

Gammastralen contra schimmels

Een gezonde oplossing voor bedreigd archief- en bibliotheekmateriaal

John Havermans, Hadeel Abdul Aziz en Gerrit de Bruin

Een van de grote bedreigingen van het culturele erfgoed en met name archivalia, is aantasting door schimmels. Naast het feit dat schimmels ernstige materiaaldegradatie veroorzaken, kunnen zij ook de gezondheid van de medewerkers bedreigen. Een actieve behandelmethoden voor het doden van schimmels is het doorstralen van het materiaal met gammastralen.

Degradatie van ons erfgoed wordt door diverse factoren veroorzaakt. Zo kennen we de degradatie van het papier door interne factoren als verzuring; door de zuurgraad van het papier zullen de vezels langzaam degraderen totdat het papier verpulvert. Ook inktvraat behoort tot de interne factoren. De inkt veroorzaakt een chemische reactie waarbij oxidatie en verzuring ontstaat met als gevolg dat de inkt chemisch door het papier heen brandt. Externe factoren zijn onder andere temperatuur, waardoor er een versnelde oxidatie van het papier ontstaat, luchtverontreinigingen die met het papier kunnen reageren en vocht.

Vocht is op zich een complex verhaal, want door vocht kunnen eventuele lijmstoffen oplossen waardoor het papier kan vervilten. Bovendien kan door vocht het evenwichtsvochtgehalte van het papier zo hoog worden dat schimmelgroei kan ontstaan. Over de hoogte van de omgevingsvochtigheid waarbij deze groei plaatsvindt zijn diverse meningen uiteenlopend van 50 - 60%; 65-70%; 70 en 75%.^[1,2] De Nederlandse overheid heeft op basis van de diverse literatuurgegevens een grenswaarde toegekend aan de relatieve vochtigheid in o.a. archiefruimten. Deze mag niet buiten de 30 - 55% vallen, bij een temperatuur van 16 - 20° C.^[3]

Schimmels zijn gespecialiseerde micro-organismen die volledig verschillen van het plantenrijk door de afwezigheid van chlorofyl en het gebrek aan de mogelijkheid om energie uit zonlicht te halen. Zij zijn heterotropisch, dat wil zeggen dat zij onmogelijk organische verbindingen uit anorganische verbindingen kunnen synthetiseren, en hebben daarom koolstof nodig als belangrijkste voedingsbron. Het leeuwendeel van de schimmels valt onder de groep van saprophyten hetgeen betekent dat zij organische plantaardige en/of dierlijke substraten kunnen degraderen.

Schimmels hebben feitelijk twee structuren: het vegetatieve en reproductieve deel. Het vegetatieve deel, de hyphe, is een mono- of multicellulair draadachtig fragment. De vorm en grootte verschillen per type van 1,5µm tot enkele 100µm in lengte. Het reproductieve deel, de sporen van de schimmel, kunnen uni- of pluricellulair zijn met diverse kleuren en vormen. Dit hangt mede af van de voedingsbodem. Bij niet zo gunstige voortplantingsomstandigheden kunnen schimmelsporen in een slaapstadium overgaan. Het watergehalte wordt dan verlaagd en het metabolisme wordt geïnactiveerd. Hierdoor kunnen sporen onder zowel winterse als extreem droge perioden overleven.^[4]

Gezondheidsaspecten

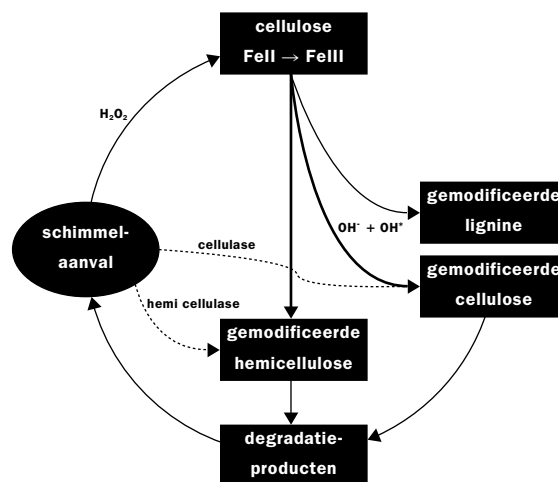
Schimmels zijn niet alleen schadelijk voor archief- en bibliotheekmateriaal, maar ook voor de mens, omdat zij schimmelinfectie (mycose), allergie en mycotoxicose kunnen veroorzaken. Er zijn soorten die zeer giftig en zelfs carcinogeen zijn (bijvoorbeeld aflatoxine van *Aspergillus flavus*). Een dergelijke gevaarlijke schimmel werd in 1990 in de kelderruimte van het New Museum of Contemporary Art in New York gesignaleerd.^[5] Zelfs gedode schimmels zijn niet ongevaarlijk, omdat de chemische verbindingen die de giftigheid veroorzaken achter blijven in het substraat. Hierdoor wordt het gezondheidsaspect immens complex.

