

**Grzegorz Jaworski, Elżbieta
Mirowska, Maria Poksińska**

**Zastosowanie chromatografii
bibułowej do identyfikacji spoiw
olejnych w zabytkowych obiektach
polichromowanych**

Ochrona Zabytków 31/3 (122), 175-181

1978

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Warszawy i Gdańska, Poznania i Wrocławia. To karta chlubna, ale pozbawiona możliwości kontynuacji, bowiem w jej konsekwencji wytworzyłaby się konserwatorska mistyfikacja. Dlatego wypowiadam się za architekturą nowoczesną, która jedynie poprzez gabaryty, rozczłonkowanie, poprzez najbardziej zasadniczą formę podporządkować się winna pewnym prawidłom obowiązującym w danym konkretnym zespole.

Jaka zatem ma być ta architektura? Na to pytanie mogą dać odpowiedź tylko architekci i pomimo wszelkich

calamitates projektanckich ostatnich dziesięcioleci i tak nam nie pozostaje nic innego, jak tylko zaufanie do ich umiejętności z jednej strony, zaś do wycucia urbanistyki — jej skali i charakteru — z drugiej. Nie ma zresztą innego wyjścia, tradycyjny już niestety „zbiór pustek”: nasze małe i średnie miasta, nie jest żadną urbanistyką. A te miasteczka częstokroć są nimi z nazwy, w rzeczywistości zaś — widmami przeszłości, pozbawionymi racji i tętna.

dr Tadeusz Chrzanowski
Kraków

BETWEEN TOWN-PLANNING AND CONSERVATION PROBLEMS OF SMALL AND MEDIUM-SIZED TOWNS

The author gives an assessment of historical, town-planning and conservation studies prepared for the revalorization of small and medium-sized towns in Poland. In his view, the hitherto studies of that kind referred only to historic parts of towns without paying any attention to the environs. An example of the study combining the two elements is provided by the work for Stary Sącz which covers not only historic monuments but also the landscape, green land, transport routes etc. The author goes on to describe small Polish towns and states that being built mostly in wood they underwent numerous disasters such as fires and therefore do not look to attractive and are rather neglected. And only under the coat of negligence their true values are hidden. Other towns represent a rich variety of styles, to mention only the Middle Ages (Paczków), Renaissance (Zamość), Baroque (Silesian towns). The main question in conservation works is to establish a criterion

of the importance of towns to be rescued. When preparing a revalorization program one has to take into account the so-called prognostic, i.e. to specify future function of the town, trends and speed of its development. This, inter alia, is linked with the proper solution to transport problems, location of services, etc. A key issue in town-planning is tis architecture. New house-building, in rural regions in particular, is a phenomenon negative in respect of both architecture and technology and constitutes a threat to old buildings. To illustrate this, the author aives observed by him examples of negative (Zakliczyn, Krynica) and positive approach (Sopot, Bochnia).

In conclusion, the author of the article says that new architecture should be introduced into old towns but that it must fall in line with old town-development thorough properly chosen dimensions and details (such as windows and moulds).

GRZEGORZ JAWORSKI, ELŻBIETA MIROWSKA, MARIA POKSIŃSKA

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII BIBUŁOWEJ DO IDENTYFIKACJI SPOIW OLEJNYCH W ZABYTKOWYCH OBIEKTACH POLICHROMOWANYCH

Wzmianki świadczące o znajomości i stosowaniu olejów sięgają czasów starożytnych. O wysychających olejach wspomina Aetius w manuskrypcie pochodzącym z przełomu V i VI w. n.e. Píše o oleju z orzechów włoskich, zagęszczonym na słońcu, używanym do zabezpieczania złoczeń i malowideł enkaustycznych. Znano również i stosowano pod złoczenia kolorowe bejce olejne¹. Oleje i lakiery żywiczne występują także w malarstwie „pictura translucida”. W tej technice malowano laserunkowo, tak że przez warstwy farb przeświecała naturalna barwa

folii cynowej lub też barwa żółtozłocistego lakieru, którym powlekano folię przed malowaniem.

Herakliusz (VIII—IX w.) zostawił nam opis przygotowania zaprawy służącej do wyrównania powierzchni².

Badania technologiczne wykazały, że tłuste bizantyjskie grunty z gipsu, kleju i oleju lnianego, jako zbyt mało chłonne, nie nadają się pod warstwę malarską, w której spoiwem są gумы lub białko jaja. Prawdopodobnie na takich tłustych zaprawach malowano w Bizancjum farba-

¹ Spoiwa olejne lub olejno-żywiczne zbliżone swoimi właściwościami do dzisiejszych mikstionów.

² Herakliusz, *De artibus et coloribus Romanorum*, ks. III, rozdz. 24: *Jak przygotować drewno przed jego malowaniem* — Autor zaleca utrzeć biel ołowianą, po czym zmieszać ją na ciepło

z roztopionym woskiem i drobno mieloną cegłą. Uzyskaną masą wypełnia się nierówności w desce. Następnie nanosi się warstwę bieli ołowianej z roztopionym woskiem, którą po wyrównaniu i wypolerowaniu powleka się dwukrotnie cienką warstwą olejną, złożoną z bieli ołowianej i oleju.

mi olejnymi lub tłustymi temperami. W *Hermenei*³ w wielu rozdziałach wymienia się przykłady stosowania spoiw olejnych.

Berger⁴ przypuszcza, że w malarstwie bizantyjskim karnacje mogły być malowane olejno (może techniką mieszaną — podmalówka temperowa i wykończenie olejne).

