

Ettevaatust, mürgine!

Arseeni sisaldavad renessanssköited Tartu Ülikooli raamatukogus¹

Moonika Teemus

käsitöö ja haruldaste raamatute
osakonna juhataja

Et raamatukoguhoidja töö võib olla tervisele kahjulik, sellele me väga palju ei mõtle. Töötervishoiuarst soovib vahel kellelegi füsioteraapiat, mõnele teisele määrab uued prillid. Suuremaid raamatukaste on targem mitte tõsta ja harvadel juhtudel on tolmuallergia põhjus, miks mõnele inimesele on raamatukogutöö osutunud sobimatuks.

Viimase aastakümne jooksul on aga esile kerkinud üks teema, mis teisel pool Läänemerd ja Atlandi ookeani on juba omajagu kõmu tekitanud, kuid mille laiem teadustamine raamatukogudes alles kogub hoogu. Selleks on arseeni sisaldavate roheliste pigmentide kasutamine ajaloolistel raamatuköididel.

„Mürkroheline“ on eesti keeleski saksa tõlke laenuna juurdunud ja tänapäevani kasutatav värvinimetus. See ei ole juhuslik – mürkroheliseks kutsutakse just eredat, teravat värvitooni.² Arseeni sisaldav smaragdroheline värvipigment, täpsemalt vask(II)atsetoarseniit $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, sünteesiti 1805. aastal Austrias. Kümnekond aastat hiljem hakati seda tööstuslikult tootma Schweinfurdis Baierimaal, sealt ka nimetus Schweinfurdi roheline. Smaragdrohelisest sai

tõeline moevärv (sellele viitavad paralleelselt kasutatud nimetused Viini roheline ja Pariisi roheline), mida kasutati rõivaste, mänguasjade, lambivarjude, tapeetide, kommipaberite jms tootmises, aga ka raamatuköididel. Et pigment on väga mürgine, oli see kasutuses ka kahjuritõrjena. Vaatamata arstide hoiatusele, et smaragdrohelisega värvitud esemed võivad põhjustada arseenimürgitust, läks aastakümneid, enne kui selle kasutamine tarbekaupade tootmisel lõpetati.

Nüüd, paarsada aastat hiljem, on just disaini- ja moeajaloole keskendunud muuseumides saanud mürgised materjalid eraldi uurimisteenaks.³ Sellel on peale huvi ajalooliste värvipigmentide vastu ka täiesti praktiline põhjus – arseeni jt raskmetalle sisaldavad museaalid vajavad hoiustamiseks ja käitlemiseks eritingimusi. Raamatutega seoses on mürgiste pigmentide teema esile kerkinud just viimastel aastatel. Delaware'i osariigis asuvas Winterthuri raamatukogus tutvustatakse spetsiaalse uurimisprojekti Poison Book Project raames arseenisisaldusega 19. sajandi raamatuköited, et võtta tarvitusele ettevaatusabinõud: tähistada raamatud hoiatusmärkidega ja eraldada need kaitseümbrisega.⁴ Suurt rõhku pannakse ka teavitustööle.

1 Artikli aluseks on Friedrich Puksoo päeval 25. jaanuaril 2023 peetud ettekanne.

2 Eesti keele seletav sõnaraamat (2009); www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=m%C3%BCrkroheline&F=M.

3 Nt Victoria ja Alberti Muuseumis Londonis: Hunter, S., Morris, R. (2011). The show must go on: Touring textile and costume objects with hazardous substances. – V & A Conservation Journal, 59, 17–18.

4 Vt Poison Book Wiki; wiki.winterthur.org/wiki/Poison_Book_Project.

Roheline värv saksa renessanssköitel

Kuid mis on sellel kõigel pistmist 16.–17. sajandi köidetega? Mitu sajandit varasemad rohelised köited jõudsid uurijate huvirobiiti hoopis teist teed pidi. Nimelt uurisid Lõuna-Taani Ülikooli teadlased keskaegseid käsikirjafragmente, sealhulgas selliseid, mida oli hilisematel aegadel köitmismaterjalina taaskasutatud (taoline praktika oli pärast reformatsiooni laialt levinud ja sarnaseid näiteid leiab omajagu ka Tartu Ülikooli raamatukogust). Kuid tekkis takistus – kolmel poolnahkköites raamatul oli kaante pärgamentosa kaetud rohelise värviga ja tekst seetõttu loetamatu. Katsetati röntgenfluorestsentsiga, mis võimaldab analüüsida ainete keemilist koostist. Nii loodeti leida raudgallustinti sisaldavaid tekstiosi, kuid avastati midagi muud – selgus, et roheline kattevärv sisaldas suures koguses arseeni. Esialgu oletati, et küllap on ajaloolised köited millalgi 19. sajandil üle värvitud.⁵

