

Bogusław Andres

technolog drewna, artysta plastyk wood technologist, artist

Joanna Wojciechowska

technolog drewna wood technologist

Wpływ grzybów pleśniowych na pigmenty stosowane w dekoracjach ścian i stropów na przykładzie drewnianego kościoła pw. św. Stanisława Biskupa w Boguszycach

The impact of mould fungi on the pigments used for wall and ceiling decoration based on the example of the wooden church of St Stanislaus the Bishop in Boguszyce

Abstrakt

Przedmiotem badań opisanych w artykule było określenie zmian barwy w warstwie malarskiej, wywołanych działaniem grzybów pleśniowych. Próbkę do badań wykonano w technice tempery kazeinowej, wykorzystując następujące pigmenty: azuryt, biel ołowiową, cynober, czerń z winorośli, czerwień żelazową, malachit, minię, sadzę oraz smaltę. Zmiany barwy rejestrowane były poprzez pomiar wartości L^* , a^* , b^* , w systemie barw CIELAB. Największą stabilność barwy wykazała sadza, natomiast największej zmianie uległa biel ołowiowa. Do najbardziej odpornych na wzrost grzybów pleśniowych należą minia i biel ołowiowa. Najniższą odporność na wzrost grzybnia wykazała czerń z winorośli. Stopień porośnięcia warstwy malarskiej przez grzyby pleśniowe nie korespondował ze zmianami barwy wywołanymi ich działaniem.

Słowa kluczowe: polichromie, pigmenty, tempera kazeinowa, pleśń, CIELAB

Abstract

The purpose of the research described in the article has been to determine the scope of discoloration of paint layers caused by mould fungi. The research samples were prepared using the casein tempera technique, with the following pigments being applied: azurite, white lead, cinnabar, vine black, red iron oxide, malachite, minium, lamp black and smalt. The changes in colour were recorded through the measurement of the L^* , a^* and b^* coordinate values using the CIELAB system. Among the pigments used, lamp black displayed the greatest stability of colour, while white lead proved the most susceptible to changes. Minium and white lead proved to be the most resistant to the growth of mould fungi. Vine black, on the other hand, exhibited the lowest degree of resistance to fungal infestation. The degree of infestation of paint layer by mould fungi did not correspond to the extent of discoloration caused by such fungi.

Keywords: wall/ceiling paintings (polychromy), pigments, casein tempera, moulds, CIELAB

DREWNIANĄ ARCHITEKTURĘ W POLSCE cechuje duża różnorodność. Położenie kraju na kulturowym przecięciu Wschodu i Zachodu spowodowało krzyżowanie się i wzajemne oddziaływanie różnych tradycji budowlanych. Obiekty budowane zgodnie z duchem epoki, w której powstawały, stanowią obecnie żywe świadectwo ówczesnej kultury. Szczególną grupą zabytków są obiekty sakralne, a ich walory artystyczno-historyczne niejednokrotnie podnoszą dodatkowo wewnętrzne dekoracje malarskie.

ONE OF THE CHARACTERISTIC FEATURES OF wooden architecture in Poland is its remarkable diversity. The very location of our country in an area where the influences of the cultures of the East and the West intersect resulted in the cross-pollination of different architectural traditions. The buildings designed in the spirit of their epoch have now become a living testimony to the culture of their times. Ecclesiastical buildings remain a special class of historical monuments, their artistic and historical

Mikroorganizmy, takie jak grzyby czy bakterie, mogą powodować biodeteriorację obiektów zabytkowych. Warstwy malarskie są jednymi z elementów najbardziej podatnych na uszkodzenia. Wiąże się to z obecnością w tych warstwach wielu związków organicznych, stanowiących pożywienie dla drobnoustrojów. Stopień zachowania autentyczności warstwy malarskiej odgrywa dużą rolę w ocenie wartości historycznej polichromii. Wiele informacji dotyczących przyczyn i skali ich zniszczeń uzyskuje się, wykonując różnego rodzaju badania. Wyniki badań stanowią podstawę do podejmowania odpowiednich działań konserwatorskich, a także do opracowania metod zabezpieczenia polichromii przed działaniem szkodliwych czynników. Za cel pracy przyjęto zatem określenie zmian barwy w warstwie malarskiej, wykonanej w technice kazeinowej, wywołanych obecnością grzybów pleśniowych.

Kościół pw. św. Stanisława Biskupa w Boguszycach

Wieś Boguszyce, położona w województwie łódzkim, oddalona jest o ok. 4 km od Rawy Mazowieckiej. Na skraju wsi, na niewielkim wzniesieniu znajduje się drewniany kościół pw. św. Stanisława Biskupa. Trójnawowa świątynia ma konstrukcję zrębową. Wysoki dwuspadowy dach pokryty jest gontem. Kościół wybudowano i przyozdobiono polichromiami w 1558 roku¹.

Pod względem konstrukcyjnym świątynia ta reprezentuje typ późnogotyckiego kościoła małopolskiego i na Mazowszu jest ona jedynym obiektem o takich rozwiązaniach architektonicznych, który zachował się do czasów obecnych².

Już w okresie międzywojennym kościół w Boguszycach, dzięki publikacjom Michała Walickiego, zyskał miano dzieła wybitnego³. Walicki zwrócił szczególną uwagę na unikatowy charakter wystroju wnętrza malarskiego, reprezentującego styl renesansowy. Odkrycie w latach 50. XX wieku renesansowej polichromii pokrywającej całe wnętrze świątyni wywołało nową falę zainteresowania kościołem w Boguszycach. Przeprowadzone w latach 50. XX wieku badania wykazały, że bale, z których powstała świątynia, oraz deski stropu wykonane są z drewna sosnowego, podłoże wyrównujące stanowi zaprawa

value being in many cases enhanced by the painted decor of their interiors.

Various microorganisms such as fungi or bacteria may cause biodeterioration of historic artefacts. Paint layers are one of those features which remain most susceptible to damage. This is due to the presence of numerous organic compounds in such layers – compounds which may serve as nourishment for microorganisms. The degree of preservation of authentic paint layers plays an important role in the assessment of the historical value of any polychrome decoration. A substantial amount of data concerning the causes and scale of destruction thereof may be gleaned from various types of tests. Research results form the basis for appropriate conservation measures as well as development of methods which allow to protect painted decorations against any harmful agents. The aim of the present work has been to determine the degree of casein paint layer discoloration caused by the presence of mould fungi.

The church of St Stanislaus the Bishop in Boguszyce

The village of Boguszyce, located in the Łódź province, lies approx. 4 kilometres away from Rawa Mazowiecka. The wooden church of St Stanislaus is located on a small hill at the edge of the village. The three-nave church features a wooden log structure. Its tall, gable roof is clad with wood shingles. The church was erected in 1558, with the polychrome decorations originating from the same period¹.

In terms of its structure, the building belongs to the type of Late Gothic churches that were popular in the Małopolska region; in the Mazowsze region, however, it is the only church of this kind that has survived to the present day².

Even back in during the interwar period, the church in Boguszyce attained the status of an eminent work of architecture, owing to the publications by Michał Walicki³. It was he who placed emphasis on the unique nature of the painted décor, designed in the Renaissance style. The discovery of the Renaissance polychromy covering the entire interior in the 1950s brought about a renewed wave of interest in the church in Boguszyce. The research conducted during that period showed that both the massive logs

kredowo-klejowa, natomiast w warstwie malarskiej zastosowano białkowe spoiwo kazeinowe oraz pigmenty, tj. malachit, minię i smaltę⁴. Kolejne badania dotyczące budowy i techniki wykonania dekoracji malarskich kościoła przeprowadzono w 1997 roku. Potwierdziły one wykonanie malowideł w technice chudej tempery kazeinowej na gruncie kredowo-klejowym; ponadto zidentyfikowano wtedy pigmenty: azuryt, biel ołowiową, cynober, czern roślinną, sadzę i tlenki żelaza (czerwień żelazową)⁵. Przeprowadzone wówczas prace remontowo-konserwatorskie zapewniły budowli stabilność konstrukcyjną i uchroniły malowidła od całkowitego zniszczenia. Przebieg prac oraz ich efekty zostały dokładnie opisane w artykułach Marii Lubryczyńskiej⁶.

W 2000 roku podczas demontowania wschodniego segmentu stropu prezbiterium odkryto fragmenty dotychczas niekonserwowanej polichromii, co stało się powodem do przeprowadzenia po raz trzeci badań dotyczących techniki wykonania dekoracji stropu. Na ich podstawie stwierdzono dodatkowo użycie w warstwie malarskiej chudego spoiwa temperowego na bazie żółtka lub całego jaja. Nie wyklucza to jednak zastosowania techniki kazeinowej⁷, charakterystycznej dla tego typu obiektów.

