

# Justyna Olszewska-Świtlik, Witold Nowik

---

## Czerwone laki w malarstwie śląskim Mistrza lat 1486/1487

---

Ochrona Zabytków 54/1 (212), 36-48

---

2001

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## CZERWONE LAKI W MALARSTWIE ŚLĄSKIM MISTRZA LAT 1486/1487\*

Inspiracją do napisania niniejszego artykułu były badania techniki i technologii malarskiej anonimowego warsztatu śląskiego, w którym w latach 1486/1487 powstało retabulum dla kościoła p.w. św. św. Piotra i Pawła w Strzegomiu.

Precyzyjne określenie rodzaju czerwonego barwnika i sposobu jego przygotowania miało na celu przede wszystkim dostarczenie dodatkowych informacji na temat stosowanych materiałów w analizowanym warsztacie malarskim.

Wyniki badań stanowią jednak nie tylko źródło informacji na temat warsztatu Mistrza ołtarza ze Strzegomia, ale także materiał porównawczy dotyczący rodzaju czerwonego barwnika stosowanego w innych pracowniach malarskich schyłku średniowiecza.

Mogą być także przydatne w przyszłości do precyzyjniejszego wyodrębnienia cech indywidualnych polskich i europejskich warsztatów malarskich tego okresu.

Interesującym aspektem prezentacji tych badań jest także przedstawienie metody określania barwnika w próbkach warstwy malarskiej za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią w ultrafiolecie i świetle widzialnym (HPLC-DAD). Zaproponowana modyfikacja warunków ekstrakcji barwnika pozwoliła na podniesienie wydajności odzysku i łatwiejszą identyfikację źródła barwnika, w porównaniu z metodami publikowanymi już w literaturze przedmiotu.

### Przedmiot badań

Podstawowym materiałem badawczym były próbki pobrane z obrazów przypisywanych pracowni malarskiej, w której powstało retabulum strzegomskie. Anonimowego autora przyjęto nazywać Mistrzem lat 1486/1487<sup>1</sup> od dat przedstawionych na kwaternionach malarskich nastawy ołtarzowej z kościoła p.w. św. św. Piotra i Pawła w Strzegomiu. Warsztat działał na Śląsku w ostatniej ćwierci XV w. i uważany jest za jedną ze znaczących pracowni tego regionu, w której zauważalne są wpływy sztuki norymberskiej<sup>2</sup>.

Warsztatowi przypisano liczną grupę dzieł odznaczających się podobnym stylem malarskim. Do badań wybrano obrazy, które większość badaczy z dziedziny historii sztuki powiązała z pracownią Mistrza lat 1486/1487. Nie miały wpływu na kwalifikację miał także dobry stan zachowania warstwy malarskiej oraz możliwość pobrania próbek.

Wytypowano następujące dzieła: obraz pt. *Biczowanie*<sup>3</sup> (il. 2) z kwatery pochodzącej z retabulum z kościoła Panny Marii na Piasku we Wrocławiu z 1485 r.<sup>4</sup>, obraz pt. *Dźwiganie krzyża*<sup>5</sup> (il. 3) z kwatery dawne retabulum w kościele p.w. św. św. Piotra i Pawła w Strzegomiu z 1486/1487 r.<sup>6</sup>, obraz wotywny *Chrystus Bolesny ofiarowany przez Boga Ojca*<sup>7</sup> (il. 5) z kościoła p.w. św. Elżbiety we Wrocławiu z 1492 r.<sup>8</sup>, *Epitafium Andrzeja Steinberga*<sup>9</sup> (il. 6) z kościoła p.w. św. św. Wacława i Stanisława w Świdnicy z 1494 r.<sup>10</sup>, po-

\* Warsztat malarski mistrza ołtarza ze Strzegomia (1486/1487) był przedmiotem badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej J. Olszewskiej-Świetlik pod kierunkiem prof. dr. J. Flika w Zakładzie Technologii i Technik Malarskich Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu. Panu Profesorowi Józefowi Flikowi wyrażamy wdzięczność za opiekę naukową i pomoc w ostatecznym zredagowaniu niniejszego artykułu. Autorzy składają bardzo gorące podziękowania panom mgr. Markowi Wróblowi z Działu Petrografii Biura Geologicznego „Geonafta” w Warszawie za wykonanie „zdjęć” skaningowych (SEM) i analiz za pomocą energodispersyjnej analizy rentgenowskiej (EDS) oraz mgr. Adamowi Cupie z Zakładu Technologii i Technik Malarskich IZK UMK w Toruniu za zdjęcia mikroskopowe, analizę za pomocą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) oraz komputerową obróbkę ilustracji.

1. Por. m.in. H. Braune, E. Wiese, *Schlesische Malerei und Plastik des Mittelalters. Kritischer Katalog der Ausstellung in Breslau 1926*, Leipzig 1929, s. 89.

2. Por. m.in.: T. Dobrowolski, *Sztuka na Śląsku*, „Pamiętnik Instytutu Śląskiego”, seria II, Katowice-Wrocław, s. 170-171.; A. Ziomecka, *Śląskie malarstwo gotyckie*, Muzeum Narodowe we Wrocławiu, Wrocław 1986, s. 12.

3. Kwaterna znajduje się w zbiorach Muzeum Narodowego we Wrocławiu.

4. Por. m.in.: T. Dobrzeński, *Malarstwo tablicowe. Katalog zbiorów*, Muzeum Narodowe w Warszawie, Warszawa 1972, s. 229-230; A. Ziomecka, *Śląskie retabula szafowe w drugiej połowie XV i na początku XVI w.*, „Roczniki Sztuki Śląskiej”, t. X, 1976, s. 46-48, 132-133, nr kat. 144.

5. Kwaterna znajduje się w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie.

6. Zob. m.in. T. Dobrzeński, op. cit., s. 230, nr kwatery 73.

7. Obraz znajduje się w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie.

8. Zob. m.in. T. Dobrzeński, op. cit., s. 235-236, nr kat. 74.

9. Obraz znajduje się w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie.

10. Zob. m.in. T. Dobrzeński, op. cit., s. 237-238, nr kat. 76.



wstałe w warsztacie Mistrza lat 1486/1487. Badaniami objęto też *Epitafium księcia Wacława Żagańskiego*<sup>11</sup> (il. 4) z kościoła p.w. św. Barbary we Wrocławiu z 1488 r.<sup>12</sup>, które prawdopodobnie powstało w kręgu oddziaływania sztuki Mistrza lat 1486/1487<sup>13</sup>.

Ze względu na wspomniane wyżej wpływy malarstwa norymberskiego dodatkowo badaniami objęto obraz H. Pleydenwurffa<sup>14</sup> pt. *Ofiarowanie Chrystusa w świątyni*<sup>15</sup> (il. 1) pochodzący z dawnego retabulum w kościele p. w. św. Elżbiety we Wrocławiu, datowane na rok 1462<sup>16</sup>.

Do badań pobrano 7 próbek z partii czerwonych szat, które oznaczono numerami od 1 do 7 i opisano w tabeli 1.

## Metodyka badań

Do identyfikacji barwników wchodzących w skład laserunków oraz rodzaju nośnika użytego do ich osadzenia użyto szeregu metod badawczych<sup>17</sup>.

**Obserwacje mikroskopowe.** Przeprowadzono wstępne obserwacje mające na celu poznanie stratygrafii próbek, niezbędne do wyboru odpowiedniej metodyki badawczej oraz właściwej interpretacji wyników.

Najpierw część pobranych próbek polichromii zatopiono w żywicy akrylowej Duracryl 0 (Spofa-Dental, Praga) i oszlifowano papierem ściernym.

