



**Zanieczyszczenia mikrobiologiczne i chemiczne wpływające na stan zachowania  
wybranych kolekcji sakralnych tkanin jedwabnych z przełomu XV i XVII wieku w  
krakowskich Kościołach.**

Tomasz Sawoszczuk<sup>1</sup>, Justyna Syguła-Cholewińska<sup>1</sup>, Tomasz Lech<sup>2</sup>

*<sup>1</sup>Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, Instytut Nauk o Jakości i Zarządzania Produktem,  
Katedra Mikrobiologii*

*<sup>2</sup>Wyższa Szkoła Zdrowia w Gdańsku*

### **Biodeterioracja tkanin zabytkowych**

Tkaniny zabytkowe należą do obiektów różnorodnych pod względem materiałów, z których zostały wytworzone jak i ich przeznaczenia użytkowego. Należą do nich tkaniny dekoracyjne takie jak kilimy, dywany, naścienne tapiserie, tkaniny obiciowe mebli, sztandary oraz stroje. Wiele z obiektów w kolekcjach zachowanych do dzisiejszych czasów stanowią chorągwie i tkaniny liturgiczne. Szaty i bielizna liturgiczna są szczególną grupą wśród zbiorów tkanin historycznych ze względu na wielorakość wykorzystanych materiałów, wzorów, sposobów tkania, ale także na bogactwo ich wykończenia. Tkaniny sakralne to nie tylko obiekty wykonane z wyszukanych i drogich materiałów bogato zdobionych kamieniami szlachetnymi, malowanych i tkanych aplikacji, z wykorzystaniem złotych nici, które to elementy nadają im wyjątkową wartość materialną. Niejednokrotnie szaty szyte były z tkanin podarowanych przez osoby zamożne, sprowadzanych z najdalszych zakątków świata, dzięki czemu stają się obecnie jeszcze bardziej unikatowe, niosąc ze sobą olbrzymią wartość historyczną i kulturową. W trakcie wielowiekowego przechowywania, eksponowania i użytkowania często w zmiennych warunkach środowiska tkaniny historyczne ulegają naturalnej degradacji pod wpływem czynników wewnętrznych i zewnętrznych. Kolekcje tekstyliów sakralnych stanowią znaczący odsetek dobrze zachowanych obiektów historycznych. Prawdopodobnie związane jest to z ich rzadkim, okresowym użytkowaniem, jedynie do sprawowania celebry, a także przechowywaniem w stosunkowo stabilnych warunkach jakie panują najczęściej w zabytkowych budynkach sakralnych: zakrystiach, magazynach kościelnych i klasztornych, archiwach i muzeach.





Czynnikami środowiskowymi, które wpływają na tempo i rodzaj zmian degradacyjnych są temperatura, wilgotność, światło, zanieczyszczenia, w tym zanieczyszczenia mikrobiologiczne. Obecność mikroorganizmów w miejscach przechowywania może wiązać się z ich niszczącą aktywnością względem obiektów zabytkowych<sup>1, 2</sup>. Destrukcyjną działalność drobnoustrojów powodującą zmiany fizyczne, chemiczne i estetyczne materiałów określana jest mianem biodeterioracji. Biodeterioracja może przejawiać się jako enzymatyczny rozkład materiałów prowadzący do zmian strukturalnych, osłabienia wytrzymałości materiałów, powstawania ubytków lub degradacji barwników<sup>3, 4</sup>. Uszkodzenia pod wpływem porastających obiekty mikroorganizmów mogą mieć charakter uszkodzenia mechanicznego w wyniku rozrywania nici lub włókien poprzez rozrastające się strzępki grzybów. Wytwarzane przez drobnoustroje wtórne metabolity, takie jak barwniki mogą tworzyć zaplamienia, a uwalniane kwasy organiczne mogą wywołać korozję wzbudzoną metalowych elementów nici lub zdobień. Mikroorganizmy występujące na obiektach i w ich otoczeniu są trudne do wykrycia zwłaszcza w pierwszych stadiach ich rozwoju, gdy nie są widoczne makroskopowo. Aby potwierdzić ich obecność w danym środowisku pobiera się próby do ich detekcji w warunkach laboratoryjnych: na podstawie badań hodowlanych, niehodowlanych lub obecności charakterystycznych metabolitów pośrednich. Próby pobiera się przede wszystkim z miejsc gdzie występują pośrednie symptomy niszczącej aktywności mikroorganizmów opisane powyżej.

Mikroorganizmy stanowiące zagrożenie dla obiektów zabytkowych należą do różnych grup systematycznych o różnych wymaganiach wzrostowych. Najbardziej poznane są grzyby i bakterie, a w przypadku ekspozycji zewnętrznych z dostępem światła i wilgoci również cyjanobakterie, porosty i glony. Mogą występować w postaci aktywnych metabolicznie komórek wegetatywnych lub form przetrwalnych uśpionych metabolicznie. Przetrwalniki pozwalają mikroorganizmom utrzymywać się na obiekcie przez wiele lat. W porównaniu do komórek wegetatywnych są bardziej odporne na wysuszenie, działanie zabiegów termicznych

---

<sup>1</sup> K. Sterflinger, *Fungi: Their Role in Deterioration of Cultural Heritage*, "Fungal Biology Reviews", 2010, nr 24 (1–2), s. 47–55.

<sup>2</sup> K. Sterflinger, G. Piñar, *Microbial Deterioration of Cultural Heritage and Works of Art — Tilting at Windmills?*, "Applied Microbiology and Biotechnology", 2013, nr 97 (22), s. 9637–46.

<sup>3</sup> O.M.A. Abdel-Kareem, *Fungal Deterioration of Historical Textiles and Approaches for Their Control in Egypt*, "E-Preservation Science", 2010, nr 7 (1), s. 40–47.

<sup>4</sup> T. Lech, *Evaluation of a Parchment Document, the 13th Century Incorporation Charter for the City of Krakow, Poland, for Microbial Hazards*, "Applied and Environmental Microbiology", 2016, 82 (9).





czy środków chemicznych mających na celu ich unieszkodliwienie. Grzyby pleśniowe mają niższe wymagania środowiskowe, przede wszystkim w aspekcie dostępu wilgotności, od bakterii. Ich rozwój może zachodzić w szerokim zakresie temperaturowym i pH przy dostępie substancji odżywczych, ale obniżanie temperatury i wilgotności może spowolnić tempo ich rozwoju i osłabić aktywność, co jest zabiegiem często stosowanym w pomieszczeniach magazynowych podczas długiego przechowywania.

Wymagania wzrostowe poszczególnych grup drobnoustrojów są podstawą wyznaczania limitów parametrów mikroklimatu, które powinny być uwzględniane przy opracowywaniu bezpiecznych warunków przechowywania zbiorów. Najniższe zapotrzebowanie na wilgoć mają pleśnie określane jako kserofilowe, izolowane z materiałów o aktywności wody ( $a_w$ ) niższej niż 0,75. Należą do nich *Aspergillus restrictus*, *Aspergillus wentii*, *Eurotium amstelodami*, *Eurotium chevalieri* czy *Eurotium echinulatum*.<sup>5</sup> Monitoring występowania i możliwości rozwoju tych grzybów w środowisku przechowywania obiektów zabytkowych przyjmuje się za wskaźnik oceny zagrożenia mikrobiologicznym atakiem w strategiach ochrony zbiorów dóbr kultury przed biodeterioracją.<sup>6, 7</sup> Do grzybów średnio i słabo kserofilowych, rozwijających się przy aktywności wody 0,75 – 0,90 zalicza się wiele gatunków często izolowanych z obiektów i powietrza zabytkowych przestrzeni: *Aspergillus candidus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus sydowii*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium brevicompactum*, *Alternaria alternata*, *Aspergillus fumigatus*, *Cladosporium cladosporioides*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium expansum* lub *Ulocladium chartarum*.<sup>8, 9, 10</sup> Najbardziej wymagającą grupą są grzyby hydrofilowe (np. *Botrytis cinerea*, *Stachybotrys chartarum*), które rozwijają się materiałach zawilgoconych przy aktywności wody przekraczającej wartość 0,90 lub na powierzchniach, na których dochodzi do wyroszenia. W takich warunkach możliwy staje

---

<sup>5</sup> B. Flannigan, A.R. Samson, J.D. Miller, *Microorganisms in home and indoor work environments. Diversity, Health Impacts, Investigation and Control*. Taylor and Francis Inc, London-NY 2001.

<sup>6</sup> K. Abe, *Assessment of environmental conditions in museum storehouse by use of a fungal index*, "International Biodeterioration and Biodegradation", 2010, nr 64, s. 32-40.

<sup>7</sup> K. Abe, T. Murata, *A prevention strategy against fungal attack for conservation of cultural assets using a fungal index*, "International Biodeterioration and Biodegradation", 2014, nr 88, s. 91-96.

<sup>8</sup> J. Szostak-Kot, J. Sygula-Cholewińska, B. Błyskał, *Analiza mikroflory występującej w powietrzu sal wystawienniczych Zamku Królewskiego na Wawelu*, „Polish Journal of Commodity Science” 2007, nr 3(12), s. 85-98.

<sup>9</sup> J. Karbowska-Berent, R. Górny, A. Strzelczyk, A. Wlazło, *Airborne and dust borne microorganisms in selected Polish libraries and archives*, "Building and Environment", 2011, nr 46, s. 1872-1879.

<sup>10</sup> A. Laudy, *Microbiological Quality of Indoor Air in Wilanów Palace Museum and its Potential Impact on the Biodeterioration of the Genua Velvets*, Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, Warszawa 2013.





się również rozwój bakterii, które wymagają bardzo uwodnionego środowiska.<sup>11</sup> Utrzymywanie reżimów parametrów mikroklimatu poniżej temperatury 18 - 20°C i wilgotności względnej powietrza (RH) 60% przyjmuje się jako czynnik ograniczający rozwój drobnoustrojów. Należy uwzględniać jednak, że mikroorganizmy nie ulegają całkowitej dezaktywacji w niskich temperaturach. Przejawy ich szkodliwej działalności obserwowane są nawet w warunkach chłodniczych i temperaturach ujemnych, o czym świadczą doniesienia o biodeterioracji mającej miejsce w obszarach arktycznych.<sup>12</sup> Obniżanie temperatury i wilgotności nie powoduje eliminacji zagrożenia mikrobiologicznego zwłaszcza w odniesieniu do grzybów, których tolerancja na wysuszenie i wychłodzenie jest tak duża, że ich wzrost po zainicjowaniu jest możliwy w środowiskach o parametrach mikroklimatu, które na to nie wskazują, nawet poniżej zalecanych 60% RH<sup>13, 14</sup>. Podobnie monitoring wilgotności względnej powietrza w pomieszczeniach nie eliminuje zagrożenia mikrobiologicznego. Lokalne wyroszenia na powierzchniach regałów do przechowywania, ścianach magazynów lub w szczelnych szafach i szufladach o ograniczonej wymianie powietrza mogą prowadzić do trudno zauważalnego, miejscowego zapleśnienia, potęgowanego przez słabe przewietrzanie. Tak ważny staje się więc okresowy przegląd przechowywanych obiektów pod kątem oznak biodeterioracji.

Aktywność metaboliczna drobnoustrojów zależy nie tylko od warunków mikroklimatu, ale również od rodzaju podłoża. Mikroorganizmy mogą rozwijać się na materiale zabytkowym traktując go jako źródło substancji odżywczych lub wzrastać na zanieczyszczeniach osiadłych na obiekcie, powodując jego wtórne zmiany. Ocena stopnia zabrudzenia tkanin i skuteczne usuwanie zanieczyszczeń w procesie konserwacji jest więc etapem ważnym także w aspekcie mikrobiologicznym. Mikroorganizmy mogą zasiedlać obiekty zabytkowe jako tzw. pierwotni kolonizatorzy lub uaktywniać wtórnie, po przygotowaniu podłoża przez pierwotnych kolonizatorów. W takim przypadku wtórni kolonizatorzy mogą przejawiać aktywność

---

<sup>11</sup> M.L. Florian, *Fungal facts*, Archetype Publications Ltd, London 2002.

<sup>12</sup> B.W. Held, R.A. Blanchette, J.A. Jurgens, S. Duncan, Farrrel R.L. *Deterioration and conservation issues associated with Antarctica's historic huts*, [w]: R.J. Koestler, V.H. Koestler, A.E. Charola, E.E. Nieto -Fernandez, *Art, Biology, and Conservation: Biodeterioration of Works of Art*. The Metropolitan Museum of Art, New York, 2002.

<sup>13</sup> A. Strzelczyk, "Observations on Aesthetic and Structural Changes Induced in Polish Historic Objects by Microorganisms", 2004, nr 53, s.151–56.

<sup>14</sup> P. Garside, *Durability of Historic Textiles*, "Understanding and Improving the Durability of Textiles", 2012, 184–204.





niszczącą względem obiektu nawet jeżeli nie wskazują na to właściwości jego właściwości fizyko-chemiczne.

Tkaniny zabytkowe jako materiały organiczne wykazują znaczną podatność na mikrobiologiczny rozkład. Ze względu na budowę i skład chemiczny włókien tkaniny celulozowe są bardziej narażone na ten czynnik od tkanin białkowych. Oprócz składu czynnikiem determinującym indywidualną podatność ma stopień polimeryzacji, krystaliczność i obecność obszarów amorficznych lub orientacja steryczna składników włóknotwórczych w tkaninach bawełnianych, lnianych i innych. Krystaliczna celuloza jest słabiej podatna na rozkład przez enzymy celulolityczne grzybów, podobnie jak lignina i woski obecne we włóknach. Dostępność hemiceluloz, pektyn, pentozańców oraz cukrów, mono- i oligomerów uwalnianych podczas degradacji sprzyjają rozwojowi grzybów i umożliwiają ich późniejszy atak enzymatyczny na główne składniki włókna. Rzeczywisty mechanizm rozkładu nie do końca poznany. Przyjmuje się, że kiełkujące z zarodników strzępki grzybów rozrastają się do wnętrza włókien powodując pęknięcia w celulozowej ścianie komórkowej powodując ich fragmentację<sup>15, 16</sup>. Studia nad zmianami strukturalnymi materiałów celulozowych prowadzone z wykorzystaniem techniki spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) potwierdziły większe zmiany stopnia krystaliczności celulozy w wewnętrznych częściach włókien i pokazały, że stopień biodegradacji lnu jest nieco większy od bawełny. Jednocześnie można zaznaczyć, że zmiany we włóknach białkowych badanych tą techniką nie były widoczne<sup>17</sup>. Wśród rodzajów grzybów zdolnych do wytwarzania enzymów celulolitycznych wymieniane są pleśnie z rodzaju *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Memnionella*, *Myrothecium*, *Penicillium*, *Stachybotrys* i *Trichoderma*<sup>18, 19</sup>.

