



# Rola mikroorganizmów w deterioracji naturalnych kamieni budowlanych

## Role of microorganisms in deterioration of natural building stones

Beata CWALINA <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dr hab. inż., prof PK; Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Podstaw i Systemów Ochrony Środowiska; ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków; tel.: (+48-12) 628-28-78, e-mail: cwalina@slam.katowice.pl

RECENZENCI: Prof. dr hab. ing. Peter FEČKO; dr inż. Zofia BLASCHKE

### Streszczenie

Wielu autorów wykazało, że mikroorganizmy odgrywają istotną rolę we wszystkich zmianach występujących na powierzchni budynków i pomników wykonanych z naturalnych kamieni, włączając wielokolorowe plamy i osady tworzące skorupy. Przez długi czas były one wiązane z procesami fizykochemicznymi, będącymi skutkiem głównie czynników klimatycznych, zanieczyszczenia powietrza lub działalności konserwatorskiej. W niniejszej pracy opisano rolę mikroorganizmów w niszczeniu naturalnych kamieni budowlanych, włączając opis mechanizmów uczestniczących w tych procesach.

### Summary

It has been demonstrated by many authors that microorganisms play an important role in all alterations that occur on surface of buildings and monuments made of natural stones, including the multicoloured staining and crust-forming deposits. For a long time they were connected with physicochemical processes being a result mainly of climatic factors, air pollution or conservation activity. The role of microorganisms in deterioration of the natural building stones, including description of mechanisms involved in these processes has been described in this paper.

## 1. Wprowadzenie

Uszkodzenia naturalnych kamieni budowlanych mogą być skutkiem aktywności metabolicznej różnorodnych mikroorganizmów zdolnych do indukowania bezpośredniej lub pośredniej biodeterioracji materiałów mineralnych (Lyalikova i Petrushkova, 1991; Kumar i Kumar, 1999; Warscheid i Braams, 2000). Działanie drobnoustrojów rozpoznano na kamiennych budowach i pomnikach eksponowanych na czynniki środowiskowe korzystne dla ich wzrostu, głównie znaczną wilgotność względną i wysoką temperaturę. Globalny wzrost temperatury (globalne ocieplenie) jest skorelowane z nadmiarem gazów cieplarnianych w atmosferze — zarówno naturalnych, jak i wytworzonych przez człowieka, których przykładami są: dwutlenek węgla, tlenek azotu(I), metan, (chloro)fluoroalkany (freony) i para wodna (Trenberth, 2000). Ogrzanie powierzchni Ziemi prowadzi do parowania wilgoci powierzchniowej i wzmożenia cykli hydrologicznych niezależnie od klimatu, chociaż rozmiary tych zjawisk różnią się istotnie.

Wszystkie czynniki powodujące zarówno fizyczne, jak i chemiczne wietrzenie skał (wiatr, światło słoneczne i temperatura, deszcz, śnieg i wilgoć) przyspieszają biologiczne niszczenie kamieni, ponieważ naruszają one macierz skalną lub działają skutkiem korozji chemicznej minerałów tworzących kamienie, czyniąc je bardziej wrażliwymi na atak mikrobiolo-

## 1. Introduction

Damages of natural building stones may result from metabolic activity of a wide variety of microorganisms capable of causing direct or indirect biodeterioration of mineral materials (Lyalikova and Petrushkova, 1991; Kumar and Kumar, 1999; Warscheid and Braams, 2000). Microbial action has been identified on stone monuments exposed to the favorable environmental conditions, mainly high relative humidity and high temperatures. The global increases in temperature (global warming) is accompanied by the increases in greenhouse gases in the atmosphere — both naturally and man-made such examples are carbon dioxide, nitrous dioxide, methane, chlorofluorocarbon, halogenated compounds, and water vapor (Trenberth, 2000). The heating at the Earth's surface leads to evaporating surface moisture and enhancing the hydrological cycles independently of the climatic models, although the magnitudes vary substantially.

All agents inducing both physical and chemical weathering processes (wind, sunlight and temperature, rain, snow and moisture) accelerate the biodecay of stones since they affect the stability of the rock matrix or act through chemical corrosion of the stone-forming minerals making them more susceptible to microbial attack (Kumar and Kumar, 1999; Warscheid and Braams, 2000).

giczny (Kumar i Kumar, 1999; Warscheid i Braams, 2000).

Niniejszy artykuł opisuje rolę mikroorganizmów w biodeterioracji naturalnych kamieni budowlanych.

## **2. Mechanizmy włączone w mikrobiologiczną deteriorację kamieni budowlanych**

Mechaniczne i strukturalne uszkodzenia kamieni, jak również zmiana ich barwy powodowana przez mikroorganizmy są zwykle oznakami problemów natury biologicznej, związanych z mechanicznymi i (bio)chemicznymi oddziaływaniami mikroorganizmów (Griffin i wsp., 1991; Gorbushina i wsp., 1993), chociaż są one trudne do oddzielenia od zjawisk czysto fizycznych i chemicznych. Jednakże na podstawie aktualnej wiedzy na temat biodeterioracji kamieni możliwa jest eliminacja podejścia abiotycznego w analizie i ocenie procesów deterioracji kamienia (Warscheid i Braams, 2000).

Biodeterioracja kamiennych budowli i pomników może być klasyfikowana w kategoriach biofizycznych, biochemicznych i estetycznych (Kumar i Kumar, 1999; Warscheid i Braams, 2000). W zależności od charakteru kamieni i biodeteriogenów, a także warunków środowiskowych procesy te mogą występować oddzielnie lub jednocześnie.

