Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
119° (2001), Vol. XXV, pp. 169-183

CORRADO FANELLI * – ANTONIO GRANITI **

I funghi quali agenti di deterioramento della carta ***

Introduzione

Ad eccezione dei più diretti interessati, per esempio i ricercatori e gli studiosi dei problemi specifici oppure i restauratori, i conservatori, gli addetti alle biblioteche, ai musei e agli archivi, il problema del deterioramento di libri, stampe, disegni, dipinti e altre opere grafiche su carta è conosciuto dai più in modo parziale o approssimato.

Ad esempio, la carta usata per queste opere è comunemente ritenuta un materiale di semplice composizione e relativamente durevole, mentre in realtà è un materiale complesso ed eterogeneo, che può deteriorarsi notevolmente nel tempo se è conservato in condizioni ambientali non idonee. Inoltre, la composizione dei materiali cartacei non è rimasta invariata, ma è molto mutata nei secoli e anche nei periodi recenti sia per i costituenti, sia per i processi di lavorazione e di preparazione. Di conseguenza, nelle biblioteche, nei musei, gallerie e in genere ove si conservano collezioni di stampe, disegni e libri, si trovano riunite opere grafiche la cui carta differisce alquanto, essendo stata composta in epoche diverse, spesso con materie prime differenti tra loro. In effetti, una biblioteca moderna o una collezione d'opere d'arte su carta può includere sia codici e manoscritti d'importanza storica, sia pubblicazioni più recenti, come stampe, libri, giornali, fotografie e materiali affini. In definitiva, la conservazione delle opere grafiche su carta è un problema complesso, che non ha soluzioni generalizzabili, ma richiede di essere affrontato caso per caso.

* Dipartimento di Biologia Vegetale, Università di Roma «La Sapienza», Largo Cristina di Svezia 24, 00185 Roma.
** Dipartimento di Biologia e Patologia Vegetale, Università di Bari, Via G. Amendola 165/A, 70126 Bari.
*** Relazione presentata in occasione della *Giornata di studio* su «Conservazione e salvaguardia delle opere d'arte su carta: stampe e disegni», Roma, 27 giugno 2001.

La vastità del patrimonio grafico da salvaguardare e la necessità di conservare adeguatamente materiali di varia composizione e degradabilità costituisce un problema mondiale, la cui dimensione è difficilmente stimabile. Un'idea può esser data dalla quantità di volumi conservati nelle biblioteche. Nelle oltre 326.000 biblioteche pubbliche e 10.500 accademiche del mondo sarebbero conservati rispettivamente circa 4,8 e 1,7 miliardi di libri; il loro numero è ovviamente in progressivo aumento, anche se è in pratica impossibile avere elementi sullo stato di conservazione dei volumi.

Il problema della conservazione delle opere grafiche esisteva peraltro fin dall'antichità, se già Plinio il Vecchio (23-79 d.C.) descriveva i danni causati dagli insetti ai papiri e consigliava d'intervenire con olio di cedro o essenze di limone per limitare la loro diffusione. Molto più recenti, ovviamente, sono le prime citazioni su alterazioni e danni causati alle carte da microrganismi batterici e fungini [41].

Scopo di questa breve rassegna è quello di presentare un quadro del tutto generale del problema e d'accennare ad alcune recenti acquisizioni sul deterioramento della carta causato da funghi, anche ai fini dei mezzi impiegati per limitarne lo sviluppo. I funghi sono, infatti, tra i più importanti fattori biologici d'alterazione e di deterioramento della carta, assieme a batteri, insetti e roditori [26, 54].

La maggior parte degli studi sui funghi della carta si riferiscono a specie che sono state isolate da materiali cartacei, ma quasi sempre senza distinguere con elementi di certezza tra quelle che effettivamente sono causa di deterioramento e quelle che, seppur presenti sulla carta, non sono specificatamente importanti nei processi di alterazione e di degradazione [8, 9, 14, 20, 21, 24, 25, 28, 29, 32, 33, 41-43, 50, 51].

I funghi sono oggi considerati un Regno della Natura a sé stante, con una popolazione tra le più numerose tra gli organismi viventi. Ne sono state descritte circa 80.000 specie, una piccola percentuale rispetto a quelle che si pensa siano effettivamente esistenti: da 1 a 1,5 milioni [27]. Nonostante la grande adattabilità dei funghi alle più varie sorgenti nutritive e ad ambienti ecologici anche estremi, solo un piccolo numero di specie è capace di contaminare ed alterare la carta, la quale rappresenta un substrato poco adatto allo sviluppo della maggior parte di esse.

I dati disponibili al proposito non sono né abbondanti né precisi. Ad esempio, Zyska [56] ha elencato 234 specie appartenenti a 84 generi di funghi filamentosi, isolate in prevalenza in Europa dal 1917 al 1997 da materiali librari e affini, cioè non solo da carte e libri, ma anche da papiri, pergamene, inchiostri, colle d'origine animale e vegetale, rilegature in pelle, materiali cerosi, materiali tessili, fotografie, legno e materiali sintetici, nastri magnetici, microfilm. Delle specie isolate, però, solo una piccola parte sono comunemente isolate dai libri o in ogni modo dalla carta; altre, sono frequentemente isolate dall'aria.

Mentre è certo che alcuni funghi sono la causa di dannose alterazioni dei materiali cartacei e che esiste una «patologia» del libro dovuta a questi organismi, le informazioni disponibili sono relativamente scarse e talora imprecise. Questa

scarsità di notizie e di dati attendibili riguardanti il deterioramento della carta causato da funghi non è soltanto una conseguenza della penuria di lavori sperimentali sull'argomento, ma anche della scarsa disponibilità per i ricercatori, di collezioni di specie fungine isolate dai materiali cartacei. Nelle micoteche nazionali e internazionali, infatti, relativamente rare sono le colture di ceppi fungini isolati specificamente da questi materiali.

A parte gli aspetti sistematici, tassonomici, biologici ed epidemiologici dei funghi della carta, gli aspetti che richiederebbero in particolare l'attenzione degli studiosi sono quelli funzionali. In effetti, le conoscenze sulle attività biologiche e degradative di questi organismi sono necessarie per capire in che modo sono originate e diffuse le alterazioni del substrato cartaceo, e quali potrebbero essere i mezzi per limitare lo sviluppo degli agenti di degradazione. Non mancano però altri aspetti del problema, non meno importanti ai fini pratici, soprattutto per gli operatori.