Mnich Teofil przekazał nam sposób przygotowania farb olejnych⁵. W III części *Manuskryptu strasburskiego* z przełomu XIV i XV w.⁶ znajdujemy wzmianki o stosowaniu oleju do przygotowania farb olejnych. Autor zaleca olej lniany, konopny i stary olej orzechowy. Według Cennino Cenniniego⁷ farb olejnych nie stosuje się do malowania karnacji, lecz do laserunków, szczególnie przy modelowaniu szat.

De Mayerne, omawiając w swoim traktacie sposób przygotowania płótna do malowania, podaje opis przygotowania zaprawy olejnej⁸. W XV w. czystą technikę temperową zaczęła wypierać technika olejna. Przez dłuższy jednak czas stosowano jeszcze farby temperowe w technice mieszanej w partiach podmalowania. Pełny rozkwit techniki olejnej przypadł na wiek XVII. W tym okresie ulubionym sposobem malowania stała się technika „alla prima”. Od początku renesansu do końca XVIII w. olej orzechowy obok lnianego stanowił podstawę malarstwa olejnego, szczególnie we Włoszech. Olej makowy wyłaczany z ziarenek białego maku zaczęto stosować w XVII w. Wiek XVIII i XIX — to nadal okres dominacji malarstwa olejnego.

PODZIAŁ I SKŁAD OLEJÓW

Jednym z kryteriów podziału olejów jest zdolność ich wysychania. Do grupy olejów schnących szybko, dających po wyschnięciu powłokę nietopliwą, prawie nierozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych i nie wykazującą skłonności do mięknienia, należą: olej lniany, tungowy i konopny.

Oleje półschnące schną znacznie wolniej, a wyschnięta warstwa olejna jest topliwa, rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych i ulega powtórnemu mięknieniu. W tej grupie znajdują się oleje: makowy, orzechowy, słonecznikowy i z żółtka jaja⁹.

Głównym składnikiem olejów są estry gliceryny i różnych kwasów tłuszczowych, tzw. trójglicerydy. Domieszkami w ilości od 0,1 do 1% są fosfatydy, steryny, karotenoidy, woski, saponiny, glikozydy i substancje barwiące.

Skład olejów jest zmienny i zależy od sposobu ich otrzymywania oraz warunków i czasu przechowywania.

W wypadku olejów roślinnych zależy też od czynników genetycznych i geograficznych¹⁰. Zasadnicze różnice w budowie i składzie chemicznym poszczególnych olejów polegają jednak na odmiennym zestawieniu kwasów tłuszczowych, zawierających różną liczbę wiązań podwójnych.

Kwasy występujące najczęściej w olejach schnących:

A) kwasy nasycone, stanowiące od 5 do 15% ogólnej ilości kwasów

kwas palmitynowy $C_{16}H_{32}O_2$

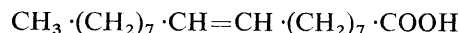
kwas stearynowy $C_{18}H_{36}O_2$

kwas mirystynowy $C_{14}H_{28}O_2$

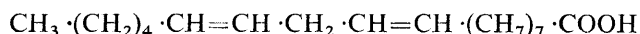
kwas arachinowy $C_{20}H_{40}O_2$

B) kwasy nienasycone

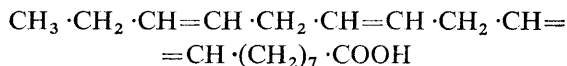
kwas oleinowy $C_{18}H_{34}O_2$



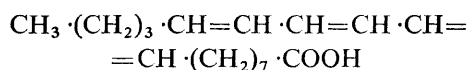
kwas linolowy $C_{18}H_{32}O_2$



kwas linolenowy $C_{18}H_{30}O_2$



kwas eleostearynowy $C_{18}H_{30}O_2$ (tylko w oleju drzewnym)



W olejach nie spotyka się kwasów z potrójnymi wiązaniami.

TEORIA WYSYCHANIA OLEJÓW

Badania rentgenograficzne budowy olejów wykazały, że osią cząsteczki trójglicerydu są trzy atomy węgla gliceryny. Wolne wartościowości atomów węglowych reszty alkoholowej leżą w trzech płaszczyznach położonych prostopadle do osi cząsteczki gliceryny i nasycone są resztkami kwasowymi kwasów tłuszczowych. Kwasy te, przeważnie nienasycone, mają budowę łańcuchową i umieszczone są w różnych płaszczyznach¹¹.

Dutton i współpracownicy¹² założyli, że jeśli w nienasyconych tłuszczach roślinnych występują cztery główne klasy glicerydów¹³, wówczas rozmieszczenie kwasów

sem i wprowadzić ciasto, utarte z jednego funta bieli ołowianej i jednej uncji umbry”.

⁹ K. Pajewski, *Technologia i technika malarsko-lakiernicza*, t. 2, PWN, Warszawa 1952, s. 8.

¹⁰ W. Trzebnny, *Biochemia tłuszczowców roślinnych*. PWRiL, Warszawa 1968, s. 112—119.

¹¹ A. J. Drinberg, *Technologia substancji błonotwórczych*, PWN, Warszawa 1953, s. 92.

¹² W. Trzebnny, op. cit., s. 107.

¹³ SSU } dwunaso- / gliceryd α — oleino — α' , β — dwustearynowy
SUS } sycone \ gliceryd β — oleino — α' , α' — dwustearynowy
SUU } jednonaso- / gliceryd α — stearyno — α' , β — dwuoleinowy
USU } sycone \ gliceryd β — stearyno — α , α' — dwuoleinowy.

