma* sp.
 - (7) *Chaetomium* sp. (8) *Chrysosporium* sp. (9) *Eurotium* sp.
- 由紙質材料分離出來的細菌較少，較常見者如下：
- (1) *Cytophaga* sp. (2) *Cellvibrio* sp. (3) *Cellfaecula* sp.

新井英夫【註四】極力主張褐斑是由生物因子引起的，他將發生褐斑的麻紙紙樣置於25°C、Aw=0.94 (相當於94%相對濕度) 下，結果發現有細菌生長，其種類如下：

區別項目	黴菌	細菌	備註
進化程度	高等	低等	
細胞形態	多細胞；絲狀，分枝	單細胞；偶有群聚	
細胞大小	10~30μ	2~10μ	
水分要求	小，可在乾燥物體表面生活	大，耐乾能力差；生活於體中	
營養要求	喜好碳水化合物	喜好蛋白質養分	
酸鹼性	喜好弱酸性	喜好弱鹼性	
腐敗力	較弱	較強	

*黴菌菌落可能有顏色，是來自於菌絲、孢子或分泌的色素，同一種菌株可能隨著生長環境、營養來源的差異 (如紙的材質) 而產生不同的顏色。

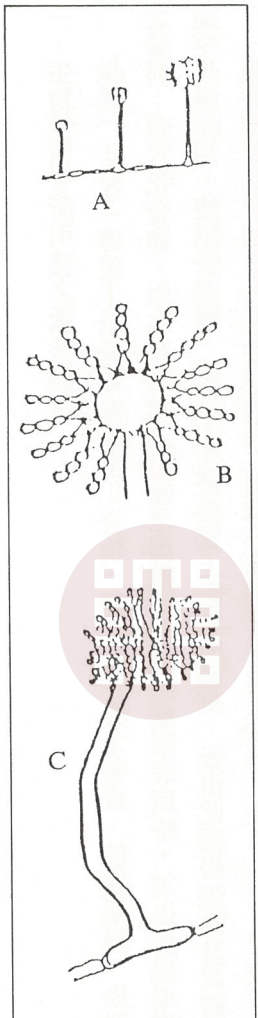


圖一、微菌與細菌大小之比較圖
 A 花 粉 (50~80 μ)
 B 小麥澱粉 (20~30 μ)
 C 微菌之菌絲 (10~20 μ) 與孢子 (3~5 μ)
 D 細菌 (1~2 μ)

濕度) 4~7天, 或25 $^{\circ}$ C, Aw=0.84的培養皿中25~30天, 並以掃描式電子顯微鏡觀察, 結果發現只有在褐斑區域下可看到微菌, 此區域經能量分散光譜儀(EDS)分析並未發現有鐵、鋅、銅等金屬元素存在; 新井博士將褐斑上長出的微菌依生理及形狀進行菌種鑑定, 將此類微菌區分為兩類, 一類屬於絕對好乾性菌、另一類屬於兼性好乾菌; 只有絕對好乾性菌再接種回紙上方能產生褐色斑點, 因此認為僅有絕對好乾性微菌是直接造成褐斑的菌種, 此絕對好乾性微菌經鑑定為 *Aspergillus Link*, *Penicillium Link* 及 *Eurotium Link* 經確定者為 *Aspergillus penicilloides* *Spezzazini* 和 *Eurotium herbariorum* (*Wigger: Fr.*) *Link*。茲將三屬菌的特徵分述於下: 【註五】

1. *Aspergillus Link* (麴菌屬)

分生孢子梗頂生, 單一; 末端球狀或棍棒狀膨大, 液袋狀結果於尖端或由全緣表面呈幅射狀排列。分生孢子一室, 球狀; 群落常呈各種顏色, 呈串珠狀, 由頂端向基部生長。為一包含多種在廣泛基質上之腐生物及少數寄生種類之大屬。



圖二、*Aspergillus* spp.
 A 習性簡圖
 B、C 分生孢子梗上之頭狀分生孢子

2. *Penicillium* Link (青黴菌屬)

