

Kinga Szczepińska, Zuzanna Rozłucka

Możliwości wykorzystania mikroskopii fluorescencyjnej UV do badania rozmieszczenia impregnatów wzmacniających w nasycanym drewnie na tle metod dotychczas stosowanych

Wstęp

Zagadnienie wzmacniania poprzez impregnację zniszczonej struktury drewna zabytkowego jest stale obecne w literaturze i praktyce konserwatorskiej. Zabieg ten polegający na przesycaeniu całej struktury drewna, bez względu na różny stopień zniszczenia poszczególnych partii, substancjami wzmacniającymi jest jednym z podstawowych w konserwacji drewnianych obiektów zabytkowych. Ma na celu przede wszystkim zahamowanie procesów niszczenia oraz poprawę właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych drewna. W przypadku obiektów polichromowanych, które cechuje złożona budowa techniczna i technologiczna, należy pamiętać, że stanowi ono jedynie podłoże dla opracowania malarskiego i pozłotniczego.

Podjmując zagadnienie głębokości i równomierności nasycenia, trzeba zaznaczyć, że drewno, a w szczególności drewno obiektów zabytkowych, ze względu na swoją budowę i wynikającą z niej niejednorodność pogłębioną w historii obiektu działaniem wszelkiego rodzaju procesów niszczących stanowi „dla impregnacji utwardzającej przypadek szczególnie złożony”, jak to trafnie ujął Marian Paciorek¹. Stąd niezwykle

1 M. Paciorek, *Badania wybranych tworzyw termoplastycznych stosowanych do impregnacji drewna*, „Studia i Materiały Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie”, t. III, Kraków 1993, s. 7–8.

trudne jest oszacowanie udziału wprowadzonej żywicy w poszczególnych strefach jego strukturalnej budowy.

Artykuł ten ma wykazać użyteczność mikroskopii fluorescencyjnej UV jako metody określania rozmieszczenia żywicy w drewnie poddanym zabiegom impregnacji wzmacniającej².

Metody badania skuteczności impregnacji wzmacniającej drewna – klasyfikacja i charakterystyka

Stosowane metody monitorowania efektywności impregnacji wzmacniającej drewna można w pewnym uproszczeniu podzielić na makroskopowe, czyli dotyczące całych obiektów lub ich fragmentów albo też wykonywane na próbkach o znacznych rozmiarach oraz na mikroskopowe polegające na obserwacji przygotowanych preparatów pod znacznym powiększeniem.

Badania makroskopowe opierają się zasadniczo na pomiarze lub tylko na szacowaniu gęstości drewna, na stwierdzeniu zmian jej wartości w wyniku przeprowadzonego zabiegu³.

Do metod posługujących się kryterium gęstości należą te, które wykorzystują promienie X. Zaliczana tu metoda podstawowego, stykowego prześwietlania promieniami Roentgena dostarcza jednak informacji tylko o niektórych wprowadzonych środkach⁴, pozwalając na wyciągnię-

2 Zagadnienia, których omówieniu poświęcony jest niniejszy artykuł, zawarte zostały w: K. Szczepińska, „Dobór rozpuszczalników żywic o optymalnych właściwościach do wzmacniania drewnianej rzeźby polichromowanej”, rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem prof. dr art. kons. Bogumiły Rouby, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Sztuk Pięknych, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Toruń 2007.

3 M. Paciorek, *Badania wybranych tworzyw termoplastycznych stosowanych do impregnacji drewna*, s. 81.

4 M. Kiepuszewska i M. Roznerska wskazują na pozytywne efekty uzyskane w odniesieniu do Paraloidu B-72, Osolanu KL i kalafonii oraz na bardzo małą wrażliwość oleju lnianego i masy woskowo-żywicznej. Por. M. Kiepuszewska, „Promienie Roentgena w badaniu dzieł sztuki: istota, źródła, metody, zastosowanie. Próba identyfikacji substancji wzmacniających drewno przy użyciu zapisu rentgenograficznego”. Pracę napisano w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej pod kierunkiem doc. dr hab. Marii Roznerskiej, UMK, Toruń 1985, s. 75, 77 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMIRP, nr 120); M. Kiepuszewska, M. Roznerska, *Próba identyfikacji sub-*

cie orientacyjnych wniosków jedynie na podstawie porównania rentgenogramów wykonanych przed i po zabiegu impregnacji. Prześwietlenia te nie pozwalają jednak na prowadzenie analiz ilościowych, ani na określenie rozmieszczenia żywicy w poszczególnych obszarach wzmacnianego materiału. Słuszna jest też uwaga, że w przypadku rzeźb fragmenty z nieregularnie zalegającym impregnatem będą przysyłane zarówno przez rzeźbiarski modelunek powierzchni, jak i przez warstwę polichromii. Elementy te z racji swej grubości oraz bliskości względem błony rtg, będą dawały obrazy o większej ostrości i czytelności⁵.

Zasadę zależności absorpcji promieniowania X od gęstości materiału wykorzystuje też metoda tomografii komputerowej. Wielkości zmian umownej gęstości impregnowanego drewna w poszczególnych strefach tego samego materiału wyrażone są skalą liniowego współczynnika osłabienia promieniowania X w jednostkach Hounsfielda. Tu również metodyka badań zakłada prowadzenie ich na tym samym materiale i przestrzeganie tych samych linii skanowania na wszystkich etapach zabiegu. Stwarza to warunki bezpośredniego odniesienia, pozwalając stosunkowo łatwo i bardzo dokładnie określić zachodzące zmiany w ujęciu ilościowym. Prawie całkowicie wyeliminowana zostaje zależność uzyskiwanego obrazu od grubości badanego materiału⁶.

stancji wzmacniających drewno przy użyciu zapisu rentgenograficznego, „Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo” 1993, t. XX, s. 169. M. Mietlicka natomiast badając próbki drewna różnych gatunków nasycone roztworami 10% Paraloidu B-72 metodami próżniowymi i przez zanurzenie, nie zaobserwowała różnic gęstości optycznej obrazów próbek nasyconych i nienasyconych. Por. M. Mietlicka, „Badania nad efektywnością zabiegów impregnacji wzmacniającej podobrazy drewnianych”. Praca magisterska napisana w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu, pod kierunkiem dr Bożeny Soldenhoff, Toruń 1998, s. 119 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMiRP, nr 203).

5 M. Kiepuszewska, „Promienie Roentgena w badaniu dzieł sztuki: istota, źródła, metody, zastosowanie”, s. 77; M. Kiepuszewska, M. Roznerska, *Próba identyfikacji substancji wzmacniających drewno przy użyciu zapisu rentgenograficznego*, s. 170; M. Paciorek, *Badania wybranych tworzyw termoplastycznych stosowanych do impregnacji drewna*, s. 69; M. Roznerska, M. Kiepuszewska, *Promieniowanie Roentgena w badaniu dzieł sztuki. Istota, źródła, metody, zastosowanie*, Toruń 1991, s. 100.

6 M. Paciorek, *Zastosowanie tomografii komputerowej do badania rozmieszczenia i udziału tworzywa w drewnie impregnowanym strukturalnie*, Czterdziestolecie Wydziału Konserwacji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie (1950–1990), Biblioteka

Doceniając zalety tej metody, należy także przytoczyć głosy zwracające uwagę na duże koszty tego typu analiz, kłopoty przy dużych gabarytach badanych obiektów, problem transportu i konieczność zachowania czystości mikrobiologicznej w miejscu badania⁷.

Trzeba wspomnieć też o metodzie radiometrycznego pomiaru gęstości drewna, pozwalającej w sposób nieniszczący określić gęstość drewna w dowolnie wybranym punkcie, z dokładnością mniejszą niż 10 kg/m³. Posługuje się ona techniką rozproszeniową promieniowania gamma. Przez skanowanie powierzchni obiektu uzyskuje się mapę natężeń promieniowania wstecznie rozproszonego, a po przeliczeniu wartości gęstości w danych punktach. Wyniki pomiarów nie wykazują znacznych zakłóceń wynikających z obecności pierwiastków ciężkich w warstwach malarskich. Efektem badania jest czytelna, plastyczna mapa rozkładu gęstości drewna⁸. Szersze zastosowanie tej metody okazuje się jednak, jak wskazują autorzy badań, niemożliwe ze względu na trudności związane z ochroną radiologiczną⁹.

Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, ser. B, t. 88, 1992, s. 213; idem, *Zastosowanie tomografii komputerowej do badania rozmieszczenia i udziału tworzywa w drewnie impregnowanym strukturalnie*, „Ochrona Zabytków” 1992, nr 3, s. 158–160, 162.

7 P. Mańkowski, E. Pilecka-Pietrusińska, *Wykorzystanie badań ultradźwiękowych w konserwacji drewna zabytkowego*, w: *Ars longa – vita brevis. Tradycyjne i nowoczesne metody badania dzieł sztuki. Materiały z sesji naukowej poświęconej pamięci Profesora Zbigniewa Brochwicza, Toruń 18–19 X 2002*, red. J. Flik, Toruń 2003, s. 173; M. Kiepuszewska, M. Roznerska, *Próba identyfikacji substancji wzmacniających drewno przy użyciu zapisu rentgenograficznego*, s. 100.