Te same przekroje oglądano także pod mikroskopem pozwalającym na obserwację **fluorescencji wzbudzonej promieniowaniem UV**. Analiza wizualna przekroju próbki prowadzona w takich warunkach pozwala czasami dostrzec składniki stratygrafii niewidoczne w świetle widzialnym oraz ewentualnie wstępnie je zidentyfikować na podstawie fluorescencji charakterystycznej dla niektórych substancji.

Wszystkie próbki zostały sfotografowane przy użyciu obu typów oświetlenia.



1. H. Pleydenwurff, fragment kwatery „Ofiarowanie Chrystusa w świątyni” z dawnego retabulum w kościele p.w. św. Elżbiety we Wrocławiu, 1462 r., Muzeum Narodowe w Warszawie. Numerem 1 oznaczono miejsce pobrania próbki czerwieni. Wszystkie fot. W. Grzesik

1. H. Pleydenwurff, fragment of the quarter entitled “The Offering of Christ in the Temple” from a former retable in the church of St. Elizabeth in Wrocław, 1462, National Museum, Warsaw. No. 1 marks the spot of taking the sample. All photos: W. Grzesik



2. Mistrz lat 1486/1487, rewers kwatery „Biczowanie” z dawnego retabulum w kościele Panny Marii na Piasku we Wrocławiu, 1485 r., Muzeum Narodowe we Wrocławiu. Numerem 2 oznaczono miejsce pobrania próbki czerwieni

2. Master from 1486/1487, reverse of the quarter entitled “The Flagellation” from the former retable in the church of the Virgin Mary on Piasek in Wrocław, 1485, National Museum, Wrocław. No. 2 marks the spot of taking the sample

11. Obraz znajduje się w zbiorach Muzeum Narodowego w Warszawie.

12. Zob. m.in. T. Dobrzeński, op. cit., s. 236–237, nr kat 75.

13. Badania techniki i technologii warsztatu Mistrza lat 1486/1487 przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej J. Olszewskiej-Świetlik wskazują, że obraz prawdopodobnie nie powstał w badanym warsztacie, autorstwo należałoby przypisać anonimowej pracowni znajdującej się pod wpływem oddziaływania warsztatu Mistrza lat 1486/1487.

14. Hans Pleydenwurff (1420–1472), pochodzący z bamberskiego rodu Pleydenwurffów, uzyskał w 1457 r. obywatelstwo Norymbergi. Był czołowym artystą przekazującym wpływy sztuki niderlandzkiej w Norymberdze. Po jego śmierci tradycje warsztatu przejął M. Wolgemut. Por. W. Hütt, *Niemieckie malarstwo i grafika późnego gotyku*, Warszawa 1985, s. 64.

15. Fragment obrazu pt. *Ofiarowanie Chrystusa w Świątyni* jest własnością Muzeum Narodowego w Warszawie. Zob. T. Dobrzeński, op. cit., s. 303.

16. Por. m.in.: P. Knötel, *Der Pleydenwurffsche Hochaltar der Elisabethkirche in Breslau*, (w:) „Schlesiens Vorzeit in Bild und Schrift”, XI, 1928, s. 59–68; H. Thode, *Die Malerschule von Nürnberg in 14 und 15 Jahrhundert in ihrer Entwicklung bis auf Dürer*, Frankfurt am Main 1891, s. 111.

17. Szczegóły dotyczące każdego typu analizy umieszczono w aneksie.



Tabela 1. Opis badanych próbek

Nr próbki	Autor, nazwa malowidła, pochodzenie	Miejsca pobrania próbek
1	H. Pleydenwurff, <i>Ofiarowanie Chrystusa w świątyni</i> , fragment kwatery z dawnego retabulum w kościele p.w. św. Elżbiety we Wrocławiu, 1462 r.	czerwona tkanina zdobiąca balustradę, cień (il. 1)
2	Mistrz lat 1486/1487, <i>Biczowanie</i> , rewers kwatery z dawnego retabulum w kościele Panny Marii na Piasku we Wrocławiu, 1485 r.	czerwona szata oprawcy stojącego na pierwszym planie, cień, lewa strona obrazu (il. 2)
3	Mistrz lat 1486/1487, <i>Dźwiganie krzyża</i> , rewers kwatery z dawnego retabulum w kościele p.w. św. św. Piotra i Pawła w Strzegomiu, 1486/1487 r.	szata Szymona Cyrenejczyka w kolorze ciemnoczerwonym, cień (il. 3)
4	Kraż oddziaływania warsztatu Mistrza lat 1486/1487, <i>Epitafium księcia Wacława Żagańskiego</i> z kościoła p.w. św. Barbary we Wrocławiu, 1488 r.	czerwony płaszcz św. Jana Chrzyciela, cień (il. 4)
5		czerwona szata Chrystusa, cień (il. 4)
6	Mistrz lat 1486/1487, obraz wotywny <i>Chrystus Bolesny ofiarowany przez Boga Ojca</i> z kościoła p.w. św. Elżbiety we Wrocławiu, 1492 r.	czerwona szata Marii Magdaleny, cień (il. 5)
7	Mistrz lat 1486/1487, <i>Epitafium Andrzeja Steinberga</i> z kościoła p.w. św. św. Wacława i Stanisława w Świdnicy, 1494 r.	czerwony płaszcz św. Andrzeja, cień (il. 6)

„Zdjęcia” wykonane przy użyciu **mikroskopii elektronowej (skaningowej) (SEM)** w świetle odbitym (BEI) posłużyły do obserwacji mikrostruktury warstw oraz korelacji topograficznej obrazów otrzymanych ze zdjęć w świetle widzialnym (odbitym) i w ultrafiolecie z rozkładem powierzchniowym pierwiastków uzyskanych z mikrosondy.

**Analiza nośnika.** Nośniki analizowano przy użyciu trzech metod: fluorescencji X, energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej z zastosowaniem mikrosondy elektronowej oraz za pomocą mikrochemicznych reakcji charakterystycznych.

**Fluorescencja X (rentgenowska) (XRF)** jest metodą nieniszczącą próbek i pozwala na wstępne, częściowe rozpoznanie ogólnego składu elementarnego materii nieorganicznej: pigmentu, wypełniacza, nośnika lub ich mieszanin. Jest to metoda łatwa w zastosowaniu, gdyż nie wymagająca praktycznie żadnego specjalnego przygotowania próbek. Jej użycie napotyka jednak na pewne ograniczenia. Z jednej strony jej czułość jest zależna w sposób nieprosty od liczby atomowej pierwiastka. W dodatku możliwe do detekcji są zwykle tylko pierwiastki położone w układzie okresowym za sodem ( $A = 11$ ). Wynikają stąd pewne problemy analizy ilościowej, m.in. skomplikowane skalownie, oraz interpretacja wyników. Z drugiej zaś strony, fluorescencja rentgenowska nie daje informacji na temat wzajemnych powiązań pierwiastków i ich rozmieszczenia w badanym fragmencie. Daje ona jednak cenne „wstępne określenie” składu pierwiastkowego próbki i ukierunkowanie do dalszego postępowania badawczego. Próbkę polichromii poddano analizie bez żadnej

obróbki wstępnej. Po jej wykonaniu posłużyły one do dalszych, pogłębionych badań.

Badania metodą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej z zastosowaniem **mikrosondy elektronowej (SEM-EDS)** pozwalają na uściślenie obserwacji poczynionych za pomocą poprzedniej metody. Jej możliwości analityczne obejmują większą gamę analizowanych pierwiastków, zawierającą również pierwiastki lekkie, jak węgiel czy tlen, i umożliwiają zebranie precyzyjniejszych danych o związkach występujących w próbce. Dotyczy to analizy punktowej wybranych miejsc przekroju stratygraficznego, ale szczególnie powierzchniowego rozkładu gęstości poszczególnych pierwiastków w całości przekroju (z ang. *mapping*), co jest przydatne w badaniu próbek wielowarstwowych lub warstw złożonych z dużej liczby związków nieorganicznych. Metoda ta wymaga bardziej skomplikowanej i kosztownej aparatury oraz specjalnego przygotowania próbki. Nie daje też ona zwykle bezpośredniej identyfikacji całej substancji, lecz informacje wymagające dodatkowej dedukcji.