### **2.1. Biofizyczna deterioracja kamienia**

Biofizyczna deterioracja kamienia może nastąpić wskutek ciśnienia wywieranego na otaczające powierzchnie przez rosnące mikroorganizmy i ich metabolity. Penetrują one w głąb kamienia przez istniejące pęknięcia lub szczeliny, powodując naprężenia prowadzące do fizycznego uszkodzenia kamienia (Kumar i Kumar, 1999). Mikroorganizmy tworzą błony biologiczne (biofilmy) indukujące deteriorację, składające się z komórek drobnoustrojów immobilizowanych (unieruchomionych) na powierzchni kamienia i często osadzonych w matrycy polimeru organicznego pochodzenia mikrobiologicznego (Gaylarde i Morton, 1999). Utworzenie błony biologicznej wpływa na zmianę porowatości, związaną ze zmianami dyfuzji pary wewnątrz materiału. Zjawiska te są powodowane przez zewnątrzkomórkowe substancje polimeryczne (extracellular polymeric substances; EPS) i związki zmniejszające napięcie powierzchniowe, wydzielane do środowiska przez mikroorganizmy. Błona biologiczna działa także jako absorber zanieczyszczeń i prekursor tworzenia się skorup (krystalicznych) lub inkrustacji (mikrokryształicznych lub bezpostaciowych), co prowadzi do wzmożonej migracji soli jak również zmiany środowiska z tlenowego na beztlenowe (Gaylarde i Morton, 1999; Warscheid i Braams, 2000; Krumbein, 2002). Okresowa utrata przyczepionych osadów (często nazywanych „patyną”) podczas powtarzają-

This paper presents the role of microorganisms in biodeterioration of the natural building stones.

## **2. Mechanisms involved in the microbiological deterioration of building stones**

The mechanical and structural damages as well as the discoloration caused by microorganisms are usually indications of a biogenic problem connected with the mechanical and (bio)chemical effects of microorganisms (Griffin et al., 1991; Gorbushina et al., 1993), although they are difficult to separate from purely physical and chemical phenomena. However, on the basis of the actual knowledge in biodeterioration of stone it is possible to eliminate the abiotic approach in the analysis and evaluation of the stone deterioration process (Warscheid and Braams, 2000).

Biodeterioration of stone monuments may be classified into biophysical, biochemical, and aesthetic categories (Kumar and Kumar, 1999; Warscheid and Braams, 2000). Depending on the nature of stone and biodeteriogens, and also environmental conditions, these processes may occur separately or simultaneously.

### **2.1. Biophysical deterioration of stone**

Biophysical deterioration of stone may occur due to pressure exerted on the surrounding surface material by growing microorganisms and their metabolites. They penetrate deeply into the stone through pre-existing cracks or crevices, causing stresses that lead to physical damage of the stone (Kumar and Kumar, 1999). On the other hand, microorganisms form detriogenic biofilms consisting of microbial cells immobilized on the stone surface and frequently embedded in an organic polymer matrix of microbial origin (Gaylarde and Morton, 1999). The biofilm formation induces alteration of the porosity linked with changes in the vapor diffusion inside the material. These phenomena are a results of the extracellular polymeric substances (EPS) and surface tension reducing compounds excretion into environment by microorganisms. Biofilm acts also as pollutant-absorber and precursor for crusts (crystalline) or incrustations (microcrystalline or amorphous) formation, leading to enhancement of salts migration as well as alteration of the aerobic/anaerobic environment (Gaylarde and Morton, 1999; Warscheid and Braams, 2000; Krumbein, 2002). Periodic loosening of attached deposits (frequently named “patina”) during repeated wet and dry cycles enhances moisture condensation in the stone's pore system favoring microbial growth

cych się cykli mokrych i suchych wzmacnia kondensację wilgoci w porach kamienia, sprzyjając wzrostowi drobnoustrojów i prowadząc do kontynuacji cyklu biodeterioracji.

## 2.2. Biochemiczna deterioracja kamienia

Kamień uszkodzony w wyniku procesów biofizycznych jest bardziej wrażliwy na inne czynniki niszczące, szczególnie biochemiczne. Biochemiczna deterioracja może być skutkiem procesów asymilacyjnych, w których mikroorganizmy wykorzystują materiał kamienia jako źródło pożywienia, a także procesów dysymilacyjnych, w których mikroorganizmy produkują korozyjne metabolity, które reagują chemicznie ze składnikami minerału (Strzelczyk, 1981; Kumar i Kumar, 1999).

Większość organizmów autotroficznych, które wykorzystują CO<sub>2</sub> z atmosfery jako źródło węgla, produkuje kwasy mineralne (siarkowy, azotowy, azotawy) mogące roztworzać niektóre rodzaje kamienia.

Organizmy heterotroficzne, które wykorzystują związki organiczne jako źródło węgla, produkują korozyjne kwasy organiczne, które roztworzają kamień. Procesowi temu często towarzyszy kompleksowanie kationów metali (Griffin i wsp., 1991; May i wsp., 1993). Kwasy nieorganiczne i organiczne rozkładają minerały kamienia wskutek tworzenia się soli i chelatów. Niektóre z nich mogą następnie ulec rozpuszczeniu i wypłukaniu. Z drugiej strony, zwiększona objętość rozpuszczalnych soli i chelatów może powodować naprężenia w porach, co skutkuje tworzeniem się szczelin, podczas gdy nierozpuszczalne sole i chelaty mogą się gromadzić na powierzchni kamienia jako skorupy (Kumar i Kumar, 1999; Warscheid i Braams, 2000).

