

Piotr Rudniewski, Jerzy Ważny

Badanie skuteczności fungicydów przeciwko grzybom powodującym degradację papieru : część I : przegląd metodyki

Ochrona Zabytków 50/3, 294-299

1997

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

BADANIE SKUTECZNOŚCI FUNGICYDÓW PRZECIWKO GRZYBOM POWODUJĄCYM DEGRADACJĘ PAPIERU CZĘŚĆ I. PRZEGLĄD METODYKI

Pleśnienie papieru będącego podłożem zabytkowych książek, grafik, rycin, dokumentów, fotografii, gazet i innych obiektów należy do częstych, a zarazem poważnych problemów konserwatorskich w muzeach, archiwach i bibliotekach. Liczne mikroorganizmy, a w szczególności grzyby z podgrup workowców (*Ascomycetes*), grzybów niedoskonałych (*Deuteromycetes*) i sprzężniaków (*Zygomycotina*), w warunkach podwyższonej wilgotności i ograniczonego przepływu powietrza rozwijają się na papierze w formie grzybni, organów rozmnażania i licznych zarodników. W efekcie na powierzchni obiektów tworzą się barwne plamistości lub odbarwienia różnych rozmiarów, form i barw. Zniekształca się lub zanika warstwa malarska, rysunek, znaki pisarskie i drukarskie. Jednocześnie grzyby pobierając pokarm z podłoża powodują enzymatyczny rozkład jego składników, tj. celulozy, hemiceluloz i ligniny, często do ich całkowitego rozpadu. W wielu przypadkach metabolity grzybów aktywizują w podłożu różne reakcje chemiczne, np. z żelazem, potencjując niekorzystne zmiany w obiekcie.

Jako źródła energii wykorzystywane przez grzyby mogą być również kleje, spoiwa farb, pigmenty i barwniki, a także pyły organiczne gromadzące się na powierzchni papieru. Porażeniu ulegają także i inne materiały towarzyszące papierowi, takie jak tkanina, pergamin, skóra, drewno itp.

Problem jest tym poważniejszy, że liczne gatunki grzybów atakujące papier przejawiają również działanie chorobotwórcze, wywołując grzybicę skóry, dróg oddechowych, nowotwory i inne schorzenia¹.

Mikroflora porażająca papier jest poznana dość dokładnie. Wykaz grzybów występujących na różnych obiektach, w różnych środowiskach liczy kilkaset gatunków. Niuksza (1956, 1961, 1974)² podaje występujące na papierze, książkach i masach celulozowych w Rosji około 300 gatunków grzybów. Gallo (1961, 1985)³ przedstawiła wykaz licznych grzybów porażających obiekty w archiwach i bibliotekach Włoch. Savulescu i Lazar (1971)⁴ znaleźli w archiwach Rumunii 60 gatunków, a Kerner-Gang i Nirenberg (1980)⁵ podają przegląd kilkunastu gatunków występujących na składowanych książkach na terenie Niemiec. Lea Nol i współpracownicy (1983)⁶ badali mikroflorę występującą na papierze znaczków pocztowych w Izraelu. W Indiach Dhawan i Agrawal (1986)⁷ izolowali 23 gatunki grzybów porażających miniatury i litografie w warunkach muzealnych.

W warunkach polskich szerokie badania przeprowadzone przez Kowalika i Sadurską (1956)⁸, Kowalika i współpracowników (1963)⁹ oraz Sadurską (1976)¹⁰ wykazały obecność na papierze przeszło 50 gatunków o różnej częstotliwości występowania i szkodliwości. Szostak-Kotowa (1990)¹¹ w magazynach Archiwum Państwowego w Krakowie wykryła występowanie 31 gatunków w powietrzu, a 10 z nich wyizolowała z papieru.

Istnieje zatem poważne zagrożenie przez mikroorganizmy, a tym samym bezsprzeczna potrzeba stosowania w wielu przypadkach środków chemicznych—fungicydów o sprawdzonej skuteczności — chroniących zabytkowe obiekty na podłożu z papieru przed degradacją.

1. F. Gallo, P. Gallo, *Prove di sensibilità el nystatine alla griseofulvina di alcuni micete corticoli patogeni per l'uomo*, „Bolletino dell' Istituto di Patologia del Libro” 1961, nr 2(3-4), s. 221-236.

2. J. P. Niuksza, *Mikroflora knig i bumag*, „Botaniczeskij Żurnal” 1956, nr 41, s. 797-809; teże, *Taksonomiczeskij obzor gribow obitajuszczich na bumagie, knigach i bumażnoj massie*, „Botaniczeskij Żurnal” 1961, nr 46, s. 70-79; teże, *Griby obitajuszczije na bumagie*, „Mikologia i Fitopatologia” 1974, nr 8(4), s. 306-311; teże, *Obrazowanije soobszczestw gribow rozwijajuszczich na bumagie*, „Mikologia i Fitopatologia”, 1974, 8(6), s. 478-482.

3. F. Gallo, *Gli agenti biologici che danneggiano il materiale cartaceo delgi archivi a delle biblioteche*, „Bolletino dell' Istituto di Patologia del Libro” 1961, nr 20(1-2), s. 36-60; teże, *Biological factors in deterioration of paper*, „Book ICCROM” 1985, s. 159.

4. A. Savulescu, V. Lazar, *Considerations on the mycoflora of archives stores of Romania*, „Revue Roumaine de Biologie-Botanique” 1971, nr 16, s. 383-387.