Wśród tkanin z włókien pochodzenia zwierzęcego tkaniny jedwabne uznawane są za bardziej odporne na mikrobiologiczne niszczenie od wełnianych i także ze względu na tę cechę

---

<sup>15</sup> J. Szostak-Kotowa, *Biodeterioration of Textiles*, "International Biodeterioration and Biodegradation", 2004, nr 53 (3), s. 165–70.

<sup>16</sup> M. Zotti, A. Ferroni, P. Salvini, *Microfungal biodeterioration of historic paper: preliminary FTIR and microbiological analysis*, "International Biodeterioration and Biodegradation", 2008, nr 62, s. 186–194.

<sup>17</sup> K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, A. Demšar, *FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles*, „Polymer Degradation and Stability”, 2011, nr 96, s. 574-580.

<sup>18</sup> M. Cybulska, A. Jędraszek-Bomba, H. Wrzosek, *Methods of Chemical and Physicochemical Analysis in the Identification of Archaeological and Historical Textiles*, "Fibres & Textiles in Eastern Europe", 2008, nr 16 (5), s. 67–73.

<sup>19</sup> O.M.A Abdel-Kareem, *Monitoring, controlling and prevention of the fungal deterioration of textile artefacts in the museum of Jordanian heritage*, „Mediterranean Archeology and Archaeometry”, 2010, nr 10(2), s. 85-96.





przetwały do dzisiejszych czasów tak licznie. Tkaniny wełniane (keratynowe) zachowane głównie jako tkaniny dekoracyjne, tapiserie łatwiej ulegają degradacji<sup>20, 21, 22</sup>. Podobnie jak w przypadku celulozy na stopień rozkładu włókien keratynowych wpływa skład i struktura chemiczna, stopień polimeryzacji i histologiczna budowa cząsteczek keratyny<sup>23</sup>. Strukturę keratyny stabilizują licznie występujące mostki siarkowe pomiędzy resztami cysteiny, które nadają jej naturalną oporność. Enzymy keratynolityczne wytwarzane przez grzyby mogą powodować hydrolityczny rozkład białka włóknotwórczego skutkujący uszkodzeniem korteksu i osłabieniem wytrzymałości włókna. Wśród grzybów zdolnych do wytwarzania tych enzymów wymienia się przedstawicieli rodzaju *Aspergillus*, *Chaetomium*, *Chrysosporium*, *Ctenomyces*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Rhizopus* i dermatofity, takie jak *Microsporum* i *Trichophyton*, grzyby chorobotwórcze odpowiedzialne za powodowanie grzybic<sup>24</sup>. Do bakterii keratynolityczny zalicza laseczki z rodzaju *Bacillus*<sup>25</sup>.

Włókna jedwabiu są syntetyzowane przez larwy niektórych gatunków owadów, które tworzą kokony. Najbardziej znanym przykładem jest jedwab pozyskiwany z jedwabnika morwowego *Bombyx mori*. Surowe włókna jedwabiu składają się z dwóch głównych białek, fibroiny i serycyny<sup>26, 27, 28, 29</sup>. Ta ostatnia to klej ochronnym znajdujący się na włóknach, jest rozpuszczalny w wodzie i jest usuwany z powierzchni włókien podczas produkcji tekstyliów<sup>30</sup>.

<sup>20</sup> J. Szostak-Kot, B. Błyskal, J. Syguła-Cholewińska, *Biodeterioration of textiles caused by selected strains of microorganisms*, [in:] "Proceedings of the 15<sup>th</sup> IGWT Symposium, Global Safety of Commodity and Environment. Quality of Life", (eds.) Pugachevsky G.F., Pritulskaya N.V., Rudavskaya H.B., Orlova N.Y., Merezhko N.V., Latygina A.G., Holub B.O., Tumanyan K.D., Kniga Publishing House, Kiev 2006, s. 962-967.

<sup>21</sup> J. Szostak-Kot, J. Syguła-Cholewińska, B. Błyskal, *Biodegradation of woollen textiles by soil microflora*, [in:] "Proceedings of the 14<sup>th</sup> IGWT Symposium Focusing New Century: Commodity – Trade – Environment", Beijing China 2004b, vol.III, s. 1043-1046.

<sup>22</sup> J. Szostak-Kot, B. Błyskal, J. Syguła-Cholewińska, K. Jekiel, *Microbial deterioration of aged woollen textile*, [w:] "Proceedings of 16<sup>th</sup> IGWT Symposium, Achieving Commodity & Service Excellence in the Age of Digital Convergence", Korean Academy of Commodity Science & Technology, Korea 2008.

<sup>23</sup> P. Tiano, *Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods*, "CNR-Centro Di Studio Sulle Cause Deterimento e Metodi Conservazione Opere d'Arte", 2001, nr 9, s.1-37.

<sup>24</sup> J. Szostak-Kotowa, *Biodeterioration of ...*, dz. cyt.

<sup>25</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, M. Bučková, A. Puškarová, A. Šimonovičová, *Disclosing a Crypt: Microbial Diversity and Degradation Activity of the Microflora Isolated from Funeral Clothes of Cardinal Peter Pázmány*, "Microbiological Research" 2013, 168 (5), s. 289-99.

<sup>26</sup> M. Lewin, editor. *Handbook of fiber chemistry*. 2nd ed. CRC Press; 2006.

<sup>27</sup> S. Landi, editor. *Textile conservator's manual*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann; 1998

<sup>28</sup> A. Timar-Balazsy, D. Eastop, editors. *Chemical principles of textile conservation*. Butterworth-Heinemann; 1988

<sup>29</sup> XM. Zhang, P. Wyeth, *Using FTIR spectroscopy to detect sericin on historic silk*, SCIENCE CHINA Chemistry. 53 (3) (2010) 626-631, doi: 10.1007/s11426-010-0050-y

<sup>30</sup> M.L. Gulrajani, S. Sethi, S. Gupta, *Some studies in degumming of silk with organic acids*, J.Soc. Dyers Colour. 108 (2) (1992) 79-86.





Fibroina zbudowana jest z krótkich i długich fragmentów polipeptydów (ok. 25 kDa i ok. 350 kDa)<sup>31,32</sup>, które zawierają 16 aminokwasów w różnych ilościach. Główne aminokwasy fibroiny to: glicyna (44,6%), alanina (29,4%), seryna (12,1%), tyrozyna (5,1%), walina (2,2%), kwas asparaginowy (1,3%), leucyna (1,2%) kwas glutaminowy (1,0%), treonina (0,9%), arginina (0,5%), prolina (0,4%), fenyloalanina (0,4%), lizyna (0,3%), cysteina (0,2%), histydyna (0,1%) i tryptofan (0,1%)<sup>33</sup>. Polipeptydy tworzą nano-fibryle (średnica 90-170nm), które są spiralnie upakowane w makrofibryle ( $6,5 \cdot 10^5$ nm) fibroiny. Najważniejszymi wiązaniami stabilizującymi trzeciorzędową strukturę fibroiny są wiązania dwusiarczkowe między dwoma aminokwasami cysteiny w łańcuchu lub między sąsiednimi łańcuchami. Podstawowa struktura fibroiny opiera się głównie na powtarzanej sekwencji [-Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-]n. Małe grupy funkcyjne glicyny i alaniny umożliwiają łańcuchom bardzo ciasne upakowanie w drugorzędowe struktury antyrównoległych  $\beta$ -arkuszy<sup>34</sup>. Te zorganizowane regiony są bardzo odporne na degradację. Przyczyniają się do wysokiej wytrzymałości jedwabiu. Łańcuch fibroiny zawiera również sekwencje aminokwasów z większymi grupami funkcyjnymi, których nie można upakować w strukturę arkusza. Te regiony z nieuporządkowanymi łańcuchami nazywane są amorficznymi. Zapewniają elastyczność jedwabiu<sup>35</sup> i są bardziej wrażliwe na degradację ze względu na dostępność łańcuchów. Stąd jedwab można uznać za naturalny biopolimer, który składa się z wysoce uporządkowanych nanokryształów rozproszonych w amorficznej matrycy<sup>36</sup>. Zdolność do mikrobiologicznego niszczenia jedwabiu stwierdzano głównie w przypadku bakterii, natomiast grzyby uaktywniały się na jedwabiu silnie zdegradowanym lub jako wtórni kolonizatorzy po zasiedleniu włókien i wstępnej degradacji fibroiny przez bakterie. Wzrost bakterii jest bardziej intensywny na jedwabiu zawierającym serycynę niż na jedwabiu odserycynowanym<sup>37</sup>.

<sup>31</sup> D. Hoiberg, editor. *Encyclopedia Britannica*. 15th ed. 2010.

<sup>32</sup> M.A. Koperska, D. Pawcenis, J. Bagniuik, M.M. Zaitz, M. Missori, T. Łojewski, J. Łojewska, *Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy*, Polym. Degrad. Stabil. 105 (2014) 185-196, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.008>

<sup>33</sup> N. Luxford, *Reducing the Risk of Open Display: Optimising the Preventive Conservation of Historic Silks*, (Ph.D. thesis), University of Southampton, Faculty of Law, Arts & Social Science, School of Art, (2009)

<sup>34</sup> E.S. Sashina, A.M Bochek, N.P Novoselov, D. Kirichenko, Structure and solubility of natural silk fibroin. Russ J Appl Chem 79 (2006) 869-876. doi: 10.1134/S1070427206060012

<sup>35</sup> S. Landi, editor. *Textile conservator's...* dz. cyt.

<sup>36</sup> M. Lewin, editor. *Handbook...* dz. cyt.

<sup>37</sup> A. Seves, M. Romano, T. Maifreni, S. Sora, O. Ciferri, *The microbial degradation of silk: a laboratory investigation*, "International Biodeterioration and Biodegradation", 1998, nr 42, s. 203-211.





## Degradacja jedwabiu

Jedwab jest znany od III tysiąclecia p.n.e. kiedy to w starożytnych Chinach ludzie zaczęli prząść jedwabne włókna w nici, z których następnie tkano różne tkaniny<sup>38</sup>. Przez wiele stuleci jedwab był używany do wytwarzania odzieży ceremonialnej, dywanów, tapicerki, banerów, namiotów, lin i gobelinów ściennych. Dlatego jest bardzo powszechny w zbiorach muzeów i kościołów. Obecnie jedwab jest bardzo popularny w zastosowaniach biomedycznych jako nici do szycia, w stabilizacji tkanek, opatrywania ran, wytwarzania sztucznych ścięgien, naprawy kości i jako nośnik leków<sup>39,40,41</sup>.

Jednym ze szczególnych przykładów zastosowań tkanin jedwabnych jest odzież ceremonialna, inaczej bielizna liturgiczna. Bielizna liturgiczna stanowi szczególną grupę wśród zbiorów tkanin historycznych, szczególnie ze względu na różnorodność wykorzystanych materiałów, wzorów, ale także na bogactwo ich wykończenia. Ponadto, kolekcje tkanin sakralnych stanowią bardzo duży odsetek tkanin historycznych, a przy tym charakteryzują się bardzo dobrym stanem zachowania. Prawdopodobnie związane jest to z ich okresowym użytkowaniem, a także przechowywaniem w stosunkowo stabilnych warunkach, jakie panują najczęściej w wielowiekowych zakrystiach, czy magazynach kościelnych i klasztorach. Tkaniny sakralne to nie tylko obiekty wykonane z wyszukanych i drogich materiałów bogato zdobionych kamieniami szlachetnymi, czy też z wykorzystaniem złotych nici, ale to również szaty jedwabne szyte z tkanin podarowanych przez osoby zamożne, sprowadzane z najdalszych zakątków Świata, dzięki czemu stają się jeszcze bardziej unikatowe, niosąc ze sobą dużą wartość historyczną.

Zabytkowe tkaniny jedwabne spotykane w kościołach i klasztorach narażone są na działanie różnych czynników środowiskowych, nie tylko drobnoustrojów. W zależności od warunków przechowywania obiekty te mogą ulegać powolnej degradacji, w szczególności, że jedwab jest materiałem organicznym bardzo wrażliwym na działanie wszelkich czynników

---

<sup>38</sup> D. Hoiberg, editor. *Encyclopedia...* dz. cyt.

<sup>39</sup> M.A. Koperska, D. Pawcenis, J. Bagniak, M.M. Zaitz, M. Missori, T. Łojewski, J. Łojewska, *Degradation...* dz. cyt

<sup>40</sup> D.L. Kaplan, Ch.M. Mello, S. Arcidiacono, S. Fossey, K. Senecal, W. Muller, Silk, in K. McGrath, D.L. Kaplan (Eds), *Protein-Based Materials*, Birkhäuser, Boston, USA, 1997.

<sup>41</sup> B. Kundu, N. E. Kurland, S. Bano, Ch. Patra, F. B. Engel, V. K. Yadavalli, S. C. Kundu, *Silk proteins for biomedical applications: Bioengineering perspectives*, Prog. Polym. Sci.39 (2014) 251– 267, <http://dx.doi.org/10.1016/j.propolymsci.2013.09.002>







fizykochemicznych<sup>42</sup>. Jedwab ulega z czasem degradacji i traci swoje właściwości mechaniczne. Staje się kruchy, żółknie i traci połysk. Zdegradowana tkanina jedwabna jest obiektem trudnym w konserwacji, nie może być wystawiana, a w skrajnym przypadku niewskazane jest nawet jej przemieszczanie<sup>43, 44</sup>. Czynniki środowiskowe, które powodują obniżenie trwałości jedwabiu, to wilgotność względna, temperatura, promieniowanie UV, światło<sup>45,46</sup>, mikroorganizmy<sup>47, 48</sup> oraz zanieczyszczenia powietrza, w tym lotne związki organiczne (LZO)<sup>49, 50, 51</sup>. Dlatego też zalecenia dotyczące ochrony zabytkowych obiektów jedwabnych obejmują kontrolowanie poziomów wszystkich wymienionych wyżej czynników<sup>52</sup>.

