



UNIwersYTET GDAŃSKI

Gdańsk, 8.10.2018 r.

Prof. dr hab. Bernard Lammek
Uniwersytet Gdański
Ul. Wita Stwosza 63
80-306 Gdańsk

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Olgi Otłowskiej
pt. „Identyfikacja naturalnych organicznych substancji barwiących obecnych w historycznych
farbach i tekstyliach”

Recenzowana rozprawa doktorska łączy dwa jakże różne obszary zainteresowań jakimi są niewątpliwie sztuka oraz chemia. Pani mgr inż. Olga Otłowska prowadząca badania pod kierunkiem dr hab. Magdaleny Śliwka – Kaszyńskiej zainteresowała się mianowicie identyfikacją substancji barwiących obecnych w farbach historycznych. Precyzyjne określenie składu substancji barwiących umożliwi rozpoznanie surowca z którego otrzymano barwnik a to pozwala oszacować okres powstania dzieła sztuki a często ustalić także jego pochodzenie. Jeśli dodać do tego fakt, że wiedza ta jest niezwykle przydatna a nawet często konieczna do opracowania ewentualnej procedury konserwatorskiej, to jasnym staje się że tematyka rozprawy jest nietuzinkowa i ciekawa ale także, co ważne, przydatna dla specjalistów zajmujących się dziełami sztuki.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej była identyfikacja organicznych substancji barwiących pochodzenia naturalnego oraz produktów ich degradacji obecnych w historycznych farbach artystycznych bądź tekstyliach stanowiących polskie dziedzictwo kulturowe.

Aby zamierzenia swe zrealizować Doktorantka postanowiła opracować uniwersalne metody izolacji substancji barwiących z różnego rodzaju matryc oraz zoptymalizować warunki ich ekstrakcji. W kolejnym etapie, by umożliwić prawidłową identyfikację substancji barwiących Autorka uznała za konieczne dobranie odpowiednich warunków

Prodziekan ds. Nauki
prof. dr hab. inż. Agata Kozłowska-Wasik,
prof. zw. 1/6
WYDZIAŁ CHEMICZNY
[2]

ZBIENIAŃSKI WYDZIAŁ CHEMICZNY, P.O.G.
15 PAZ 2018
wpłynęło dnia 980

1

chromatograficznych procesu ich rozdzielania i detekcji. Opierając się na starych, oryginalnych recepturach Doktorantka postanowiła również sporządzić laki barwne i modelowe farby artystyczne by następnie poddać je procesowi fotodegradacji, podjąć próbę identyfikacji powstałych produktów oraz określić drogi rozkładu barwników. W końcowym etapie Doktorantka zaplanowała utworzenie bazy danych naturalnych substancji barwiących oraz produktów ich fotodegradacji.

Układ recenzowanej pracy jest prawidłowy i typowy dla prac doktorskich, nie będę go więc szczegółowo omawiał. Warto jednak zauważyć, iż eksperymenty wykonane przez Doktorantkę poprzedzone zostały częścią teoretyczną wprowadzającą czytelnika w świat barwników. Ważnym i cennym elementem włączonym w tę część rozprawy jest artykuł przeglądowy zatytułowany „Izolacja i identyfikacja naturalnych substancji barwiących obecnych w próbkach farb artystycznych i tkaninach pochodzenia historycznego”. Kolejne rozdziały to „Cel i zakres pracy” i następująca po nim „Część doświadczalna”, w której autorka prawidłowo i precyzyjnie opisuje wykonane eksperymenty. Rozprawę kończy „Podsumowanie” i zawierający 137 pozycji spis literatury.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy uważam, że zadania postawione przez Doktorantkę zostały w pełni przez nią wykonane a praca wnosi szereg nowych, istotnych elementów zarówno do dziedziny chemii analitycznej jak i chemii barwników.

Naturalne substancje barwiące są komponentem wielu dzieł sztuki, tak więc ich identyfikacja dostarcza cennych informacji dla specjalistów zajmujących się takimi obiektami. Jak już wspomniałem znajomość składu barwników jest ważna zarówno dla opracowania właściwego sposobu konserwacji jak i ustalenia autentyczności bądź okresu powstania danego dzieła sztuki. W ostatnich latach ukazało się wiele prac dotyczących izolacji i identyfikacji substancji barwiących obecnych w surowcach barwiarskich, tkaninach, farbach artystycznych i lakierach. Większość autorów wykorzystwała w tym celu chromatografię cieczową sprzężoną z technikami spektroskopowymi i spektrometrycznymi. W Polsce badania tego rodzaju prowadził stosując spektroskopię ramanowską zespół prof. Leonarda Proniewicza z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Doktorantka w prowadzonych eksperymentach zastosowała wysokosprawną chromatografię cieczową sprzężoną z detektorem diodowym i spektrometrią mas (HPLC –DAD – MS). Pierwszym zadaniem była optymalizacja metody izolacji barwników organicznych. Najistotniejszym elementem tego procesu był dobór odpowiedniego ekstrahenta. Okazało się, że 4M kwas fluorowodorowy jest najbardziej efektywny a także, co ważne, nie zmienia struktury ekstrahowanych barwników. Autorka dobrała też najkorzystniejszy czas pracy łaźni ultradźwiękowej i uznała za wystarczające do dalszych

