

Froehlich, Maria

Próby zastosowania p-chloro-m-krezolu i pięciochlorofenolanu cynku do zabezpieczenia farb temperry jajowej przed zniszczeniem mikrobiologicznym

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 5 (52), 111-116

1974

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

Maria Froehlich

PRÓBY ZASTOSOWANIA p-CHLORO-m-KREZOLU
I PIĘCIOCHLOROFENOLANU CYNKU DO ZABEZPIECZANIA
FARB TEMPERY JAJOWEJ PRZED ZNISZCZENIEM
MIKROBIOLOGICZNYM

Obraz, a także rzeźba polichromowana jest obiektem złożonym z kilku warstw, a mianowicie: podobrazia (plótno, drewno ewentualnie rzeźba) gruntu, warstwy farby i werniksu. Różnorodność ta komplikuje problematykę konserwatorską. Szczególnie wnikliwego opracowania programu prac konserwatorskich, tak od strony doboru materiałów, jak i metody ich użycia wymagają te obiekty, gdzie następuje połączenie drewna np. z warstwą polichromii.

Zniszczenie warstwy malarskiej wywołane może być przez bakterie, promieniowce i grzyby. Przyczyna zniszczenia emulsji farb jest raczej słabo zdefiniowana. Zniszczenia mogą być związane ze wzrostem grzybów na stałych powłokach. Grzyby są zdolne do wzrostu na powierzchni warstwy malarskiej i wchodzenia do samej błony, a ich metabolity w postaci kwasów organicznych mogą silnie atakować i przeprowadzać zniszczenie ciągłe. Powoduje to zmianę barwy spowodowaną wzrostem grzyba. Choć *Pullularia* jest głównym rodzajem, który bierze udział przy pleśnieniu farb, wyodrębniono i sklasyfikowano *Alternarię*, *Phoma violacea*, *Hormodendrum* i in. *Phoma pigmentivora* powoduje na farbach zabarwienie fioletowe, *Phoma violacea* na bieli ołowiowej powoduje zabarwienie do czerwonego do fioletowego. *Pullularia* powoduje zabarwienie czarne.

Zniszczenie powierzchni warstwy malarskiej przez mikroorganizmy może nastąpić zwłaszcza z powodu:

- 1) grzybnia pleśni może niszczyć powierzchnię farby;
- 2) działania metabolicznego, rozpuszczającego;
- 3) enzymatycznej aktywności samych mikroorganizmów przez mechaniczne rozerwanie. Pierwsze dwa rodzaje zniszczenia mogą być zupełnie nie związane z wykorzystaniem przez mikroorganizmy powłoki

jako pożywienia. Trzeci jest zależny od spoiwa, służącego za źródło pożywienia. Niezależnie od tego mikroorganizmy istnieją na warstwie lub w warstwie malarskiej jako żywo rozmnażające się komórki. Do ich metabolizmu potrzebny jest węgiel, azot, tlen, wodór, fosfor i siarka — pierwiastki, które są istotne dla żywego organizmu. Na powierzchni warstwy malarskiej dostarczają je werniks, warstwa farby wraz z gruntem, woda oraz pył i kurz.

Skład farb olejnych powoduje, że środek wiążący może być składnikiem wykorzystywanym przez drobnoustroje. Materiały białkowe bowiem obecne są w ilościach zależnych od stopnia oczyszczenia oleju przed jego włączeniem do farby. W dobrze oczyszczonym oleju dla mikroorganizmów istnieją do dyspozycji tylko źródła węgla, wodoru i tlenu.

Tempera jajowa jest o wiele bogatsza w białko. W skład samego żółtka jaja kurzego wchodzi 16—17% substancji białkowych, 21,4—22,0% oleju jajowego. Olej jajowy żółtka składa się z kwasów nienasyconych (66,15—66,96%) oleinowego, linolinowego, arachidowego i nasyconych (26,2%) kapronowego, laurylowego, palmitynowego i stearynowego. Należy on do rzadkich, tłustych, prawie nie wysychających olejów. Podstawowym mechanizmem w metabolizmie tłuszczu jest początkowa hydroliza enzymatyczna wiązania estrowego, po czym utlenianie gliceryny i kwasów tłuszczowych. Względnie duża liczba mikroorganizmów posiada enzymy rozpuszczające tłuszcze, lecz skromna jest wiedza o mechanizmie wykorzystywania przez nie tłuszczów i olejów. Na temat tych ostatnich istnieje niewielka literatura dotycząca produkcji farb olejnych, natomiast o rozkładzie tłuszczów i olejów jajka kurzego z punktu widzenia zabezpieczania go przed atakiem mikroorganizmów wiemy bardzo mało. Równie ważnym dla wzrostu mikroorganizmów jest woda. Mikroorganizmy mogą wykorzystywać wodę absorbowaną przez powłokę, a więc pęcznienie powłok farb jest jednym z czynników ich wzrostu na i w warstwie malarskiej. Wiemy więc, że wszystkie spoiwa organiczne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego są dobrą pożywką dla mikroflory. Dążność do przedłużenia trwałości obiektu powinna zmierzać w związku z tym do poszukiwania związków chemicznych, hamujących wzrost.