5. W. Kerner-Gang, H. J. Nirenberg, *Izolierung von Pilzen aus beschädigten lang-fustig gehegerten Büchern*, „Material und Organismen” 1980, nr 15(3), s. 225-233.

6. L. Nol, J. Henis, R. G. Kenneth, *Biological factors of foxing in postage stamp paper*, „International Biodeterioration Bulletin” 1983, nr 14(1), s. 19.

7. S. Dhawan, O. P. Agrawal, *Fungal flora miniatura paper paintings and lithographs*, „International Biodeterioration Bulletin” 1986, nr 22(2), s. 95-99.

8. R. Kowalik, I. Sadurska, *Mikroflora niszcząca papier, skórę i pieczęcie woskowe występująca w powietrzu magazynów archiwalnych*, „Acta Microbiologica Polonica” 1956, nr 5, s. 277-284.

9. R. Kowalik, I. Sadurska, E. Czerwińska, *Zniszczenie papieru przez mikroflorę*, „Blok — Notes Muzeum A. Mickiewicza”, 1963 nr 2, s. 257-312.

10. I. Sadurska, *Mikrobiologiczny rozkład materiałów archiwalnych*, „Archeion” 1976, nr 64, s. 27-35.

11. J. Szostak-Kotowa, *Mikroflora celulozyczna występująca w wybranych magazynach Archiwum Państwowego w Krakowie*, „Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie” 1990, nr 319, s. 67-74.

Szczególne znaczenie w tym względzie odgrywa ocena skuteczności działania tych fungicydów przez dobór i zastosowanie odpowiednich, obiektywnych metod jej oznaczania.

Stan zagadnienia

Badania wartości grzybobójczej fungicydów stosowanych w konserwacji papieru przeprowadza się do- tychczas dwiema głównymi metodami: na pożywkach sztucznych oraz na podłożu naturalnym.

Pierwsza z tych metod, tzw. metoda pożywkowa lub agarowa, służy najczęściej do wstępnej oceny (*skryningu*) przydatności związków chemicznych do celów konserwacji nie tylko papieru i kartonu, ale i innych materiałów. Polega ona na wprowadzeniu szeregu koncentracji badanego fungicydu do pożywki w płytkach Petriego, kolbach lub probówkach i na ocenie lub pomiarze wzrostu zaszczerpionych grzybów testowych. Została ona po raz pierwszy zastosowana przez Seidenschura (1901)¹², który użył jako podłoża żelatynę, a jako grzyby testowe *Penicillium glaucum* i *Mucor mucedo*. Malenkovic (1904, 1907)¹³ i Netzsch (1910)¹⁴ na takim samym podłożu badali toksyczność w stosunku do niezidentyfikowanych grzybów pleśniowych. Agar jako podłoże zastosował pierwszy Zehl (1908)¹⁵, badając toksyczność oleju kreozotowego w stosunku do *Aspergillus niger*, a nieco później Weiss (1911)¹⁶ w stosunku do *Penicillium sp.*

Metoda pożywkowa z zastosowaniem agaru wzbogaconego najczęściej ekstraktem maltozowym, była następnie szeroko stosowana do badań reakcji grzy-

bów niszczących drewno głównie w USA (Humphrey i Fleming 1915¹⁷, Richards 1923, 1924, 1925¹⁸, Schnitz i wsp. 1930¹⁹), ale także w Europie (Falck 1912²⁰, Liese 1928²¹, Rabanus 1931²²). Spotkała się ona z krytyką (Findlay 1932²³ i Popov 1933²⁴), zarzucającą głównie odmiennosc warunków rozwoju grzybów na podłożu agarowym, w porównaniu do papieru, drewna i innych materiałów, dla ochrony których badane fungicydy były przeznaczone. Zaletą metody jest krótki okres badawczy, nie przekraczający zwykle 2–3 tygodni. Mimo zastrzeżeń, metoda pożywkowa jest ciągle zalecana i stosowana jako metoda wstępna do selekcji związków chemicznych z punktu widzenia ich skuteczności (*skryning*) oraz w badaniach naukowych. Metoda agarowa znalazła szerokie zastosowanie w USA dla wstępnej oceny fungicydów w przemyśle papierniczym.

Po opracowaniu w 1946 r. (Schema²⁵) metodyki badań, począwszy od roku 1953 przez wiele lat publikowano biuletyny informujące o wynikach przeprowadzonych oznaczeń skryningowych licznych związków i preparatów chemicznych (Schema i Conkey 1953²⁶, Conkey 1969²⁷). Na przestrzeni lat zbadano toksyczność wieluset tego typu związków w stosunku do wybranych dwóch grzybów testowych (*Aspergillus niger* i *Penicillium expansum*) oraz dwóch bakterii. Wyniki podawano w ppm koncentracji hamującej wzrost po 15 dniach.

Duncan (1960)²⁸ zbadała metodą agarową tolerancję 32 grzybów rozkładu szarego (pleśniowego) drewna na 9 podstawowych fungicydów stosowanych w praktyce. Theden i Schultze-Motel (1960)²⁹ zasto-

12. F. Seidenschura, *Die ekonomische Tränkung von Holz mit Teeröl*, „Zeitschrift für Angewandte Chemie” 1901, nr 18, s. 440–448.

