

WYNIKI WSTĘPNYCH BADAŃ NAD WPLYWEM GRZYBÓW PLEŚNIOWYCH NA PIGMENTY STOSOWANE W XV w. W MAŁOPOLSKIM MALARSTWIE TABLICOWYM

Wprowadzenie

Duży wpływ na niszczenie zabytków malarstwa mają warunki, w jakich są one eksponowane oraz przechowywane. W przeciwieństwie do sal ekspozycyjnych, w muzealnych pomieszczeniach podziemnych, stanowiących często magazyny dzieł sztuki, panuje podwyższona wilgotność oraz niższa temperatura, co może niekorzystnie wpływać na zgromadzone tam eksponaty¹. W takich warunkach klimatycznych na powłokach malarskich mogą rozwijać się liczne gatunki mikroorganizmów. Ich obecności towarzyszą procesy rozkładowe, prowadzące do poważnych zmian w wyglądzie i trwałości malowidła. Grzyby atakujące malowidła przede wszystkim rozrywają mechanicznie powłokę warstw farb, poprzez przerastanie jej strzępkami grzybni. Niszczące działanie grzybów ma także charakter biochemiczny. W wyniku wydzielania przez grzyby egzoenzymów oraz produktów metabolizmu, organizmy te powodują degradację porastanych materiałów. Konsekwencją działania grzybów jest rozwarstwienie struktury, odpryskiwanie² lub pudrowanie warstw malarskich³. Ponadto, poprzez wytwarzanie kolorowych zarodników, grzyby odpowiedzialne są także za przebarwienia, zaplamienia i naloty na powierzchni degradowanych warstw malarskich⁴. Celem pracy była ocena zmiany barwy oraz odcienia 14 wybranych pigmentów stosowanych w XV-wiecznym małopolskim malarstwie tablicowym, w wyniku działania grzybów-pleśni, najczęściej występujących w pomieszczeniach o podwyższonej wilgotności.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono na 24 próbkach drewna lipowego (*Tilia sp.*) o wymiarach 50×50×5 mm.

Próbki drewna pokryto zaprawą klejowo-kredową, sporządzoną według receptury typowej dla gruntowania drewnianych podobrazii⁵. W badaniu użyto pigmentów tworzących przykładową paletę barw, stosowaną w małopolskim malarstwie tablicowym w XV w. i na początku XVI w.⁶ Każdą próbkę podzielono na cztery pola i pomalowano temperą żółtkową. W każdej próbce zastosowano biel ołowiową, czerń z winorośli oraz wybraną temperę sporządzoną z medium żółtkowego oraz azurytu, błękitu kobaltowego, cynobru, czerwieni żelazowej, glejty, kraplaku, malachitu, ugru palonego, ugru żółtego, umbry naturalnej, zieleni hiszpańskiej, a także zielonej ziemi (il. 1). Do badań użyto 14 pigmentów firmy Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, pochodzących z linii produktów „pigmenty historyczne”.

Materiał badawczy zainfekowano mieszaniną zarodników pięciu grzybów testowych *Aspergillus niger* van Tieghem, *Penicillium funiculosum* Thom, *Paecilomyces variotti* Bainier, *Trichoderma viride* Persoon ex Fries, *Alternaria tenuis* Link ex Fries, wg instrukcji ITB 355/98⁷. Gatunki te występują powszechnie m.in. na zawilgoconych tynkach⁸, są również odpowiedzialne za niszczenie powłok malarskich⁹. Po trzytygodniowym okresie inkubacji w temperaturze 27° C (il. 2) próbki poddano ocenie stopnia porośnięcia warstwy malarskiej grzybami pleśniowymi, wg metodyki omówionej przez Jaworską¹⁰. Następnie, po usunięciu strzępków grzybni, próbki poddano wizualnej ocenie zmian i zniszczeń powstałych na gruncie i malaturze. Ponadto warstwę malarską próbek poddano digitalizacji, wykorzystując mikroskop stereoskopowy NIKON C-DSS2300 SMZ 1500, współpracujący z kamerą optyczną NIKON DS5M-U1 i komputerem z oprogramowaniem NIS ELEMENTS. Digitalizację próbek wykonano również stosując skaner Plustek OpticPro ST48

z elementem światłoczułym CCD, współpracującym z programem graficznym Corel Photo-Paint 12.