8 P. Mańkowski, E. Pilecka-Pietrusińska, E. Gierlik, M. Matejak, *Ocena stanu zachowania podobrazii drewnianych na podstawie nieniszczących pomiarów gęstości*, w: *Ars longa – vita brevis*, s. 343, 347; P. Mańkowski, E. Pilecka-Pietrusińska, E. Gierlik, *Połączenie metody radiometrycznej z ultradźwiękową do diagnostyki stanu zachowania drewna zabytkowego*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” 2002, nr 1–2, s. 36; eidem, *Radiometryczne badania stanu zachowania podobrazii z drewna*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” 2003, nr 1–2, s. 124–125, 128. Autorzy wyżej wymienionych artykułów swoje badania przeprowadzili na podobrazjach obrazów na deskach, impregnowanych i nieimpregnowanych, i choć mówiąc o zastosowaniu tej metody, odnoszą się ogólnie do „dzieł sztuki na podłożach drewnianych” (por. P. Mańkowski, E. Pilecka-Pietrusińska, E. Gierlik, *Radiometryczne badania stanu zachowania podobrazii z drewna*, s. 128), to brak wzmianek o próbach względem zabytków rzeźbiarskich bądź snycerskich.

9 P. Mańkowski, E. Pilecka-Pietrusińska, *Radiometryczne badania stanu zachowania podobrazii z drewna*, s. 182.

Mapę rozkładu gęstości drewna uzyskuje się również przez zastosowanie metody ultradźwiękowej. Polega ona na pomiarze prędkości ultradźwięków przechodzących przez drewno. Zniszczenia biologiczne powstałe w wyniku działalności grzybów i owadów, a także procesy starzenia drewna powodują obniżenie prędkości rozchodzenia się fal. Metoda umożliwia również monitorowanie zabiegu strukturalnego wzmacniania podobrazii drewnianych żywicami syntetycznymi¹⁰.

Do mikroskopowych metod monitorowania zabiegu impregnacji zaliczyć należy obserwacje w świetle przechodzącym i padającym. Autorzy stosujący tą metodę różnie jednak wypowiadają się na temat uzyskiwanych wyników. Bożena Soldenhoff pisze, że obserwacja w świetle padającym w powiększeniu 100x, preparatów wyciętych z impregnowanych kształtek drewna, pozwoliła uzyskać dane obrazujące rozłożenie żywicy¹¹. M. Mietlicka zaś, podsumowując obserwacje w świetle przechodzącym i padającym, w powiększeniach 100x, 200x, 400x, ocenia je negatywnie i podaje, że jedynie niektóre komórki wypełnia substancja żywiczna. Autorka nie potrafi jednak stwierdzić, czy był to stosowany przez nią Paraloid B-72, czy żywica naturalna¹². Obie natomiast autorki jako niezadowolające oceniają rezultaty prób wybar-

10 Ibidem, s. 182–183; P. Mańkowski, E. Pilecka-Pietrusińska, *Badania ultradźwiękowe drewna zabytkowego*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” 2001, nr 2, s. 16; P. Mańkowski, E. Pilecka-Pietrusińska, E. Gierlik, *Połączenie metody radiometrycznej z ultradźwiękową do diagnostyki stanu zachowania drewna zabytkowego*, s. 37.

11 B. Soldenhoff, *Wzmacnianie drewna roztworami żywic termoplastycznych*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo” 1987, t. XI, s. 100.

12 M. Mietlicka, „Badania nad efektywnością zabiegów impregnacji wzmacniającej podobrazii drewnianych”, s. 116. Autorce można zarzucić błąd w przygotowaniu impregnowanego drewna do badań mikroskopowych. Pisze ona, że: „Wycinki drewna zmiękczone mocząc w gorącej mieszaninie gliceryny i alkoholu 1:1”. Naszym zdaniem mogło to doprowadzić do choćby częściowego rozpuszczenia i wyprowadzenia do roztworu zastosowanego do nasycania Paraloidu B-72, zwłaszcza jeżeli autorka zastosowała się do zaleceń zamieszczonych w publikacji E. Mirowskiej, M. Poksińskiej, B. Rouby i I. Wiśniewskiej, gdzie czytamy: „Drewno musi być bowiem miękkie i dające się krajać. W tym celu należy je gotować przez kilka godzin w roztworze alkoholu i gliceryny (1:1)”. Por. E. Mirowska, M. Poksińska, B. Rouba, I. Wiśniewska, *Identyfikacja podobrazii i spoiw malarskich w zabytkowych dziełach sztuki*, Toruń 1992, s. 83.

wiania wycinków drewna safraniną¹³, 1% roztworem zieleni malachitowej i błękitem metylenowym¹⁴ oraz próby wprowadzenia do drewna roztworów żywic barwionych Sudanem IV, Rodaminą B i barwnikami tłuszczowymi¹⁵.

O pozytywnych rezultatach wykorzystania w tym celu mikroskopu skaningowego wzmiankują P. Buksalewicz, M. Gajdziński i K. Lutomski, którzy obserwowali preparaty przygotowane z próbek drewna napyłonego warstwą złota¹⁶. M. Paciorek poleca – jako że stosowane tworzywa termoplastyczne, ze względu na swoją budowę chemiczną, muszą być na potrzeby badań mikroskopem skaningowym znakowane, na przykład udziałem ciężkiego pierwiastka – dodatek powszechnie stosowanych środków ochronnych¹⁷.

Poza zastosowanym w powyższym omówieniu podziałem metod na makro- i mikroskopowe pozostaje wspomniana przez B. Soldenhoff i oceniana negatywnie próba ekstrakcji wycinków drewna w aparacie Soxhleta¹⁸, a także zastosowana przez M. Mietlicką spektrometria jądrowego rezonansu magnetycznego NMR. Tu jednak wstępne badania ¹³C-NMR, przeprowadzone dla oceny wnikania roztworu żywicy Paraloid B-72, użytej do nasycania drewna lipowego wskazują, że technika ta może być cennym źródłem informacji dotyczących dyfuzji impregnatu do materiału, będącego przedmiotem zabiegów konserwatorskich¹⁹.

13 M. Mietlicka, „Badania nad efektywnością zabiegów impregnacji wzmacniającej podobrazy drewnianych”, s. 116; B. Soldenhoff, *Wzmacnianie drewna roztworami żywic termoplastycznych*, s. 100.

14 M. Mietlicka, „Badania nad efektywnością zabiegów impregnacji wzmacniającej podobrazy drewnianych”, s. 116.

15 B. Soldenhoff, *Wzmacnianie drewna roztworami żywic termoplastycznych*, s. 100.

16 P. Buksalewicz, M. Gajdziński, K. Lutomski, *Wzmacnianie drewna zabytkowego przy użyciu preparatów Petrifo i Paraloid*, w: *Zabytkowe drewno konserwacja i badania*, Warszawa 1987, s. 112.

17 M. Paciorek, *Badania wybranych tworzyw termoplastycznych stosowanych do impregnacji drewna*, s. 63.

18 B. Soldenhoff, *Wzmacnianie drewna roztworami żywic termoplastycznych*, s. 100.

19 M. Mietlicka, „Badania nad efektywnością zabiegów impregnacji wzmacniającej podobrazy drewnianych”, s. 22.

W nurt badań mikroskopowych wpisują się również te z wykorzystaniem mikroskopii fluorescencyjnej UV²⁰.

Mikroskopie fluorescencyjna UV – zagadnienia ogólne

Wcześniejsze badania wskazują, że metoda ta może poszerzyć asortyment badań służących ocenie bezpieczeństwa i skuteczności zabiegów konserwatorskich wszędzie tam, gdzie istotnym aspektem jest penetracja spoiw²¹. Stwierdzenie to wychodzi naprzeciw postawionemu tu problemowi badawczemu – dążeniu do określenia rozmieszczenia żywicy, a więc również poznania zakresu i kierunków penetracji roztworu w nasycanym drewnie. Przy wyborze metody istotne były także wzmianki M. Paciorka o możliwości określenia przy użyciu luminescencji UV głębokości wnikania i rozmieszczenia impregnatów w drewnie oraz zakresu zachodzących zjawisk ekstrakcji rozpuszczalnych składników. Autor ten intensywność świecenia uznaje za czynnik pomocny w określeniu ilościowego udziału tworzywa w nasycanym materiale²².

Mikroskopia fluorescencyjna UV jest jedną z technik konwencjonalnej mikroskopii optycznej. Wykorzystuje ona zjawisko fotoluminescencji zachodzące pod wpływem promieniowania ultrafioletowego²³. Fotoluminescencja, zwana też fluorescencją jest jedną z form promieniastej dezaktywacji wzbudzonych elektronowo cząsteczek²⁴.

20 Do podjęcia tej problematyki skłoniły nas bardzo znaczące pozytywne efekty wykorzystania tej metody do badania przekrojów stratygraficznych próbek pobranych z obiektów zabytkowych oraz, przede wszystkim, monitorowania współczesnych procesów konserwatorskich, takich jak dublaż, konsolidacja, wzmacnianie zabytkowych płócien i oczyszczanie, osiągnięte przez Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK w Toruniu.

21 Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna. Zastosowanie w badaniu budowy i procesów konserwatorskich malarstwa sztalugowego*, Toruń 2000, s. 138.

22 M. Paciorek, *Badania wybranych tworzyw termoplastycznych stosowanych do impregnacji drewna*, s. 61.

23 F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, t. I, Cambridge 1992, s. 1–2; Z. Rozłucka, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna UV w badaniu przekrojów warstw malarskich. Wpływ niektórych pigmentów na fluorescencję spoiw*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” 2003, nr 3–4, s. 13.