13. B. Malenkovic, *Zur Lehre und Anwendung der Holzkonser- vierung in Hochbau*, „Mitteilungen gegenstand Artillerie und Genie- wesen” 1904, nr 35, s. 311–333; tenże, *Die Holzkonser- vierung in Hochbaue, mit besonderer Rücksichrame auf die Bekämpfung des Hausschwammes*, Wien–Berlin 1907, ss. 301.

14. I. Netzsch, *Die Bedeutung der Fluorverbindungen für die Holz- konser- vierung*, „Naturwissenschaftliche Zeitschrift für Forst- und Landwirtschaft” 1910, nr 8, s. 377–389.

15. B. Zehl, „Zeitschrift für allgemeine Physiologie” 1908, nr 8, s. 140–190.

16. J. M. Weiss, *The antiseptic effect of creosote oil and other oils used for preserving timber*, „Journal of Society of Chemical Industry” 1911, nr 30, s. 1348–1353.

17. C. J. Humphrey, R. M. Fleming, *The toxicity to fungi of various oils and salts, particularly those used in wood preservation*, „Journal of Industrial and Engineering Chemistry” 1915, nr 7, s. 652.

18. C. A. Richards, *Methods of testing the relative toxicity of wood preservatives*, „Proceedings of the American Wood Preservers’ Association” [dalej: Proc. AWWA] 1923, nr 19, s. 127–135; tenże, *The comparative resistance of 17 species of wood destroying fungi to sodium-fluoride*, Proc. AWWA 1924, nr 20, s. 37–44; tenże, *The comparative resistance of eighteen species of wood destroying fungi to zinc chloride*, Proc. AWWA 1925, nr 21.

19. H. Schnitz i inni, *A suggested toximetric method for wood pre- servatives*, „Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Ana- lytical Edition” 1930, nr 2, s. 361–363 i Proc. AWWA 1931, nr 7, s. 81–86.

20. R. Falck, *Die Merulius — Fäule des Bauholzes*, „Hausschwam- mfor- schungen”, A. Moller (Ed.), 1912, Heft 6, s. 334.

21. J. Liese, *Verhalten holzerstörender Pilze gegenüber verschiedener Holzarten und Giftstoffe*, „Angewandte Botanik” 1928, nr 10, s. 156–170.

22. A. Rabanus, *Über die Säure — Production von Pilzen und deren Einfluss auf die Wirkung von Holzschutzmitteln*, „Mitteilungen Fach- auss für Holzfragen bei Deutsches Irgen und Deutsches Forstve- rein” 1931, nr 23, s. 77.

23. W. P. K. Findlay, *Laboratory methods for testing wood preser- vatives*, „Annals Review of Applied Biology” 1932, nr 19, s. 271–280.

24. B. C. Flerov, C. A. Popov, *Methode zur Untersuchung der Wirkung von antiseptischen Mitteln*, „Angewandte Botanik” 1933, nr 15, s. 386–406.

25. B. F. Schema, *Method for evaluating the fungicidal properties of treated paper and paperboard*, „Paper Trade Journal” 1946, nr 123(24), s. 137–139.

26. B. F. Schema, J. Conkey, *Relative toxicity of disinfectants available for use in the pulp and paper industry*, „Journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry” [dalej: TAPPI] 1953, nr 36(11), s. 20.

27. J. H. Conkey, *Relative toxicity of biostatic agents suggested for use in the pulp and paper industry*, 1968, review, TAPPI 1969, nr 52(12), s. 2311–2311f.

28. C. G. Duncan, *Soft-rot in wood and toxicity studies on causal fungi*, „Proceedings of the American Wood Preservers’ Association” 1960, nr 36, s. 27–34.

29. G. Theden, M. Schultze-Motel, *Untersuchungen über sieben zur Prüfung der Schimmelwiderstandfähigkeit von Werkstoffen benutzte Pilze*, „Angewandte Botanik” 1960, nr 34(3–4), s. 133–157.

sowali 6-stopniową skalę dla oceny wzrostu grzybni na agarze maltozowym 7 gatunków po 14 dniach w obecności kilku środków grzybobójczych. Kowalik i wsp. (1963)³⁰ podali opis metody agarowej, nazwanej mylnie metodą Vincent (Vincent i Vincent 1944)³¹, według której zbadali wartość grzybobójczą 8 fungicydów zalecanych do konserwacji papieru, w tym p-chloro-m-krézolu. Mierzyli oni średnicę kolonii 10 grzybów testowych po 10 dniach wzrostu na pożywce maltozowo-ziemniaczanej, przyjmując jako wynik różnicę pomiędzy kontrolnymi płytkami Petriego, a zawierającymi różne stężenia fungicydów.

Mazzucchetti (1965)³² badał skuteczność 10 czwartorzędowych związków amoniowych w stosunku do grzybów *Chaetomium globosum*, *Aspergillus terreus* i *Aspergillus niger* stosując agar z dodatkiem składników mineralnych.

Kerner-Gang (1965–1966)³³ oznaczała wartość grzybobójczą 3 preparatów stosowanych do ochrony różnych materiałów, w tym papieru, w stosunku do 30 grzybów testowych. Ocenę wyników przeprowadzano po 14 dniach według 7 stopni, metodą wizualną oraz pomiaru średnicy kolonii.

Gorszyn i Teliatnikowa (1967)³⁴ oraz Gorszyn i Lwowa (1967)³⁵ zastosowali ośmiokierunkowe kryterium oceny grzybów powodujących pleśnienie i siniznę drewna przy ich wroście na pożywce agarowo-brzeczkowej z różną koncentracją pięciochlorofenolanu sodu i trzech innych fungicydów.