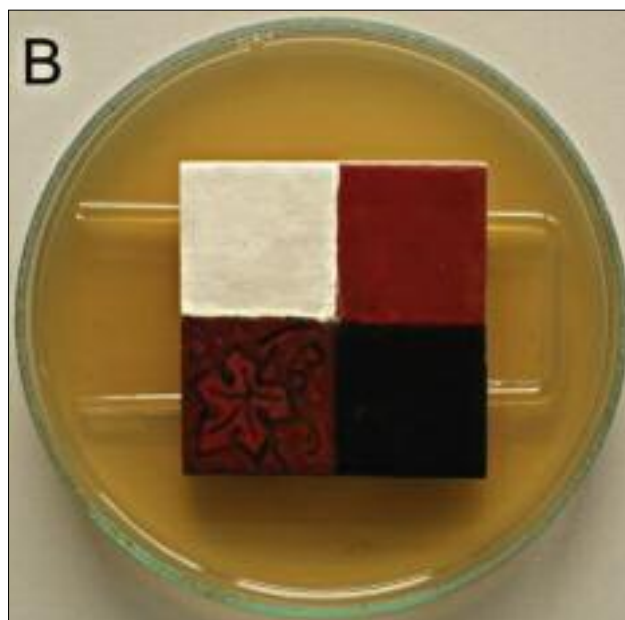
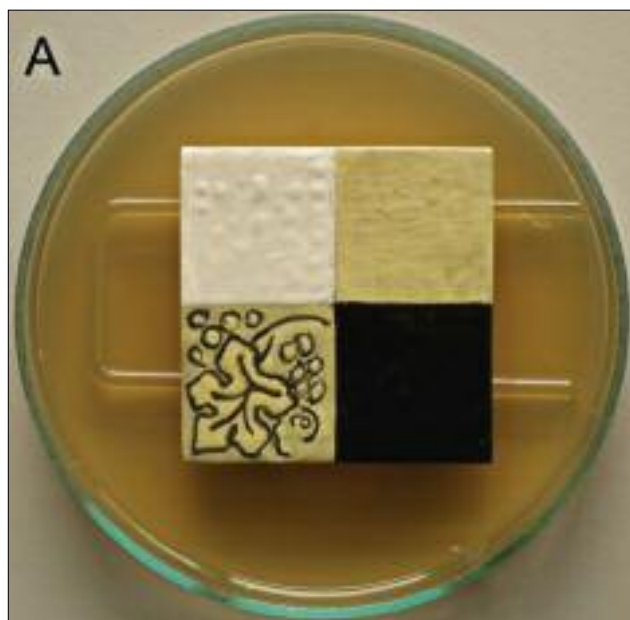
Analizę zmiany barwy pigmentów w wyniku działania grzybów wykonano, posługując się modelem CIE L* a* b*, obecnie najpopularniejszym sposobem opisu barwy, stanowiącym podstawę współczesnych systemów zarządzania barwą¹¹. Jedną z jego zalet, w porównaniu z modelem barwy RGB, jest to, że model ten jest niezależny od urządzeń zewnętrznych, takich jak kamera czy monitor.

Różnicę barwy¹² warstwy malarskiej w wyniku działania grzybów-pleśni określono na podstawie wzoru¹³:

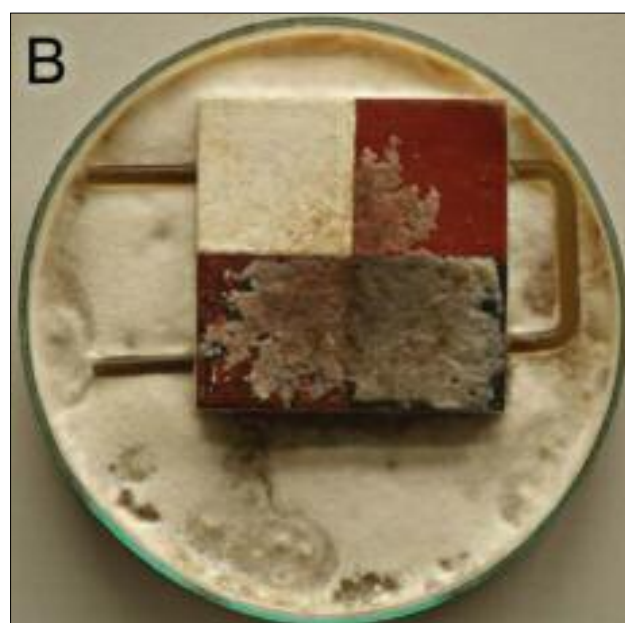
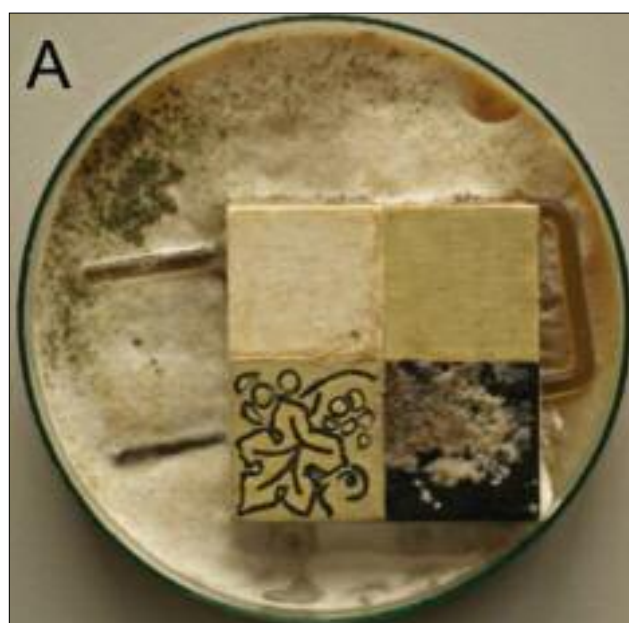
$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad [1]$$

gdzie:

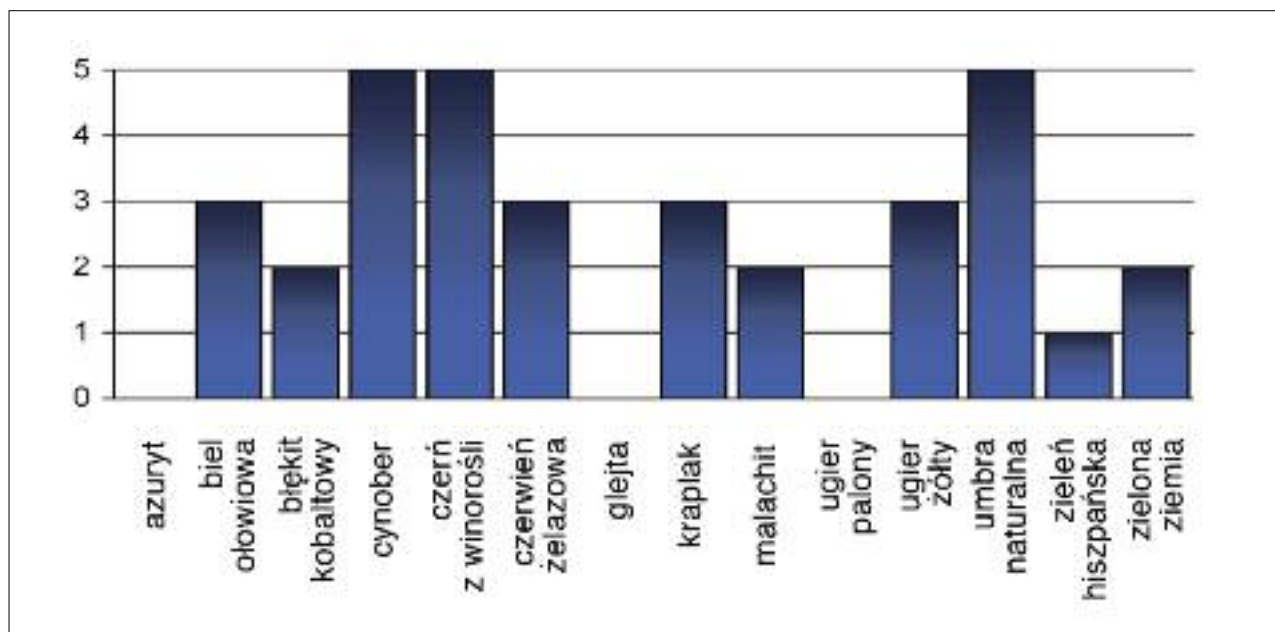
ΔE – różnica barwy pomiędzy pomiarem wykonanym na próbce poddanej działaniu grzybów a pomiarem na próbce kontrolnej;



1. Próbkki kontrolne: A – glejta, B – czerwień żelazowa. Fot. B. Andres.
1. Control sample: A – massicot, B – iron oxide red. Photo: B. Andres.