Przygotowanie próbek polegało na pokryciu przekroju stratygraficznego spektralnie czystym węglem w próżni. Warstwa węgla poprawia warunki transmisji elektronów w czasie analizy i zapobiega „ładowaniu się” powierzchni, pociągającemu za sobą odchylenie wiązki. Efekt ten powoduje pogorszenie jakości obserwacji i rezultatów analizy uzyskanych za pomocą mikrosondy.

**Badania mikrochemiczne** dają zwykle dobre rezultaty dzięki znacznej specyficzności reakcji w stosunku do poszczególnych związków chemicznych. Są one



zwykle doskonałym uzupełnieniem i potwierdzeniem hipotez uzyskanych za pomocą metod prezentowanych powyżej. Wymagają one jednak stosunkowo znacznej ilości materiału badawczego z powodu częściowej lub całkowitej destrukcji fragmentów poddanych jednostkowej analizie.

Fragmenty polichromii poddano serii typowych reakcji mikrochemicznych korzystając z informacji dotyczącej stratygrafii i składu pierwiastkowego uzyskane go za pomocą zaprezentowanych wyżej metod, co pozwoliło na znaczną redukcję liczby przeprowadzonych prób.

**Analiza barwników.** Analizę substancji barwnych po ich wyodrębnieniu ze spoiwa przeprowadzono za pomocą **wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC)**. Metoda ta, mimo zniszczenia analizowanej próbki, pozwala na uzyskanie jakościowych i ilościowych informacji dotyczących mieszanin związków organicznych<sup>18</sup>. Jest ona dobrze dostosowana do analizy barwników naturalnych będących w rzeczywistości takimi mieszaninami związków należących do jednej lub



3. Mistrz lat 1486/1487, rewers kwatery „Dźwiganie krzyża” z dawnego retabulum w kościele p.w. św. św. Piotra i Pawła w Strzegomiu, 1486/1487 r., Muzeum Narodowe w Warszawie. Numerem 3 oznaczono miejsce pobrania próbki czerwień

3. Master from 1486/1487, reverse of the quarter entitled "The Carrying of the Cross" from the former retable in the church of St. Peter and Paul in Strzegom, 1486/1487, National Museum, Warsaw. No. 3 marks the spot of taking the sample

18. W. Nowik, *Application de la chromatographie en phase liquide a l'identification des colorants naturels des textiles anciens*, „Analysis”, 7, 24, 1996, M37–M40; tenże, *Dyes/Liquid chromatography*, (w:) *Encyclopaedia of Separation Science*, Academic Press, London 2000, s. 2602–2618.



4. Krąg oddziaływania warsztatu Mistrza lat 1486/1487, „Epitafium księcia Wacława Żagańskiego” z kościoła p.w. św. Barbary we Wrocławiu, 1488 r., Muzeum Narodowe w Warszawie. Numerami 4 i 5 oznaczono miejsca pobrania próbek czerwień

4. The range of the impact of the workshop of the Master from 1486/1487, "Epitaph of Duke Waclaw of Żagań" from the church of St. Barbara in Wrocław, 1488, National Museum, Warsaw. Nos. 4 and 5 mark the spot of taking the sample

kilku rodzin substancji chemicznych<sup>19</sup>. Identyfikacja składników barwników naturalnych oraz ich wzajemnych proporcji pozwala zwykle na rozpoznanie typu barwnika, rodziny botanicznej lub zoologicznej, do której należy źródło barwnika, a w niektórych, bardzo szczęśliwych przypadkach, nawet poszczególnych gatunków roślin lub zwierząt. Niestety, zmiany w składzie ilościowym i jakościowym barwników następujące w trakcie starzenia ograniczają dokładność interpretacji otrzymanych wyników. Właśnie ta sytuacja występuje najczęściej w przypadku badania obiektów zabytkowych.

Przygotowanie próbki polega na wyodrębnieniu barwnika w formie roztworu.

Pierwotnie zastosowano dwie metody uwalniania barwnika z laku zmieszanego ze spoiwem:

— prowadząc hydrolizę kwasową w warunkach standardowych używanych przy ekstrakcji barwników z farbowanych włókien roślinnych i zwierzę-

19. H. Schewpe, *Handbuch der Naturfarbstoffe*, Ecomed, Landsberg am Lech 1993; D. Cardon, *Guide des teintures naturelles*, Delchaux et Niestlé, Neuchâtel–Paris 1990.





5. Mistrz lat 1486/1487, obraz wotywny „Chrystus Bolesny ofiarowany przez Boga Ojca” z kościoła p.w. św. Elżbiety we Wrocławiu, 1492 r., Muzeum Narodowe w Warszawie. Numerem 6 oznaczono miejsce pobrania próbki czerwieni

5. Master from 1486/1487, votive painting entitled “Christ the Suffering Offered by God the Father” from the church of St. Elizabeth in Wrocław, 1492, National Museum, Warsaw. No. 6 marks the spot of taking the sample

ych<sup>20</sup>. Niektóre składniki barwników, będące w stanie naturalnym glikozydami, potraktowane w ten sposób odłączają cukrowce przechodząc w odpowiednie aglikony. Otrzymane wyniki są łatwe do interpretacji, natomiast przeprowadzone próby wykazały, że metoda charakteryzuje się stosunkowo małą wydajnością ekstrakcji w przypadku spoiw tłustych; — dokonując transestryfikacji kwasów tłuszczowych i żywicznych<sup>21</sup>.

Metoda ma dobrą wydajność ekstrakcji, ale drugorzędne reakcje odczynnika z niektórymi związkami barwnymi komplikują identyfikację barwnika na podstawie otrzymanych wyników.

Wobec niezadowalających rezultatów ekstrakcji przy zastosowaniu powyższych metod opracowano nową procedurę łączącą ich zalety i eliminującą częściowo ich wady<sup>22</sup>. Metoda ta pozwala na usunięcie spoiwa i nośnika, a wyniki badania przygotowanego w ten sposób barwnika są łatwo porównywalne z rezultatami analiz wzorców znajdujących się w bazie danych<sup>23</sup>.

Rozdzielone analitycznie składniki identyfikowano na podstawie ich czasów retencji oraz widm absorpcyj-

nych UV–Vis zarejestrowanych przez detektor, porównując je ze zgromadzonymi danymi doświadczalnymi oraz informacjami pochodzącymi z literatury.

## Wyniki badań

W większości próbki ukazują wyraźną budowę warstwową widoczną już w świetle odbitym (próbka nr 1, il. 7a). Czasami zastosowanie promieniowania ultrafioletowego i obserwacja fluorescencji ułatwia rozpoznanie układu warstw (próbka nr 2, il. 8b). W kilku przypadkach stratygrafia jest skomplikowana i niezbyt czytelna (próbka nr 4, 5) z powodu braku równoległości warstw, zaś w jednym z nich mamy do czynienia prawdopodobnie z pojedynczą warstwą stratygraficzną bądź dwiema lub trzema o nieokreślonej granicy (próbka nr 3).



6. Mistrz lat 1486/1487, „Epitafium Andrzeja Steinberga” z kościoła p.w. św. św. Wacława i Stanisława w Świdnicy, 1494 r., Muzeum Narodowe w Warszawie. Numerem 7 oznaczono miejsce pobrania próbki czerwieni

6. Master from 1486/1487, “Epitaph of Andrzej Steinberg” from the church of St. Wacław and Stanisław in Świdnica, 1494, National Museum, Warsaw. No. 7 marks the spot of taking the sample

20. J. Wouters, *High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles*, „Studies in Conservation”, 30, 1985, s. 119–128.