Czerwińska (1969)³⁶ zaproponowała pożywkę z żeluz krzemionkowego lub agaru do badań skuteczności fungicydów stosowanych w ochronie materiałów.

Strzelczyk (1969)³⁷ badała na pożywce agarowej wpływ par tymolu i octanu fenylortęciowego na kiełkowanie zarodników i zmiany morfologii strzępek grzybów niszczących zabytkowe księgi.

Metodę agarową w próbkach zastosował Ważny (1970)³⁸ do oceny toksyczności licznych fungicydów przeciwko grzybom rozkładu pleśniowego drewna. Strzelczyk (1975, 1976)³⁹ kontynuowała badania metodą agarową nad reakcją grzybów porażających zabytkowy papier na różne fungicydy. Oceniano szybkość wzrostu grzybni, intensywność zarodnikowania, zdolność ich kiełkowania i aktywność celulolityczną przy różnych stężeniach biocydów oraz ich zdolność adaptacyjną. W kolejnej pracy Strzelczyk i Rosa (1977)⁴⁰ badały wpływ Sterinolu na wzrost na pożywce agarowej 12 grzybów.

Ważny i Grzywacz (1976)⁴¹, badając fungicydy systemiczne na pożywce agarowej, wprowadzili do metodyki pojęcia ED₅₀ i ED₁₀₀ (*effective dosis*) oraz LD (*letal dosis*) na podstawie hamowania wzrostu grzybni w 50 lub 100% w stosunku do pożywki bez fungicydu. Ważny i Thornton (1986)⁴² stosowali tę samą metodę dla porównania reakcji na fungicydy różnych szczepów grzybów. Zagulajewa i wsp. (1981)⁴³ stosowali 11-stopniową skalę przy oznaczaniu właściwości toksycznych związków rtęciowych trimetoksylanów w stosunku do 16 grzybów testowych.

Panlus i Genth (1983)⁴⁴ badali aktywność 7 fungicydów w stosunku do licznych grzybów, podając jako wynik minimalną koncentrację biostatyczną. Gallo i Botti (1984) oceniały aktywność boraksu przeciwko 9 grzybom porażającym papier stosując pożywkę Sa-

30. R. Kowalik, I. Sadurska, E. Czerwińska, *Zniszczenie papieru przez mikroflorę*, „Blok — Notes Muzeum A. Mickiewicza” 1963, nr 2, s. 257–312.

31. J. G. Vincent, H. W. Vincent, *Filter paper disc modification of the Oxford cup Penicillium determination*, „Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine” 1944, nr 55, s. 162–164.

32. G. Mazzucchetti, *Indagine sull'attività di alcuni composti quaternari dell'ammonio su Chaetomium globosum, Aspergillus terreus e Aspergillus niger con prove su agar e su cortone*, „Cellulose e Carta” 1965, nr 6(1), s. 15–18.

33. W. Kerner-Gang, *Versuche zur Auswahl geeigneter Pilze für die Prüfung der Schimmelwiderstandsfähigkeit von Werkstoffen*, „Material und Organismen” 1965/66, nr 1(1), s. 35–74.

34. S. N. Gorszyn, B. J. Teliatnikowa, *Poridowaja, toksikologiczskaja charakteristika pentachlorofenolata natria i oksidifenolata natria po odnoszeniu k gribam siniewy i plesieni*, „Naucznyje Trudy Centralnogo Nauczno-Issledowatielskogo Instituta Miechaniczskoj Obrabotki DREWIESINY” [dalej: CNIMOD] 1967, nr 21, s. 127–139.

35. S. N. Gorszyn, G. J. Lwowa, *Poridowaja toksikologiczskaja charakteristika etilmerkur-fosfata i tetrachlorfenolata natria po odnoszeniu k gribam siniewy i plesieni*, „Naucznyje Trudy CNIMOD” 1967, nr 21, s. 140–146.

36. E. Czerwińska, *Metody badania fungicydów stosowanych w ochronie materiałów*, „Postępy Mikrobiologii” 1969, nr 8, s. 127–136.

37. A. Strzelczyk, *Wpływ par fungicydów na grzyby niszczące książki zabytkowe*, (w:) *Konserwacja papieru i pergaminu*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków [dalej: BMOZ], Seria B, 1969, nr 24, s. 162–168.

38. J. Ważny, *Badanie nad występowaniem rozkładu pleśniowego drewna w Polsce*, „Zeszyty Naukowe SGGW — Leśnictwo” 1970, nr 14, s. 51–64.

39. A. Strzelczyk, *Wpływ fungicydów dodanych do podłoża na grzyby niszczące zabytkowy papier*, „Acta Mycologica” 1975, nr 11(1), s. 3–16; też, *Adaptation to fungicides of fungi damaging paper. 1. Influence of adaptation on morphology and anatomy of colonies and hyphae*, „International Biodeterioration Bulletin” 1976, nr 12(1), s. 13–26; też, *Adaptation to fungicides of fungi damaging paper. 2. Influence of adaptation on spore germination and biosynthesis of cellulolytic enzymes*, tamże, 1976, nr 12(2), s. 49–54.

40. A. Strzelczyk, H. Rosa, *Zastosowanie Sterinolu do mycia i jalowania zabytkowych książek i grafik*, „Ochrona Zabytków” 1977, nr 30(1–2), s. 70–72.