2. Próbkki poddane działaniu grzybów-pleśni: A – glejta, B – czerwień żelazowa. Fot. B. Andres.
2. The samples exposed to mould fungi: A – massicot, B – iron oxide red. Photo: B. Andres.



3. Ocena wzrostu grzybów pleśniowych na warstwie malatury tempery żółtkowej (0 – brak widocznego wzrostu grzybów, 1 – brzegi próbki porośnięte grzybnia, 2 – powierzchnia próbki porośnięta grzybnia do 25%, 3 – powierzchnia próbki porośnięta grzybnia od 26% do 50%, 4 – powierzchnia próbki porośnięta grzybnia od 51% do 75%, 5 – powyżej 75% powierzchni pokryte grzybnia).

3. The assessment of the mould fungal growth on a layer of egg tempera painting (0 – lack of visible fungal growth, 1 – growth of mycelium on the sample edges, 2 – growth of mycelium up to 25% of the sample surface, 3 – growth of mycelium from 26% to 50% of the sample surface, 4 – growth of mycelium from 51% to 75% of the sample surface, 5 – over 75% of the surface covered with mycelium).

ΔL^* – różnica pomiędzy wartością współrzędnej chromatycznej na próbce poddanej działaniu grzybów a wartością na próbce kontrolnej;

Δa^* , Δb^* – różnica pomiędzy wartością współrzędnej achromatycznej na próbce poddanej działaniu grzybów a wartością na próbce kontrolnej.

Różnicę odcienia barwy¹⁴ warstwy malarskiej pomiędzy próbką zagrzybioną a próbką kontrolną określono na podstawie wzoru¹⁵:

$$\Delta H = [(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2} \quad [2]$$

gdzie:

ΔE – różnica barwy pomiędzy pomiarem wykonanym na próbce poddanej działaniu grzybów a pomiarem na próbce kontrolnej;

ΔL^* – różnica pomiędzy wartością współrzędnej chromatycznej na próbce poddanej działaniu grzybów a wartością na próbce kontrolnej;

ΔC – różnica czystości barwy między próbką zagrzybioną a próbką kontrolną.

