

Strzelczyk, Alicja

Badania nad zwalczaniem drobnoustrojów na malowidłach ściennych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 8 (99),
99-113

1979

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach
dozwolonego użytku.

Zakład Konserwacji Papieru i Skóry

Alicja Strzelczyk

BADANIA NAD ZWALCZANIEM DROBNOUSTROJÓW NA MALOWIDŁACH ŚCIENNYCH

Zarys treści. W artykule przedstawiono przydatność niektórych fungicydów do dezynfekcji spoiw stosowanych w konserwacji malowideł ściennych. Najlepsze rezultaty uzyskano utrwalając badane płytki wapienne spoiwami z dodatkiem PCMC lub jego soli sodowej. Stwierdzono równocześnie, że aby zapobiec krystalizacji fungicydów na powierzchniach utrwalonych malowideł i przedłużyć ich obecność w strukturze malowideł, należy zabieg dezynfekcji przeprowadzać zawsze przed utrwaleniem warstw malarskich.

WPLYW FUNGICYDÓW NA SPOIWA STOSOWANE W KONSERWACJI MALOWIDEŁ ŚCIENNYCH ORAZ NA PIGMENTY WYSTĘPUJĄCE W TYCH OBIEKTACH

Malowidła ścienne są często miejscem intensywnego rozwoju różnych drobnoustrojów, co przyczynia się do ich poważnych uszkodzeń. Głównym czynnikiem przyczyniającym się do destrukcji tych obiektów jest wilgoć — zarówno ta, która od podłoża wynosi sole na ich powierzchnię, jak i ta, która osiada jako woda kondensacyjna na zimnych powierzchniach przy zmianach temperatury otoczenia. Zawsze, gdy malowidła ścienne są zawilgocone, rozwój drobnoustrojów jest już zaawansowany lub też ma wszelkie warunki do powstania.

Szczególnie podatne na atak drobnoustrojów są malowidła ścienne wykonane w technice mieszanej. Wówczas środowisko odżywcze dla rozwoju drobnoustrojów stanowią związki organiczne, przeważnie naturalnego pochodzenia użyte jako spoiwa farb¹. Równie dobrym podłożem dla rozwoju drobnoustrojów są materiały konserwatorskie użyte do wzmacniania i uzupełniania² itp.

¹ W. Boustead, *The conservation of works of art in tropical and subtropical zones. Recent Advances in Conservation*, London 1963, s. 73—78; R. T. Ross, *Microbiology of paint films*, Adv. in Appl. Microbiol. 1963, 5, s. 217—233; A. Strzelczyk, *Podatność składników malowideł olejnych na atak drobnoustrojów*, [w:] Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, 1970, seria B, t. 27, s. 109—118.

² A. Tomolo, C. Giacobini, *Microbiological changes on frescos. Recent Advances in Conservation*, London 1963, s. 62—64.

Wśród drobnoustrojów bytujących na malowidłach ściennych spotyka się grzyby niższe — zwane popularnie pleśniami, powodujące powstawanie na powierzchni puszystego lub zamszowego nalotu, a także promieniowce tworzące na powierzchni jasny, drobnodziarnisty pył zarodników oraz bakterie. Tonolo i Giacobini³, Ważny⁴ i Roznerska⁵ wyodrębnili z powierzchni malowideł ściennych następujący zestaw drobnoustrojów: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cephalosporium*, *Sporotrichum*, *Oospora*, *Torula*, *Pullularia*, *Alternaria*, *Stemphylium*, promieniowce i bakterie. Kuricina⁶ podaje szczegółowy spis grzybów niszczących malowidła ścienne. Poniżej podano najczęściej spotykane: *Bispora pusilla*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Sporotrichum gorlenkoanum*, *Cephalosporium acremonium*, *Fusidium viride*, *Stemphylium illicis* i in.

Podstawowym objawem działalności drobnoustrojów na malowidłach ściennych jest rozwój grzybni początkowo na powierzchni, a następnie wrastanie jej w głąb obiektu i trawienie przez enzymy wydzielane do środowiska wszystkich organicznych składników w obiektach⁷. W ten sposób tracą one siłę wiążącą i ulegają daleko idącej degradacji, a w przypadkach intensywnego rozwoju drobnoustrojów, całkowitemu rozkładowi.

Czytelnym i znanym objawem rozkładu mikrobiologicznego malowideł ściennych jest ich pudrowanie, rozluźnianie i osypywanie się warstwy malarskiej. Są to objawy podobne do rozkładu malowideł przez krystalizację soli. W obydwu tych wypadkach powierzchnię malowideł utrwala się.

Spis dokumentacji konserwatorskich wykonywanych przez różne placówki PPPKZ⁸ wskazuje na stosowanie do utrwalania i dezynfekcji malowideł ściennych przede wszystkim kazeiny lub mleczka wapiennego z dodatkiem (często) fluorku sodowego. W innych wypadkach dezynfekcję przeprowadzano po utrwaleniu powierzchni malowideł stosując nie zawsze najlepsze środki dezynfekcyjne.

Środkom grzybobójczym stawia się szereg wymogów, m.in. ma to być: silna toksyczność wobec grzybów, trwałość w połączeniu ze składnikami

³ Ibid.

⁴ J. Ważny, *Mikroorganizmy występujące na malowidłach ściennych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, 1965, seria B, t. 11, s. 151—155.

⁵ M. Roznerska, *Skuteczność działania środków chemicznych na mikroflorę niszczącą temperowe malowidła ścienne*, [w:] Materiały Zachodnio-Pomorskie, 1967, t. 13, s. 735—751.