Raamatud võeti põhjalikuma uurimise alla. Projektiga liitusid uurijad Smithsoniani raamatukogudest Washingtonis koos neljanda raamatuga. Kõigist raamatuist võeti 5 × 5 mm suurused proovid ja tehti erinevad analüüsid: mikroskoopilised uuringud, mikroröntgenfluorestsents- ja röntgendifraktsiooni spektromeetria, Raman-spektroskoopia, lisaks veel õhu- ja pinnaproovid. Tulemustega võib tutvuda 2019. aastal avaldatud põhjalikus artiklis.⁶ Olulisim järeldus oli, et raamatud kaeti rohelise värviga juba köitmise käigus, seega millalgi 16. sajandi lõpus

või 17. sajandi alguses. Ilmselgelt ei saanud seega tegemist olla smaragdrohelise ega mõne teise hilisematel sajanditel leiutatud rohelisega, vaid roheline värv koosnes kuldkollasest arseenimaagist auripigmentist (keemilise ainenäitega As_2S_3) ja taimset päritolu indigosinisest ($C_{16}H_{11}N_2O_2$), mida saadi sinerõikast või mõnest muust taimest.

Nimetatud koostisosadega rohelist värvi segati kokku juba antiikajal, Euroopasse oli retsept jõudnud idamaadest. Värvitooni tunti ka nimega *vergaut*. Heracliusele omistatud käsiraamatu „Roomlaste värvidest ja kunstidest“ („De coloribus et artibus romanorum“) 12.–13. sajandist pärinev kolmas raamat annab selle segamiseks neli retsepti, sh auripigmenti ja indigosinise segu.⁷ Sellise koostisega värvi kasutati keskajal nii maalikunstis kui ka käsikirjade illumineerimisel.⁸

16.–17. sajandi sõnaraamatutes on märksõna „auripigment“ vastena välja toodud saksa keeles *Maußgiff*, inglise keeles *ratsbane* – rotimürk.⁹ Auripigmentist (või realgaarist) valmistatud arseenik oli teada-tuntud rotimürk (vene keeles on arseen – *мышьяк* – selle järgi lausa nime saanud), kuid kas auripigmentist segatud värvi võidi teadlikult kasutada näriliste raamatutest eemal hoidmiseks, jääb praegu vastusetta. Igatahes veel 18. sajandil oli auripigmenti ja indigosinise segu raamatuköitmises kasutusel – seda rohelist soovitas lõikeserva toonimiseks või marmoreerimiseks Ansbachi köitemeister Christoph Ernst Prediger oma käsiraamatus.¹⁰

5 Holck, J. P., Rasmussen, K. L. (2018, 27.07). How we discovered three poisonous books in our university library. – The Conversation, theconversation.com/how-we-discovered-three-poisonous-books-in-our-university-library-98358.

6 Delbey, T., Holck, J. P., Jørgensen, B. et al. (2019). Poisonous books: analyses of four sixteenth and seventeenth century book bindings covered with arsenic rich green paint. – Heritage Science, 7 (91). DOI: [10.1186/s40494-019-0334-2](https://doi.org/10.1186/s40494-019-0334-2).

7 Heraclios (1873). Von den Farben und Künsten der Römer: Originaltext und Übersetzung. Wien: Braumüller, 92–93.

8 Vt nt Bioletti, S., Leahy, R., Fields, J. et al. (2009). The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy. – Journal of Raman Spectroscopy, 40. DOI: [10.1002/jrs.2231](https://doi.org/10.1002/jrs.2231).

9 Nt Henisch, G. (1616). Teutsche Sprach und Weißheit [---]. Augsburg; Coles, E. (1677). An English dictionary explaining the difficult terms [---]. London.