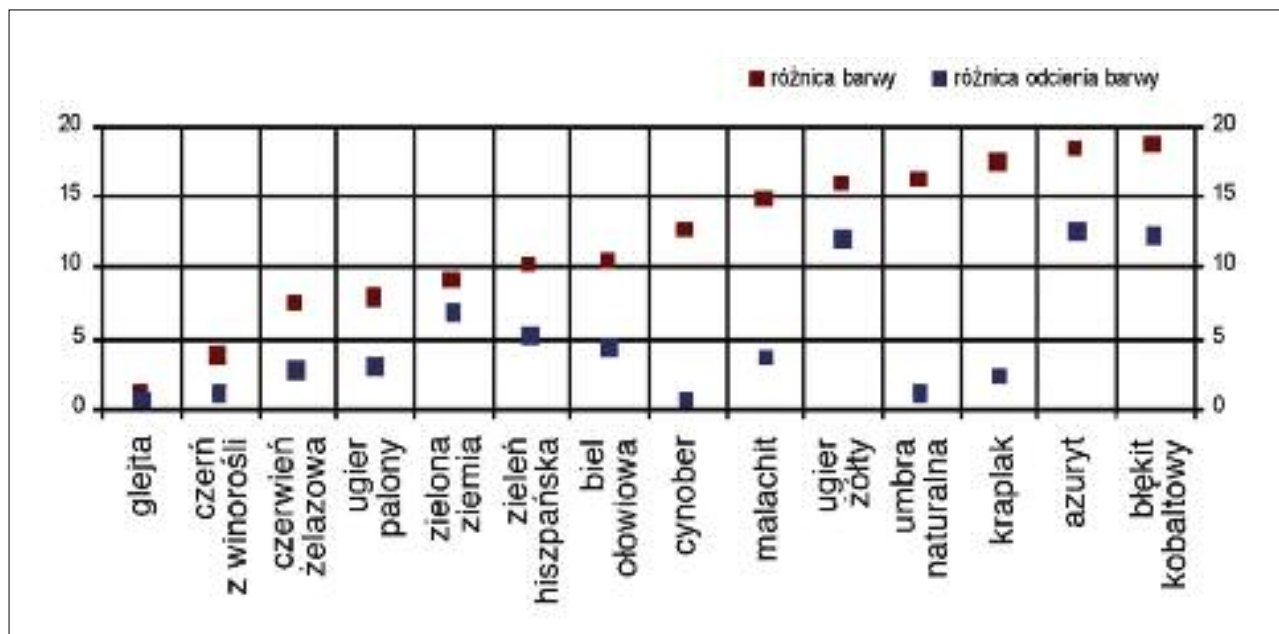
Rezultaty badań

Według pięciostopniowej skali oceny wzrostu grzybów pleśniowych na próbkach, największą odpor-

nością na porastanie grzybnia charakteryzowały się pigmenty takie jak azuryt, glejta oraz malachit (il. 3). Do pigmentów odpornych na porastanie grzybnia można zaliczyć również zieleń hiszpańska. Brak widocznego wzrostu na tych próbkach jest związany z tym, że pigmenty, które posłużyły do sporządzenia tempery, zawierają pierwiastki toksyczne dla grzybów, tj. miedź, ołów lub rtęć¹⁶.

Niższą odpornością na zagrzybienie charakteryzowały się biel ołowiowa, błękit kobaltowy, czerwien żelazowa, kraplak, ugier palony, umbra naturalna i zielona ziemia. Wymienione pigmenty nie mają właściwości fungistatycznych, a próbki pomalowane tymi temperami wykazały różny stopień porośnięcia grzybnia.

Próbki, które pomalowano temperami sporządzonymi z czerni winoroślowej oraz ugru żółtego zostały porośnięte grzybnia w najwyższym stopniu. O większej podatności na biodegradację pigmentów pochodzenia ziemnego, do których należy m.in. ugier żółty, donoszą Strzelczyk i Karbowska-Berent¹⁷. Osobliwością jest fakt, że próbka pomalowana farbą sporządzoną z cynobru, pigmentu zawierającego rtęć, również wykazała najwyższy stopień porośnięcia grzybnia powierzchniową. Przyczyną tego mogło być użycie w tej temperze większej ilości spoiwa,



4. Zmiany barwy pigmentów pod wpływem działania grzybów-pleśni.
4. The changes in the pigment colour under the exposure of mould fungi.

będącego dobrą pożywką do rozwoju grzybów. Jednocześnie należy pamiętać o tym, że dopiero po przekroczeniu fizjologicznej koncentracji progowej substancja chemiczna może wykazać działanie toksyczne¹⁸ – co mogło wystąpić w tym przypadku. Tempera sporządzona z cynobru, pomimo porośnięcia grzybnia, nie uległa uszkodzeniom i nie straciła swej pierwotnej spoistości.

Największą różnicę barwy (il. 4), pomiędzy próbką poddaną działaniu grzybów a próbką kontrolną, wykazały pigmenty azurytu, błękitu kobaltowego, a także kraplaka. Nieznacznie mniejszymi różnicami barw, między próbką kontrolną a próbką zainfekowaną, charakteryzowały się tempery sporządzone z pigmentów cynobru, malachitu, ugru żółtego oraz umbry naturalnej. Większą stabilność barwy malatury odnotowano dla temper sporządzonych z pigmentów bieli ołowiowej, czerwieni żelazowej, ugru palonego, zieleni hiszpańskiej i zielonej ziemi. Najmniejszą różnicę barwy, powstałą pod wpływem działania mikroorganizmów, wykazała glejta oraz czern z winorośli.

Największą zmianę odcienia barwy (il. 4) wykazały tempery sporządzone z azurytu, błękitu kobaltowego oraz ugru żółtego. Znaczną różnicę odcienia barwy pod wpływem działania grzybów pleśniowych wykazały próbki pokryte bielą ołowiową, malachitem, zielenią hiszpańską, a także zieloną ziemią. Wyraźnie mniejszą zmianę odcienia barwy

pod wpływem działania pleśni wykazały kraplak, czerwień żelazowa oraz ugier palony. Najmniejszą różnicę odcieni barwy odnotowano dla czerni z winorośli, umbry naturalnej, glejty oraz cynobru.

