
Samenvatting

Organische zwarte of bruine pigmenten asphalt, mummie pigment, en Kasselse aarde zijn vaak gebruikt of althans er wordt gezegd dat ze vaak zijn gebruikt door schilders in de 19^e eeuw. Vooral schilderijen uit de 19^e eeuw vertonen verfdefecten, die geassocieerd worden met deze pigmenten. Als voorbeelden van slechte droging van de verf noemen wij de vorming van jeugdbarsten en andere verschijnselen zoals het migreren en verzinken van verflagen. Deze verschijnselen worden reeds genoemd in de literatuur uit die tijd, maar worden ook hedendaags genoemd door conservatoren en restoratoren, die 19^e eeuwse schilderijen onderzoeken. Ondanks alle geruchten en verhalen over de negatieve invloed van de donkergekleurde organische pigmenten op de toestand en esthetische kwaliteit van schilderijen, is er verbazingwekkend weinig tot geen moleculaire informatie beschikbaar. Wat zijn dit voor pigmenten? Is het mogelijk om ze te identificeren in schilderijen? Zijn zij de oorzaak van het slechte drogen van olieverf? Dit zijn vragen die in dit proefschrift aan de orde komen. Een inleiding in de pigmenten gemaakt met asphalt, mummie pigment, en Kasselse aarde tezamen met de conserveringsproblemen, die te maken hebben met het gebruik van deze pigmenten, worden gegeven in hoofdstuk 1.

Met deze overwegingen in het achterhoofd, is het voornaamste doel van dit proefschrift om 19^e eeuwse pigment monsters van asphalt, mummie pigment, Kasselse aarde te karakteriseren. De chemische samenstelling van deze pigmenten is onderzocht en vergeleken met relevante referentiemonsters. Toen de aard en samenstelling van deze pigmenten waren vastgesteld, was de volgende uitdaging om ze te trachten te identificeren in de verouderde olieverf van schilderijen. Omdat deze benadering tot niet éénduidige en verwarrende resultaten leidde, is het kernthema van het onderzoek vervolgens gericht op de effecten, die dit soort pigmenten hebben op de samenstelling van het oliebindmiddel van de verf. De studie beperkt zich tot het effect van asphalt en in zekere mate Kasselse aarde op het chemisch drogen van traditionele olieverf. De moleculaire veranderingen in deze pigmenten en in het oliebindmiddel, die werden onderzocht in olieverfmodelsystemen samengesteld met deze pigmenten, zijn gerapporteerd in het laatste hoofdstuk en aanhangsels aan dat hoofdstuk. Een poging om de oorzaak van het slechte drogen van olieverf in enkele 19^e eeuwse schilderijen vast te stellen, komt ook in dat hoofdstuk aan de orde.

Hoofdstuk 2 gaat over de identificatie en karakterisering van een 19^e eeuws asphalt pigment uit de Hafkenscheid collectie, die in Het Teylensmuseum wordt bewaard. In eerste instantie zijn de analyses uitgevoerd met directe temperatuursopgeloste massaspectrometrie (DTMS). DTMS tandem massa-spectrometrie (DTMS/MS) is

gebruikt om de structuur vast te stellen van sommige verbindingen in het asfaltmonster. Pyrolyse-gaschromatografie-massaspectrometrie (Py-GCMS) werd toegepast om de verdeling van kenmerkende moleculen en zogenaamde biomarkers vast te stellen teneinde een analytisch protocol voor typering van asfalt in verfmonsters te ontwikkelen. De analyse van de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopenverdeling leverde informatie over een mogelijke relatie en herkomst van het 19^e eeuwse asfaltmonster uit het Dode Zee gebied. Alle gegevens bij elkaar tonen aan dat het asfaltmonster uit de Hafkenscheid collectie inderdaad een asfalt is, die veel lijkt op het asfalt uit de Dode Zee. In ieder geval is het afkomstig uit het Midden Oosten.

De resultaten van het onderzoek van het 19^e eeuwse mummie pigment uit de Hafkenscheid collectie, dat met succes kon worden gekarakteriseerd met massaspectrometrische technieken, zijn gerapporteerd in hoofdstuk 3. DTMS wees op een bulksamenstelling bestaande uit olie en/of vet componenten, enigszins verouderde mastiek en bijenwas. Naast DTMS werden verscheidene GC/MS technieken toegepast voor het karakteriseren en identificeren van kenmerkende moleculen in het mummie pigmentmonster. Het Py-GCMS protocol werd gebruikt om asfalt op te sporen met positief resultaat. De vetzuren in het mummie pigmentmonster, die onderzocht werden met een on-line omesterings GCMS-techniek (Py-TMAH-GC/MS) vertonen kenmerken van bacteriën en schimmels, maar deze vetzuren zijn ook niet onbekend in menselijke vetten. Met deze techniek werden ook moleculen aangetroffen die overeenkomen met relatief verse dennenhars. On-column GC/MS ingezet voor een precieze identificatie van de triterpenoid harsmoleculen bevestigde mastiekhars als bestanddeel van het monster. De aanwezigheid van asfaltresten, bijenwas en menselijke vetten zijn voldoende bewijs voor het gebruik van echte mummie bij de bereiding van dit pigment. De olie en mastiek wijzen op het gebruik van megilp medium als middel om mummie pigmentpoeder te binden.

