

Joanna Karbowska-Berent

# Dezynfekcja chemiczna zabytków na podłożu papierowym – skuteczność i zagrożenia

Wydawnictwo Naukowe  
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika



ROZPRAWA HABILITACYJNA

Joanna Karbowska-Berent

# **Dezynfekcja chemiczna zabytków na podłożu papierowym – skuteczność i zagrożenia**

Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

Toruń 2014

Recenzentki

*Marzena Ciechańska*

*Beata Gutarowska*

Opracowanie redakcyjne

*Iwona Wakarecy*

Projekt okładki

*Monika Pest*

Na okładce wykorzystano prace:

© Jag\_cz – Fotolia.com oraz © Sylvie Bouchard – Fotolia.com

ISBN 978-83-231-3088-8

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe  
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika

Toruń 2014

WYDAWNICTWO NAUKOWE  
UNIwersytetu MIKOŁAJA KOPERNIKA

Redakcja: ul. Gagarina 5, 87-100 Toruń  
tel. (56) 611 42 95, fax (56) 611 47 05  
e-mail: wydawnictwo@umk.pl

Dystrybucja: ul. Reja 25, 87-100 Toruń  
tel./fax (56) 611 42 38  
e-mail: books@umk.pl

[www.wydawnictwoumk.pl](http://www.wydawnictwoumk.pl)

Druk i oprawa: Drukarnia WN UMK  
ul. Gagarina 5, 87-100 Toruń

# Spis treści

---

Podziękowania .....	9
Skróty i oznaczenia stosowane w pracy .....	11
<b>1. Wstęp .....</b>	<b>13</b>
<b>2. Stan zagadnienia .....</b>	<b>15</b>
2.1. Papier – powstawanie i zastosowania .....	15
2.2. Biodeterioracja papieru .....	28
2.2.1. Główne składniki obiektów papierowych .....	29
2.2.2. Czynniki środowiskowe wpływające na biodeteriorację papieru .....	34
2.2.3. Mechanizmy biodeterioracji zabytków na podłożu z papieru .....	38
2.2.4. Inne objawy rozwoju grzybów strzępkowych na papierze .....	45
2.2.5. Objawy rozwoju podstawczaków na papierze .....	54
2.2.6. Objawy rozwoju bakterii na papierze .....	54
2.2.7. Foxing .....	56
2.3. Dezynfekcja – zagadnienia ogólne .....	59
2.3.1. Regulacje prawne dotyczące produktów biobójczych .....	59
2.3.2. Podział biocydów ze względu na budowę chemiczną i mechanizmy oddziaływania na drobnoustroje .....	61
2.3.3. Specyfika dezynfekcji zabytków na podłożu z papieru .....	63
2.3.3.1. Dezynfekcja masowa zbiorów <i>in situ</i> .....	65
2.3.3.2. Dezynfekcja masowa zbiorów poza miejscem ich przechowywania .....	68
2.3.3.3. Metody dezynfekcji pojedynczych obiektów .....	71
2.3.3.4. XXI wiek – wiek bez dezynfekcji zbiorów na papierze? .....	78
<b>3. Cele pracy .....</b>	<b>79</b>
<b>4. Materiały i metody badań .....</b>	<b>81</b>
4.1. Preparaty biobójcze .....	81
4.2. Mikroorganizmy i podłoża hodowlane .....	84
4.3. Oznaczanie skuteczności preparatów biobójczych wobec grzybów .....	84
4.3.1. Metoda dyfuzyjna krążków bibułowych .....	84