10 Prediger, Chr. E. (1772). Der in aller heut zu Tag üblichen Arbeit wohl anweisende accurate Buchbinder und Futtermacher [---]. Bd. 1. Ansbach, 55, 58. – Samal otstarbel soovitas ta punase värvi valmistamisel kasutada kinaveri.



Rohelised renessanssköited Tartu Ülikooli raamatukogus

Tartu Ülikooli raamatukogus on keskaegsete pärgamendifragmentidega Kaspar Kolgi eestvedamisel juba kümme aastat põhjalikult tegeletud.¹¹ Selle käigus on kaardistatud needki köitmisel taaskasutatud fragmendid, mis on kaetud värviga. Üle värvitud tekstid on jäänud seni tuvastamata. Multispektraalfotograafia (MSI) labori sisseseadmisel raamatukogus 2021. aasta lõpus olid värviga kaetud fragmendid ühed esimesed, mida pakkusime seal analüüsimiseks, kuid esialgu soovitud tulemusteta – värvikiht on tekstini jõudmiseks liialt paks.

Roheline kattevärv ise jäi aga tähelepanuta kuni 2022. aasta kevadeni, mil teema üsna juhuslikult

esile kerkis. Sattudes lugema Taani ja USA teadlaste koostööartiklit, meenusid kohe sarnased köited raamatukogu haruldaste raamatute kogu riulitel. Võis arvata, et ka siinsed raamatud on kaetud sama koostisega värviga. Sellele kinnituse saamiseks pöördusime ülikooli arheoloogialaborisse. Eelnevalt selgitasime välja parkümmend raamatut, mis olid osaliselt kaetud roheline erinevate toonidega, aga ka tumesinise ja mustja värvikihiga, kusjuures alati polnud tegemist käsikirjafragmentidega isegi mitte pärgamendiga.

Laborisse viisime neist viis:

1. **R IV Mb 113.**¹² Wesembeke, Mattheus van. *Matthaei Wesenbecii Commentarius In Institutionvm Ivris Libros IIII. Acceßit Index Rerum et Verborum locupletißimus.* Basileæ, 1576 (1577).

11 *Fragmenta membranea Estoniae*; dspace.ut.ee/handle/10062/54331.