Hoofdstuk 4 gaat over DTMS en GC/MS onderzoek aan een serie monsters van Kasselse aarde, Keulse aarde en Vandyke (Vandijk) bruin pigment. Moleculen representatief voor fossiel lignine uit houtresten en voor lipiden en cutine uit resten van bladeren zijn gevonden hetgeen er op wijst dat de pigmenten een samenstelling hebben die overeenkomt met ligniet of bruinkool gevormd uit tropische bossen. De DTMS spectra van de pigmenten konden met de multivariaat analyse techniek van principale componentenanalyse (PCA) worden geclassificeerd in twee hoofdgroepen: monsters met een relatief hoog gehalte aan fossiele houtresten en monsters met nogal veel bladresten. DTMS/MS bevestigde de structuur van de montaanwassen, die afkomstig zijn van de waslaag van bladeren. De vetstoffen van bladeren bleken veelal oplosbaar met organische oplosmiddelen, terwijl de fossiele hout componenten meer gebonden bleken aan een polymeernetwerk. De lipide en lignine fracties in de onderzochte Kasselse aarde, Keulse aarde en Vandyke bruin pigmenten werden met succes gekarakteriseerd met Py-TMAH-GCMS. Op die manier werden deelstructuren van de montaanwassen geïdentificeerd, werden vetzurresten gevonden voor microorganismen, die betrokken zijn bij de afbraak van het hout, en kwamen er aanwijzingen naar voren over het type hout dat heeft bijgedragen aan het bulk organisch materiaal in de ligniet afzettingen. Py-GC/MS studies verschaften informatie over de aanwezigheid van harsresten en bacteriële biomarkers. Op basis van de diverse marker moleculen wordt een protocol voorgesteld voor de identificatie van Kasselse aarde, Keulse aarde en Vandyke bruin pigment. Een hoger gehalte aan

fossiele bladresten lijkt een kenmerkende eigenschap van Kasselse aarde en Keulse aarde, terwijl Vandyke bruin pigmenten meer houtresten lijken te bevatten.

Vanuit een algemeen micro-analytisch gezichtspunt, heeft DTMS zijn waarde bewezen bij het onderscheid van asfalt, mummiepigment en de lignietpigmenten Kasselse aarde, Keulse aarde en Vandyke bruin. GC/MS anderzijds toont veel gewone en bijzondere kenmerkende moleculen aan, inclusief de biomarkers, die het veel makkelijker zullen maken om deze pigmentgroepen in de toekomst te herkennen. De minder specifieke marker moleculen geven wel aanwijzingen voor de aanwezigheid van een van deze pigmenten, maar voor bevestiging van een toekenning zijn de biomarkers onontbeerlijk.

Hoofdstuk 5 richt zich op het slecht doordrogen van olieverf met asfalt of Kasselse aarde. De protocollen voor het herkennen van asfalt en Kasselse aarde werden getest op natuurlijke en kunstmatig licht verouderde pigment en verfmodelsystemen. De versnelde verouderingsmethoden, die werden toegepast bij het onderzoek, vormden de schakel tussen de uitgangsmaterialen, de vers gemengde gepigmenteerde olieverf, en de licht verouderde verf als eindproduct. Monsters met een bekende samenstelling en verouderingsgeschiedenis, die beschikbaar waren gesteld voor onderzoek, gaven waardevolle informatie over wat er met marker moleculen gebeurt in verf. Verf bereid met asfalt en Kasselse aarde door H.C. von Imhof en natuurlijk verouderd bij het Canadian Conservation Institute in Ottawa en 19^e eeuwse asfalt-olieverfmodellen gemaakt door R. Boitelle voor MOLART en verouderd bij de Stichting Restauratie Atelier Limburg gaven een goed inzicht in de effecten van pigment voorbereiding, verfdroging en veroudering. Met behulp van de verschillende beschikbare MS technieken (DTMS, Py-GC/MS, on-column GC/MS en Py-TMAH-GC/MS) zijn de asfalt specifieke marker moleculen in het pigment en de gepigmenteerde olieverfmonsters gevolgd. Het is duidelijk dat de voorbereiding van het asfaltpigment door roosteren, verwarming of oplosmiddel extractie een beduidende invloed heeft op de aanwezigheid en relatieve hoeveelheid van deze markers, maar ook de bereidingswijze van de olieverf heeft een merkbare invloed. Bij de analyse van de natuurlijke en kunstmatig lichtverouderde pigment-olieverfmonsters kwam aan het licht dat, hoewel sommige marker moleculen niet stabiel waren of verminderden in relatieve hoeveelheid, een aantal asfalt biomarkers verouderingsresistent bleken. Vergelijkbare resultaten werden verkregen bij de Kasselse aarde olieverf modelsystemen beschreven in de Annex van hoofdstuk 5. Zowel voor asfaltolieverf als voor verf gemaakt met Kasselse aarde geldt dus dat een aantal pigment specifieke moleculen herkenbaar blijven, alhoewel er natuurlijk wel een verdunningseffect optreedt door de verfbereiding, waardoor het toch moeilijk kan zijn ze in zeer kleine verfmonsters van schilderijen terug te vinden.