4.3.2.	Oznaczanie skuteczności dezynfekcji metodą kąpeli . . . . .	85
4.3.2.1.	Kąpiele krążków pożywki ze wzrostem grzybów . . . . .	85
4.3.2.2.	Kąpiele papieru ze wzrostem grzybów . . . . .	86
4.3.2.3.	Obliczanie stopnia redukcji liczebności grzybów po dezynfekcji . . . . .	89
4.3.3.	Oznaczanie skuteczności dezynfekcji za pomocą gazów i par . . . . .	89
4.3.3.1.	Zamgławianie preparatem QAC-5 . . . . .	89
4.3.3.2.	Działanie waporyzowanym nadtlakiem wodoru i ozonowanie . . . . .	91
4.3.3.3.	Dezynfekcja w parach 4-chloro-3-metylofenolu i olejków eterycznych . . . . .	92
4.4.	Badania wpływu dezynfekcji na właściwości papieru . . . . .	95
4.4.1.	Charakterystyka papierów testowanych i ich dezynfekcja . . . . .	95
4.4.2.	Oznaczanie pozostałości preparatów biobójczych w papierach po dezynfekcji . . . . .	96
4.4.3.	Oznaczanie pH papieru po dezynfekcji . . . . .	97
4.4.4.	Analiza właściwości optycznych papieru po dezynfekcji . . . . .	97
4.4.5.	Analiza właściwości wytrzymałościowych papieru po dezynfekcji . .	99
4.4.6.	Ocena higroskopijności papieru . . . . .	99
4.4.7.	Oznaczanie liczby miedziowej . . . . .	101
4.5.	Określanie wpływu dezynfekcji na nośniki pisma i obrazu na papierze . . .	101
<b>5.</b>	<b>Wyniki . . . . .</b>	<b>103</b>
5.1.	Skuteczność wybranych preparatów biobójczych wobec mikroorganizmów . . . . .	103
5.1.1.	Wrażliwość grzybów strzępkowych oceniana metodą dyfuzyjną krążków bibułowych . . . . .	103
5.1.2.	Skuteczność kąpeli dezynfekujących dla krążków pożywki ze wzrostem grzybów . . . . .	111
5.1.3.	Skuteczność kąpeli dezynfekujących dla papieru ze wzrostem grzybów . . . . .	121
5.1.3.1.	Papier z mieszaniną grzybów . . . . .	121
5.1.3.2.	Papier z pojedynczymi szczepami grzybów . . . . .	122
5.1.4.	Skuteczność dezynfekcji przy zastosowaniu par, gazów lub mgły . . .	126
5.1.4.1.	Zamgławianie preparatem QAC-5 . . . . .	126
5.1.4.2.	Działanie waporyzowanego nadtlaku wodoru i ozonu . . . . .	128
5.1.4.3.	Działanie par 4-chloro-3-metylofenolu i olejków eterycznych . . . . .	129
5.2.	Wpływ preparatów biobójczych na właściwości papieru . . . . .	132
5.2.1.	Charakterystyka właściwości fizykochemicznych roztworów do dezynfekcji zabytkowego papieru . . . . .	132
5.2.2.	Pozostałości związków aktywnych w papierach testowych po dezynfekcji . . . . .	133
5.2.3.	Zmiany pH papierów testowych po dezynfekcji . . . . .	135
5.2.4.	Zmiany właściwości optycznych papierów po dezynfekcji . . . . .	139

---

5.2.5. Zmiany właściwości wytrzymałościowych papierów po dezynfekcji .	145
5.2.6. Zmiany higroskopijności papieru . . . . .	150
5.2.7. Zmiany liczb miedziowych papieru po dezynfekcji . . . . .	150
5.3. Wpływ dezynfekcji na media na papierze . . . . .	151
<b>6. Dyskusja . . . . .</b>	<b>169</b>
6.1. Ocena metod badania skuteczności zwalczania grzybów strzępkowych na zabytkowym papierze . . . . .	169
6.2. Ocena zastosowanych preparatów biobójczych i metod dezynfekcji w odniesieniu do zabytkowego papieru . . . . .	172
6.3. Wrażliwość grzybów strzępkowych na zastosowane produkty biobójcze . .	188
6.4. Znaczenie uzyskanych wyników dla konserwacji zabytków na podłożu papierowym . . . . .	189
<b>7. Wnioski . . . . .</b>	<b>193</b>
<b>8. Literatura . . . . .</b>	<b>197</b>
<b>9. Summary . . . . .</b>	<b>215</b>

## 1. Wstęp

---

Związki nauk przyrodniczych z naukami o sztuce są rozmaitej natury. Większość składników dzieł sztuki i zabytków historycznych wywodzi się ze źródeł naturalnych. Należą do nich bowiem: drewno, papier złożony z włókien roślinnych z dodatkiem klejów skrobiowych lub żelatynowych, tkaniny z włókien roślinnych lub zwierzęcych, skóry zwierzęce, kamień, naturalne pigmenty mineralne, barwniki pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, spoiwa używane w malarstwie. Dopiero w sztuce współczesnej pojawiły się tworzywa sztuczne, syntetyczne kleje i barwniki.

W ciągu wielu lat użytkowania, eksponowania bądź przechowywania obiekty te przeważnie ulegały powolnemu niszczeniu wskutek działania czynników fizycznych, takich jak wahania temperatury, nasłonecznienie, wiatry, oraz związków chemicznych. Szkodliwie działające związki chemiczne mogły być zawarte w samych obiektach, na przykład kwaśne związki w papierach XIX-wiecznych, lub mogły stanowić zanieczyszczenia powietrza (dیتlenek siarki, tlenki azotu i in.). Do zniszczeń zabytków w znacznym stopniu przyczyniała się woda, zarówno jako rozpuszczalnik powodujący przemieszczanie się soli w murze czy migrację barwników i tuszy w papierze, jak i jako nieodzowny czynnik współtworzący środowisko, w którym mogą rozwijać się organizmy żywe – bakterie, grzyby, glony, porosty, mchy, a także paprocie i rośliny nasienne. To właśnie ich rozwój i niszcząca działalność wobec zabytków stanowi kolejne miejsce styku przyrody i sztuki, a jednocześnie jest przyczyną powstania nowej dziedziny nauki, zajmującej się badaniem biodeterioracji i ochroną zabytków przed zniszczeniami biologicznymi.