O środkach grzybobójczych do ochrony zabytkowej polichromii wiemy niewiele. Niektóre z barwników, ze względu na swój skład chemiczny są toksyczne dla mikroorganizmów niszczących warstwę malarską. Zagadnieniem ochrony farb i lakierów przed atakiem grzybowym zajmowali się m.in. Woronina, Miarkowski, Ważny i współ. Według Woroniny p-chloro-m-krezol można stosować do wszystkich rodzajów temper poza jajowymi. Miarkowski w swoich badaniach zajmował się podatnością różnych barwników na atak mikroflory. Zbadał odporność barwników naturalnych i syntetycznych na atak drobnoustrojów. Stosował farby z barwnikami ucieranymi z wodą, żelatyną i alkoholem poliwinylowym. Wykazał, że biel cynkowa zabezpieczała całkowicie farby przygotowane

z dodatkiem tego barwnika. Podobne wyniki uzyskał z żółcieniem chromową i minią. Ważny badał odporność spoiw malarskich na działanie mikroorganizmów, a między innymi temperry jajowej z bielą cynkową, ultramaryną i kredą. Jako środka grzybobójczego używał NaF.

METODA BADAŃ

Do badań wytypowano następujące barwniki: tlenek ołowiu, minię, cynober, biel cynkową, żółcień cynkową, żółcień kadmową, błękit kobaltowy, zieleń malachitową, ugier, umbrę, czerń z kości słoniowej. Barwniki ucierano na spoiwie z żółtka jaja kurzego zmieszanego z dwoma objętościami wody. Pomimo iż tlenek ołowiu i minia są barwnikami ołowioowymi, zastosowano je wyjątkowo w temperze jajowej, aby uzyskać bogatszą paletę barwników toksycznych dla drobnoustrojów. Następującymi barwnikami traktowano obustronnie krążki bibuły do sączenia: tlenkiem ołowiu, minią, cynobrem, ugrem, umbrą i czernią z kości słoniowej. Szkiełka przedmiotowe pomalowano: bielą cynkową, żółcieniem cynkową, żółcieniem kadmową, minią, cynobrem, błękitem kobaltowym, zieleń malachitową. Krążki bibuły do sączenia pomalowane farbą traktowano odpowiednim stężeniem środka grzybobójczego, a następnie umieszczano w płytkach Petriego na stałym podłożu z solami mineralnymi i glukozą. Jako środka zabezpieczającego warstwę malarską temperry jajowej przed atakiem mikroflory użyto p-chloro-m-krezol, którym powlekano jednokrotnie pomalowane bibuły nanosząc środek grzybobójczy przy pomocy pędzla. P-chloro-m-krezol stosowano w stężeniu 0,3 i 1,0% w alkoholu etylowym. Ponadto użyto 2,0% roztwór pięciochlorofenolanu cynku w butanolu, z którym przeprowadzono badania równoległe.

Jako drobnoustrojów służących do wykazania podatności farb na atak mikroorganizmów użyto zawiesiny wodnej zarodników następujących szczepów: *Aspergillus niger*, *Penicillium* sp., *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viridae*, *Pullularia pullulans*.

Drugą kombinację doświadczalną zakazano tylko drobnoustrojami z powietrza.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na krążkach bibuły, pomalowanych farbami, zakazanych zarówno zawiesiną zarodników, jak i zarodnikami z powietrza, zaobserwowano obfity wzrost po 5 dniach trwania doświadczenia (tab. 1). Obficie porastały próbki zakazane zawiesiną zarodników. Poszczególne barwniki wpływały na zróżnicowanie mikroflory i tak np. krążki pomalowane cynobrem porastały przez *A. niger*, a krążki pomalowane minią szczególnie atako-

Tabela 1

Zastosowanie p-chloro-m-krezolu i pięciochlorofenolanu cynku do zabezpieczania farb tempery jajowej przed zniszczeniem mikrobiologicznym

Rodzaj barwnika	Kontrola		Stężenie p-chloro-mkrezolu w %		Stężenie pięciochlorofenolanu cynku w %
	1	2	0,3%	1,0%	2,0%
Tlenek ołowiu	+	+	8	—	—
Minia	+	+	—	—	—
Zieleń malachitowa	+	+	—	—	—
Cynober	+	+	+	—	—
Ugier	+	+	—	—	—
Umbra	+	+	+	—	—
Czerń z kości sł.	+	+	+	—	—