24 *Encyklopedia techniki. Chemia*, Warszawa 1993, s. 413; *Leksykon naukowo-techniczny*, Warszawa 2001, s. 252; F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, s. 20; Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 16.

W mikroskopii fluorescencyjnej UV część światła padającego, zwanego też wzbudzającym (o długości fali 300–400 nm), zostaje przez preparat zaabsorbowana, a następnie reemitowana w postaci fluorescencji. Długość fali światła emitowanego jest większa niż światła padającego. Aby, pomimo silnego oświetlenia, umożliwić obserwację fluorescencji o stosunkowo słabym natężeniu, światło używane do wzbudzania jest filtrowane za pomocą filtra zaporowego, umieszczonego między preparatem a okiem. Jest on nieprzepuszczalny w zakresie długości fali stosowanej do wzbudzania, a przepuszczalny w przedziale długości większych, obejmujących fluorescencję w zakresie widzialnym (400–700 nm)²⁵.

Fluorescencja cząsteczki (lub jej brak) zależy od jej struktury i od środowiska, w którym jest ona umieszczona²⁶. Podstawowe struktury wykazujące tę zdolność, powszechne w związkach fluorescencyjnych, nazywane są luminoforami²⁷. W obecności innych struktur, zwanych fluorogenami zyskują one funkcję fluoroforów²⁸. Luminofory, ze względu na skład chemiczny, dzieli się na organiczne i nieorganiczne. Do nieorganicznych zaliczane są pochodne stylbenu. Luminofory organiczne są zwykle dość złożonymi związkami, ze sprzężonym układem wiązań podwójnych. Typowymi przykładami są tu systemy aromatyczne, powstałe ze sprzężonych pierścieni benzenu, jak naftalen, fenantren, antracen oraz ich pochodne, jak na przykład chloronaftalen, dwubromonaftalen, a także systemy heterocykliczne, jak kumaryna, s-triazyna, benzoksazol²⁹. Typowymi fluorogenami są systemy wiązań podwójnych i pewne podstawniki, takie jak -C=C-, -CO-, -CH=N-, p-fenylen, -CH=CH-COOH oraz -CN. Układy takie mogą być wbudowane w cząsteczkę związku aromatycznego lub heterocyklicznego, tworząc systemy

25 F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, s. 2; Z. Rozłucka, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna UV w badaniu przekrojów warstw malarskich*, s. 13; Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 21.

26 F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, s. 28.

27 *Encyklopedia dla wszystkich. Chemia*, Warszawa 2001, s. 208; *Encyklopedia fizyki*, t. II: K–P, Warszawa 1973, s. 219; *Leksykon naukowo-techniczny*, s. 481; PN-90/E-01005 *Technika świetlna. Terminologia*, s. 28; Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 17.

28 Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 17.

29 Ibidem; *Encyklopedia fizyki*, t. II, s. 219.

wiązań sprzężonych, gdzie drgania elektronów mogą zachodzić wzdłuż całego skonfigurowanego układu. W miarę jego wzrostu długość fali fluorescencji rośnie, a energia spada³⁰.

Wśród związków chemicznych, wykazujących zdolność do fluorescencji, najważniejszą grupę stanowią barwniki fluorescencyjne. Przekształcają one część pochłoniętej energii świetlnej w ciepłą, część zaś wypromieniowują w postaci promieni świetlnych o większej długości fali, dzięki czemu stwarzają wrażenie świecenia światłem o innej, głębszej barwie niż barwa pochłoniętego promieniowania. Emitują fluorescencję w zakresie od błękitu do czerwieni. Znanymi przykładami są Lumogen i Rodamina B³¹. Szczególną grupę tego typu barwników stanowią środki optycznie rozjaśniające, które jako że nie absorbują światła w widzialnym zakresie widma, są bezbarwne lub prawie bezbarwne. Po wzbudzeniu ultrafioletem emitują natomiast błękitną fluorescencję³². Obecnie znanych jest ponad tysiąc rozjaśniaczy optycznych, uzyskiwanych syntetycznie. Większość z nich, około 80%, stanowią pochodne stylbenu. Pozostałe to pochodne kwasu 4,4'-bis-(triazynyloamino) stylbenodisulfonowego-2,2', a także pirazoliny, kumaryny, azolu, pyrenu i naftalimidu³³.

30 M. Gołygowska, „Badania procesu penetracji środków do czyszczenia malowideł sztalugowych”. Praca magisterska wykonana w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej pod kierunkiem prof. dr Marii Roznerskiej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Toruń 2000, s. 58 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMIRP, nr 213); Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 17.

31 Ibidem, s. 57; s. 17–18; *Encyklopedia dla wszystkich*, s. 43; *Encyklopedia techniki*, s. 72.

32 M. Gołygowska, „Badania procesu penetracji środków do czyszczenia malowideł sztalugowych”, s. 58; J. Gronowska, *Podstawy fizykochemii barwników*, Toruń 1997, s. 19; F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, s. 8, 88; Z. Rozłucka, J. Arszyńska, *Próba oceny głębokości oddziaływania środków do czyszczenia powierzchni obrazów sztalugowych*, „Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki” 2002, nr 3–4, s. 88; Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 18–19.

33 M. Gołygowska, „Badania procesu penetracji środków do czyszczenia malowideł sztalugowych”, s. 58–59; J. Gronowska, *Podstawy fizykochemii barwników*, s. 20–21; F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, s. 88; Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 19.

Należy zauważyć i podkreślić zalety mikroskopii fluorescencyjnej, odróżniające ją od innych technik mikroskopowych. Oferuje ona wysoką wrażliwość i specyficzność. Składniki preparatu mogą być widzialne, nawet jeżeli występują w ekstremalnie małych ilościach. Ponadto mikroskopia fluorescencyjna wymaga stosowania bardzo niewielkich ilości znaczników³⁴.

Historia wykorzystania promieniowania ultrafioletowego w badaniach drewna, szczególnie zabytkowego drewna impregnowanego, jest bardzo skromna. Ogranicza się do pojedynczych prób. W roku 1953 S. Wanin wspomina o badaniach nad przenikaniem przez cienkie warstwy drewna promieni o różnej długości fal, stwierdzając niemal całkowitą nieprzepuszczalność drewna dla promieni ultrafioletowych³⁵.

M. Mietlicka natomiast badania luminescencji drewna impregnowanego Paraloidem B-72 prowadziła na próbkach, w przypadku których do roztworu impregnatu nie dodano znacznika – barwnika fluorescencyjnego. Stąd zapewne określone wyniki. Dokonując oceny tej części swych badań, uznała, że zastosowane metody „są całkowicie nieprzydatne, gdyż żywica Paraloid B-72 nie wykazuje luminescencji w świetle UV, a także jej obecność w strukturze drewna nie wpływa na zmianę naturalnej luminescencji drewna.”³⁶. Należy uznać, że wnioski te stanowią konsekwencję niedoskonałości przyjętej przez autorkę metody.

Wobec znanych zalet mikroskopii fluorescencyjnej UV, udanych prób zastosowania znaczników fluorescencyjnych do badania procesów konserwacji malarstwa sztalugowego podjęto próby wykorzystania tej metody do określania rozmieszczania żywicy w drewnie poddanym zabiegom impregnacji wzmacniającej.

34 F. W. D. Rost, *Fluorescence microscopy*, s. 1, 8.

35 S. Wanin, *Nauka o drewnie*, Warszawa 1953, s. 122.

36 M. Mietlicka, „Badania nad efektywnością zabiegów impregnacji wzmacniającej podobrazii drewnianych”, s. 115–116. Por. także przypis 12.

Metodyka badań. Wybór znaczników użytych w badaniach. Przygotowanie roztworów

Do roztworów dodawano znaczniki, w odniesieniu do których literatura przedmiotu odnotowuje pozytywne efekty ich wykorzystania, nie stwierdzając jednocześnie zmiany zabarwienia badanego materiału konserwatorskiego w świetle widzialnym. Założono, że warunkiem właściwego przeprowadzenia badań jest uzyskanie jak najbardziej jednorodnych mieszanin znaczników z roztworami żywic w danych rozpuszczalnikach.

Spośród barwników fluorescencyjnych wybrano fiolet fluorescencyjny³⁷ (naftalimid, emanator fluorescencyjny 331, firmy Kremer, o numerze katalogowym 94730), dostępny w postaci żółto zabarwionego proszku³⁸.

37 Informacje o stosowaniu fioletu fluorescencyjnego można znaleźć w: M. Kwapiszewski, „Dawne pasty do usuwania przemalowań na podobrazicach drewnianych”. Praca magisterska wykonana pod kierunkiem prof. dr Marii Roznerskiej, prof. dr Bogumiły Rouby przy współpracy mgr Joanny Arszyńskiej w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK. Dział badań poświęcony zagadnieniom fluorescencji UV wykonano pod kierunkiem dr Zuzanny Rozłuckiej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Sztuk Pięknych, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Toruń 2003, s. 104 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMiRP, nr 234); M. Potz, „Uzupełnianie ubytków w zabytkowych mozaikach szklanych”. Praca magisterska wykonana od kierunkiem prof. dr B. Rouby i dr. R. Rogala w Zakładzie Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK. Program badań wykonany we współpracy z dr E. Szmít-Naud, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Sztuk Pięknych, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Toruń 2003, s. 72 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKMiRP, nr 232); Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 13.