Una buona percentuale (almeno il 20%) dei funghi coinvolti nel deterioramento dei materiali librari e in genere cartacei sono noti quali produttori di micotossine e sarebbero quindi potenzialmente dannosi per il personale che lavora nelle biblioteche o che ha la consuetudine di maneggiare materiali inquinati o alterati, sia durante la fabbricazione della carta, sia nei depositi di materiali cartacei: magazzini, archivi, biblioteche. Tuttavia, verifiche in tal senso non sono state fatte, anche perché quello delle micotossicosi è un aspetto attualmente indagato essenzialmente per i prodotti alimentari. In effetti, pur senza escluderlo, sembra improbabile che esso rappresenti un serio inconveniente, se non in casi eccezionali. Le intossicazioni da micotossine, infatti, presuppongono «esposizioni» degli operatori a concentrazioni di metaboliti tossici non riscontrabili ordinariamente nel materiale cartaceo colonizzato da funghi tossigeni.

Più reale sembra invece il pericolo per gli operatori, che si può manifestare nel caso di consistenti ammuffimenti di materiali cartacei ad opera di alcune specie fungine patogene (per esempio di *Aspergillus*), vale a dire quello di allergie con manifestazioni cutanee o respiratorie; oppure d'infezioni delle vie respiratorie e in genere di dermatomicosi.

Circa i mezzi di prevenzione e di contenimento delle alterazioni della carta da microrganismi e altri agenti biotici, il problema delle più opportune strategie di lotta è stato affrontato più volte e in vari Paesi [19, 23, 44, 45, 53-55].

Oggigiorno, le pratiche più diffuse per prevenire e limitare i danni causati da funghi si basano soprattutto sul mantenimento dei materiali cartacei in condizioni ambientali poco favorevoli allo sviluppo dei funghi, mediante il controllo e la regolazione dell'umidità, della temperatura, dell'illuminazione e della ventilazione. Tuttavia, ogni tipo d'intervento non può essere generalizzato perché i funghi agenti di deterioramento sono funzionalmente assai diversi tra loro e col tempo possono adattarsi a condizioni particolari del substrato e dell'ambiente. Si conoscono, ad esempio, specie di basidiomiceti che possono degradare materiali cellulosici e legnosi anche in condizioni di bassissima umidità relativa, le quali invece impediscono lo sviluppo di altri tipi di funghi (ascomiceti e loro anamorfi; zigomiceti).

Il problema della conservazione è ulteriormente complicato dal fatto che molte raccolte o collezioni di libri, stampe e altre opere grafiche sono costituite da esemplari diversi tra loro per la composizione dei materiali, e dunque possono reagire differentemente sia alle condizioni ambientali, sia agli agenti biotici di deterioramento [26]. In questo caso è difficile ricorrere con buon successo ad un unico tipo d'intervento.

Si comprende dunque come non sia possibile adottare soluzioni valide per ogni evenienza, luogo e tempo. I fattori coinvolti nell'alterazione della carta, nonché quelli relativi alla sua conservazione, essendo in ogni caso complessi, il loro studio renderebbe necessario un approccio interdisciplinare (da parte di microbiologi, chimici, fisici, ingegneri ed esperti del restauro). In realtà, questi problemi sono stati spesso affrontati in modo settoriale e pertanto le informazioni disponibili non permettono di adottare strategie adeguate ad ogni singola circostanza.

I fattori che favoriscono l'insorgenza delle alterazioni di origine microbica della carta sono molteplici e spesso correlati tra loro. La stessa composizione del substrato (la carta, l'inchiostro, i colori), che si è visto essere molto variabile, può consentire la colonizzazione da parte di microrganismi che riescono a utilizzare questi materiali come fonte nutritiva per l'accrescimento e la moltiplicazione. A parte occasionali contaminazioni e infestazioni provenienti da materiali alterati presenti nello stesso ambiente o con i quali la carta viene a contatto, il pulviscolo atmosferico, di per sé stesso costituito da una gran quantità di elementi biotici, quali ad esempio cellule e spore batteriche e fungine, ma anche acari e uova d'insetti, fornisce il potenziale inoculo. La polvere che si deposita nei locali dove si conservano i materiali cartacei può rappresentare anch'essa un'importante sorgente d'inoculo. In ogni caso, però, l'insorgenza e l'intensità del deterioramento sono determinate dalle condizioni di conservazione dei materiali cartacei e dai parametri ambientali, in particolare umidità relativa, temperatura e illuminazione. In altre parole, se la carta è conservata bene, rimane indenne da danni anche in presenza d'inoculo di microrganismi degradatori, per tutto il tempo in cui le condizioni di conservazione rimangono efficaci. Bisogna inoltre considerare che, se la polvere contiene microrganismi potenzialmente dannosi alla carta, ne contiene ancor più di quelli che dannosi non sono o addirittura sono antagonisti. Per questa ragione, è più sicuro un materiale contaminato da una congerie diversa di microrganismi che competono tra loro con meccanismi diversi, che un materiale sterile, sul quale un microrganismo, non trovando oppositori, può accrescersi indisturbato.

Il problema delle contaminazioni microbiche riguarda anche il processo di produzione industriale della carta, ad esempio le colonizzazioni fungine della cosiddetta «pasta umida», che hanno effetti indesiderati sia sull'efficienza delle macchine e dunque sui costi di produzione, sia sulla qualità della carta [52]. Un caso particolare è rappresentato da contaminazioni che avvengono in alcune parti dei macchinari usati dalle cartiere, ove possono formarsi depositi organici soggetti a decomposizione microbica, con conseguenti pericoli per l'inquinamento della carta,

nonché inconvenienti nella funzionalità delle apparecchiature e di conseguenza ritardi nella produzione [7].

In conclusione, i fattori che variamente condizionano il complesso delle alterazioni biologiche dei materiali cartacei possono essere ricondotti alle seguenti quattro categorie:

— la composizione del materiale
— gli agenti del deterioramento
— le condizioni ambientali
— gli effetti del tempo.