Veranderingen in de materie

Schimmels veroorzaken een irreversibele verandering aan in het substraat, het papier. Dit leidt uiteindelijk tot een groot verval van de mechanische sterkte. Papier, dat voornamelijk uit cellulose bestaat, bevat sinds het van hout wordt gemaakt ook deels polysacchariden (met name hemicellulose) en soms ook lignine. Beiden zijn polymere houtcomponenten. Hoe meer amorfe cellulose en polysacchariden het papier bevat, des te gevoeliger is het voor schimmelaantasting. Uiteraard speelt vocht hierbij een belangrijke rol,^[6] omdat de watermoleculen zich binden aan de cellulose en polysacchariden wat zwelling van de structuur teweegbrengt. De voedingsbodem is daarmee gelegd voor de groei van de schimmels.

De degradatie van papier door schimmels is een complex mechanisme waarbij veel reacties een rol spelen.^[7,8] Enerzijds scheiden schimmels enzymen af die cellulose degraderen. Anderzijds leveren schimmels radicalen die in aanwezigheid van overgangsmetalen, zoals ijzer-ionen, hydroxylradicalen (hydroperoxides) kunnen vormen. Bekend is dat juist deze radicalen voor een bekende degradatiereactie zorgen, de Fenton reactie^[9] die optreedt bij degradatie van papier door ijzer-gallus inkten (inkt-vraat). Aanwezigheid van licht kan deze degradatiereactie nog versnellen. Figuur 1 geeft het degradatieschema van cellulose door schimmels weer.

Figuur 1. Hypothetisch model van papierdegradatie door schimmels.



Bij een dergelijke degradatie zal het alleen afstoffen van schimmels verdere verval van een object in de toekomst niet stoppen. Er moet dus meer worden gedaan; naast het daadwerkelijk doden van schimmels, moet ook het materiaal een preventieve behandeling krijgen.

Een van de actieve behandelmethode voor het doden van schimmels is het doorstralen van het materiaal met gammastralen.

Gammastralen

Voor het behandelen van schimmels op grotere schaal worden vaak curatieve en preventieve behandelingen met formaldehyde en/of ethyleenoxide uitgevoerd. Beide stoffen zijn schadelijk voor de mens, waardoor uitermate zorgvuldig met deze behandelingen moet worden omgegaan. Ethyleenoxide staat bovendien op de lijst van carcinogenen. Ook hier geldt dat een restaurator vaak na de behandeling stof en gedode schimmels handmatig van het object verwijdert, wat een risico voor de gezondheid vormt.

Objecten die met dergelijke stoffen zijn behandeld kunnen nog jarenlang deze verbindingen emitteren. Chandru Shahani van de Library of Congress presenteerde in mei 1994 dat de OSHA de maximum blootstellingswaarde voor ethyleenoxide (EtO) al in 1984 verlaagd heeft naar 1 ppm. Echter grotere collecties behandeld met EtO produceren een al hogere concentratie EtO in de binnenlucht dan 1 ppm. Deze gegevens maken het vinden van alternatieve methoden noodzakelijk.^[10]

Een effectieve alternatieve behandeling tegen actieve schimmels en sporen kan het bestralen met gammastralen zijn. Dit is een energierijke, elektromagnetische straling met zeer kleine golflengtes die door vele soorten atoomkernen uitgestraald wordt. De eenheid voor de activiteit van een radioactieve stof wordt uitgedrukt in Becquerel (Bq) en geeft de hoeveelheid straling aan die een radioactieve stof uitzendt. Het materiaal dat wordt bestraald kan een bepaalde hoeveelheid straling absorberen. Deze energiehoeveelheid wordt uitgedrukt in Gray (Gy). Voor de liefhebbers 1 Gy is gelijk aan 1 Joule per kilogram.

De sterilisatie van medische hulpmiddelen, farmaceutische preparaten, voedingsmiddelen en andere materialen met gammastralen wordt al jaren toegepast en is breed geaccepteerd. Hierbij wordt gebruik gemaakt van Cobalt 60. Een bron die gammastraling met een maximale sterkte van 2,5 MeV (mega electronVolt) uitzendt; een niveau dat een product nooit radioactief kan maken en dus kan het product ook geen radioactiviteit doorgeven.

