

# Odstraňování plísňových skvrn s povrchu historických papírových objektů

Jarmila Procházková, Milan Sova

## Mytí papíru /čištění povrchu papíru vodou

Ošetření papíru vodou patří k základním konzervačním postupům a jeho pozitivní vliv je velmi dobře znám. Během zákroku jsou produkty degradace rozpustné ve vodě odplaveny, nastupují regenerace vodíkových vazeb, stoupá obsah vlhkosti papíru a jejích důsledkem je obnovení fyzické pevnosti i pružnosti materiálu. Odstraněním produktů degradace vzniklých procesem stárnutí papíru se prodlužuje přirozená doba jeho životnosti. Na druhé straně papír přitom ztrácí některé cenné složky, jako jsou klížidlo nebo plnivo. Citlivá media na jeho povrchu mohou být také poškozena, proto se vždy u tohoto způsobu doporučuje opatrný přístup. Prach, špína či jakýkoli jiný nános ponechaný na povrchu předmětu poskytuje vhodné podmínky pro případné mikrobiologické napadení.

## Výběr vzorků použitých pro kontaminaci plísněmi

Obr. 1



*Výběr plísňových kultur byl proveden podle jejich namátkového výskytu na knihovních materiálech uvedených v literatuře a četností jejich výskytu ve sbírkách NK. (obr. 1)*

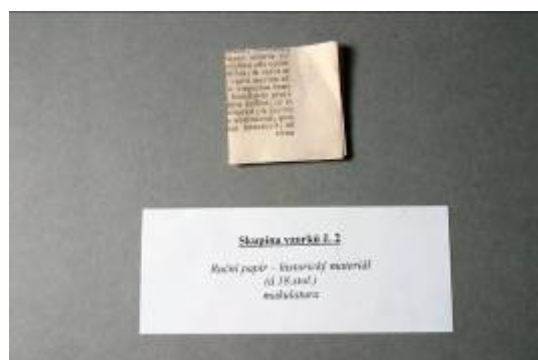
Pro kontaminaci a následné čištění plísňových skvrn byly vybrány dva druhy papíru (obr.2)

- 1/ ruční papír z Velkých losin, zaklížený
- 2/ historický papír – makulatura á 18.stol.

Obr. 2



Vzorek č. 1- zaklizený ruční papír



Vzorek č. 2 – historický papír á.18.stol.

### Příprava barevných skvrn způsobených růstem plísní na vzorcích papíru

Byly objednány čisté definované kultury plísní, a to ze sbírky kultur hub (CCF) katedry botaniky přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Koncem června bylo převzato 22 kultur mikroskopických hub ve zkumavkách na agarovém médiu. Nejprve byl zkoušen růst a barevnost kolonií na živné půdě a podle výsledků byl pro přípravu první série vzorků papíru postižených kontaminací plísní vybrán vzorek **Fusarium oxysporum CCF 1865** vytvářející intenzivní fialové zbarvení papíru.

Živná půda Sabouraudův agar byla připravena suspendováním 29,5 g přípravku (IMUNA Šarišské Michal'any) v 500 ml vody a po nabobtnání a rozvaření sterilizována v parním autoklávu při 121 °C a rozlita na Petriho misky.

Vzorky dvou druhů papíru (ruční papír zaklizený z papírny Velké Losiny a historický ruční papír – makulatura) o velikosti 5 x 5 cm byly ozařovány UV lampou po dobu 30 minut a potom vloženy na živnou půdu v Petriho misce. V destilované vodě sterilizované v autoklávu byla připravena suspenze spór *Fusarium oxysporum* ze vzorku čisté kultury a tato suspenze byla naočkována na střed vzorků papíru na živné půdě v Petriho miskách. Růst kultur plísní byl zajištěn uložením do biologického termostatu při 25 °C po dobu sedmi dnů a po vizuálním potvrzení zbarvení byly vzorky papíru sejmuty ze živné půdy, volně usušeny a nárůst plísní mechanicky odstraněn. Celkem takto bylo připraveno po 12 vzorcích od obou druhů zkoumaných vzorků papíru.

Testované vzorky byly kontaminovány těmito kulturami:  
CCF 1865 *Fusarium oxysporum*...- tmavě fialové skvrny (obr.3)

CCF 3419 *Cladosporium cladosporioides* - tmavě zelené skvrny (obr. 4-5)  
CCF 3209 *Penicilium chrysogenum* - zelenošedé skvrny (obr.6)

Na obrázcích č. 3 až 6 jsou fotografie plísní před ošetřením.

Obr. 3



*Fusarium oxysporum*

Obr. 4



*Cladosporium cladosporioides*

Obr. 5



*Cladosporium cladosporioides*

Obr. 6



*Penicilium chrysogenum*

Mechanismus vzniku skvrn způsobených mikrobiální činností souvisí s enzymatickým procesem za přítomnosti sloučenin kovů

### **Postup čištění**

1. Ještě dříve, než započala čistící procedura, byla testována vitalita pozůstatků spor, poté byly testované vzorky sterilizovány ultrafialovým světlem po dobu 30 minut (nebo alternativně v autoklávu).
2. Pozůstatky spor byly mechanicky odstraněny s povrchu .