Uznaje się, że znacząca oporność jedwabiu na biodeteriorację wynika z jego składu i budowy, ale niektórzy autorzy dowiedli możliwość występowania gatunków mikroorganizmów, które mogą rosnąć na naturalnie postarzanym jedwabiu<sup>53, 54, 55, 56</sup>. Analizy

---

<sup>42</sup> N. Luxford, D. Thickett, P. Wyeth, *Applying preventive conservation recommendations for silk in historic houses*. In: Janssen E, Paris M, Sawicki M, et al (eds) *Proceedings of the joint interim conference multidisciplinary conservation: A holistic view for historic interiors*, Roma, ICOM-CC, Rome, 23–26 March 2010, s.1–11.

<sup>43</sup> M.A. Koperska, D. Pawcenis, J. Bagniak, M.M. Zaitz, M. Missori, T. Łojewski, J. Łojewska, *Degradation...* dz. cyt

<sup>44</sup> F. Vilaplana, J. Nilsson, DVP Sommer, et al., *Analytical markers for silk degradation: comparing historic silk and silk artificially aged in different environments*. “Anal Bioanal Chem” 2015; nr 407, s. 1433–1449.

<sup>45</sup> M.A. Koperska, D. Pawcenis, J. Bagniak, M.M. Zaitz, M. Missori, T. Łojewski, J. Łojewska, *Degradation...* dz. cyt

<sup>46</sup> F. Vilaplana, J. Nilsson, D.V.P. Sommer, et al. *Analytical...* dz. cyt.

J. Szostak-Kotowa, *Biodeterioration of ...*, dz. cyt.

<sup>47</sup> J. Szostak-Kotowa, *Biodeterioration of ...*, dz. cyt.

<sup>48</sup> M. Cybulska, A. Jędraszek-Bomba, H. Wrzosek, *Methods of Chemical ...*, dz. cyt.

<sup>49</sup> J. Tetreault, *Airborne Pollutants in Museums, Galleries, and Archives: Risk Assessment, Control Strategies, and Preservation Management*, Canadian Conservation Institute 2003.

<sup>50</sup> P. Wolkoff, G.-D. Nielsen, *Organic compounds in indoor air – their relevance for perceived indoor air quality*, “Atmospheric Environment”, 2001, nr 35, s. 4407 – 4417.

<sup>51</sup> P. B. Hatchfield, *Pollutants in the Museum Environment: Practical Strategies for Problem Solving, Exhibition and Storage*, Archetype Publications, London, 2002, pp. 31- 42, 107-114.

<sup>52</sup> N. Blades, T. Oreszczyn, B. Bordass, M. Cassar, *Guidelines on Pollution Control in Museum Buildings*, Museum Practice, Museums Association, London, 2000, pp. 5-8.

<sup>53</sup> M. Sato, *The effects of molds on fibers and their products. VIII. Scanning electron microscopic study on the destruction of silk yarns damaged by molds*. Kyoto-furitsu Daigaku Gakujutsu Hokoku: Rigaku, Seikatsu Kagaku in” *Chemical Abstracts*” 87, 202944t, 1977, vol. 16, s. 59-64.

<sup>54</sup> A.-M. Seves, M. Romano, T. Maifrene, A. Seves, G. Scicolone, S. Sora, O. Ciferri, *A Laboratory Investigation of the Microbial Degradation of Cultural Heritage*, in: O. Ciferri, Tiano P., Mastromei G., (Eds.), *Of Microbes and Art. The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*, 1st ed. Springer Science + Business Media, New York, USA, 2000. 10.1007/978-1-4615-4239-1.

<sup>55</sup> A.-M. Seves, M. Romano, T. Maifreni, S. Sora, O. Ciferri, *The microbial ...*, dz. cyt.

<sup>56</sup> K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, A. Demšar, *Fungal contamination of textile objects preserved in Slovene museums and religious institutions*. “Int. Biodeter. Biodegr.”, 2015, nr. 97, s. 51-59.





mikroskopowa w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) potwierdzają obecność biofilmu bakteryjnego na powierzchni włókien jedwabnych, opisywano także osłabienie wytrzymałości tkanin modelowych, na których biofilm był wytworzony co potwierdza udział drobnoustrojów w degradacji jedwabiu. Udowodniono, że wśród gatunków izolowanych z tkanin jedwabnych *Pseudomonas cepacia* jest zdolna do hydrolizy fibroiny, głównego składnika włókna powodując nieodwracalne zmiany, natomiast usunięcie serycyny ograniczyło rozwój *Bacillus polymyxa* i *Pseudomonas paucimobilis* wzrastających głównie na tym białku. Usunięcie serycyny choć zmniejsza podatność na biodeteriorację to czyni jedwab bardziej podatny na niszczące działanie światła, względem którego serycyna pełni funkcje ochronne. Poza gatunkami z rodzaju *Bacillus* i *Pseudomonas* analiza mikroskopowa pozwoliła także na wykrycie bakterii z rodzaju *Serratia* i *Streptomyces* podejrzewanych o udział w mikrobiologicznej degradacji jedwabiu<sup>57</sup>. Kolonizację jedwabiu badano również na próbkach poddanych przyspieszonemu, symulowanemu starzeniu w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności. Zdegradowane w ten sposób włókna były dobrym podłożem do rozwoju *Arthrobacter aurescens*, *Bacillus megaterium* i *Pseudomonas luteola* – jego najczęstszych kolonizatorów. Zasiedlenie jedwabiu przez grzyby wymagało termicznego starzenia próbek w dawce odpowiadającej kilku latom naturalnego starzenia i dodatkowej degradacji poprzez naświetlanie lampą ksenonową<sup>58</sup>. W kontekście degradacji zabytkowych tkanin doświadczenia te wskazują, że grzyby mogą kolonizować jedwab, a wstępna degradacja białek przez bakterie i znaczny stopień postarzenia materiału sprzyja temu procesowi.

Mikrobiologiczny rozkład fibroiny przez *Aspergillus niger* był obserwowany przez Sato już w 1976 roku<sup>59</sup>. Zdolność do wzrostu na podłożach z fibroiną potwierdzono także dla *Verticillium sp.* Analiza mikroskopowa wykazała tworzenie mechanicznych uszkodzeń tj. pęknięć i ubytków we włóknach jedwabnych pod wpływem *Chaetomium globosum* porastającego zabytkowy jedwabny zwój japoński<sup>60</sup>. W badaniach zabytkowych tkanin jedwabnych przechowywanych w słoweńskich muzeach i instytucjach kościelnych izolowano *Aspergillus protuberus*, *Fomes fomentarius* i *Penicillium chrysogenum*, chociaż nie

<sup>57</sup> A.-M. Seves, M. Romano, T. Maifreni, S. Sora, O. Ciferri, *The microbial ...*, dz. cyt.

<sup>58</sup> A.-M. Seves, M. Romano, T. Maifrene, A. Seves, G. Scicolone, S. Sora, O. Ciferri, *A Laboratory Investigation...*, dz. cyt.

<sup>59</sup> M. Sato, *The effects ...*, dz. cyt.

<sup>60</sup> M. Ljaljević Grbić, N. Unković, M. Stupar, J. Vukojević, T. Nedeljković, *Implementation of ATP Bioluminescence Method in the Study of the Fungal Deterioration of Textile Artefacts*, "Fibres and Textiles in Eastern Europe", 2014, 22, nr 6(108), s. 132-136.





potwierdzono ich bezpośredniej aktywności niszczącej względem składników włókien jedwabnych<sup>61</sup>. Obecność klejów używanych do konserwacji na bazie skrobi lub syntetycznych stanowi dodatkowe źródło substancji odżywczych i ułatwia wzrost na tkaninach zabytkowych. Wyniki testów aktywności enzymatycznej grzybów izolowanych z zabytkowych tkanin celulozowych i białkowych w tych badaniach potwierdzają zdolność do wykorzystywania dodatkowych składników niewłóknotwórczych jako źródło substancji odżywczych. Przykładowo, w obu przypadkach tj. na tkaninach celulozowych i niecelulozowych szczepy grzybów na nich obecne charakteryzowały się właściwościami amylolytycznymi, chociaż skrobia nie jest składnikiem budulcowym włókien, a niektóre lipolitycznymi<sup>62</sup>. Po zainicjowaniu wzrostu na tkaninie, przy tak bogatym potencjale enzymatycznym i obecności w podłożu możliwych do wykorzystania substancji odżywczych różnego pochodzenia nawet dodatek fungistatyku może w niewielkim stopniu spowalniać tempo rozwoju pleśni<sup>63</sup>.

Zdolność bakterii do degradacji jedwabiu potwierdzają polscy autorzy. W badaniach Laudy (2013) liczne szczepy bakterii z rodzaju *Bacillus* pozyskano z zabytkowych aksamitów jedwabnych z kolekcji Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie. W badaniach aktywności proteolitycznej tych szczepów (*Bacillus licheniformis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus vallismortis*) pod kątem rozkładu kolagenu i materiałów jedwabnych o różnej strukturze wykazano, że *Bacillus cereus* okazał się najbardziej aktywny w degradacji jedwabiu. Ponadto, u szczepów *Bacillus cereus* i *Bacillus vallismortis* potwierdzono zdolność do degradacji barwnika wykorzystywanego do barwienia jedwabiu – koszenili<sup>64</sup>.

Nasilenie zmian niszczących powodowanych przez mikroorganizmy jest ściśle związana zarówno z warunkami mikroklimatu (temperatura, wilgotność), które z jednej strony determinują wzrost drobnoustrojów, a z drugiej wpływają na tempo degradacji fizykochemicznej, z stanem zachowania obiektu i obecnymi uszkodzeniami<sup>65, 66</sup>. W przypadku

---

<sup>61</sup> K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, A. Demšar, *Fungal contamination ...*, dz. cyt.

<sup>62</sup> K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, A. Demšar, *Fungal contamination ...*, dz. cyt.

<sup>63</sup> A-M. Seves, M. Romano, T. Maifrene, A. Seves, G. Scicolone, S. Sora, O. Ciferri, *A Laboratory Investigation...*, dz. cyt.

<sup>64</sup> A. Laudy, *Microbiological Quality ...*, dz. cyt.

<sup>65</sup> Th. Warscheid, *Integrated concepts for the protection of cultural artifacts against biodeterioration*. In: Ciferri, O. (Ed.), *Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*. Kluwer Academic, 2000, s. 185-202.

<sup>66</sup> G. Piñar, D. Piombino-Mascali, F. Maixner, A. Zink, K. Sterflinger, *Microbial Survey of the Mummies from the Capuchin Catacombs of Palermo, Italy: Biodeterioration Risk and Contamination of the Indoor Air*. "FEMS Microbiology Ecology", 2013, nr 86 (2), s. 341–56.





biodeterioracji historycznych tkanin sakralnych bardzo ważną kwestią jest ich wielomateriałowa budowa, najczęściej warstwy wierzchnie wykonane są z jedwabiu, a wewnętrzne tak jak podszywka z bawełny i lnu, przez co stanowią różnorodne źródło pożywienia dla mikroorganizmów, zarówno tych o potencjale proteolitycznym, jak i celulolitycznym<sup>67, 68, 69</sup>. Należy także zwrócić uwagę na środowisko przechowywania kolekcji tkanin sakralnych, które w zdecydowanej większości przechowywane są w zakrystiach, skarbcach i innych magazynach zlokalizowanych w starych budynkach kościołów, zakonów i klasztorów. Są to miejsca o specyficznym mikroklimacie, w których niejednokrotnie trudno utrzymać odpowiednie wartości temperatury i wilgotności głównie ze względu na brak wysoko wydajnych systemów zapewniających usuwanie wilgoci czy ich wentylację. Sprawia to, że pracownicy kościołów i klasztorów próbują chronić kolekcje tkanin jedwabnych wyłącznie poprzez obniżanie wilgotności względnej (dostępnymi środkami) i poprzez regulację temperatury (system ogrzewania). Zakłada się, że praktyka ta zapewnia ochronę jedwabiu przed degradacją chemiczną, jak również przed wzrostem mikroorganizmów, ponieważ niski poziom wilgotności względnej i temperatury służą wyeliminowaniu obu tych zagrożeń. Udowodniono jednak, że działania zapobiegawcze, które opierają się wyłącznie na regulacji temperatury w celu obniżenia wilgotności względnej, nie spowalniają degradacji jedwabiu<sup>70</sup>. Osobnym, wymienionym powyżej, zagrożeniem dla kolekcji tkanin jedwabnych są zanieczyszczenia obecne w powietrzu miejsca ich przechowywania. Lotne związki organiczne (LZO) uznane za szkodliwe dla obiektów jedwabnych to głównie kwasy karboksylowe o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak kwas mrówkowy i octowy. Aby lepiej chronić kolekcje tkanin jedwabnych, uwagę powinno się skupić na poziomie określonych LZO w miejscu ich przechowywania lub w gablocie, w której są eksponowane, a nie na całkowitej ilości lotnych związków organicznych w danym pomieszczeniu. LZO, bez względu na to, czy są pochodzenia antropogenicznego (działalność człowieka), czy też jest to zanieczyszczenie naturalne, są

---

<sup>67</sup> J. Szostak-Kotowa, *Biodeterioration of ...*, dz. cyt.

<sup>68</sup> M. Cybulska, A. Jędraszek-Bomba, H. Wrzosek, *Methods of Chemical ...*, dz. cyt.

<sup>69</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, M. Bučková, A. Puškarová, A. Šimonovičová, *Disclosing a Crypt ...*, dz. cyt.