De toepassing van gammastralen voor het behandelen van informatiedragers en andere objecten van culturele waarde lijkt voor de hand te liggen, maar terwijl gebruiksgoederen veelal na vijf jaar worden vervangen dienen cultuurgoederen na de sterilisatie nog vele mensenlevens mee te gaan en dat vergt andere eisen.^[11]

Uit recent onderzoek blijkt dat men vaak een zeer hoge dosis straling gebruikt (deze dosis bleek op te lopen tot 200 kGy). De onderzoekers concludeerden unaniem dat schimmels en insecten gedood werden, maar dat deze hoge dosis ook slecht voor het materiaal is. Dit is niet verwonderlijk want juist bij deze hoge waarden treden vele degradatiereacties in werking. Ook blijkt dat men elkaar in de literatuur veelal tegenspreekt.^[7,8,12-16] De oorzaak hiervan moet worden gezocht in gebrek aan fundamentele kennis van de behandeling en manieren van detectie. Het bestralen van materialen is zo complex, dat 'trial en error' feitelijk uit den boze is, maar voor het behandelen van cultuurgoederen met gamma is een goed doordachte experimentele proefopzet van belang.

Het is nu duidelijk dat bij een (te) hoge dosis gammadoorstraling van informatiedragers en andere archiefmaterialen de schimmels worden gedood. Uiteraard willen we de schimmels doden met gammastralen, maar het moet wel zo min mogelijk schade aan de objecten toebrengen. Omdat niet ingrijpen onacceptabel is,

zullen we moeten zoeken naar 'een minimale en geaccepteerde degradatie in relatie tot een effectieve behandeling'.^[13]

Uit gepubliceerd praktijkonderzoek blijkt dat boeken 10 jaar na de bestraling nog steeds in een goede staat verkeren en er geen aantoonbare schade is opgetreden. Maar bij andere onderzoeken naar de effecten van gammastralen op de kwaliteit van het materiaal blijkt dat de zaak complexer is dan men aanvankelijk veronderstelde.^[17] Er kan dus geen uitsluitsel worden gegeven over de daadwerkelijke effecten van gammastralen op o.a. het cellulosehoudende culturele erfgoed en informatiedragers. Ook het effect van het bestralen op andere materialen als films is onbekend.^[18]

Uit de literatuur kan wel worden geconcludeerd dat het veilig behandelen van objecten mede afhangt van het juist toepassen van een aantal parameters, zoals duur van de behandeling, dosis van de behandeling, het aantal herhalingsbehandelingen en de verpakking en stapeling van het materiaal.

Onderzoek

De eerste fase van het onderzoek dat TNO momenteel uitvoert naar de effecten van gammastralen op archiefmateriaal wordt mede gefinancierd door Isotron Nederland B.V. en Restauratie atelier Sterken BV. Het Nationaal Archief is als externe adviseur bij het geheel betrokken. Het totale project zal, afhankelijk van de resultaten, een looptijd van zeker 24 maanden hebben. In het onderzoek wordt rekening gehouden met diverse aspecten:

De bestraling

Om de materialen te degraderen en daarmee de analysetechnieken te selecteren wordt ook in dit onderzoek met een te hoge dosis bestraald. Daarna wordt naar een lagere dosis toegewerkt. Uit de literatuur is gebleken dat een gemiddelde dosis van 10 kGy afdoende zou moeten zijn om schimmels te doden. In onze eerste fase hebben wij deze waarde dan ook als ondergrens genomen.

Materiaalmatrix

Uit praktijkonderzoek bij Isotron is gebleken dat er zelden een doos met gelijksoortig materiaal wordt aangeleverd. Ook bij Sterken bleek dat na calamiteiten de te behandelen dozen met archiefmateriaal vaak niet alleen papier bevatten. Het Nationaal Archief heeft tevens de ervaring dat met name dossiers en persoonlijke archieven meerdere materiaaltypen kunnen bevatten. Dit gegeven leidde tot het ontwikkelen van een 'testdoos' met daarin drie soorten papier, perkament, leer, cd's en hout. Zowel onbeschreven als beschreven vellen papier werden toegepast. De beschreven vellen papier bevatten een ruitjesmodel met een ijzergallus inkt. Dit model werd eerder succesvol toegepast door Berkhout, Neevel en Abdul Aziz.^[9,19,20]

Behandeling

Volgens het systeem bij Isotron worden pallets met gestapelde goederen naar de bron gebracht. Deze pallets draaien rond de bron, totdat theoretisch de gewenste dosis is verstrekt. Met zogenoemde dosimeters wordt achteraf de vastgestelde dosis gecontroleerd en geverifieerd, waarna een behandelde batch wordt vrijgegeven.