Obr. 7



*Fusarium oxysporum* - vzorky mechanicky očištěné

### **Druhy rozpouštědel použitých při čištění skvrn**

Na základě obecné rozpustnosti těchto a jiných barviv jsme testovali schopnost odstranit skvrny způsobené každou ze 3 druhů plísni těmito rozpouštědly:

Dimethylformamid

1,4-dioxan

Pyridin

Amoniak 1%

Amoniak 25%

Ethylalkohol

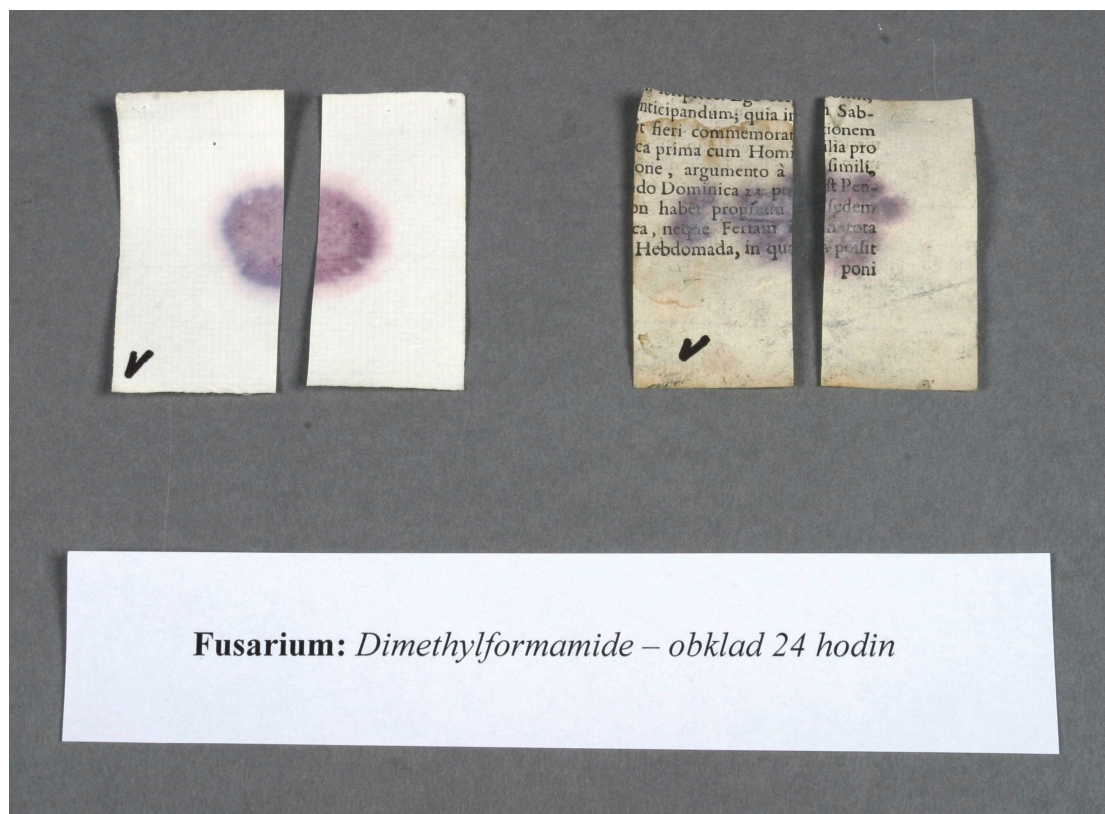
Aceton

Voda

Oba dva druhy vzorků o velikosti  $5 \times 5$  cm byly vertikálně rozstříženy a ošetřována byla strana označená černým „V“ v dolním rohu. Druhá polovina sloužila jako srovnání. Vzorek byl obložen silnějším druhem filtračního papíru a dále ještě melinexem. Na povrch skvrny byl aplikován 1 ml rozpouštědla a pod zatížením ponechán působení po dobu zhruba 24 hodin. Ve dvou případech pro srovnání intenzity působení rozpouštědla jsme vložili vzorky do lázně na 24 hodin ( obr.11 a 12). Jako poslední činidlo jsme použili destilovanou vodu.