W wyniku oddychania wielu organizmów beztlenowych produkowany jest dwutlenek węgla, co w środowisku wodnym prowadzi do tworzenia się kwasu węglowego. Kwas ten rozpuszcza skały węglanowe, takie jak wapień i marmur.

Efekty biodeterioracji mogą być dostrzeżone jako estetyczne lub wizualne zmiany powierzchni kamieni, włączając w to bezpośrednią pigmentację wierzchniej warstwy kryształów skały, jak i zabarwienie przez pigmentowane skorupy pochodzenia biologicznego, tworzące kolorowe biologiczne patyny (Kumar i Kumar, 1999; Krumbein, 2002). Choć mikroorganizmy kolonizujące powierzchnię kamieni mogą początkowo nie powodować żadnych dostrzegalnych zmian w składzie chemicznym minerałów tworzących kamień, ale z czasem mogą one powodować fizykochemiczne uszkodzenia w kamieniu (Rysunek 1, Tablica 1).

and leading to continue the cycle of biodeterioration.

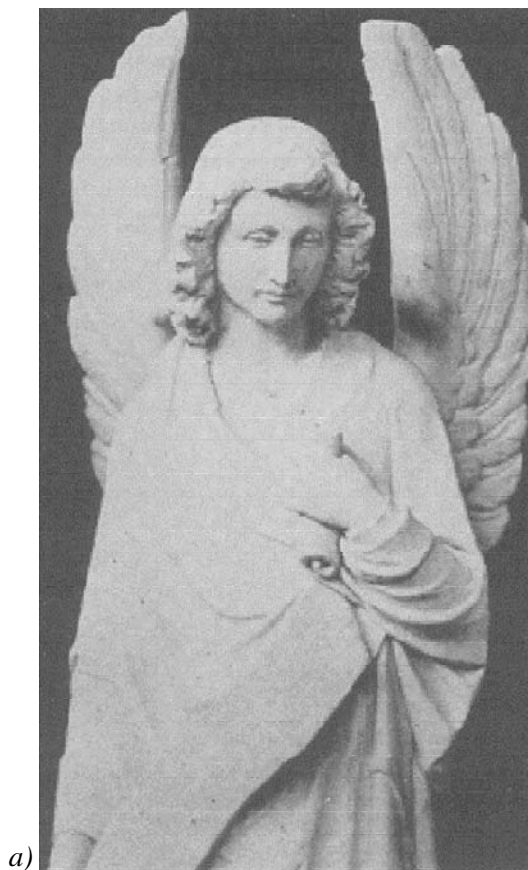
## 2.2. Biochemical deterioration of stone

The stone damaged as a result of biophysical processes is more susceptible to other deterioration factors, particularly biochemical. Biochemical deterioration may result from assimilatory processes, where the microorganisms use the stone material as a source of nutrition, and also from dissimilatory processes, where the microorganisms produce corrosive metabolites that react chemically with the stone's components (Strzelczyk, 1981; Kumar and Kumar, 1999).

Most autotrophic microorganisms, which use CO<sub>2</sub> from the atmosphere as carbon source, produce mineral acids (sulfuric, nitric or nitrous) that can dissolve some types of stone with the leaching of cations. Heterotrophic organisms, which use organic compounds as carbon source, produce biocorrosive organic acids that are capable of dissolving stone, frequently with the complexing of metal cations (Griffin et al., 1991; May et al., 1993). The inorganic and organic acids decompose stone minerals by producing salts and chelates, some of which may be subsequently dissolved and washed away. On the other hand, an increased volume of soluble salts or chelates may cause stresses in the pores, resulting in the formation of cracks, whereas insoluble salts and chelates may concentrate on the stone surface as crusts (Kumar and Kumar, 1999; Warscheid and Braams, 2000).

Due to respiration of many aerobic organisms, the carbon dioxide is produced leading to carbonic acid formation in aqueous environment. This acid dissolves carbonate rocks like limestones and marbles.

The biodeteriorating effects can be detected as the aesthetic or visual changes of the stone surfaces, including their pigmentation that is directly incorporated into the uppermost layer of rock crystals and staining by pigmented biogenic crusts forming coloured biological patinas (Kumar and Kumar, 1999; Krumbein, 2002). Although microorganisms colonizing the stone surfaces may not initially cause any noticeable change in the chemical composition of the stone-forming minerals, but with time they may cause physicochemical damage to the stone (Fig. 1, Table 1).



Rys. 1  
Mikrobiologiczna deterioracja posągu anioła z portalu katedry w Kolonii, Niemcy; porównanie z dokumentacją z 1880 r. (<http://www.nd.edu/~ssaddawi/Course499.htm>)

Fig. 1  
Microbiological deterioration of an angel statue from the portal of the Cologne (Germany) cathedral; comparison with documentation from 1880 (<http://www.nd.edu/~ssaddawi/Course499.htm>)

Tablica 1  
Zmiany wyglądu i struktury kamieni indukowane przez mikroorganizmy (według Kumar i Kumar, 1999)

Table 1  
Microbiologically influenced alterations in the stones appearance and structure (according to Kumar and Kumar, 1999)