Ochrona zabytków przed mikroorganizmami rozwija się na świecie i w Polsce od lat 60. XX w. i obejmuje wiedzę o mikroorganizmach niszczących zabytki, mechanizmach biodeterioracji oraz preparatach biobójczych i metodach dezynfekcji. Mimo że dotąd zgromadzona wiedza na temat zwalczania mikroorganizmów jest ogromna, nie może być bezpośrednio przeniesiona na pole dezynfekcji zabytków, ponieważ

trzeba najpierw uwzględnić specyfikę tej dziedziny. Oznacza to przede wszystkim, aby proponowane konserwatorom zabytków preparaty biobójcze i metody, poza oczywistym postulatem wysokiej skuteczności działania dezynfekującego, w żaden sposób niekorzystnie nie wpływały na substancję zabytkową ani bezpośrednio po aplikacji, ani w długim czasie. W niniejszej książce przedstawiono wyniki badań, na ile dostępne obecnie na rynku biocydy i metody ich stosowania spełniają te wymagania w odniesieniu do zabytków na podłożu papierowym. Wiedza ta ma pomóc konserwatorom w podjęciu decyzji, jaki preparat biobójczy i jaką metodę dezynfekcji należy wybrać dla konkretnego zabytku.



## 2. Stan zagadnienia

---

### 2.1. Papier – powstawanie i zastosowania

Od początku istnienia ludzie starali się przekazywać swoje myśli i doświadczenia innym ludziom i kolejnym pokoleniom. Wynalezienie w Chinach papieru przed ok. dwoma tysiącami lat i następnie rozprzestrzenienie się tego wynalazku na cały świat wniosło ogromny wkład do rozwoju cywilizacji. Papier jest przede wszystkim używany do zapisywania informacji – stanowi więc podłoże rękopisów, dokumentów, projektów, map, globusów, korespondencji prywatnej i urzędowej (ryc. 2.1–2.4). Na papierze powstały i nadal powstają miliony egzemplarzy książek, gazet, czasopism, druków ulotnych czy reklamowych (ryc. 2.5 i 2.6). Prawie od razu po wynalezieniu papier trafił do pracowni artystów, którzy tworzyli na nim dzieła artystycznej kaligrafii, rysunki, grafiki, akwarele, pastele, plakaty, projekty i in. Na papierze powstawały prace wielkich mistrzów – szkice i rysunki Leonarda da Vinci, Michała Anioła, Rembrandta, drzeworyty i miedzioryty Albrechta Dürera, Rembrandta, Francesca Goi, Władysława Skoczylasa, akwarele Juliana Fałata, Piotra Michałowskiego, pastele Edgara Degasa, Stanisława Wyspiańskiego, Witkacego, Pabla Picassa i innych (ryc. 2.7–2.12). Liczne na całym świecie są kolekcje fotografii wykonanych różnymi technikami, a także pocztówek i znaczków pocztowych (ryc. 2.13). Eleganckie damy używały wachlarzy o papierowym obleczeniu, pokrytym malowidłami. Obecnie papier jest nie tylko podłożem dla pisma, druku lub obrazu, ale bywa samodzielny dziełem sztuki, bowiem artyści tworzą z niego rzeźby, stroje i reliefy. Papier jest uniwersalny i wszechobecny – w każdym muzeum, nawet muzeum techniki, znajduje się kolekcja zbiorów na podłożu papierowym (Wojtczak, 2012).

Historię papieru można podzielić na dwa etapy: pierwszy, zapoczątkowany prawdopodobnie w I w. n.e., w którym arkusze papieru, tzw. ręcznie czerpanego, wykonywano ręcznie, i drugi, zapoczątkowany wynalezieniem maszyny papierniczej w 1799 roku.

Istota wytwarzania papieru w obu procesach technologicznych pozostaje niezmienna i 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 sklejają się ze sobą, tworząc arkusz. Aby uczynić arkusz włókien celulozowych przydatnym do pisania lub drukowania, wymagane jest tzw. zaklejenie. Dodatek kleju zmniejsza zdolność arkusza do wchłaniania cieczy, w tym wody, atramentu, farb drukarskich, a także zwiększa wytrzymałość i sztywność papieru (Dąbrowski i Siniarska-Czaplicka, 1991, Daniels, 2006).