badania, oczyszczanie roztworu poprzez odwirowanie od stałych pozostałości. Powyższy sposób postępowania okazał się być właściwy dla izolacji substancji barwiących z różnego typu matryc. W kolejnym etapie Doktorantka określiła najkorzystniejsze parametry pracy układu chromatograficznego oraz spektrometru mas umożliwiające precyzyjne rozdzielanie substancji i ich detekcję. Określone zostały: program elucji, temperatura kolumny, objętość nastrzyku, skład fazy ruchomej oraz warunki pracy spektrometru mas. Opracowany sposób postępowania Doktorantka zastosowała w pierwszej kolejności do identyfikacji substancji barwiących obecnych w różnorodnych surowcach barwierskich takich jak: krokosz barwierski, koszenila, jagoda perska itd. Zidentyfikowała kilkadziesiąt substancji barwiących co w konsekwencji pozwoliło na utworzenie biblioteki w oprogramowaniu NIST MS Search oraz Agilent.Chem.Station. W następnym etapie bardzo ciekawym przedsięwzięciem była analiza spektrometryczna próbek pobranych z tubek farb i palet malarskich Jana Matejki, Leona Wyczółkowskiego i Jacka Malczewskiego oraz obrazów Józefa Pankiewicza, Maksymiliana Gierymskiego, Henryka Siemieradzkiego i Marcello Bacciarelliego. W materiałach malarskich tych artystów znalezione zostały substancje barwierskie występujące w marzannie barwierskiej, koszenili, rezedzie żółtawej, żółceni indyjskiej, indygo, galasówce oraz jagodzie perskiej. Doktorantka zbadała również próbki włókien pochodzące ze średniowiecznego arrasu oraz XVI wiecznego kobierca. Udało się ustalić z jakich surowców barwierskich pochodziły użyte do barwienia ekstrakty. Wykorzystując techniki SEM-EDS oraz FT-IR zbadała następnie morfologię włókien oraz skład zapraw barwierskich oraz laków barwionych. Wyniki badań pozwoliły między innymi na wyciągnięcie interesujących wniosków dotyczących składu pierwiastkowego nici.

W końcowym etapie Doktorantka przeprowadziła fotodegradację naturalnych barwników organicznych poddając naświetlaniu lampą ksenonową emitującą promieniowanie podobne do słonecznego roztwory barwników oraz farby modelowe wykonane według historycznych przepisów. Fotodegradacji poddane zostały ekstrakty z drzewa brazylijskiego, rezedy żółtawej, jagody francuskiej, koszenili, lac dye, janowca barwierskiego oraz marzanny barwierskiej. Stwierdzono, że farby malarskie są znacznie stabilniejsze niż ekstrakty surowców barwierskich. Jedynie w farbach na bazie drzewa brazylijskiego oraz lac dye zaobserwowano po jednym produkcie degradacji. Natomiast w ekstraktach surowców barwierskich znaleziono więcej produktów fotodegradacji. Najwrażliwszym okazał się roztwór indygo, który już po 10 minutach naświetlania zaczął blaknąć a po 60 minutach został praktycznie odbarwiony. Większości produktów degradacji Doktorantka przypisała strukturę chemiczną oraz zaproponowała ścieżki ich fragmentacji. Kilka z ponad dwudziestu związków zostało wcześniej

opisanych w literaturze. Istotnym osiągnięciem Autorki jest to, że pozostałe zidentyfikowała po raz pierwszy.

Podsumowując stwierdzam, że Doktorantka opracowała uniwersalną metodę izolacji i identyfikacji barwników organicznych oraz produktów ich fotodegradacji. Podkreślić należy wartość tych eksperymentów dla oceny autentyczności dzieł sztuki, ich datowania a także, co bardzo istotne dla opracowania właściwego sposobu konserwacji. Pani mgr inż. Olga Otłowska udowodniła moim zdaniem, iż jest dobrze przygotowanym do pracy badawczej, umiejętnie wyciągającym wnioski eksperymentatorem. Doświadczenia są opisane starannie a wyciągnięte z nich wnioski prawidłowe. Doktorantka udowodniła również, że umie prawidłowo dobrać i posługiwać się źródłami literaturowymi. Warto raz jeszcze podkreślić, że rozprawa łączy rozwiązanie problemów naukowych z aspektami aplikacyjnymi a to znacząco podwyższa jej wartość. Wyniki badań Autorka przedstawiła w 3 pracach opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej (sumaryczny IF = 8), 3 pracach spoza tej listy oraz 9 komunikatach na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych. Jest też współautorką skryptu związanego tematycznie z Jej rozprawą doktorską.

Wszystkie te uwagi stanowią podstawę, która pozwala mi na stwierdzenie, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania zwyczajowe oraz te wynikające z Ustawy o stopniach i tytułach naukowych. Z pełnym przekonaniem zwracam się zatem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej z wnioskiem o dopuszczenie mgr inż. Olgi Otłowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Bernard Lammek