Mikroorganizm Microorganism	Zmiana Alteration
Bakterie autotroficzne Autotrophic bacteria	Czarna skorupa, czarno-brązowe patyny, odwarstwianie, proszkowanie Black crust, black-brown patinas, exfoliation, powdering
Bakterie heterotroficzne Heterotrophic bacteria	Czarna skorupa, czarne patyny, odwarstwianie, zmiana koloru Black crust, black patinas, exfoliation, colour change
Promieniowce Actinomycetes	Białawo-szary proszek, patyny, biały wykwit (nalot krystaliczny) Whitish-gray powder, patinas, white efflorescence
Sinice Cyanobacteria	Patyny i warstwy różnego koloru i konsystencji Patinas and sheets of various colours and consistency
Grzyby Fungi	Kolorowe plamy i łaty, odwarstwianie, wżery Coloured stains and patches, exfoliation, pitting
Glony Algae	Patyny i warstwy różnego koloru i konsystencji Patinas and sheets of various colours and consistency
Porosty Lichens	Skorupy, łaty i wżery Crusts, patches and pitting

### 3. Rola bakterii, sinic i promieniowców w biodeterioracji kamienia

Deterioracja kamieni może być spowodowana przez wiele bakterii, głównie obejmujących chemoautotroficzne bakterie utleniające siarkę i bakterie nityfikacyjne, fotoautotroficzne sinice, heterotroficzne bakterie i promieniowce. Organizmy te są szczególnie aktywne w stosunku do wapieni i piaskowców wapnistych (Strzelczyk, 1981; Kumar i Kumar, 1999).

Utleniające bakterie siarkowe niszczą kamienie w warunkach tlenowych, utleniając składniki pokarmowe zawierające siarkę (pochodzące z gleby, z zanieczyszczeń lub ze wcześniejszej kolonizacji biologicznej) do kwasu siarkowego, reagującego ze składnikami kamienia. Skutkuje to tworzeniem się siarczanów, które pojawiają się jako skorupy na powierzchni kamienia (May i wsp., 1993). Niektóre siarczany mogą być rozpuszczane przez wody deszczowe lub mogą być wytrącane wewnątrz porów w kamieniu. Rekrystalizacja uwodnionych soli jest związana ze wzrostem objętości, będącym przyczyną naprężeń w ściankach porów i prowadzącym do zniszczenia kamienia, szczególnie typu wapnistego. Z drugiej strony, wszędobylskie bakterie redukujące siarczany (obecne także w glebie) redukują siarczany do siarczków, które są wykorzystywane jako źródło energii przez bakterie utleniające siarkę (May i wsp., 1993).

Aktywność metaboliczna bakterii nityfikacyjnych, które utleniają amoniak do jonów azotowych i azotanowych i powodują tworzenie się korozyjnego kwasu azotowego prowadzi do roztwarzania kamienia i jego sproszkowania, z powodu tworzenia się rozpuszczalnych azotanów.

Niektóre bakterie autotroficzne są zdolne do utleniania kationów żelaza i manganu, wyługowanych z kamienia (Wolters i wsp., 1988).

Heterotroficzne bakterie zasiedlające kamienie uczestniczą w ich deterioracji dzięki mechanizmowi włączającemu uwalnianie biogenych kwasów, które mogą chelatować jony metali. Roztworzenie kamieni jest związane z mobilizacją niektórych kationów, głównie  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  oraz  $\text{Si}^{+4}$  (Kumar i Kumar, 1999). Niektóre bakterie heterotroficzne mogą również być odpowiedzialne za zmianę koloru powierzchni kamieni.

Estetyczne uszkodzenia kamiennych budowli i pomników mogą także być spowodowane przez sinice, tworzące różnorodnie zabarwione błony biologiczne na ich powierzchniach (Favali i wsp., 2000). Biofilmy zawierają zwykle znaczne ilości zaadsorbowanych związków nieorganicznych pochodzących z kamienia i z powietrza, jak również martwe komórki i mikrobiologiczne produkty uboczne zatopione w śluzach mikrobiologicznych.

### 3. Role of bacteria, Cyanobacteria and actinomycetes in the stone biodeterioration

Many bacteria (mainly including chemoautotrophic sulfur-oxidizing and nitrifying bacteria, and heterotrophic bacteria), photoautotrophic Cyanobacteria and heterotrophic actinomycetes may cause the deterioration of stones. These microorganisms are particularly active on limestones and calcareous sandstones (Strzelczyk, 1981).

Sulfur-oxidizing bacteria deteriorate stones under aerobic conditions as they oxidize sulfur-containing nutrients (from the soil, from pollutants or from previous biological colonization) to sulfuric acid reacting with constituents of the stone. This results in formation of the sulfates, which appear as crusts on the stone surfaces (May et al., 1993). Some sulfates may be dissolved by rainwater or may be precipitated within the pores of the stone. The salt recrystallization is connected with an increase in volume, being a reason of stresses on the pore walls and leading to the stone damage, mainly of calcareous origin. On the other hand, the ubiquitous sulfate-reducing bacteria (present also in the soil) reduce sulfates to sulfides which are used as an energy source to sulfur-oxidizing bacteria (May et al., 1993).

The metabolic activity of nitrifying bacteria that oxidize ammonia to nitrite and nitrate ions and cause formation of the nitric acid leads to the stone dissolution and powdering, because of formation of soluble nitrates.

Some autotrophic bacteria are capable of oxidizing iron and manganese cations dissolved from the stone (Wolters et al., 1988).

Heterotrophic bacteria present on stones participate in their deterioration due to the mechanism involving the evolution of biogenic acids, which may chelate metal ions. The stones dissolution is associated with the mobilization of some cations, mainly  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ , and  $\text{Si}^{+4}$  (Kumar and Kumar, 1999).

