

# Zabytki na podłożu papierowym jako środowisko życia mikroorganizmów

Paper-based cultural heritage items  
as an environment for microorganisms

JOANNA KARBOWSKA-BERENT

DOI: 10.15199/54.2015.8.?

*Papier stanowiący podłoże dla pisma, druku lub obrazu w zabytkowych księżkach, archiwaliach i dziełach sztuki jest wrażliwy na atak grzybów i bakterii, jeśli zawiera więcej niż 8% wody. Mikroorganizmy niszczące papier pochodzą głównie z gleby, z której są podrywane przez ruchy powietrza, a następnie unoszone w powietrzu w postaci tzw. bioaerozolu. Cząstki bioaerozolu z mikroorganizmami mogą wnikać do wnętrza magazynów bibliotecznych, archiwalnych lub muzealnych i opadać na zbiory jako kurz. W razie zawilgocenia zbiorów zarodniki grzybów i przetrwalniki bakterii zaczynają rozwijać się, tworząc kolonie i powodując zniszczenia papierowego podłoża zabytków poprzez wydzielanie enzymów, w tym celulaz, i związków barwnych, powodujących zaplamienia. W zaawansowanym stadium destrukcji papier staje się cieńszy, powstają ubytki, niekiedy resztki kartek kruszą się lub skleją.*  
**Słowa kluczowe:** papier, zabytki, grzyby strzępkowe, bakterie, biodeterioracja

*Paper which constitutes a support for writing, printing or painting in historic books, archives and works of art is susceptible to the attack of fungi and bacteria when it contains more than 8% water. Microorganisms deteriorating paper originate from soil, from which they are lifted by air movements and then carried away in the air in the form of a bioaerosol. The particles of bioaerosol carrying the microorganisms are able to penetrate the interiors of store-rooms in libraries, archives and museums and accumulate on collections as dust. In case of moistening of collections fungal and bacterial spores start to develop colonies leading to deterioration of paper support through the excretion of enzymes, including cellulases, and colourful compounds, which cause stains. At an advanced stage of destruction paper becomes thinner, defects in paper are visible and sometimes the scraps of pages crumble or are stuck together.*

**Keywords:** paper, cultural heritage, filamentous fungi, bacteria, biodeterioration

## Wprowadzenie

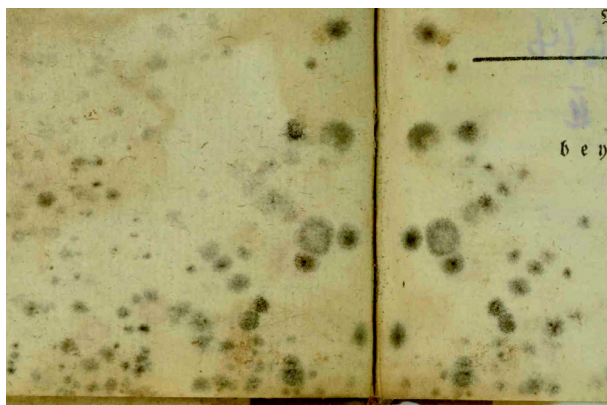
Papier może stać się środowiskiem dla rozwoju mikroorganizmów na każdym etapie swojego istnienia – zarówno w trakcie produkcji (1, 2), jak i w trakcie przechowywania gotowych wyrobów na podłożu papierowym, w tym obiektów zabytkowych (3-7). Pojęcie „zabytki na podłożu papierowym” przywołuje na myśl przede wszystkim dawne książki zgromadzone w bibliotekach i muzeach oraz różnego rodzaju dokumenty rękopiśmienne lub drukowane, przechowywane w archiwach. Papier jest jednak od wielu dziesięcioleci tak powszechnym i praktycznym materiałem, służącym do utrwalania pisma i obrazu, że różnorodność zabytków na podłożu papierowych jest o wiele większa. Należą do nich akwarele, pastele, grafiki, rysunki i szkice stworzone przez artystów, a obecnie przechowywane i eksponowane w muzeach, galeriach i kolekcjach prywatnych, gazety i czasopisma, plakaty, afisze, stare fotografie wykonane w dawnych technikach, pocztówki sprzed lat, mapy, projekty architektoniczne, banknoty, druki ulotne lub reklamowe.