Przyczyny zniszczeń malowideł i ich objawy

Jedną z ważniejszych przyczyn niszczenia zabytków malarstwa jest oddziaływanie mikroorganizmów. Na ich atak szczególnie narażone są dzieła zaniedbane, pozostawione w złych warunkach – w pomieszczeniach bez przewiewu, o podwyższonej wilgotności i ograniczonym dostępie światła. Im więcej związków organicznych zawiera warstwa malarska, tym większa jest jej podatność na działanie drobnoustrojów – głównie heterotroficznych⁸. Najmniej narażone na atak biologiczny są zatem malowidła wykonane w technice czystego fresku. Dekoracje malarskie wykonane w technice mieszanej lub uzupełniane farbami o różnych spoiwach organicznych, np. kazeina, składniki jajka kurzego czy kleiki roślinne, stanowią źródło pożywienia dla wielu drobnoustrojów. Organizmy autotroficzne występują głównie na obiektach zabrudzonych i silnie zawilgoconych oraz dostatecznie oświetlonych (światłem słonecznym lub sztucznym).

forming part of the structure and the boards used for its ceiling were pinewood, with gesso (a mix of an animal glue binder and chalk) being used as a primer coat for the wooden surface; the substances used for the paint layer, on the other hand, included casein binder and a number of pigments, i.e. malachite, minium and smalt⁴. Further research pertaining to the structure and the decorative painting techniques was carried out in 1997. It was confirmed that the wall paintings were executed using lean casein tempera applied to a surface primed with gesso; in addition, further pigments have also been identified at that point: azurite, white lead, cinnabar, vine black, lamp black and iron oxide pigments (red iron oxide)⁵. The renovation and conservation works performed at that time served to ensure the structural stability of the building as well as to prevent the wall and ceiling paintings from utter destruction. The works themselves as well as the results thereof have been described in detail in articles by Maria Lubryczyńska⁶.

In the year 2000, while the eastern section of the ceiling above the chancel was being dismantled, fragments of previously unrestored polychromy were discovered, leading to the third series of research into the techniques of execution of the ceiling decorations. As a result, it has been determined that the paint layer featured the additional use of a lean tempera binder obtained either from egg yolk or from the entire egg⁷. This, however, does not mean that the casein technique which remains typical for buildings of this type could not have been used.

Causes of damage to paintings and the manifestations thereof

One of the main causes of damage to historical paintings is the influence of microorganisms. Works which had been neglected and left in inappropriate conditions – e.g. in poorly ventilated, dark and humid rooms – remain particularly vulnerable to damage of this kind. The more organic compounds the given paint layer contains, the greater its susceptibility to attack by microorganisms, including mostly those of the heterotrophic sort⁸. As a result, paintings in a pure fresco technique are the least vulnerable to biological infestation. Painted decorations executed using a mixed technique or featuring the additional

Są one mniej szkodliwe niż heterotrofy, ich komórki zawierają bowiem chlorofil, przez co pobierają z podłoża jedynie wodę i sole mineralne. Jednakże, wytwarzając w procesie syntezy szkodliwe dla malowideł substancje, również powodują ich rozkład chemiczny⁹.

Do heterotrofów najbardziej niebezpiecznych dla polichromii ściennych należą grzyby pleśniowe. Nazwa „pleśń” pochodzi od zjawiska rozwoju puszystego nalotu, czyli pleśnienia, i stosowana jest do określenia mikroskopowych grzybów należących do różnych grup systematycznych¹⁰. Decydującym czynnikiem warunkującym ich wzrost jest wilgoć, jednakże organizmy te potrafią przystosować się do najbardziej niekorzystnych zmian otoczenia. Mogą uodpornić się na działanie zbyt niskiego lub wysokiego pH oraz na obecność substancji toksycznych. Pleśnie powodują szereg niekorzystnych zmian w materiałach, które porastają. Wydzielają duże ilości enzymów hydrolytycznych, rozkładających węglowodany na znacznych obszarach wokół utworzonych kolonii. Mogą także spowodować odbarwienie niektórych pigmentów. Wrastające w głąb podłoża strzępki uszkadzają jego strukturę i powodują zniekształcenia warstwy malarskiej lub jej odspojenia. Rozrastająca się grzybnia tworzy na powierzchni malowidła barwne, trudne do usunięcia plamy. W słabo oświetlonych pomieszczeniach powstające zaplamienia przyjmują barwy o odcieniach kremowym, beżowym, żółtym, pomarańczowym, cynobrowym, karminowym, fioletowym, brązowym, oliwkowym, zielonym i czarnym¹¹.

Metodyka badań

Materiał badawczy przygotowano zgodnie z technologią wykonania polichromii zdobiących wnętrze kościoła pw. św. Stanisława Biskupa w Boguszycach. Do badań użyto 60 próbek drewna sosnowego (*Pinus sylvestris* L.) o wymiarach 50 × 50 × 5 mm. Przed położeniem warstwy malarskiej każdą z próbek przekleiono obustronnie roztworem kleju glutynowego (użyto kleju króliczego). Następnie jedną z powierzchni zagruntowano zaprawą kredowo-klejową, składającą się z 12-procentowego kleju króliczego i kredy w stosunku 1: 2,5¹². Po wyschnięciu zaprawę wygładzono przy użyciu papieru ściernego.

Farby wykorzystane w badaniu sporządzono samodzielnie, ucierając pigmenty z niewielką ilością

use of paints based upon organic binders such as casein, various components of chicken eggs or plant mucilage form a source of nutrients for different types of microbes. Autotrophic organisms occur mostly on surfaces which are very damp and covered with grime while exposed to a sufficient sunlight or artificial light. These organisms are actually less harmful than heterotrophs due to the fact that their cells contain chlorophyll, which means that they only need to draw water and mineral salts from their environment to stay alive. However, in the process of photosynthesis, these organisms also produce various substances which may be harmful to painted decorations, leading to the decomposition of their chemical structure⁹.

Heterotrophic organisms which pose the greatest threat to wall paintings are mould fungi. The very name “mould” is derived from the phenomenon of development of fluffy formations (mould growth); it is also used to describe microscopic fungi derived from various taxonomic groups¹⁰. Humidity remains the key to their growth, yet they have shown an ability to adapt to the most adverse changes in their environment. They can become resistant to excessive acidity/basicity as well as to the presence of toxic substances. As they grow over different materials, mould fungi cause various adverse changes to occur. They secrete large quantities of hydrolytic enzymes, dissolving carbohydrates on large areas around their spreading colonies. They may also bring about the discoloration of certain pigments. As they grow into the surface beneath, their hyphae damage its structure, causing the paint layer to warp or become dislodged. The spreading mycelium forms multi-coloured stains on the surface of the paint, their removal being no easy task. The stains which appear on painted objects left in low-light conditions tend to have many different shades – cream, beige, yellow, orange, vermilion, carmine, purple, brown, olive, green and black¹¹.

Research methodology

The materials for research purposes have been prepared using the same techniques as had once been applied in the process of execution of the wall and ceiling paintings which adorn the interior of the church of St Stanislaus the Bishop in Boguszyce. A total of 50 samples of pinewood (*Pinus sylvestris* L.) with the

wody destylowanej, a następnie łącząc je ze spoiwem. Do sporządzenia spoiwa zastosowano kazeinę w proszku firmy Kremer Pigmente GmbH, nr kat. 63200. Wykonano kilka wariantów spoiwa na zimno. W zależności od użytych składników, proporcji oraz kolejności ich łączenia uzyskano spoiwa o odmiennych właściwościach optycznych, różnej gęstości, elastyczności i przyczepności do podłoża. Ostatecznie zastosowano spoiwo o następującym składzie i proporcjach: 5 g kazeiny, 0,5 g Ca(OH)_2 i 50 cm³ wody destylowanej.

Wzajemne proporcje spoiwa i pigmentu ustalano osobno dla każdego rodzaju przygotowywanej farby, poszczególne pigmenty (m.in. ze względu na swój skład chemiczny) wymagały bowiem różnej ilości spoiwa. Dobór optymalnego stosunku spoiwa do pigmentu był ważny ze względu na trwałość farby. Zbyt mała ilość spoiwa powodowała, że nie wszystkie cząsteczki pigmentu zostały połączone spoiwem, wynikiem czego było osypywanie się pigmentu z pomalowanej powierzchni próbki. Z kolei zbyt duża ilość spoiwa powodowała, że farba po wyschnięciu pękała. Po wielu próbach łączenia pigmentów ze spoiwem udało się stworzyć trwałe po wyschnięciu farby. Do badań użyto pigmentów z linii „pigmenty historyczne” firmy Kremer Pigmente GmbH¹³.

Zagruntowaną powierzchnię próbek, przed naniesieniem warstwy malarskiej, podzielono na cztery równe pola, następnie każdą z nich pokryto białą ołowiową (nr kat. 46000), czernią z winorośli (nr kat. 47010), sadzą (nr kat. 47250) oraz jednym z sześciu pigmentów chromatycznych – azurytem (nr kat. 10200), czerwienią żelazową (nr kat. 48600), cynobrem (nr kat. 10620), malachitem (nr kat. 10300), minią (nr kat. 42500) i smaltą (nr kat. 10010). Nie analizowano zgodności składu chemicznego pigmentów wykorzystanych w badaniach z pigmentami użytymi do wykonania polichromii w kościele pw. św. Stanisława Biskupa w Boguszycach. Wszystkie próbki przed zainfekowaniem poddano sterylizacji promieniami jonizującymi o dawce 28 kGy.

Badaniami objęto następujące gatunki grzybów pleśniowych: *Aspergillus niger* V.Tieghem, *Penicillium funiculosum* Thom, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Trichoderma viride* Person: Fries, *Alternaria tenuis* Link: Fries. Zgodnie z instrukcją ITB¹⁴ utworzono z nich mieszaninę zarodników grzybów testowych.

dimensions of 50 × 50 × 5 mm each were used for the test. Before applying the paint layer, each sample was coated on both sides with a solution of glutine glue (specifically rabbit-skin glue). Next, one of the surfaces of each sample was primed using gesso consisting of 12% rabbit-skin glue and chalk at a ratio of 1 : 2.5¹². Once dried, the mortar was then smoothed using sandpaper.