Some heterotrophic bacteria have also been associated with the discoloration of stone surfaces.

Aesthetic damage to stone buildings and monuments may also be caused by Cyanobacteria creating variously coloured biofilms on their surfaces (Favali et al., 2000). Biofilms usually contain significant amounts of adsorbed inorganic materials derived from the quartz, calcium carbonate, clay, e.t.c. and dead cells or microbial by-products being sinked in the microbial slimes. They also facilitate adherence of solid particles from the polluted air, giving rise to hard crusts and patinas that are difficult to eliminate (Ortega-Calvo et al., 1991; Kumar and Kumar, 1999). The biofilms create corrosive microenvironments where acids may be

Ułatwiają one także przywieranie cząsteczek stałych z zanieczyszczonego powietrza, powodując powstawanie twardych skorup i patyn, które są trudne do usunięcia (Ortega-Calvo i wsp., 1991; Kumar i Kumar, 1999). Błony biologiczne tworzą korozyjne mikrośrodowiska, w których kwasy mogą powstawać jako produkty uboczne procesów oddychania i fotosyntezy. Roztworzenie kamienia przyczynia się do zasiedlania przez sinice mikroskopijnych zagłębień, takich jak granice faz kryształów w kamieniu. Wzrost drobnoustrojów jest przyczyną lokalnego wzrostu pojemności zatrzymanej wody. Spoistość kryształu maleje stymulując rozwój korozji wewnętrznej (Danin i Caneva, 1990).

Z drugiej strony, śluz wydzielane przez sinice są narażone na cykliczne wysuszenie i zwilżanie, które prowadzi do wielokrotnego naprężania się i rozluźniania błon biologicznych i powodują biofizyczną deteriorację kamienia. Ponadto, biofilmy tworzone przez sinice podtrzymują wzrost heterotroficznych organizmów, takich jak grzyby lub bakterie posiadające znaczny potencjał destrukcyjny, stanowiąc dla nich źródło pożywienia (Strzelczyk, 1981; Robins i wsp., 1986; Ireoli i wsp., 1988).

Promieniowce często występują z bakteriami nityfikacyjnymi, grzybami i glonami (Kumar i Kumar, 1999). Ich udział w biodeterioracji kamienia może być spowodowany kwaśnymi produktami metabolicznymi (kwasy: szczawiowy i cytrynowy), które mogą atakować kamienie wapieniste, hydrolizować niektóre minerały krzemianowe lub chelatować jony metali.

#### 4. Rola grzybów w biodeterioracji kamienia

Pozostałości organiczne obecne na kamieniach stymulują wzrost wielu grzybów, które powodują degradację kamienia dzięki biofizycznym i biochemicznym mechanizmom (Silverman i Munoz, 1970; Griffin i wsp., 1991). Obejmują one rozległą penetrację strzępek grzybów do zniszczonego kamienia, głównie wapiennego. Z drugiej strony, indukowana przez grzyby deterioracja marmuru, kamienia wapiennego, granitu i bazaltu następuje w wyniku działania wydzielonych kwasów: szczawiowego i cytrynowego (May i wsp., 1993). Podobnie do kwasów produkowanych przez różne gatunki bakterii, one także działają jako czynniki chelatujące i ługują jony metali ze struktury kamienia. Tworzenie się szczawianu żelaza i żeli krzemionkowych jest przyczyną korozji minerałów podstawowych i pełnego roztwarzania piaskowca żelazistego (Kumar i Kumar, 1999). Ponieważ atak grzybów na kamienie jest związany głównie z tworzeniem kwasów organicznych (takich jak glukonowy, cytrynowy i szczawiowy), jest jasne, że skały zasadowe są bardziej wrażliwe na biodeteriorację powodowaną przez

by-products resulted from respiration and photosynthesis processes. The stone dissolving promotes settling of Cyanobacteria in microscopic depressions such as crystal interfaces of the stone. Increase in bacterial population is a reason of increase the local water retention capacity. The crystal coherence decreases stimulating evolution of pitting corrosion (Danin and Caneva, 1990).

On the other hand, the slimes excreted by the Cyanobacteria undergo cyclic drying and moistening leading to repeated shrinking and relaxing of biofilms, and causing biophysical deterioration of the stone. Besides, Cyanobacteria biofilms support the growth of heterotrophic organisms such as fungi or other bacteria that have a high destructive potential, becoming their nutrient sources (Strzelczyk, 1981; Robins et al., 1986; Andreoli et al., 1988).

Actinomycetes often occur with nitrifying bacteria, fungi and algae (Kumar and Kumar, 1999). Their contribution to the stones biodeterioration may be due to acidic metabolic products (oxalic and citric acids), which can attack calcareous stone, hydrolyze some silicate minerals, or chelate the metallic ions.

#### 4. Role of fungi in the stone biodeterioration

The organic residues present on stone encourages growth of many fungi that cause the stone degradation due to biophysical and biochemical mechanisms (Silverman and Munoz, 1970; Griffin et al., 1991). They include the extensive penetration by fungal hyphae into decayed stone, mainly limestone. On the other hand, the fungi-influenced deterioration of marble, limestone, granite, and basalt takes place through the action of excreted oxalic and citric acids (May et al., 1993). Similarly to the acids produced by various species of bacteria, they also act as chelating agents and leach metallic ions from the stone structure. The formation of iron oxalates and silica gels is the reason of both the primary minerals corrosion and the complete dissolution of ferruginous sandstones (Kumar and Kumar, 1999). As the fungal attack on stones is connected mainly with the formation of organic acids (such as gluconic, citric, and oxalic acids), it is clear that the basic rocks are more susceptible to fungal biodeterioration as compared with the acidic rocks.