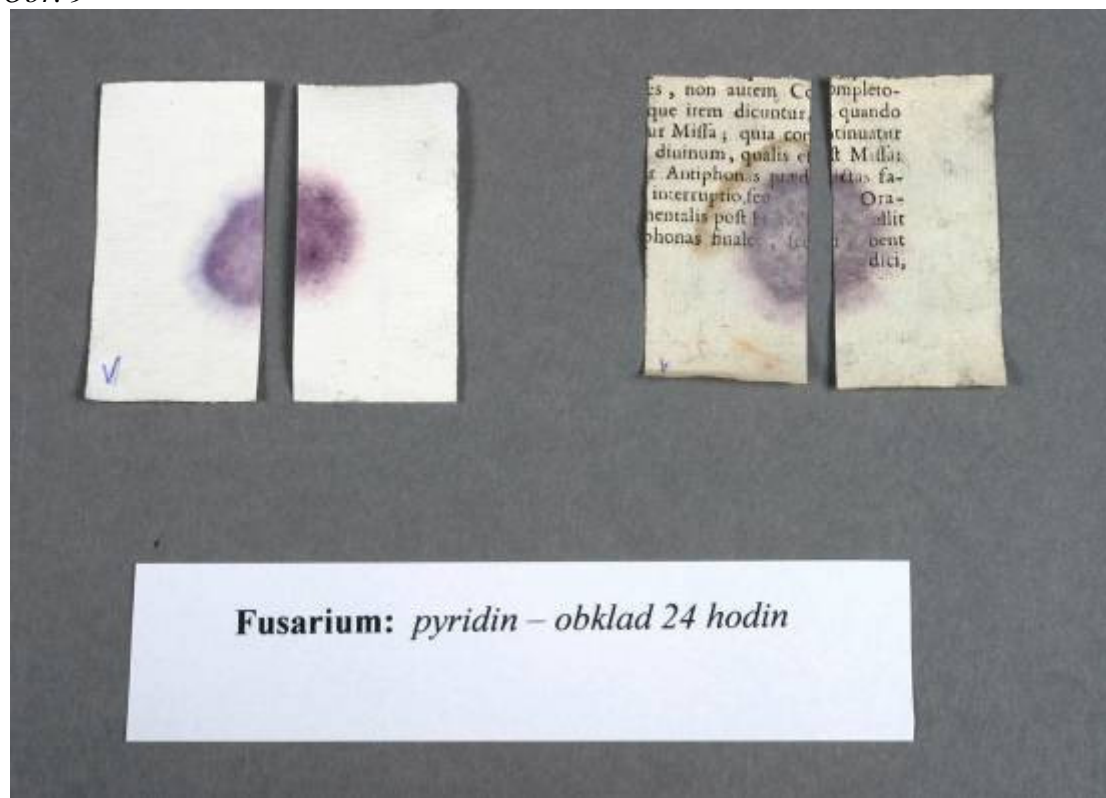
Výsledky byly hodnoceny dvojím způsobem. Jednak fotodokumentací, když byly porovnány obě poloviny vzorku před a po čištění ( obr. 8 – 16 ) a jednak měřením pomocí UV-VIS spektrometru ( obr. 18 - tabulka)

Obr. 8



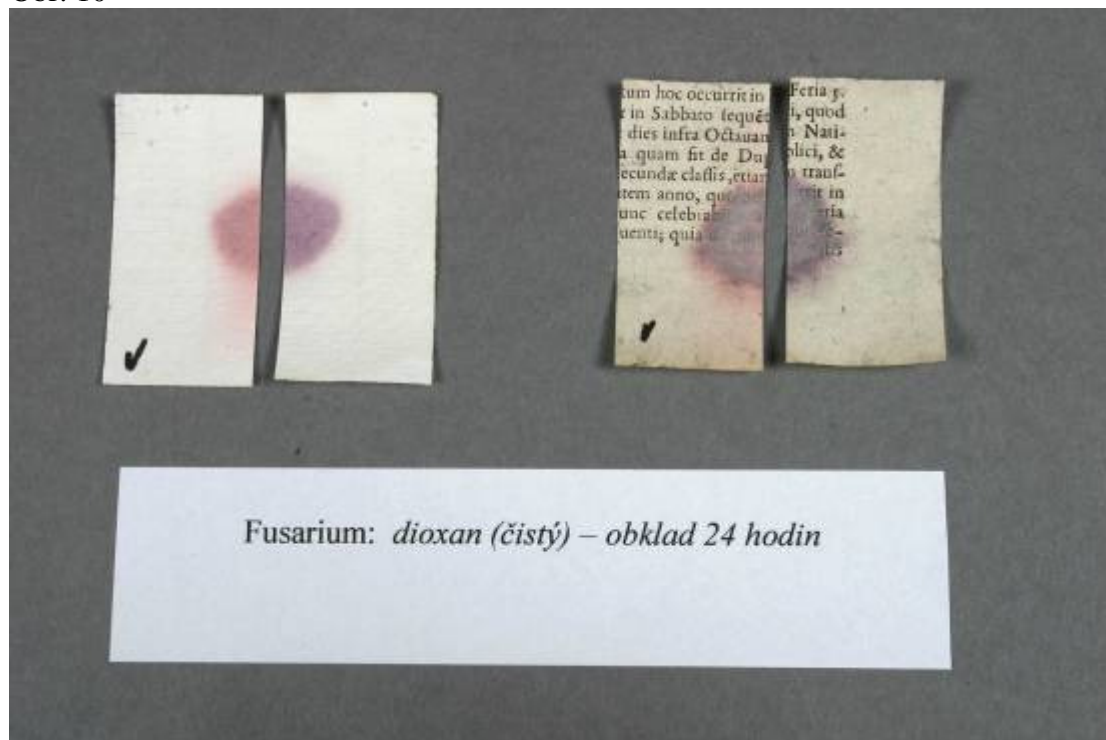
Vzorky čištěné dimethylformamiden obkladem 24 hod