38 Katalog dystrybutora zalicza go do grupy barwników Lumogen, które jak podaje: „Szczególnie dobrze jest [...] rozrabiać z bezbarwnymi lakierami na bazie tworzyw sztucznych, np. Paraloid B72”. W ofercie znajduje się również, pod numerem 9473ac, gotowy lakier fluorescencyjny na bazie fioletu fluorescencyjnego, rozpuszczonego w roztworze Paraloidu B-72. W aktualnym, przeznaczonym dla polskiego odbiorcy, katalogu brak jednak jakichkolwiek wzmianek o zastosowanych, bądź polecanych do zastosowania rozpuszczalnikach. Por. *Kremer Pigmente. Materiały dla konserwatorów zabytków, pozłotników i artystów plastyków*, edycja polska 2005, s. 44. Wcześniejsza, anglojęzyczna wersja katalogu, z której korzystano w trakcie prowadzenia badań, zamieszczona na stronie internetowej <http://www.kremer-pigmente.de> (27.01.2004), jako idealne spoiwo dla barwników tej grupy wymienia Paraloid B-72 rozpuszczony w octanie etylu.

Z grupy środków optycznie rozjaśniających przeprowadzono próby z dwoma helioforami 4BCextra³⁹ i PER⁴⁰. Pierwszy z nich jest solą sodową kwasu dwuminostylbenowego, drugi jest również pochodną stylbenową⁴¹.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano 10% roztwory żywicy akrylowej Paraloid B-72 w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu (eter metylo-
wyglikolu propylenowego) i eterze metylowym glikolu dipropylenowego⁴².

Znaczniki rozpuszczano w roztworach w temperaturze pokojowej. Celem lepszego połączenia znacznika z roztworem żywicy mieszano je, a następnie pozostawiono na 24 godziny.

W przypadku roztworów toluenowych dla znaczników PER i 4BCextra nie zaobserwowano rozpuszczania. Pozostały one na dnie

39 Heliofor 4BCextra stosowany był w następujących pracach badawczych: M. Balcer, „Canpac – środek stosowany do usuwania zabrudzeń powierzchniowych w malarstwie sztalugowym. Badanie właściwości i szkodliwości”. Praca magisterska pod kierunkiem prof. dr art. kons. Bogumiły Rouba przy współpracy mgr Joanny Arszyńskiej, badania specjalistyczne prowadzone przez dr Zuzannę Rozłucką i dr Elżbietę Smit-Naud, Zakład Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 2004, s. 68–69, 71 (egzemplarz maszynopisu przechowywany w bibliotece ZKM i RP, nr 236); M. Gołygowska, „Badania procesu penetracji środków do czyszczenia malowideł sztalugowych”, s. 67, 69, 70, 82, 84, 85, 87–94; M. Kwapiszewski, „Dawne pasty do usuwania przemalowań na podobrazjach drewnianych”, s. 104–105; Z. Rozłucka, J. Arszyńska, *Próba oceny głębokości oddziaływania środków do czyszczenia powierzchni obrazów sztalugowych*, s. 88; Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 43, 107, 138.

40 PER stosowany był w następujących pracach badawczych: M. Gołygowska, „Badania procesu penetracji środków do czyszczenia malowideł sztalugowych”, s. 67, 69, 70; M. Kwapiszewski, „Dawne pasty do usuwania przemalowań na podobrazjach drewnianych”, s. 104–105; Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 43, 107, 138.

41 W badaniach wykorzystano próbki obu preparatów polecane i pozyskane do Zakładu Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej UMK z Zakładów Chemicznych Organika-Zachem w Bydgoszczy, na potrzeby wcześniejszych badań. Por. Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 43.

42 Wybór rozpuszczalników, których roztwory służą tu do przedstawienia możliwości mikroskopii fluorescencyjnej UV do badania rozmieszczenia impregnatów wzmacniających w nasycanym drewnie dokonany został na potrzeby rozprawy doktorskiej Kingi Szczepińskiej. Użyte znaczniki mogą być stosowane również w roztworach żywic w innych rozpuszczalnikach, cechujących się zdolnością rozpuszczania ich w żądanym stosunku ilościowym, z wytworzeniem układów jednorodnych roztworów.

w postaci osadu powodując jedynie zmętnienie i żółtawe zabarwienie roztworów nad osadem. Analogiczne wyniki uzyskano dla znacznika 4BCextra w pozostałych dwóch rozpuszczalnikach. Dla znacznika PER w przypadku 1-metoksy-2-propanolu uzyskano roztwór o charakterze koloidalnym, a w przypadku eteru metylowego glikolu dipropylowego klarowny, opalizujący fioletowo roztwór pozbawiony żółtawego zabarwienia. Dla fioletu fluorescencyjnego klarowne, opalizujące fioletowo roztwory uzyskano we wszystkich przypadkach.

Badania wstępne

Wykonane zostały ze względu na ewentualną, mogącą utrudniać obserwacje, fluorescencję samego drewna. Celem ich było stwierdzenie możliwości odczytywania obecności żywicy w impregnowanym drewnie na drodze obserwacji makro- i mikroskopowych z wykorzystaniem znakowanych roztworów. Znacznika PER użyto w ilości 0,5% w stosunku do masy roztworu, natomiast 4BCextra i fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,2%.

Badania wykonano na wycinkach drewna pobranych z płaszczyzn przekroju poprzecznego deski lipowej i sosnowej. Umieszczono je na szkiełkach mikroskopowych, a następnie naniesiono na nie kroplami badane roztwory, tak aby były całkowicie zatopione w impregnacji. W przypadku, gdy znacznik tworzył z roztworem impregnatu niejednorodną mieszaninę, z osadem gromadzącym się na dnie, stosowano roztwór z nad osadu. Porównawczo wykonano analogiczne próby z roztworami nieznakowanymi. Obserwowano także nieimpregnowane wycinki samego drewna oraz krople roztworów naniesione na szkiełka.

Przeprowadzono obserwacje makroskopowe i mikroskopowe⁴³ w świetle widzialnym i ultrafioletowym.

⁴³ Obserwacje przeprowadzono używając mikroskopu fluorescencyjnego ECLIPSE 600, wyposażonego w obiektywy Nikon Plan Fluor. Może on pracować zarówno w świetle widzialnym, jak i ultrafioletowym. Do pracy w UV wykorzystywana jest zintegrowana z mikroskopem lampa rtęciowa Nikon Super HB1010AF. Do obserwacji fluorescencji próbek stosowano standardowy blok filtrów UV2A, o następujących parametrach EX 330-380 nm, BA 420 nm. Dla obserwacji próbek w świetle widzialnym wykorzystywano zewnętrzny, stereoskopowy, światłowodowy oświetlacz halogenowy. Opis sprzętu za: Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 36.

Na wstępie, na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że dla roztworu w eterze metylowym glikolu dipropylenowego z dodatkiem znacznika PER w ilości 0,5% w stosunku do masy roztworu oraz we wszystkich rozpuszczalnikach z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,2% użyte ilości znaczników są zbyt duże, nie mieszczą się w granicach pomiaru.

Badania na drewnie niepolichromowanym

Miały na celu zbadanie możliwości określenia różnic w rozmieszczeniu impregnatu w drewnie w zależności od zastosowanej metody nasycania i od właściwości użytego rozpuszczalnika.

Nasycanie kostek drewna sosnowego metodą wznoszenia kapilarnego

W badaniu posłużono się kostkami drewna sosnowego o wymiarach 18–19 x 48 x 20–21 mm. Użyto drewna sezonowanego, pochodzącego z obiektu zabytkowego, gdzie zostało ono wtórnie użyte jako dodatkowy nośnik obrazu na płótnie. Było to drewno nieznacznie uszkodzone przez owady, jednak próbki wycięto z miejsc nienoszących śladów żerowania.

Spośród znaczników wytypowano te, które w danych roztworach żywicy w testowanych rozpuszczalnikach rozpuszczały się całkowicie. Wyjątek stanowił PER w połączeniu z 10% roztworem Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu, gdzie uzyskany roztwór właściwościami zbliżony był do koloidalnego – mętny, żółtawo zabarwiony. Kontynuowano także próby dziesięciokrotnego zmniejszenia dodatku znaczników do impregnatów.

Użyto 10% roztworów Paraloidu B-72 w toluenie z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,2% i 0,02% w stosunku do masy roztworu; 10% roztworów Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu z dodatkiem PER w ilości 0,5% i fioletu fluorescencyjnego w ilościach 0,2% i 0,02%, a także 10% roztworów Paraloidu B-72 w eterze metylowym glikolu dipropylenowego z dodatkiem PER w ilościach 0,5% i 0,05% oraz fioletu fluorescencyjnego w ilościach 0,2% i 0,02%. Dla porównania stosowano wyżej wymienione roztwory bez dodatku znaczników.

Próbki impregnowano na drodze podciągania kapilarnego umieszczając każdą w osobnym naczyniu szklanym, tak aby dolna płaszczyzna przekroju poprzecznego była zanurzona. Do każdego naczynia wiano 4 cm³ roztworu. Próbki nasycano przez 24 godziny. Po wyjęciu pozostawiono je do swobodnego odparowania rozpuszczalnika przez okres około trzech tygodni.

Nasycanie kostek drewna sosnowego i lipowego metodą zanurzenia (kąpiel zimna długotrwała)

Próby wykonano na tym samym drewnie sosnowym. Kostki z drewna lipowego o analogicznych wymiarach wycięto z drewna sezonowanego przez okres około trzech lat.