La composizione del materiale

Fabbricata in Cina fin dal 2° secolo a.C. e poi diffusa in altre regioni dell'estremo Oriente, nel Medio Evo la carta fu introdotta dagli Arabi in Europa, ove già nel XIII secolo sorgevano fiorenti industrie cartarie (ad esempio, a Fabriano).

Le materie prime usate per la fabbricazione della carta sono essenzialmente di due tipi: fibrose, destinate a formare un feltro di fibre intrecciate, che forma per così dire lo scheletro della carta; e non fibrose, che accompagnano naturalmente le fibre o sono aggiunte durante la preparazione della carta per conferire alla carta stessa alcune qualità (compattezza, resistenza meccanica, scarsa porosità, colorazione ecc.).

Le frazioni fibrose derivano da «paste» di legno ottenute con procedimenti meccanici ed eliminazione dei componenti idrosolubili (legno sfibrato), oppure con procedimenti chimici (paste semichimiche e chimiche), mediante trattamento a caldo con idrossido, carbonato o solfito di sodio, per eliminare emicellulose e lignina (fibre di cellulosa). Sono utilizzate anche paste di materiali tessili o cartacei di recupero. Oggigiorno, peraltro, il materiale fibroso può non essere d'origine vegetale, ma anche d'origine animale, minerale o addirittura non naturale, di sintesi. Queste diverse materie fibrose sono decolorate, sfibrillate e miscelate in varie proporzioni per ottenere il tipo di carta desiderato. Sono quindi aggiunti i componenti non fibrosi, come «cariche» di caolino, talco o sali di calcio, collanti, leganti e additivi vari per conferire alla carta resistenza e lucentezza. Il processo di fabbricazione consiste nella formazione di uno strato sottile di pasta, che è successivamente asciugato, compresso e ridotto in fogli. Segue l'allestimento, con procedimenti che conferiscono alla carta le caratteristiche merceologiche desiderate (grammatura, lucidatura, patinatura, ecc.).

Un fattore importante di biodegradabilità dei materiali cartacei è la presenza di cellulosa, la più abbondante sostanza organica naturale presente sulla terra (il legno ne contiene in media circa il 50% in peso). Per la sua abbondanza e le sue proprietà, essa è largamente impiegata in molte industrie, da quelle tessili a quelle cartarie [15].

La cellulosa è essenzialmente un polimero (un omoglucano) di elevato peso

molecolare, formato da catene lineari risultanti dal concatenamento β-(1-4) di residui di D-glucosio. Le catene cellulosiche possono essere molto lunghe, le unità dimeriche ripetitive (cellobiosio) potendo essere alcune migliaia [13].

La cellulosa è un costituente normale, strutturale, delle pareti cellulari delle piante, in particolare delle fibre liberiane e xilematiche e degli stessi elementi vascolari. Durante l'accrescimento delle cellule vegetali, le lunghe catene cellulosiche in parte sono depositate nella parete parallelamente l'una all'altra a costituire microfibrille aggregate in strutture cristalline (fibrille), mentre in parte sono disposte in modo non ordinato, in regioni amorfe, in una matrice prevalentemente emicellulosica. L'insieme va a costituire le fibre cellulosiche. La grande stabilità delle strutture cristalline è la ragione principale dell'insolubilità della cellulosa in acqua e nei principali solventi organici.

Nelle strutture cellulari, la cellulosa è accompagnata da eteropolisaccaridi polianionici (sostanze pectiche) e neutri (emicellulose). Le sostanze pectiche sono costituite in prevalenza da sali dell'acido D-poligalatturonico (poligalatturonati di calcio) poco idrosolubili, e da esteri metilici dello stesso acido (pectine), più facilmente estraibili in acqua. Le emicellulose formano un complesso di oligo- e polisaccaridi con catene ramificate, dei quali i più comuni sono i D-xilani; in alcune piante alle emicellulose si associano glucomannani e galattomannani.

Nelle strutture secondarie legnose, la cellulosa può subire processi d'«incrostazione» con lignina, che la rendono impermeabile e resistente alla compressione. La lignina è formata da polimeri complessi non lineari, «tridimensionali», costituiti da unità fenilpropanoidi non ripetute sistematicamente, con legami di vario tipo, in gran parte covalenti. Per la sua complessità, la lignina è difficilmente degradabile. A causa dell'insolubilità della cellulosa nativa e ancor più della lignina, l'estrazione della cellulosa dal legno non è facile e richiede i procedimenti meccanici e chimici cui si è sopra accennato.

È però semplicistico ritenere che il materiale cartaceo sia costituito essenzialmente da cellulosa. A partire dai papiri egizi, che risalgono ad oltre 3.000 anni a.C., fino alla carta fabbricata ai nostri giorni, la composizione del materiale è stata molto varia, non solo nella componente fibrosa di per sé eterogenea (cellulosa accompagnata da emicellulose, pectina, lignina, talora cutina), ma anche nelle componenti amorfe, non fibrose, oltre agli additivi che variano in qualità e quantità in rapporto ai tipi di carta, per non parlare poi degli inchiostri e dei colori [6]. La composizione della carta può variare anche secondo i processi lavorativi e i trattamenti che ha subito. Non solo le carte moderne sono soggette alla biodegradazione, ma anche le carte antiche, generalmente abbastanza resistenti, se non sono conservate in modo appropriato.

Senza prendere in esame la maggiore o minore biodegradabilità delle singole sostanze utilizzate per la fabbricazione della carta, i componenti sopra accennati possono mutare o alterarsi con il tempo. Ad esempio, le carte che hanno un valore di pH acido, hanno una vita relativamente breve e per conservarle a lungo devono essere opportunamente trattate.