Obr. 9



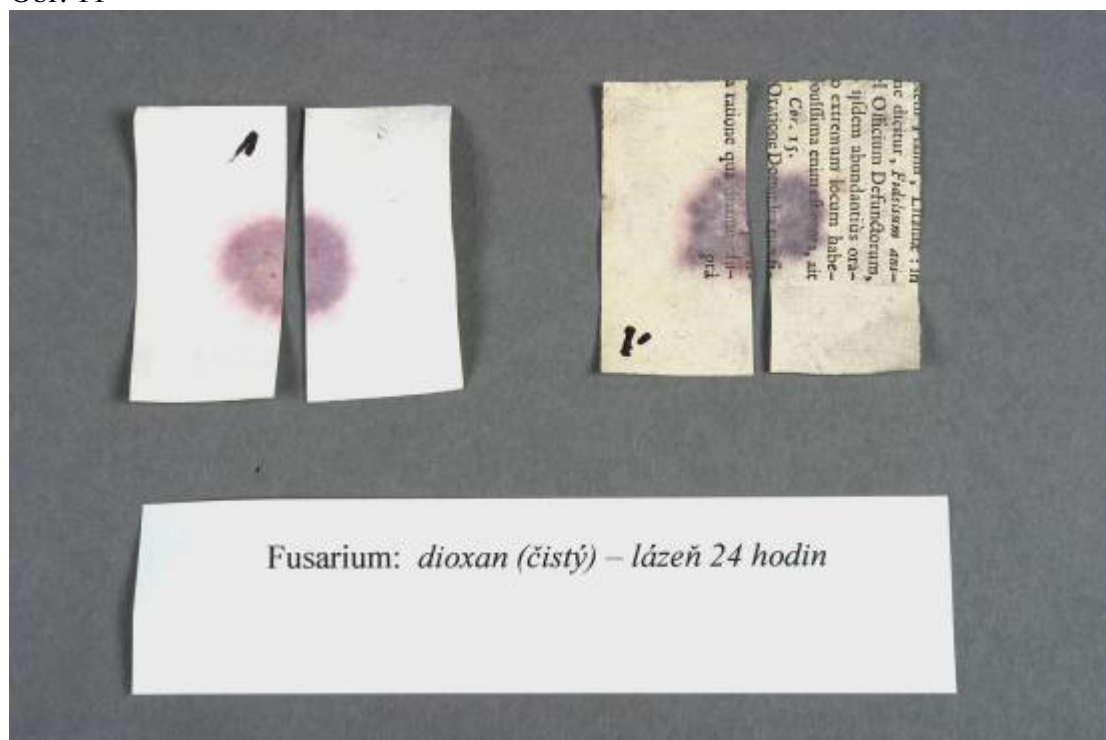
Vzorky čištěné pyridinem obkladem 24 hod

Obr. 10



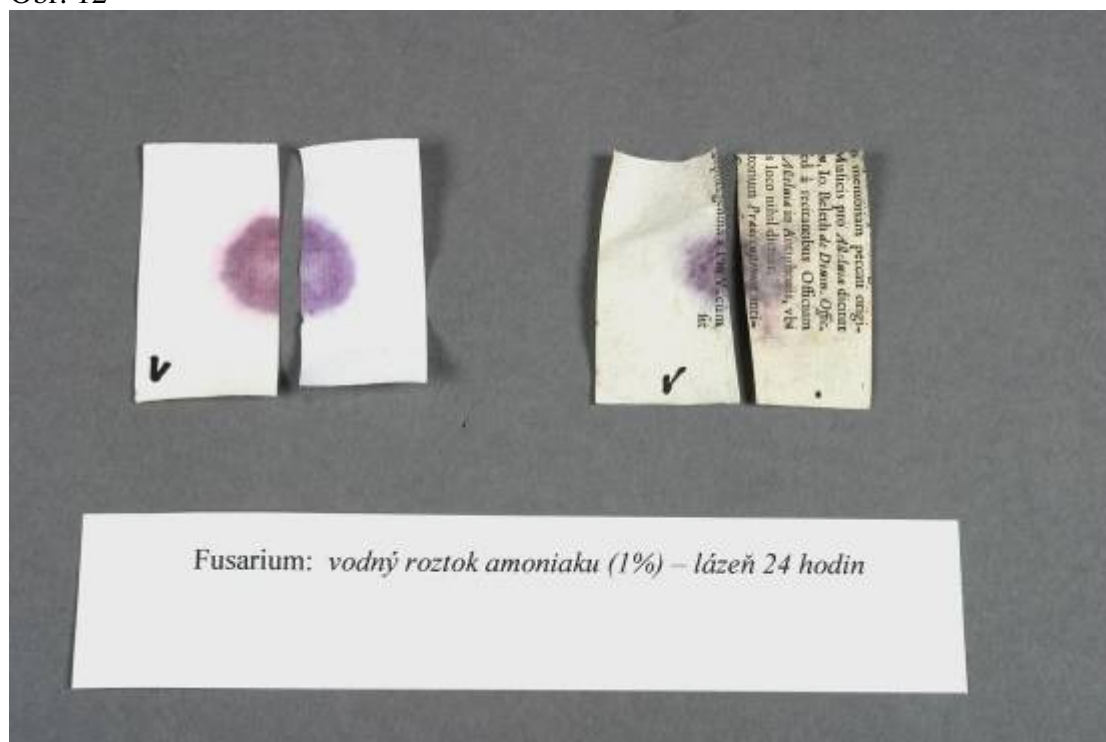
Vzorky čištěné 1,4-dioxanem obkladem 24 hod.

