

W badaniach obrazów istotną rolę odgrywa identyfikacja materiałów. Na jej podstawie można określić inne cechy charakterystyczne poszczególnych dzieł. Ponadto, precyzyjne ustalenie składu materiałowego niesie ze sobą informacje dotyczące historii i technologii tworzenia obiektów. Istotne jest także poznanie, które materiały były typowe dla poszczególnych szkół malarskich lub indywidualnych artystów. Jednym z elementów przydatnych przy określeniu warsztatu malarskiego jest identyfikacja zawartych w farbach barwników organicznych. Naturalne barwniki organiczne są komponentami wielu obiektów dziedzictwa kulturowego. Identyfikacja substancji barwiących obecnych w farbach historycznych dostarcza istotnych informacji dla szerokiego grona specjalistów zajmujących się dziełami sztuki. Znajomość składu historycznych farb pomaga nie tylko w oszacowaniu okresu powstania dzieła, czy też jego pochodzenia, ale także w potwierdzeniu autentyczności i w celu opracowaniu odpowiedniej i efektywnej procedury konserwatorskiej. Wiedza dotycząca materiałów malarskich jest niezbędnym narzędziem pracy konserwatora, a znajomość dokładnego składu substancji barwiących pozwala na rozpoznanie rodzaju surowca barwierskiego, z którego otrzymano dany barwnik. Wiedza ta umożliwia również przeprowadzenie restauracji dzieła w miarę możliwości zgodnie z decyzjami ideowymi i estetycznymi podejmowanymi przez jego twórcę. Ponadto, określenie dokładnego składu substancji barwiących w farbach artystycznych umożliwia lepszą ocenę ich odporności na środki stosowane m.in. do oczyszczania z zabrudzeń lub usuwania werniksów w trakcie konserwacji. Izolacja i identyfikacja barwników zawartych w farbach artystycznych jest często skomplikowana i pracochłonna. Farby w swoim składzie zawierają bowiem nie tylko barwniki, ale także spoiwa malarskie i inne dodatki, które utrudniają pełną identyfikację substancji barwiących. Ponadto, procedura pobierania próbek farby z obrazu jest bardziej kontrowersyjna niż w przypadku pobierania pojedynczych włókien z historycznych tekstyliów. Naturalne barwniki organiczne pozyskiwane z roślin, owadów czy skorupiaków, ze względu na swoje pochodzenie, często występują w formie glikozydów (połączone z jednostkami cukrowymi). Należy przy tym pamiętać, że za barwę jednego barwnika odpowiada może kilka substancji o bardzo zbliżonych lub znacznie różniących się właściwościach fizykochemicznych. Celem projektu badawczego jest opracowanie uniwersalnej metody izolacji ze spoiw malarskich i identyfikacji barwników organicznych stosowanych w XIX-wiecznym malarstwie z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektroskopii UV-Vis i spektrometrii mas (LC-DAD-MS). Izolacja substancji barwiących z tak skomplikowanych matryc, jakimi są farby artystyczne jest zadaniem dość trudnym. Naturalne barwniki organiczne w farbach istnieją bowiem w postaci tak zwanych laków, bądź innych kompleksami substancji barwiących z metalami, osadzonymi na nośnikach nieorganicznych. W celu identyfikacji substancji barwiących należy najpierw wyizolować je z laku oraz ze spoiwa malarskiego, w ten sposób, aby nie spowodować zmian w ich pierwotnej strukturze chemicznej. Tradycyjna metoda ekstrakcji substancji barwiących z farb i laków opierała się na zastosowaniu mieszaniny metanolu z wodnymi roztworami silnych kwasów nieorganicznych. Warunki te miały wpłynąć na ułatwienie izolacji barwników z laku. Niestety, silne kwasy mineralne powodują również zmiany strukturalne w obrębie cząsteczki samego barwnika. W związku z tym identyfikacja rzeczywistego składu barwnika staje się niemożliwa. Z tego też względu celem prowadzonych badań będzie podjęcie próby zastosowania łagodniejszych odczynników umożliwiających izolację substancji barwiących. Zoptymalizowane zostaną warunki prowadzenia ekstrakcji, w tym zbadany zostanie wpływ zmian temperatury i czasu prowadzenia procesu izolacji, rodzaju i ilości stosowanego ekstrahenta na wydajność procesu i stan zachowania substancji barwiących. W efekcie opracowana zostanie optymalna metoda izolacji barwników ze spoiwa malarskiego. Po dokonaniu efektywnej ekstrakcji substancji barwiących, kolejnym etapem badań będzie optymalizacja parametrów pracy aparatury umożliwiających rozdzielenie substancji barwiących na poszczególne składniki. Techniki analityczne służące do identyfikacji substancji barwiących muszą zapewnić ich całkowite rozdzielenie na poszczególne składniki, a następnie detekcję tych związków. Z tego też względu rozdzielenie substancji barwiących przeprowadzone będzie z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Zoptymalizowane zostaną warunki chromatograficzne procesu rozdzielenia w tym: typ kolumny chromatograficznej, skład fazy ruchomej, temperatura procesu, rodzaj dodatków do fazy ruchomej zwiększających rozdzielczość układu. W celu identyfikacji rozdzielonych substancji barwiących zastosowana będzie detekcja UV-Vis połączona ze spektrometrem mas (MS). Przy pomocy techniki LC-DAD-MS przeprowadzona będzie pełna identyfikacja organicznych substancji barwiących stosowanych przez XIX-wiecznych polskich artystów. W ramach współpracy z Muzeum Narodowym w Krakowie, Poznaniu, Bydgoszczy i Katowicach jak i Zakładem Konserwacji i Restauracji Zabytków Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu przekazane nam zostały mikrop próbki farb pochodzących z pracowni malarskich: Jana Matejki, Jacka Malczewskiego, Leona Wyczółkowskiego, Juliana Fałata i Józefa Pankiewicza. Próbki farb pobrane zostały z palet malarskich i z tubek farb należących do artystów. Członek próbek pochodził też z określonych obrazów i pobrana została przez konserwatorów zabytków w trakcie ich renowacji.