Stosowano najniższe, ustalone w powyższych badaniach stężenie znaczników. Użyto 10% roztworów Paraloidu B-72 w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu dipropylenowego z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,02% w stosunku do masy roztworu oraz 10% roztworu Paraloidu B-72 z dodatkiem PER w ilości 0,05% w stosunku do masy roztworu.

Próbki impregnowano przez całkowite zanurzenie na okres 24 godzin. Po wyjęciu z impregnatu pozostawiono je do swobodnego odparowania rozpuszczalnika na okres miesiąca.

Omówienie wyników badań uzyskanych dla drewna niepolichromowanego

W odniesieniu do wszystkich próbek wykonano obserwacje makro- i mikroskopowe w świetle widzialnym i ultrafioletowym płaszczyzn bocznych (boków)⁴⁴ próbek oraz płaszczyzn przekroju poprzecznego (określanych tu zwyczajowo jako sztorce) dolnych, górnych i po przecię-

44 Pojęciem boku próbki posługujemy się z pełną świadomością, iż jest ono niepoprawne w odniesieniu do kostek drewna, ponieważ jednak większość próbek pozyskano z zabytkowych desek, dlatego ułożenie usłojenia było w nich losowe, stąd określenie bok próbki, jako odróżnienie od płaszczyzny przekroju poprzecznego (sztorcu), zamiast niemożliwego w tym wypadku określenia typu przekroju (styczny, promieniowy).

ciu próbki w połowie wysokości⁴⁵. Wyniki obserwacji dokumentowano fotograficznie⁴⁶. Zostaną one tu omówione na wybranych przykładach.

Określano rozmieszczenie wprowadzonej żywicy w nasycanym drewnie. Czytelne stały się różnice w szybkości nasycania i stopniu przesylenia między drewnem wczesnym, przez którego cewki o większej średnicy impregnat przenikał szybciej, a późnym. Wykorzystanie mikroskopii fluorescencyjnej dało także możliwość monitorowania właściwości ekstrakcyjnych użytych rozpuszczalników w stosunku do składników drewna. Na tle błękitnej fluorescencji zaimpregnowanego drewna można było obserwować silną żółto-pomarańczową fluorescencję naturalnej żywicy, rozpuszczonej przez zastosowane rozpuszczalniki i migrującej wraz z roztworem. Stwierdzono, że fluorescencja samego drewna nie jest na tyle intensywna, aby wpływać na otrzymywany obraz nasycenia drewna impregnatem.

Ważnym jest również stwierdzenie możliwości obserwacji luminescencji w świetle UV wprowadzonej do drewna żywicy akrylowej (tu Paraloidu B-72) przy zastosowaniu badań mikroskopowych, w przypadku gdy do roztworu nie dodano znacznika (fot. 1). Jest ona słabsza, nieco odmienna kolorystycznie, lecz czytelna. Stwierdzenie to jest szczególnie istotne, gdyż przeprowadzone obserwacje w skali makro nie pozwalały na uchwycenie luminescencji żywicy w przy-

45 Poprzez sztorce dolne, w przypadku kostek nasycanych metodą podciągania kapilarnego rozumiemy te, które w trakcie impregnacji zanurzone były w roztworze, a podczas odparowywania rozpuszczalnika znajdowały się u dołu. W odniesieniu do próbek nasycanych metodą zanurzenia stosowane pojęcia sztorców dolnych i górnych zyskują bardziej umowny charakter, jako że kostki drewna były przecież całkowicie zanurzone w roztworach. Umownie przyjęto, że sztorce dolne to te, które w trakcie odparowywania rozpuszczalnika, znajdowały się u dołu. Trzeba zaznaczyć, że nie stykały się one bezpośrednio z podłożem, gdyż kostki umieszczone były na bagietkach szklanych, tak aby odparowywanie rozpuszczalnika mogło następować również poprzez tę płaszczyznę, ograniczone jedynie w niewielkim stopniu.

46 Zdjęcia mikroskopowe wykonano za pomocą zintegrowanego z mikroskopem automatycznego urządzenia fotograficznego Nikon H-III. Za: Z. Rozłucka, M. Roznerska, J. Arszyńska, *Mikroskopia fluorescencyjna*, s. 38. Używano negatywów KODAK Gold 200 do światła dziennego. Fotografowane fragmenty wybierano tak, aby w sposób reprezentatywny oddawały charakter obserwowanych prawidłowości, gdyż wielkość kadru podyktowana była parametrami użytej aparatury i nie mogła być zmieniana.

padku kostek nasycanych roztworem bez dodatku znaczników (por. fot. 2, 3, 4).

Stwierdzono, że jako przydatne w tego rodzaju badaniach należy określić jedynie znaczniki dobrze łączące się z użytym roztworem impregnacyjnym w stężeniach pozwalających na prowadzenie obserwacji i jednocześnie na tyle niskich, aby zbyt silna luminescencja w świetle ultrafioletowym nie zaburzała obserwacji. Znaczniki tworzące ze stosowanymi impregnatami roztwory koloidalne nie pozwalają na uzyskanie miarodajnych wyników. W uzyskiwanym obrazie występują trudne do interpretacji miejsca większej koncentracji nierozpuszczonych cząstek znacznika, co wynika zapewne z filtrującego działania materiału porowatego jakim jest drewno względem przemieszczającego się roztworu⁴⁷.

Badania i sposób ich dokumentacji pozwoliły na obserwowanie różnic równomierności i stopnia nasycenia drewna żywicą w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. I tak, spośród tu użytych, najwolniej, co widać w grupie próbek impregnowanych metodą wznoszenia kapilarnego, przesycał drewno roztwór w rozpuszczalniku najbardziej polarnym – 1-metoksy-2-propanolu. Istotny jest fakt, iż tylko w grupie próbek impregnowanych roztworami w 1-metoksy-2-propanolu (fot. 2) żadna nie została przesycona całkowicie (roztwór nie podciągnął do górnej krawędzi próbki). Obserwacje te znajdują potwierdzenie również w obrazie mikroskopowym (fot. 5, 6).

Zdjęcia mikroskopowe fragmentów sztorców wykonane po przecięciu próbek w połowie wysokości pokazały także zależność równomierności przesylenia od lotności użytych rozpuszczalników. W większości przypadków obserwowano większe nagromadzenie impregnatu w partiach przypowierzchniowych. Wynikało to zarówno z faktu większego przesylenia płaszczyzn bocznych kostek, jak też ze zjawiska migracji powrotnej, które w sposób szczególny dotyczyło bardziej lotnych

47 W przeprowadzonych badaniach obserwacje te dotyczyły 10% roztworu Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu z dodatkiem znacznika fluorescencyjnego PER.

rozpuszczalników – toluenu⁴⁸ (fot. 7) i 1-metoksy-2-propanolu⁴⁹ (fot. 8). W przypadku eteru metylowego glikolu dipropylenowego, rozpuszczalnika o bardzo niskiej lotności⁵⁰, ograniczającej migrację powrotną nasycającego roztworu, uzyskano bardziej równomierne przesylenie całości (fot. 9), niepowodujące, w przypadku swobodnego odparowywania rozpuszczalnika, dodatkowego uszczelnienia warstw przypowierzchniowych.

Nasycanie metodą zanurzenia drewna pokrytego warstwami zapraw i polichromii

W badaniach wykorzystano fragmenty drewna pochodzącego z obiektów zabytkowych. Są to części konstrukcji wyposażenia kościelnego, zbyt zniszczone przede wszystkim na skutek działalności owadów ale często i mechanicznie, aby dalej spełniać swoją funkcję albo też elementy wprowadzone do obiektów wtórnie, których dalsza w nich obecność po przeprowadzeniu prac konserwatorskich nie znajdowała uzasadnienia. Próbkę przygotowano z:

1. Desek pochodzących ze stopni schodów ambony datowanej na XVIII wiek. Deski te od góry pokryte były warstwą zaprawy klejowo-kredowej i pięcioma różniącymi się kolorystycznie warstwami

48 Lotność toluenu wynosi 6,1 (dla eteru = 1) lub 2,0 (dla octanu n-butyłu = 1). Za: J. Ciabach, *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*, Toruń 1997, s. 102; M. Paciorek, *Badania wybranych tworzyw*, Tabela własności rozpuszczalników 1, lp. 2; D. Stoye, *Paints, Coatings and Solvents*, Weinheim 1993, s. 324; E. Szmít-Naud, *Uzupełnianie ubytków warstwy malarskiej obrazów – badania materiałów stosowanych współcześnie*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo” 2005, t. XXXIV, s. 77.

49 Lotność 1-metoksy-2-propanolu wynosi 22 (eter = 1) lub 0,75 (octan n-butyłu = 1). Za: *Karta charakterystyki Shell Chemicals. Methyl Proxitol*. Wersja 2. Data wejścia w życie 19.12.2004 zgodnie z dyrektywą Wspólnot Europejskich 2001/58/EC, s. 6. Na podstawie informacji zamieszczonych na <http://www.shellchemicals.com> (2005.03.16); D. Stoye, *Paints*, s. 324, 342, 346; E. Szmít-Naud, *Uzupełnianie ubytków warstwy malarskiej obrazów*, s. 77.