As a result of fungal metabolic activity, the

grzyby, niż skały kwaśne.

Wynikiem aktywności metabolicznej grzybów mogą być procesy roztwarzania, rekrytalizacji i ponownego osadzania się kalcytu na powierzchni kamieni (de la Torre i wsp., 1993), jak również zabarwienie powierzchni kamieni z powodu utleniania minerałów manganu (Petersen i wsp., 1988).

### **5. Rola glonów w biodeterioracji kamienia**

Powszechnie przyjmuje się, że zniszczenia kamieni budowlanych mogą być spowodowane przez glony w połączeniu z bakteriami i grzybami, ale nie przez same glony (Kumar i Kumar, 1999). Glony są uważane jako przyczyna utraty wartości estetycznych kamiennych budowli i pomników ze względu na tworzenie się patyn na ich powierzchni, różniących się rozmiarami, grubością, konsystencją i kolorem. W środowiskach nasłonecznionych i względnie suchych patyny są cienkie, twarde, bardzo często szare lub czarne, a czasami zielone. W miejscach wilgotnych i słabo oświetlonych patyny są grube, galaretowate i różnego koloru (zielone, żółte, pomarańczowe, fioletowe, czerwone). Takie zabarwienie pochodzi głównie od pigmentów produkowanych przez komórki glonów.

Oprócz uszkodzeń estetycznych, glony podtrzymują wzrost innych biodeteriogenów, takich jak porostów, mchów, wątrobowców i roślin wyższych. Uważa się, że posiadają one znaczny potencjał korozyjny.

Glony produkują szereg kwasów organicznych roztwarzających składniki kamienia lub zwiększających ich rozpuszczalność w wodzie, i w ten sposób stymulujących migrację soli w kamieniu i powodujących sproszkowanie jego powierzchni (Hueck-van der Plas, 1968; Griffin i wsp., 1991).

Roztworzenie kamieni jest również indukowane przez białka i cukry wydzielane przez glony. Białka działają jako czynniki chelatujące, uczestnicząc w mobilizacji jonów metali, podczas gdy cukry przyczyniają się do wzrostu bakterii heterotroficznych (Kumar i Kumar, 1999). W rezultacie wzrostu glonów połączonego z rozpuszczającym działaniem wody, w kamieniu tworzą się mikroszczeliny lub występuje korozja wżerowa. Z drugiej strony, zwiększona objętość i masa błon biologicznych, będąca skutkiem wzrostu glonów i zwiększenia chłonności wody może powodować powiększenie szczelin występujących w kamieniu.

### **6. Rola porostów w biodeterioracji kamienia**

Biodeterioracja kamieni może następować także wskutek różnych procesów wzbudzonych przez aktywność porostów (Jones i Wilson, 1985; Seaward i wsp., 1989; Monte, 1991; Singh i Sinha, 1993). Istotną rolę odgrywa penetracja plechy do porów,

dissolution, recrystallization, and redeposition of calcite on the stone surfaces may occur (de la Torre et al., 1993), as well as staining in stone surfaces due to oxidizing of manganese minerals (Petersen et al., 1988).

### **5. Role of algae in the stone biodeterioration**

It is widely accepted that damages to building stones may be caused by algae associated with bacteria and fungi, but not by algae alone (Kumar and Kumar, 1999). Algae are considered to be a reason of loss of aesthetic value of stone monuments due to formation patinas on their surfaces, varying in extent, thickness, consistency, and colour. In insolated and relatively dry environments, patinas are thin, tough, very often gray or black, and sometimes green. In humid and poorly lit places patinas are thick, gelatinous, and of various colours (green, yellow, orange, violet, red). Such staining results mainly from pigments produced by the algae cells.

Apart from aesthetic damages, algae support growth of other biodeteriogens, such as lichens, mosses, liverworts, and higher plants, which are considered to be of high corrosive power.

Algae produce a variety of organic acids dissolving stone constituents or increasing their solubility in water, thus stimulating migration of salts in stone and causing powdering of its surface (Hueck-van der Plas, 1968; Griffin et al., 1991).

The dissolution of stones is also influenced by proteins and sugars secreted by algae. Proteins act as chelating agents contributing to mobilization of the metal ions, whereas sugars promote the growth of heterotrophic bacteria (Kumar and Kumar, 1999). As a result of algal growth connected with the dissolutive effect of water, the microcavities formation or pitting of the stones may occur. On the other hand, increased volume and mass of biofilms resulting from algal growth and water-binding capacity may enlarge fissures existing in stones.

### **6. Role of lichens in the stone biodeterioration**

The stones biodeterioration may also be due to a variety of processes induced by activity of lichens (Jones and Wilson, 1985; Seaward et al., 1989; Monte, 1991; Singh and Sinha, 1993). An important role may play the penetration of the thallus into the

istniejących pęknięć i szczelin w kamieniu. Jako wynik zwiększenia się masy plechy podczas wzrostu porostu może następować poszerzenie tych pęknięć i szczelin. Szczególnie wrażliwe na fizyczną penetrację przez porosty są porowate, wapniste skały osadowe.