³ *Erminija ili nastawlenije w żiwopisnom iskusztwie, sostawlennoje jeromonachom i żiwopiscem Donisem Furnoagrafiotom 1701—1733*, [w:] *Trudy Kiewskoj Duchowoj Akademii*, t. I, 1868 s. 293, 294, 295, 305, 312.

⁴ E. Berger, *Quellen und Technik der Fresco, Öl — und Tempera Malerei des Mittelalters*, München 1912.

⁵ *Teofila kapłana i zakonnika o sztukach rozmaitych ksiąg troje*, przełożył z łaciny T. Żebrowski, rozdz. XXVII: *O tarcu barwideli z olejem i gumą*, Kraków 1880.

⁶ Oryginał rękopisu strasburskiego spalił się w 1870 r., kopia znajduje się w bibliotece National Gallery w Londynie.

⁷ C. Cennini, *Rzecz o malarstwie*, Wrocław 1955.

⁸ E. Berger, *Istorija razwitijsa masljanoj żiwopisi*. Izdatielstwo Akademii Chudożestw, SSSR, Moskwa 1961, s. 231, 342. „Płótno należy nasycić mocnym klejem, przeciągnąć nożem i wysuszyć. Potem wziąć pół funta bolusu i dwie uncje ziemi umbryjskiej, utrzeć z olejem, zaprawić płótno i wysuszyć. Następnie wyszlifować pumek-

tluszczowych jest zgodne z teorią rozmieszczenia przypadkowego. Jest to jedna z teorii budowy glicerydów. Według niej kwasy tłuszczowe są rozmieszczone zarówno wśród glicerydów, jak i w samej drobnie trójglicerydu zupełnie przypadkowo. Dlatego zawartość poszczególnych klas glicerydów można obliczyć na podstawie prawdopodobieństwa ich występowania. Oleje zawierają tylko niewielką ilość nasyconych kwasów tłuszczowych. Główny składnik stanowią glicerydy kwasów nienasyconych. Te ostatnie są aktywne chemicznie, zdolne do wiązania tlenu z powietrza i przejścia w związek nasycony.

Szybkość schnięcia oleju zależy więc od ilości nienasyconych kwasów tłuszczowych i liczby wiązań podwójnych w tych kwasach. Stopień nienasycenia określa tzw. liczba jodowa (tab. 1)¹⁴.

Tabela 1. Współzależność czasu schnięcia i wartości liczby jodowej dla różnych olejów

Table 1. Interdependence between drying time and iodine number for different oils

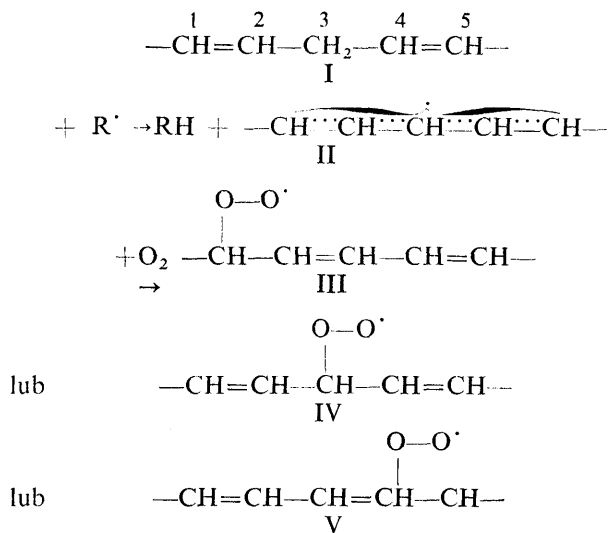
Olej	Liczba jodowa	Czas schnięcia (dni)
Tungowy	154—176	ok. 2
Lniany	170—195	3—4
Konopny	157—166	4—5
Orzechowy	144—152	5—6
Makowy	133—143	6—7
Słonecznikowy	127—136	10—30

Inne czynniki wpływające na schnięcie olejów — to światło, temperatura i wilgotność powietrza. Na początku schnięcia oleju następuje silne pochłanianie tlenu z powietrza z jednoczesnym wydzieleniem takich produktów lotnych, jak H₂O, CO₂, aldehydy (głównie aldehyd propionowy) i kwasy (głównie mrówkowy) oraz śladowych ilości wyższych aldehydów i ketonów.

Mechanizm samoutleniania wyjaśniony został na kilku przykładach z punktu widzenia teorii elektronowej¹⁵. Próby te nie wniosły jednak w zasadzie nic nowego do wytłumaczenia procesu utleniania olejów. Mechanizm schnięcia olejów łatwo schnących podaje między innymi Nenitescu¹⁶.

Eter etylowy kwasu linolowego zawierający izolowane wiązanie podwójne w wyniku samoutleniania przechodzi w produkt o sprzężonym wiązaniu podwójnym. Zgodnie z ogólnym mechanizmem reakcji łańcuchowych powstający początkowo rodnik „wyciąga” atom wodoru z reaktywnego położenia allilowego (z grupy CH₂ położonej między dwoma wiązaniami podwójnymi) i daje sprzężony wolny rodnik (II). Rodnik ten może przyłączyć cząsteczkę tlenu w położeniu 1,3 lub 5, dając rodnikowi nadtlenkowe (III, IV lub V). Położenia 1 i 5 będą uprzywilejowane w porównaniu z położeniem 3, gdyż rodniki wodoronadtlenkowe (III i V) zawierają sprzężone wiązanie podwójne.