50 Lotność eteru metylowego glikolu di propylenowego wynosi 360 (eter = 1) lub 0,035 (dla octanu n-butyłu = 1). Za: *Karta charakterystyki Shell Chemicals. Methyl Diproxitol*. Wersja 1. Data wejścia w życie 30.12.2003 zgodnie z dyrektywą Wspólnot Europejskich 2001/58/EC, s. 5. Na podstawie informacji zamieszczonych na <http://www.shellchemicals.com> (2005.03.16); D. Stoye, *Paints*, s. 324, 342; E. Szmít-Naud, *Uzupełnianie ubytków warstwy malarskiej obrazów*, s. 77.

polichromii, z których cztery pierwsze miały charakter emulsyjny, piąta to współczesne przemalowanie olejne, od spodu deski malowane były dwukrotnie, bezpośrednio na drewnie, na kolor brązowy, z użyciem farb o spoiwie emulsyjnym.

2. Desek stanowiących fragment elementu konstrukcyjnego ołtarza datowanego na około 1700 rok. Deski pokryte były grubą warstwą białej zaprawy i jasnej, żółto-zielonej polichromii, obie o charakterze emulsyjnym.
3. Desek pokrytych grubą warstwą zaprawy klejowo-kredowej deski, użytych wtórnie jako ślepe krosna do których przymocowano obraz na płótnie.

Do nasycania próbek użyto 10% roztworów Paraloidu B-72 w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu dipropylenowego z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,02% w stosunku do masy roztworu oraz analogicznych roztworów bez dodatku znacznika.

Wszystkie próbki impregnowano przez zanurzenie na okres 24 godzin.

Przed przystąpieniem do badań z warstw zapraw i polichromii pobrano próbki i wykonano przekroje poprzeczne. Kolejne próbki pobrano 160 dni po zakończeniu nasycania. Obserwacje mikroskopowe przekrojów poprzecznych przeprowadzono w świetle widzialnym i ultrafioletowym, dokumentując fotograficznie uzyskane wyniki. Zostaną one przedstawione na wybranych przykładach (fot. 10, 11, 12, 13).

Reasumując, można stwierdzić, że w przypadku obiektów polichromowanych przydatność znaczników fluorescencyjnych zależna była od właściwości, w tym kolorystyki i charakterystycznej autofluorescencji materiałów obecnych w każdej z badanych próbek oraz od ich budowy. Dla przekrojów stratygraficznych próbek o skomplikowanej, wielowarstwowej budowie i ciemnej kolorystyce zastosowanie fioletu fluorescencyjnego uczytelniło drogi przenikania żywicy i zakres przesylenia poszczególnych warstw w ich masie. Natomiast w odniesieniu do warstw jasnych, gdzie zmiany ich wyglądu powodowane ekstrahowanymi z drewna związkami barwnymi były szczególnie wyraźne, dodatek znacznika maskował ich charakterystyczną brązowopomarańczową fluorescencję. Same zaś warstwy jasnych klejowo-kredowych zapraw

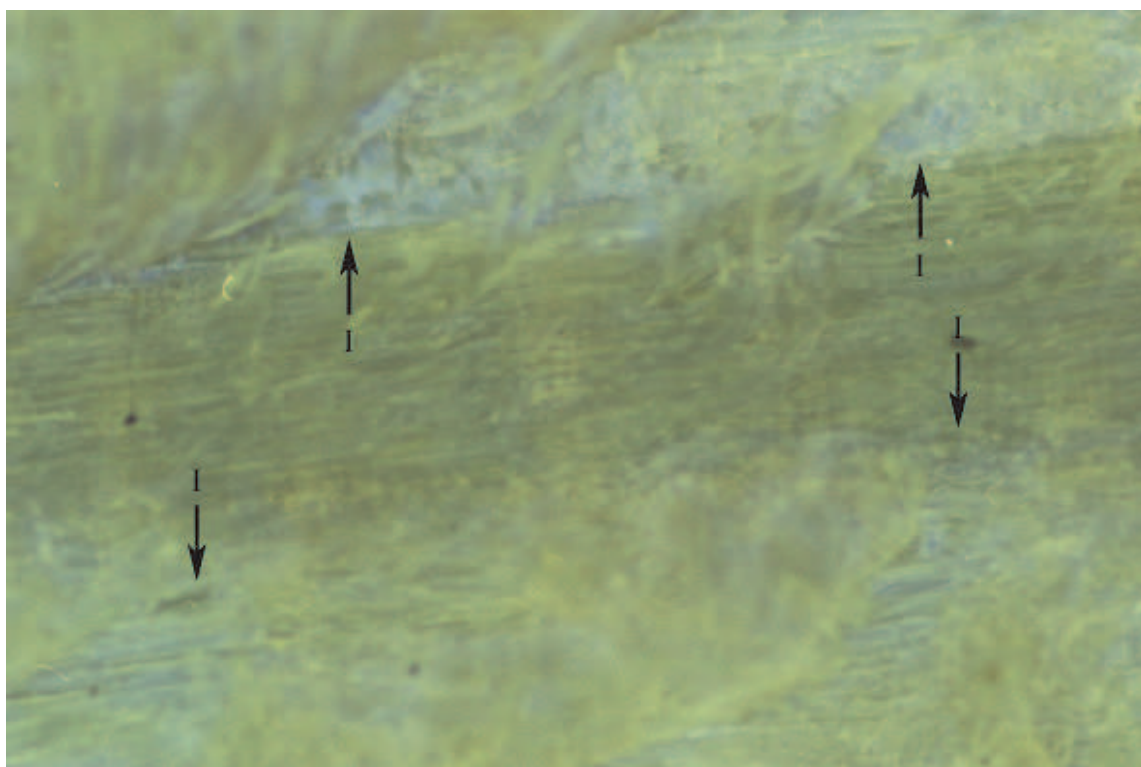
nie zakłócają delikatnej, błękitnawej autofluorescencji nieznakowanej żywicy akrylowej.

Wnioski końcowe

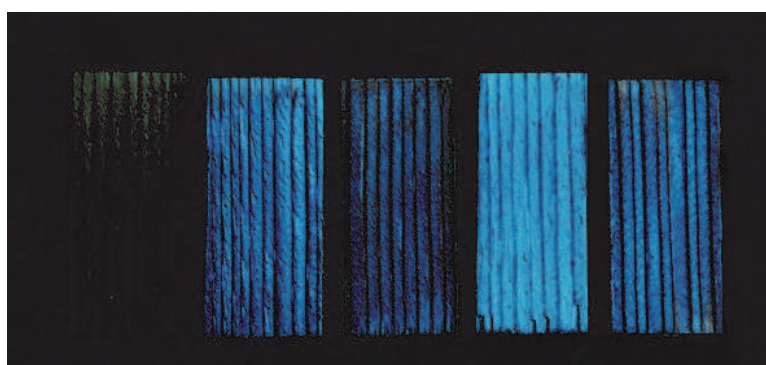
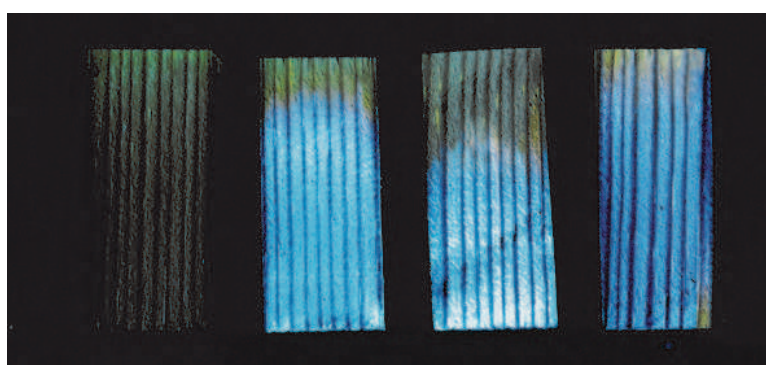
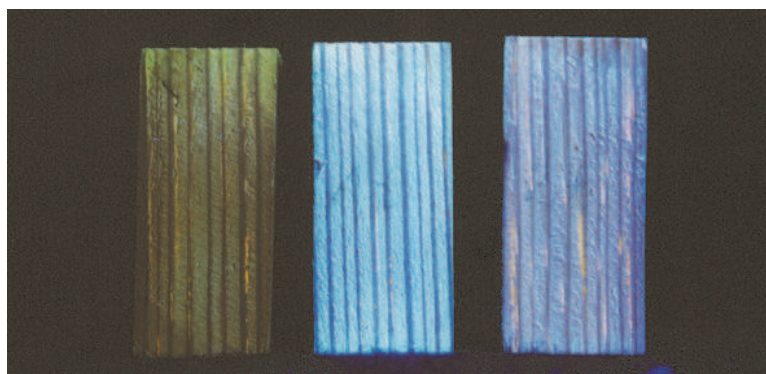
Analizując uzyskane wyniki, stwierdzono, że przyjęta metodyka badań, polegająca na zastosowaniu dodatku znaczników fluorescencyjnych do roztworów impregnatów, pozwoliła zarówno poprzez obserwacje makro- jak i mikroskopowe fluorescencji w promieniach ultrafioletowych, określić rozmieszczenie wprowadzonej żywicy w drewnie niepolichromowanym i polichromowanym. Ponadto można było obserwować zakres przesylenia poszczególnych warstw barwnych.

Dokumentację fotograficzną uznano za wygodny sposób przedstawiania uzyskanych i zebranych informacji. Stanowi ona dobrą wizualizację osiągniętych efektów nasycania. Odpowiedni wybór miejsc pobrania próbek czyni uzyskiwane obrazy reprezentatywnymi.