Obr. 11



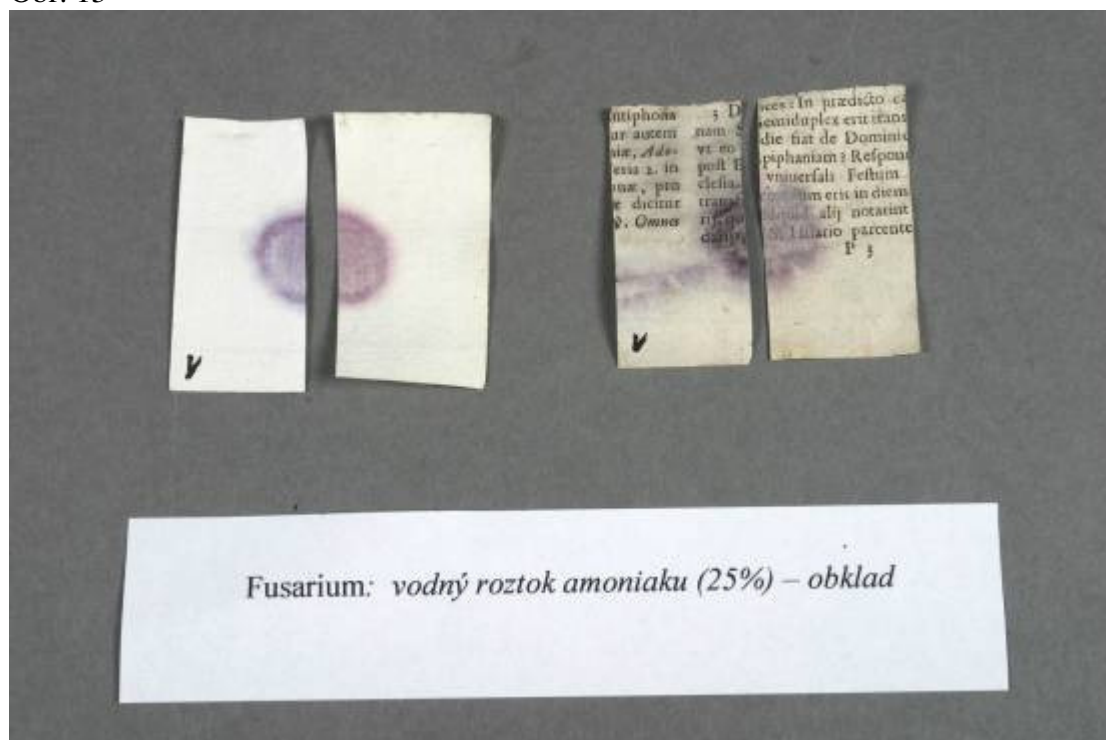
Vzorky čištěné 1,4-dioxanem v lázni 24 hod.

Obr. 12



Vzorky čištěné v lázni 1% amoniaku 24 hod.

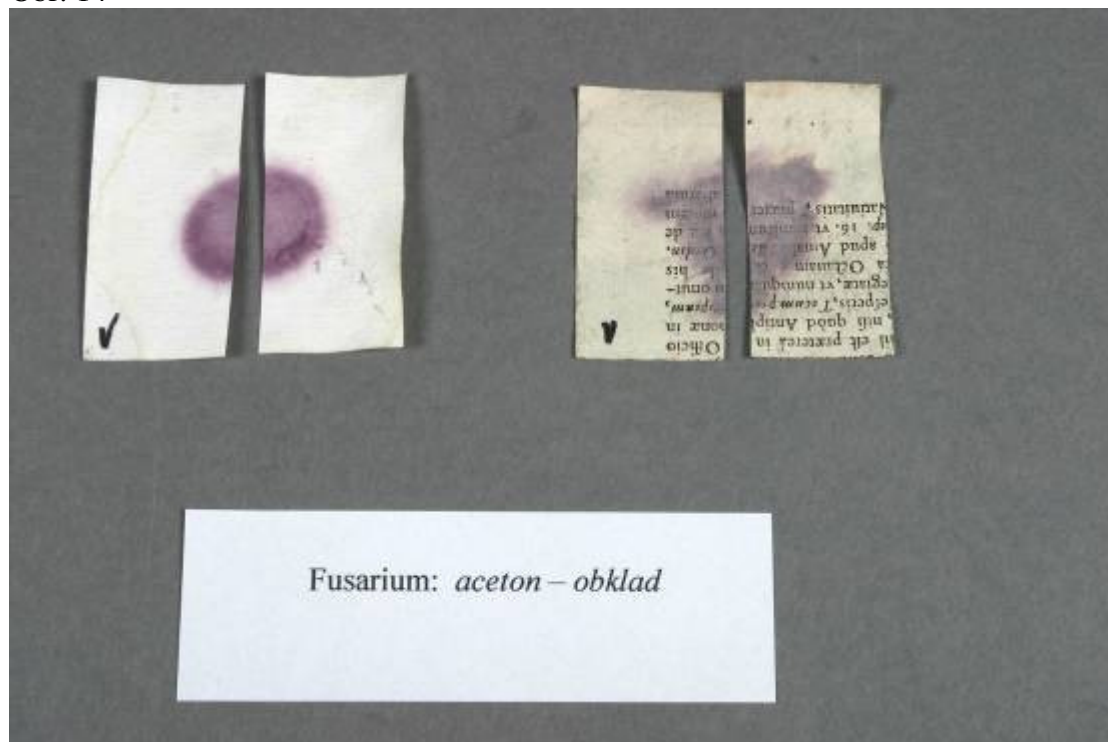
Obr. 13



Vzorky čištěné 25% amoniakem obkladem 24 hod.