## Przemiany celulozy w przyrodzie

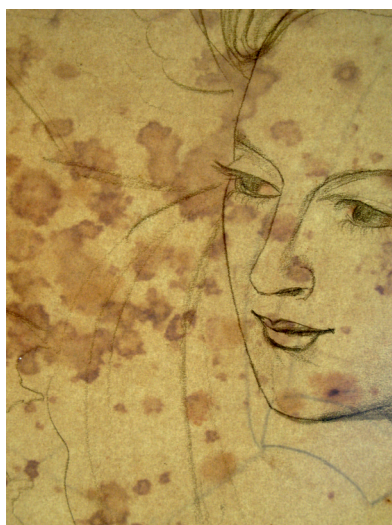
Papiery będące podłożem zabytków zachowanych do czasów współczesnych powstawały w różnych epokach historycznych,

---

Dr J. Karbowska-Berent, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Zakład Konserwacji Papieru i Skóry, 87-100 Toruń, ul. Sienkiewicza 30/32; e-mail: karber@umk.pl



Fot. 1. Czarne i szaroczarne zaplamienia i naloty na zabytkowym papierze (fot. J. Sroka)



Fot. 2. Różowobrunatne zaplamienia na papierze rysunkowym (fot. T. Koziellec)

w różnych krajach, a nawet kontynentach, przy zastosowaniu zróżnicowanych surowców i technologii. W odpowiedzi na nowe zapotrzebowania ze strony użytkowników powstawały nowe gatunki papieru, np. papiery artystyczne, kalki, papiery fotograficzne. Wspólną cechą różnych gatunków papieru jest zasada ich wytwarzania, która, mówiąc najkrócej, polega na sporządzeniu wodnej zawiesiny włókien celulozowych a następnie odsączeniu jej na gęstym sicie, tak aby woda odpłynęła, a na sicie zatrzymały się włókna celulozowe. Podczas wysychania włókna skleja się ze sobą tworząc arkusz.

Celuloza – główny składnik papieru – jest najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie, naturalnym i odnawialnym polimerem, występującym w roślinach w postaci włókien. Należy do wielocukrów i jest zbudowana z reszt D-glukozy połączonych wiązaniami 1,4-β-glikozydowymi w długie, liniowe łańcuchy. Stopień polimeryzacji celulozy, czyli ilość reszt D-glukozy w cząsteczce celulozy, jest wyższy u roślin włóknistych, np. we włoskach na-

siennych bawełny wynosi 15 000, a niższy w celulozie z drewna (8). W naturze celuloza często jest związana z ligniną, tworząc tzw. kompleks lignocelulozowy, stanowiący 50-80% suchej masy roślin. Po obumarciu roślin lignoceluloza staje się głównym składnikiem materii organicznej gleb i ulega tam intensywnemu rozkładowi przez mikroorganizmy - grzyby i bakterie – zdolne do wytwarzania enzymów – celulaz. Celulazy sprawiają, że celuloza przekształca się w szereg produktów rozkładu o coraz niższym stopniu polimeryzacji aż do oligomerów, takich jak celopentozy, celotetrozy, celotriozy i w końcu do celobiozy. Celobioza jest rozkładana do glukozy dzięki odrębnemu enzymowi - celobiazie.

Największe ilości mikroorganizmów w glebie występują w jej górnej, napowietrzanej warstwie, do głębokości ok. 15 cm. W rozkładzie materii organicznej w glebie dominują grzyby; szacuje się, że w glebie występuje ok.  $2,5 \times 10^4$  gatunków grzybów (9, 10). Bakterie, znajdujące się w glebie w ilości  $10^7$  -  $10^{10}$  komórek/g suchej gleby, są zaliczane do ok.  $1,3-3 \times 10^4$  gatunków (11). Z powierzchniowych warstw gleby część mikroorganizmów jest podrywana przez ruchy powietrza, a następnie unoszona przez wiatr, tworząc tzw. bioaerazol.