GLI AGENTI DEL DETERIORAMENTO

Parlando di funghi, si è accennato alla molteplicità di specie esistenti. Zyska [56] ha fornito un elenco dei funghi più comunemente isolati da materiali librari, la maggior parte dei quali appartengono a generi di Ascomiceti, come *Chaetomium* (*C. elatum*, *C. globosum*, *C. indicum*, *C. murorum*) e *Pleospora* (*P. herbarum*) e loro anamorfi, come *Alternaria*, *Acremonium*, *Aspergillus* (*A. candidus*, *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. niger*, *A. ochraceus*, *A. terreus*, *A. versicolor)*, *Aureobasidium*, *Cladosporium*, *Geotrichum*, *Penicillium* (*P. chrysogenum*, *P. expansum*, *P. oxalicum*, *P. globosum*), *Scopulariopsis*, *Stachybotrys*, *Stemphylium*, *Trichoderma*, e in minor numero sono specie di altre Classi (Zigomiceti), come *Mucor* e *Rhizopus* (*R. stolonifer*).

In natura, peraltro, ogni specie di funghi è rappresentata da popolazioni di biotipi, ceppi e razze diverse, ognuna distinta da propri caratteri biochimici e fisiologici, più che morfologici. Pertanto, il numero di entità biologiche, anche se non riferibili a *taxa* definiti, è molto più alto di quello delle specie (di alcuni funghi utilizzati industrialmente, come i lieviti, si conoscono addirittura migliaia di «ceppi»). I funghi, in effetti, si presentano con una grande variabilità di forme e di strutture ed hanno una straordinaria capacità di moltiplicarsi e di riprodursi, che dà luogo a un numero molto elevato di spore vegetative e generative, cui corrispondono grande efficacia di diffusione ed ampia variabilità genetica. La grande diversità biologica che ne consegue, permette ai funghi di adattarsi alle più varie condizioni ecologiche (molte specie sono ubiquitarie) e di compiere processi di degradazione e di trasformazione delle più svariate sostanze organiche. Tali attività sono permesse dalla produzione, da parte delle cellule fungine, di composti chimici derivanti da processi cellulari di trasformazione e di sintesi, i cosiddetti metaboliti. Ogni organismo ha geneticamente un proprio corredo di potenziali prodotti metabolici che potrà esprimere in opportune condizioni. La degradazione della sostanza organica da parte di microrganismi fungini, di cui si parlerà subito, è causata prevalentemente dall'azione di particolari metaboliti da essi prodotti, gli enzimi, che agiscono in minime dosi, ma con grande efficacia, sulle sostanze anche complesse del substrato.

I funghi [12] sono organismi eterotrofi, in quanto traggono l'energia necessaria per il loro accrescimento da composti organici sintetizzati da altri organismi, in particolare dalle piante; dipendono dunque dalla disponibilità di carbonio organico. Per questa ragione i funghi sono attivi degradatori di residui vegetali, dei quali utilizzano dapprima i componenti più semplici da degradare (carboidrati, proteine, lipidi) e poi quelli più resistenti, presenti soprattutto nelle strutture cellulosiche e legnose. Sotto questo aspetto, essi sono senza alcun dubbio tra i più potenti organismi cellulosolitici e ligninolitici.

In effetti, alcune specie di funghi sono importanti produttori di enzimi («cellulasi») capaci di degradare la cellulosa nativa, poco degradabile perché ha estese regioni cristalline, e di enzimi agenti su polimeri cellulosici di minore complessità, che sono progressivamente ridotti a forme più semplici, fino a oligomeri e monomeri (glucosio) solubili e assimilabili [46].

Da questo punto di vista, non tutti i funghi cellulosolitici producono il medesimo tipo di enzimi e gli stessi tipi di enzimi non sono ugualmente funzionanti. Se ne conoscono forme («isoenzimi») con caratteristiche diverse per specificità del substrato, modo di azione sulla catena cellulosica, attività in determinate condizioni dell'ambiente in cui agiscono. Ad esempio, *Trichoderma reesei* produce cellulasi funzionanti a pH acido, mentre *Humicola insolens* produce cellulasi attive da pH 5 a pH 10 [40]. Inoltre, perché questi enzimi possano essere prodotti e funzionare attivamente è di fondamentale importanza che ricorrano condizioni ambientali idonee, quali la presenza nel substrato di composti organici ed inorganici necessari per il metabolismo cellulare, valori di umidità elevati, temperatura favorevole.

Dal momento che la cellulosa è uno dei principali costituenti della carta, cui assicura peraltro consistenza, flessibilità e resistenza meccanica, gli enzimi cellulosolitici sono dunque gli strumenti principali di degradazione, fragilità e indebolimento della carta colonizzata da organismi fungini. Questi ultimi producono enzimi cellulosolitici di varia natura e nel loro genoma dispongono di un corredo di geni codificanti un complesso di cellulasi con differenti specificità di substrato e modo di azione. Le diverse cellulasi possono essere raggruppate in 3 categorie:

1. *endo-β-1,4-glucanasi*, che rompono i legami glicosidici all'interno della catena cellulosica, nelle regioni amorfe delle fibre;
2. *eso-β-1,4-glucano-cellobioidrolasi*, che tagliano i legami *β*-1,4-glicosidici all'estremità non riducente della catena cellulosica, liberando molecole di cellobiosio;
3. *β-glucosidasi*, che scindono gli oligosaccaridi più piccoli, liberando glucosio.

Tutte e tre le categorie (ognuna comprende diversi isoenzimi) agiscono in modo sinergico e sono necessarie per la completa depolimerizzazione della cellulosa. La velocità del processo è tanto minore quanto più la struttura delle fibre cellulosiche è integra (cellulosa nativa). Nel caso di derivati della cellulosa quali le cellodestrine, le endoglucanasi riducono le catene a cellobiosio che quindi è scisso in glucosio dalle glucosidasi.

Le azioni enzimatiche dei funghi possono essere esplicate anche su componenti diversi dalla cellulosa. Quest'ultima, infatti, può essere accompagnata da emicellulose e acidi poligalatturonici più o meno salificati e metilati (pectine). Le sostanze pectiche sono facilmente degradabili da corrispondenti enzimi pectolitici fungini (poligalatturonasi, pectin-metilesterasi, ecc.), cioè da quelli stessi complessi enzimatici che causano la macerazione dei tessuti vegetali, soprattutto delle dicotiledoni, digerendo le lamelle mediane. Enzimi non maceranti, quali arabinasi e xilanasi, glucanasi e mannanasi, idrolizzano i polisaccaridi neutri di matrice, abbondantemente presenti ad esempio nelle graminacee.