⁶ D. S. Kuricina, *Plesniewyje griby razruszajuszczije drewnieruskuju ziwopis i borba s nimi*, Wiestnik Moskowski Uniwersiteta, 1968, nr 4.

⁷ A. Strzelczyk, S. Pietrykowska, *Promieniowanie niszczące malowidła olejne*, Ochrona Zabytków, 1969, nr 23, s. 263—272.

⁸ *Spis dokumentacji konserwatorskich zabytków ruchomych*, [w:] Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, 1975, seria B, t. 39, cz. 1 i 2.

tynku, brak działania ubocznego na barwniki, trwałość, nietoksyczność wobec ludzi. W wielu wypadkach nie jesteśmy w stanie dobrać środków grzybobójczych o wymienionych zaletach, ale naszym zadaniem jest dobór tych, które mają ich najwięcej.

Całkowicie należy odrzucić stosowanie do dezynfekcji malowideł ściennych fluorku sodowego, formaliny, sublimatu oraz pięciochlorofenolu. Udowodniono nieskuteczność działania fluorku sodu do obiektów wykonanych lub stykających się z tynkiem. Fluorek sodu reaguje z węglanem wapnia, przy czym powstaje zupełnie nierozpuszczalny i nietoksyczny fluorek wapnia. Formalina denaturuje spoiwa pochodzenia zwierzęcego powodując ich ślepienie i nieodwracalność. Sublimat (HgCl_2) i pięciochlorofenol mogą przyczyniać się do powstania zmian kolorystycznych i powstania wysoleń na ich powierzchni.

Środkami chemicznymi polecanymi ogólnie do dezynfekcji malowideł ściennych i spoiw do ich utrwalania są: p-chloro-m-krezol, octan fenylo-rtęciowy (Roznerska⁹, Strzelczyk¹⁰), a w mniejszym stopniu p-chloro-m-krezolan sodu i pięciochloro-fenolan cynku. Pozostaje niewiadomym wpływ tych środków chemicznych na spoiwa stosowane do utrwalania malowideł ściennych, a także na kolorystykę ich pigmentów.

Celem niniejszej pracy było:

1. Określenie składu rodzajowego drobnoustrojów niszczących malowidła ścienne.
2. Sprawdzenie przydatności niektórych fungicydów do dezynfekcji spoiw stosowanych w konserwacji malowideł ściennych.
3. Zbadanie wpływu fungicydów na pigmenty stosowane na malowidłach ściennych.

A. MATERIAŁY I METODY

I. MIKROFLORA PORASTAJĄCA MALOWIDŁA ŚCIENNE

Badania te wykonywane były na zlecenie Oddziału PPPKZ w Warszawie i w Gdańsku. Dotyczyły próbek malowideł ściennych z wnętrza pałacu w Starym Otwocku i próbek z Bramy Isarskiej w Monachium.

Badania przeprowadzono dwiema metodami:

a) poprzez badanie mikroflory tych obiektów; analizę mikroskopową na próbkach ze Starego Otwocka przeprowadzono bezpośrednio z próbek pobranych z zakażonej ściany, a na próbkach z Monachium po około dwumiesięcznym przechowywaniu ich w komorze wilgotnej;

⁹ M. Roznerska, *Badania nad uodpornieniem farb do malowania i punktowania malowideł ściennych na atak mikroflory*, [w:] AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 1973, s. 189—201.

¹⁰ A. Strzelczyk, *Zastosowanie środków chemicznych do zwalczania biologicznych szkodników obiektów zabytkowych*, [w:] Ochrona Zabytków, 1978, nr 2, s. 128—131.

b) pośrednio poprzez wysiewanie próbek tynku na pożywki — Martina, z wyciągiem słodowym oraz dla promieniowców (próbki ze Starego Otwocka wysiewano tylko na pożywkę z wyciągiem słodowym). Bezpośrednio po pojawieniu się widocznego wzrostu wszystkie kolonie analizowano, a po uzyskaniu zarodnikowania oznaczano za pomocą klucza Gilmana ¹¹.

II. BADANIA NAD DEZYNFEKCJĄ SPOIW STOSOWANYCH W KONSERWACJI MALOWIDEŁ ŚCIENNYCH

Do badań użyto następujących fungicydów spoiw stosowanych do utrwalania osłabionych malowideł ściennych ¹²:

Fungicydy: p-chlor-m-krezol (PCMC), sól sodowa p-chloro-m-krezolu (PCMCNa), pięciochlorofenol (PCF), pięciochlorofenolan cynku (PCFZn). Do utrwalania osłabionych malowideł ściennych stosowano spoiwa:

- a) polialkohol winylu (PAW) — 5% roztwór wodny;
- b) polioctan winylu (POW_{H₂O}) — 5% rozcieńczenia z dyspersji wodnej;
- c) polioctan winylu (POW_T) — 5% roztwór w toluenie;
- d) paraloid (PAR) — 5% roztwór w toluenie;
- e) primal (PRI) — rozcieńczenie dyspersji wodnej w stosunku 1 : 8 z wodą;
- f) polimetakrylan butylu (PMB) — 5% roztwór w toluenie;
- g) kazeina (KAZ) — 3% roztwór wodny.