W Chinach, w pierwszych wiekach po wynalezieniu papieru, które przypisuje się chińskiemu ministrowi Caj Lunowi, surowcami do jego wytwarzania były głównie włókna łykowe preparowane z drzew i krzewów, np. morwy papierniczej (*kōzo*), starych sieci rybackich, szmat konopnych i lnianych, młodych pędów bambusa, słomy, z czasem także zużytego papieru. W trakcie intensywnego ubijania rozdrobnionych surowców młotami w zawieszynie wodnej następowało tzw. mielenie, którego głównym efektem było rozluźnienie struktury włókien (rozwłóknianie, fibrylacja wewnętrzna) oraz uszkodzenie ich powierzchni (fibrylacja zewnętrzna). Powstałą zawieszinę czerpano za pomocą prostych form, tzw. pływających, lub bardziej skomplikowanych, tzw. zanurzeniowych z ruchomym sitem. Na formach pozostawały warstwy zdeintegrowanych włókien roślinnych, które po wyschnięciu tworzyły arkusz papieru (Przybysz, 1997, Dąbrowski, 2001).

Podstawowym zastosowaniem papieru w Chinach było użycie go jako podłoża dla pisma, artystycznej kaligrafii lub malarstwa, a także jako podłoża odbitek drzeworytniczych. Z Chin technologia wytwarzania papieru przeniknęła do Korei (372 lub 384 r.), do Japonii (610 r.) i za pośrednictwem Nepalu do Indii (850 r.). W Korei po raz pierwszy zastosowano barwienie papieru w masie oraz wynaleziono papierowe koperty. W Japonii papier znalazł szerokie zastosowanie w wyposażaniu mieszkań, do wytwarzania odzieży i tkanin z nici z opłotem papierowym. Już ok. 300 r. papier wytwarzano w oazach Azji Środkowej. W 712 r. arabski wódz ibn Kutayba zdobył Samarkandę, w której działało kilka warsztatów papierniczych. Docenił on papier jako podłoże nadające się do propagowania Koranu i odtąd nastąpiło szybkie przemieszczanie się tego wynalazku na wszystkie terytoria opanowywane przez Arabów – od rzeki Indus i gór Tien-szan na wschodzie aż do Pirenejów i Atlantyku na zachodzie. Spowodowało to m.in. zahamowanie, a w X w. całkowite wstrzymanie wytwarzania papirusu (Turner i Skiöld, 1983, Dąbrowski, 2001).

W roku 711 Arabowie pokonali Wizygotów na Półwyspie Iberyjskim i założyli niezależny emirat, a później kalifat ze stolicą w Kordobie. W tym nowym państwie arabskim nastąpił szybki rozwój gospodarczy, czemu towarzyszył rozkwit kultury i nauki. W mieście Xativa (obecnie San Felipe w Walencji) już w XI w. działały warsz-

Jednocześnie proszę Cię o następującą  
 informację. Treva, starsza córka moja,  
 majechać w końcu czerwca na miesiąc  
 w góry dla poprawienia zdrowia.  
 Posiada wzdarcany kocioł 1000 metrów.  
 Mógłbyś przez znajome osoby w Gre-  
 noble mogła nam wskazać, w której  
 części miasta, odpowiedni dla niej  
 hotel lub pensjonat, ustawiony,  
 osłonięty od wiatrów, na stoku  
 wzgórz, nie zaś w głębi wales-  
 niowej doliny, - jeżeli można lasy  
 w pobliżu. Podobno kocioł Gravié  
 Charreux są odpowiednim miejscem.  
 Nie chodzi o zbytek ani o pałac,  
 ale o czysty dom, dobrą zaporę  
 i możliwość ciepłej kąpieli. Cóż proszę  
 nie ona znaleźć średnią, - leubandię  
 i jej męża na parę tygodni  
 do niej przyjechać. Gdybyś Ty lub  
 córka Twoja słyszały o odpowiednim  
 miejscu, bądź wina rodzimego za  
 wiadomości.

Do miłego zdrowia  
 M. Curie

BK 2630

Ryc. 2.1. Autograf listu Marii Curie-Skłodowskiej do Zosi Kowalewskiej  
 z 14.05.1930 r. (papier maszynowy, atrament brązowy) (stan po konserwacji,  
 fot. M. Pronobis-Gajdzis i J. Czuczko). Ze zbiorów Biblioteki Kórnickiej PAN  
 w Kórniku (nr inwent. BK 2630)