### Mikroorganizmy w powietrzu

Stężenia bioaerozoli w powietrzu atmosferycznym są zmienne i zróżnicowane w zależności od charakteru środowiska, klimatu, pory roku, pory dnia i pogody w danym dniu i mogą osiągać wartości do ok.  $3 \times 10^3$  jtk/m<sup>3</sup><sup>1</sup> (bakterie hodowlalne) lub do  $8 \times 10^3$  jtk/m<sup>3</sup> (grzyby hodowlalne). Ocenia się, że mikroorganizmy żywe i hodowlalne (dające się hodować w warunkach laboratoryjnych) stanowią od 0,3% do maksymalnie 25% bioaerozolu całkowitego, w skład którego wchodzi ponadto mikroorganizmy żywe, ale nie-dające się hodować (niehodowlalne), mikroorganizmy obumarłe oraz różnej wielkości fragmenty komórek mikroorganizmów (12).

Większość mikroorganizmów w powietrzu atmosferycznym obumiera z powodu wysuszenia, działania promieniowania słonecznego, a szczególnie ultrafioletu, lub jest spłukana przez deszcz. Niektóre cząstki bioaerozolu przenikają do wnętrza pomieszczeń, w których z czasem, pod wpływem siły grawitacji opadają na podłogi, dywany, meble i inne elementy wyposażenia jako składniki tzw. pyłu osiadłego, czyli mówiąc potocznie kurzu. Skład jakościowy pyłu osiadłego w dużym stopniu pokrywa się ze składem jakościowym bioaerozolu, aczkolwiek zazwyczaj

<sup>1</sup> jtk- jednostki tworzące kolonie, tzn. zarodniki, fragmenty strzępek grzybni, przetrwalniki bakterii itp., z których podczas hodowli powstały pojedyncze, dające się policzyć kolonie

różnorodność gatunkowa pyłu osiadłego jest mniejsza i inne są w nim proporcje ilościowe między gatunkami (13).

Także w powietrzu magazynów bibliotecznych, archiwalnych i muzealnych oraz sal ekspozycyjnych oraz w pyłe osiadłym w tych pomieszczeniach występują mikroorganizmy pochodzące z gleby, które stwarzają potencjalne zagrożenie dla przechowywanych tam obiektów na podłożu papierowym. Liczebności grzybów w powietrzu magazynów wahają się od kilkunastu do kilkuset jtk/m<sup>3</sup>, liczebności bakterii są bardzo zróżnicowane i zależą głównie od ilości osób przebywających w pomieszczeniach (13-15). Liczebności grzybów w pyłe osiadłym na powierzchni obiektów na podłożu papierowym, na którym brak widocznych objawów rozwoju grzybów, zazwyczaj wynoszą od 10 do kilkuset jtk/100 cm<sup>2</sup> (16, 17).

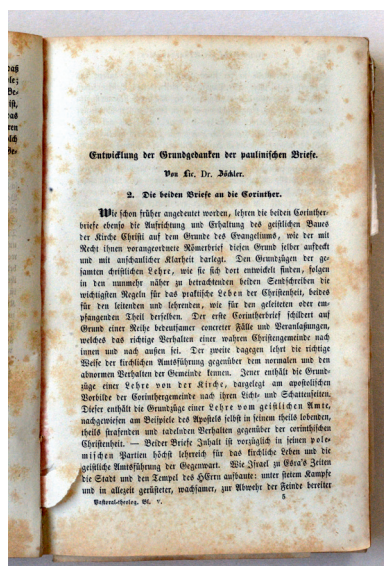
### Papier jako środowisko życia mikroorganizmów

Niezależnie od stężeń bioaerozoli i ilości mikroorganizmów w pyłe osiadłym papier staje się środowiskiem życia mikroorganizmów dopiero wtedy, gdy pojawi się w nim woda dostępna dla mikroorganizmów. Nyuksha (18) stwierdziła, że zagrożenie rozwojem kolonii grzybów w papierze występuje, jeśli papier zawiera więcej niż 8% wody, ponieważ woda związana i higroskopijna są dla nich niedostępne z powodu silnego związania z celulozą. Przekroczenie tej granicznej zawartości wody w papierze może być skutkiem przechowywania obiektów w pomieszczeniach zawilgoconych, słabo wentylowanych lub słabo ogrzewanych w sezonie jesienno-zimowym, w których wilgotność względna powietrza przekracza 60-70%, a także skutkiem awarii instalacji wodnych-kanalizacyjnych, klimatyzacyjnych lub katastrof, szczególnie powodzi.