12 Siin ja edaspidi kohaviit TÜ raamatukogus.



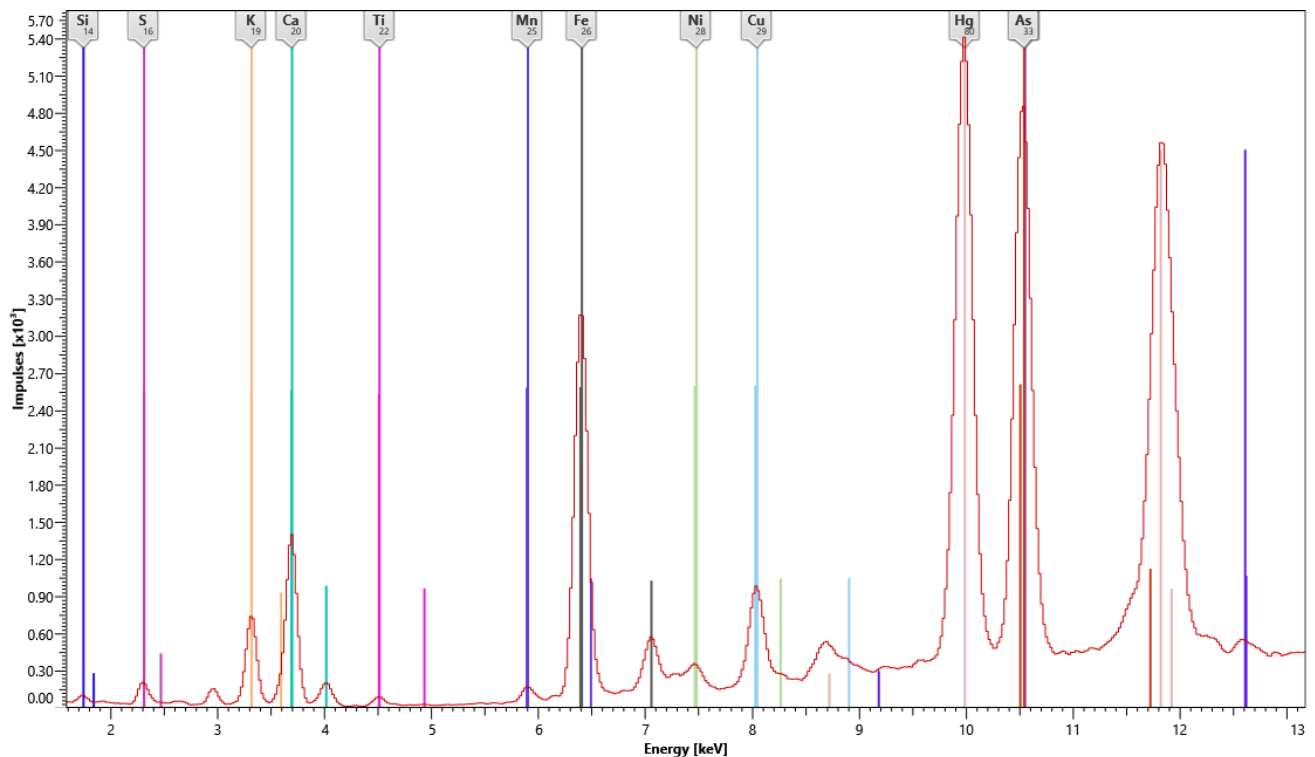
- 2. R IV D 12.** Konvoluut, mis sisaldab viit õigus-
alast trükist: Cacherano d'Osasco, Ottavio. *Decisiones sacri senatvs Pedemontani. E Fran-
cofurti, 1599; Reusner, Nicolaus. Sententiarvm
Sive Decisionum Iuris singularium Liber I* [---].
Francofurto, 1599; Gama, Antonio da. *Deci-
sionvm Svpremi Senatvs Regni Lvsitaniae.*
Francofurto, 1599; Asinio, Giovanni Batista.
Practica Avrea. Pars 1–2. Francofurti ad
Moenum, 1580–1589.
- 3. R IV Me 20-21.** Konvoluut, mis sisaldab samuti
kaht õigusalast trükist: Doneau, Hugues. *Opera
priora.* Francofurti ad Moenum, 1589; Perso-
nalis, Franciscus. *Corona quaestionum iuridica-
rum* [---]. Francofurti, 1599.
- 4. R IV Pa 1.** Du Moulin, Charles. *Commentarii
In Parisienses Totivs Galliae Svpremi Parla-
menti Consuetvdines, Avthore D. Carolo
Molinæo I C. Doctiss. Et In Eodem Svpremo
Senatv causarum patrono praxews peritissimo.*
Paris, 1596.
- 5. R II d 939.** Konvoluut, mis sisaldab kaht Aris-
totelese teost: Aristotelis *De Coelo lib. IIII. De
Ortu & interitu II. Meteorologicorum IIII. De
Mundo I. Parua (ut vocant) naturalia. Graecè
et Latinè. Ivl. Pacivs Vtrvnqve Contextum
recensuit, in tractatus et capita distinxit,
diagrammatis, et perpetuis notis illustravit.*
Accessit Triplex Index [---]. Francofurti, 1601;
Αριστοτέλους περι ψυχης βιβλια τρια = Aristo-
telis *De anima Libri Tres, Græce Et Latine, Ivl.
Pacio a Beriga interprete. Accesserunt eiusdem
Pacij in eosdem libros commentarius analyticus*
[---]. Francofvrti, 1596.

Raamatud on seega ilmunud ajavahemikus
1576–1601 Frankfurdis, Baselis ja Pariisis. Kahelt
kõitelt leiame sisse pressituna ka kõitmise daatu-
mid: Baselis 1576/77. aastal trükitud raamatul nr 1
„1581“ ja viiest 1596.–1599. aastal Frankfurdis
ilmunud trükisest koosneval konvoluudil nr 2
„1600“. Köide on kõigil sarnane: poolnahkköide,