21. J. Kirby, R. White, *The Identification of Red Lake Pigment Dyestuffs and a Discussion of their Use*, „National Gallery Technical Bulletin”, 17, 1996, s. 56–80.

22. Patrz aneks: Warunki badań barwnika.

23. Baza danych analitycznych barwników naturalnych opracowana w Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

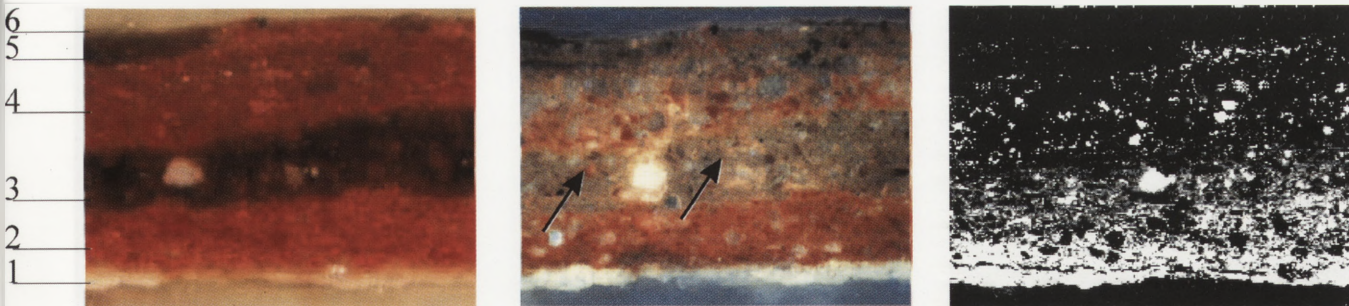


Tabela 2. Analiza pigmentów i nośnika

Próbka	Badanie XRF	Barwa i rodzaj warstwy	Badanie SEM-EDS	Badanie mikrochemiczne	Rodzaj pigmentów	Substrat
1	2	3	4	5	6	7
1. <i>Ofiarowanie Chrystusa w świątyni</i> , czerwona tkanina zdobiąca balustradę, cień	nie badano	6. werniks 5. czerwony laserunek 4. czerwona warstwa malarska 3. czerwona warstwa laserunku 2. czerwone podmalowanie 1. biała imprimatura	6. — 5. Al, K, Ca, Fe 4. Al, K, Ca, Cu?, Hg, Pb? 3. Al, K, Ca, Pb? 2. Al, K, Ca, Cu, Hg, Pb 1. Al, K, Ca, Cu, Pb	cała próbka: Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6. brak 5. czerwień organiczna, czern 4. cynober, czerwień organiczna, azuryt naturalny 3. czerwień organiczna 2. cynober, minia, czerwień organiczna, azuryt naturalny 1. biel ołowiana	barwnik organiczny osadzony prawdopodobnie na związku wapnia; obecność ołowiu może być związana z pigmentami: minią, bielą ołowianą (por. il. 7a-d)
2. <i>Biczowanie</i> , czerwona szata oprawy stojącego na pierwszym planie, cień, lewa strona obrazu	Fe, Cu, Al	4. werniks 3. czerwona warstwa laserunku 2. czerwona warstwa malarska 1. czerwone podmalowanie	4. — 3. Al, K, Ca?, Fe?, Cu, Pb, Zn 2. Al, K, Ca, Cu?, Hg?, Zn 1. Al, Ca, Fe?, Cu?, Zn	nie badano	4. brak 3. czerwień organiczna z dodatkiem cynobru i czerni 2. cynober, czerwień organiczna 1. czerwień prawdopodobnie żelazowa	barwnik organiczny osadzony prawdopodobnie na bieli ołowianej (por. il. 8a-d)
3. <i>Dźwiganie krzyża</i> , szata Szymona Cyrenejczyka w kolorze ciemnoczerwonym, cień	Ca, Fe, Cu, Pb	4. werniks 3. czerwona warstwa laserunku 2. czerwona warstwa laserunku 1. czerwona warstwa laserunku	4. — 3. Al, K, Ca, Fe, Hg, Pb, Zn, Si 2. Al?, Ca, Hg, Pb 1. Al, Ca, Hg, Pb	nie badano	4. brak 3. czerwień organiczna, czern, azuryt naturalny 2. czerwień organiczna, czern, dodatek cynobru i azurytu naturalnego 1. czerwień organiczna, cynober	barwnik organiczny osadzony prawdopodobnie na związku wapnia; obecność glinu jest związana z glinokrzemianami znajdującymi się w warstwie nr 3
4. <i>Epitafium księcia Wacława Żagańskiego</i> , czerwony płaszcz św. Jana Chrzyciela, cień	Pb, Ca, Fe, Cu, Hg, Zn	4. werniks 3. czerwona warstwa laserunku 2. czerwona warstwa laserunku 1. czerwona warstwa laserunku	4. — 3. K?, Ca, Fe, Cu?, Hg? 2. K?, Ca, Cu?, Hg, Pb, Zn? 1. K?, Ca, Cu?, Hg?, Pb	4. — 3. Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> 2. Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> 1. Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	4. brak 3. czerwień żelazowa, cynober, azuryt, czern 2. czerwień organiczna, dodatek cynobru i azurytu, czern 1. czerwień organiczna, niewielki dodatek cynobru, azuryt	barwniki osadzone prawdopodobnie na związku wapnia, lub ołowiu (w warstwach nr 2 i 1)

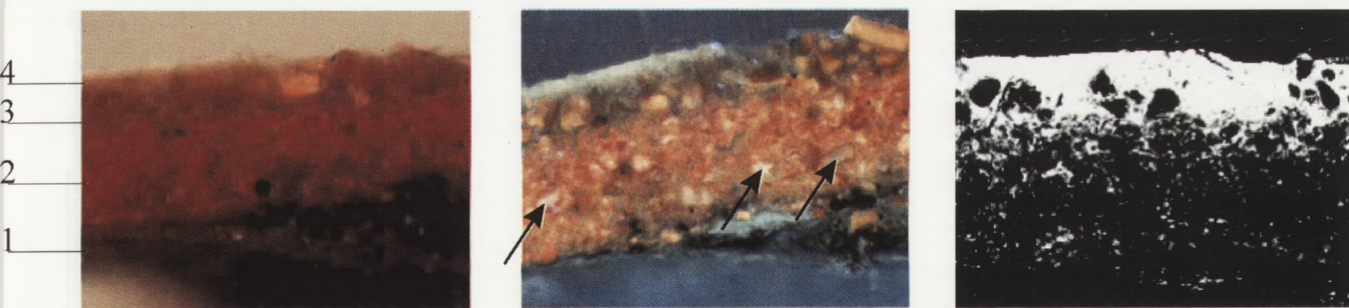
1	2	3	4	5	6	7
5. <i>Epitafium księcia Wacława Zagańskiego</i> , czerwona szata Chrystusa, cień	Pb, Ca, Fe, Cu, Hg	5. werniks 4. czerwona warstwa laserunku 3. czerwona warstwa laserunku 2. czerwona warstwa laserunku 1. czerwona warstwa laserunku	5. — 4. Al, Ca 3. Al, Ca 2. Al, Ca, Hg 1. Al, Ca, Pb	nie badano	5. brak 4. czerwień organiczna 3. czerwień organiczna, czerń organiczna 2. czerwień organiczna, cynober 1. czerwień organiczna, czerń, minia	barwnik organiczny osadzony prawdopodobnie na związku wapnia; ołów obecny w próbce pochodzi z minii
6. <i>Obraz wotywny Chrystus Bolesny ofiarowany przez Boga Ojca</i> , czerwona szata Marii Magdaleny, cień	Ca, Fe, Cu, Pb, Zn	4. werniks 3. czerwona warstwa laserunku 2. czerwona warstwa laserunku 1. biała warstwa malarska	4. — 3. K?, Ca, Fe 2. K, Ca? 1. K, Cu, Hg, Pb, Zn	nie badano	4. brak 3. czerwień żelazowa, czerwień organiczna, czerń 2. czerwień organiczna, cynober, niewielki dodatek azurytu naturalnego, czerń 1. biel ołowiana	barwnik organiczny osadzony prawdopodobnie na związku wapnia; w warstwie nr 1 znajduje się biel ołowiana
7. <i>Epitafium Andrzeja Steinberga</i> , czerwony płaszcz św. Andrzeja, cień	Pb, Ca, Fe, Hg, Cu	4. werniks 3. czerwona warstwa laserunku 2. czerwona warstwa laserunku 1. białą warstwa podmalowania	4. — 3. Al?, K, Ca, Hg, Pb 2. Al?, K, Ca, Cu (pojedyncze ziarno) 1. Al?, K, Ca, Pb	3. Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	4. brak 3. czerwień organiczna, cynober, czerń 2. czerwień organiczna, azuryt naturalny, cynober, czerń, niewielki dodatek minii 1. biel ołowiana	barwnik organiczny osadzony prawdopodobnie na związku wapnia; w warstwie nr 1 znajduje się biel ołowiana