Badania podatności spoiw na atak mikrobiologiczny

Wymienione wyżej roztwory spoiw naniesiono na szkiełka przedmiotowe, wysuszono, po czym umieszczono w płytkach Petriego, na dnie których umieszczono wilgotną bibułę. Inkubowano w 26°C stale uzupełniając ubytki wody na dnie płytek. Liczba powtórzeń 3. Wzrost na płytkach sprawdzano co 3—5 dni i notowano liczbę dni hodowli, po których pojawił się pierwszy wzrost na płytkach. Pojawiające się kolonie odszczepiano na pożywkę z wyciągiem słodowym „Malto” i oznaczano wg klucza Gilmana (1957).

Badania wpływu fungicydów na spoiwa

Wymienione roztwory spoiw połączono z krystalicznymi fungicydami dodając: PCMC w stęż. 1,5% PCMCNa — 1,5% i PCFZn — 4%. PCFZn

¹¹ A. Gilman, *A Manual of Soil Fungi*, The Iowa State College Press, 1957.

¹² Badania te wykonała Stanisława Czerniecka w ramach pracy magisterskiej na temat: „Badania nad zabezpieczaniem przed atakiem drobnoustrojów spoiw do utrwalania pudrujących się malowideł ściennych” wykonanej w 1974 r. w Zakładzie Konserwacji Papieru i Skóry pod kierunkiem doc. dr hab. Alicji Strzelczyk.

dodawano również w roztworze alkoholowym, ale spowodowało to wytrącenia się większości badanych spoiw. Stężenia fungicydów obliczano w procentach w stosunku do objętości gotowego spoiwa. Dodatek PCMC i PCMCNa zastosowano z kilkakrotną nadwyżką w stosunku do stężenia grzybobójczego. Nie zwiększono natomiast dawki PCFZn, gdyż stężenie grzybobójcze tego środka jest i tak bardzo wysokie. Zwiększenie dawek PCMC i PCMCNa miało na celu uwypuklenie zmian, jakie mogłyby one spowodować w spoiwach.

Obserwowano zmiany w spoiwach pod wpływem fungicydów. Określano: lepkość, barwę, przezroczystość oraz obecność drobnoustrojów przed dodaniem środka grzybobójczego oraz po dodaniu. Lepkość oznaczono lepkościomierzem Höpplera zaraz po przyrządzeniu roztworów spoiw, bezpośrednio po dodaniu fungicydów oraz po ok. 4 miesiącach przechowywania spoiw z fungicydami.

Obecność drobnoustrojów badano w spoiwach nie zabezpieczonych fungicydami po 6 miesiącach przechowywania oraz dodając do drugiej serii spoiw po 4 miesiącach przechowywania dawki odpowiednich fungicydów i po dwumiesięcznym kontakcie z fungicydami oznaczano obecność drobnoustrojów. W ten sposób spoiwa zabezpieczone i nie zabezpieczone analizowano po 6 miesiącach.

Badania mikrobiologiczne przeprowadzono rozcieńczając 1 kroplę spoiwa w 5 ml jałowej wody i po 1 ml tego roztworu wlewano do szalek Petriego, zalewając to następnie 10 ml agaryzowanego bulionu odżywczego. Wzrost bakterii na płytkach obserwowano po 24—48 godz. Temperatura hodowli 23°C, liczba powtórzeń 2.

Badania wpływu spoiw zabezpieczonych fungicydem na powierzchnię wapienia

Dla sprawdzenia wpływu fungicydów i spoiw zabezpieczonych tymi środkami na skarbonizowaną warstwę tynku, użyto płytek wapienia pińczowskiego, jako najbardziej odpowiadającego temu materiałowi strukturą i składem chemicznym.

Płytki o wymiarach 5 cm × 5 cm × 1 cm podzielono na 4 części i każdą z nich powleczono tym samym spoiwem bez fungicydu oraz z dodatkiem pierwszego z czterech fungicydów: PCMC, PCMCNa, PCF, PCFZn. Po wyschnięciu spoiw płytki umieszczono w komorach wilgotnych i pozostawiono w temp. pokojowej przez ok. 2 miesiące dla zaobserwowania zmian.

Badania wpływu spoiw zabezpieczonych fungicydami na warstwę malarską

Na płytki wapienia pińczowskiego o wymiarach jak wyżej nałożono pigmenty utarte z wodą w postaci równoległych pasków. Zastosowano:

biel wapienną, ugier, umbre, czerwień żelazową, ultramarynę i czern roślinną. Połowę każdej płytki powleczone spoiwem z dodatkiem fungicydu, tak aby utrwaliło ono pudrujące się barwniki. Kontrolę stanowiły płytki powleczone na połowie powierzchni spoiwami bez fungicydów. Obserwacje zmian w zachowaniu się spoiw prowadzono bezpośrednio po wykonaniu zabiegu utrwalania oraz w ciągu dwumiesięcznego przechowywania płytek w komorach wilgotnych. Obserwowano przy tym efektywność zabezpieczenia płytek przed wzrostem drobnoustrojów.

III. BADANIA WPŁYWU FUNGICYDÓW NA PIGMENTY STOSOWANE NA MALOWIDŁACH ŚCIENNYCH

Badano wpływ fungicydów stosowanych do dezynfekcji malowideł ściennych bezpośrednio na pigmenty¹³.

1. Fungicydy: p-chloro-m-krezol (PCMC) roztw. 2% w etanolu, pięciochlorofenolan cynku (PCFZn) — roztw. 4% w butanolu, octan fenylor-tęciowy (OFR) roztw. 0,5% w etanolu, mieszanina PCMC — roztw. 1% w etanolu, oraz OFR — roztw. 0,5% w etanolu — zmieszane w równych ilościach.