Quando la cellulosa e gli altri componenti delle pareti cellulari vegetali sono incrostati di lignina, un composto più difficilmente degradabile, essi resistono all'azione delle cellulasi e degli enzimi maceranti o in genere idrolitici, fino a che la lignina stessa non sia attaccata da complessi enzimatici ossidativi (perossidasi, come le ligninasi) che solo alcuni funghi, ad esempio quelli che degradano il legno, sono

in grado di produrre. La «liberazione» enzimatica della cellulosa dalla lignina è ovviamente importante anche nei processi di fabbricazione della carta.

Proteasi e amilasi di origine fungina possono infine degradare colle (gelatina ed amido) usati nella fabbricazione della carta o nella successiva utilizzazione di prodotti cartacei (libri, stampe, tappezzerie). Anche i colori sono soggetti ad alterazioni e degradazioni enzimatiche, talora con liberazione di composti tossici (arsenico).

Gli enzimi degradatori di cui sopra sono in gran parte idrolitici, cioè agiscono mediante molecole d'acqua; ma vi sono enzimi che conducono azioni diverse, per esempio ossidative, come le sopra ricordate perossidasi della lignina. Altri enzimi ossidativi possono provocare imbrunimenti e annerimenti della carta ossidando, alterando o polimerizzando le sostanze fenoliche.

Vi sono infine alterazioni cromatiche della carta che non sono il risultato di processi degradativi od ossidativi, ma derivano dalla produzione da parte dei funghi di metaboliti che si diffondono nel substrato. Un esempio è dato dagli acidi organici (citrico, lattico, succinico, ossalico, ecc.), comunemente prodotti da lieviti e da «muffe» (ad esempio, *Mucor* e *Rhizopus*), che possono sbiancare la carta o alterare colori e inchiostri. Colorazioni anomale possono essere conferite alla carta dalla stessa presenza di colonie fungine con micelio demaziaceo (bruno per la presenza di melanine incrostanti la parete delle ife), di aspetto crostoso, setoso o lanuginoso, e da organi di moltiplicazione o riproduzione (ad esempio spore verdi-azzurre di *Penicillium*, gialle o nere di *Aspergillus*, rosee di *Trichoderma* e *Fusarium*, brune di *Chaetomium*, ecc.). Altre alterazioni cromatiche possono derivare dalla diffusione di prodotti metabolici colorati dei funghi, ad esempio pigmenti antrachinonici rossi, bruni (eritroglaucina, elmintosporina, cinodontina) gialli o aranciati (citromicetina, crisofanolo, rubrofusarina) [48, 49].

Le condizioni ambientali e l'azione del tempo

Perché le carte siano alterate o degradate da microrganismi fungini è di fondamentale importanza che, oltre alla presenza nella carta di sostanze biodegradabili o comunque soggette ad alterazioni che ne compromettano la qualità, le condizioni ambientali siano favorevoli allo sviluppo dei funghi. Di tali condizioni, la più importante è il grado di umidità, cioè la presenza nel substrato di una quantità di acqua «disponibile», sufficiente a permettere le attività metaboliche del fungo e l'azione dei metaboliti, in particolare gli enzimi idrolitici.

In effetti, per una buona conservazione dei materiali cartacei, il mantenimento dell'umidità ambientale al di sotto di una certa soglia è un requisito fondamentale. Infatti, l'umidità è il parametro più importante che permette le colonizzazioni microbiche delle carte. In generale, un grado di umidità relativa del 65% è considerato la soglia da non superare per tenere a freno lo sviluppo microbico [22]. Ma ciò può non essere sufficiente in determinate condizioni biotiche e ambientali.

Bisogna, infatti, tener presente che a un determinato valore di umidità relativa,

diversi tipi carta, a causa della loro specifica composizione, possono avere diversa quantità di acqua potenzialmente disponibile per le esigenze di un microrganismo (la cosiddetta «attività dell'acqua» o a_w che per l'acqua pura è uguale a 1). Se le carte contengono percentuali di composti idrofobici relativamente elevate, sono cioè più impermeabili, si possono raggiungere più facilmente valori di a_w che possono permettere lo sviluppo microbico. Di converso, non tutti i microrganismi necessitano dei medesimi valori di a_w nel substrato; se la maggior parte dei batteri richiedono valori di a_w superiori a 0.9, molti funghi riescono a svilupparsi anche al disotto di valori di 0.7. Per esempio, *Aspergillus echinulatus* si accresce ancora intorno a valori di 0.6.

A questo proposito, anche il fattore tempo può assumere un ruolo determinante. Quando le condizioni favorevoli allo sviluppo microbico permangono a lungo, almeno per un tempo sufficiente alla germinazione delle spore e allo sviluppo dei microrganismi, e non sono meramente momentanei aumenti dell'umidità ambientale, c'è da aspettarsi un danno effettivo al materiale così conservato [30].

Oltre all'umidità, altri parametri ambientali dovrebbero essere tenuti sotto controllo per ottenere una buona conservazione dei materiali cartacei. Ad esempio, la temperatura non dovrebbe superare i 20°C; l'illuminazione, se relativamente intensa, potrebbe favorire processi metabolici dannosi, le ossidazioni e perfino lo sviluppo di alcune specie microbiche che mal si sviluppano al buio (alghe, ad esempio); la mancanza di ventilazione e la scarsa aerazione dei locali potrebbero facilitare il ristagno dell'umidità e la condensazione di vapor d'acqua sulle superfici fredde.

I MEZZI DI PREVENZIONE E DI PROTEZIONE DELLA CARTA DAL DETERIORAMENTO

Dopo aver trattato dei fattori che influenzano lo sviluppo dei microrganismi della carta, si concluderà questa breve rassegna con un accenno ai mezzi impiegabili per prevenire e combattere il deterioramento fungino dei materiali cartacei.

Impiego di biocidi - Un sistema impiegato per prevenire le colonizzazioni dei microrganismi dannosi alla carta o per arrestarne la crescita è basato sull'impiego di composti chimici (biocidi in genere; funghicidi in particolare) in grado di inibire o rallentare, possibilmente in modo specifico, lo sviluppo microbico. Ma la varietà dei microrganismi che danneggiano la carta e anche il loro diverso metabolismo ha messo in evidenza un elevato grado di variabilità dell'efficacia dei biocidi proposti. Per tale ragione non è facile applicare validamente lo stesso trattamento in ogni circostanza.