41. J. Ważny, A. Grzywacz, *Wartości toksyczne fungicydów systemicznych w stosunku do grzybów wywołujących brunatny, biały i szary rozkład drewna*, „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych” 1976, nr 178, s. 181–186.

42. J. Ważny, J. D. Thornton, *Comparative laboratory testing of strains of the dry rot fungus Serpula lacrymans (Schum ex Fr.) S. F. Gray II. The action of some wood preservatives in agar media*, „Holzforschung” 1986, nr 40(6), s. 386–388.

43. Z. A. Zagulajewa, N. F. Czernow, G. N. Azizowa, M. G. Woronkow, *Antigribnyje swojstwa merkurirowannyh (aroksimetil) — trimetoksylanow*, (w:) *Dolgowiecznost dokumenta*, „Nauka”, Leningrad 1981, s. 80–84.

44. W. Panlus, H. Genth, *Microbiocidal phenolic compounds — a critical examination* (w:) T. A. Oxley, S. Barry (eds.), *Biodeterioration* 1983, nr 5, s. 701–712.

bourauda. Po 14 dniach ekspozycji posługiwały się prostą 2-stopniową oceną wizualną. Gadd (1984)⁴⁵ oznaczał na pożywce agarowej wpływ miedzi na sporulację *Aureobasidium pullulans*, natomiast Manners i Morton (1986)⁴⁶ wpływ temperatury na inaktywację TBTO (tlenek trójbutylcynowy) przez kilka grzybów.

Wainwright i Grayston (1983)⁴⁷ badali toksyczność ciężkich metali dla kilku grzybów oznaczając wzrost ich kolonii na pożywce Czapek–Doxa.

Badania właściwości grzybobójczych fungicydów na podłożu naturalnym, tj. na papierze, zapoczątkowane zostały w latach trzydziestych. Obejmowały one papier jako obiekt konserwacji lub też jako podłoże zastępcze dla innych materiałów, jak np. drewno. Głównym, stosowanym kryterium jest stopień obrastania próbek oceniany wizualnie.

Rhodes i Gardner (1930)⁴⁸ zastosowali jako pierwsi krążki o średnicy 9 cm ze ściery papierniczego do oceny skuteczności różnych frakcji oleju węglowego. Vincent i Vincent (1944)⁴⁹ opracowali metodę oceny produkowanych przez grzyby antybiotyków, zwaną „Oxford cup”. Użyto bibuły filtracyjnej w postaci krążków o średnicy 12 mm nasyconych badanym preparatem i układanych na pożywce agarowej. Metoda ta znalazła później szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, a także w różnych modyfikacjach, przy ocenie wartości grzybobójczej fungicydów. Cruickshank (1949)⁵⁰, badając skuteczność pięciochlorofenolu w stosunku do *Aspergillus niger* i *Aspergillus versicolor*, oceniał wpływ na wyniki różnych czynników, jak grubość papieru, składu i warstwy pożywki i jej odczynu (pH). Appling i współpracownicy (1949)⁵¹ stosowali, w stosunku do tych samych grzybów, próbki papieru o wymiarach 2 x 2 cale, ale eksponowane

przez 7 i 14 dni. Vinsor (1953)⁵² używał próbek o wymiarach 1x1 cal dla oceny odporności biotycznej po 7, 14 i 21 dniach opakowań stosowanych w przemyśle kosmetycznym.

Maruzella i współpracownicy (1960)⁵³ stosowali krążki z bibuły filtracyjnej o średnicy 6,33 mm (metoda Vincent) dla 115 olejowych i 78 organicznych preparatów z punktu widzenia przydatności do ochrony drewna. Courtois (1961)⁵⁴ użył do oceny skuteczności zabezpieczania różnych materiałów, w tym papieru, podłoża ze ściery świerkowego nasyconego różnymi fungicydami. Zaproponował on kilka systemów oceny wizualnej wyników. Hirschfeld (1963) użył próbek bibuły filtracyjnej o średnicy 5,5 cm, a Mazzucchetti (1965)⁵⁵ kartonu o średnicy 10 cm dla oceny różnych środków konserwujących, stosując ocenę wizualną wg metody standardowej (TAPPI) 187 (1954)⁵⁶. Pawłowska i współpracownicy (1965)⁵⁷, oceniając liczne fungicydy użyli próbek bibuły filtracyjnej o średnicy 12 cm dla kryterium wizualnego i 1,0 x 15 cm dla kryterium wytrzymałościowego (zrywanie).

Kowalik i Sadurska (1966)⁵⁸ przeprowadzili badania nad zwalczaniem licznych grzybów parami p-chloro-m-krezolu stosując krążki bibuły filtracyjnej. Ci sami autorzy w 1968 r.⁵⁹ zastosowali próbki 100 x 80 mm poddawane na działanie grzybów przez 14 dni i oznaczeniu wytrzymałości na zrywanie. Gallo (1969)⁶⁰ stosowała bibułę filtracyjną Whatmana i papier gazetowy wg metody TAPPI 187 (1954).

Mills i wsp. (1972)⁶¹ wprowadził do oceny odporności papieru kryterium wytrzymałości na działanie kilku grzybów po 6 dniach ekspozycji. Utrata wytrzymałości wynosiła 100% dla *Chaetomium thermophili* i nieco mniej dla innych.