Papier wchłania wodę bardzo szybko, ale wysycha powoli. Im więcej wody zawiera papier i im dłużej trwa okres zawilgocenia, tym więcej gatunków mikroorganizmów z pyłu osiadłego jest w stanie wykiełkować i utworzyć kolonie. Dane z literatury wskazują, że łącznie wyizolowano z papieru ok. 200-300 gatunków grzybów, głównie strzępkowych, w tym najczęściej *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride*, *Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus niger*, *Stachybotrys atra*, *Trichoderma koningii* i *Chaetomium elatum* (19). Bakterie są przyczyną biodeterioracji papieru rzadziej, szczególnie w warunkach silnego i długotrwałego zawilgocenia papieru, np. w wyniku zalania. Może wtedy dojść m.in. do tzw. kamienienia książek, polegającego na sklejeniu się kart i ścienieniu całego bloku, a wywoływanego m.in. przez celulolityczne bakterie z rodzajów *Sporocystophaga* i *Cytophaga* (20).



Fot. 3. Naloty kolonii grzybów na papierze (fot. B. Wojdyło)



Fot. 4. Żółtobrazowe zaplamienia typu foxing widoczne na całej karcie w książce (fot. M. Cieplińska)

Do niedawna wiedzę o mikroorganizmach niszczących papier zdobywano głównie dzięki różnym wariantom metod hodowlanych, jednak obecnie ocenia się, że zaledwie ok. 5-10% całkowitej ilości gatunków mikroorganizmów można wyhodować na pożywkach w warunkach laboratoryjnych, a pozostałe są niehodowlalne. Dlatego w ostatnich kilkunastu latach pojawia się coraz więcej publikacji, w których mikroorganizmy na zabytkowym papierze identyfikuje się dzięki metodom biologii molekularnej (21). Do identyfikacji mikroorganizmów wykorzystuje się fragmenty ich genów: do identyfikacji grzybów regiony ITS1 i ITS2 rDNA<sup>2</sup>, a do identyfikacji bakterii odcinek rDNA kodujący podjednostkę 16S rRNA<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> rDNA – rybosomalny DNA (kwas dezoksyrybonukleinowy), czyli fragment genu odpowiedzialny za syntezę rRNA.

<sup>3</sup> rRNA – rybosomalny RNA (kwas rybonukleinowy), czyli składnik rybosomów – organelli w komórce, w których odbywa się synteza białek.

## Biodeterioracja papieru

Na wrażliwość papieru na atak mikroorganizmów wpływa nie tylko podatność celulozy, ale także pozostałych składników papieru, a w szczególności zaklejenia (klejów glutynowych, skrobi, kleju żywicznego czy współczesnych klejów syntetycznych – ASA i AKD). O ile chemiczna destrukcja papieru polega głównie na utlenianiu i powolnej hydrolizie celulozy, co prowadzi do żółknięcia papieru i obniżenia się jego wytrzymałości, to biodeterioracja jest skutkiem działania wydzielanych przez mikroorganizmy enzymów, m.in. celulaz, amylaz, proteaz, oraz kwasów organicznych. Związki te są wydzielane przez nitkowate komórki grzybów, tzw. strzępki, rozprzestrzeniające się na powierzchni i w strukturze papieru, lub przez bakterie. Grzyby i bakterie zazwyczaj tworzą na wilgotnym papierze zespoły złożone z wielu gatunków, zmieniające się w czasie, ponieważ poszczególne gatunki występują kolejno po sobie i rozkładają pojawiające się produkty rozkładu (20). Skutki enzymatycznego rozkładu papieru przejawiają się w postaci jego osłabienia, kruchości, ścienienia aż do wystąpienia znacznych ubytków włócznie.