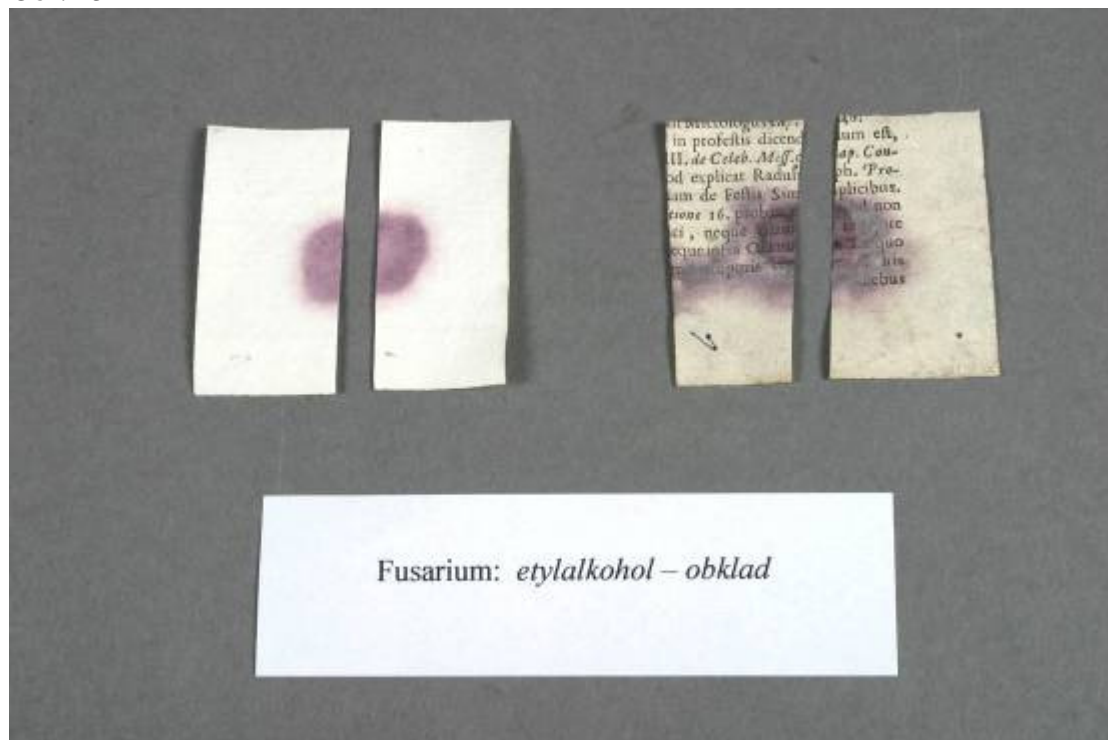


Obr. 14



Vzorky čištěné obkladem acetonu

Obr. 15



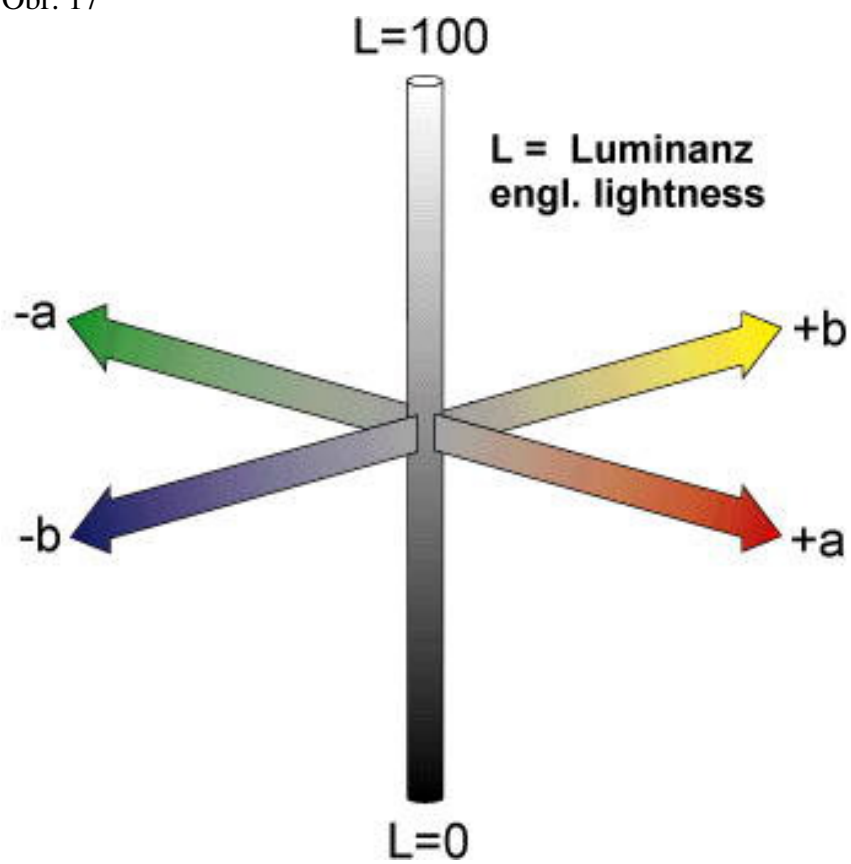
Vzorky čištěné obkladem etylalkoholu

Obr. 16