Dit systeem is ook toegepast op een testpallet, met op een speciale manier gestapelde archiefdozen gevuld met origineel archiefmateriaal (dit materiaal was bestemd voor vernietiging). De stapelwijze bootst een praktijksituatie na, waarbinnen experimenten kunnen worden uitgevoerd zonder dat dit die praktijksituatie aantast. Hierdoor zullen de resultaten overeenkomen met de praktijk.

Binnen het onderzoek wordt ook aandacht besteed aan een ander praktijkfenomeen: niets doen. Men heeft immers altijd vrij de keuze tussen curatief behandelen of niets doen (bijvoorbeeld

omdat men niet bewust is van de noodzaak). De effecten op degradatie van materiaal na behandeling met gammastralen kunnen zo afgezet worden tegen de mate van degradatie als er niet wordt ingegrepen.

Voorlopige resultaten

Hoewel het onderzoek in volle gang is, kunnen hier toch al enkele primaire resultaten worden weergegeven. Daarbij dient te worden opgemerkt dat eindconclusies pas gegeven kunnen worden nadat het volledige onderzoek is afgerond (afhankelijk van de financiële ondersteuning voor de komende fasen, wordt dit medio 2007 verwacht). Vandaar dat de voorlopige resultaten worden weergegeven als antwoorden op vaak gestelde vragen.

Wat gaat er gebeuren als er in een vroeg stadium blijkt, dat het toch onverantwoord is?

Duidelijk, dan stoppen we het onderzoek. Verdere ontwikkelingen hebben dan geen zin. Echter de eerste resultaten blijken positief uit te zijn gevallen, waardoor we het vermoeden hebben dat er een goede uitzicht is tot het optimaliseren van de methode.

Zijn er alternatieven?

Jazeker, je kan bijvoorbeeld materiaal met ethyleenoxide of formaldehyde behandelen. Deze verbindingen zijn echter schadelijk voor de mens. Een gezond alternatief is dus noodzakelijk. Ook opslag in een zuurstofarme omgeving lost het probleem niet op. De schimmels blijven dan latent aanwezig.

Kan ik ook participeren?

Graag zelfs, voor fase 2 en 3 worden partners gezocht, die een financiële bijdrage aan het onderzoek kunnen leveren.

Zijn de resultaten openbaar?

De resultaten zijn primair voor de deelnemers in het onderzoek. Omdat er een ontwikkelingsprotocol wordt ontwikkeld, zal dit natuurlijk wel zo snel mogelijk naar buiten worden gebracht. Natuurlijk worden (toegepast) natuurwetenschappelijke resultaten gepubliceerd.

Wat zijn de eerste bevindingen?

- Tot nu toe is alleen gemeten aan materialen die direct aan de diverse stralingsdoses zijn blootgesteld. Hoewel de analyses lopen nog, blijkt duidelijk dat het effect van straling per materiaalsoort afhankelijk is.
- Aangetoond is, dat er enige materiaalverandering plaatsvindt. Of dit negatief is kunnen wij nog niet stellen. Degradatie is een complex fenomeen en materiaalverandering hoeft niet op degradatie te wijzen. Zo worden de resultaten ook vergeleken met gewone opslag.

Betekent het dat de resultaten van voorgaande onderzoeken ongegrond zijn?

- Er worden uitspraken gedaan dat o.a. papier na bestraling 50-100% in sterkte achteruitgaat. Tot op heden kunnen wij dit niet constateren. Wij constateren bijvoorbeeld bij papier, dat de Berststerkte er beter op wordt.
- Er wordt in ons onderzoek meer naar de praktijk gekeken. Zowel de wijze van aanbieding, bestraling, verpakking en de rol van schimmels worden in het onderzoek betrokken. Uit de literatuur is bekend, dat onderzoekers bestralen met een overdosis (groter dan 200 kGy) en dit leidt dan sowieso tot degradatie. Een dergelijke hoge dosis zal in de praktijk nooit voorkomen.

Kunnen materialen die behandeld zijn weer worden gehanteerd?