The paints used for the test were manufactured on-site by grinding the pigments, mixing them with small quantities of distilled water and then combining them with binders. The binder itself was made using powdered casein from Kremer Pigmente GmbH (catalogue no. 63200). A few variants of the binder were made, each time by soaking casein in cold water. Depending on the ingredients, proportions and order of mixing, the binders obtained featured different optical characteristics, density, elasticity and adhesiveness. In the end, a binder was used which had the following composition and proportions: 5 g of casein, 0.5 g Ca(OH)_2 and 50 cm³ of distilled water.

The ratios of pigment and binder were determined individually for each kind of paint, with the individual pigments requiring different quantities of binder due, among others, to the differences in their chemical composition. The selection of the optimum binder-pigment ratio was important, since it determined the durability of the paint. An insufficient quantity of binder resulted in only some of the pigment particles being bound together, which, in turn caused the pigment to become detached from the painted surface of the sample. Applying an excessive quantity of binder, on the other hand, caused the paint to crack after drying. Following many attempts at combining the pigments with the binder, in the end a formula was obtained which ensured that the paint remained durable after drying. The pigments used in the course of research formed part of a product line called “historical pigments” offered by the company Kremer Pigmente GmbH¹³.

Before the paint layer was applied, the primed surface of the samples was divided into four sections of equal size; next, the sections were covered with white lead (cat. no. 46000), vine black (cat. no. 47010), lamp black (cat. no. 47250) as well as one of six chromatic pigments – azurite (cat. no. 10200), red iron oxide (cat. no. 48600), cinnabar (cat. no. 10620),

Próbki zainfekowano zawiesiną zarodników grzybów testowych za pomocą szklanego atomizera laboratoryjnego. Pozostałe próbki pozostawiono niezainfekowane, jako próbki kontrolne. Wszystkie próbki (zainfekowane oraz kontrolne) umieszczono w inkubatorze laboratoryjnym na okres czterech tygodni w temperaturze 27°C i wilgotności 90%.

Ocena podatności pigmentów na wzrost grzybni

Po wyjęciu próbek z cieplarki wykonano dokumentację fotograficzną, następnie oczyszczono warstwę malarską z grzybni i pozostawiono do wyschnięcia.

Wzrost grzybni na próbkach oceniono stosując skalę przedstawioną w tabeli 1. Ocenę wykonano makroskopowo, wizualnie, osobno dla każdego z czterech pól na próbce. W celu otrzymania dokładnych wyników skorzystano z szablonu – siatki o wymiarach 25 × 25 mm, składającej się ze 100 kwadratów otworów.

Tab. 1. Skala ocen wzrostu grzybów pleśniowych na próbce¹⁵

Wynik badania	Skala ocen
Brak grzybni na powierzchni próbki	0
Rozwój do 10% powierzchni próbki	1
Rozwój większy niż 10% do 30% powierzchni próbki	2
Rozwój większy niż 30% do 50% powierzchni próbki	3
Rozwój większy niż 50% do 100% powierzchni próbki	4

Ocena zmian barwy pigmentów

Zmiany barwy w warstwie malarskiej wywołane działaniem grzybów pleśniowych oznaczano za pomocą spektrofotometru sferycznego X-Rite SP 60. Zmiany kolorystyczne rejestrowane były poprzez pomiar wartości L*, a*, b* w systemie barw CIELAB¹⁶, w trzech miejscach każdego z czterech pól na próbce. Dla każdego pigmentu określono zmianę barwy (między próbkami zagrzybionymi a próbką kontrolną), obliczając wartości parametrów: ΔE*, ΔL*, ΔC* oraz ΔH*.

Bezpośrednio po zakończeniu ekspozycji próbek na działanie grzybów pleśniowych z malatury próbek usunięto strzępki grzybni. Grzybnię usunięto

malachite (cat. no. 10300), minium (cat. no. 42500) and smalt (cat. no. 10010). No analysis as to the consistency between the chemical composition of the pigments used for testing and the pigments originally applied in the course of execution of the polychrome decorations at the church of St Stanislaus the Bishop in Boguszyce has been performed. Prior to fungal infestation, all samples have been sterilised using ionising radiation at a dose of 28 kGy.

The following species of mould fungi were used: *Aspergillus niger* V.Tieghem, *Penicillium funiculosum* Thom, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Trichoderma viride* Person: Fries, *Alternaria tenuis* Link: Fries. According to the ITB (Building Research Institute) manual¹⁴, they created a mixture of fungal spores for testing purposes.

The samples were infested using a suspension of fungus spores distributed by means of a glass laboratory atomizer. The remaining samples were left in an infestation-free state to serve as control samples. All samples (both infested and control ones) were placed inside a laboratory incubator for a period of four weeks in a temperature of 27°C and humidity of 90%.

Assessment of vulnerability of pigments to fungal growth

Once the samples were removed from the incubator, a photographic documentation was prepared; the paint layers were then scrubbed free of the mycelium and left to dry.

Tab. 1. Assessment scale for mould fungi infestation on samples¹⁵

Analysis result	Assessment scale
No fungal growth on the surface of the sample	0
Growth on up to 10% of the sample surface	1
Growth on more than 10% but no more than 30% of the sample surface	2
Growth on more than 30% but no more than 50% of the sample surface	3
Growth on more than 50%, up to 100% of the sample surface	4

Fungal growth on the samples was assessed using the scale presented in table 1. The assessment was performed macroscopically, on a visual basis, separately

mechanicznie przy użyciu miękkiej gąbki. Ze względu na znaczne rozluźnienie warstwy gruntu, będące efektem działania grzybów, zdecydowano się na ręczne oczyszczenie próbek. Zastosowanie odpowiednio miękkiej gąbki gwarantowało oczyszczenie próbek z grzybni powierzchniowej bez uszkodzenia warstwy malarskiej. Podczas oczyszczania powierzchni próbek nie stosowano żadnych substancji chemicznych. Po oczyszczeniu próbki pozostawiono do wyschnięcia. Następnie na każdej próbce wykonano pomiary i obliczono parametry określające zmianę barwy.

Całkowita różnica kolorystyczna ΔE^* została określona na podstawie wzoru¹⁷:

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

w którym:

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^*$$

gdzie:

ΔE^* – całkowita różnica barwy pomiędzy pomiarem wykonanym na próbce po zagrzybieniu a pomiarem na próbce kontrolnej,

L_1^*, a_1^*, b_1^* – wartości próbki kontrolnej (jest to średnia dwóch próbek kontrolnych),

L_2^*, a_2^*, b_2^* – wartości próbek po zagrzybieniu.

Różnica jasności ΔL^* między próbką zainfekowaną a próbką kontrolną została obliczona, stosując wzór¹⁸:

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$$

Różnica chromy ΔC^* między próbką zainfekowaną a próbką kontrolną została obliczona, stosując wzór¹⁹:

$$\Delta C^* = \Delta C_2^* - \Delta C_1^*$$

gdzie:

ΔC_1^* zdefiniowana jest równaniem: $\Delta C_1^* = (a_1^{*2} + b_1^{*2})^{1/2}$

ΔC_2^* zdefiniowana jest równaniem: $\Delta C_2^* = (a_2^{*2} + b_2^{*2})^{1/2}$

Różnica odcienia ΔH^* między próbką zainfekowaną a próbką kontrolną została określona według wzoru²⁰:

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

gdzie:

$$k_H = 1 \text{ dla } (a_2^* \times b_1^* - a_1^* \times b_2^*) \geq 0$$

$$k_H = -1 \text{ dla } (a_2^* \times b_1^* - a_1^* \times b_2^*) < 0$$

for each of the four sections of each sample. In order to obtain precise results, a template in the form of a grid with the dimensions of 25×25 mm was used, containing of 100 square-shaped apertures.

Assessment of pigment discoloration

Paint layer discoloration caused by mould fungi was measured using the X-Rite SP 60 sphere spectrophotometer. The changes in colour were recorded through the measurement of the L^* , a^* and b^* coordinate values using the CIELAB¹⁶ system, with measurements being taken in three spots of each of the four sections of each sample. For each pigment, the colour difference between the fungus-infested sample and the control sample was determined through the calculation of the values of the following parameters: ΔE^* , ΔL^* , ΔC^* and ΔH^* .

Immediately after exposure to mould fungi was discontinued, the mycelium hyphae were removed from the painted surface. The fungal growth (mycelium) was removed mechanically using a soft sponge. Due to the significant loosening of the primer as a result of fungal growth, all samples had to be cleaned manually. The use of a sufficiently soft sponge made it possible to remove the surface fungal growths from the samples without damaging the paint layer. No chemical substances were applied in the course of cleaning the samples. Once cleaned, the samples were left to dry. Afterwards, measurements were taken from each sample, followed by the calculation of colour difference parameters.

The total colour difference (ΔE^*) has been determined on the basis of the following formula¹⁷:

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

in which

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^*$$

where:

ΔE^* – total colour difference between the measurement taken from the fungus-infested sample and the control sample,

L_1^*, a_1^*, b_1^* – control sample values (an average of two control samples),

Zmianę barwy dla próbek białych określono, stosując ΔE^* , ΔL^* oraz różnicę Δa^* i Δb^* w miejsce ΔC^* i ΔH^{*21} .