分生孢子梗由菌絲體升起呈單一或少數，通常呈聯絲體狀，分枝接近尖端呈刷子狀；分生孢子結果器末端之液袋在乾鏈上呈夾斷狀，分生孢子透明狀或群落呈明亮顏色，一室；大部份球狀或卵形，由頂端向基座生長；為一含有寄生及腐生種之大屬。

3. *Eurotium* Link

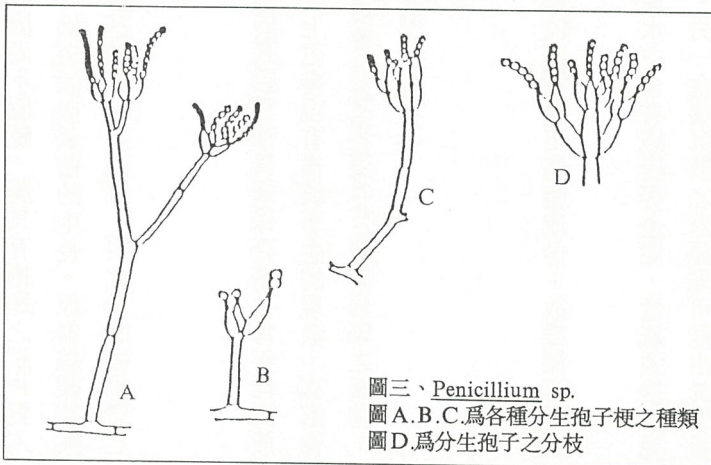
基本上有類似麴菌屬分生孢子 (conidia) 之無性世代的結構，而且還有麴菌屬所缺少的有性世代。

新井博士培養兩類黴菌時發現，絕對好乾性菌類的有機酸代謝物中，蘋果酸 (malic acid) 含量為兼性好乾性菌類的 5~9 倍，此點與褐斑區域可分析到較高蘋果酸含量之結果一致；因此他認為蘋果酸可能與褐斑的生成有密切的關係。在進行紙張褐斑區域之生化分析時，新井博士發現：除了有有機酸之外尚含有六種由葡萄糖組成的細胞寡醣類和十六種胺基酸，其中以 γ -氨基丁酸 (γ -aminobutyric acid) 含量特別高，可能也是由絕對好乾性黴菌代謝所產生的。

經過各種試驗證實後，新井博士提出一種假說：在紙類文物上散布著微生物及微塵，於 20~30°C、75~84% 相對濕度之環境下，引起絕對好乾性黴菌孢子萌發，生長約 5mm 直徑的菌落圍繞著微塵；這些黴菌生長代謝後產生蘋果酸及其它有機酸，而紙質原料纖維素也逐漸被分解而生成葡萄糖和寡醣類；黴菌之代謝物胺基酸 (尤其是 γ -aminobutyric acid) 與上述的有機酸、醣類漸漸反應生成褐色物質 (melanoidine)，此種胺基與羰基的反應即所謂 Maillard 反應。因此，新井博士也進一步提出只要條件許可，除了紙質文物，其它材質亦可能經此方式產生褐斑。

◎ 不同材質之褐斑現象

紙質文物著生褐斑現象之文獻回顧



圖三、*Penicillium* sp.
圖 A, B, C 為各種分生孢子梗之種類
圖 D 為分生孢子之分枝

(一)原料絲之褐斑現象

原料絲在加工前之貯存過程中，有時會在表面產生褐斑現象，此種褐斑現象形成原因尚不明瞭。將具有褐斑之試片置入培養皿，貯存於相對濕度84~94%、溫度25℃之生長箱中，發現僅原料絲之斑點區才有褐斑誘發真菌的生長。原料絲纖維與紙張的纖維素纖維有所不同，因此斑點之形成自然與其化學成份有關；原料絲主要由胺基酸及醣類組成，因此當誘發褐斑之真菌在絲表面生長時，褐斑自然出現了。