U wielu grzybów strzępki grzybni a także zarodniki, służące do rozmnażania się, są bezbarwne (hialinowe) i niewidoczne na papierze nieuzbrojonym okiem, co sprawia, że ich rozwój może pozostać długo niezauważony. Jednak wzrost ponad 90 gatunków grzybów występujących na papierze przejawia się w postaci barwnych zaplamień lub nalotów (5). Grzyby *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Alternaria alternata*, *Ulocladium chartarum*, *Stemphylium botryosum*, *Stachybotrys atra*, *Arthrinium sphaeospermum*, *Aspergillus niger*, *A. fumigatus*, *Epicoccum nigrum* zawierają w ścianach komórkowych strzępek lub zarodników melaniny – czarne barwniki, które powodują, że ich rozwój na papierze jest widoczny jako czarne lub szare zaplamienia lub naloty (fot. 1). Różowe zaplamienia mogą być spowodowane obecnością barwników wydzielanych do papieru np. przez *Fusarium* sp. (pochodne naftochinonów, np. jawanicyna), *Penicillium purpurogenum* (purpurogenon), *Aspergillus versicolor* (różowopomarańczowa wersykoloryna), *Myxotrichum deflexum* (pochodne antrachinonów). Pomarańczowe zaplamienia powoduje *Epicoccum nigrum*, żółte zaś mogą towarzyszyć rozwojowi grzybów z rodzajów: *Chaetomium*, *Trichoderma* i *Penicillium* (m.in. gliotoksyna, cytrynina, rugulozyna). Wymienione barwne związki wydzielane przez grzyby nierzadko mają właściwości antybiotyczne, toksyczne lub przeciwnowotworowe (5, 22, 23).

Barwne naloty na papierze, często o powierzchniowym charakterze i dość łatwo usuwalne, mogą być spowodowane przez

wytwarzanie niepoliczalnych ilości zarodników – zielonych (wiele gatunków z rodzajów *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*), różowych (*Trichothecium roseum*), żółto- lub czerwono-brązowych (*Eurotium rubrum*). Te ostatnie niekiedy występują łącznie z czerwono-brązowymi zaplamieniami, znanymi pod nazwą „foxing” (fot. 2). Foxing występuje powszechnie na papierach zabytkowych pochodzących z XVIII i XIX-wieku i najprawdopodobniej jest powodowany przez różne czynniki natury mikrobiologicznej lub chemicznej (24).

Jeśli zawilgocone i zapleśniałe obiekty na podłożu papierowym wysychają naturalnie, aktywność grzybów stopniowo zmniejsza się, a następnie kolonie powoli zamierają. Zarodniki grzybów zachowują jeszcze żywotność przez wiele miesięcy a nawet lat, ale też obumierają, jeśli zabytki są przechowywane w suchych warunkach. W wyniku analizy wzrostu grzybów z ksiąg, zalanych w Niemczech pod koniec II wojny światowej, przeprowadzonej po 30 latach, stwierdzono, że przeszło połowa próbek nie zawierała już hodowalnych mikroorganizmów, natomiast z pozostałych wyizolowano grzyby z 20 gatunków, z których ok. 1/3 należała do rodzaju *Penicillium* (25).

## Podsumowanie

Biodeterioracja papieru stanowi poważne zagrożenie dla zabytków takich jak dawne kodeksy, dokumenty, prasa, dzieła sztuki na papierze i in. Mikroorganizmy, głównie grzyby strzępkowe pochodzące z gleby, mogą zniszczyć strukturę papieru, spowodować barwne zaplamienia, a nawet doprowadzić obiekt do całkowitej destrukcji. Jednak do takich zniszczeń dochodzi tylko wtedy, gdy papier jest zawilgocony, tzn. zawiera  $\geq 8\%$  wody, dlatego jedną z najważniejszych zasad profilaktyki w przechowywaniu zbiorów na podłożu papierowym jest utrzymywanie wilgotności względnej powietrza poniżej 60%.

## LITERATURA

1. Zyska B., Żakowska Z. (red.): „Mikrobiologia materiałów”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005.
2. Gutarowska B., A. Cichocka: „Ocena zanieczyszczenia mikrobiologicznego mas papierniczych oraz wody technologicznej stosowanych w procesie produkcji papieru”, Przegł. Papiern. **65**, 9, 551-555 (2009).
3. Kowalik R.: „Microbiodeterioration of Library Materials. Part 2: Microbiodecomposition of Basic Organic Library Materials” Restaurator **4**, 3-4, 135-219 (1980).
4. Strzelczyk A. B.: „Mikrobiologiczne zniszczenia zbiorów bibliotecznych. Przyczyny i objawy destrukcji”, Studia Bibliologiczne **10**, Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego 1618, 81-92 (1997).
5. Nyuksha J. P.: „The Biodeterioration of Paper and Books”, w: Recent Advances in Biodeterioration and Biodegradation, ed. K.L. Garg, N. Garg, K.G. Mukerji, Naya Prokash, Calcutta, 1-88 (1994).