Przyjęto, że różnica barwy:

$\Delta E^* < 0,4$ jest niemożliwa do zaobserwowania dla człowieka,

$\Delta E^* = 1$ jest dla połowy populacji niedostrzegalna,

$1 < \Delta E^* < 3,5$ jest niewielka,

$\Delta E^* = 3$ jest zauważalna dla większości populacji,

zatem wartości $\Delta E^* \geq 3$ uznaje się za granicę zmiany barwy²².

Wyniki badań

Ocena podatności pigmentów na wzrost grzybní

Na il. 1 przedstawiono obszar porośnięcia próbek przez grzybní. Powierzchnie próbek pokryte temperą kazeinową skolonizowały przede wszystkim grzyby *T. viride* oraz w mniejszym stopniu – *P. variotii* i *A. niger*. Pożywka oraz boki próbek zostały porośnięte głównie przez grzyby *A. tenuis* i *A. niger*. Według procentowej skali oceny wzrostu grzybów na próbkach (tab. 2.), największą odpornością charakteryzowała się minia – przyjęła ona najmniejsze wartości. Dużą odporność na działanie grzybów wykazała także biel ołowiowa. Ograniczony wzrost grzybní na tych próbkach związany jest z zawartością w pigmentach toksycznego dla mikroorganizmów ołowiu²³.

Niższą odporność na zagrzybienie wykazały azuryt, cynober, czerwien żelazowa i malachit. Co ciekawe, pigmenty te także zawierają w swym składzie toksyczne dla grzybów związki. Przyczyną dużego wzrostu grzybní mogła być duża zawartość substancji odżywczych w farbie²⁴ sporządzonej z tych

L_2^* , a_2^* , b_2^* – infested sample values.

ΔL^* (difference in brightness) between the infested sample and the control sample was calculated using the following formula¹⁸:

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$$

ΔC^* (difference in chroma) between the infested sample and the control sample was calculated using the following formula¹⁹:

$$\Delta C^* = \Delta C_2^* - \Delta C_1^*$$

where:

ΔC_1^* is defined by the following equation:

$$\Delta C_1^* = (a_1^{*2} + b_1^{*2})^{1/2}$$

ΔC_2^* is defined by the following equation:

$$\Delta C_2^* = (a_2^{*2} + b_2^{*2})^{1/2}$$

ΔH^* (difference in hue) between the infested sample and the control sample was calculated using the following formula²⁰:

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

where:

$$k_H = 1 \text{ for } (a_2^* \times b_1^* - a_1^* \times b_2^*) \geq 0$$

$$k_H = -1 \text{ for } (a_2^* \times b_1^* - a_1^* \times b_2^*) < 0$$

Difference in colour for white samples was determined by applying ΔE^* , ΔL^* and the difference between Δa^* and Δb^* in lieu of ΔC^* and ΔH^{*21} .

It has been assumed that the colour difference:

$\Delta E^* < 0.4$ is imperceptible to the human eye,

$\Delta E^* = 1$ is imperceptible for half of the population,

$1 < \Delta E^* < 3.5$ is negligible,

$\Delta E^* = 3$ is perceptible for the majority of the population, which means that $\Delta E^* \geq 3$ constitutes the threshold for colour difference²².

Research results

Assessment of vulnerability of pigments to fungal growth

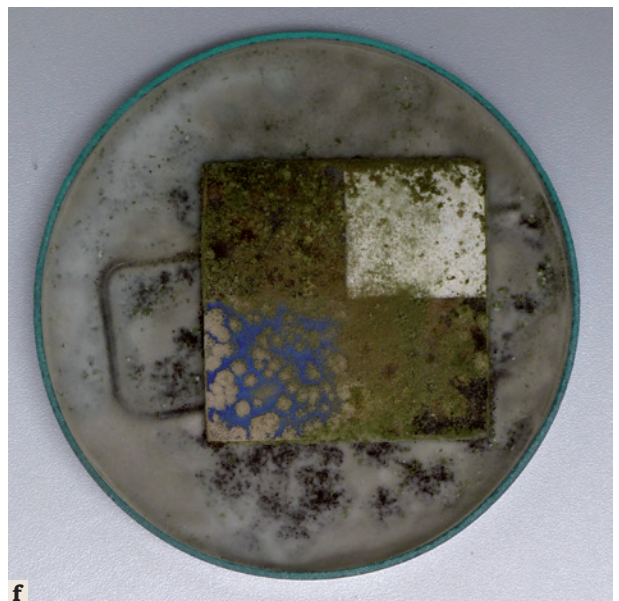
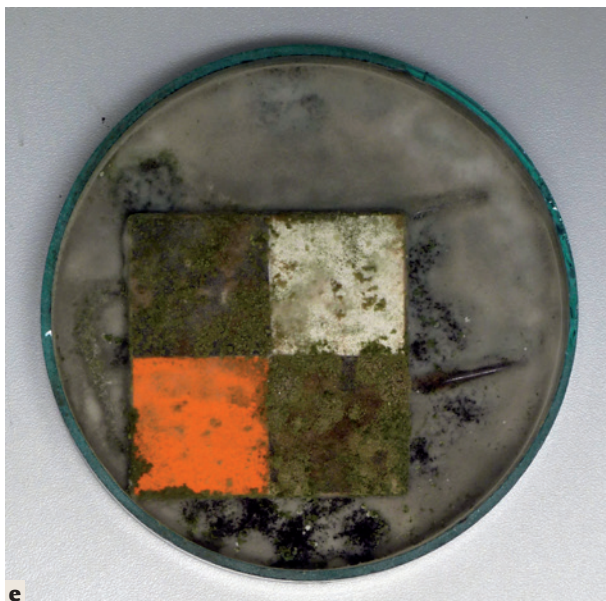
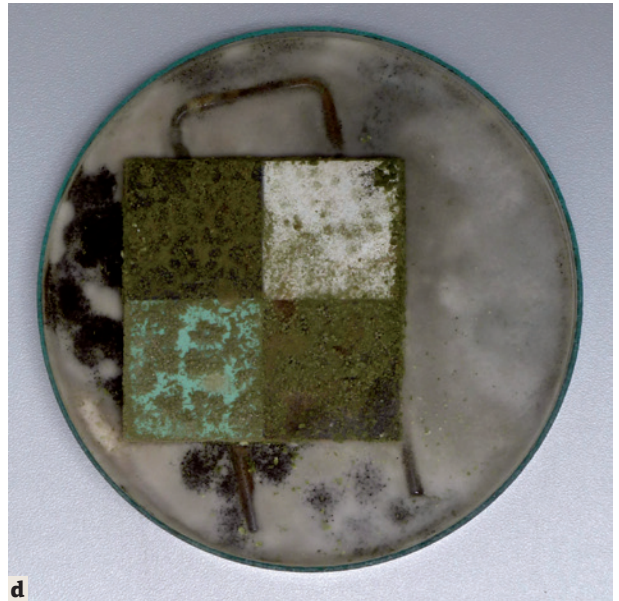
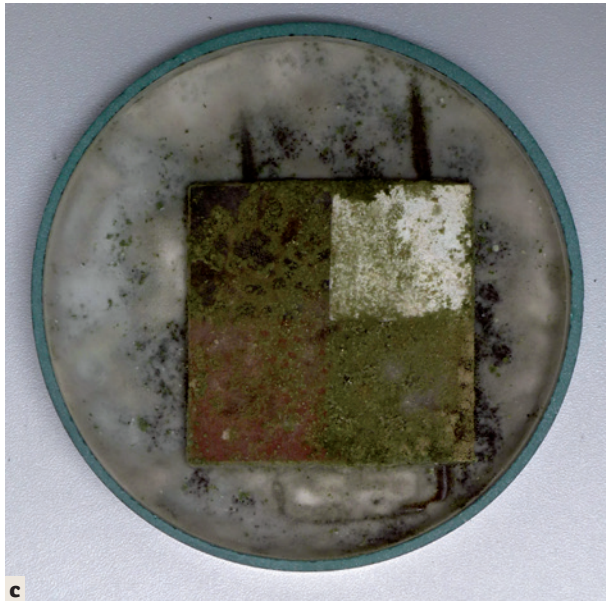
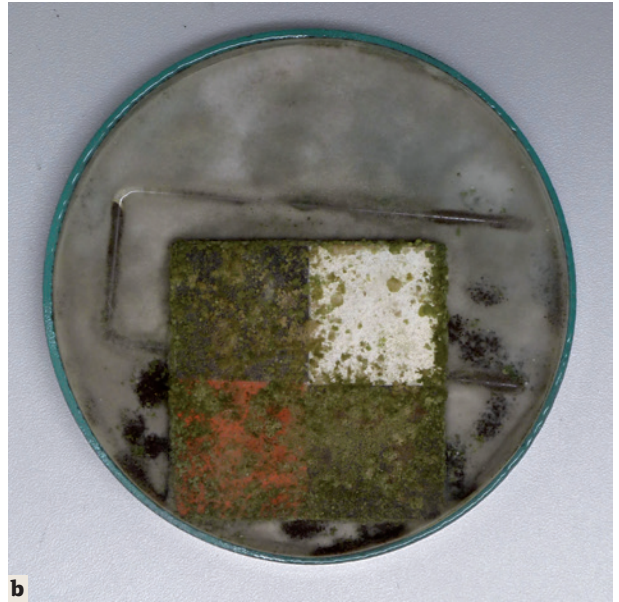
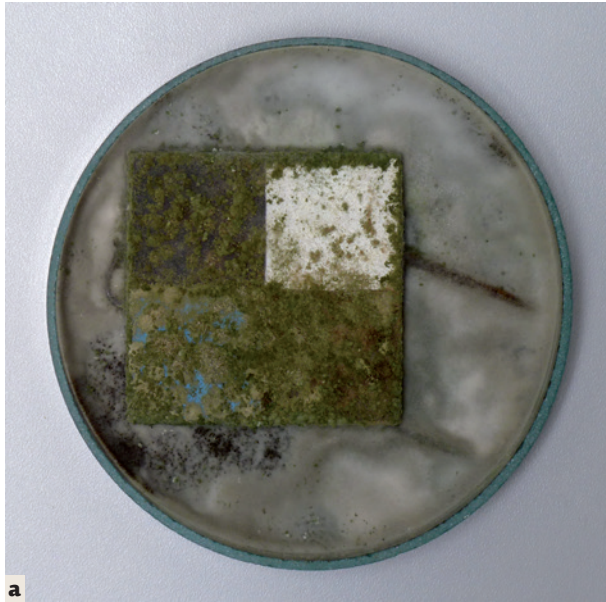
Fig. 1 shows the area of fungal infestation on the samples. The surfaces of the samples coated with casein tempera were mostly infested by *T. viride* and also by *P. variotii* and *A. niger*, albeit to a lesser extent. The