Na podstawie uzyskanych wyników utworzona będzie szczegółowa baza danych barwników organicznych stosowanych w owym okresie przez polskich malarzy. Zawiera ona bibliotekę spektrochromatogramów, widm mas oraz widm UV-Vis naturalnych i syntetycznych barwników organicznych zidentyfikowanych podczas analiz. **Nie ma jak dotąd takiej kompleksowej bazy danych w pełni charakteryzującej naturalne substancje barwiące.**

Kolejnym celem badań będzie sporządzenie laków z wybranych wyciągów roślinnych (np. marzanny barwierskiej, drewna brazylijskiego, kraplaku i innych) na bazie starych receptur i dostępnych przepisów odnalezionych w rękopisach historycznych. Do tego celu wykorzystane zostaną barwierskie ekstrakty roślinne oferowane przez firmę Kremer Pigmente. Laki i farby wykonane będą zgodnie z zawartymi w wybranych przepisach wskazówkami, wiernie odzwierciedlając zarówno same czynności jak i ich kolejność. Otrzymane farby poddane zostaną procesom starzeniowym (działaniu lampy UV) w komorze starzeniowej. Próbki farb poddane na wietlaniu pobierane będą w określonych odstępach czasu, w celu zbadania zależności między czasem procesu degradacji a rodzajem powstających produktów fotodegradacji od długości czasu wystawiania ich na działanie promieniowania. Kolejny etap projektu będzie polegał na porównaniu wyników uzyskanych dla próbek poddanych procesom starzeniowym i próbek referencyjnych, w celu uchwycenia istotnych zmian zachodzących w obrębie budowy strukturalnej substancji barwiących. Zachodzące zmiany w obrębie składu chemicznego barwników, następujące w wyniku naświetlania promieniowaniem UV, analizowane będą z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrem mas. Na podstawie uzyskanych wyników określone zostaną przypuszczalne drogi fotodegradacji organicznych substancji barwiących wpływające bezpośrednio na blaknięcie czy zmianę barwy danej farby. Wiedza na temat tych zmian zebrana w stosunkowo krótkim czasie, które w rzeczywistości zachodzą na przestrzeni lat lub wieków, pozwoli określić optymalne warunki przechowywania i ekspozycji obrazów należących do kolekcji dziedzictwa narodowego.

Przemiany chemiczne substancji barwiących pod wpływem światła nie były jak dotąd przebadane w systematyczny sposób, stąd te podjęte badania będą miały charakter nowatorski.

Opracowane rezultaty pozwolą na pewniejsze datowanie i orzekanie o oryginalności obrazów polskich artystów z tego okresu. Istotne jest to zarówno dla historyków sztuki, jak i dla całego rynku aukcyjnego, oraz muzeów nabywających nowe obiekty do swoich kolekcji.

Przeprowadzenie takich badań pozwoli na określenie tendencji i upodobań XIX-wiecznych artystów do wybierania poszczególnych barwników, i w konsekwencji opracować odpowiednie procedury konserwatorskie. Uzyskane wyniki badań stanowią będą kompendium wiedzy nie tylko dla historyków sztuki, muzealników czy ekspertów zajmujących się badaniem autentyczności obrazów, ale również dostarczą cennych informacji przydatnych innym dziedzinom nauki, w tym chemii konserwatorskiej, chemii związków naturalnych, czy inżynierii materiałowej.