45. G. M. Gadd, *Effect of copper on Aureobasidium pullulans in solid medium: adaptation not necessary for tolerant behaviour*, „Transactions of British Mycological Society” 1984, nr 83(3), s. 546–549.

46. K. B. Manners, L. H. G. Morton, *Bioassay of the inactivation of TBTO by above ambient temperatures*, „Material und Organismen” 1986, nr 21(3), s. 191–202.

47. M. Wainwright, S. J. Grayston, *Reduction in heavy metal toxicity towards fungi by addition to media of sodium thiosulphate and sodium tetrathionate*, „Transactions of British Mycological Society” 1983, nr 81(3), s. 541–546.

48. F. H. Rhodes, F. T. Gardner, *A laboratory method for comparing the efficiencies of preservatives for structural timber*, Proc. AWP 1930, nr 26, s. 71–78.

49. J. G. Vincent, H. W. Vincent, *Filter paper disc modification of the Oxford cup penicillin determination*, „Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine” 1944, nr 55, s. 162–164.

50. G. A. Cruickshank, *Evaluation of mold-resisting treatment of paper and paperboard*, TAPPI 199, nr 32(8), s. 370–374.

51. J. Appling, S. J. Buckman, C. D. Cash, *Determination of the mold resistance of paper and paperboard*, TAPPI 1949, nr 32(9), s. 427–429.

52. L. J. Vinsor, *Lever-spore cloud method for the evaluation of antimycotic properties of paper and paperboard used in the soap industry*, TAPPI 1953, nr 36(5), s. 234–236.

53. J. C. Maruzella, D. A. Scrandis, J. B. Scrandis, G. Grabon, *Action of odoriferous organic chemicals and essential oils on wood*

destroying fungi, „Plant Disease Report” 1960, nr 44(10), s. 789–792.

54. H. Courtois, *Methodische Untersuchungen der Schimmelpilzresistenz*, „Materialprüfung” 1961, nr 3(3), s. 104–109.

55. G. Mazzucchetti, *Indagine sull'attività di alcuni composti quaternari dell'ammonio su Chaetomium globosum, Aspergillus terreus e Aspergillus niger con prove su agar e su cartone*, „Cellulose e Carta” 1965, nr 16(1), s. 15–18.

56. TAPPI, Tentative Standard T 187 sm 54, TAPPI 1954, nr 37, s. 174–175, patrz przypis 26 i 48.

57. Z. Pawłowska, E. Czerwińska, R. Kowalik, *Détermination de la resistance des tissus imprégnés vis-à-vis des microorganismes*, „Chimie et Industrie” 1965, nr 94(4), s. 370–375.

58. R. Kowalik, I. Sadurska, *The disinfection of infected store-rooms in archives*, „Acta Microbiologica Polonica” 1966, nr 15(2), s. 193–198.

59. I. Sadurska, R. Kowalik, *Fungi preventive for archival papers*, „Bolletino dell'Istituto di Patologia del Libro” 1968, nr 27(1–2), s. 37–47.

60. F. Gallo, *Ricerche sperimentali sulla resistenza agli agenti biologici di materiali impiegati nel restauro dei Libri*, VI: *Saggi su collanti puri e addizionati di fungicidi*, „Bolletino dell'Istituto di Patologia del Libro” 1969, nr 28, s. 9–47.

61. J. Mills, D. Allsopp, H. O. H. Eiggins, *Some new developments in cellulosic material testing using perfusion techniques*, (w:) *Biodegradation of Materials*, vol. 2, Ed. Wallters A. H., Hueck van der Plas, Applied Science Publishing Ltd., London 1972.

Czarną bibułę Whatmana (nr 29) do badań skryningowych zastosował Dickinson (1974)⁶², mierząc po 2 tygodniach średnicę kolonii grzybni. Lutomski i Splawa-Neyman (1974, 1976)⁶³, a także Lutomski (1984)⁶⁴ stosowali krążki ściery świerkowego o średnicy 12 i 18 cm oceniając skuteczność badanych fungicydów po 14 dniach wg 4-stopniowej skali obrastania. Bravery i Carey (1977) zaproponowali szybką metodę badania skuteczności fungicydów przy zastosowaniu papieru. Amburgey (1977)⁶⁵ oznaczał wartość grzybobójczą pięciochlorofenolu dla szeregu grzybów stosując krążki bibuły filtracyjnej o średnicy 12,7 mm układane na agarze maltozowym. Mierzono strefę inhibicji wokół nasyczonego fungicydem krążków. Greaves (1977)⁶⁶ stosował również bibułę filtracyjną w formie krążków o średnicy 70 mm oceniając skuteczność badanych fungicydów na podstawie wzrostu grzybni wg 5-stopniowej skali.

Bonetti i wsp. (1979)⁶⁷ używali próbek bibuły filtracyjnej Whatman 1 o wymiarach 10–60 mm, a Kerner-Gang (1980)⁶⁸ paski bibuły w probówkach z bulionem pożywek. Coggins (1982)⁶⁹ zastosował 13 mm krążki bibuły Whatman 1 do oceny wartości grzybobójczej 27 fungicydów w stosunku do kilku grzybów powodujących siniznę drewna po 14 dniach ekspozycji.

Morisawa i wsp.⁷⁰ badali aktywność przeciwgrzybową związków alkilowych i akrylowych podstawionych trzema atomami chlorowców na próbkach bibuły filtracyjnej o wymiarach 20 x 20 mm.