6. Zyska B.: „Ochrona zbiorów bibliotecznych przed zniszczeniem, t. 2: Czynniki niszczące materiały w zbiorach bibliotecznych”, Uniwersytet Śląski, Katowice 1993.
7. Meier Ch., Petersen K.: „Schimmelpilze auf Papier. Ein Handbuch für Konservatoren. Biologische Grundlagen, Erkennung, Behandlung und Prävention“, Der Andere Verlag, Tönning–Lübeck–Marburg 2006.
8. Kołodziejczyk A.: „Naturalne związki organiczne”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
9. Paul E.A., Clark F.E.: „Mikrobiologia i biochemia gleb”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2000.
10. Carlile M.J., Watkinson S., Gooday G.W.: „The Fungi”, Elsevier Academic Press, Amsterdam 1994.
11. Błaszczak M.K.: „Mikrobiologia środowiska”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
12. Górny R.L.: „Aerozole biologiczne – rola normatywów w ochronie środowiska i zdrowia”, V Konferencja Naukowa „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych”, Łódź 2009, 91-102.
13. Karbowska-Berent J., R. Górny, A. B. Strzelczyk, A. Wlazło: „Microbial quality in selected Polish libraries and archives”, *Building and Environment* **46**, 10, 1872–1879 (2011).
14. Harkawy A., R.L. Górny R.L., Ogierman L., Wlazło A., Ławniczek-Walczyk A., Niesler A.: „Bioaerosol assessment in naturally ventilated historical library building with restricted personnel access”, *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* **18**, 2, 323-329 (2011).
15. Piotrowska M., Zielińska-Jankiewicz K., Kozajda A., Gutarowska B.: „Zanieczyszczenie powietrza grzybami strzępkowymi w archiwach i bibliotekach”, IV Konferencja Naukowa „Rozkład i Korozja Mikrobiologiczna Materiałów Technicznych”, Łódź 2006, 176–179.
16. Maggi O., Persiani A.M., Gallo F., Valenti P., Pasquariello G., Sclocchi M.C., Scorrano M.: “Airborne fungal spores in dust present in archives: proposal for a detection method, new for archival materials”, *Aerobiologia* **16**, 429-434 (2000).
17. Brokerhof A., van Zanen B., den Teuling A., “Fluffy stuff. Integrated Control of Mould in Archives”. Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN), Amsterdam 2007.
18. Nyuksha J. P.: “Biological Principles of Book Keeping Conditions”, *Restaurator* **3**, 3, 101-108 (1979).
19. Zyska B.: “Fungi Isolated from Library Materials: a Review of the Literature”, *International Biodeterioration and Biodegradation* **40**, 1, 43-51 (1997).
20. Strzelczyk A.B., Leźnicka S.: “The role of fungi and bacteria in the consolidation of books”, *International Biodeterioration Bulletin* **17**, 2, 57–66 (1981).
21. Capitelli F., Pasquariello G., Tarsitani G., Sorlini C.: “*Scripta manent?* Assessment microbial risk to paper heritage”, *Trends in Microbiology* **18**, 12, 538-542 (2010).
22. Czerwińska E., Kowalik R., Sadurska I.: „Zniszczenia papieru przez mikroflorę”, Blok-Notes nr 2, Warszawa 1963.
23. Wojtczak M.: “Próby usuwania zaplamień grzybowych z papieru zabytkowego”, *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* **15**, Nauki Humanistyczno-Społeczne – Zeszyt 189, 115-126 (1990).
24. Soyeon Ch.: “Foxing on paper: a literature review”, *J. American Institute for Conservation* **46**, 2, 137-152 (2007).
25. Kerner-Gang W., Nirenberg H.: „Isolierung von Pilzen aus beschädigten, langfristig gelagerten Büchern”, *Material und Organismen* **15**, 3, 225-233 (1980).