(二)壁畫之褐斑現象

圖坦卡蒙陵墓(Tomb of Tutankhamen)是埃及最負盛名之古代君王墓地，陵墓內的墓壁畫被良好保存著，每年均開放供世界各地慕名而來的遊客參觀。由於參觀者過多，使陵墓壁畫環境改變；近年來壁畫上更發現有褐斑著生的現象，專家皆認為可能係真菌誘發之褐斑，但尚缺乏具體證據。經新井博士取樣並置於生長箱中培養後發現僅有會誘發褐斑之真菌：*Aspergillus penicilloides*生長，因此可證實圖坦卡蒙陵墓內壁畫上的褐斑是因真菌所引發的。〔註六〕

二、非生物性因子所引發之紙張褐斑

1. 紙張印刷時塗佈之化學原料，亦可能導致紙張產生褐斑。
2. 紙張原料所含樹脂成份所致：據學者分析某些手工紙之褐斑時發現，有褐斑之部位可檢測出樹脂成份；故推測可能為紙張產生褐斑成因之一。
3. 黏著於紙張之物質造成——造紙流程中之金屬離子沉積造成：某些學者認為造紙用水中含有鐵粉等金屬，當紙張抄造完成後此類金屬粉末即留存於紙匹中，日後便因氧化作用而導致褐色斑點之形成。另一金屬沉積之來源則可能由於鐵板乾燥紙匹時所留下，導致邇後褐斑之形成。

Daniel及Meeks氏〔註七〕為瞭解金屬顆粒在紙層中之分布情形，曾以X光照射不同的紙張，結果發現金屬粒子在紙張中的分布量遠多於想像者；另外配合EDS及化學分析，發現以鐵最為常見，銅次之，再者其它過渡金屬元素，他們認為這些金屬點即為褐斑的起始點，而鐵存在紙張的表面或是如同填料般地存在紙中。

這些金屬離子在紙張造成褐斑的顏色，如同鐵銹色，不但產生了顏色也催化紙張纖維的分解。許多學者曾提出金屬離子催化纖維素劣化的報告〔註八〕：即使存在低濃度的過渡元素如鐵、銅、鈷、錳，即可進行氧化及還原的可逆反應，因此在該元素周圍的纖維素將不斷進行氧化分解反應。

鐵究竟以何種化學結構結合在紙上，而呈現出褐色斑點，也是學者所欲深入探討的；就其不能溶解於鹼液的特性，便不可能是單純的鐵離子、鐵氧化物或具碳酸根之鐵化合物，此亦為值得進一步研究之課題。

三、其他因素所引發之紙張褐斑（複合因素）

1. 另有一種說法〔註九〕認為褐斑的形成是結合生物性（黴菌）及非生物性（鐵）因子，其差異僅是相異因子參與程度的不同。由黴菌與鐵共同造成的褐斑其生成之原因可能是黴菌代謝，產生具有顏色的對醌（quinone）代謝物，經由鐵為媒染劑的作用，於是在紙張或其他材質上著色。

2. 褐斑的生成可能與環境因子如溫度、濕度、光線、通風等有關，Morri及Tachibana氏提出〔註一〇〕：即使控制了溫度，濕度，褐斑仍會發生。他們認為褐斑的形成或與環境空氣的流通性有密切關係。吾人常在書本或文件的書皮下的首、尾頁發現褐斑，其成因除了可能是近代機械抄紙時，由於水質中含有鐵或乾燥紙張之鐵板的鐵污染，或是印刷時紙上塗布化學物質有金屬離子存在，尤其在不通風的情形下（有時是由書皮的不通風所致）在污染源表面產生水氣，接著發生酸移行（acid migration）的現象；褐斑不僅發生於紙表面，並且以三度空間的方式延伸至紙層、紙頁中，至此褐斑再也不會消失了。

肆、結論

1. 褐斑是黴斑的一種，其呈現方式以黴斑的特徵較多，如各種顏色的斑點；甚至紙上還可見到菌絲、孢子或聞到濃厚的黴味，在較潮濕的環境下經常發生。褐斑不僅發生在紙質材料（書籍、繪畫）上，只要貯存環境適合褐斑誘發真菌類生存，則褐斑（狐斑）亦可能出現在絲織品或壁畫等不同種類材質上。