<sup>70</sup> N. Luxford, D. Thickett, P. Wyeth, *Applying preventive ...*, dz. cyt.





substancjami, o których wiadomo, że mogą szkodliwie oddziaływać na obiekty do obiektów<sup>71</sup>,  
72, 73

Celem badań zaprezentowanych w niemiejszym rozdziale była analiza stanu mikrobiologicznego kolekcji jedwabnych tkanin sakralnych wykonanych na przełomie XV i XVII wieku w wybranych kościołach na terenie miasta Krakowa. Dodatkowo w ramach realizowanego projektu przeprowadzono pomiary lotnych związków organicznych (LZO), których celem było określenie składu LZO w miejscu przechowywania lub ekspozycji zabytkowych tkanin jedwabnych, głównie szat liturgicznych, w wytypowanych kościołach i klasztorach. Pomiary wykonano również dla LZO emitowanych bezpośrednio z tkanin. Badania miały pomóc ustalić, czy w badanych miejscach nie występują LZO, które mogą oddziaływać szkodliwie na zabytkowe tkaniny jedwabne.

### **Zastosowane metody badawcze**

#### *Pobieranie materiału i hodowla mikroorganizmów*

Badaniom mikrobiologicznym zostały poddane wybrane tkaniny jedwabne z oznakami biodeterioracji. Pod uwagę brano miejsca z widocznymi zaplamieniami, nalotem, przetarciami i innymi uszkodzeniami struktury, których przykłady przedstawiono na fotografii 1. W każdym z wytypowanym do badań kościele próbki do badań mikrobiologicznych pobierano z kilku do kilkudziesięciu obiektów w zależności od wielkości kolekcji i dostępności zasobów. Najwięcej obiektów poddano badaniu z zasobów klasztoru oo. Kamedułów na Bielanach (24), kościoła oo. Dominikanów (34), bazyliki oo. Franciszkanów (25).

---

<sup>71</sup> J. Tetreault, *Airborne Pollutants ...*, dz. cyt.

<sup>72</sup> P. Wolkoff, G.-D. Nielsen, *Organic ...*, dz. cyt.

<sup>73</sup> P. B. Hatchfield, *Pollutants in ...*, dz. cyt.





**Fotografia 1.** Miejsca zmian o charakterze mikrobiologicznym na tkaninach poddanych badaniom

Materiał do badań mikrobiologicznych pobierano na zwilżone jałowym płynem fizjologicznym próbki tkaniny jedwabnej, które następnie umieszczano na podłożach mineralnych i poddawano hodowli w cieplarkach w temperaturze 24-26°C. W trakcie hodowli dokonywano izolacji drobnoustrojów, potencjalnie zdolnych do degradacji jedwabiu, wyrosłych na próbkach tkanin. Pierwszych izolacji dokonywano po 2, 3 i 4 tygodniach hodowli. Do pozyskania mikroorganizmów występujących na poszczególnych tkaninach i wskazania





gatunków dominujących w ich mikrobiocie materiał pobierano za pomocą taśmy Fungi tape, a następnie umieszczano na podłożach odżywczych i poddawano hodowli w cieplarkach w temperaturze 28-30°C. Do hodowli bakterii wykorzystano agar kazeinowo – sojowy (TSA), a do hodowli grzybów podłoże z ekstraktem słodowym (MEA), agar Sabourauda 2% (SGA) oraz podłoże R2A promujące wzrost mikroorganizmów proteolitycznych. Na podstawie obserwacji wyrosłych w poszczególnych dniach hodowli kolonii grzybów i bakterii dokonywano izolacji mikroorganizmów do czystych kultur. Po weryfikacji czystości szczepów pasażowano je na świeże podłoża hodowlane i przetrzymywano w warunkach chłodniczych do etapu identyfikacji wybranych izolatów.

### *Molekularna identyfikacja bakterii i grzybów*

Wzrost bakteryjny zbierano z 48 h hodowli prowadzonych na agarze bulionowym, a następnie materiał genetyczny izolowano z wykorzystaniem zestawu do izolacji DNA Bacterial&Yeast Genomic DNA Purification (Eurx, Polska), zgodnie z załączonym protokołem. Grzybowe DNA izolowano z wykorzystaniem komercyjnego zestawu Gene MATRIX Plant & Fungi DNA Purification Kit (Eurx, Poland). W tym celu wzrost grzybowy zbierano sterylnym skalpelem z 5-6 dniowej hodowli prowadzonej na podłożu MEA i poddawano homogenizacji z wykorzystaniem homogenizera Minilys (Bertin Technologies, Francja). Kolejne etapy izolacji prowadzono zgodnie z protokołem dostarczonym przez producenta. Molekularną identyfikację mikroorganizmów przeprowadzono na podstawie analizy sekwencji wybranego fragmentu genu 16S rDNA u bakterii oraz regionu ITS (ang. *Internal Transcribed Spacer*) u grzybów. Amplifikację wybranych sekwencji DNA prowadzono z wykorzystaniem starterów U968 (5-AACGCGAAGAACCTTAC-3) i L1401 (5-CGGTGTGTACAAGACCC-3) dla 16S rDNA w przypadku bakterii oraz ITS1 (5-TCCGTAGGTGAACCTGCGG-3) i ITS4 (5-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3) dla grzybów. Łańcuchową reakcją polimerazy (ang. *Polymerase Chain Reaction* – PCR) prowadzono w objętości 25 µl mieszaniny reakcyjnej wg składu i protokołu opisanego w publikacji Lech (2016)<sup>74</sup>. Otrzymane produkty PCR poddano rozdzielaniu elektroforetycznemu w żelu agarozowym o stężeniu 1,8 % i wizualizowano w świetle UV z wykorzystaniem barwnika SimplySafe (Eurx, Polska).

<sup>74</sup> T. Lech, *Evaluation of...*, dz. cyt.





Uzyskane produkty zostały oczyszczone i poddane sekwencjonowaniu (Genomed, Warszawa, Polska). Na podstawie otrzymanych sekwencji nukleotydów przeprowadzono identyfikację gatunkową, korzystając z bazy danych NCBI (National Center for Biotechnology Information) oraz narzędzia do analizy sekwencji DNA Basic Local Alignment Search Tool (BLAST).

### ***Pobór próbek, Headspace – Solid Phase Microextractiron***

Próbki LZO pobierano techniką Headspace – Solid Phase Microextractiron (SPME – mikroekstrakcja do fazy stałej - sorbentu), oznacza to, że włókno SPME umieszczane było bezpośrednio na tkaninie jedwabnej, tak aby sorbent dotykał powierzchni, np. w miejscu, gdzie występowało zaplamienie czy zmiana, wskazująca na możliwą obecność pleśni, lub w środku danego stroju liturgicznego, między warstwami tkanin tak, aby pobór lotnych związków organicznych odbywał się wprost z fazy gazowej znajdującej się między warstwami. Do badań zastosowano tzw. włókno kanapkowe, składające się z trzech różnych sorbentów (DVB/CAR/PDMS) (Supelco, Polska). Przed przeprowadzeniem poboru próbek każde włókno SPME umieszczano na godzinę w porcie iniekcyjnym chromatografu gazowego (temp. 270°C), w celu zdesorbowania wszystkich związków lotnych znajdujących się na powierzchni włókna (oczyszczanie włókna), zgodnie z instrukcją producenta. Następnie włókno zabezpieczano nieemitującą gumką. W miejscu poboru włókno odbezpieczano, następnie igłę włókna umieszczano, jak opisano powyżej, możliwie blisko obiektu (lub w jego wnętrzu), po czym włókno wysuwano z igły. Sorpcję LZO z emitowanych z obiektów kontynuowano 1 do 3 godzin, w zależności od długości czasu wyznaczonego na pomiary w danym kościele lub klasztorze. Po zakończeniu sorpcji włókno wsuwano do igły, igłę wyciągano z obiektu i zabezpieczano gumką. Po przetransportowaniu do laboratorium igłę włókna odbezpieczano i umieszczano w dozowniku chromatografu gazowego. Następnie włókno wysuwano w detektorze i rozpoczynano analizę LZO zaadsorbowanych na włóknie. Dodatkowo w miejscu wykonywanych badań równolegle pobierano próbę odniesienia, czyli na oddzielnie przygotowane włókno sorbowano LZO obecne w powietrzu pomieszczenia, w którym znajdowały się obiekty.

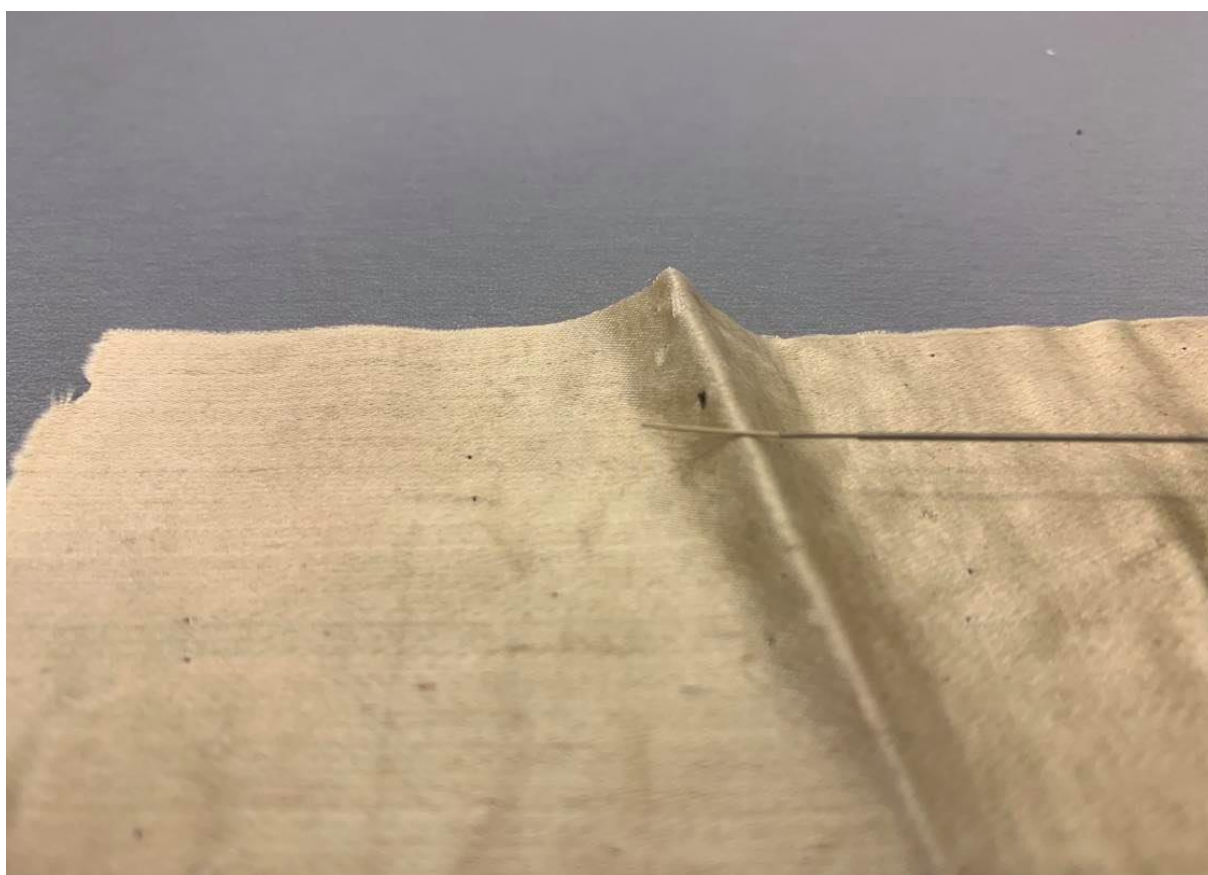
Temperatura w dozowniku chromatografu gazowego w czasie desorpcji MLZO wynosiła 250°C. Desorpcję prowadzono 15 min. Był to czas wystarczający do całkowitego zdesorbowania wszystkich związków z powierzchni włókna SPME, co zostało potwierdzone







po wykonaniu ponownej desorpcji tego samego włókna. Nie występowało zjawisko przenoszenia analitów pomiędzy kolejnymi pomiarami.



Fotografia 2. Zestaw SPME (holder i włókno) do poboru LZO z tkanin jedwabnych (zestaw sorbentów widoczny na końcu igły).





### ***Analiza chromatograficzna, GC-MS***

Analiza LZO prowadzona była w układzie chromatograf gazowy - kwadrupolowy spektrometr masowy. Dozownik wyposażony był w liner przeznaczony do desorpcji włókien SPME. Podczas desorpcji LZO z włókna iniektor utrzymywano w trybie pracy splitless. Rozdział związków prowadzono w kolumnie kapilarnej RXi-5MS (Restek, USA): 30 metrów, średnica wewnętrzna 0.25mm ID, grubość złoża 0.25µm. Przepływ helu w trakcie rozdziału 1ml/min. Program temperaturowy analizy był następujący: 35°C utrzymywane przez 10min, wzrost temperatury od 35°C do 220°C z prędkością 5°C/min, 220°C utrzymywane przez 5 min, wzrost temperatury od 220°C do 250°C z prędkością 10°C/min, 250°C utrzymywane przez 10min. Parametry pracy spektrometru masowego: temperatura linii transferowej: 250°C, jonizacja elektronami (EI) o energii 70eV, zakres pomiarowy mas 33 – 650 m/z, pomiar całkowitego prądu jonowego (TIC). LZO identyfikowane były na podstawie bibliotek widm masowych (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library) dostępnych w programie NIST MS Search, wersja 2.0. Szczegóły techniczne rozdziału chromatograficznego oraz analizy w spektrometrze masowym zostały opisane przez K. Lech w rozdziale *Identyfikacja barwników naturalnych i syntetycznych*.