2. Barwniki: ugier jasny, ugier ciemny, sjena naturalna, biel cynkowa, żółcień chromowa, żółcień neapolitańska, cynober sztuczny, czerwień żelazowa jasna, czerwień angielska, czerwień kadmowa, ultramaryna, indygo, błękit kobaltowy, ziemia zielona, malachit, zieleń szmaragdowa, umbra naturalna, czern słoniowa, minia, biel ołowiana.

3. Pigmenty ucierano z wodą i malowano nimi płytki wapienia, podobnie jak w badaniach poprzednich. Na każdej płytce umieszczono po 4 paski odmiennych farb. Cały zestaw pigmentów rozmieszczono więc na pięciu płytkach wapiennych. Jedna seria doświadczalna składała się z trzech powtórzeń tego zestawu. Kontrolę stanowiły płytki wapienia bez farb oraz seria płytek z farbami nie spryskanymi fungicydami. Łącznie z kontrolą przygotowano 10 serii płytek powleczonych farbami z tego 5 serii przeznaczono do sztucznego starzenia (4 serie doświadczalne + + kontrola). Serie doświadczalne spryskano jednorazowo roztworami fungicydów. Po zaobserwowaniu powstałych zmian, 5 serii poddano procesowi sztucznego starzenia. Płytki umieszczone w kuwetach fotograficznych na siatce ponad lustrem wody, naświetlano lampą bakteriobójczą przez 200 godzin z odległości 1 m. Pozostałe 5 serii doświadczalnych przechowywano w temperaturze pokojowej w stanie powietrzno-suchym.

Po sztucznym postarzeniu i zaobserwowaniu stanu zachowania pigmentów, wyodrębniono spośród poszczególnych serii starzonych i nie sta-

¹³ Badania te wykonała Agnieszka Wolska-Dominik w ramach pracy magisterskiej na temat: „Wpływ fungicydów i herbicydów na pigmenty stosowane w malarstwie ściennym”, wykonanej w 1977 r. w Zakładzie Konserwacji Papieru i Skóry pod kierunkiem doc. dr hab. Alicji Strzelczyk.

rzonych trzy zestawy z trzech powtórzeń należących do serii. Powtórzenie pierwsze starzone i niestarzone spryskano 2% roztworem polioctanu winylu dyspersji wodnej; powtórzenie drugie spryskano ok. 6% roztworem Primalu w dyspersji wodnej; powtórzenie trzecie stanowiło starzoną i nie starzoną kontrolę dla płytek utrwalonych spoiwami. Po wysuszeniu wszystkie 3 zestawy powtórzeń spryskano ponownie odpowiednimi roztworami fungicydów i obserwowano powstałe zmiany.

B. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań zebrano w tab. 1—5 oraz na fot. 1 i 2.

I. MIKROFLORA PORASTAJĄCA MALOWIDŁA ŚCIENNE

Wyniki badań przedstawiono w tab. 1.

Różnice w obfitości rodzajów występujących na obu zbadanych obiektach wynikają z faktu, że malowidła w Starym Otwocku znajdowały się w pomieszczeniu zamkniętym, o wyższej temperaturze i były bardzo silnie zaatakowane przez drobnoustroje. Tynki z Bramy Isarskiej były mniej zapleśniałe i znajdowały się na zewnątrz. Skład rodzajowy grzybów występujących na tych tynkach był bardzo podobny do grzybów opisanych w literaturze jako zasiedlające malowidła ścienne. Wszystkie z nich należały do grzybów o bardzo niskich wymaganiach wobec podłoża, na którym żyją i zdolnych do tworzenia wielkich liczb zarodników, co zapewniło im dominowanie na zbadanych obiektach.

Tabela 1

Skład rodzajowy grzybów porastających malowidła ścienne

Miejsce wyodrębnienia	Rodzaje grzybów oznaczonych metodą	
	bezpośrednią	pośrednią
Stary Otwock	<i>Cladosporium</i> , <i>Stemphylium</i> , <i>Trichoderma</i> , <i>Penicillium</i>	<i>Cladosporium</i> , <i>Stemphylium</i> , <i>Alternaria</i> , <i>Trichoderma</i> , <i>Sepedonium</i> , <i>Chaetomium</i> , <i>Penicillium</i>
Monachium	<i>Trichoderma</i> , <i>Penicillium</i>	<i>Trichoderma</i> , <i>Penicillium</i> Phoma *

* stwierdzono tu również obecność licznych promieniowców i bakterii.

II. BADANIA NAD DEZYNFEKCJĄ SPOIW STOSOWANYCH W KONSERWACJI MALOWIDEŁ ŚCIENNYCH

Podatność błon spoiw na atak drobnoustrojów

Jak wynika z tab. 2, podatność błon zbadanych spoiw na atak drobnoustrojów była różna. Najbardziej podatne, jak kazeina i polioctan wi-

nylu w dyspersji wodnej porastały już po 7 dniach przechowywania w warunkach całkowitego nasycenia parą wodną. Błony Primalu wykazały znaczną odporność, ale i te po 57 dniach porosły strzępkami grzybów.

Z błon spoiw wyodrębniono następujące drobnoustroje:

- bakterie z rodzaju *Bacillus*;
- grzyby z rodzajów: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Hormodendrum*, *Cephalosporium*, *Verticillium*.

Grzyby te wyodrębnili z obiektów malarnstwa ściennego Tonolo i Giacobini (1963), Ważny (1965), Roznemska (1965) i in.