Gallo i Botti (1984)⁷¹ stosowały próbki bibuły Whatman o wymiarach 10 x 50 mm eksponowane na działanie 9 grzybów przez 1–20 tygodni oraz o wymiarach 51 x 51 mm wg metody ASTM (1965)⁷². W obu przypadkach wyniki oceniano wizualnie. Upsher (1985)⁷³

badając skuteczność lotnych fungicydów w stosunku do 8 gatunków grzybów używał również bibuły chromatograficznej o wymiarach 410 x 450 mm na pożywce Czapek-Doxa stosując dwa wskaźniki oceny.

Craig (1986)⁷⁴ oceniał wpływ tymolu na 4 grzyby testowe na podłożu z bibuły filtracyjnej o średnicy 40 mm. Również Lim i wsp. (1989)⁷⁵ zastosowali krążki bibuły (średnica 7,5 cm) oceniając skuteczność kilku fungicydów przeciwko 4 grzybom. Jako kryterium przyjęli średnicę strefy inhibicji wzrostu grzybni.

Przedstawiony przegląd stosowanych ponad 90 lat metod badania skuteczności działania fungicydów przeciwko grzybom powodującym degradację papieru (pleśnienie) wykazał, że w przeważającej większości oparte są na wizualnym kryterium oceny wyników. Podmiotem oceny jest zazwyczaj stopień porastania powierzchni próbek przez grzybnię, forma jej wzrostu oraz powstawanie sporulacji ustalane szacunkowo. Rzadziej proponowane są kilkustopniowe klasy lub wzorce. Mimo podejmowania przez różnych autorów prób uściślenia tego kryterium — nie jest ono w dalszym ciągu pozbawione elementów subiektywizmu, ograniczającego wiarygodność i powtarzalność uzyskiwanych wyników.

Podjęto próbę zastosowania do tych celów instrumentalnej metody refleksyjnej, pozwalającej na zobiektywizowanie oceny skuteczności zabezpieczania papieru przez badane środki chemiczne.

Metoda refleksyjna stosowana jest od roku 1952 w przemyśle celulozowo-papierniczym do pomiaru białości mas celulozowych i gotowego papieru (Höfert, Stenius 1969)⁷⁶.

W badaniach drewna metoda ta znalazła zastosowanie do pomiaru barwy różnych gatunków (Nakamura,

62. D. J. Dickinson, *A new technique for screening fungicides for wood preservatives*, „International Biodeterioration Bulletin” 1974, nr 10(2), s. 49–51.

63. K. Lutomski, S. Splawa-Neyman, *Badania nad możliwością oceny skuteczności środków do zabezpieczania materiałów lignocelulozowych przed korozją biologiczną*, „Zeszyty Naukowe AR w Warszawie. Leśnictwo” 1974, nr 20, s. 43–51; K. Lutomski, S. Splawa-Neyman, *Preliminary results of investigations on screening test of chemicals suitable for the preservation of lignocellulosic materials against biodeterioration*, „International Research Group on Wood Preservatives”, Document No IRG (WP), 1976, s. 262.

64. K. Lutomski, *Mould resistance of lignocellulosic material treated with some protective chemicals*, „International Research Group on Wood Preservatives”, Document IRG (WP) 3294(1984).

65. T. L. Amburgey, *Fungitoxicity of pentachlorophenol having reduced impurities*, „Forest Production Journal” 1977, nr 27(11), s. 18–19.

66. H. Greaves, *Potential toxicants for controlling soft rot in preservative treated hardwoods, I: Laboratory screening tests using a filter paper technique*, „Material und Organismen” 1977, nr 12(1), s. 1–15.

67. M. Bonetti, F. Gallo, G. Magannda, C. Marconi, M. Montanari, *Essais sur l'utilisation des matériaux libraires*, „Studies in Conservation” 1979, nr 24, s. 59–68.

68. W. Kerner-Gang, *Massnahmen zur Bekämpfung von Mikroorganismen an Archivalien*, (w:) T. A. Oxley, G. Becker, D. Allsopp (Eds.), *Biodeterioration, the proceedings the fourth International Symposium*, Pitman Publishing, London 1980, s. 9–14.

69. L. Coggins, *Anti-sapstain treatments for freshly sawn timber: the new chemicals*, Record of Annual Convention of British World Preservers' Association” 1982, s. 65–71.

70. Y. Morisawa, M. Kataoka, H. Nagahori, T. Sakamoto, Y. Nakata, K. Konishi, T. Aiba, T. Mizuno, S. Ono, H. Matsunaga, K. Nishimoto, *Synthesis and antifungal activity of trihaloalkyl and trihaloaryl derivatives*, „Holzforschung” 1984, nr 38(4), s. 225–231.

71. G. Gallo, L. Botti, *Investigation of the fungicidal activity of sodium tetraborate and its resistance to the biological attacks of a polyvinyl alcohol*, „Restaurator” 1983, nr 6(1–2), s. 1–20.

72. ASTM D2020–65. *Standard test method for mildew (fungus) resistance of paper and paperboard*, „Annual Book of ASTM Standards”, Stevensville, 1986.

73. F. J. Upsher, *Development of a controlled release volatile fungicide preparation*, „International Biodeterioration” 1985, nr 21(3), s. 211–214.

74. R. Craig, *Alternative approaches to the treatment of mould biodeterioration. An international problem*, „Paper Conservator” 1986, nr 10, s. 27–30.