Rodnik (IV) ma wiązanie podwójne izolowane.

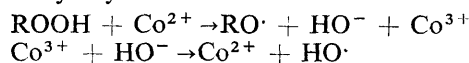


Rodnik nadtlenkowy III lub V reaguje z estrem kwasu linolowego I, dając nowy rodnik sprzężony II i kontynuując łańcuch reakcji. Jednocześnie rodniki nadtlenkowe II lub V przekształcają się w wodoronadtlenki typu R'+O'OH, które mogą rozpadać się termicznie lub katalitycznie.

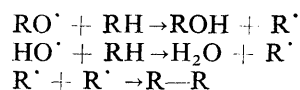
rozpad termiczny:



rozpad katalityczny:

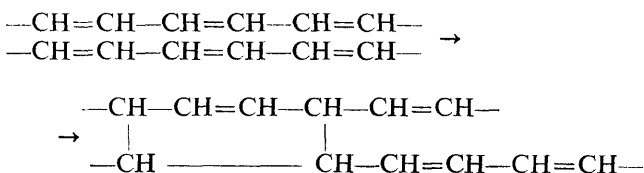


Tłumaczy to autokatalityczny przebieg reakcji samoutleniania. Utworzone rodniki działają na reszty nienasyconych kwasów (RH), odrywając wodór, a nowo powstałe rodniki w dużym stopniu stabilizują się przez dimeryzację:



Wynikiem jest właściwie polimeryzacja, gdyż jedna cząsteczka glicerydu zawiera trzy reszty wyższego kwasu nienasyconego. Ustalono też, że nienasycone kwasy o sprzężonych wiązaniami podwójnych polimeryzują również według mechanizmu syntezy dienowej.

Na przykład ester kwasu eleostearynowego:



Rekapituluując można stwierdzić, że podczas schnięcia błon olejnych w pierwszym stadium powstają nadtlenki, które katalizują dalszy proces utleniania i polimeryzacji. Trójwymiarowe polimery o wysokim ciężarze cząsteczkowym powstają w wyniku wykorzystania wartościowości głównych kosztów wiązań podwójnych nie wykorzystanych wcześniej.

¹⁴ B. Słansky, *Technika malarstwa*, t. 1, „Arkady”, Warszawa 1960, s. 145.

¹⁵ J. F. Rabek, *Teoretyczne podstawy fotodegradacji i foto-*

utleniania polimerów, „Polimery”, nr 6, 1971, s. 257.

¹⁶ C. D. Nenitescu, *Chemia organiczna*, t. 1, PWN, Warszawa 1967, s. 787.

Przedstawiony mechanizm schnięcia olejów wskazuje na to, że przemianom będą ulegały głównie nienasycone kwasy tłuszczowe.

Z biegiem czasu błony podlegają procesowi starzenia: tracą plastyczność i elastyczność oraz następuje ich powolny rozkład. Ten sam proces przyłączenia tlenu, który w pierwszym etapie powoduje wzrost cząsteczek, przy starzeniu jest przyczyną rozpadu błony.

PODSTAWA METODY

Zmienność składu błon olejnych podczas ich schnięcia i starzenia utrudnia odróżnienie poszczególnych olejów¹⁷.

Ustalono empirycznie¹⁸, że składnikiem nie zmieniającym się w czasie charakterystycznym dla danego oleju są estry gliceryny i wyższych nasyconych kwasów tłuszczowych palmitynowego i stearynowego. Stosunek zawartości tych kwasów w oleju (P/S) przyjęto jako kryterium identyfikacji olejów. Jego wartość jest różna dla różnych olejów, nie zależy od masy próbki, użytego pigmentu, sykatywy, procesu wyodrębnienia składników z błony oraz od warunków rozdziału.

Średnie wartości liczbowe P/S dla poszczególnych olejów przedstawiały się następująco:

	świeży olej	po 4 latach schnięcia	standardowe odchylenie
olej lniany	1,42	1,4	0,098
olej makowy	4,56	4,46	0,66
olej orzechowy	2,72	3,00	0,19

Różnice wartości P/S dla olejów świeżych i po czasie schnięcia wynoszącym 4 lata niewiele się różnią.

Wobec znacznych różnic P/S dla różnych olejów podjęto próbę identyfikacji olejów metodą chromatografii bibułowej w połączeniu z interpretacją ilościową metodą densytometryczną.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

- 1) mikrodozymetr 2-100 µl,
- 2) stolik do nanoszenia,
- 3) komora chromatograficzna,
- 4) kuwety fotograficzne 24×30 cm — 3 sztuki,
- 5) densytometr ERI-10 i ERI-62,
- 6) wirówka,
- 7) mikropipety (kapilary).

Odczynniki

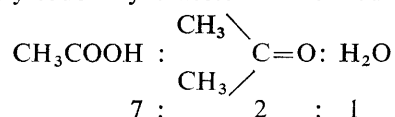
- 1) nasycone kwasy tłuszczowe: palmitynowy, stearynowy i mirystynowy czda.,
- 2) benzen cz.,
- 3) frakcja nafty 200—220°C,
- 4) kwas octowy lodowaty cz.,
- 5) aceton cz.,
- 6) octan miedzi cz.,
- 7) kwas rubeanowodorowy cz.,

- 8) wodorotlenek potasu cz.,
- 9) bibuła chromatograficzna Whatman N° 1,
- 10) bibuła filtracyjna (Filtrak),
- 11) kwas solny cz.,
- 12) metanol cz.