Inoltre, il più delle volte questi composti agiscono con piena efficacia sui microrganismi che si trovano in sospensione in substrati liquidi o nella fase acquosa di substrati solidi [5], mentre sono meno attivi nei confronti di masse microbiche compatte, viscose, poco permeabili, come quelle che costituiscono i così detti «depositi» di color rosa o bruno nei macchinari per la fabbricazione della carta [7].

Per ciò che concerne le categorie di prodotti da impiegare, sono stati usati parecchi funghicidi tradizionali o di neo-sintesi, dai triazoli alle triazine e alle strobilurine [36, 37, 38, 47], molti dei quali hanno mostrato un'evidente efficacia inibendo lo sviluppo di funghi agenti del deterioramento della carta [17, 35, 39]. Spesso, però, è rimasta da appurare la persistenza dell'efficacia di tali composti nel tempo e, ovviamente, la loro innocuità per la carta stessa.

L'elenco dei principi attivi proposti per l'applicazione sulla carta è assai vasto, ma in alcuni casi la tossicità di alcuni prodotti nei confronti degli operatori ne rende problematica l'applicazione su larga scala. Ad esempio, il menadione, applicato con buon successo sulla carta per arrestare colonizzazioni fungine in atto, può causare irritazioni cutanee, agli occhi e alle mucose.

In ogni caso, la Comunità Economica Europea ha emesso una Direttiva (14 maggio 2000) che definisce le norme per autorizzare l'impiego dei biocidi sulla carta [11].

Uso di enzimi e agenti disperdenti - A causa delle difficoltà pratiche di applicare biocidi per evitare il deterioramento della carta, sono oggi sperimentati altri mezzi capaci di prevenire o arrestare lo sviluppo di microrganismi dannosi, senza rischi per la salute degli operatori e senza inconvenienti per il materiale trattato [7].

In particolare, per evitare la formazione di potenziali depositi inquinanti durante la preparazione della carta ed anche per sbiancare la polpa meccanica della carta Kraft dalla lignina sono stati proposti trattamenti con xilanasi [16, 31] o con agenti disperdenti. Tali prodotti non uccidono i microrganismi, né inibiscono la crescita batterica o fungina e potrebbero, al contrario, essere essi stessi un'ulteriore sorgente nutritiva.

Le microemulsioni (composte da miscele di diversa composizione di bagnanti Tween 80, pentanolo e etioleato) sono invece sistemi noti per la loro azione antimicrobica, almeno a breve termine [4, 7].

Trattamenti con gas tossici - Alcuni biocidi sono applicati ai materiali cartacei in forma gassosa. Essi sono alla base dei trattamenti di disinfestazione, i quali vengono praticati una volta tanto, o anche sistematicamente, per eliminare la presenza di organismi dannosi alla carta. Per l'applicazione, si usano apparati chiusi (disinfestatori, fumigatori) che consentono di usare le dosi più efficaci del prodotto e di ridurre al minimo il rischio per gli operatori. Alcune di tali sostanze, infatti, sono tossiche o irritanti per gli operatori stessi e, dopo il trattamento, non possono essere scaricate nell'ambiente perché inquinanti (bromuro di metile, ad esempio). In genere, l'efficacia dei trattamenti di disinfestazione è molto elevata ma immediata, cioè non perdura nel tempo. Dopo la disinfestazione, dunque, i materiali debbono essere conservati in condizioni poco favorevoli alle reinfestazioni e, se possibile, «protetti» in vario modo da tale eventualità.

Trattamenti con radiazioni - Da alcuni anni è stato proposto l'impiego delle radiazioni ionizzanti per disinfestare carte contaminate. Tuttavia, anche se tale trat-

tamento è effettivamente efficace nell'eliminare gli organismi che danneggiano la carta, nel caso in cui esso sia eseguito a dosi non adeguate può avere effetti di parziale depolimerizzazione della cellulosa, con conseguente alterazione della carta stessa [1, 2, 3, 10].

Uso di atmosfere modificate - Per conservare materiali cartacei di particolare delicatezza e valore, possono essere usate «atmosfere modificate». Questa tecnica, applicata da tempo per la conservazione di vari prodotti alimentari e in particolare delle granaglie nei silos, consiste nel conservare i materiali cartacei in contenitori al cui interno è mantenuta un'atmosfera con minima concentrazione d'ossigeno (inferiore allo 0.5%). Ciò rende impossibile lo sviluppo di insetti e previene in modo efficace l'attecchimento di microrganismi aerobi [18]. Alcuni microrganismi batterici e fungini possono però adattarsi a condizioni di parziale anossia, e per tale ragione questa tecnica ha in realtà un effetto batteriostatico o fungistatico, che non perdura con il ripristino delle condizioni atmosferiche normali. Per tale ragione il metodo, che peraltro non comporta rischi per gli operatori, è applicabile solo in casi particolari.

Trattamenti «preventivi» della carta - Da quanto sopra accennato a proposito della difficoltà d'intervenire direttamente sulle opere grafiche su carta, risulta evidente l'utilità d'intervenire – se possibile – durante il processo di fabbricazione della carta oppure sul prodotto finito, prima della sua utilizzazione. La possibilità di aggiungere alla «pasta» cellulosica composti con attività biocida o specificamente diretta verso alcuni organismi dannosi potrebbe costituire un valido sistema per prevenire eventuali danni alle opere grafiche, almeno per tutta la durata dell'azione di tali composti. Vi sono, a questo proposito, sperimentazioni in atto.

Conclusioni

Quanto più un problema, come quello del deterioramento delle opere grafiche su carta, si presenta complesso, tanto più vi è la necessità di trovare strumenti efficaci e diversificati, atti a risolverlo. Spesso, però, mancano gli elementi di base per scoprire gli aspetti che consentono di capire i meccanismi all'origine delle alterazioni e del decadimento di questi materiali.