### **Wyniki**

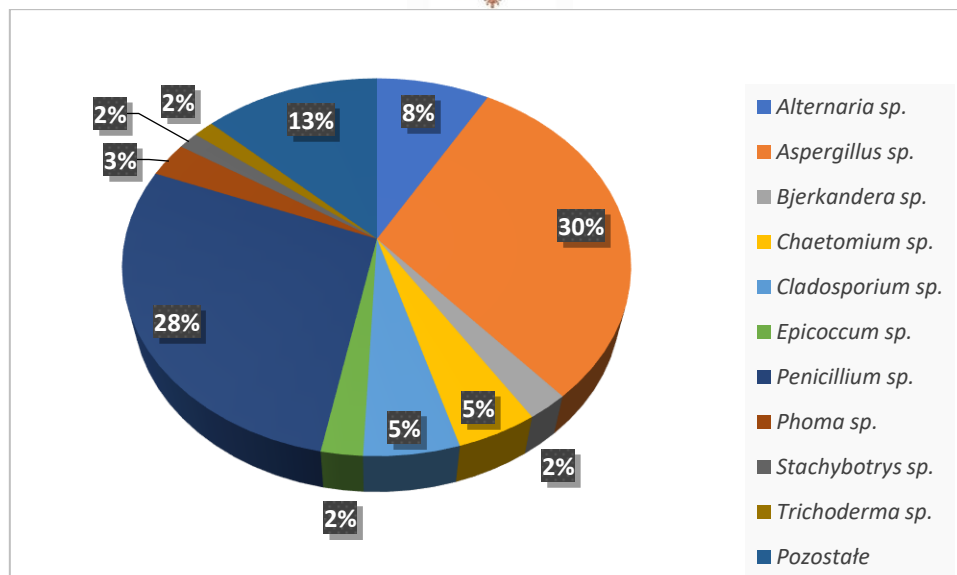
#### ***Różnorodność mikroorganizmów obecnych w tkaninach jedwabnych z badanych zasobów***

Badania różnorodności mikroorganizmów obecnych w kolekcjach obiektów zabytkowych i środowisku ich przechowywania, poznanie przynależności rodzajowej oraz identyfikacja gatunkowa grzybów i bakterii jest bardzo ważna, gdyż umożliwia późniejszą ocenę ich potencjału niszczącego. Ponadto, mikroorganizmy mogą wchodzić ze sobą w interakcje w wyniku czego mogą tworzyć sprzyjające do ich szybszego rozwoju nisze, a tym samym przyspieszać deteriorację materiałów na których występują<sup>75</sup>. W niniejszych badaniach przeprowadzono analizę jakościową grzybów i bakterii obecnych na zbiorach historycznych tkanin jedwabnych z kolekcji 24 krakowskich kościołów, klasztorów lub zakonów.

---

<sup>75</sup> J. Szostak-Kotowa, *Biodeterioration of ...*, dz. cyt.





**Rysunek 1.** Różnorodność rodzajów grzybów występujących w mikrobiocie zabytkowych tkanin jedwabnych z zasobów kościołów krakowskich.

Przeprowadzone badania ujawniły, iż najczęściej w badanych środowiskach pojawiały się gatunki grzybów należące do rodzajów *Alternaria*, *Aspergillus*, *Bjerkandera*, *Chaetomium*, *Cladosporium*, *Epicoccum*, *Penicillium*, *Phoma*, *Stachybotrys*, *Trichoderma* (rys. 1). Wśród nich dominującą grupę stanowiły w kolejności izolaty z rodzajów *Aspergillus* (30%), *Penicillium* (28%) oraz *Alternaria* (8%), co spójne jest z badaniami prowadzonymi w podobnych środowiskach<sup>76, 77</sup>. Gatunki z rodzaju *Aspergillus* i *Penicillium* stanowiły dominującą grupę grzybów izolowanych w siedmiu średniowiecznych kościołach we Włoszech<sup>78</sup>, czy też w słowackim kościele w badaniach opisanych przez Pangalo i jego zespół poświęconych średniowiecznym freskom<sup>79</sup>. Grzyby z rodzajów *Alternaria*, *Aspergillus*, *Penicillium* i *Cladosporium* stanowiły dominujące grzyby izolowane w starym kościele w Serbii<sup>80</sup>, jak również w badaniach historycznych tkanin ze słowackich muzeów i instytucji

<sup>76</sup> K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, A. Demšar, *Fungal contamination ...*, dz. cyt.

<sup>77</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, M. Bučková, A. Puškarová, A. Šimonovičová, *Disclosing a Crypt ...*, dz. cyt.

<sup>78</sup> O.L. Pepe, S. Sannino, S. Palomba, M. Anastasio, G. Blaiotta, F. Villani, G. Moschetti, *Italiana Biotechnology, Heterotrophic Microorganisms in Deteriorated Medieval Wall Paintings in Southern Italian Churches*, "Microbiological Research", 2010, nr 165 (1), s. 21–32.

<sup>79</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, A. Šimonovičová, F. de Leo, C. Urzi, *Analysis and Comparison of the Microflora Isolated from Fresco Surface and from Surrounding Air Environment through Molecular and Biodegradative Assays*, "World Journal of Microbiology and Biotechnology", 2012, nr 28, s. 2015–27.

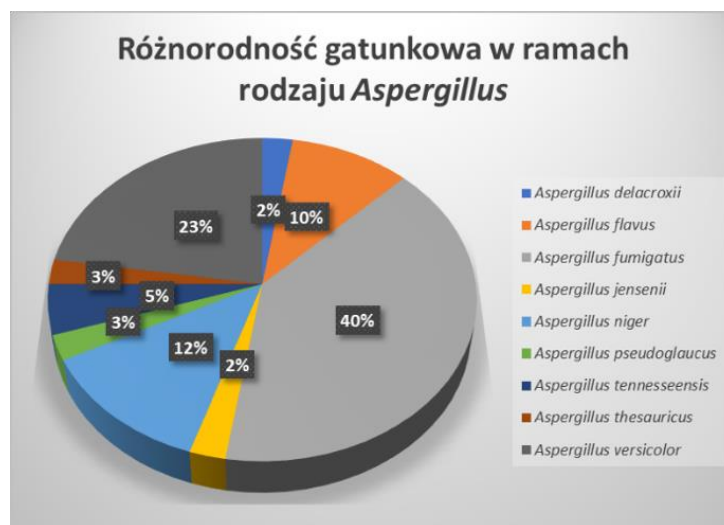
<sup>80</sup> N. Unkovi, J. Vukojevi, I. Dimki, M. Ljaljevi, *Biodegradative Potential of Fungal Isolates from Sacral Ambient : In Vitro Study as Risk Assessment Implication for the Conservation of Wall Paintings*, 2018, 1–16.





kościelnych<sup>81</sup>. W badaniach tkanin grobowych Kardynała Piotra Pazmany dominującą grupę stanowiły grzyby z rodzaju *Aspergillus* i *Penicillium*<sup>82</sup>, podobnie jak w badaniach historycznych tkanin prowadzonych w Koptyjskim Muzeum w Kairze, gdzie izolowano głównie gatunki z rodzajów *Alternaria*, *Aspergillus*, *Penicillium* i *Chaetomium*<sup>83</sup>. Jak pokazuje literatura gatunki z rodzaju *Penicillium* stanowią największy odsetek grzybów w instytucjach kościelnych, prawdopodobnie ze względu na niższe wymagania temperaturowe, podczas gdy w muzeach udział grzybów z rodzajów *Penicillium* i *Aspergillus* jest porównywalny<sup>84</sup>.

W niniejszych badaniach wśród rodzaju *Aspergillus* pozyskano izolaty należące do gatunków *Aspergillus delacroixii*, *Aspergillus flavus* (10%), *Aspergillus fumigatus* (40%), *Aspergillus jensenii*, *Aspergillus niger* (12%), *Aspergillus pseudoglaucus*, *Aspergillus tennesseensis*, *Aspergillus thesauricus*, *Aspergillus versicolor* (23%) (rys. 2).



<sup>81</sup> D. Pangallo, K. Chovanová, A. Simonovicová, P. Ferienc, *Investigation of Microbial Community Isolated from Indoor Artworks and Air Environment: Identification, Biodegradative Abilities, and DNA Typing*, Canadian Journal of Microbiology, 2009, nr 55 (3), s. 277–87.

<sup>82</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, M. Bučková, A. Puškarová, A. Šimonovičová, *Disclosing a Crypt ...*, dz. cyt.

<sup>83</sup> O.M.A. Abdel-Kareem, *Fungal Deterioration ...*, dz. cyt.

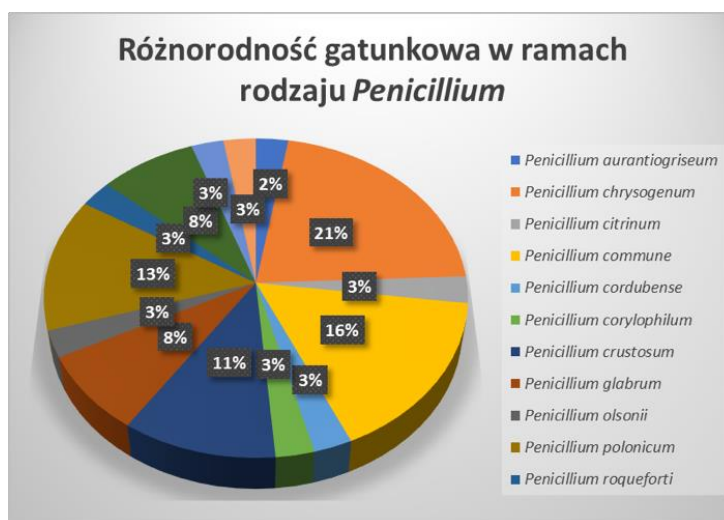
<sup>84</sup> K. Kavkler, N. Gunde-Cimerman, P. Zalar, A. Demšar, *Fungal contamination ...*, dz. cyt.





Rysunek 2. Najczęściej występujące gatunki z rodzaju *Aspergillus* wśród szczepów mikroorganizmów wyizolowanych z zabytkowych tkanin jedwabnych krakowskich zasobów kościelnych.

W przypadku rodzaju *Penicillium* dominowały gatunki *Penicillium aurantiogriseum*, *Penicillium chrysogenum* (21%), *Penicillium citrinum*, *Penicillium commune* (16%), *Penicillium cordubense*, *Penicillium corylophilum*, *Penicillium crustosum* (11%), *Penicillium glabrum*, *Penicillium olsonii*, *Penicillium polonicum* (13%), *Penicillium roqueforti*, *Penicillium spinulosum*, *Penicillium turbatum* (rys. 3).



Rysunek 3. Najczęściej występujące gatunki z rodzaju *Penicillium* wśród szczepów mikroorganizmów wyizolowanych z zabytkowych tkanin jedwabnych krakowskich zasobów kościelnych.

Grzyby dzięki swojej powszechnej obecności, łatwości adaptacji do różnorodnych warunków środowiskowych, w tym mikroklimatu o obniżonej wilgotności, a także dzięki szerokiemu spektrum produkowanych enzymów stanowią grupę mikroorganizmów odgrywających zasadniczą rolę w procesie biodeterioracji zbiorów historycznych. Do znaczących zdolności enzymatycznych, które stwarzają największe zagrożenie dla złożonych obiektów tekstylnych należy zaliczyć właściwości celulolityczne, proteolityczne, w tym keratynolityczne grzybów<sup>85</sup>,<sup>86</sup>. Szczepy należące do gatunków o literaturowo dowiedzionym potencjale biochemicznym

<sup>85</sup> K. Sterflinger, *Fungi: Their ...*, dz. cyt.

<sup>86</sup> N. Unkovi, J. Vukojevi, I. Dimki, M. Ljaljevi, *Biodegradative Potential ...*, dz. cyt.



pozyskano również w prezentowanych badaniach. Wśród izolatów znalazły się między innymi gatunki: *Chaetomium globosum* o wysokim potencjale celulozowym<sup>87</sup> i literaturowo potwierdzonej zdolności do mechanicznego niszczenia jedwabiu<sup>88</sup>, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium chrysogenum* posiadające zarówno właściwości celulozowe jak i proteolityczne oraz *Aspergillus niger* odgrywający ważną rolę w biodeterioracji jedwabiu<sup>89</sup>. Inne gatunki grzybów zidentyfikowane w prezentowanych badaniach takie jak *Aspergillus flavus*, *Aspergillus versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Cladosporium cladosporioides*, *C. oxysporum*, *C. uredinicola* mogą wykazywać właściwości proteolityczne<sup>90</sup>, natomiast *Penicillium crustosum*, *Penicillium commune*, *Penicillium spinulosum*, *Aspergillus fumigatus* często występujące w badanych zasobach posiadają zarówno aktywność proteolityczną, jak i zdolność do wzrostu na fibroinie. Toksynotwórcza pleśń *A. fumigatus* ma ponadto potwierdzone właściwości keratynolityczne<sup>91</sup>. W innych badaniach prowadzonych w jednym z krakowskich kościołów, podobnie jak w tych prezentowanych, wyizolowane zostały szczepy grzybów *Penicillium corylophilum*, *Penicillium glabrum*, *Alternaria tenuissima*, *Aspergillus niger* oraz *Aspergillus fumigatus*, które wykazywały aktywność proteolityczną i celulozową, a także *Bjerkandera adusta* o udowodnionym potencjale celulozowym<sup>92</sup>. Należy jednak zaznaczyć, iż potencjał biodeterioracyjny względem materiałów naturalnych takich jak jedwab, wełna, len czy bawełna jest wysoce szczepozależny i powinien zostać wyznaczony dla każdego pozyskanego izolatu indywidualnie. Zdarza się bowiem, że szczepy grzybów uznane w literaturze jako celulozowe lub proteolityczne nie przejawiają tej aktywności. Przykładem mogą być wyniki badań dla szczepów *Aspergillus fumigatus*, *A. niger* i *Coprinellus xanthothrix*, izolowanych z tkanin grobowych, u których nie potwierdzono aktywności proteolitycznej<sup>93</sup>.

---

<sup>87</sup> B. Zyska, "Fungi Isolated from Library Materials: A Review of the Literature", 1997, 40 (1), s. 43–51.

<sup>88</sup> M. Ljaljević Grbić, N. Unković, M. Stupar, J. Vukojević, T. Nedeljković, *Implementation of ATP ...*, dz. cyt.

<sup>89</sup> M. Cybulska, A. Jędraszek-Bomba, H. Wrzosek, *Methods of ...*, dz. cyt.