1. 1. Próbkí porośnięte zestawem grzybów pleśniowych

- azuryt-czerń z winorośli-biel-sadza
- cynober-czerń z winorośli-biel-sadza
- czerwien żelazowa-czerń z winorośli-biel-sadza
- malachit-czerń z winorośli-biel-sadza
- minia-czerń z winorośli-biel-sadza
- smalta-czerń z winorośli-biel-sadza

1. Samples infested with the mixture of mould fungi

- azurite – vine black – white – lamp black
- cinnabar – vine black – white – lamp black
- red iron oxide pigment – vine black – white – lamp black
- malachite – vine black – white – lamp black
- minium – vine black – white – lamp black
- smalt – vine black – white – lamp black



pigmentów, przy stosunkowo niskiej ilości związków rtęci, miedzi oraz żelaza. Co prawda żelazo nie jest klasyfikowane jako pierwiastek posiadający właściwości biobójcze, jednak jego wysoka koncentracja również wpływa toksycznie na grzyby²⁵. Spoiwo kazeinowe jest jednym z bardziej wrażliwych spoiw na atak mikroorganizmów spoiw malarskich²⁶. Należy także pamiętać, że działanie toksyczne niektórych substancji ujawnia się dopiero po przekroczeniu ich fizjologicznej koncentracji progowej²⁷, co mogło mieć miejsce w tym przypadku.

Próbki wykonane w technice tempery kazeinowej, zawierające sadzę oraz czerń z winorośli zostały porośnięte przez grzyby w największym stopniu (powyżej 90%). Przyczyny obfitego porośnięcia tych próbek przez pleśnie należy upatrywać w organicznym pochodzeniu owych pigmentów i zawartych w nich resztek związków organicznych (m.in. węglowodory nienasycone, tłuszcze itp.), stanowiących dobrą pożywkę dla grzybów.

Tab. 2. Podatność pigmentów na rozrost grzybni

pigment	stopień porośnięcia grzybni [%]	ocena
azuryt	86,0	4,0
biel ołowiowa	52,6	3,5
cynober	86,0	4,0
czerń z winorośli	93,5	4,0
czerwień żelazowa	84,3	4,0
malachit	88,3	4,0
minia	32,5	2,5
sadza	89,4	4,0
smalta	79,5	4,0

Ocena zmian barwy pigmentów

Przy użyciu spektrofotometru zmierzono wartości L*, a* i b* poszczególnych próbek. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Wyniki całkowitej różnicy kolorystycznej dla azurytu wykazały duże zmiany barwy wywołane grzybami pleśniowymi. Wartości ΔE* dla wszystkich próbek były większe od 3, a więc zauważalne dla człowieka. Zmiany wywołane pleśniami nastąpiły w kierunku koloru czerwonego oraz żółtego. Grzyby pleśniowe spowodowały także zmniejszenie chromy oraz zmianę jasności warstwy malarskiej.

culture medium and the sides of the samples were mostly infested with *A. tenuis* and *A. niger*. Based on the percentage scale of fungal growth assessment (see table 2), minium proved to be the most resistant of all pigments, with fungal growth figures for this pigment being the lowest. In addition, white lead also exhibited a high degree of resistance to fungal growth. The limited fungal growth on these samples has been the result of the presence of lead in the pigments in question, making them toxic to microorganisms²³.

Azurite, cinnabar, red iron oxide and malachite proved to be more vulnerable to fungal growth despite also containing compounds which are toxic to fungi²⁴. The cause of such rapid fungal growth could have been the high nutrient content in the paints made using these pigments, coupled with the relatively low quantity of mercury, copper and iron compounds. Although iron is not classified as an element having biocidal qualities, its high concentration also has a toxic effect on fungi²⁵. Casein binder belongs to a group of paint binders which are particularly vulnerable to biological infestation²⁶. It needs to be borne in mind that the toxic effects of certain substances may only manifest themselves once a physiological concentration threshold is crossed²⁷, which could have been the case in the present example.

The samples produced using the casein tempera technique, containing lamp black and vine black pigments, exhibited the greatest degree of fungal growth (over 90%). The causes of such extensive fungal infestation may be attributed to the organic derivation of these pigments and the residues of organic compounds (including unsaturated hydrocarbons, lipids etc.), which can serve as nutrients for the fungi.

Tab. 2. Susceptibility of pigments to fungal growth

pigment	degree of fungal growth [%]	assessment
azurite	86.0	4.0
white lead	52.6	3.5
cinnabar	86.0	4.0
vine black	93.5	4.0
red iron oxide	84.3	4.0
malachite	88.3	4.0
minium	32.5	2.5
lamp black	89.4	4.0
smalt	79.5	4.0

pigmenty	próbka kontrolna			próbki po zagrzybieniu			ΔE^*	ΔL^*	ΔC^*	ΔH^*
	L_1^*	a_1^*	b_1^*	L_2^*	a_2^*	b_2^*				
azuryt	44,54	-15,54	-7,95	45,98	-7,79	8,39	18,19	1,44	-5,96	-17,05
biel ołowiowa	87,94	-0,87	5,5	63,33	0,54	17,45	27,4	-24,61	1,41	11,95
cynober	48,34	41,9	28,92	40	23,96	22,68	20,9	-8,34	-17,92	6,29
czern z winorośli	25,33	0,21	-0,03	27,59	-0,4	7,21	7,59	2,26	6,99	1,90
czern żelazowa	31,52	11,85	8,506	31,21	9,7	12,39	4,87	-0,31	1,54	3,56
malachit	56,36	-17,25	9,37	52,84	-8,37	17,01	12,32	-3,52	-0,61	-11,7
minia	57,78	14,34	32,33	51,74	12,6	29,9	15,94	-6,035	-9,045	-4,97
sadza	25,17	-0,04	-0,44	28,14	2,09	5,13	6,66	2,97	5,09	3,09
smalta	37,62	-2,35	-8,79	42,28	-1,00	6,73	16,37	4,66	-2,11	-13,44

Tabela 3. Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych dla pigmentów

Wyniki pomiarów dla bieli ołowiowej, poddanej działaniu mieszaniny grzybów testowych, wskazują na wyraźne zmiany kolorystyczne w kierunku żółtego oraz pociemnienie warstwy malarskiej. Duża różnica nastąpiła także w odcieniu barwy. Mikroorganizmy spowodowały również niewielkie zwiększenie chromy.

Grzyby testowe działające na próbki pokryte cynobrem spowodowały różnice w barwie, jej odcieniu, chromie oraz jasności, zauważalne dla większości ludzi. Zmiany nastąpiły w kierunku koloru zielonego oraz niebieskiego. W wyniku działania grzybów pleśniowych warstwa malarska ściemniała, natomiast chroma uległa zmniejszeniu.

Zastosowane do badań grzyby pleśniowe spowodowały zauważalną zmianę barwy i jej odcienia dla próbek pokrytych czernią z winorośli. Zmiany nastąpiły w kierunku koloru zielonego oraz żółtego.

Tab. 3. Results of spectrophotometer measurements for pigments

pigments	control sample			fungus-infested samples			ΔE^*	ΔL^*	ΔC^*	ΔH^*
	L_1^*	a_1^*	b_1^*	L_2^*	a_2^*	b_2^*				
azurite	44.54	-15.54	-7.95	45.98	-7.79	8.39	18.19	1.44	-5.96	-17.05
white lead	87.94	-0.87	5.5	63.33	0.54	17.45	27.4	-24.61	1.41	11.95
cinnabar	48.34	41.9	28.92	40	23.96	22.68	20.9	-8.34	-17.92	6.29
vine black	25.33	0.21	-0.03	27.59	-0.4	7.21	7.59	2.26	6.99	1.90
black iron oxide	31.52	11.85	8.506	31.21	9.7	12.39	4.87	-0.31	1.54	3.56
malachite	56.36	-17.25	9.37	52.84	-8.37	17.01	12.32	-3.52	-0.61	-11.7
minium	57.78	14.34	32.33	51.74	12.6	29.9	15.94	-6.035	-9.045	-4.97
lamp black	25.17	-0.04	-0.44	28.14	2.09	5.13	6.66	2.97	5.09	3.09
smalt	37.62	-2.35	-8.79	42.28	-1.00	6.73	16.37	4.66	-2.11	-13.44

Assessment of pigment discoloration

The L^* , a^* and b^* parameters for individual samples were measured using the spectrophotometer. The results are presented in table 3.