7. Próbkę nr 1: H. Pleydenwurff, fragment kwatery „Ofiarowanie w świątyni” z dawnego retabulum z kościoła p.w. Elżbiety we Wrocławiu, 1462 r. Czerwona tkanina, cień: a — zdjęcie mikroskopowe w świetle widzialnym; b — zdjęcie mikroskopowe w ultrafiolecie (przykładowe ziarna bieli otoczone czerwienią zaznaczono strzałką); c — zdjęcie scanningowe w świetle odbitym (BEI)

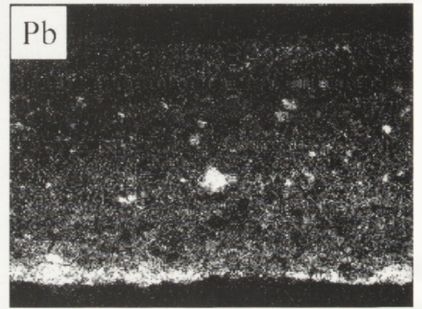
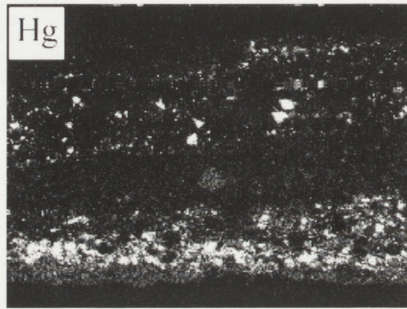
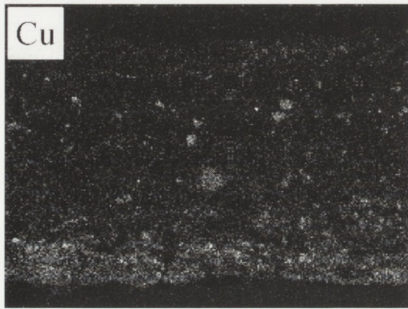
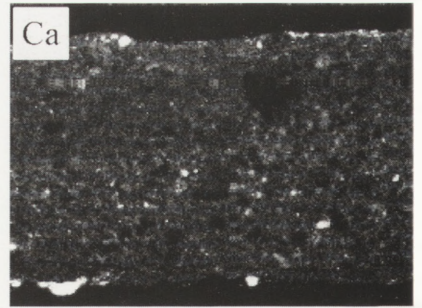
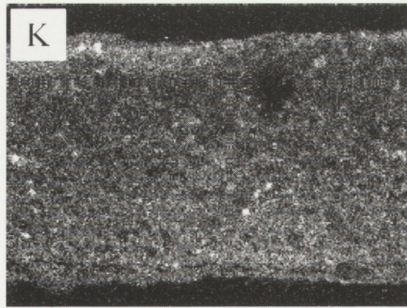
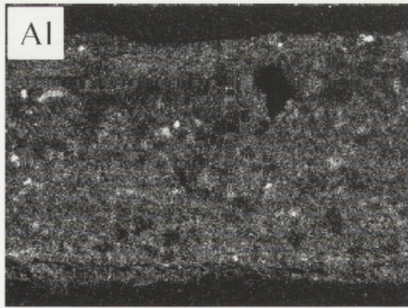
7. Sample no. 1: H. Pleydenwurff, fragment of the quarter “Offering in the Temple” from the former retable in the church of St. Elizabeth in Wrocław, 1462. Red fabric, shadow: a — microscopic photograph in visible light; b — microscopic photograph in ultra violet (examples of grains of white encircled by red colour are marked with an arrow); c — scanning photographs in reflected light (BEI)



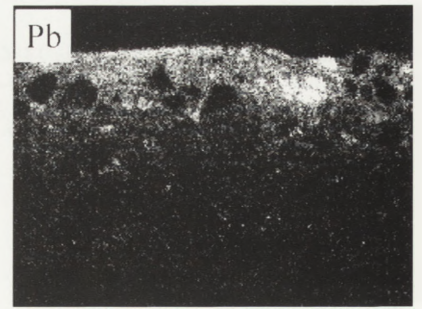
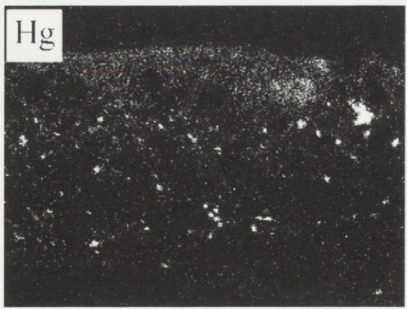
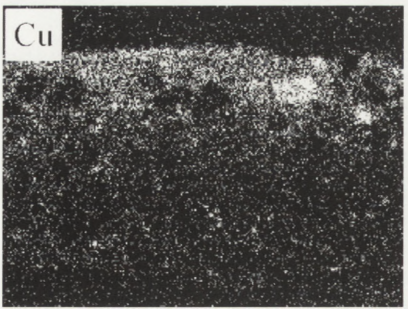
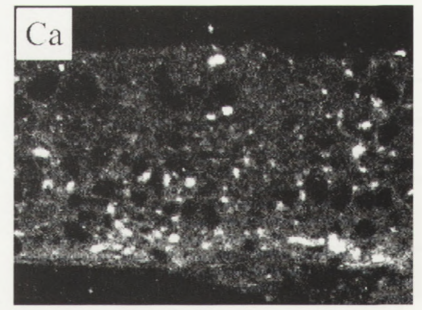
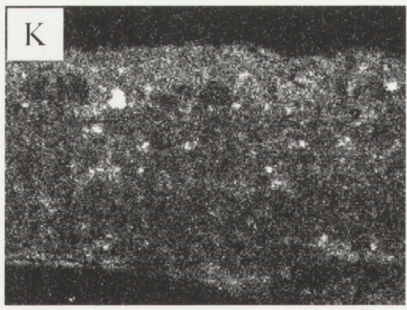
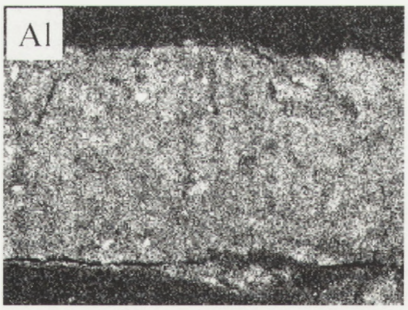
8. Próbkę nr 2: wrocławski Mistrz lat 1486/1487, fragment kwatery „Biczowanie” z dawnego retabulum z kościoła p.w. Panny Marii na Piasku we Wrocławiu (1485). Oprawca stojący na pierwszym planie, lewa strona obrazu, czerwona szata, cień: a — zdjęcie mikroskopowe w świetle widzialnym; b — zdjęcie mikroskopowe w ultrafiolecie (przykładowe ziarna bieli otoczone czerwienią zaznaczono strzałką); c — zdjęcie scanningowe w świetle odbitym (BEI)