Przygotowane roztwory

- 1) benzenowy roztwór kwasu mirystynowego c = 2 µg/ul,
- 2) benzenowy roztwór kwasu palmitynowego c = 2 µg/ul,
- 3) benzenowy roztwór kwasu stearynowego c = 2 µg/ul,
- 4) benzenowy roztwór kwasów mirystynowego, palmitynowego i stearynowego c = 1 µg każdego kwasu/ul
- 5) 10% metanolowy roztwór wodorotlenku potasowego,
- 6) 0,3% wodny roztwór octanu miedzi,
- 7) 0,4% metanolowy roztwór kwasu rubeanowodorowego,
- 8) układ rozwijający:

kwas octowy lodowaty : aceton : woda



Otrzymywanie wolnych kwasów tłuszczowych z błon olejnych¹⁹. Wyodrębnienie wolnych nasyconych kwasów tłuszczowych z błon olejnych (tab. 2) poprzedziły następujące procesy:

— Zmydlanie. Błonę umieszczoną w probówce (V—5 ml) zadawano 0,5 ml 10% metanolowym roztworem KOH, korkowano i pozostawiano na 24 godziny w temperaturze pokojowej, w wypadku błon trudno zmydlających się próbkę podgrzewano na łaźni wodnej (t—60°C). Zawartość próbki wirowano i przez dekantację oddzielano roztwór mydeł potasowych od pigmentu.

Tabela 2. Charakterystyka przygotowanych powłok olejnych

Table 2. Properties of the prepared oil coatings

Olej	Pigment lub sykatywa	Pochodzenie oleju	Stan powłoki po 4 latach schnięcia
Lniany Lniany	— sykatywa kobaltowa Pb ₃ O ₄ CoO · Al ₂ O ₃	apteczny	powłoki twarde
Orzechowy Orzechowy	— sykatywa kobaltowa Pb ₃ O ₄ CoO · Al ₂ O ₃	wyciskany na zimno, własnej produkcji	powłoki twarde
Makowy Makowy	— sykatywa kobaltowa Pb ₃ O ₄ CoO · Al ₂ O ₃	wyciskany na zimno, własnej produkcji	powłoki powierzchniowo wyschnięte
Żółtkowy Żółtkowy	— sykatywa kobaltowa Pb ₃ O ₄ CoO · Al ₂ O ₃	estrahowany toluenem z gotowanego żółtka jaja kurzego	powłoki lepkie, nie daje twardych błon

¹⁷ R. Biliński, *Badanie spojów malowideł olejnych oraz mikroanalizne metody ich identyfikacji*, „Ochrona Zabytków”, nr 1, 1969, s. 19—34.

¹⁸ J. S. Mills, *The Gas Chromatographic Examination of Paint Media*, Part. I *Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films*, „Studies in Conservation”, vol. II, nr 2, 1966; White,

An examination of Thomas Bardwell a Portraits-The Media, „Studies in Conservation”, 20, 1975, s. 109—113.

¹⁹ B. Rabisz, *Zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej i bibułowej do identyfikacji i analizy ilościowej olejów i kwasów tłuszczowych stosowanych w przemyśle farb i lakierów*. Instytut Badawczo-Projektowy Przemysłu Farb i Lakierów, 1970.

— Hydroliza mydeł potasowych. Roztwór mydeł potasowych zakwaszono w próbówce 3—4 kroplami 3n HCl.

— Ekstrakcja wydzielonych nasyconych kwasów tłuszczowych benzenem. Do próbówki po przeprowadzeniu hydrolizy wlewano 1 ml benzenu. Całość wytrząsano, a następnie wirowano w ciągu 2—3 minut. Po rozdzieleniu warstw metanolowej i benzenowej, kapilarą ściągano warstwę benzenową. Ekstrakcję powtarzano 3—4-krotnie. Roztwory benzenowe kwasów nasyconych zatężano przez odparowanie do objętości 1 ml. Z tak przygotowanych roztworów наносono wyodrębnione kwasy tłuszczowe na bibułę.

Przygotowanie bibuły. Naniesione kwasy tłuszczowe rozwijano na bibule metodą chromatografii w odwróconych fazach. Bibułę nasycano frakcją nafty 200—220°C do stopnia nasycenia $0,2 < i < 0,25$

$$i = \frac{\text{ciężar nafty}}{\text{ciężar bibuły}}$$

Ze względu na odparowanie nafty podczas suszenia plam na starcie ciepłym powietrzem impregnację bibuły przeprowadzano w następujący sposób: przycięty do rozmiarów komory pasek bibuły przeciągano przez frakcję nafty, nadmiar nafty odciskano między dwoma arkuszami bibuły filtracyjnej umieszczonymi między płytami szklanymi o grubości 5 mm. Następnie na linię startu наносono wydzielone kwasy tłuszczowe oraz wzorce.

Po naniesieniu kwasów tłuszczowych ustalano dla bibuły stopień nasycenia $0,2 < i < 0,25$ przez odparowanie nafty w temperaturze pokojowej. Takie postępowanie zapewniało uzyskanie wymaganego stopnia nasycenia przed włożeniem bibuły do komory.

Ustalenie optymalnego czasu rozwijania. Dla uproszczenia postępowania przy rozdziale kwasów tłuszczowych na bibule impregnowanej frakcją nafty 200—220°C wyznaczano optymalny czas rozwijania w układzie: kwas octowy lodowaty : aceton : woda (7:2:1) w temperaturze pokojowej ($\approx 20^\circ\text{C}$), dla stopnia impregnacji zawartego w przedziale $0,2 < i < 0,25$.