The results for the total colour difference for azurite show substantial discoloration caused by the presence of mould fungi. The values of the ΔE^* parameter exceeded 3 for all samples, which means that the changes were all perceptible to the human eye. Discoloration resulting from the presence of mould led to a change in colour towards red and yellow. Mould fungi have also caused a reduction in chroma and a change in brightness of the paint layer.

Results of measurements for white lead paint layers exposed to the test fungal mixture indicate a manifest colour change (yellowing) and a darkening of the paint layer itself. The colour hue was also affected to a significant extent. In addition, the presence of microorganisms resulted in a slight chroma increase.

The test fungi which grew on the samples coated with cinnabar caused perceptible changes in colour, hue, chroma and brightness. There was a colour

Próbki zainfekowane mieszkanką grzybów testowych uległy nieznaczniemu rozjaśnieniu oraz odnotowano zwiększenie chromy.

Wyniki całkowitej różnicy kolorystycznej dla czerwieni żelazowej wskazują na niewielkie, ale zauważalne dla człowieka, zmiany barwy wywołane działaniem grzybów pleśniowych. Zmiany nastąpiły w obrębie barwy, jej odcienia, chromy oraz jasności. Barwy zmieniły się w kierunku koloru zielonego i żółtego. W większości przypadków nastąpiło zmniejszenie chromy.

Zmiany barwy dla malachitu, spowodowane działaniem grzybów pleśniowych, nastąpiły w kierunku koloru czerwonego i żółtego. Pleśń spowodowała zmniejszenie chromy, różnicy jasności warstwy malarskiej oraz wpłynęły na pociemnienie warstwy malarskiej.

Grzyby testowe wpłynęły znacznie na zmianę barwy oraz odcień próbek pokrytych minią. Zmiany te nastąpiły w kierunku zieleni i niebieskiego. Mikroorganizmy testowe spowodowały również zmniejszenie chromy warstwy malarskiej.

Różnice kolorystyczne w wyniku działania mieszkanki grzybów testowych na próbki pokryte sadzą były zauważalne dla oka ludzkiego, przy czym zmiany nastąpiły w kierunku czerwonego i żółtego. Warstwa malarska uległa rozjaśnieniu. Odnotowano także wzrost chromy.

Wyniki całkowitej różnicy kolorystycznej dla smalty wskazują na zauważalne dla człowieka zmiany barwy, wywołane grzybami pleśniowymi. Zmianie uległa także jasność oraz chroma warstwy malarskiej. Zmiany barwy nastąpiły w kierunku koloru czerwonego oraz żółtego. Odcień barwy w wyniku działania zestawu grzybów uległ dużej zmianie.

Podsumowanie

Na podstawie wyników spektrofotometrycznej analizy obrazu można stwierdzić, że grzyby pleśniowe powodują zmiany barwy badanych pigmentów. Wydaje się, że nie tylko jest to związane z barwą grzybni porastającej powierzchnie tempery kazeinowej oraz wytwarzanych zarodników²⁸, lecz przede wszystkim z biodeterioracją powodowaną przez pleśń.

Do najbardziej odpornych na wzrost grzybów pleśniowych należą minia i biel ołowiowa. Najniższą

zmianę towards green and blue. The presence of mould fungi caused the paint layer to darken, while the chroma was increased as a result.

The mould fungi used for testing purposes brought about a discernible change in colour and hue for samples coated with vine black. There was a colour change towards green and yellow. The infested samples exhibited a slight brightening of the paint layer as well as a slight increase in chroma.

The results for total colour difference for red iron oxide indicate small yet perceptible changes caused by the presence of mould fungi. They affected the colour itself, its hue, chroma and brightness. There was a colour change towards green and yellow. In most cases, this was accompanied by a decrease in chroma.

For malachite, the presence of mould fungi caused a colour change towards red and yellow. Mould infestation also resulted in a decrease in chroma, a decrease in the brightness difference of the paint layer as well as the darkening of the paint layer itself.

The test fungi have significantly affected the colour and hue of samples coated with minium. There was a change of colour towards green and blue. The test microorganisms have also caused a reduction in chroma of the paint layer.

The colour differences caused by the fungal infestation in case of samples coated with lamp black were perceptible to the human eye, resulting in a colour change towards red and yellow. An increase in brightness of the paint layer was also observed, as was an increase in chroma.

The results for the total colour difference for smalt-coated samples show perceptible discoloration caused by the presence of mould fungi. In addition, both the brightness and chroma of the paint layer have been affected. Discoloration led to a change towards red and yellow. The presence of the mixture of fungi applied to the sample has also caused a substantial change in hue.

Conclusion

Based on the results of spectrophotometric analysis, one may conclude that the presence of mould fungi result in the discoloration of the tested pigments. This appears to be linked not only to the colour of the mycelium growths present on the surfaces coated

odporność na wzrost grzybni wykazała czerń z winorośli. Podatność na porośnięcie grzybnia powierzchnią nie koresponduje jednak ze zmianami barwy wywołanymi działaniem pleśni.

Największą zmianę barwy w wyniku działania grzybów wykazała biel ołowiowa. Dużą zmianę barwy odnotowano również dla cynobru, minii, smalty i azurytu. Najbardziej odporna na zmiany kolorystyczne okazała się czerwień żelazowa. Wszystkie zmiany powstałe w wyniku działania pleśni są większe od 3, a więc zauważalne dla ludzkiego oka.

Warstwa malarska po zainfekowaniu grzybami pleśniowymi wykazała zmianę jasności barwy, przy czym część z nich uległa rozjaśnieniu, a część ściemniała. Największą zmianę jasności wykazała biel ołowiowa (pociemnienie). Stosunkowo dużą różnicę w jasności wykazały także cynober i minia (pociemnienie).

Dla poszczególnych pigmentów zmiany chromy przebiegały w różnych kierunkach. Największą zmianę tej cechy pod wpływem zestawu grzybów wykazały minia i cynober, a najmniejszą czerwień żelazowa.

Największą zmianę odcienia barwy na skutek działania pleśni odnotowano dla farb zawierających pigmenty niebieskie – azurytu i smalty, najmniejszą natomiast dla czerni z winorośli oraz minii.

Powyżej opisane zmiany barwy badanych pigmentów są w rzeczywistości wynikiem działania grzybów pleśniowych oraz wilgoci. Jak powszechnie wiadomo, woda pozostaje w ścisłym związku z procesami korozyjnymi, czyli procesami niszczenia materiałów na skutek chemicznego lub elektrochemicznego wpływu środowiska. Szereg doniesień wskazuje, że wilgoć samodzielnie wpływa na zmiany kolorystyczne niektórych pigmentów, np. powoduje ona przekształcenie niebieskiego azurytu w zielony malachit²⁹, pod wpływem długiej ekspozycji na światło słoneczne i wilgoć czerwony cynober zamienia się w czarny metacynober³⁰, malachit brązowieje³¹, a smalta szarzeje³². W niniejszych badaniach postanowiono nie analizować odrębnie obu czynników – wpływu wilgoci i grzybów pleśniowych na pigmenty, wraz z pojawieniem się wilgoci w środowisku zazwyczaj dochodzi bowiem do porażenia powierzchni materiału przez pleśń. Z kolei biorąc pod uwagę jedynie zmiany bezpośrednio związane z działaniem grzybów na pigmenty, trudno jednoznacznie rozgraniczyć, co jest

with casein tempera and of the spores they produce²⁸, but also, first and foremost, with the biodeterioration caused by such moulds.

Minium and white lead proved to be the most resistant to the growth of mould fungi among all the examined pigments. Vine black, on the other hand, exhibited the lowest degree of resistance to fungal infestation. Susceptibility to surface fungal growth does not, however, correspond to the colour changes caused by the presence of mould.

Among all the samples tested, it was those coated with white lead which showed the greatest degree of discoloration. Major changes also occurred for cinnabar, minium, smalt and azurite. By contrast, red iron oxide proved to be the most resistant to colour change. The value of all changes caused by the presence of mould is above 3, which means that all of them are visible to the human eye.

Following infestation by mould fungi, the paint layers exhibited a change in brightness – an increase or decrease, depending on the sample. Among all the pigments tested, it was white lead which showed the most substantial change in brightness, having darkened visibly as a result. Major changes in brightness were also detected for cinnabar and minium, which have likewise darkened.

Chroma changes differed for individual pigments. The most substantial changes in this regard occurred for minium and cinnabar, whereas red iron oxide proved to be the least susceptible to changes of this kind.

The most substantial changes in hue resulting from the presence of mould occurred in case of paints containing blue pigments – azurite and smalt, with vine black and minium proving the most resistant to changes of this type.