8. Sample no. 2: Wrocław Master from 1486/1487, fragment of a quarter entitled “The Flagellation” from the former retable in the church of the Virgin Mary on Piasek in Wrocław, 1485. Catchpoll standing in the foreground, left side of the painting, red costume, shadow: a — microscopic photograph in visible light; b — microscopic photograph in ultra violet (examples of grains of white encircled by red colour are marked with an arrow); c — scanning photographs in reflected light (BEI)



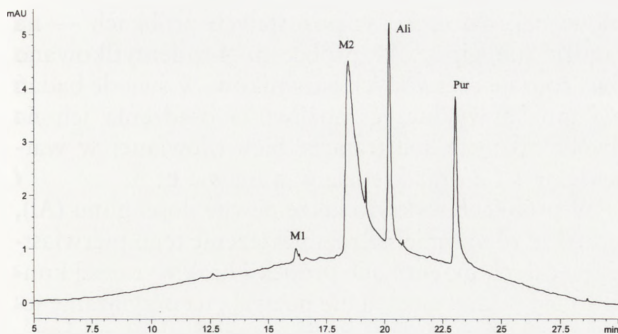


7. d — rozkład powierzchniowy — mapping wybranych pierwiastków: Al, K, Ca, Cu, Hg, Pb  
7. d — surface distribution — mapping of select elements: Al, K, Ca, Cu, Hg, Pb



8. d — rozkład powierzchniowy — mapping wybranych pierwiastków: Al, K, Ca, Cu, Hg, Pb  
8. d — surface distribution — mapping of select elements: Al, K, Ca, Cu, Hg, Pb



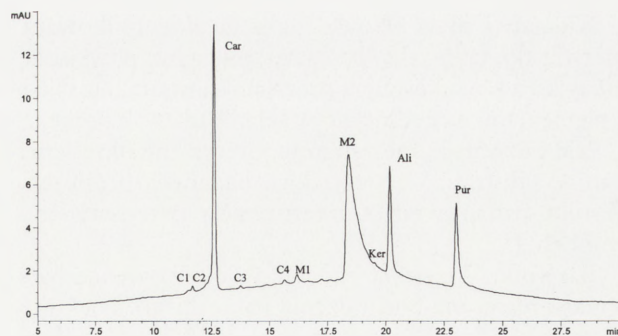


9. Chromatogram próbki nr 3 („Dźwiganie krzyża”) zarejestrowany przy długości fali 485 nm (szerokość pasma detekcji 64 nm). Piki oznaczone: M1, M2, Ali, Pur oraz ich wzajemne proporcje odzwierciedlają skład barwnika uzyskiwanego z wyciągu z korzenia marzanny barwierskiej (*Rubia tinctoria* L.).

9. Chromatogramme of sample no. 3 (“The Carrying of the Cross”) registered with a wavelength of 485 nm (width of the detection band 64 nm). The peaks marked M1, M2, Ali, Pur and their mutual proportions reflect the composition of the dye obtained from an extract from the root of *Rubia tinctoria* L.

Na przekrojach niektórych próbek — szczególnie wykonanych w ultrafiolecie — można zaobserwować w warstwach laserunku nieregularne, duże czerwone ziarna pigmentu ukazujące w przekroju białe wnętrza z cienką warstwą czerwieni na powierzchni (próbki nr 1 i 2, il. 7b i 8b). Są to najprawdopodobniej ziarna pigmentu otrzymanego poprzez osadzenie barwnika organicznego na nieorganicznym substracie.

**Substrat.** We wszystkich zbadanych próbkach barwnik organiczny występuje w mieszaninie z innymi pig-



10. Chromatogram próbki nr 4 („Epitafium księcia Wacława Żagańskiego”) otrzymany w tych samych warunkach, co poprzedni. Oprócz obecności komponentów barwnika z korzenia marzanny barwierskiej można zaobserwować szereg pików: Car, Ker, C1, C2, C3 i C4 charakterystycznych dla wyciągów z czerwców (owadów należących do rzędu Homoptera i rodziny Coccidea)

10. Chromatogramme of sample no. 3 (“Epitaph of Duke Wacław of Żagański”) obtained under the same conditions as the previous one. Next to the presence of the components of the dye obtained from the root of *Rubia tinctoria* L. one can observe a number of peaks: Car, Ker, C1, C2, C3 and C4 characteristic for extracts from maggot of insects belonging to the Homoptera order and Coccidea family)

mentami. W związku z powyższym interpretacja wyników badań dotyczących substratu jest utrudniona.

Wyniki otrzymane przy zastosowaniu mikroskopy elektronowej, mające na celu określenie rozkładu pierwiastkowego, są dość niejednoznaczne ze względu na pewne problemy lokalizacji warstw i ich korelacji pomiędzy obrazami otrzymanymi w świetle widzialnym i obrazami skaningowym (próbka nr 2, il. 8c). Jest to związane z wykonywaniem badań oraz fotografii z użyciem trzech różnych mikroskopów.

Tabela 3. Rodzaj czerwonego barwnika organicznego

Próbka	Zidentyfikowane składniki główne	Interpretacja wyników badań
1. Ofiarowanie Chrystusa w świątyni, czerwona tkanina zdobiona balustradę, cień	alizaryna, purpuryna	marzanna barwierska ( <i>Rubia tinctorum</i> L.)
2. Biczowanie, czerwona szata oprawcy stojącego na pierwszym planie, cień, lewa strona obrazu	alizaryna, purpuryna	marzanna barwierska ( <i>Rubia tinctorum</i> L.)
3. Dźwiganie krzyża, szata Szymona Cyrenejczyka w kolorze ciemnoczerwonym, cień	alizaryna, purpuryna	marzanna barwierska ( <i>Rubia tinctorum</i> L.)
4. Epitafium księcia Wacława Żagańskiego, czerwony płaszcz św. Jana Chrzciciela, cień	alizaryna, purpuryna, kwas karminowy	marzanna barwierska ( <i>Rubia tinctorum</i> L.) i czerwiec ( <i>Coccidea</i> )
5. Epitafium księcia Wacława Żagańskiego, czerwona szata Chrystusa, cień	alizaryna, purpuryna	marzanna barwierska ( <i>Rubia tinctorum</i> L.)
6. Obraz wotywny Chrystus Bolesny ofiarowany przez Boga Ojca, czerwona szata Marii Magdaleny, cień	alizaryna, purpuryna	marzanna barwierska ( <i>Rubia tinctorum</i> L.)
7. Epitafium Andrzeja Steinberga, czerwony płaszcz św. Andrzeja, cień	alizaryna, purpuryna	marzanna barwierska ( <i>Rubia tinctorum</i> L.)



Niemalý wpływ ma tak¿e fakt, ¿e zidentyfikowane pierwiastki, takie jak: Pb, Ca, Al, mog byc powiązane nie tylko z poszukiwanym rodzajem substratu, ale tak¿e z pigmentami wchodzącymi w skład badanych próbek.

Nie pozwalają one zatem na precyzyjne określenie natury substratu we wszystkich badanych próbkach. Wyniki badań wraz z interpretacj przedstawiono w tabeli 2.