Nel caso delle alterazioni della carta causate da funghi, le conoscenze sugli specifici agenti di deterioramento, le loro funzioni e le loro attività sul substrato, non sono così avanzate da permettere agli operatori di muoversi con sicurezza in questo campo. I più recenti orientamenti della ricerca possono però utilizzare elementi di conoscenza ottenuti in campi diversi – da quello microbiologico a quello fitoiatrico e in genere biotecnologico – con materiali in qualche modo comparabili.

Anche nell'applicazione pratica, l'adozione di alcuni tipi d'intervento già impiegati con buon successo per altri «patosistemi» e opportunamente integrati fra loro, potrebbe costituire una strategia alternativa ai mezzi tradizionalmente adottati

per la carta, se questi ultimi non sono completamente soddisfacenti a causa della scarsa efficacia, del costo eccessivo o del rischio per gli operatori e per l'ambiente.

Così raccolti e utilizzati, questi elementi apparentemente disparati potrebbero inscriversi in una continuità e occupare spazi di cui essi non hanno scritto, nella storia dell'avanzamento della tecnica, che la parte più vicina a noi.

BIBLIOGRAFIA

[1] Adamo M., Brizzi M., Magaudda G., Martinelli G., Plossi Zappalà M., Rocchetti F. & Savagnone F. (2001). Gamma radiation treatment of paper in different environmental conditions: chemical, physical and microbiological analysis. *Restaurator* (in press).

[2] Adamo M., Giovannotti M., Magaudda G., Plossi Zappalà M., Rocchetti F. & Rossi G. (1998). Effect of gamma rays on pure cellulose paper as a model for the study of a treatment of biological recovery of biodeteriorated books. *Restaurator*, *19*, 41-59.

[3] Adamo M., Magaudda G., Ricelli A., Tronelli G., Fabbri A.A. & Fanelli C. (2001). Effect on the growth of a fungus responsible of paper deterioration in g rays irradiated papers. *Proceedings of the 3rd International Congress on Science and Technology for the safeguard of Cultural Heritage in Mediterranean Basin*. Alcalà de Hanares, 9-14/7/2001, Abstr. 164 (in press).

[4] Al-Adham I.S.I., Khalil E., Al-Hmoud N.D., Kierans M. & Collier P.J. (2000). Microemulsion are membrane-active, antimicrobial, self-preserving systems. *Journal of Applied Microbiology*, *89*, 32-39.

[5] Bennett C. (1987). The control of microbiological problems in the paper industry. *International Biodeterioration*, *24*, 381-386.

[6] Biermann C.J. (1996). *Handbook of pulping and papermaking*. 2nd edition. Academic Press, San Diego, 754 pp.

[7] Blanco A., Johnsrud C. & Lenon G. (2000). State of the art of microbiological problems and solutions in papermaking. In: *Nvestigacion y tecnica del papel (Microbiology in Papermaking).* Cost Meeting E-17, Madrid, 25-26/10/2000, 146, 479-489.

[8] Bonaventura G. (1941). Il museo del R. Istituto di Patologia del Libro e catalogo degli oggetti ivi raccolti. *Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro*, *3*, 70-78.

[9] Bonaventura G. & Camposano A. (1946). Secondo contributo alla conoscenza della microflora carticola. *Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro*, *5*, 97-105.

[10] Bonetti M., Gallo F., Magaudda G., Marconi C. & Montanari M. (1979). Essais sur l'utilisation des rayons gamma pour la stérilisation des matériaux libraires. *Studies in Conservation*, *24*, 59-68.

[11] Brill H. (2000). Effects of the biocidal products. Directive 98/8/EC on paper manufacture. In: *Nvestigacion y tecnica del papel (Microbiology in Papermaking).* Cost Meeting E17, Madrid, 25-26/10/2000, 146, 490-496.

[12] Carlile M.J., Watkinson S.C. & Gooday G.W. (2001). *The Fungi*. 2nd edition. Academic Press, 588 pp.

[13] Crescenzi V. (1994). *Introduzione alla chimica dei polisaccaridi*. Fidia Advanced Biopolymers, 198 pp.

[14] Czerwinska E. & Kowalik R. (1979). Microbiodeterioration audiovisual collections. Part.1. Protection of audiovisual records against destructive microflora. *Restaurator*, *3*, 63-80.