The changes in colour of the tested pigments described above are in fact the result of the presence of both mould fungi and humidity. As is commonly known, water remains inextricably linked to corrosive processes, i.e. the processes of material destruction caused by the chemical or electrochemical influence of the surrounding environment. There is ample evidence to suggest that moisture may, on its own, cause colour changes in certain pigments, for example causing blue azurite to become transformed into green malachite²⁹; likewise, prolonged exposure to sunlight and moisture causes red cinnabar to transform into

wynikiem działania enzymów hydrolitycznych, co natomiast efektem działania pozostałych wydzielin i wydalin grzybów. Jak powszechnie wiadomo, mieszanina wydzielin i wydalin grzybów w połączeniu z wodą może istotnie obniżyć odczyn podłoża, na którym rozwijają się grzyby. Zmiana pH podłoża bez wątpienia wpływa na zmianę barwy farb, pigmenty są charakteryzowane bowiem m.in. pod kątem wrażliwości na kwasy i zasady³³. W literaturze, oprócz ogólnikowych informacji o wrażliwości na kwasy i zasady, niestety brak jest danych dotyczących zmian kolorystycznych wynikających ze zmian odczynu środowiska będącego wynikiem zakwaszania go przez grzyby-pleśnie, z którymi można byłoby skonfrontować uzyskane wyniki. ■

black metacinnabar³⁰, while malachite³¹ and smalt³² become brown and black respectively under the same conditions. It has been decided that these two factors – the influence of moisture and mould fungi on pigments – would not be examined separately, for the appearance of moisture in the surrounding environment usually leads to the surface of the materials becoming infested with mould. If we take into account only the changes which were directly linked with the influence of fungi on the pigments, on the other hand, it will be difficult to draw a line between the effects of hydrolytic enzymes and the effects of other secretions and excretions produced by fungi. Obviously, a mixture of fungal secretions and excretions in combination with water may significantly decrease the pH of the surface infested by fungi. Such change in surface pH will inevitably have an impact on the paint colour, since one of the defining characteristics of pigments is their vulnerability to acids and bases³³. Apart from general information on the sensitivity to acids and bases, the existing literature on the subject does not provide any information on colour changes resulting from the changes in the pH of the surrounding environment brought about by its acidification by mould fungi, which means that there is no data against which the obtained results may be compared. ■

dr inż. Bogusław Andres – kierownik Zakładu Ochrony Drewna na Wydziale Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, rzeczoznawca mykologiczno-budowlany Polskiego Stowarzyszenia Mykologów Budownictwa we Wrocławiu, artysta plastyk, członek ZPAP-PSU.

mgr inż. Joanna Wojciechowska – absolwentka Wydziału Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, kierunku: konserwacja drewna zabytkowego.

Bogusław Andres, Ph.D. Eng. – head of the Department of Wood Protection of Faculty of Wood Technology of the Warsaw University of Life Sciences, expert in the field of construction and mycology of the Polish Association of Building Mycologists in Wrocław, artist, member of the Union of Polish Artists and Designers – Polish Applied Arts (ZPAP-PSU).

Joanna Wojciechowska, M.Sc. Eng. – graduate of Faculty of Wood Technology of the Warsaw University of Life Sciences (specialisation: conservation of antique wood).

Przypisy

- 1 S. Szymański, *Wystroje malarskie kościołów drewnianych*, Warszawa 1970, s. 41.
- 2 M. Lubryczyńska, *Konserwacja i restauracja renesansowych malowideł ściennych drewnianego kościoła pw. św. Stanisława biskupa w Boguszytach koło Rawy Mazowieckiej*, „Ochrona Zabytków” 2013, nr 1-4, s. 201.
- 3 Za: M. Lubryczyńska, jw., s. 202.
- 4 J. Prosnakowa, M. Puciata, *Prace konserwatorskie w drewnianym kościele parafialnym w Boguszytach koło Rawy Mazowieckiej*, „Ochrona Zabytków” 1961, nr 3-4, s. 64.

Endnotes

- 1 S. Szymański, *Wystroje malarskie kościołów drewnianych*, Warszawa 1970, p. 41.
- 2 M. Lubryczyńska, *Konserwacja i restauracja renesansowych malowideł ściennych drewnianego kościoła pw. św. Stanisława biskupa w Boguszytach koło Rawy Mazowieckiej*, „Ochrona Zabytków” 2013, no. 1-4, p. 201.
- 3 See: M. Lubryczyńska, op. cit., p. 202.
- 4 J. Prosnakowa, M. Puciata, *Prace konserwatorskie w drewnianym kościele parafialnym w Boguszytach koło Rawy Mazowieckiej*, „Ochrona Zabytków” 1961, no. 3-4, p. 64.

- 5 Patrz: M. Poksińska, Wyniki analizy próbek z dekoracji malarzkiej kościoła p.w. św. Stanisława biskupa w Boguszycach, Toruń 1997, s. 8; D. Jarmańska, Określenie składu chemicznego zaprawy i farb użytych do wykonania polichromii kościoła w Boguszycach, Warszawa 1997, s. 2-6; M. Lubryczyńska, Boguszyce koło Rawy Mazowieckiej, kościół parafialny p.w. św. Stanisława bpa. Ekspertyza konserwatorska i technologiczna renesansowej polichromii, Warszawa 1997, s. 24.
- 6 Patrz: M. Lubryczyńska, Problematyka ikonograficzna i konserwatorska drewnianego kościoła w Boguszycach koło Rawy Mazowieckiej, „Ochrona Zabytków” 2006, nr 3, s. 46-50; Taż, Drewniany kościół p.w. św. Stanisława Biskupa w Boguszycach k. Rawy Mazowieckiej. Zakończenie prac konserwatorskich i restauratorskich przy polichromowanych stropach, „Ochrona Zabytków” 2007, nr 1, s. 67-74; Taż, Konserwacja i restauracja renesansowych malowideł ściennych..., jw., s. 224-227.
- 7 M. Lubryczyńska, Problematyka ikonograficzna..., jw., s. 44.
- 8 M. Roznerska, P. Mikołajczyk, Malarstwo ścienne. Przyczyny powstawania zniszczeń, Toruń 1995, s. 56.
- 9 A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, Drobnoustroje i owady niszczące zabytki i ich zwalczanie, Toruń 2004, s. 98.
- 10 M. Piontek, Grzyby pleśniowe, Zielona Góra 1999, s. 13.
- 11 Patrz: M. Roznerska, P. Mikołajczyk, jw., s. 59; A.B. Strzelczyk, Zmiany estetyczne i strukturalne wywołane przez drobnoustroje, [w:] Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych, Łódź 2001, s. 28.
- 12 W. Ślesieński, Techniki malarskie. Spoiwa organiczne, Warszawa 1984, s. 92.
- 13 <http://www.kremer-pigmente.com/en/pigments/kremer-made-and-historic-pigments/>
Na stronie zamieszczone są dokładne charakterystyki poszczególnych pigmentów (m.in. skład chemiczny, odporność na zasady i kwasy).
- 14 Instrukcja nr 355/98 – Ochrona drewna budowlanego przed korozją biologiczną środkami chemicznymi. Wymagania i badania, Warszawa 1998, s. 3.
- 15 PN-EN 15457: 2008 – Farby i lakiery. Laboratoryjna metoda badania skuteczności w powłoce środków ochrony powłok przed grzybami, s. 11.
- 16 N. Ohta, A.R. Robertson, Colorimetry. Fundamentals and applications, Chichester 2005, s. 127. CIELAB jest modelem, w którym kolory wyrażone są liczbami, a sam model odzwierciedla to, w jaki sposób kolory postrzega ludzkie oko. Barwa opisana jest za pomocą parametru L – luminacja (jasność obrazu) oraz dwóch parametrów określających chromatyczność: a – oznaczającego przejście od zieleni (-a) do czerwieni (+a) oraz b – określającego przejście od niebieskiego (-b) do żółtego (+b). Wszystkie trzy osie są względem siebie prostopadłe.
- 17 PN-ISO 7724-3: 2003 – Farby i lakiery. Kolorymetria. Część 3: Obliczanie różnic barwy, s. 7.
- 18 Tamże.
- 19 Tamże.
- 20 Tamże.
- 21 Tamże.
- 22 D. Stepień, Tempera żółtkowa jako technika w malarstwie sztalugowym, według dawnych przekazów i twórczości wybranych współczesnych artystów, Warszawa 2010, s. 106.
- 23 A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, jw., s. 86.
- 24 Tamże. Bardziej podatne na biodeteriorację są farby zawierające dużą ilość spoiwa a niewielką ilość pigmentu, ponieważ wtedy ograniczone jest działanie tego ostatniego.
- 5 See: M. Poksińska, Wyniki analizy próbek z dekoracji malarzkiej kościoła p.w. św. Stanisława biskupa w Boguszycach, Toruń 1997, p. 8; D. Jarmańska, Określenie składu chemicznego zaprawy i farb użytych do wykonania polichromii kościoła w Boguszycach, Warsaw 1997, pp. 2-6; M. Lubryczyńska, Boguszyce koło Rawy Mazowieckiej, kościół parafialny p.w. św. Stanisława bpa. Ekspertyza konserwatorska i technologiczna renesansowej polichromii, Warsaw 1997, p. 24.
- 6 See: M. Lubryczyńska, Problematyka ikonograficzna i konserwatorska drewnianego kościoła w Boguszycach koło Rawy Mazowieckiej, „Ochrona Zabytków” 2006, no. 3, pp. 46-50; Ead, Drewniany kościół p.w. św. Stanisława Biskupa w Boguszycach k. Rawy Mazowieckiej. Zakończenie prac konserwatorskich i restauratorskich przy polichromowanych stropach, „Ochrona Zabytków” 2007, no. 1, pp. 67-74; Ead, Konserwacja i restauracja renesansowych malowideł ściennych..., op. cit., pp. 224-227.
- 7 M. Lubryczyńska, Problematyka ikonograficzna..., op. cit., p. 44.
- 8 M. Roznerska, P. Mikołajczyk, Malarstwo ścienne. Przyczyny powstawania zniszczeń, Toruń 1995, p. 56.
- 9 A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, Drobnoustroje i owady niszczące zabytki i ich zwalczanie, Toruń 2004, p. 98.
- 10 M. Piontek, Grzyby pleśniowe, Zielona Góra 1999, p. 13.
- 11 See: M. Roznerska, P. Mikołajczyk, op. cit., p. 59; A.B. Strzelczyk, Zmiany estetyczne i strukturalne wywołane przez drobnoustroje, [in:] Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych, Łódź 2001, p. 28.
- 12 W. Ślesieński, Techniki malarskie. Spoiwa organiczne, Warsaw 1984, p. 92.
- 13 <http://www.kremer-pigmente.com/en/pigments/kremer-made-and-historic-pigments/>
The company website contains detailed characteristics of individual pigments (including their chemical composition and resistance to acids and bases).
- 14 Manual no. 355/98 – protection of construction timbers against biological infestation using chemical agents. Requirements and testing methods, Warsaw 1998, p. 3.
- 15 PN-EN 15457: 2008 – Paints and varnishes. Laboratory method for testing the efficacy of film preservatives in a coating against fungi, p. 11.
- 16 N. Ohta, A.R. Robertson, Colorimetry. Fundamentals and applications, Chichester 2005, p. 127. CIELAB is a model wherein colours are expressed using specific numbers, with the model itself reflecting the manner in which colours are perceived by the human eye. Each colour is described using three coordinates: L – luminance (lightness of image) and two chromaticity parameters: a – indicating the position between green (-a) and red (+a) and b – indicating the position between blue (-b) and yellow (+b). All three axes are perpendicular towards one another.
- 17 PN-ISO 7724-3: 2003 – Paints and varnishes. Colourimetry. Part 3: Colour difference calculation, p. 7.
- 18 Ibid.
- 19 Ibid.
- 20 Ibid.
- 21 Ibid.
- 22 D. Stepień, Tempera żółtkowa jako technika w malarstwie sztalugowym, według dawnych przekazów i twórczości wybranych współczesnych artystów, Warsaw 2010, p. 106.
- 23 A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, op. cit., p. 86.
- 24 Ibid. Paints containing large quantities of binder and a small amount of pigment remain more susceptible to biodeterioration, since the protective effects of the latter are substantially reduced in such cases.