Oznaczenia: 1 — zakażenie drobnoustrojami z powietrza
 2 — zakażenie zawiesiną wodną zarodników
 — — brak wzrostu drobnoustrojów
 + — wzrost drobnoustrojów

wane były przez *Penicillium sp.* i *A. niger*. Zastosowanie p-chloro-m-krezolu nie chroniło wszystkich farb przed atakiem drobnoustrojów. Widoczny wzrost uzyskano na farbie z cynobrem, umbrą i czernią z kości słoniowej. Tlenek ołowiu, ugier, zieleń malachitowa i minia były zabezpieczane w dostateczny sposób. Po 14 dniach trwania doświadczenia całkowite zabezpieczenie próbek uzyskano tylko na krążkach zabezpieczanych 1,0% p-chloro-m-krezolem lub 2,0% pięciochlorofenolanem cynku. Różne reagowanie farb o spoiwie żółtkowym z różnymi barwnikami na zabezpieczania 0,3% p-chloro-m-krezolem pozwala wnioskować, że oprócz toksycznego działania p-chloro-m-krezolu duży wpływ na zabezpieczania farb mają także pigmenty. Przejawia się to szczególnie przy farbach przy-

Tabela 2

Badania toksyczności barwników tempery jajowej na atak drobnoustrojów z powietrza

Rodzaj barwnika	Intensywność wzrostu
Żółcień chromowa	0
Zieleń malachitowa	0
Minia	1 (krawędzie)
Biel cynkowa	2
Żółcień kadmowa	4
Cynober	5
Błękit kobaltowy	5

Objaśnienia: 0 — brak wzrostu
 1—5 — stopniowe zwiększanie intensywności wzrostu

gotowanych z barwnikami ołowiowymi, miedziowymi oraz ugiem. Zabezpieczające działanie ugru wydaje się nam wątpliwe. Jak wykazały badania Miarkowskiego, ugiel jest barwnikiem wrażliwym na działanie drobnoustrojów, podobnie jak umbra i czerń z kości słoniowej. Niewytłumaczalny również wydaje się być obfity wzrost na farbie z cynobrem. W badaniach przeprowadzonych nad zdolnością barwników do zabezpieczania farb (tab. 2) stwierdzono, że barwnikami zupełnie zabezpieczającymi farby o spoiwie żółtkowym przed atakiem drobnoustrojów były żółcień chromowa i zieleń malachitowa. Minia i biel cynkowa wykazywały słabsze właściwości pod tym względem, natomiast na farbach z żółcieniem kadmową, cynobrem i błękitem kobaltowym drobnoustroje rozwijały się prawie bez przeszkód. Wyniki uzyskane po 5 dniach mogłyby ulec pewnym zmianom, gdyby hodowlę przedłużono o jeszcze pewien okres czasu. Wyniki naszych badań nie odbiegają w zasadzie od danych przytoczonych z literatury. Stosunkowo obfity wzrost drobnoustrojów na farbie z bielą cynkową uzyskany w naszych badaniach można by tłumaczyć zbyt dużą ilością spoiwa dodanego do farby, przez co ilość barwnika w tym spoiwie była niewielka. Woronina uzyskała bardzo dobre wyniki z zabezpieczaniem farb o różnych spoiwach przed działaniem drobnoustrojów. Jednakże w swoich badaniach nie poleca p-chloro-m-krezolu jako środka zabezpieczającego temperę jajową, ponieważ powoduje zmiany kolorystyczne barwników.

W badaniach naszych nie zaobserwowano uchwytnych zmian kolorystycznych spowodowanych użyciem p-chloro-m-krezolu do tempery jajowej. Również w badaniach Miarkowskiego prowadzonych w ciągu 4-tygodniowych obserwacji w komorze wilgotnej nie zaobserwowano zmian kolorystycznych czystych barwników pod wpływem p-chloro-m-krezolu i pięciochlorofenolanu cynku. Zastosowanie p-chloro-m-krezolu do zabezpieczania starej i świeżej warstwy malarskiej tempery jajowej wymaga jeszcze dalszych badań i analiz.

Maria Froehlich

ESSAIS DE L'APPLICATION DE P-CHLORE-M-CRÉSOL
ET DE PENTO-CHLOROPHÉNOL
POUR PRÉSERVER LES COULEURS DE TEMPERA D'OEUF
CONTRE LA DESTRUCTION MICROBIOLOGIQUE

(Résumé)

On a représenté les causes théorétiques et les possibilités de la destruction de la couche de peinture de tempera d'oeufs par les microorganismes. On a fait des recherches par application de p-chlore-m-crésol et de penta-chlorophénol du zinc pour préserver les couleurs de tempera d'oeufs contre l'attaque des microor-

ganismes. La solution 1⁰/₀ de p-chloro-m-crésol et 2⁰/₀ de pentachlorophénol du zinc refrénaient la croissance des champignons sur l'ugre, l'umbre, le noir des ivoirés, le vert de malachite et le cynobre (cynober). Il résulte des recherches sur la capacité des colorants pour préserver les couleurs de tempera d'oeufs que le jaune de chrome et le vert de malachite préservaient ces couleurs contre l'attaque des microorganismes.