Aktywność metaboliczna porostów prowadzi także do korozji chemicznej minerałów z powodu produkcji biogenych kwasów organicznych i innych czynników chelatujących (Jones i Wilson, 1985; Pallecchi i Pinna, 1988). Biokorozję wżerową powodowaną przez porosty obserwuje się głównie w marmurowych pomnikach w Europie (Krumbein, 1988; Danin i Caneva, 1990; Saiz-Jimenez C., 2003).

Jest dobrze udokumentowane, że oddziaływanie porostów na kamienie różni się w zależności od ich składu chemicznego i struktury krystalograficznej (Jones i Wilson, 1985). Minerale węglanowe i krzemiany żelazowo-magnezowe łatwo ulegają biodeterioracji, podczas gdy skałenie są zwykle bardziej odporne na aktywność porostów (Kumar i Kumar, 1999). Także granit i kwarcyt nie są zupełnie odporne na aktywność korozyjną porostów, a niektóre gatunki porostów mogą powodować deteriorację obu minerałów.

## 7. Podsumowanie

Warto odnotować, że kolonizacja naturalnych kamieni budowlanych przez mikroorganizmy powodujące ich biodeteriorację ma miejsce w warunkach środowiska sprzyjających wzrostowi mikroorganizmów. Ważne są zarówno czynniki fizyczne (wilgotność, temperatura, światło), jak i charakter chemiczny kamienia i skład atmosfery. Ostatni z wymienionych czynników ma obecnie istotne znaczenie, ponieważ bardziej agresywne środowiska są skutkiem przemysłowej i urbanistycznej działalności człowieka (Saiz-Jimenez, 2003). Wszystko wskazuje na to, że antropogeniczne zmiany środowiskowe prowadzą do coraz bardziej szkodliwej inwazji przez różne agresywne gatunki drobnoustrojów w rodzaju porostu *Dirina massiliensis* odmiana *sorediata*, obserwowanego przez ostatnie dwie dekady na pomnikach we Włoszech, Hiszpanii i Portugalii (Seaward i wsp., 1989). Porost ten rozszerza swój zasięg ekologiczny prawdopodobnie dzięki jego zdolności wyzyskiwania substratów wytwarzanych przez człowieka oraz nieobecności gatunków konkurencyjnych, co może wynikać ze zwiększonego zanieczyszczenia powietrza. Na zakończenie można stwierdzić za Saiz-Jimenez (2003), że chociaż zanieczyszczenie atmosfery jest generalnie uznawane za istotny czynnik w deterioracji materiałów budowlanych, ich biodeterioracja indukowana przez szereg organizmów, włączając bakterie, grzyby, glony, porosty, mchy i rośliny, zasługuje na większą uwagę.

pores, existing cracks, and fissures in the stone. As a result of an increase in the mass of the thallus during growth, widening of these cracks and fissures may subsequently occur. It has been found that porous, calcareous sedimentary rocks are particularly susceptible to physical penetration by lichens.

The metabolic activity of lichens leads also to chemical corrosion of the minerals due to production of the biogenic organic acids and other chelating agents (Jones and Wilson, 1985; Pallecchi and Pinna, 1988). Biopitting due to lichens has been observed mostly in marble monuments in Europe (Krumbein, 1988; Danin and Caneva, 1990; Saiz-Jimenez C., 2003).

It is well documented that effects of lichens on stones vary according to their chemical composition and crystallographic structure (Jones and Wilson, 1985). Carbonate and ferromagnesian silicate minerals are easily biodeteriorated whereas feldspars are usually more resistant to lichen activity (Kumar and Kumar, 1999). Also granite and quartzite are not completely resistant to lichen activity. Some species of lichens may cause deterioration of both the minerals, although they are considered as not affected by these organisms.

## 7. Conclusions

It is worth to denote that colonization of natural building stones by microorganisms causing their biodeterioration take place under environmental conditions favourable for microbial growth. Important are both physical factors (moisture, temperature, light) alike the stone chemical nature and the atmosphere composition. The last-mentioned factor is of importance in present days, as more aggressive environments result from industrial and urban activities (Saiz-Jimenez, 2003). The chances are that anthropogenic environmental changes lead to increasingly detrimental invasion by various aggressive species like lichen *Dirina massiliensis* forma *sorediata*, observed on Italian, Spanish and Portuguese monuments during the last two decades (Seaward et al., 1989). This lichen is extending its ecological range, probably due to its ability to exploit man-made substrata, and the absence of other competing species resulting from the increasing air pollution. As concluding remark it may be stated after Saiz-Jimenez (2003) that although atmospheric pollution is generally recognized as a significant factor in the deterioration of building materials, their biodeterioration influenced by a great variety of organisms, including bacteria, fungi, algae, lichens, mosses and plants, deserves more attention.