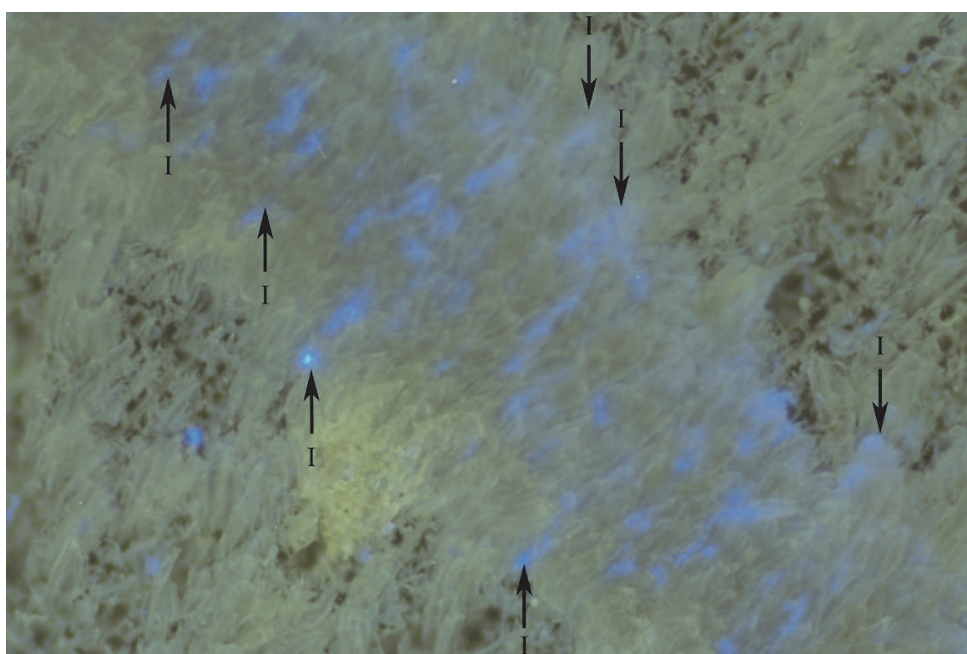
Podsumowując, należy uznać, iż uzyskane wyniki potwierdziły przydatność mikroskopii fluorescencyjnej UV do badania rozmieszczenia impregnatów w nasycanym drewnie. Metoda ta, niewątpliwie trudna do zastosowania przez pochylającego się nad obiektem konserwatora, może jednak znacząco poszerzyć warsztat badacza, starającego się określić możliwości zastosowania nowych środków w praktyce konserwatorskiej.



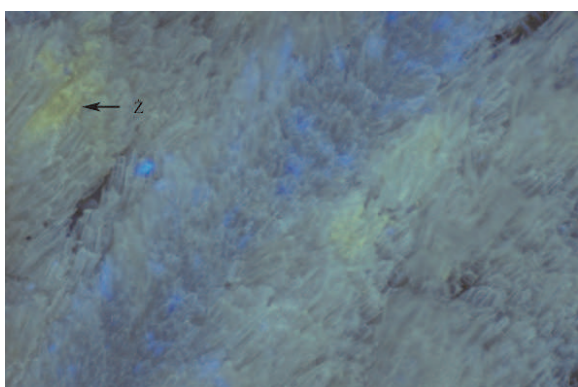
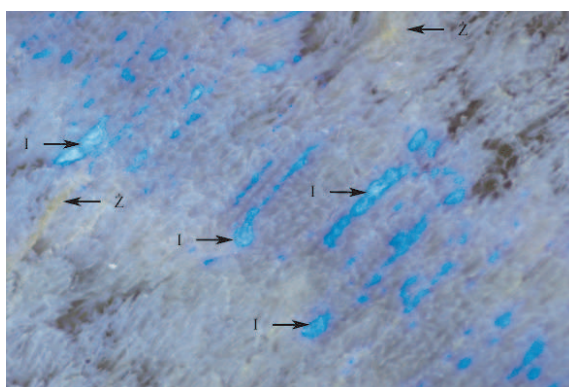
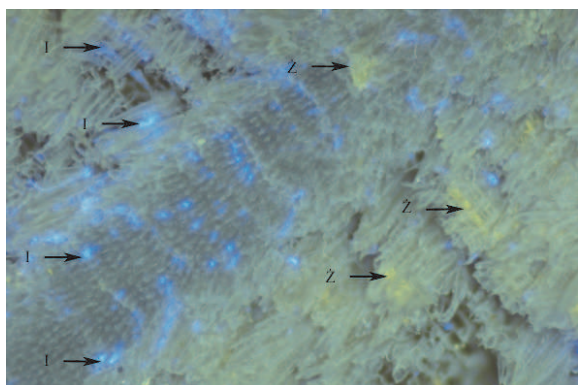
Fot. 1. Fragment boku próbki impregnowanej metodą wznoszenia kapilarnego 10% roztworem Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu bez dodatku znaczników w świetle UV ($\times 80$), fot. Z. Rozłucka. Fotografia pokazuje luminescencję wprowadzonej do drewna żywicy akrylowej (przykłady oznaczono strzałkami z literą I)



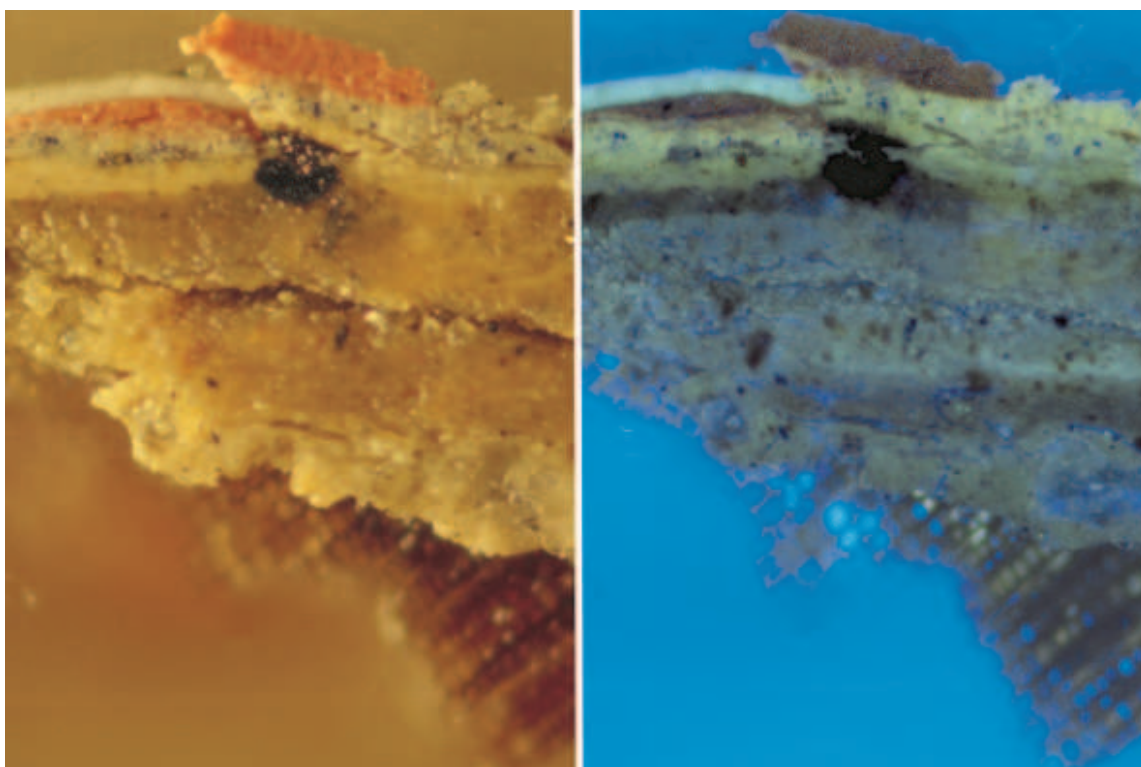
Fot. 2–4. Kostki drewna sosnowego impregnowane 10% roztworami Paraloidu B-72 w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu diropylenowego metodą podciągania kapilarnego (fot. K. Szczepińska). Różnice w natężeniu obserwowanej luminescencji wynikają z różnego stężenia testowanych znaczników w poszczególnych roztworach. W każdej serii jedna z próbek (pierwsza od lewej) nasycana była roztworem nieznakowanym



Fot. 5–6. Fragmenty sztorców dolnego i po przecięciu w połowie wysokości próbki impregnowanej metodą podciągania kapilarnego 10% roztworem Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,02% w stosunku do masy roztworu, w świetle UV ($\times 80$), fot. Z. Rozłucka. Wtrącenia naturalnej żywicy pokazano strzałką z literą Ż. Granice większej koncentracji impregnatu oznaczono strzałką z literą I