Toch geven eenvoudiger modelsystemen, bereid met asfalt en lijnzaadolie in dichloormethaan (DCM) oplossingen, die aan licht zijn blootgesteld, een gedetailleerder chemisch inzicht in de processen van oxidatie en cross-linking, die ook bij de verfdroging in combinatie met asfalt pigment een rol spelen. De veranderingen in lijnzaadolie en asfalt-lijnzaadolie DCM oplossingen werden gevolgd met DTMS, waarbij de discriminant analyse toegepast op de massaspectra een kwantitatief beeld verschaft. Het asfalt in de lijnzaadolie vertraagde de chemische verandering van de olie zeer sterk hetgeen vertaald kan worden als het sterk remmen van de chemische droging in de olieverf door aanwezigheid van asfalt. Dat laatste

werd ook ondersteund door Fourier Transform Infrarood (FTIR) metingen. De droging van de olie draait om de oxidatie en cross-linkingsreacties van de onderverzadigde triglyceriden. Met Electrospray-Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonantie MS werd op moleculair niveau aangetoond dat er in aanwezigheid van asfalt minder zuurstof werd ingebouwd in de triglyceriden van de lijnzaadolie. Er zijn tegelijkertijd ook aanwijzingen dat asfalt de reactiviteit van de zuurstof beïnvloed. De lijnzaadolie geanalyseerd met size exclusie chromatografie (HPSEC) vertoont een zeer beperkte mate van cross-linking in de DCM oplossing. In aanwezigheid van asfalt daarentegen wordt het moleculair gewicht van het asfalt groter. In combinatie met DTMS metingen werd duidelijk dat componenten van de olie en het asfalt samen een netwerkmacromolecuul vormen als gevolg van cross-linkingsreacties. Deze reacties hebben ook gevolgen voor de vetzuur- en dizuurverdeling. Met GC/MS zijn de veranderende azeleïne /stearine zuur verhouding en de verhouding van oliezuur (+ elaidine zuur)/ stearine zuur bepaald als maat voor de chemische droogtoestand van de olie en de olieverf. In verf gemaakt met natuurlijk asfalt, is de relatieve hoeveelheid resterend olie- en elaidinezuur betrekkelijk hoog en het azeleïne zuur gehalte betrekkelijk laag vergeleken met het niet-reactieve stearine zuur. De voorbewerkingen van het asfalt en asfaltverf volgens 19^e eeuwse recepten veranderen de anti-oxyderende kracht van het natuurlijk asfalt vrij sterk wat is af te lezen uit de verhoudingen van dit soort vetzuren. Bij olieverf met Kasselse aarde bleek onverwachts dat dit pigment weinig invloed uitoefende op de samenstelling van de olie. Het is dus mogelijk om door een combinatie van voornamelijk MS metingen inzicht te krijgen in de sporencomponenten, die specifiek zijn voor asfalt en Kasselse aarde, en tegelijkertijd de moleculaire signatuur van het oliedeel te bevragen. Het is duidelijk dat er een directe relatie is tussen de samenstelling van de bestanddelen van de olie en olieverf enerzijds en anderzijds met de aard en reactiviteit van de organische zwarte en bruine pigmenten.

Zulke gedetailleerde resultaten als verkregen met de modelsystemen, kwamen niet uit de metingen van verfmonsters uit 19^e eeuwse schilderijen. Deze monsters waren overigens gekozen op grond van voornamelijk fysische verschijnselen. Uit de DTMS gegevens blijkt dat de samenstelling van de schilderijmonsters in werkelijkheid veel complexer is dan de samenstelling van asfalt-olieverf, die gemaakt is volgens 19^e eeuwse methoden. Dit is een aanwijzing dat de werkwijze van de schilder ook een belangrijke rol speelt met betrekking tot de samenstelling van de verf op het schilderij. Py-GC/MS en Py-TMAH-GC/MS tonen aan dat in sommige monsters de olieverf chemisch veel droger is onder invloed van chemische drogers, harsen en mogelijk Kasselse aarde pigmenten, dan in andere schilderijen waarin de oliedroging vertraagd lijkt door aanwezigheid van pigmenten als vermiljoen en componenten als bijenwas, paraffine wassen en mogelijk partieel afgebroken asfalt.

Wij concluderen uit dit onderzoek dat als we meer te weten willen komen over wat het slechte drogen van het oliebindmiddel in relatie met asfalt, mummiepigment en Kasselse aarde veroorzaakt, een studie naar specifieke marker moleculen in de pigmenten gecombineerd met onderzoek naar de toestand van droging van de verf, zijn vruchten afwerpt.