## Literatura — References

1. Andreoli C., Rascio N., Garlet L., Leznicka S., Strzelczyk A. 1988. *Interrelationships between algae and fungi overgrowing stone-works in natural habitats*. In: *6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, vol. 2, Toruń, Poland: Nicholas Copernicus University Press Department, 324-327.
2. Danin A., Caneva G. 1990. *Deterioration of limestone walls in Jerusalem and marble monuments in Rome caused by Cyanobacteria and cyanophilous lichens*. *International Biodeterioration* 26(6): 397-417.
3. de la Torre M. A., Gonzalo G., Vizcaino C., Garcia T. 1993. *Biochemical mechanisms of stone alteration carried out by filamentous fungi living in monuments*. *Biogeochemistry* 19: 129-147.
4. Favali M.A., Fossati F., Realini M. 2000. *Biodeterioration of natural and artificial stones caused by lichens and algae*. In: Sequeira C.A.C. (Ed.) *Microbial Corrosion*. European Federation of Corrosion Series EFC Nr 29, IOM Communications, London, 299-308.
5. Gaylarde C.C., Morton L.H.G. 1999. *Deteriogenic biofilms on buildings and their control: a review*. *Biofouling* 14 (1): 59-74.
6. Gorbushina A.A., Krumbein W.E., Hamman C.H., Panina L., Soukharjevski S., Wollenzien U. 1993. *Role of black fungi in colour change and biodeterioration of antique marbles*. *Geomicrobiology Journal* 11: 205-221.
7. Griffin P. S., Indictor N., Koestler R. J. 1991. *The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case histories and treatment*. *International Biodeterioration* 28: 187-207.
8. Hueck-van der Plas E. H. 1968. *The microbiological deterioration of porous building materials*. *International Biodeterioration Bulletin* 4(1): 11-28.
9. Jones D., Wilson M. J. 1985. *Chemical activity of lichens on mineral surfaces: a review*. *International Biodeterioration* 21: 99-104.
10. Krumbein W. E. 1988. *Biology of stone and minerals in buildings—biodeterioration, biotransfer, bioprotection*. In: *6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, vol. 2, Toruń, Poland: Nicholas Copernicus University Press Department, 1-12.
11. Krumbein W.E. 2002. *Patina and cultural heritage - a geomicrobiologist's perspective*. 5th EC Conference „Cultural Heritage Research: a Pan-European Challenge”, May 16-18, 2002, Cracow, Poland.  
[http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full\\_krumbein.pdf](http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full_krumbein.pdf)
12. Kumar R., Kumar A.V. 1999. *Biodeterioration of stone in tropical environments. An overview*. *Research in Conservation*, Getty Conservation Institute, Los Angeles.
13. Lyalikova N.N., Petrushkova Y.P. 1991. *Role of microorganisms in the weathering of minerals in building stone of historical buildings*. *Geomicrobiological Journal* 9: 91-101.
14. May E., Lewis F. J., Pereira S., Taylor S., Seaward M. R. D., Allsopp D. 1993. *Microbial deterioration of building stone: a review*. *Biodeterioration Abstracts* 7(2): 109-123.
15. Monte M. 1991. *Multivariate analysis applied the conservation of monuments: lichens on the Roman Aqueduct Anio Vetus in S. Gregorio*. *International Biodeterioration* 28: 151-163.
16. Ortega-Calvo J.J., Hernandez-Marine M., Saiz-Jimenez C. 1991. *Biodeterioration of building materials by Cyanobacteria and algae*. *International Biodeterioration* 28: 165-186.
17. Pallecchi P., Pinna D. 1988. *Alteration of stone caused by lichen growth in the Roman Theater of Fiesole (Firenze)*. In: *6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, vol. 2, Toruń, Poland: Nicholas Copernicus University Press Department, 39-47.

18. Petersen K., Grote G., Krumbein W. E. 1988. Biotransfer of metals by fungi isolated from rock. In: 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, vol. 2, Toruń, Poland: Nicholas Copernicus University Press Department, 111-119.
19. Robins R. J., Hall D. O., Shi D. J., Turner R. J., Rhodes M. J. C. 1986. Mucilage acts to adhere Cyanobacteria and cultured plant cells to biological and inert surfaces. *Microbiology Letters* 34: 155-160.
20. Saiz-Jimenez C. 2003. Biodeterioration: an overview of the state-of-the-art and assessment of future directions.  
[http://www.google.pl/search?q=cache:jxplyfxPpSMJ:www.arcchip.cz/w08/w08\\_saiz\\_jimenez.pdf+%22biodeterioration%22,+%22stone%22,+%22mechanism%22&hl=pl&ie=UTF-8](http://www.google.pl/search?q=cache:jxplyfxPpSMJ:www.arcchip.cz/w08/w08_saiz_jimenez.pdf+%22biodeterioration%22,+%22stone%22,+%22mechanism%22&hl=pl&ie=UTF-8)
21. Seaward M. R. D., Giacobini C., Giuliani M. R., Roccardi A. 1989. The role of lichens in the bio-deterioration of ancient monuments with particular reference to central Italy. *International Biodeterioration* 25: 49-55.
22. Silverman M. P., Munoz E. F. 1970. Fungal attack on rock: solubilization and altered infrared spectra. *Science* 169: 985-987.
23. Singh A., Sinha G. P. 1993. Corrosion of natural and monument stone with special reference to lichen activity. *Recent Advances in Biodeterioration and Biodegradation* 1: 355-377.
24. Strzelczyk A.B. 1981. Microbial biodeterioration: stone. In: Rose A.H. (Ed.) *Economic Microbiology*, Vol. 6. Academic Press, London, 62-80.
25. Trenberth K.E. Conceptual framework for changes of rainfall and extremes of the hydrological cycle with climate change. *Exchanges* No. 15, March 2000,  
<http://www.clivar.org/publications/exchanges/ex15/spaper/s1505.pdf>
26. Warscheid Th., Braams J. 2000. Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration and Biodegradation* 46: 343-368.
27. Wolters B., Sand W., Ahlers B., Sameluck F., Meincke M., Meyer C., Krause-Kupsch T., Bock E. 1988. Nitrification — the main source for nitrate deposition in building stones. In: 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, vol. 1, Toruń, Poland: Nicholas Copernicus University Press Department, 24-31.