[15] Engelhart J. (1995). Sources, industrial derivatives and commercial appplication of cellulose. In: *Carbohydrates in Europe.* Carbohydrate Research Foundation, The Hague, Netherlands, pp. 5-14.
[16] Evans C.S. & Bucke C. (1998). Bioremediation by fungi. *Chemistry & Industry*, 18 february 1998, pp. 134-137.
[17] Fabbri A.A., Ricelli A., Brasini S. & Fanelli C. (1997). Effect of different antifungals on the control of paper biodeterioration caused by fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *39*, 61-65.
[18] Federici C., Gialdi E. & Plebani T. (1999). The application of veloxy system to the collections of Marciana Library in Venice. *Proceedings of the 2nd International Congress on Science and Technology for the Safeguerd of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, Paris, 5-9/7/1999, 221 (abstract).
[19] Gallo A. (1951). *Patologia e terapia del libro*. Editrice Raggio, Roma, VIII, 254 pp.
[20] Gallo F. (1960). Gli agenti biologici che danneggiano il materiale cartaceo degli archivi e delle biblioteche. *Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro Alfonso Gallo*, *20*, 36-60.
[21] Gallo F. (1961). Ricerche sperimentali sulla resistenza agli agenti biologici dei materiali impiegati nel restauro dei libri. III. Saggi su alcuni collanti organici e sintetici. *Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro Alfonso Gallo*, *20*, 191-213.
[22] Gallo F. (1987). Disinfezione e disinfestazione: problematiche ed esperienze. *Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro Alfonso Gallo*, *39* (1984-85), 75-96.
[23] Gallo F. (1992). *Il biodeterioramento di libri e documenti*. Centro Studi per la Conservazione della Carta, Roma, 128 pp.
[24] Gallo F. & Strzelczyk A.B. (1971). Indagine preliminare sulle alterazioni microbiche della pergamena. *Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro Alfonso Gallo*, *30*, 71-87.
[25] Goidanich G., Bozzini G., Mezzetti A. & Vivani W. (1938). *Ricerche sulle alterazioni e sulla conservazione della pasta di legno destinata alla fabbricazione della carta*. Pubblicazioni dell'Ente Nazionale per la Cellulosa e per la Carta, Roma, 515 pp.
[26] Harvey R. (1992). *Preservation in Libraries: Principles, Strategies and Practices for Librarians*. Bowker Saur, London, 336 pp.
[27] Kirk P.M., Cannon P.F., David J.C. & Stalpers J.A. (2001). *Ainsworth & Bisby's Dictionary of Fungi*, 9th ed., CAB International, Wallingford, 655 pp.
[28] Kowalik R. & Sudurska I.I. (1968). Ochrona mikrofilmu przed dzialianem mikroflory. *Archeion*, *49*, 17-24.
[29] Kowalik R. & Sudurska I. (1982). Badania bad ochrona archiwaliow przed szkodliwym dzialaniem mikroorganizmow. *Archeion*, *73*, 157-193.
[30] Magaudda G. (1994). *Il biodeterioramento dei beni culturali*. Borgia editore, Roma, 375 pp.
[31] Nielsen R.I. & Oxenbøll K. (1998). Enzymes from fungi: their technology and uses. *Mycologist*, *12*, 69-71.
[32] Niuksha Y.P. (1993). *Biodeterioration of paper and books* (in Russian and English). Academy of Sciences, St. Petersburg, 250 pp.
[33] Orlita A. (1977). The occurrence of fungi on book leather bindings from the Baroque period. *International Biodeterioration Bulletin*, *13*, 45-47.
[34] Petrini O. & Ouellette G.B. (eds.) (1994). *Host wall alterations by parasitic fungi*. APS Press, St. Paul, 159 pp.
[35] Ricelli A., Consolidani C., Fabbri A.A., Menicagli R., Samaritani S., Salvadori P. & Fanelli C. (2001). Inhibition of paper biodeterioration by fungi using some new triazine compounds. *Proceedings of the 3rd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, Madrid (in press).
[36] Ricelli A., Fabbri A.A., Brasini S. & Fanelli C. (1995). Effect of some antifungals on the prevention of paper biodeterioration caused by fungi. *Proceedings of the 1st International Congress on Science and Technlogy for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, Catania, pp. 1249-1253.

[37] Ricelli A., Fabbri A.A., Fanelli C., Menicagli R., Samaritani S., Pini D., Rapaccini S.M. & Salvadori P. (1999). Fungal growth on samples of paper: inhibition by new antifungals. *Restaurator*, *20*, 97-107.
[38] Rossi R., Bellina F., Ciucci D., Carpita A. & Fanelli C. (1998). A new synthesis of fungicidal methyl(E)-3-methoxypropeonates. *Tetrahedron*, *54*, 7595-7614.
[39] Rossi R., Carpita A., Bellina F., Fabbri A.A., Monti S. & Fanelli C. (1999). Effect of synthetic analogues of strobilurin A on the growth of fungi which damage papery materials. In: *New Fungicides* (H. Lyr, ed.), Intercept Publ., Andover, Hants, UK, pp. 77-84.
[40] Schülein M., Tikhomirov D.F. & Shou C. (1993). *Trichoderma reesei* cellulases and other hydrolases. In: *Foundation for biotechnical and industrial fermentation research* (P. Souminen & T. Rreinikainen eds.), VTT Publ., Helsinki, pp. 109-116.
[41] Sée P. (1919). *La florule du papier. étude systematique et biologique des champignons chromogènes du papier piqué*. Thèse, Paris.
[42] Sibilia C. (1935). Le «malattie crittogamiche» dei libri. *Accademie e Biblioteche d'Italia*, *9*, 274-280.
[43] Simola P.E. (1931). Über den Abbau der Cellulose durch Mikroorganismen. *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*. Series A, *34* (1), 1-91; *34* (6), 1-115.
[44] Strzelczyk A.B. (1968). Influence of antifungal vapors on spore germination of fungi isolated from deteriorated old books. *Canadian Journal of Microbiology*, *14*, 901-906.
[45] Strzelczyk A.B. & Leznicka S. (1981). The role of fungi and bacteria in the consolidation of books. *International Biodeterioration Bulletin*, *17*, 57-67.
[46] Teeri T.T. & Koivula A. (1995). Cellulose degradation by native and engineered fungal cellulases. In: *Carbohydrates in Europe*. Carbohydrate Research Foundation, The Hague, Netherlands, pp. 28-33.
[47] Tomlin C.D.S. (ed.) (1997). *The Pesticide Manual*. 11th Edition. British Crop Protection Council, Farnham, UK, 1606 pp.
[48] Turner W.B. (1971). *Fungal metabolites*. Academic Press, London, 446 pp.
[49] Turner W.B. & Aldridge D.C. (1983). *Fungal metabolites* II. Academic Press, London, 631 pp.
[50] Verona O. (1939). Sopra alcuni ceppi di «Stachybotrys» rinvenuti in materiale cartaceo. *Bollettino dell'Istituto di Patologia del Libro*, *1*, 202-210.
[51] Verona O. & Mazzucchetti G. (1968). *Microfunghi della cellulosa e della carta. Attività e inquadramento sistematico*. I. *Generi* Stachybotrys *e* Memnoniella. Pubblicazioni dell'Ente Nazionale Cellulosa e Carta, Roma, 111 pp.
[52] Wang C.J.K. (1965). Fungi of pulp and paper in New York. *Technical Publications. State University College of Forestry at Syracuse University*, *87*, 115 pp.
[53] Wessel C.J. (1970). Environmental factors affecting the permanence of library materials. In: *Deterioration and preservation of library materials*. The University of Chicago Press, Chicago, pp. 39-84.
[54] Zyska B. (1993). *Preservation of library collections*. Vol. 2. *Factor deteriorating materials in library collections* (in Polish), Universitytet Slqski, Katowice, 288 pp.
[55] Zyska B. (1996). *Book Biology*. Part 1. (in Polish). Wojewodzka Biblioteka Publiczna, Katowice, 322 pp.
[56] Zyska B., 1997. Fungi isolated from library materials: a review of the literature. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *40*, 43-51.