**Barwnik.** Wszystkie badane próbki zawierają barwniki organiczne pochodzenia naturalnego. Niektóre ze zwizkw wchodzących w ich skład udało się zidentyfikować w sposób absolutny, tzn. okreli ich nazw zwizan ściśle z unikalną struktur. Składniki te, będące najczciej głównymi, charakteryzują zwykle rodzin botaniczną lub zoologiczną, do której przynale¿y roślina lub zwierzę i z którego otrzymano barwnik. W chromatogramach zidentyfikowano w ten sposób: kwas karminowy — oznaczony „Car”, kwas kermesowy — „Ker”, alizaryn — „Ali” i purpuryn — „Pur” (il. 9 i 10). Pewną liczb zwizkw zidentyfikowano pośrednio. Identyfikacja taka polega na rozpoznaniu cząsteczki barwnika na podstawie jej własności charakterystycznych (w HPLC–DAD: na podstawie czasu retencji i widma absorpcji UV–Vis), ale bez precyzyjnego ustalenia jej struktury. Dokonuje się tego poprzez porównanie z chromatogramami (tzw. odciskami palców) barwników odniesienia przygotowanymi w laboratorium z materiału precyzyjnie zidentyfikowanego biologicznie. Potwierdzono tak obecność zwizkw pochodzących z karminw czerwcowych — odpowiadających pikom chromatograficznym C1 do C4 — oraz z czerwieni marzannowych — dających piki oznaczone M1 i M2. Obecność tych składników oraz ich względne ilości pozwalają często na dokładniejsze określenie pochodzenia barwnika, czyli identyfikacj poszczególnych gatunków. Składniki barwników, zidentyfikowane w otrzymywanych ekstraktach w sposób pośredni, występują w ilościach malych lub wręcz śladowych, z wyjątkiem piku M2 reprezentującego co najmniej dwie nierozdzielone pochodne antrachinonu, charakterystyczne dla marzann.

Wyniki analiz zostały zgrupowane w tabeli 3.

## Podsumowanie wyników badań

**Substrat.** Obecność ołowiu (Pb) i wapnia (Ca) we wszystkich próbkach mo¿e sugerowa u¿ycie bieli ołowianej lub kredy jako substratu, na których osadzono barwnik organiczny zgodnie z informacjami pochodzącymi z tekstów Źródłowych i opracowa<sup>24</sup>.

Przeprowadzone badania sugeruj, ¿e w próbce nr 2 barwnik organiczny zosta raczej osadzony na bieli

ołowianej, natomiast w pozostalych próbkach — na kredzie lub gipsie. W próbce nr 4 zidentyfikowano dwa rodzaje czerwonych barwników. W świetle badań nie mo¿na wykluczy mo¿liwości osadzenia ich na dwóch róznych substratach: bieli ołowianej w warstwie nr 1 i 2 oraz kredzie w warstwie nr 3.

W próbkach wykryto tak¿e pewne ilości glinu (Al), jednak¿e równomierne rozmieszczenie tego pierwiastka na calych przekrojach próbek i brak wyra¿nej koncentracji w laserunkach nie pozwala na powiązanie jego obecności ze sposobem przygotowania barwników<sup>25</sup>.

Ze względu na zozony skład badanych próbek, w których barwnik organiczny występuje we wszystkich przypadkach w mieszaninie z innymi pigmentami, precyzyjne określenie substratu na obecnym etapie wiedzy autorów jest trudne. W związku z powy¿szym problem ten pozostawiamy na razie jako otwarty, wymagający w przyszłości dalszych szczególowych badań, tak¿e technologicznych, oraz określenia odpowiedniej metodyki.

**Barwnik.** Obecność kwasu karminowego (jak w próbce nr 4) jest charakterystyczna dla trzech Źródel karminu znanych w Europie: czerwca polskiego (*Porphyrophora polonica* L.), czerwca armeńskiego zwanego równie¿ ararackim (*Porphyrophora hamelii* Brandt) i koszenili amerykańskiej (*Dactylopius coccus* Costa), insektów z rodziny *Coccoidae*<sup>26</sup>. Zawartość zwizkw drugorzędnych (kwasy kermesowy i flawokermesowy) oraz składników śladowych, pozwalających na ich rozroznienie, jest niezwykle mała. W chromatogramie próbki nr 4 niektóre z tych substancji zostały wykryte, jednak¿e w proporcjach bardzo róznych od próbek porównawczych, wobec czego precyzyjna identyfikacja Źródła barwnika nie jest mo¿liwa. Problem ten jest związany zapewne ze sposobem przygotowania pigmentu, jego starzeniem, jak równie¿ warunkami ekstrakcji poprzedzającej analiz. Wszystkie te czynniki oraz ich charakterystyka mają ogromny wpływ na skład jakościowy i ilościowy barwników naturalnych.

Aspekty historyczne, geograficzne i ekonomiczne z okresu i miejsca powstania dzie przemawiają za u¿yciem czerwca polskiego (*Porphyrophora polonica* L.). W XIX w. jednak *Epitafium księcia Waclawa Źagaskiego* poddane było zabiegom konserwatorskim obejmującym tak¿e zniszczone szaty czerwone<sup>27</sup>. W związku z powy¿szym nie mo¿na z całą pewnością wykluczy wtórnego występowania czerwonego barwnika organicznego, który mógł pochodzi z pozostalych wymienionych wy¿ej Źródel.

W przypadku marzanny praktycznie nie ma wątpliwości, ¿e we wszystkich zbadanych próbkach chodzi o marzann barwiersk (*Rubia tinctorium* L.). Jej skład

24. Z. Brochwicz, *Interpretacja siarczanu ołowianego — PbSO<sub>4</sub> w trakcie identyfikacji barwników organicznych w zabytkowych obiektach polichromowanych*, „Materiały Budownictwa Ludowego w Sanoku” 1978, s. 43–54; H. Schweppe, op. cit.

25. Z. Brochwicz, op. cit., s. 43.

26. J. Wouters, *The Scale Insect Dyes (Homoptera: Coccidea). Species Recognition by HPLC and Diode Array Analysis of The Dyestuffs*, „Annales de la Société Entomologique de France” 1989, nr 25 (4), s. 393–410.

• 27. H. Baraune, E. Wiese, op. cit., s. 89.



jest charakterystyczny i pozwala ją odróżnić od np. marzanny dzikiej (*Rubia peregrina* L.) i innych marzann<sup>28</sup>. Otrzymany z niej lak nazywa się często lazurem krapowym lub kraplakiem (niem. *Krapplack*).

## Wnioski

We wszystkich badanych obrazach występuje ten sam typ czerwonego barwnika organicznego uzyskanego z marzanny barwierskiej.

W próbkę nr 4 pochodzącej z *Epitafium księcia Wacława Żagańskiego* obok marzanny zidentyfikowano także czerwiec. Ze względu na przeprowadzoną konserwację tego obrazu, trudno jednoznacznie określić oryginalne lub wtórne występowanie drugiego rodzaju barwnika.

Badania substratu niestety także nie przyniosły pewnych rezultatów. Sposób osadzenia barwnika pozostaje więc na razie jedynie w fazie domysłów.

W podsumowaniu można stwierdzić, że warsztat malarski Mistrza ołtarza ze Strzegomia używał przede wszystkim czerwieni krapowej.

Kraplak w XV i na początku XVI w. był często używany w warsztatach północnej Europy, zwłaszcza w szkole niemieckiej<sup>29</sup> i niderlandzkiej<sup>30</sup>.

Potwierdzeniem tej reguły w naszym przypadku może być zidentyfikowanie czerwieni krapowej w obrazie H. Pleydenwurffa, norymberskiego artysty, który przebywał także w Niderlandach.

W malarstwie włoskim większą popularnością cieszyły się laki pozyskiwane z owadów — czerwców<sup>31</sup>.

Zastosowanie kraplaku w badanych obrazach pochodzących ze szkoły śląskiej wskazuje na oddziaływanie na nią sztuki Europy Północnej.