- Ook deze vraag proberen wij in het onderzoek te beantwoorden. Allereerst kunnen we stellen dat met gamma behandelde materialen geen straling af kunnen geven. Dit in tegenstelling tot behandeling met chemicaliën, waarbij de toegepaste chemicaliën (ethyleenoxide) nog jaren uit de objecten kunnen emitteren. Dus wat dit punt betreft kan het en is gamma zelfs arbo-technisch gezien beter.

- Echter, uit de literatuur blijkt dat achtergebleven reststoffen van de gedode schimmels allergie en mycotoxicose kunnen veroorzaken. Dit aspect vergt dus duidelijk onze aandacht om tot een goed protocol te komen. Overigens komt het probleem van de reststoffen voor bij alle bekende vormen van behandeling van met schimmels aangetaste objecten.
- Het idee dat een object niet drie keer kan worden behandeld, is niet juist. Oriënterend onderzoek met origineel archiefmateriaal heeft aangetoond dat zelfs behandelen met een totale dosis van 90 kGy (dit is 9 behandelingen van 10 kGy) net zo raadpleegbaar bleek te zijn als hetzelfde materiaal dat 1 keer met 10 kGy was behandeld.

John Havermans en Hadeel Abdul Aziz werken bij TNO, afdeling BBE, Gerrit de Bruin is hoofd van de afdeling restauratie in het Nationaal Archief.

- [1] N. Stolow, Conservation and Exhibitions: Packing, Transport and Storage Conditions, (Butterworth) London, 1985.
- [2] G. Thomson, The Museum Environment (Butterworth) London, 1986.
- [3] Anoniem, Regeling bouw en inrichting archiefruimten en archiefbewaarplaatsen, 2001. p. 13.
- [4] G. H. Greathouse, C.J. Wessel, eds. Deterioration of Materials - Causes and Preventive Techniques, (Reinhold Publ) New York, 1954.
- [5] S. Nyberg, 'Invasion of the Giant Mold Spore', Solinet Preservation Leaflets, Atlanta, 1987, p. 1-10.
- [6] C. Fellers (e.a.) Ageing/Degradation of Paper, A literature Survey, FoU-projectet for Papperkonservering Report 1E, 1989.
- [7] M. Adamo (e.a.) 'Gamma Radiation Treatment of Paper in Different Environmental Conditions', Restaurator 22, 2001, p. 107-131.
- [8] M. Adamo (e.a.) 'Susceptibility of Cellulose to Attack by Cellulolytic Microfungi after Gamma Irradiation and Ageing' Restaurator 24, 2003 p. 145-151.
- [9] J. G. Nevel, Schadelijke Effecten van IJzer-Gallusinkten op Papier (Inktvraat), (Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschap) Amsterdam, 1996.
- [10] C. Shahani, 'Papers from the Arsag Conference in May 1994, Paris, France', Abbey Newsletter 1994, p. 4-5.
- [11] F. J. Butterfield, 'The potential long-term effects of gamma irradiation on paper', Studies in Conservation 32, 1987, p. 181-191.
- [12] A. U. Ahmed, Effect of the fine structure of cellulose on radiation-induced graft Copolymerization. Univ. of Toronto. Ph. D. Thesis. Diss., 1967. 29(9) p. 3231B.
- [13] G. de Bruin, Lezing Isotron Nederland B.V. september 2003. Nationaal Archief, 2003: p. 1-11.
- [14] J. H. Hofenk de Graaff (e.a.) Onderzoek naar de invloed van respectievelijk Ethyleenoxide en Gammastralen op de veroudering van papier, (Centraal Laboratorium voor Onderzoek van Voorwerpen van Kunst en Wetenschap) Amsterdam, 1992.
- [15] H. Horakova, F. Martinek, 'Disinfection of Archive Documents by Ionizing Radiation', Restaurator 6, 1984. 6: p. 205-216.
- [16] M. Kelly, Radiation Degradation of Paper Oral Presentation at Library of Congress, Washington DC, 2003.
- [17] P. Sinco, 'The use of gamma rays in book conservation', Nuclear News, 2000, p. 38-40.
- [18] D. M. Dutton, Effects of radiation on photographic film. EG AND G, INC., Las Vegas, NEV, 1971. EGG-1183-1532(L-1046) p. 1-98.
- [19] H. Abdul Aziz (e.a.), The effects of laser cleaning of inked papers on mechanical properties. in preparation, 2003.
- [20] S. A. Berkhout, J.B.G.A. Havermans, 'Simulatie en identificatie van inktvraat in papier, veroorzaakt door ijzergallusinkten', De Restaurator 24, 1994. 24: p. 5-12.