75. G. Lim, T. K. Tan, A. Toh, *The fungal problem in buildings in the humid tropics*, „International Biodeterioration” 1989, nr 25(1), s. 27–37.

76. H. J. Höfert, *Ein Filterphotometer zur Remissionsmessung*, „Zeitschrift für Instrumentenkunde” 1959, nr 67, s. 118–124; A. S. Stenius, *The ELREPHO in the pulp and paper industry*, „Swedish Forest Products Research Laboratory”, Report 1969, nr 42, s. 4.

Takackio 1969⁷⁷, Loss, Coppock 1964⁷⁸, Morgan Orsler 1968⁷⁹), wpływu środków ochrony drewna (Shibamoto i wsp. 1960⁸⁰, Schneider 1970⁸¹, Feist 1977⁸²) lub podwyższonych temperatur (Kollmann, Malmquist 1952⁸³, Schneider 1966)⁸⁴.

Zastosowanie reemisji światła do oceny skuteczności fungicydów przy pomocy fotometru zaproponował Grant (1972)⁸⁵, a nieco szerzej opisali tę metodę Ehler i Pantke (1975)⁸⁶, którzy używali prototypowego instrumentu refleksyjnego produkcji własnej. Metoda

refleksyjna z powodzeniem została zastosowana do oceny skuteczności zabezpieczania drewna przed pleśnieniem (Ważny i wsp. 1989⁸⁷, 1991⁸⁸).

Już w trakcie opracowywania badań ukazała się praca Szostak-Kotowej (1993⁸⁹) proponująca zastosowanie kolorymetru Momcolor do oznaczania porażenia papieru przez grzyby. Dokonano w niej również próby pomiaru tą metodą stopnia zabezpieczenia przez biocydy Irgasan DP-300 (2, 4, 4-trichloro-2-hydroksydifenyloeter) przy zastosowaniu grzyba *Trichoderma viride*.

77. G. Nakamura, H. Takackio, *Reflection of light and surface roughness on sanded surface of wood*, „Journal of Japan Wood Research Society” 1960, n 6(6), 237–242.

78. W. E. Loss, W. A. Coppock, *Measuring wood color with precision*, „Forest Product Journal” 1964, nr 14(2), s. 85–86.

79. J. W. W. Morgan, R. J. Orsler, *The chemistry of color changes in wood. The significance of stilbens*, „Holzforschung” 1968, nr 22(1), s. 11–16.

80. T. Shibamoto, Y. Inoae, Y. Kenyo, *Studies on water-borne wood preservatives, Part 17/18: Color change of wood treated with colorants by weathering*, „Journal of Japan Wood Research Society” 1960, nr 6(3, 4), s. 128–151.

81. A. Schneider, *Beiträge zur Dimensionsstabilisierung des Holzes mit Polyäthylenglykol. 2. Mitt. Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen des Holzes durch Tränkung mit Polyäthylenglykol und über die Wirksamkeit verschiedener Tränkverfahren*, „Holz als Roh- und Werkstoff” 1970, nr 28(1), s. 20–34.

82. W. C. Feist, *Wood surface treatments to prevent extractive staining of paints*, „Forest Production Journal” 1977, nr 25(5), s. 50–54.

83. F. Kollman, L. Malmquist, *Untersuchungen über die Trocknung von Kiefernholz mit erhöhten Temperaturen*, „Swedish Forest Products Research Laboratory”, Stockholm 1952, nr 23.

84. A. Schneider, *Der Einfluss von Wärmebehandlungen im Temperaturbereich bis 200°C und von Wasserlagerung bis 100°C auf den spektralen Remissiongrad verschiedener Hölzer*, „Holz als Roh- und Werkstoffe” 1966, nr 24(11), s. 542–545.

85. C. Grant, *The use of a reflectance method for estimating surface mould growth on chipboard*, „International Biodeterioration Bulletin” 1972, nr 8(4), s. 139–140.

86. J. Ehler, M. Pantke, *Ein Verfahren zur Prüfung der Wirksamkeit von Fungiziden in Dispersionsanstrichstoffen*, „Material und Organismen” 1975, 10(2), s. 81–108.

87. J. Ważny, P. Rudniewski, K. J. Krajewski, T. Ważny, *The reflectance method for testing the fungicides effectiveness against surface mold of materials, Part 1: Wood*, „Wood Science and Technology” 1989, nr 23(2), s. 179–189.

88. J. Ważny, P. Rudniewski, K. J. Krajewski, T. Ważny, *Instrumentalna metoda oznaczenia skuteczności środków ochrony drewna przed pleśnieniem*, „Ochrona Zabytków” 1991, nr 4, s. 260–269.

89. J. Szostak-Kotowa, *Nowe metody opisu procesu biodegradacji papieru i ich zastosowanie w badaniach towaroznawczych*, Zeszyty Naukowe Akademi Ekonomicznej w Krakowie, Monografie” 1993, nr 112, s. 108.

The Examination of the Effectiveness of Fungicides Used against Fungi Causing the Degradation of Paper. Part I. Revue of Methods

The use of chemical agents against microorganisms causing damage to the paper of historical objects requires tests of their effectiveness.

The evaluation of such effectiveness attaches essential importance to the selection of methods and the employment

of objective criteria for the assessment of the outcome of studies. The authors conducted the review of methods used in examining the value of fungicides both on a natural base and in the case of artificial culture.