Naniesione na linię startową kwasy: mirystynowy, palmitynowy i stearynowy w ilościach 4, 6, 8, 10, 12 μg rozwijano w czasie 36, 24, 18, 12, 8 godzin.

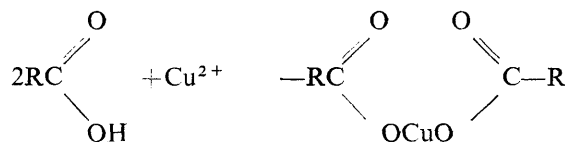
Następnie chromatogramy wywoływano.

Przy wyborze optymalnego czasu rozwijania przyjęto następujące warunki:

- całkowity rozdział nasyconych kwasów tłuszczowych;
- małe rozciągnięcie liniowe przy całkowitym rozdziale (odległość środków dwóch sąsiednich plam: 2—3 cm); plamy położone bliżej siebie mają w przybliżeniu jednokowe kształty, ich kontury są wyraźne, lepiej nadają się do densytometriowania.

Stwierdzono, że już po 8 godzinach rozwijania nastąpił całkowity rozdział. Nieznaczne rozsuniecie plam następowało w przedziale 8—18 godzin rozwijania.

Wywoływanie chromatogramów. Po wyjściu chromatogramów z komory pozostawiano je w temperaturze pokojowej na czas ≈ 1 godziny w celu odparowania układu rozwijającego. Dla całkowitego odparowania frakcji nafty chromatogram zawieszano w suszarce w temperaturze 200°C na ≈ 2 godziny. Następnie chromatogram zanurzano w 0,3% wodnym roztworze octanu miedzi na czas 20—30 minut.



Drugim ważnym etapem wywoływania jest dokładne wypłukanie jonów miedzi z bibuły. Od dokładności wypłukania zależy w końcowym efekcie równomierność zabarwienia tła. Stanowi to warunek jednakowego położenia linii zerowej na całej długości paska przy pomiarze densytometrycznym. Wypłukiwanie jonów miedziowych prowadzono pod wodą bieżącą przez 2 godziny. Dla zwiększenia efektywności płukania chromatogramy układano na szybach ustawionych pochyło w kuwecie fotograficznej. Po 2 godzinach płukania chromatogramy przepłukiwano 3—4 razy w wodzie destylowanej, po czym suszono w temperaturze pokojowej.

Związane chemicznie jony miedzi z kwasami nasyconymi wywoływano przez zanurzenie w 0,4% metanolem roztworze kwasu rubeanowodorowego. Występowały zielone plamy Cu^{2+} (kwas rubeanowodorowy). Po oplotkaniu w metanolu nadmiaru kwasu rubeanowodorowego i wysuszeniu chromatogramy cięto na odpowiednie paski i densytometrowano.

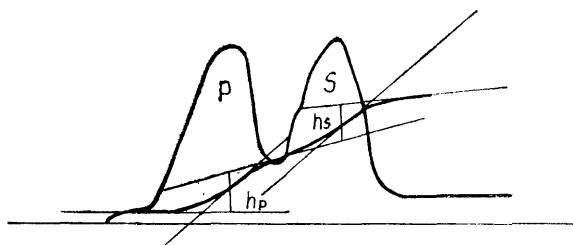
Wywoływanie jonów Cu^{2+} $\text{K}_4(\text{Fe})\text{CN}_6$ jest reakcją mniej czułą i w związku z tym zdecydowano się na wywoływanie kwasem rubeanowodorowym.

Pomiary densytometryczne. Ilościową interpretację chromatogramów przeprowadzono densytometrycznie. Pomiary wykonano na dwóch typach densytometrów: ERI-10 oraz ERI-62.

Stosunek P/S (zawartość kwasu palmitynowego do stearynowego) wyznaczono dwiema metodami: z krzywej całkowitej planimetrując krzywą ekstynkcji.

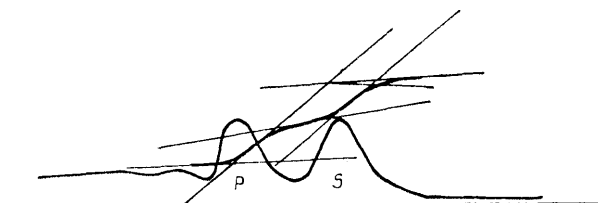
Idea obu metod jest taka sama. Doświadczalnie sprawdzono, że różnica stosunków P/S wyznaczonych wymienionymi metodami jest na drugim miejscu po przecinku (5% błędu względnego).

Z tego powodu w dalszej części pracy korzystano głównie z krzywej całkowitej.