mille selg ja osa kaanest on kaetud heleda maarjas-park-seanahaga, mida kaunistavad rullidega naha sisse pressitud pimetrükis mustrid; ülejäänud osa katab aga värviga üle võõbatud pärgamendi-fragment või paber, mida omakorda on dekoreeritud joonerauaga vajutatud ornamendiga. Tegemist on saksa kultuuriruumis 16.–17. sajandil levinud köitestiiliga, nn saksa renessanssköitega, mille mustrid ja motiivid võiksid paljastada sedagi, kus need raamatud on köidetud – seoses köiteajaloo ja raamatute provenientsi väljaselgitamisega on seda-laadi dekoori palju uuritud ning lisaks põhjalikele kataloogidele on olemas ka vastav andmebaas.¹³ Paraku pole esimesed otsingud andnud tulemusi, sest kasutatud mustrid olid laialt levinud või pole nende päritolu teada. Ainult 1581. aastal köidetud raamatut nr 1, millel on kasutatud putosid kujutatavat

muustrulli initialsidega „L. L.“, saab seostada Wittenbergis töötanud köitemeistri Lazarus Lederhose (srn u 1593) töökojaga.¹⁴

Arheoloogialaboris analüüsiti raamatute rohelisteks värvitud osa portatiivse röntgenfluorestsents-spektromeetriga (PXRF). Tegemist on kiire, käepärase ja sealjuures mitteinvasiivse mõõteriistaga materjalide keemilise koostise määramiseks. Saime kindla vastuse – kõigi viie raamatu pinnaanalüüs näitas suurt arseenisisaldust. Raamatukaantel leidus teisigi toksilisi aineid. Teiste seas paistis eriti silma seesama tõenäoliselt Wittenbergis 1581. aastal köidetud raamat nr 1, mille analüüsitulemuses võib lisaks arseenile näha kõrget elavhõbedasisaldust ja vähesel määral ka pliid. Teatavasti sisaldab elavhõbedat punane mineraal kinaver (HgS), millest



Joonis. Raamatu nr 1 elementanalüüsil saadud röntgenfluorestsentsi spekter, mis näitab kõrget arseeni- ja elavhõbedasisaldust.

13 Einbanddatenbank; www.hist-einband.de.

14 Vt www.hist-einband.de/?wz=r005146.

valmistatud pigmenti kasutati keskaegsete käsi-kirjade rubritseerimisel, ja võimalik, et selle jäljed peegelduvadki analüüsi tulemuses, kuid esialgu jääb see siiski vaid oletuseks.

Mõningal määral sisaldasid elavhõbedat ka raamatute nr 4 ja 5 kaaned. Pariisis trükitud raamat nr 4 palusime aga mõõta kahest kohast. Kuna esikaane üks nahast kaitsenurk oli aja jooksul kaduma läinud, siis paljastus selle alt ka värviga katmata pärgament. Kõrvutades kaht mõõtmistulemust võib näha, et värviga kaetud pind eristub katmata osast just kõrgema arseenisisalduse poolest ehk arseeni sisaldab vaid värvikiht; katmata pinnal võib täheldada kõrget raua- ja väävlisisaldust, mis viitab rauasooladele raudgallustindis.

Meie eesmärk raamatute PXRF-mõõtmisel polnud praegu põhjaliku uurimistöö läbiviimine. Selleks peaks tegema veel teisi, täpsemaid analüüse. Peamine küsimus oli hoopis, millised ettevaatusabinõud peaksime uue teadmise valguses tarvitusele võtma. Otsustasime need viis laboris mõõdetud ja ka ülejäänud 15 üle võõbatud raamatut eraldada teistest: paigutada karpidesse ja tähistada karbid hoiatusmärkidega. Raamatutega töötamiseks ja lugemiseks on tarvis kätte panna ühekordselt kasutatavad nitriilkindad. Konserveerimiseks teavad aga nüüd arvestada, et taoliste raamatute puhul tuleb kasutada tõmbekappi või selle puudumisel respiraatorit.

Sellega võiksime panna loole punkti, kuid pöördues tagasi jutu algusesse, siis mürgiste värvide kasutamine köidetel ei piirdunud 16.–17. sajandi ja saksa kultuuriruumiga. Ka hilisemad, eriti 19. sajandist pärit rohelised köited, nii kalingurist kui ka paberist, vajavad suuremat tähelepanu ja ettevaatusabinõude rakendamist, ja mis peamine – võimaliku ohu teadvustamist.

Suur tänu Tartu Ülikooli arheoloogialaborile ja Ragnar Saagele.