Vzorky čištěné vodou

Obr. 17



Barevný systém CIELAB

Obr. 18

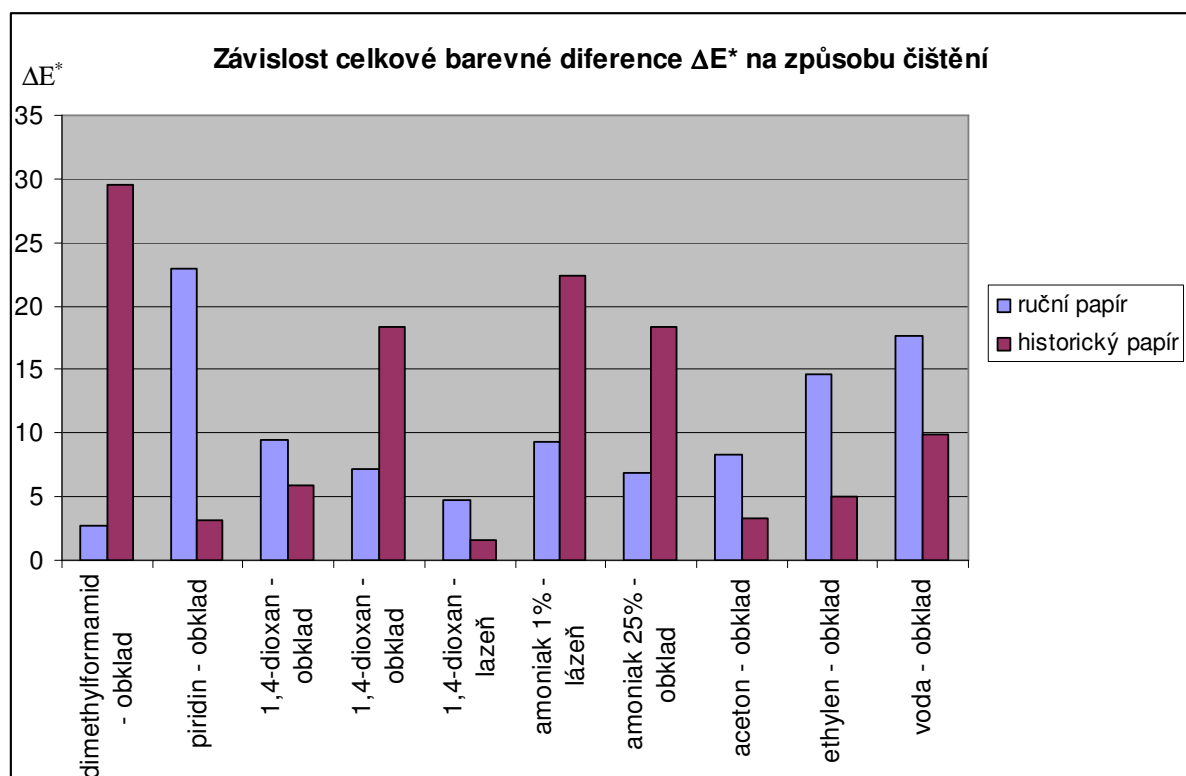
*Tabulka výsledných hodnot optických změn po čištění skvrn měřený UV-VIS-spektrometrem, Avaspec 2048*