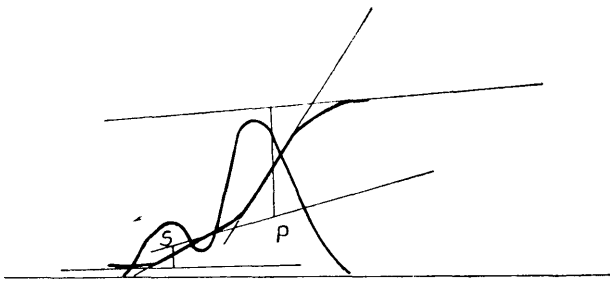
1. Densytogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju lnianego; P/S = 1,13

1. Densitogram of separated fatty acids: palmitin and stearic, isolated from linseed oil; P/S = 1.13



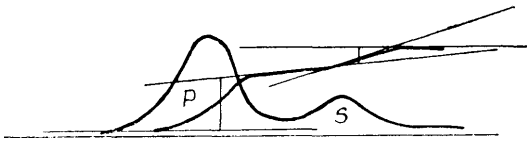
2. Densytogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju lnianego; P/S = 1,09

2. Densitogram of separated fatty acids: palmitin and stearic, isolated from linseed oil; P/S = 1.09



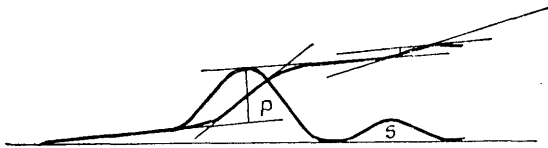
3. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju orzechowego; $P/S = 3,57$

3. Densitogram of separated fatty acids: palmitin and stearic, isolated from nut oil; $P/S = 3.57$



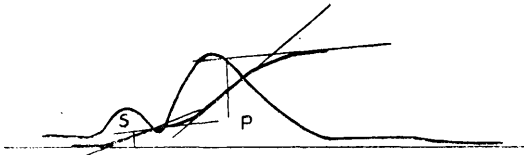
4. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju orzechowego; $P/S = 3,68$

4. Densitogram of separated fatty acids: palmitin and stearic, isolated from nut oil; $P/S = 3.68$



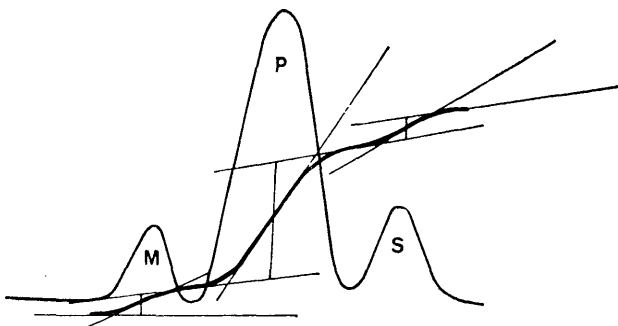
5. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju makowego; $P/S = 4,0$

5. Densitogram of separated fatty acids: palmitin and stearic, isolated from poppy-seed oil; $P/S = 4.0$



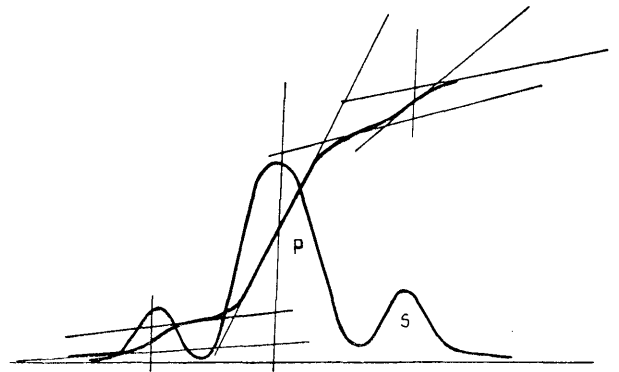
6. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju makowego; $P/S = 4,0$

6. Densitogram of separated fatty acids: palmitin and stearic, isolated from poppy-seed oil; $P/S = 4.0$



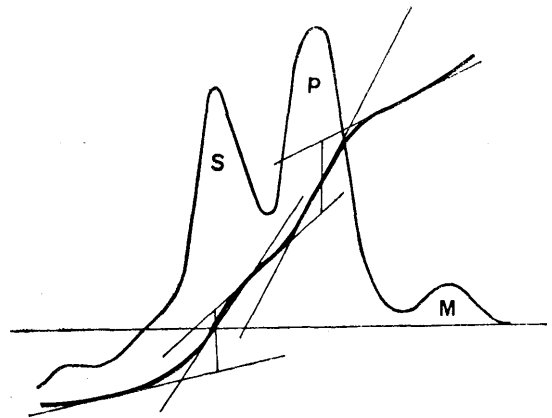
7. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: mirystynowego, palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju z żółtka jaja; $P/S = 4,83$, $P/M = 5,8$

7. Densitogram of separated fatty acids: miristin, palmitin and stearic, isolated from oil from the egg yolk; $P/S = 4.83$, $P/M = 5.8$



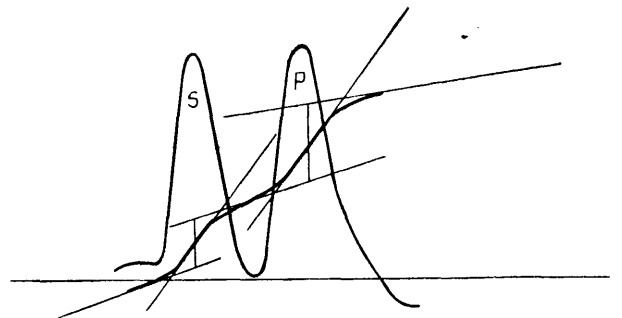
8. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych: mirystynowego, palmitynowego i stearynowego, wyodrębnionych z oleju z żółtka jaja; $P/S = 4,92$, $P/M = 6,2$

8. Densitogram of separated fatty acids: miristin, palmitin and stearic, isolated from oil from the egg yolk; $P/S = 4.92$, $P/M = 6.2$



9. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych, wyodrębnionych z błony olejnej z obiektu „Vir Dolorum”; $P/S = 1,25$