Tabela 2

Podatność błon spoiw niezabezpieczonych na atak drobnoustrojów

Spoivo	Szybkość porostania	Mikroorganizmy wyodrębnione
Kazeina	7 dni	<i>Alternaria</i> , <i>Penicillium</i> , <i>Cephalosporium</i> , <i>Verticillium</i> , Bakterie
POW w dysp. wodnej	7 dni	Bakterie, <i>Penicillium</i> , <i>Verticillium</i> , <i>Cephalosporium</i>
PAW w wodzie	7 dni	Bakterie, <i>Penicillium</i> , (dwa szczepy), <i>Hormodendrum</i>
POW w toluenie	21 dni	Bakterie, <i>Penicillium</i> , <i>Cephalosporium</i> , <i>Hormodendrum</i> i <i>Aspergillus</i>
PMB	21 dni	<i>Penicillium</i> , <i>Verticillium</i> , <i>Cephalosporium</i>
Paraloid	50 dni	Bakterie, <i>Penicillium</i> , <i>Hormodendrum</i>
Primal	57 dni	Bakterie, <i>Penicillium</i> , <i>Verticillium</i>

Brak odporności spoiw w roztworach i dyspersjach wodnych (POW_{H2O}, PAW, PRI) potwierdziła analiza mikrobiologiczna. Po wysianiu ich na płytki z pożywką bulionową stwierdzono obecność bardzo dużej liczby bakterii z grupy laseczek, co mogło wpłynąć na obniżenie się lepkości roztworów tych spoiw w trakcie przechowywania. Jest rzeczą znaną, że wiele spoiw, szczególnie tych, które występują w dyspersjach wodnych jest siedliskiem dla rozwoju bakterii.

Wpływ dodatku fungicydów na własności spoiw

Wszystkie fungicydy dodane do roztworów skutecznie zabezpieczały spoiwa przed atakiem drobnoustrojów. Po dwóch miesiącach przechowywania nie stwierdzono wzrostu drobnoustrojów w roztworach i na błonach spoiw zabezpieczonych fungicydami, a także na warstwie malarskiej utrwalonej zabezpieczonymi spoiwami. Dodatek fungicydów wpływał jednak bardzo silnie na zmianę własności spoiw.

Najczęściej po dodaniu fungicydów roztwory spoiwa zmieniały swoją lepkość, zabarwienie, traciły przezroczystość, a często ulegały zestaleniu (tab. 3). PCFZn dodany do spoiw tworzył nieprzezroczystą zawiesinę zabarwioną na różowo. Zabarwienie to może wskazywać na obecność wolnego fenolu w roztworze. Ten proces jest bardzo niekorzystny z punktu widzenia trwałości warstwy malarskiej. Podobne wyniki uzyskano badając wpływ dodatku PCF. Zmian tych nie zaobserwowano po dodaniu do roztworów PCMC, pomimo że zastosowano go w stężeniu pięciokrotnie większym od ogólnie stosowanego (1,5%). Bardzo złe własności spoiw z dodatkiem PCFZn były przyczyną niemożności oznaczenia w nich zmian lepkości.

Tabela 3

Rozpuszczalność fungicydów w roztworach spoiw

Spoiwo	Roztwór	Fungicydy suche			
		PCMC	PCMCNa	PCF	PCFZn
Paraloid	toluen	+	—	+ ZB	Q ZB
PMB	toluen	+	—	+ ZB	Q B
POW	toluen	+	—	+ ZB	Q ZB
POW	woda	—	+	Q B	Q ZB
PAW	woda	+	X	Q ZB	X X
Kazeina	woda	—	+	Q ZB	X X
Primal	woda	—	Q	Q ZB	Q ZB

Objaśnienia: + = rozpuszczalność, — = nierozpuszczalność, Q = zawiesina, X = zestalenie, Z = zmętnienie, B = zmiany barwy.

Zmiany lepkości nie były jednakowe (tab. 4). Przeważnie fungicyd zmniejszał lepkość roztworu, np. PCMC zmniejszał lepkość roztworów Paraloidu i POW, a PCMCNa — kazeiny i Primału. W niektórych jednak wypadkach lepkość roztworu uległa zwiększeniu, np. lepkość roztworu wodnego PAW z dodatkiem PCMC zwiększyła się dwukrotnie. Również pod wpływem dłuższego przechowywania PAW z PCMCNa nastąpiło jego zestalenie (podobnie i kazeiny). Tak daleko idące zmiany własności spoiw nie wystąpiły w przypadku żadnego innego fungicydu.

Wpływ spoiw zabezpieczonych fungicydami na wapienie

Pokrycie powierzchni wapienia warstwą spoiwa powodowało lekkie ściemnienie jego powierzchni. Po 2 miesiącach przechowywania płytek wapienia z zabezpieczonymi spoiwami stwierdzono, że dodanie PCF

Tabela 4

Zmiany lepkości roztworów spoiw pod wpływem fungicydów

Spoiwo	Lepkość spoiw bez fungicydów (w cp)		Lepkość spoiw z dodatkiem fungicydu w cp		
	po przygotowa- niu	po 4 mies.	PCMC	PCMCNa	PCF
Paraloid	2,6	1,8	1,7	—	1,8
PMB	6,7	7,2	6,8	7,5	7,1
POW _T	3,8	1,7	1,5	—	2,3
POW _{H₂O}	2,7	2,3	—	—	—
Kazeina	2,3	2,3	—	1,9	—
Primal	2,7	2,2	—	1,4*	—
PAW	6,1	6,1	12,6	8,9*	—