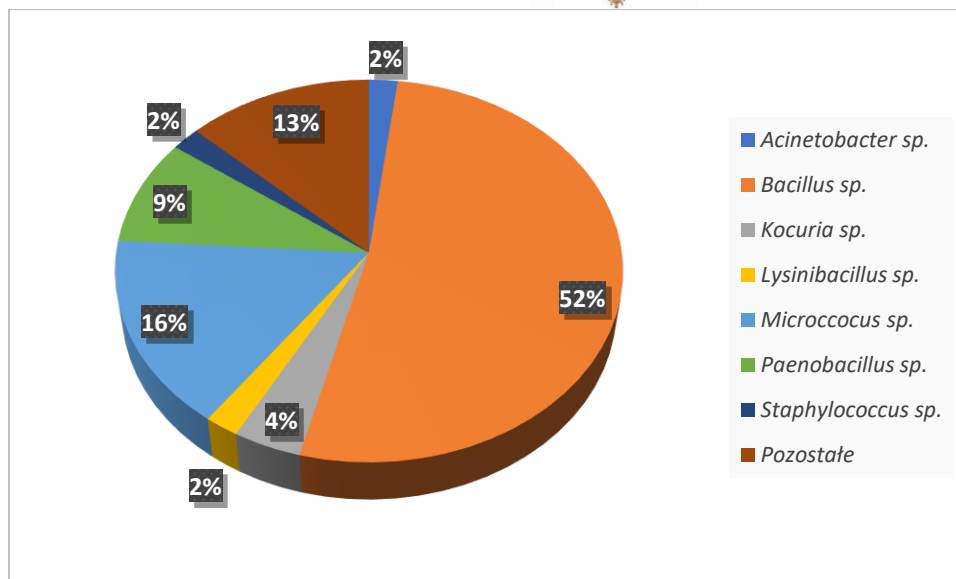
<sup>90</sup> N. Unkovi, J. Vukojevi, I. Dimki, M. Ljaljevi, *Biodegradative Potential ...*, dz. cyt.

<sup>91</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, M. Bučková, A. Puškarová, A. Šimonovičová, *Disclosing a Crypt ...*, dz. cyt.

<sup>92</sup> T. Lech, *The Impact of High-Density Polyethylene Materials on Microbiological Purity in the Process of Storing and Preserving Textiles*, "Textile Research Journal", 2017, 87 (17).

<sup>93</sup> A. Simonovicova, L. Krakova, D. Pangallo, M. Majorosova, E. Pieckova, S. Bodorikova, M. Dornhoferova, *Fungi on Mummified Human Remains and in the Indoor Air in the Dkovi Kuffner Family Crypt in Sl a Covo (Slovakia)*, "International Biodeterioration & Biodegradation", 2015, nr 99, s. 157–64.





Rysunek 4. Różnorodność rodzajów bakterii dominujących w mikrobiocie zabytkowych tkanin jedwabnych z zasobów kościołów krakowskich.

W przypadku bakterii izolowano głównie szczepy z rodzajów *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Kocuria*, *Lysinibacillus*, *Micrococcus*, *Paenibacillus*, *Staphylococcus*, oraz pojedyncze izolaty z rodzajów *Brachy bacterium*, *Brevibacillus*, *Herbiconiux*, *Massilia*, *Oceanobacillus*, *Pseudomonas*, *Solibacillus*, *Streptococcus* i *Streptomyces*. Natomiast dominującą mikroflorę w badanych środowiskach stanowiły gatunki należące do rodzaju *Bacillus*, które stanowiły ponad 50% wszystkich pozyskanych izolatów oraz bakterie z rodzajów *Micrococcus* i *Paenibacillus* (rys. 4). Rodzaj *Bacillus* stanowił również dominującą mikroflorę bateryjną we wspomnianych wcześniej badaniach prowadzonych w średniowiecznych kościołach we Włoszech<sup>94</sup>, a bakterie z rodzaju *Bacillus*, *Micrococcus*, *Staphylococcus* i *Kocuria* były także najczęściej izolowane w jednej z mediolańskich katedr<sup>95</sup> oraz najliczniej reprezentowane w środowisku krakowskiej katedry w badaniach Lech (2017). Ponadto badania te wykazały, iż gatunki *Bacillus cereus* i *Micrococcus luteus*, izolowane również w niniejszych badaniach, mogą wykazywać właściwości proteolityczne i celulolityczne<sup>96</sup>. Inne badania własne wykazały, iż bakterie *Acinetobacter lwoffii*, *Bacillus subtilis* i niektóre gatunki *Paenibacillus* izolowane z obiektów

<sup>94</sup> O.L. Pepe, S. Sannino, S. Palomba, M. Anastasio, G. Blaiotta, F. Villani, G. Moschetti, Italiana Biotechnologie, *Heterotrophic Microorganisms* ..., dz. cyt.

<sup>95</sup> F. Cappitelli, P. Principi, R. Pedrazzani, L. Toniolo, C. Sorlini, *Bacterial and Fungal Deterioration of the Milan Cathedral Marble Treated with Protective Synthetic Resins*, "Science of the Total Environment", 2007, nr 385 (1–3), s. 172–81.

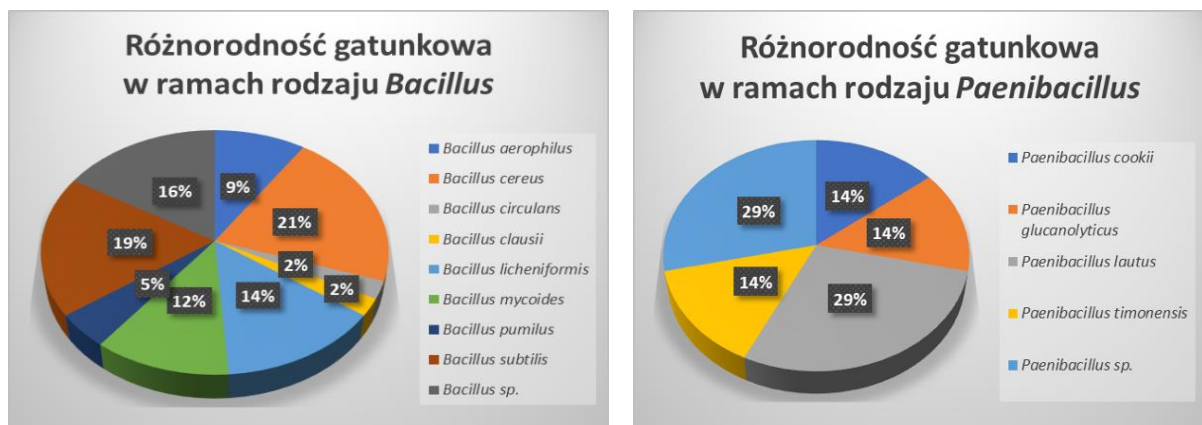
<sup>96</sup> T. Lech, *The Impact* ..., dz. cyt.





zabytkowych mogą wykazywać właściwości proteolityczne<sup>97</sup>. Podobny mikrobiom powietrza zakrystii kościoła św. Katarzyny w Wielkiej Łomnicy na Słowacji opisuje w swoich badaniach Pangallo i in., gdzie dominującymi gatunkami były bakterie z rodzajów *Bacillus* (67%), *Acinetobacter*, *Micrococcus*, *Staphylococcus* i *Pseudomonas*. Zespół ten wykazał również, iż część pozyskanych izolatów posiadała różnorodny potencjał biodegradacyjny ze szczególnym nasileniem aktywności proteolitycznej<sup>98</sup>.

Na wykresie (rys. 5) zamieszczono wyniki identyfikacji gatunkowej dominujących rodzajów taksonomicznych bakterii w badanych środowiskach. Największą różnorodność odnotowano dla rodzaju *Bacillus* i *Paenibacillus*, natomiast w przypadku rodzaju *Micrococcus* udało się zidentyfikować dwa gatunki *Micrococcus luteus* (69% izolatów) i *Micrococcus yunnanensis* (23% izolatów), które wykazują wysoki stopień podobieństwa sekwencji trudny do rozróżnienia w identyfikacji na podstawie sekwencji DNA. Pozostałe 8% izolatów nie udało się zidentyfikować do poziomu gatunku.



Rysunek 5. Najczęściej występujące gatunki z rodzaju *Bacillus* i *Paenibacillus* wśród szczepów mikroorganizmów wyizolowanych z zabytkowych tkanin jedwabnych krakowskich zasobów kościelnych.

Bakterie jako proste organizmy jednokomórkowe najczęściej wykazują preferencje do zasiedlania nisz w zależności od dostępnych w nich surowców organicznych i posiadanego własnego potencjału enzymatycznego. Potwierdzają to badania, w których bakterie należące do

<sup>97</sup> T. Lech, *Evaluation of ...*, dz. cyt.

<sup>98</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, A. Šimonovičová, F. de Leo, C. Urzi, *Analysis and Comparison ...*, dz.cyt.







rodzajów *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Paenibacillus*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Staphylococcus* i *Streptomyces* należą do najczęściej izolowanych gatunków z fresków<sup>99</sup>. Z kolei bakterie izolowane z szat grobowych wykazywały specyficzną kolonizację zależną od posiadanych właściwości enzymatycznych. Bakterie o właściwościach celulolitycznych izolowane były z materiałów zawierających celulozę, a z materiałów bogatych w keratynę i kolagen izolowano bakterie o aktywności proteolitycznej, w tym keratynolitycznej<sup>100</sup>. W badaniach Pangallo i inni, prowadzonych również na szatach grobowych wykonanych głównie z wełny, jedwabiu i lnu, największą grupę stanowiły bakterie z gatunku *Staphylococcus epidermidis* i rodzaju *Bacillus*. Najliczniej reprezentowany był *Bacillus megaterium*, a zdecydowana większość pozyskanych w tych badaniach bakterii wykazywała potencjał proteolityczny (74% izolatów) i keratynolityczny<sup>101</sup>.

Podsumowując, na skład gatunkowy mikroflory zasiedlającej obiekty dziedzictwa kulturowego ma wpływ wiele czynników, między innymi takich jak: rodzaj materiału, obecność substancji odżywczych, ekspozycja na światło, dostępność tlenu, a także parametry klimatyczne - temperatura oraz wilgotność względna powietrza i powierzchni. Organizmy zasiedlające kolekcje tkanin historycznych mogą stanowić również zagrożenie dla zdrowia osób, które się nimi opiekują i prowadzą ich konserwację, co zwykle związane jest z zanieczyszczeniem powietrza przez mikroorganizmy i ich metabolity. W badanym środowisku stwierdzono obecność gatunków saprofitycznych powszechnie występujących na tego typu obiektach, ale także kilku gatunków stanowiących potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Wśród wyizolowanych gatunków grzybów stwierdzono obecność *Aspergillus fumigatus* i *Aspergillus flavus*, gatunków, które według European Confederation of Medical Mycology, zostały zakwalifikowane do klasy biobezpieczeństwa BSL II - potencjalnie patogennych dla człowieka. Mikroorganizmy te mogą powodować głębokie oportunistyczne zakażenia, jak również zakażenia powierzchniowe u osób z zaburzeniami odporności<sup>102</sup>. Należy podkreślić, że w badanych obiektach nie stwierdzono aktywnego rozwoju tych gatunków drobnoustrojów (liczba drobnoustrojów na powierzchni nie przekraczała poziomu  $10^3$  jtk/25 cm<sup>2</sup>), dlatego też

<sup>99</sup> K. Sterflinger, G. Piñar, *Microbial Deterioration ...*, dz. cyt.

<sup>100</sup> G. Piñar, D. Piombino-Mascali, F. Maixner, A. Zink, K. Sterflinger, *Microbial ...* dz. cyt.

<sup>101</sup> D. Pangallo, L. Kraková, K. Chovanová, M. Bučková, A. Puškarová, A. Šimonovičová, *Disclosing a Crypt ...*, dz. cyt.

<sup>102</sup> D. Hoogt, "Risikoanalyse Der von Menschen Und Tieren Isolierten Pilze", 1996, 417, s. 407–17.





zagrożenia zdrowotne związane z obecnością tych organizmów w chwili obecnej są raczej niewielkie. Jednakże przy zaistnieniu korzystnych warunków dla ich wzrostu i aktywacji obecność potencjalnie chorobotwórczych, toksynotwórczych i alergicznych mikroorganizmów może stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka.

### **Analiza lotnych związków organicznych**

Szczegółowa analiza jakościowa chromatogramów uzyskanych dla LZO emitowanych z badanych powierzchni, została wykonana w programie AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System, wersja 2.70, maj 13. 2011). Widma masowe zarejestrowane pod chromatogramami poddano dekonwolucji, a następnie prowadzono identyfikację związków na podstawie bibliotek widm masowych (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library) dostępnych w programie NIST MS Search.

Uzyskane wyniki wskazują, że w każdym zbadanym miejscu występowało więcej niż 80 lotnych związków organicznych (rysunek 6-9). Związki te należą do różnych grup: węglowodory (heptan, izopren), węglowodory aromatyczne (benzen, styren), alkohole (1-butanol), aldehydy, ketony (3-oktanon), kwasy organiczne, etery, estry (octan butylu), terpeny (limonen), sesquiterpeny (bisabolen), związki organiczne zawierające atomy siarki i/lub azotu.

Analiza jakościowa obejmowała tylko związki, które zostały zidentyfikowane z prawdopodobieństwem większym niż 90%. W niektórych przypadkach, kiedy prawdopodobieństwo było mniejsze niż 90%, identyfikację potwierdzano prowadząc badania dla substancji wzorcowych. Było to szczególnie istotne w przypadku związków, które zostały już opisane w literaturze, jako LZO, mogące oddziaływać szkodliwie na jedwab. Niektóre ze zidentyfikowanych związków występowały we wszystkich zbadanych miejscach, np. toluen stanowiący obecnie naturalne zanieczyszczenie powietrza wewnątrz pomieszczeń. Natomiast profil wszystkich LZO rozpatrywany ogólnie, dla danego miejsca, w którym pobrano próbki, jest cechą charakterystyczną dla tego miejsca.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, iż skład LZO zidentyfikowanych w próbkach pobranych wprost z tkaniny oraz z otoczenia, w danym kościele lub klasztorze, jest bardzo podobny.