| rozpouštědlo           | způsob čištění | před čišt. / po čišt. | ruční papír |              |       |              | historický papír |       |               |              |
|------------------------|----------------|-----------------------|-------------|--------------|-------|--------------|------------------|-------|---------------|--------------|
|                        |                |                       | L           | a            | b     | $\Delta E^*$ | L                | a     | b             | $\Delta E^*$ |
| <b>dimethylformami</b> | obklad 24h     | před                  | 68,81       | 12,3<br>0    | 0,28  | -            | 52,7<br>5        | 9,82  | 29,3<br>9     | -            |
|                        |                | po                    | 69,33       | 9,64<br>15,8 | 0,84  | 2,77         | 57,3<br>1        | 6,35  | 0,39<br>29,56 |              |
| <b>pyridin</b>         | obklad 24h     | před                  | 50,80       | 4            | -4,20 | -            | 8                | 5,22  | 6,00          | -            |
|                        |                | po                    | 72,91       | 9,89<br>12,3 | -1,90 | 1            | 23,0<br>8        | 5,91  | 3,30          | 3,12         |
| <b>1,4 - dioxan</b>    | obklad 24h     | před                  | 76,53       | 2            | 1,03  | -            | 6                | 7,24  | 7,16          | -            |
|                        |                | po                    | 82,98       | 16,9<br>8    | 6,13  | 9,45         | 7                | 11,23 | 4             | 5,87         |
|                        | obklad 24h     | před                  | 84,44       | 10,7<br>0    | 3,05  | -            | 4                | 7,35  | 4,94          | -            |
|                        |                | po                    | 82,98       | 16,9<br>8    | 6,13  | 7,15         | 0                | 9,00  | 4,68          | 18,42        |
|                        | lázeň 24h      | před                  | 68,21       | 13,4<br>3    | 0,67  | -            | 9                | 8,19  | 5,55          | -            |
|                        |                | po                    | 70,42       | 17,1<br>4    | 2,52  | 4,70         | 1                | 8,57  | 5,32          | 1,55         |
| <b>amoniak 1 %</b>     | lázeň 24h      | před                  | 65,98       | 14,0<br>9    | -9,50 | -            | 2                | 6,96  | 6,67          | -            |
|                        |                | po                    | 63,12       | 18,0<br>8    | -1,60 | 9,30         | 0                | 10,74 | -3,30         | 22,42        |
| <b>amoniak 25 %</b>    | obklad 24h     | před                  | 74,43       | 10,9<br>8    | -0,70 | -            | 3                | 7,86  | 4,45          | -            |
|                        |                | po                    | 70,53       | 10,9<br>6    | -6,30 | 6,82         | 4                | 8,92  | 0,84          | 18,38        |
| <b>aceton</b>          | obklad         | před                  | 54,12       | 17,9<br>9    | -8,20 | -            | 5                | 5,84  | 2,18          | -            |
|                        |                | po                    | 61,15       | 15,3<br>9    | -4,50 | 8,36         | 1                | 7,19  | 2,70          | 3,28         |
| <b>ethylen</b>         | obklad         | před                  | 71,39       | 12,4<br>6    | -1,20 | -            | 4                | 8,74  | 5             | -            |
|                        |                | po                    | 56,98       | 13,0<br>9    | -3,50 | 1            | 14,6<br>2        | 7,21  | 9,44          | 5,08         |
| <b>voda</b>            | obklad         | před                  | 67,52       | 15,0<br>0    | -2,20 | -            | 4                | 5,82  | 5,64          | -            |
|                        |                | po                    | 50,21       | 16,7<br>5    | -5,40 | 9            | 17,6<br>9        | 10,54 | 2,67          | 9,88         |

$\Delta E^*$  = celková barevná diference

Obr. 19

Graf závislosti celkové barevné změny  $\Delta E$  na způsobu čištění



Z výsledků měření vyplývá, druh plísně *Fusarium oxysporum* se nepodařilo odstranit použitými činidly. Nejeftivnější z použitých prostředků se ukázal být 1,4-dioxan, obklad, po kterém došlo ke změně barevnosti skvrny. (obr.č. 1.)

Odolnost *Fusaria oxysporum* na působení organických rozpouštědel je způsobena vegetativní povahou Melaninu – přirozeného pigmentu -, který v případě *Fusaria* je chráněn chitinovým povrchem, bez jehož odstranění nelze působit na samotný pigment. Z toho důvodu doporučuje Baldwin (bibl.1, str.91) použití enzymů a Szczepanowska doporučuje použití laseru. (bibl. 4).

Jelikož výsledky čištění, ke kterým jsme dospěli v této fázi, jsou v rozporu s výsledky prezentovanými v bibliografii č. 4, str.147-160, bude nutné pokračovat v práci dále.

#### Plán prací na rok 2008

Pokračování prací na odstraňování skvrn vzniklých působením hub; *penicilium chrysogenum* a *cladosporium cladosporioides*

## **Bibliografie**

- 1/ Baldwin A.M, An introduction to Tiffany studies in R. Koestler ET Al Art biology and conservation; biodeterioration of works of art, MMA 2003 pp 82-
- 2/ Di Bonaventura et.al Studies of fungal infestation of Tiffanies drawings, in R. Koestler ET Al Art biology and conservation; biodeterioration of works of art, MMA 2003
- 3/ Wojtczak Mirosława Możliwości wykorzystania rozpuszczalników organicznych do usuwania zaplamień grzybowych z papierów zabytkowych, UMK Toruń 1978
- 4/ H.Szczepanowska, C.M. Lovett, A study of removal and prevention of fungal stains on paper. JAIC, 1992, vol.31 issue 2, pp. 147-160.
- 5/ Kruszewska Barbara Badania nad możliwością usuwania z papieru zaplamień grzybowych UMK, Toruń 1977 (?)
- 6/ Mandrioli Paolo, Cneva Giulia, Sabioni Kristiny Cultural heritage and aerobiology, Kluwer Academic Publisher, 2003
- 7/ Florian Mary-Lou E. Fungl facto, Archetype, 2004
- 8/ Strzelczyk Alicja B. Karbowska-Berent Joanna, Drobnoustroje i owady niszczące zabytki i ich zwalczanie UMK, Toruń 2004