Ze względu na niewielką liczbę przeprowadzonych badań barwników używanych w średniowiecznym malarstwie polskim nie można wyciągnąć szerszych wniosków na temat rodzaju czerwonego barwnika stosowanego w innych regionach kraju. Wiadomo, że w Polsce produkowano i eksportowano do reszty Europy barwnik pochodzący z czerwca polskiego (*Porphyrophora polonica* L.) żyjącego na korzeniach czerwca trwałego (*Scleranthus perennis*). Barwnik ten był używany przez średniowieczne warsztaty malarskie, w tym zapewne także małopolskie, chociaż potwierdzenie tej tezy wymaga jeszcze dalszych analiz<sup>32</sup>. Przykładem może być zidentyfikowanie czerwieni organicznej uzyskanej prawdopodobnie z czerwca polskiego w obrazie tablicowym *Santa Conversatione* z Łososiny Górnej datowanej na rok 1491<sup>33</sup>.

Przeprowadzone badania wykazały, że śląski warsztat Mistrza lat 1486/1487 prawdopodobnie nie stosował laków otrzymywanych z czerwca polskiego.

Autorzy mają nadzieję, że pomimo pewnych wątpliwości związanych z nieprecyzyjnym określeniem rodzaju substratu, przedstawione wyniki badań będą w przyszłości pomocne jako materiał porównawczy w badaniach rodzaju czerwonych laków uzyskanych z barwników organicznych stosowanych w malarstwie.

28. J. Wouters, op. cit.

29. J. Stöbel, *Rote Farblack in der malerei Herstellung und Verwendung im deutschsprachigen Raum Zwischen, ca. 1400 und 1850*, praca dyplomowa, Institut für technologie der Malerei der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart, 1985, s. 138–139.

30. J. Kirby, R. White, op. cit., s. 72.

31. Tamże, s. 70–71.

32. J. Nykiel, *Wybrane problemy badań technologicznych malarstwa tablicowego małopolski w XV i na przełomie XVI*, (w:) *Problemy*

*technologiczno-konserwatorskie malarstwa i rzeźby. Materiały z sesji naukowej poświęconej pamięci Leonarda Torwirta, Toruń 9–10 listopada 1992*, Toruń 1992, s. 117.

33. K. Bednarz, *Badania technologiczne, technika, chronologia nawastrawień, datowanie oraz propozycja konserwacji obrazu tablicowego Santa Conversatione z Łososiny Górnej*, (w:) *Nowe pokolenia konserwatorów krakowskich*, „Studia i Materiały na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie”, t. VIII, 1998, s. 179, 182.

## Red Lake in Silesian Paintings by the Master from 1486/1487

The article presents a precise definition of the types of red lake and methods of their analysis.

The organic dye was examined with the help of highly efficient liquid chromatography combined with spectrometry in ultra violet and visible light (HPLC–DAD). The substrate was identified predominantly with the application of instrumental methods: X-ray fluorescence (XRF) and energy dispersion X-ray analysis using an electronic micro–probe (SEM–EDS).

The samples originated from paintings ascribed to a Silesian workshop, which in 1486–1487 executed a retable for the church of St. Peter and Paul in Strzegom. The anonymous

author was given the name of Master from 1486/1487. For the sake of comparison the research also included samples from *The Offering of Christ in the Temple*, a work by the Nürnberg–based artist H. Pleydenwurff from the former retable in the church of St. Elizabeth in Wrocław, dated as 1462.

The outcome of the investigations supplement knowledge concerning the type of material used in mediaeval Silesian painting, and constitutes a source of information useful for a future and more precise distinction of the individual features of Polish and European workshops of the period.

## ANEKS

### Warunki badań stratygrafii obrazów, pigmentów i substratu

- Naszlify obserwowano pod mikroskopem Optiphot 2 (Nikon) przy powiększeniach 40 i 100x.
- Do obserwacji mikroskopowych w UV użyto mikroskopu ML 2A (produkcji radzieckiej). Obserwacje prowadzono przy powiększeniach 40 i 100x. Źródłem promieniowania była lampa mikroskopowa z palnikiem rtęciowym. Zastosowano filtr UV o granicy przepuszczalności 340 nm.
- Badania mikrochemiczne: metodyka dotycząca analizy takich pigmentów jak biel ołowiana, azuryt naturalny, cynober, minia, czerwień żelazowa były prowadzone zgodnie z ogólną metodyką\*.
- Fluorescencja X (XRF): do analiz użyto spektrometru rentgenowskiego MiniPal PW 4025 (Philips), badania przeprowadzono zapewniając warunki: katoda Rh (rod), napięcie przyśpieszające 30 kV, natężenie wiązki 30  $\mu$ A, czas rejestracji 20 s. Analizy zrealizowano w obecności powietrza i bez specyficznych filtrów.
- Mikroskop elektronowy i mikrosonda rentgenowska (SEM-EDS): warunki analizy za pomocą mikrosondy były ustalone następująco: napięcie przyśpieszające 20 kV, natężenie wiązki elektronów —  $10^{-9}$  A, czas rejestracji mappingu — ok. 2 h. Badania przeprowadzono z użyciem mikroskopu JSM-6300 (JEOL) i sprzężonej z nim mikrosondy LINKS-ISIS.

### Warunki badań barwnika

- Ekstrakcję barwnika z próbki przeprowadzono za pomocą 50  $\mu$ l roztworu H<sub>2</sub>O/MeOH/30% NH<sub>4</sub>OH 1:1:1 na łaźni wodnej przez 10 min. Otrzymany roztwór zakwaszono dodając na zimno nadmiar

6n HCl. Wolne kwasy tłuszczowe i żywiczne oraz terpeny wyekstrahowano dwiema 50  $\mu$ l porcjami n-heksanu. Fazę wodną, po przefiltrowaniu przez filtry jednorazowego użytku z membraną polipropylenową o średnicy porów 0,2  $\mu$ m (filtry PolyPure 4 mm, Alltech Associates), wysuszone pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rozpuszczono w 20  $\mu$ l roztworu H<sub>2</sub>O/MeOH 1:1 i 10  $\mu$ l wprowadzano do analizy. Metoda ekstrakcji nie była optyimizowana.

- Chromatografia cieczowa (HPLC): do analiz wykorzystano aparat HP-1100 (Agilent Technologies, d. Hewlett-Packard), złożony z odgazownika próżniowego, pompy czterodrożnej z mieszalnikiem, termostatu do kolumn i detektora — diodowego spektrometru absorcyjnego UV-Vis (diode array detector, DAD) — oraz komputera z programem HP-ChemStation (Agilent Technologies) kontrolującego pracę aparatu oraz pozwalającego na zebranie i opracowanie danych analitycznych.

Separację chromatograficzną składników barwników przeprowadzono w układzie faz odwróconych z fazą stacjonarną Adsorbosphere C-18 HS 3  $\mu$ m, 100 x 4,6 mm (Alltech Associates) i z fazą ruchomą składającą się z wody (składnik A) ( $R \geq 18,2$  M $\Omega$ /cm, otrzymanej przy użyciu aparatu Mili Q Plus, Milipore), metanolu (B) (Metanol G Chromasolv, Riedel-de Haën) i 0,5% kwasu o-fosforowego (C) (AnalaR, BDH Limited) według programu wymywania:

- 0–1 min. — 80%A, 10%B;
- 1–31 min. — gradient liniowy;
- 31–35 min. — 0%A, 90%B.

Ilość składnika C w eluencie była niezmienna w ciągu całej analizy i wynosiła 10%.

Kolumna była termostatowana w temperaturze 30°C.

\* Por. P. Rudniewski, *Pigmenty i ich identyfikacja*, ASP w Warszawie, Warszawa 1995.