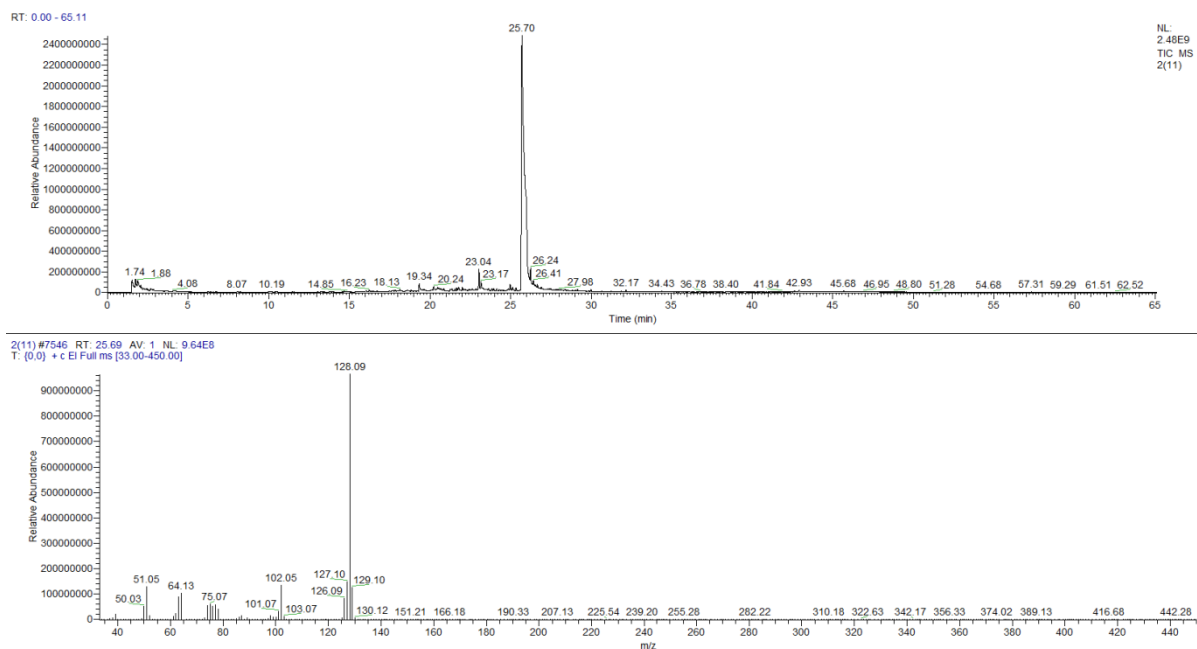
Wśród zidentyfikowanych LZO, występujących zarówno w próbkach pobranych bezpośrednio z tkanin, jak i z otoczenia, znajduje się wiele związków, którym można przypisać źródło pochodzenia. W pierwszej kolejności należy wymienić lotne produkty degradacji jedwabiu, np. butanol, heksanon, laktamid, które były identyfikowane przede wszystkim w próbkach pobranych bezpośrednio z tkanin jedwabnych. Należy zaznaczyć, iż stężenia lotnych produktów degradacji jedwabiu były różne w poszczególnych kościołach, klasztorach i w pewnym stopniu były związane z kondycją danej tkaniny oraz warunkami w jakich była przechowywana. W przypadku niektórych kościołów udało się zidentyfikować LZO pochodzące ze spalania kadziła. Były one obecne zarówno w próbkach pobranych z tkaniny jak i z otoczenia, przy czym dominowały w tych drugich, np. w klasztorze Kamedułów na Bielanach, czy w kościele Sióstr Prezentek. Należy wśród nich wymienić: aldehyd cynamonowy, karwakrol, cytral, paczulen, cedrol, itd. W próbkach pobranych bezpośrednio z tkanin występujących w ornatach czy dalmatykach, wśród zidentyfikowanych LZO występowały związki związane z ich użytkowaniem, np. amoniak z potu, lub barbitral czy kwasu salicylowego, którego obecność świadczy o używaniu leku przez osobę duchowną, która używała danego ornatu (kościół Reformatorów w Krakowie). Niejednokrotnie identyfikowano również lotne związki organiczne pochodzące z wina, jak 2-heksyl-1-dekanol (próbki pobrane w kościele św. Marka). Często w chromatogramach identyfikowano również lotne związki organiczne pochodzące od świec stosowanych w czasie mszy: kwas palmitynowy i jego pochodne (Klasztor Kamedułów na Bielanach), kwas stearynowy i jego pochodne (Kościół św. Marka, Kościół św. Piotra i Pawła, Bazylika Bożego Ciała, Klasztor Sióstr Karmelitanek, Klasztor Kamedułów na Bielanach, Klasztor Kapucynów, Klasztor Franciszkanów, Kościół św. Katarzyny).

W przypadku próbek pobranych w niektórych kościołach czy klasztorach wśród zidentyfikowanych LZO występowały grupy związków lotnych lub pojedynczy związek, które występowały w bardzo dużych stężeniach, zarówno w próbkach pobranych bezpośrednio z tkanin, jak i w próbkach pobranych w otoczeniu. Związki te są widoczne w chromatogramach jako wyraźnie dominujące piki (rys. 6 - 9). Ich emisja była tak duża, że piki uzyskane dla pozostałych substancji wyglądają jak szum sygnału, nie zaś jak zidentyfikowane LZO. Przykładem mogą być chromatogramy uzyskane dla próbek pobranych w klasztorze Bernardynek (rys. 6). We wszystkich chromatogramach dominuje plik pochodzący od





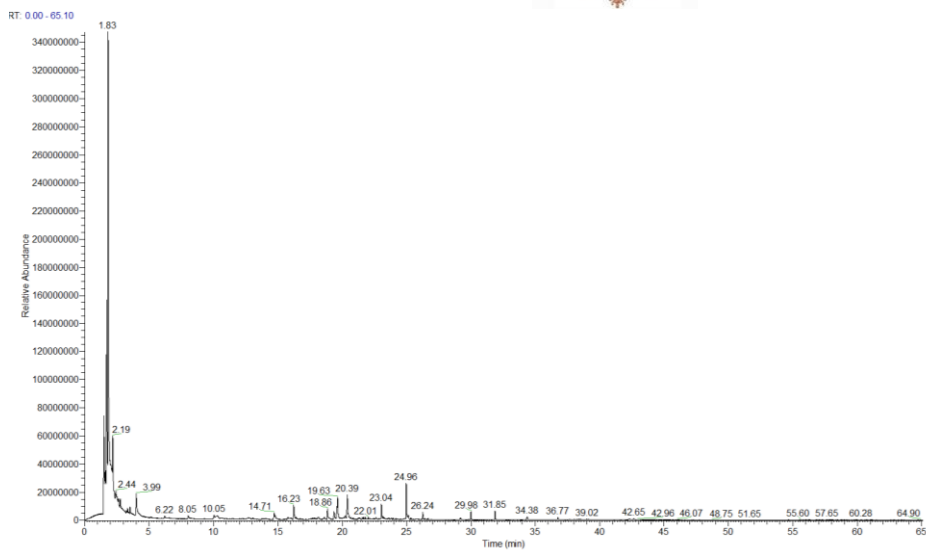
naftalenu. Związane jest to z faktem, że tkaniny przechowywane są w miejscu, w którym stosowana jest naftalina, w celu zabezpieczenia przed owadami. Na rysunku zaprezentowano również widmo masowe, uzyskane ze spektrometru mas, dla naftalenu.



Rysunek 6. Chromatogram uzyskany dla próbki LZO pobranej bezpośrednio z ornatu w klasztorze Bernardynek (w dolnej części rysunku widoczne widmo masowe uzyskane dla naftalenu).

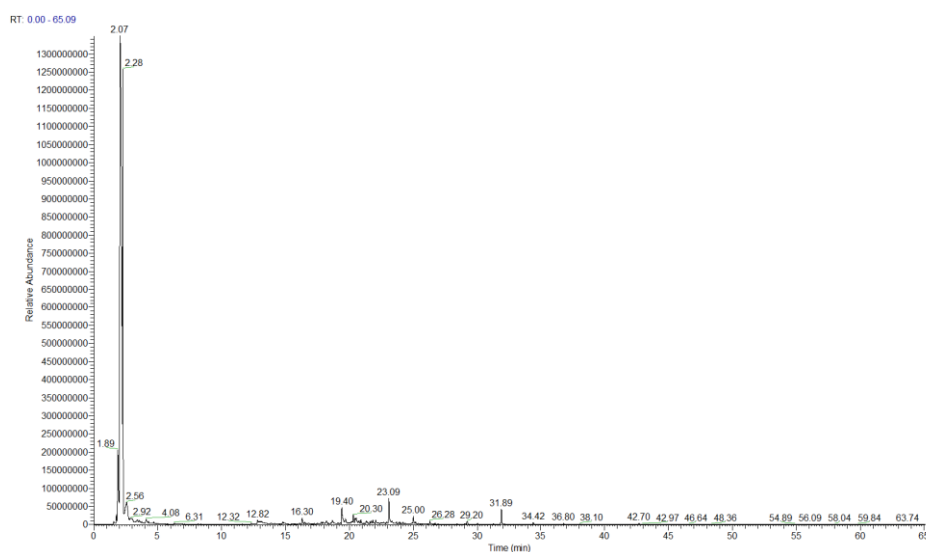
W przypadku kościoła Św. Katarzyny wśród LZO zidentyfikowanych w próbkach pobranych bezpośrednio z ornatów dominujące były związki lotne emitowane ze zdegradowanych tkanin jedwabnych (rys. 7).





Rysunek 7. Chromatogram uzyskany dla próbki LZO pobranej bezpośrednio z ornatu w kościele Św. Katarzyny.

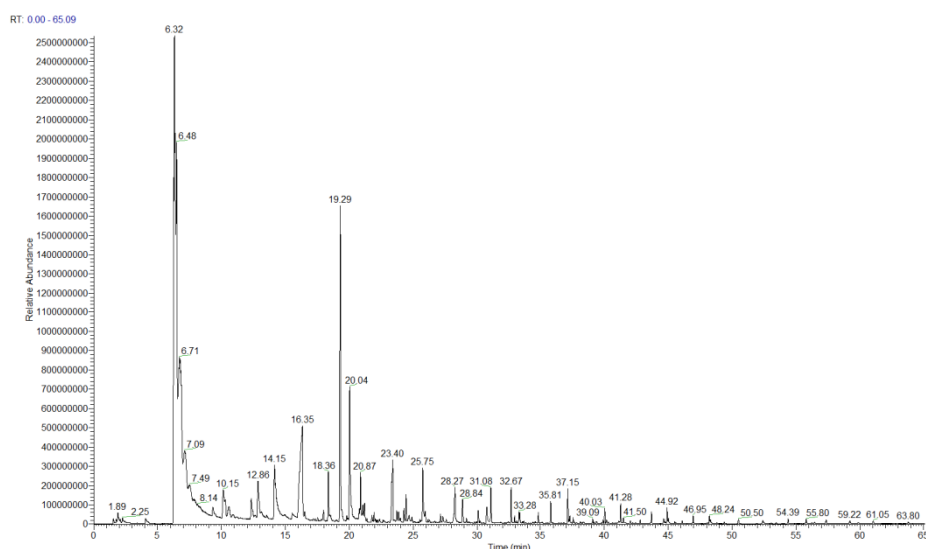
W Klasztorze Ojców Dominikanów, pik dominujący w chromatogramie pochodził od acetonu (rys. 8). Wynika to z faktu, iż tkaniny przeznaczone do pomiaru były przechowywane w pomieszczeniu obok pracowni konserwacji drewna, która wypełniona jest zapachem rozpuszczalników.





Rysunek 8. Chromatogram uzyskany dla próbki LZO pobranej bezpośrednio z ornatu w Klasztorze Ojców Dominikanów.

W przypadku chromatogramów uzyskanych dla próbek pobranych w kościele Reformatów, stwierdzono, że dominującymi związkami są toluen, etylobenzen, ksyleny (rys. 9). Związki te mogą pochodzić ze środków czystości (pasta do podłogi) lub z farb.



Rysunek 9. Chromatogram uzyskany dla próbki LZO pobranej bezpośrednio z ornatu w kościele Reformatów.

Analiza ilościowa chromatogramów pozwoliła stwierdzić, iż prawie w żadnym z zbadanych kościołach czy klasztorach nie zostało przekroczone dopuszczalne, ogólnie akceptowalne dla kolekcji, stężenie lotnych związków organicznych  $<92\text{ppb}^{103}$ . Wyjątkiem były wyniki uzyskane dla pomiarów przeprowadzonych w Klasztorze Dominikanów, gdzie poziomy stężenie LZO były bardzo wysokie. Wynikało to jednak z faktu, że pomiary były

<sup>103</sup> C. M. Grzywacz, Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments, 2006 J. Paul Getty Trust, Los Angeles, California





przeprowadzone w pomieszczeniach pracowni konserwatorskich, w których unosił się zapach rozpuszczalników.

## Podsumowanie

Analiza lotnych związków organicznych w miejscu przechowywania lub ekspozycji zabytkowych tkanin jedwabnych, w wytypowanych kościołach i klasztorach, a także LZO emitowanych bezpośrednio z tkanin jedwabnych tam przechowywanych, pozwoliła wykazać, że w każdym przypadku wykryto więcej niż 80 związków lotnych w pobranych próbkach. Na podstawie szczegółowej analizy jakościowej zidentyfikowano LZO, które dominowały w każdym z uzyskanych chromatogramów. Wśród tych związków znajdują się lotne produkty degradacji jedwabiu (w szczególności w próbkach LZO pobranych wprost z tkanin), lotne składniki środków czystości i farb, lotne produkty degradacji drewna, ale również związki związane z miejscem, w którym zostały pobrane próbki, np. składniki kadziła używanego w kościele, czy składniki świec (w przypadku zaplamień woskowych na tkaninach jedwabnych). Lista zidentyfikowanych związków lotnych obejmuje również substancje, które mogą potencjalnie przyspieszać degradację jedwabiu, przykładem może być kwas octowy i inne kwasy organiczne wykryte w pobranych próbkach. Należy jednak dodać, że stężenia tych związków były niskie, a dodatkowo niektóre z nich, np. kwas octowy, są produktami degradacji jedwabiu. Można uznać, że wykryte LZO nie zagrażają zbadanym zbiorom. W trakcie analizy poszukiwano również, tzw. MLZO – mikrobiologicznych lotnych związków organicznych, które emitowane są przez aktywne metabolicznie grzyby pleśniowe rosnące na jedwabiu, i które uznawane są za wskaźniki aktywności<sup>104</sup>. Tylko w dwóch przypadkach wykryto MLZO, przyczyna skażenia mikrobiologicznego została ustalona i usunięta.