Podsumowanie

Podatność warstwy malarskiej na porastanie i związaną z tym degradację przez mikroorganizmy w dużym stopniu zależna jest od składu farb, m.in. od użytego pigmentu. Na podstawie wyników komputerowej analizy obrazu można stwierdzić, że wszystkie badane pigmenty wykazały zmianę barwy i jej odcienia w wyniku działania grzybów-pleśni. Największe zmiany barwy malatury, pod wpływem działania grzybów testowych, powstały na temperach zawierających pigmenty niebieskie: azuryt oraz błękit kobaltowy. Nieznacznie mniejszym zmianom barwy uległy tempery sporządzone z następujących pigmentów: bieli ołowiowej, cynobru, kraplaka, malachitu, ugru żółtego, umbry naturalnej oraz zieleni hiszpańskiej. Największym stopniem trwałości barwy, z pigmentów poddanych działaniu grzybów pleśniowych, charakteryzowały się czern z winorośli oraz glejta. W wyniku przeprowadzanych analiz nie stwierdzono korelacji pomiędzy stopniem porośnięcia próbki przez grzyby testowe a zmianą barwy lub jej odcienia.

Dr inż. Bogusław Andres, pracownik naukowo-dydaktyczny Wydziału Technologii Drewna SGGW w Warszawie. Specjalista z zakresu biotycznych i abiotycznych czynników powodujących degradację drewna oraz materiałów nieдрzewnych.

Inż. Ewa Gierasimiuk, absolwentka Wydziału Technologii Drewna SGGW w Warszawie, studentka Wydziału Artystycznego UMCS w Lublinie, na kierunku malarstwo w Kolegium Sztuk Pięknych w Kazimierzu Dolnym.

Przypisy

1. P. Kozakiewicz, M. Matejak, *Klimat a drewno zabytkowe*, Warszawa 2006.
2. J. Ważny, P. Rudniewski, *Badania odporności spoiw malarzskich na działanie mikroorganizmów*, „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków” 1970, seria B, nr 23, s. 102-109.
3. W. Ślesieński, *Konserwacja zabytków sztuki*, t. 1, *Malarstwo sztalugowe i ściennie*, Warszawa 1989.
4. A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, *Drobnoustroje i owady niszczące zabytki i ich zwalczanie*, Toruń 2004.
5. W. Ślesieński, *Techniki malarskie – spoiwa organiczne*, Warszawa 1984.
6. J. Gadomski, *Gotyckie malarstwo tablicowe Małopolski 1460-1500*, Warszawa 1988.
7. Instrukcja ITB 355/98: *Ochrona drewna budowlanego przed korozją biologiczną, środkami chemicznymi – wymagania i badania*.
8. J. Ważny, P. Rudniewski, jw.
9. A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, jw.
10. K. Jaworska, *Opracowanie metod badań i wymagań w zakresie bioodporności materiałów wykończeniowych typu farby i tapety*, Warszawa 1995.
11. J. Zabrodzki (red.), *Grafika komputerowa. Metody i narzędzia*, Warszawa 1994.
12. M. Mielicki, *Zarys wiadomości o barwie*, Łódź 1997.
13. M. Wrona, *Charakterystyka barwy cząstek zużycia z zastosowaniem cyfrowej analizy obrazu*, „Tribologia” 2006, nr 6, 141-150.
14. M. Mielicki, jw.
15. M. Wrona, jw.
16. V.G. Lilly, H.L. Burnett, *Fizjologia grzybów*, Warszawa 1959.
17. A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, jw.
18. J. Ważny, A. Kundzewicz, *Możliwości opracowania nano-biocydów dla ochrony drewna*, [w:] *Materiały konferencyjne XXIV Sympozjum „Ochrona drewna”*, Warszawa 2009.

RESULTS OF PRELIMINARY RESEARCH ON THE INFLUENCE OF MOULD FUNGI ON PIGMENTS USED IN THE 15th CENTURY PANEL PAINTING IN LESSER POLAND

This paper discusses the issues related to the influence of mould fungi on tempera painting on a panel made of wood. Samples of lime-wood were covered with glue and chalk ground, painted with egg tempera of a specific colour and then exposed to mould fungi. After an incubation period,

the painting layer was submitted to a computer image analysis. The results of the analyses demonstrated no correlation between the degree of the test fungi growth on the sample and the change in the colour or its shade.