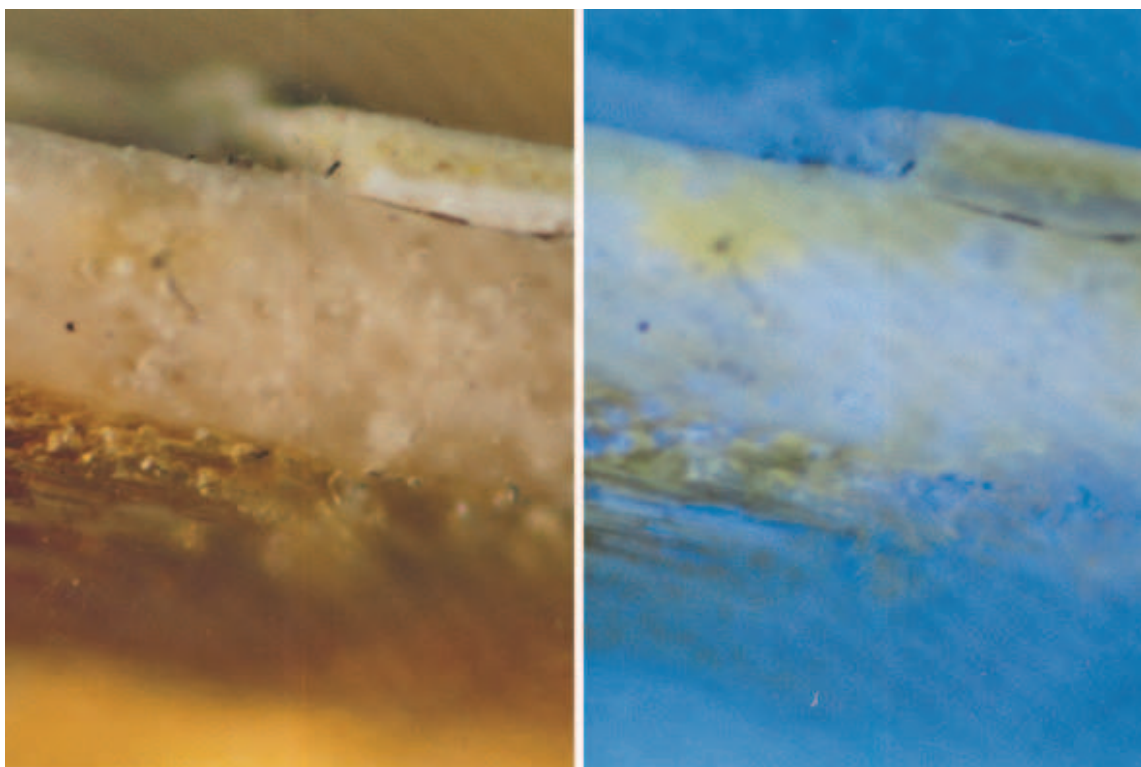
Fot. 7–9. Fragmenty sztorców, po przecięciu w połowie wysokości, próbek z drewna sosnowego, nasycanych przez zanurzenie 10% roztworami Paraloidu B-72 w toluenie, 1-metoksy-2-propanolu i eterze metylowym glikolu dipropylenowego z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,02% w stosunku do masy roztworu. Fotografie w świetle ultrafioletowym ($\times 80$), fot. Z. Rozłucka. Skupiska impregnatu oznaczono strzałkami z literą I, świecące żółto wtrącenia żywicy naturalnej strzałkami z literą Z



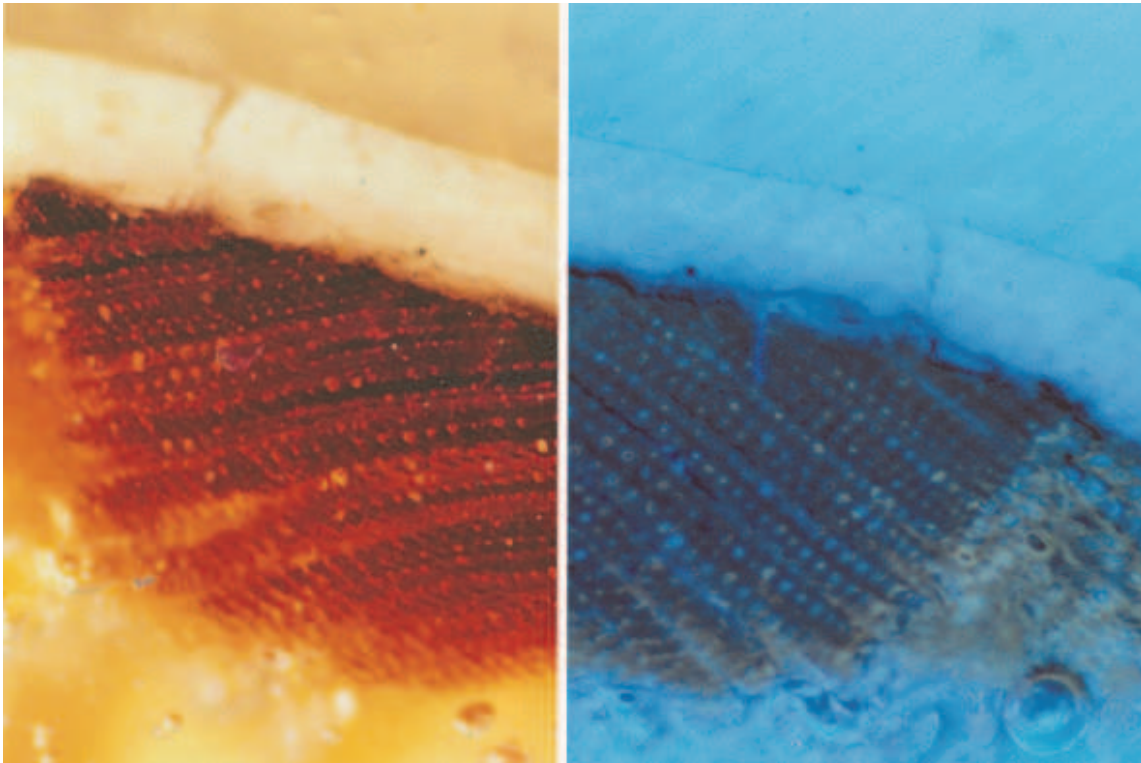
Fot. 10. Przekrój stratygraficzny warstw polichromii lica deski ze schodów po impregnacji 10% roztworem Paraloidu B-72 w toluenie z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,02% w stosunku do masy roztworu. Fotografie w świetle widzialnym i promieniach UV ($\times 80$), fot. Z. Rozłucka. W promieniach UV widać impregnat wypełniający wszelkie spękania i rozpojenia. Przesycone nim są także leżące bliżej drewna warstwy



Fot. 11. Przekrój stratygraficzny warstw polichromii odwrocie deski ze schodów z widocznym u dołu fragmentem drewna po impregnacji 10% roztworem Paraloidu B-72 w 1-metoksy-2-propanolu z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,02% w stosunku do masy roztworu. Fotografie w świetle widzialnym i w promieniach UV ($\times 80$), fot. Z. Rozłucka. W świetle widzialnym powierzchnia drewna bardzo silnie odbija światło, co sugeruje jej znaczne przesylenie impregnatem. W świetle UV, można prześledzić efekty wnikania roztworu poprzez spękania. Wypełnił on wszystkie wolne przestrzenie w obrębie polichromii, a w miejscach, gdzie sięgają one drewna, tą drogą wniknął do podłoża



Fot. 12. Przekrój stratygraficzny warstw polichromii i zaprawy deski ołtarzowej, z widocznym niewielkim fragmentem drewna, po impregnacji 10% roztworem Paraloidu B-72 w eterze metylowym glikolu dipropylenowego z dodatkiem fioletu fluorescencyjnego w ilości 0,02% w stosunku do masy roztworu. Fotografie w świetle widzialnym i promieniach UV ($\times 80$), fot. Z. Rozłucka. W świetle widzialnym widoczne jest brązowawe przebarwienie zaprawy ekstrahowanymi z drewna jego barwnymi składnikami. Fotografia w świetle UV dokładnie ilustruje rozłożenie impregnatu w warstwie zaprawy. Warstwa malarska także tutaj nie została przesycona



Fot. 13. Przekrój stratygraficzny pokrytego zaprawą sosnowego podobrazia po impregnacji 10% roztworem Paraloidu B-72 w toluenie bez dodatku znacznika. Fotografie w świetle widzialnym i promieniach UV ($\times 80$), fot. Z. Rozłucka. Z dodatku znacznika zrezygnowano ze względu na fakt zbyt silnej, w przypadku jasnych warstw, luminescencji. Błękitna luminescencja żywicy akrylowej pozostaje czytelna. Wyraźne jest przesycenie drewna impregnatem, gromadzącym się również pod powierzchnią zaprawy, co jest tu widoczne w postaci wyraźnej, błękitnej linii

Summary

The possibilities of applying UV-fluorescence microscopy for the analysis of distribution of consolidants in impregnated wood in comparison to the methods used up to date

The paper describes methods of the analysis of the extent of impregnation of historic wood with strengthening consolidants. The authors propose including the method UV-fluorescence microscopy combined with the utilisation of fluorescent markers of the applied solutions to the workshop of researchers working in this field. The reader is introduced with the basics of UV-fluorescence microscopy and the chemical nature of fluorescent markers. The test were conducted on non-painted wood and wood covered with layers of priming and paint. The solutions of Paraloid B-72 in toluene, 1-metoksy-2-propanol and dipropylene glycol methyl ether. As markers an addition of fluorescent violet (or the Lumogen dyes group) and fluorescent brighteners PER and 4BCextra (Stilbene derivatives) were used.

The proposed method met the requirements, allowing for determination of resin distribution in wood, the penetration paths of the impregnate as well as for estimation of the extent of saturation of polychrome layers, at the same time permitting photographic documentation of test results.