## Bibliografia

Abe K., *Assessment of environmental conditions in museum storehouse by use of a fungal index*, "International Biodeterioration and Biodegradation", 2010, nr 64, s. 32-40.

---

<sup>104</sup> T. Sawoszczuk, J. Sygła-Cholewińska, J.M. del Hoyo-Meléndez, The detection of active moulds on historical silk by the means of the headspace–solid phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry method, *Textile Research Journal*, 2017, doi: 10.1177/0040517517693984





Abe K., Murata T., *A prevention strategy against fungal attack for conservation of cultural assets using a fungal index*, "International Biodeterioration and Biodegradation", 2014, nr 88, s. 91-96.

Abdel-Kareem O.M.A., *Fungal Deterioration of Historical Textiles and Approaches for Their Control in Egypt*, "E-Preservation Science", 2010, nr 7 (1), s. 40–47.

Abdel-Kareem O.M.A., *Monitoring, controlling and prevention of the fungal deterioration of textile artefacts in the museum of Jordanian heritage*, „Mediterranean Archeology and Archaeometry”, 2010, nr 10(2), s. 85-96.

Blades N., Oreszczyń T., Bordass B., Cassar M., *Guidelines on Pollution Control in Museum Buildings*, Museum Practice, Museums Association, London, 2000, pp. 5-8.

Cappitelli F., Principi P., Pedrazzani R., Toniolo L., Sorlini C., *Bacterial and Fungal Deterioration of the Milan Cathedral Marble Treated with Protective Synthetic Resins*, "Science of the Total Environment", 2007, nr 385 (1–3), s. 172–81.

Cybulska M., Jędraszek-Bomba A., Wrzosek H., *Methods of Chemical and Physicochemical Analysis in the Identification of Archaeological and Historical Textiles*, "Fibres & Textiles in Eastern Europe", 2008, nr 16 (5), s. 67–73.

Flannigan B., Samson A.R., Miller J.D., *Microorganisms in home and indoor work environments. Diversity, Health Impacts, Investigation and Control*. Taylor and Francis Inc, London-NY 2001.

Florian M.L., *Fungal facts*, Archetype Publications Ltd, London 2002.

Garside P., *Durability of Historic Textiles*, "Understanding and Improving the Durability of Textiles", 2012, 184–204.

C. M. Grzywacz, *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments*, 2006 J. Paul Getty Trust, Los Angeles, California

Gulrajani M.L, Sethi S., Gupta S., *Some studies in degumming of silk with organic acids*, J.Soc. Dyers Colour. 108 (2) (1992) 79-86.

Hatchfield P. B., *Pollutants in the Museum Environment: Practical Strategies for Problem Solving, Exhibition and Storage*, Archetype Publications, London, 2002, pp. 31- 42, 107-114.







Held B.W., Blanchette R.A., Jurgens J.A., Duncan S., Farrrel R.L. *Deterioration and conservation issues associated with Antarctica's historic huts*, [w]: R.J. Koestler, V.H. Koestler, A.E. Charola, E.E. Nieto -Fernandez, *Art, Biology, and Conservation: Biodeterioration of Works of Art*. The Metropolitan Museum of Art, New York, 2002.

Hoiberg D., editor. *Encyclopedia Britannica*. 15th ed. 2010.

Hoogt D., "Risikoanalyse Der von Menschen Und Tieren Isolierten Pilze" , 1996, 417, s. 407–17.

Kaplan D.L., Mello Ch.M., Arcidiacono S., Fossey S., Senecal K., Muller W., Silk, in K. McGrath, D.L. Kaplan (Eds), *Protein-Based Materials*, Birkhäuser, Boston, USA, 1997.

Karbowska-Berent J., Górny R., Strzelczyk A., Wlazło A., *Airborne and dust borne microorganisms in selected Polish libraries and archives*, "Building and Environment", 2011, nr 46, s. 1872-1879.

Kavkler K., Gunde-Cimerman N., Zalar P., Demsar A., *FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles*, „Polymer Degradation and Stability”, 2011, nr 96, s. 574-580.

Kavkler K., Gunde-Cimerman N., Zalar P., Demšar A., *Fungal contamination of textile objects preserved in Slovene museums and religious institutions*. "Int. Biodeter. Biodegr.", 2015, nr. 97, s. 51-59.

Koperska M.A., Pawcenis D., Bagniuik J., Zaitz M.M., Missori M., Łojewski T., Łojewska J., *Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy*, Polym. Degrad. Stabil. 105 (2014) 185-196, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.008>

Kundu B., Kurland N. E., Bano S., Patra Ch., Engel F. B., Yadavalli V. K., Kundu S. C., *Silk proteins for biomedical applications: Bioengineering perspectives*, Prog. Polym. Sci.39 (2014) 251– 267, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.09.002>

Landi S., editor. *Textile conservator's manual*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann;1998

Laudy A., *Microbiological Quality of Indoor Air in Wilanów Palace Museum and its Potential Impact on the Biodeterioration of the Genoa Velvets*, Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, Warszawa 2013.

Lech T., *Evaluation of a Parchment Document, the 13th Century Incorporation Charter for the*





City of Krakow, Poland, for *Microbial Hazards*, “Applied and Environmental Microbiology”, 2016, 82 (9).

Lech T., *The Impact of High-Density Polyethylene Materials on Microbiological Purity in the Process of Storing and Preserving Textiles*, “Textile Research Journal”, 2017, 87 (17).

Lewin M., editor. *Handbook of fiber chemistry*. 2nd ed. CRC Press; 2006.

Ljaljević Grbić M., Unković N., Stupar M., Vukojević J., Nedeljković T., *Implementation of ATP Bioluminescence Method in the Study of the Fungal Deterioration of Textile Artefacts*, “Fibres and Textiles in Eastern Europe”, 2014, 22, nr 6(108), s. 132-136.

Luxford N., *Reducing the Risk of Open Display: Optimising the Preventive Conservation of Historic Silks*, (Ph.D. thesis), University of Southampton, Faculty of Law, Arts & Social Science, School of Art, (2009)

Luxford N., Thickett D., Wyeth P., *Applying preventive conservation recommendations for silk in historic houses*. In: Janssen E, Paris M, Sawicki M, et al (eds) *Proceedings of the joint interim conference multidisciplinary conservation: A holistic view for historic interiors*, Roma, ICOM-CC, Rome, 23–26 March 2010, s.1–11.

Pangallo D., Chovanová K., Simonovicová A., Ferianc P., *Investigation of Microbial Community Isolated from Indoor Artworks and Air Environment: Identification, Biodegradative Abilities, and DNA Typing*, “Canadian Journal of Microbiology”, 2009, nr 55 (3), s. 277–87.

Pangallo D., Kraková L., Chovanová K., Šimonovičová A., de Leo F., Urzi C., *Analysis and Comparison of the Microflora Isolated from Fresco Surface and from Surrounding Air Environment through Molecular and Biodegradative Assays*, “World Journal of Microbiology and Biotechnology”, 2012, nr 28, s. 2015–27.

Pangallo D., Kraková L., Chovanová K., Bučková M., Puškarová A., Šimonovičová A., *Disclosing a Crypt: Microbial Diversity and Degradation Activity of the Microflora Isolated from Funeral Clothes of Cardinal Peter Pázmány*, “Microbiological Research” 2013, 168 (5), s. 289–99.

Pepe O.L., Sannino S., Palomba S., Anastasio M., Blaiotta G., Villani F., Moschetti G., *Italiana Biotechnologie, Heterotrophic Microorganisms in Deteriorated Medieval Wall Paintings in*





*Southern Italian Churches*, “Microbiological Research”, 2010, nr 165 (1), s. 21–32.

Piñar G., Piombino-Mascali D., Maixner F., Zink A., Sterflinger K., *Microbial Survey of the Mummies from the Capuchin Catacombs of Palermo, Italy: Biodeterioration Risk and Contamination of the Indoor Air*. “FEMS Microbiology Ecology”, 2013, nr 86 (2), s. 341–56.

Sashina E.S., Bochek A.M, Novoselov N.P, Kirichenko D., Structure and solubility of natural silk fibroin. *Russ J Appl Chem* 79 (2006) 869-876. doi: 10.1134/S1070427206060012

Sato M., *The effects of molds on fibers and their products. VIII. Scanning electron microscopic study on the destruction of silk yarns damaged by molds*. *Kyoto-furitsu Daigaku Gakujutsu Hokoku: Rigaku, Seikatsu Kagaku in” Chemical Abstracts”* 87, 202944t, 1977, vol. 16, s. 59-64.

Sawoszczuk T., Syguła-Cholewińska J., del Hoyo-Meléndez J.M., The detection of active moulds on historical silk by the means of the headspace–solid phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry method, *Textile Research Journal*, 2017, doi: 10.1177/0040517517693984

Seves A., Romano M., Maifreni T., Sora S., Ciferri O., *The microbial degradation of silk: a laboratory investigation*, “International Biodeterioration and Biodegradation”, 1998, nr 42, s. 203-211.

Sterflinger K., *Fungi: Their Role in Deterioration of Cultural Heritage*, “Fungal Biology Reviews”, 2010, nr 24 (1–2), s. 47–55.

Seves A-M., Romano M., Maifrene T., Seves A., Scicolone G., Sora S., Ciferri O., *A Laboratory Investigation of the Microbial Degradation of Cultural Heritage*, in: O. Ciferri, Tiano P., Mastromei G., (Eds.), *Of Microbes and Art. The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*, 1st ed. Springer Science + Business Media, New York, USA, 2000. 10.1007/978-1-4615-4239-1.

Simonovicova A., Krakova L., Pangallo D., Majorosova M., Pieckova E., Bodorikova S., M. Dornhoferova, *Fungi on Mummified Human Remains and in the Indoor Air in the Dkovi Kuffner Family Crypt in Sl a Covo (Slovakia)*, ”International Biodeterioration & Biodegradation” , 2015, nr 99, s. 157–64.





Sterflinger K., Piñar G., *Microbial Deterioration of Cultural Heritage and Works of Art — Tilting at Windmills?*, “Applied Microbiology and Biotechnology”, 2013, nr 97 (22), s. 9637–46.

Strzelczyk A., “Observations on Aesthetic and Structural Changes Induced in Polish Historic Objects by Microorganisms”, 2004, nr 53, s.151–56.

Szostak-Kotowa J., *Biodeterioration of Textiles*, “International Biodeterioration and Biodegradation”, 2004, nr 53 (3), s. 165–70.

Szostak-Kot J., Syguła-Cholewińska J., Błyskal B., *Biodegradation of woollen textiles by soil microflora*, [in:] “Proceedings of the 14<sup>th</sup> IGWT Symposium Focusing New Century: Commodity – Trade – Environment”, Beijing China 2004b, vol.III, s. 1043-1046.

Szostak-Kot J., Błyskal B., Syguła-Cholewińska J., *Biodeterioration of textiles caused by selected strains of microorganisms*, [in:] “Proceedings of the 15<sup>th</sup> IGWT Symposium, Global Safety of Commodity and Environment. Quality of Life”, (eds.) Pugachevsky G.F, Pritulskaya N.V., Rudavskaya H.B., Orlova N.Y., Merezhko N.V., Latygina A.G., Holub B.O., Tumanyan K.D., Kniga Publishing House, Kiev 2006, s. 962-967.

Szostak-Kot J., Syguła-Cholewińska J., Błyskal B., *Analiza mikroflory występującej w powietrzu sal wystawienniczych Zamku Królewskiego na Wawelu*, „Polish Journal of Commodity Science” 2007, nr 3(12), s. 85-98.

Szostak-Kot J., Błyskal B., Syguła-Cholewińska J., Jekiel K., *Microbial deterioration of aged woollen textile*, [w:] “Proceedings of 16<sup>th</sup> IGWT Symposium, Achieving Commodity & Service Excellence in the Age of Digital Convergence”, Korean Academy of Commodity Science & Technology, Korea 2008.

Tiano P., *Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods*, “CNR-Centro Di Studio Sulle Cause Deperimento e Metodi Conservazione Opere d’Arte”, 2001, nr 9, s.1–37.

Timar-Balazsy A., Eastop D., editors. *Chemical principles of textile conservation*.  
Butterworth-Heinemann; 1988

Tetreault J., *Airborne Pollutants in Museums, Galleries, and Archives: Risk Assessment, Control Strategies, and Preservation Management*, Canadian Conservation Institute 2003.





Unkovi N., Vukojevi J., Dimki I., Ljaljevi M., *Biodegradative Potential of Fungal Isolates from Sacral Ambient: In Vitro Study as Risk Assessment Implication for the Conservation of Wall Paintings*, 2018, 1–16.

Vilaplana F., Nilsson J., Sommer DVP, et al., *Analytical markers for silk degradation: comparing historic silk and silk artificially aged in different environments*. “Anal Bioanal Chem” 2015; nr 407, s. 1433–1449.

Warscheid Th., *Integrated concepts for the protection of cultural artifacts against biodeterioration*. In: Ciferri, O. (Ed.), *Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*. Kluwer Academic, 2000, s. 185-202.

Wolkoff P., Nielsen G.-D., *Organic compounds in indoor air – their relevance for perceived indoor air quality*, “Atmospheric Environment”, 2001, nr 35, s. 4407 – 4417.

Zhang XM., Wyeth P., *Using FTIR spectroscopy to detect sericin on historic silk*, SCIENCE CHINA Chemistry. 53 (3) (2010) 626–631, doi: 10.1007/s11426-010-0050-y

Zotti M., Ferroni A., Calvini P., *Microfungal biodeterioration of historic paper: preliminary FTIR and microbiological analysis*, “International Biodeterioration and Biodegradation”, 2008, nr 62, s. 186–194.

Zyska B., “Fungi Isolated from Library Materials: A Review of the Literature”, 1997, 40 (1), s. 43–51.