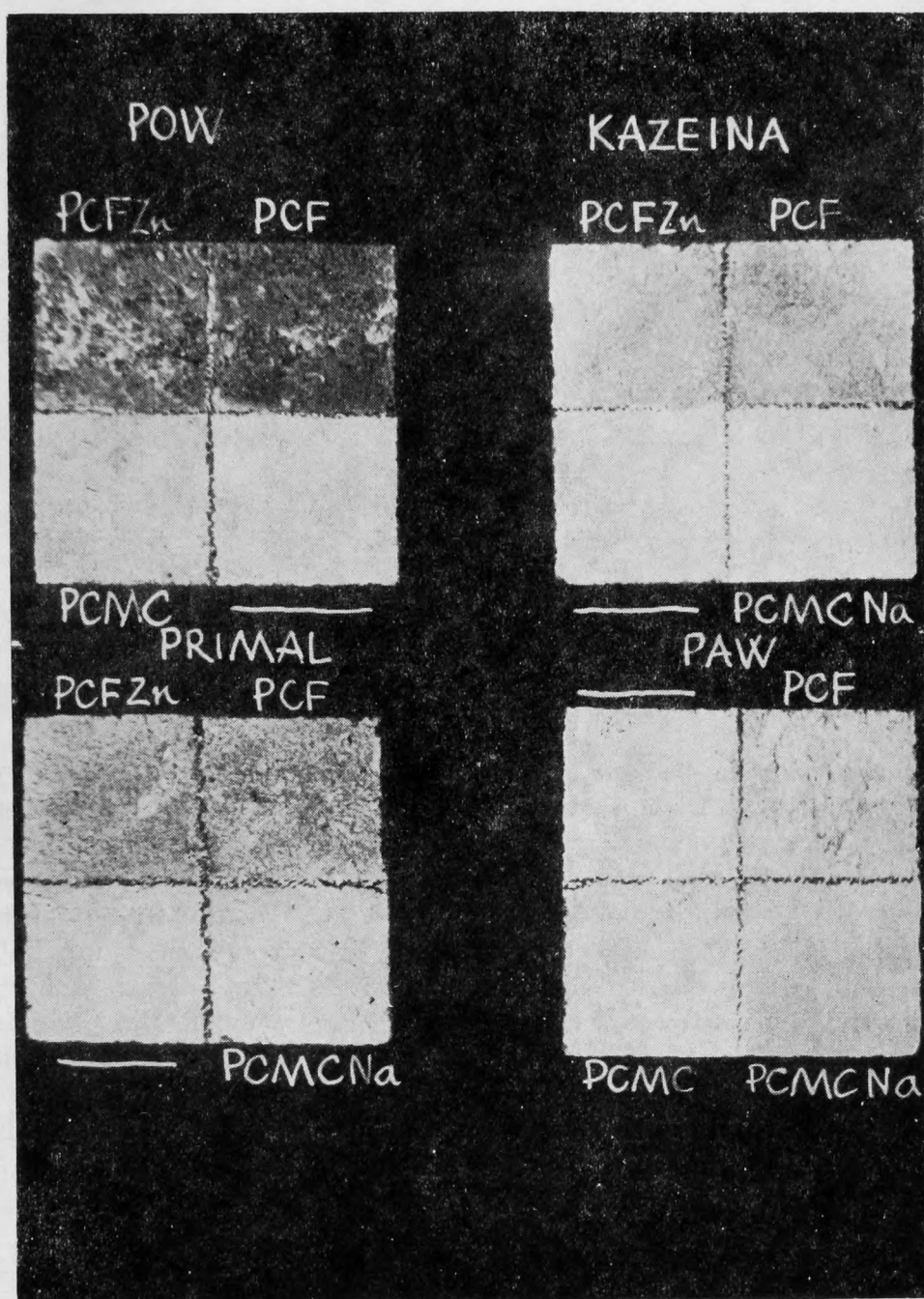
Objaśnienia: — = nie badano lepkości zawiesin, * = roztwór po dłuższym przechowywaniu uległ zestaleniu, cp = jednostki lepkości.

i PCFZn wpłynęło na żółknięcie powierzchni wapienia w znacznym stopniu. Zjawisko to było mało dostrzegalne na powierzchniach pokrytych PCMC i PCMCNa (fot. 1). Najintensywniejsze zabarwienie wapienia spowodowały PCF i PCFZn po dodaniu do POW w dyspersji wodnej. Powierzchnia utrwalana spoiwem z tymi fungicydami po dwóch miesiącach miała kolor ciemnego ugru. Dodatek PCMC do POW w dyspersji wodnej nie powodował tych zmian. Ogólnie zaobserwowano, że jedynie ten środek grzybobójczy dodany do POW w dyspersji wodnej nie powoduje drastycznych zmian kolorystycznych utrwalonego wapienia. Jest to ważne tym bardziej, że POW w dyspersji wodnej jest spoiwem powszechnie stosowanym do zabiegu utrwalania. Jego tendencja do pęcznienia ułatwiająca rozwój drobnoustrojów pociąga za sobą konieczność zabezpieczania go środkiem grzybobójczym.

Wpływ spoiw zabezpieczonych fungicydami na warstwę malarską

Stwierdzono, że dodatek fungicydów do spoiw wywołał wiele dodatkowych zmian w warstwie malarskiej (tab. 5). Dodanie fungicydów do spoiw spotęgowało ściemnienie powierzchni malowanych, a także objawy żółcenia, zabielenia i krystalizacji wypacającego się środka grzybobójczego. Szczególnie niekorzystny wpływ wywierały zawiesiny fungicydów w spoiwach, ponieważ wprowadzenie ich na powierzchnię malowidła powodowało jej zabielenie. Zmiany te i zabielenia wywołane były osadzaniem się nierozpuszczonego fungicydu na malowanych powierzchniach.