- 25 J. Ważny, A. Kundzewicz, *Conditions and possibilities of nanobiocides formulation for wood protection*. „Drewno – wood” 2008, t. 51, nr 180, s. 112.
- 26 A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, *op. cit.*, s. 86.
- 27 Patrz: V.G. Lilly, H.L. Burnett, *Fizjologia grzybów*, Warszawa 1959, s. 284; J. Ważny, A. Kundzewicz, *op. cit.*, s. 113.
- 28 A.B. Strzelczyk, *Zmiany estetyczne i strukturalne...*, *op. cit.*, p. 28.
- 29 Patrz: I. Istudor, *The Church of Voronet Monastery. Technical Considerations of the Mural Paintings*. „E_conservation” 2008, nr 7, p. 38; A. Lluveras, S. Boularand, A. Andreotti, M. Vendrell-Saz, *Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR*, „Applied Physics A” 2010, s. 363-375.
- 30 Patrz: M. Doerner, *Materiały malarskie i ich zastosowanie*, Warszawa 1975, s. 57; R. Nöller, *Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions*, „Studies in Conservation” 2014, nr 60, s. 80.
- 31 L. Losos, *Techniki malarskie*, Warszawa 1991, s. 22.
- 32 J. Werner, *Podstawy technologii malarstwa i grafiki*, Warszawa-Kraków 1981, s. 25.
- 33 J. Hopliński, *Farby i spoiwa malarskie*, Wrocław 1990, s. 186-191.
- 25 J. Ważny, A. Kundzewicz, *Conditions and possibilities of nanobiocides formulation for wood protection*. „Drewno – wood” 2008, vol. 51, no. 180, p. 112.
- 26 A.B. Strzelczyk, J. Karbowska-Berent, *op. cit.*, p. 86.
- 27 See: V.G. Lilly, H.L. Burnett, *Fizjologia grzybów*, Warsaw 1959, p. 284; J. Ważny, A. Kundzewicz, *op. cit.*, p. 113.
- 28 A.B. Strzelczyk, *Zmiany estetyczne i strukturalne...*, *op. cit.*, p. 28.
- 29 See: I. Istudor, *The Church of Voronet Monastery. Technical Considerations of the Mural Paintings*. „E_conservation” 2008, no. 7, p. 38; A. Lluveras, S. Boularand, A. Andreotti, M. Vendrell-Saz, *Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR*, „Applied Physics A” 2010, pp. 363-375.
- 30 See: M. Doerner, *Materiały malarskie i ich zastosowanie*, Warsaw 1975, p. 57; R. Nöller, *Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions*, „Studies in Conservation” 2014, no. 60, p. 80.
- 31 L. Losos, *Techniki malarskie*, Warsaw 1991, p. 22.
- 32 J. Werner, *Podstawy technologii malarstwa i grafiki*, Warsaw-Cracow 1981, p. 25.
- 33 J. Hopliński, *Farby i spoiwa malarskie*, Wrocław 1990, pp. 186-191.

Bibliografia / Bibliography

- Doerner M., *Materiały malarskie i ich zastosowanie*, Warszawa 1975.
- Hopliński J., *Farby i spoiwa malarskie*, Wrocław 1990.
- Istudor I., *The Church of Voronet Monastery. Technical Considerations of the Mural Paintings*, „E_conservation” 2008, nr 7.
- Jarmińska D., *Określenie składu chemicznego zaprawy i farb użytych do wykonania polichromii kościoła w Boguszytach*, Warszawa 1997.
- Lilly V.G., Burnett H.L., *Fizjologia grzybów*, Warszawa 1959.
- Lluveras A., Boularand S., Andreotti A., Vendrell-Saz M., *Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR*, „Applied Physics A” 2010, nr 99.
- Losos L., *Techniki malarskie*, Warszawa 1991.
- Lubryczyńska M., *Boguszyce koło Rawy Mazowieckiej, Kościół parafialny p.w. św. Stanisława bpa. Dokumentacja konserwatorska fragmentu polichromii znajdującego się na ścianie nawy południowej*, Warszawa 1997.
- Lubryczyńska M., *Problematyka ikonograficzna i konserwatorska drewnianego kościoła w Boguszytach koło Rawy Mazowieckiej, „Ochrona Zabytków”* 2006, nr 3.
- Lubryczyńska M., *Drewniany kościół p.w. św. Stanisława Biskupa w Boguszytach k. Rawy Mazowieckiej. Zakończenie prac konserwatorskich i restauratorskich przy polichromowanych stropach, „Ochrona Zabytków”* 2007, nr 1.
- Lubryczyńska M., *Konserwacja i restauracja renesansowych malowideł ściennych drewnianego kościoła pw. św. Stanisława biskupa w Boguszytach koło Rawy Mazowieckiej, „Ochrona Zabytków”* 2013, nr 1-4.
- Nöller R., *Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions*. „Studies in Conservation” 2014, nr 60 (2).
- Ohta N., Robertson A.R., *Colorimetry. Fundamentals and applications*, Chichester 2005.
- Piontek M., *Grzyby pleśniowe*, Zielona Góra 1999.
- Poksińska M., *Wyniki analizy próbek z dekoracji malarskiej kościoła p.w. św. Stanisława biskupa w Boguszytach*, Toruń 1997.
- Prosnakowa J., Puciata M., *Prace konserwatorskie w drewnianym kościele parafialnym w Boguszytach koło Rawy Mazowieckiej, „Ochrona Zabytków”* 1961, nr 3-4.
- Roznerska M., Mikołajczyk P., *Malarstwo ścienne. Przyczyny powstawania zniszczeń*, Toruń 1995.
- Stępień D., *Tempera żółtkowa jako technika w malarstwie sztalugowym, według dawnych przekazów i twórczości wybranych współczesnych artystów*, Warszawa 2010.
- Strzelczyk A.B., *Zmiany estetyczne i strukturalne wywołane przez drobnoustroje [w:] Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych*, Łódź 2001.
- Strzelczyk A.B., Karbowska-Berent J., *Drobnoustroje i owady niszczące zabytki i ich zwalczanie*, Toruń 2004.
- Szymański S., *Wystroje malarskie kościołów drewnianych*, Warszawa 1970.
- Ślesiński W., *Techniki malarskie. Spoiwa organiczne*, Warszawa 1984.
- Ważny J., Kundzewicz A., *Conditions and possibilities of nanobiocides formulation for wood protection*, „Drewno – wood” 2008, vol. 51, nr 180.
- Werner J., *Podstawy technologii malarstwa i grafiki*, Warszawa-Kraków 1981.
- Normy i procedury badawcze**
- PN-EN 15457: 2008 – *Farby i lakiery. Laboratoryjna metoda badania skuteczności w powłoce środków ochrony powłok przed grzybami*.
- PN-ISO 7724-3: 2003 – *Farby i lakiery. Kolorymetria. Część 3: Obliczanie różnic barwy*.
- Instrukcja nr 355/98 – *Ochrona drewna budowlanego przed korozją biologiczną środkami chemicznymi. Wymagania i badania*, Warszawa 1998.
- Źródła internetowe**
- www.kremer-pigmente.com/en/pigments/kremer-made-and-historic-pigments [data dostępu: 1.03.2017]