2. 常見之紙張褐斑依形狀分類，可大略區分為：靶狀褐斑、雪花狀褐斑及複合型褐斑等種類。
3. 褐斑誘發真菌類 (Foxing-causing fungi) 在書籍或繪畫上適合的生長環境為：相對濕度 75 ~ 84%、溫度 20 ~ 30°C，將紙質材料或原料絲保存於相對溼度 70% 以下，可避免真菌類誘發褐斑之產生。此外保持文物儲存環境空氣的流通，也有助於避免褐斑的生成。
4. 目前仍有學者存疑：為何在乾燥環境下也可能產生褐斑？褐斑必需耗費數年才會生成嗎？這些問題都值得再做更深入的探討。
5. 唯有對褐斑的特性、形成機制充分了解之後，才能預防褐斑的形成，或採適當處理以保持文物的完整性。

註 釋

- 【註一】· 參見 C. E. Cain, Proposed classification of foxing, AIC 10th Annual Meeting, p.29-30, 1984. 又 W. Mori and N. Tachibana, Foxing found in books and other paper materials, 2nd Int. Conference of Biodeterioration of Cultural Property, P.77, 1992.
- 【註二】· 參見 C. E. Cain and B. A. Miller, Photographic spectral and chromatographic searches into the nature of foxing, AIC preprints of papers presented at the 10th Annual Meeting, p54-62, 1982.
- 【註三】· 參見伊藤延男等·文化財菌害防除セミナー·文化財菌害研究所·p.117, 1987.
- 【註四】· 參見 H. Arai, Biochemical investigation on the formation mechanism of foxing, IIC 12th meeting, p.11-12, 1988.
- 【註五】· 參見 H. L. Barnett and B. B. Hunter, Illustrated Genera of Imperfect Fungi, Burgess, 1967.
- 【註六】· 參見 H. Arai, Relationship between fungi and brown spots found in various materials, 2nd Int. Conference on Biodeterioration of Cultural Property, p.78-81, 1992.
- 【註七】· 參見 V. Daniels and N. Meeke, An investigation into foxing phenomena with particular attention to the inorganic compounds, 2nd Int. Conference on Biodeterioration of Cultural Property, p.69, 1992.
- 【註八】· 參見 C. E. Cain, Proposed classification of foxing, AIC 10th Annual Meeting, p.29-30, 1984.
- 【註九】· 參見 J. M. Carter, Iron stains on textiles: a study to determine their nature and to evaluate current treatments, ICOM 7th meeting, p.11-14, 1984.
- 【註一〇】· 參見 W. Mori and N. Tachibana, Foxing found in books and other paper materials, 2nd Int. Conference on Biodeterioration of Cultural Property, p.77, 1992.

A Review of Foxing Found in Paper Based Materials

Yen Suh-fung、Shiah Tsang-chyi

National Palace Museum

Taiwan Forestry Research Institute

Abstract

Foxing is one of the deterioration phenomena of paper. It not only affects the esthetics, but also the shelf life. In this paper, we review the related research and hope the we can have more knowledge about Foxing.

There are three types of Foxing found in paper. 1.Snowflake foxed spots 2.Bullseye or target shaped foxed spots 3.combined form—both of the above mentioned spots existing in the same paper.

The possible reasons for foxing forming are 1.Biological factor:Mold spored spread in paper randomly. They will grow in the proper environmental conditions. The metabolites of mold, amino acids and organic acids react with the digested products from cellulose, glucose or oligosaccharide, and form brown melanoidine spots by Malliard reaction.2.Nonbiological factor: The materials of paper or the metallic ion contaminated from paper producing or processing procedures, especially iron ion, form foxing. 3.Other factors: combined the above two factors or other complicated environmental factors.

From the forming hypothesis, foxing can be found in other materials, for example silk or wall paintings; if condition is allowed.

Keywords: Deterioration 劣化
foxing 褐斑

* The Chinese text of this article appears on page—四三through—五〇.