W czasie badań stwierdzono, że jedynie dodatek PCMC do wszystkich spoiw i PCMCNa do Primalu pozostawały bez szkodliwego wpływu



1. Wpływ spoiw z fungicydami na wapień (spoiwa w roztworach wodnych)
 Objaśnienia: — = kontrola, bez fungicydu

na warstwę malarską. Spoiwami, które najlepiej zachowywały się w obecności fungicydów były PMB i POW w toluenie. W tej serii badań zdecydowanie najgorsze wyniki uzyskano pod wpływem spoiw zabezpieczonych PCFZn i PCF (fot. 2).

Tabela 5

Wpływ spoiw zabezpieczonych fungicydami na warstwę malarską
po dwóch miesiącach przechowywania

Spoiwo	Fungicydy				Kontrola bez fun- gicydów
	PCMC	PCMCNa	PCF	PCFZn	
Paraloid	O	—	ś	z	O
PMB	O	—	O	z	ś
POW _T	O	—	O	zś	O
POW H ₂ O	—	ż	zż	śż	śp
Kazeina	—	śz	zżu	zżłu	ś
Primal	—	O	z	zzżuś	ś
PAW	ś	śż	zżu	—	ś

Objaśnienia: — = nie badano, ś = ściemnienie, z = zabielenie, u = unieczystnienie,
ż = żółknięcie, O = bez zmian w stosunku do kontroli.