9. Densitogram of separated fatty acids isolated from oil film from the work „Vir Dolorum”; $P/S = 1.25$



10. Densytoprogram rozdzielonych kwasów tłuszczowych, wyodrębnionych z błony olejnej i obiektu „Św. Franciszek”; $P/S = 1,5$

10. Densitogram of separated fatty acids isolated from oil film from the work „St. Francis”; $P/S = 1.5$

PODSUMOWANIE WYNIKÓW

W trakcie prac doświadczalnych wyznaczono stosunek P/S dla olejów: lnianego, orzechowego, makowego i z żółtka jaja zarówno dla błon nie zawierających pigmentu, jak i z pigmentem $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i Pb_3O_4 . Wyniki zestawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Zestawienie wartości P/S i P/M dla badanych olejów z błon nie zawierających pigmentu

Table 3. Values P/S and P/M for the examined oils from non-pigment films

Olej	Liczba prób	P/S	P/M	Odchylenie standardowe od średniej
Lniany	4	0,98	—	0,11
Orzechowy	4	3,53	—	0,15
Makowy	4	4,03	—	0,53
Z żółtka jaja	10	5,33	6,05	0,50, 0,25

WNIOSKI

Przedstawiona metoda pozwala na jednoczesne rozróżnienie olejów: lnianego i z żółtka jaja na podstawie stosunku zawartości kwasu palmitynowego do stearynowego. Oleje te łatwo odróżnić od siebie oraz od oleju makowego i orzechowego.

Mała różnica wartości stosunku P/S dla oleju orzechowego i makowego sprawia trudność w odróżnieniu tych olejów od siebie. Stosunek P/S dla oleju orzechowego mieści się w przedziale 3,5—3,84, natomiast dla oleju makowego w przedziale 3,6—4,3.

Jakościowo można odróżnić olej z żółtka jaja od trzech pozostałych na podstawie zawartości kwasu mirystynowego, który na chromatogramie występuje w postaci

Tabela 4. Zestawienie wartości P/S dla badanych olejów z błon z pigmentem $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i Pb_3O_4

Table 4. Values P/S for the examined oils from films with a pigment

Olej	Liczba prób	P/S	P/M	Odchylenie standardowe od średniej
Lniany	9	1,24	—	0,12
Orzechowy	1	3,84	—	—
Makowy	3	3,90	—	0,30

trzeciej plamy, leżącej najbliżej czoła rozpuszczalnika i mającej najmniejszą intensywność. Występowanie kwasu mirystynowego w próbce pochodzącej z obiektu „Vir Dolorum” może świadczyć o użyciu do malowania farby olejnej z dodatkiem żółtka jaja jako medium. Uzyskana wartość P/S równa 1,14 wskazuje na zastosowanie oleju lnianego z dodatkiem niewielkiej ilości żółtka jaja.

Obecność żółtka jaja w farbie olejnej wpływa na jej charakter i nadaje się do malowania impastowego. Jest to ewenement w dotychczasowych badaniach spoju malarskich.

Metodę identyfikacji błon olejnych za pomocą chromatografii bibułowej zastosowano do badania obiektów zabytkowych. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki identyfikacji olejów metodą chromatografii bibułowej w próbkach pobranych z obiektów zabytkowych

Table 5. Results of oil identification by means of paper chromatography in samples taken from works of art

Obiekt zabytkowy	Ilość próbki (w mg)	Pigment	P/S	Zidentyfikowany olej	Uwagi	
Vir Dolorum*	20	biel ołowiana	1,14	lniany z dodatkiem oleju z żółtka jaja	na chromatogramie wystąpiła plama kwasu mirystynowego	* „Vir Dolorum”— obraz olejny, autor nieznan, datowany na koniec XVIII w. Własność prywatna.
Madonna**	33	nie analizowano	1,0	lniany		** „Madonna”— drewniana rzeźba polichromowana, datowana na drugą połowę XVI w. Własność Muzeum Okręgowego w Toruniu. Próbkę pobrano z przemaalowań.
Św. Lukrecja***	10	biel ołowiana	1,0	lniany		*** „Św. Lukrecja”— autor nieznan, obraz datowany na przełom XVIII i XIX w. Własność Zakładu Konserwacji Papieru i Skóry.
Św. Lukrecja	10	umbra	0,86	lniany		**** „Św. Franciszek”— autor nieznan, obraz datowany na przełom XVIII i XIX w. Własność Zakładu Konserwacji Papieru i Skóry.
Św. Franciszek****	15	umbra	0,8	lniany		
Św. Franciszek	10	ugier	0,81	lniany		
Św. Franciszek	15	biel ołowiana	1,03	lniany		

mgr Grzegorz Jaworski
mgr Elżbieta Mirowska
mgr Maria Poksińska
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa
Uniwersytet im. M. Kopernika
Toruń

THE USE OF PAPER CHROMATOGRAPHY IN IDENTIFYING OIL BINDING AGENTS IN POLYCHROMED HISTORIC OBJECTS

The method comprises the identification of oils in dried-up oil films. The following four oils used as binding agents in painting were studied: linseed oil, poppy-seed oil, nut oil and oil made from the egg yolks.

The method is based on a different relation between palmitic acid and stearic acid in the above-listed oils. A separation of

isolated saturated fatty acids was carried out by means of paper chromatography. The quantitative interpretation of chromatograms was made after a densitometric method. The method was successfully employed to identify oils in samples taken from polychromed historic works of art. The samples were 10—30 mg in size.