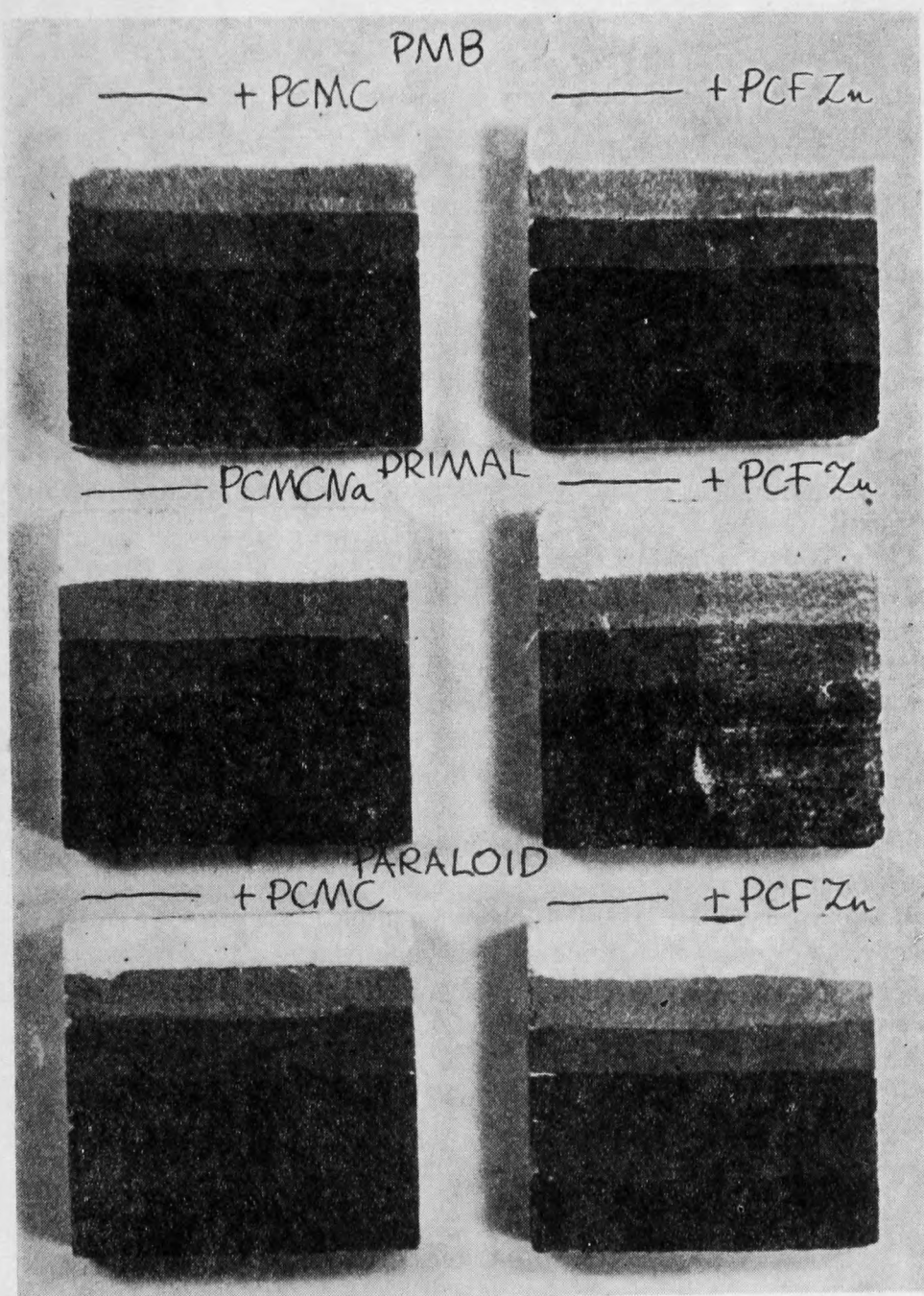
III. WPŁYW FUNGICYDÓW NA PIGMENTY STOSOWANE NA MALOWIDŁACH ŚCIENNYCH

Przeprowadzone badania wykazały, że spośród czterech zbadanych fungicydów tylko PCFZn powodował wyraźne zmiany na powierzchniach niektórych farb (biel ołowiana, minia, zieleń malachitowa) i na niepomalowanych płytkach wapiennych. Zmiany te były związane przede wszystkim z ciemnieniem samego roztworu PCFZn. Zaobserwowane zszarzenie zieleni malachitowej mogło się wiązać z redukującym działaniem produktów rozkładu lub zanieczyszczeń PCFZn. Dały się one wyraźnie zauważyć na płytkach postarzonych promieniami UV. Wyraźne zmiany wystąpiły też na bieli ołowianej. Ten barwnik, choć rzadko stosowany w malowidłach ściennych zbadano dla porównania go z innymi. Podejrzewano, że biel będzie wyraźnie reagowała na zastosowane środki. Znalazło to potwierdzenie w tym, że we wszystkich postarzonych próbkach uległa ona ściemnieniu.

Pozostałe pigmenty przed i po starzeniu z dodatkiem fungicydów nie wykazywały żadnych zmian kolorystycznych. Pokrycie próbek postarzonych i nie postarzonych spoiwami nie uwypukliło żadnych zmian kolorystycznych w pigmentach.

Ponowne spryskanie błon spoiw fungicydami nie spowodowało dodatkowych zmian w farbach. Zaobserwowano jednak, że gdy do spryskania utrwalonych powierzchni użyto dodatkowo Atrazynę (środek glonobójczy), wykryształizowała ona na powierzchni warstw malarskich w postaci łatwo usuwalnego białego nalotu.

Fakt ten każe jeszcze raz zwrócić uwagę na konieczność dezynfekco-



2. Porównanie wpływu PCMC, PCMCNa i PCFZn dodanych do spoiw na wygląd farb

Objaśnienia: — = kontrola, bez fungicydu

wania malowideł ściennych przed zabiegiem utrwalania, nie tylko po to, aby wszystkie następne zabiegi mogły być przeprowadzane po zabiciu czynników infekcyjnych, ale i w celu utrwalenia fungicydu w strukturze tynku, co zapobiega jego utlenianiu się.

C. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

1. Błony wszystkich spoiw utrwalających były nieodporne na atak mikroorganizmów, podobnie jak ich roztwory wodne (tab. 2).

2. Dodatek fungicydów do spoiw zabezpieczał skutecznie wszystkie zbadane spoiwa przed atakiem drobnoustrojów, zarówno w roztworach jak i błonach.

3. Fungicydy wpływały na zmianę własności spoiw w roztworach, co obserwowano przy większości zbadanych fungicydów (tab. 3, 4).

4. PCF i PCFZn w roztworach spoiw jak i na warstwie malarskiej wywoływały zmiany w konsystencji roztworów, zmiany zabarwienia powierzchni wapienia i warstwy malarskiej oraz zabielenia na jej powierzchni.

5. Najlepsze rezultaty uzyskano utrwalając badane płytki wapienne spoiwami z dodatkiem PCMC lub jego soli sodowej (tab. 5). Spoiwa zabezpieczane tymi fungicydami w roztworach i błonach zachowywały się najlepiej, a także wywoływały najmniejsze zmiany w malowidłach utrwalanych spoiwami z ich dodatkiem.

6. Aby zapobiec krystalizacji fungicydów na powierzchni utrwalonych malowideł i przedłużyć ich obecność w strukturze malowideł, należy zabieg dezynfekcji przeprowadzać zawsze przed utrwaleniem warstw malarskich. Zabezpiecza to również przed kontaktem konserwatorów z zagrzybionym obiektem.

1. Roztwory PCMC, OFR i ich mieszanina nie wywołują zmian w pigmentach stosowanych w malowidłach ściennych.

8. Roztwory PCFZn ciemnieją bardzo wyraźnie na powierzchniach malowideł powodując zmiany kolorystyczne barwników.

Alicja Strzelczyk

STUDIES ON THE FIGHT AGAINST MICRO-ORGANISMS ON MURAL PAINTINGS

(Summary)

The work has intended:

1. To determine the generic composition of micro-organisms damaging mural paintings;

2. To check usability of some fungicides for disinfection of binding agents applied for conservation of the mural paintings;

3. To examine influence of the fungicides on pigments applied in the mural paintings.

Results:

1. Films of all varnishing binders and also their water solutions were non-resistant to the attack of micro-organisms (Table 2).
2. The fungicides added to the binders protected effectively all examined binders against the attack of micro-organisms in both the solutions and the films.
3. The fungicides caused changes of the binders properties in solutions. It was observed for most examined fungicides (Tables 3 and 4).
4. PCF and PCFZn present in the binders solutions and on painting layer as well caused changes in the solutions consistency, changes in colouration of limestone surface and of painting layer and also formation of whitenings on the painting surface.
5. The best results have been obtained by varnishing of all examined limestone plates using the binders with PCMC or its sodium salt added (Table 5). The binders protected with those fungicides behaved best in both the solutions and the films and they caused the smallest changes in paintings.
6. In order to prevent crystallization of the fungicides on the surface of varnished paintings and to prolong the fungicides presence in the paintings structure, the disinfection treatment would be made always before varnishing of painting layers. It protects also conservators against a contact with fungous object.
7. PCMC and OFR solutions and also their mixture cause no changes in pigments applied in the mural paintings.
8. PCFZn solutions grow dark very markedly on the surfaces of paintings causing coloristic changes of pigments.