

Festett felületek szerves anyagainak vizsgálata gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria (GC-MS) által

Guttman Márta

Bevezetés

A szerves anyagok meghatározása mindig fontos kérdése a festett felületek vizsgálatának. Miért is fontos a szerves anyagok ismerete? Az esetek jelentős részében a festett felületek kötő- és ragasztóanyaga, esetleges védőbevonata, szerves természetű. A festéstechnikákat a festékréteg kötőanyaga, vagy anyagai alapján különítjük el, ennek megfelelően beszélünk olaj-, tempera-, akvarell-, akril-, stb. festményekről. Ezen túl, a festett rétegek kötőanyagai és azok állapota döntően meghatározzák a felület jellegét és megtartását. Az, hogy egy felületet mattnak vagy fényesnek, világosnak vagy sötétnek, jó állapotúnak vagy porlékonynak, töredezettnek érzékelünk, nagyrészt a festékréteg szerves anyagaitól, és ezek állapotától függ.

A szerves anyagok ismerete tehát fontos a festett felület helyes és teljes jellemzéséhez, károsodásainak értelmezéséhez, valamint a restaurálásához használt módszerek és anyagok helyes megválasztásához.

Festett felületek szerves anyagai

Mik azok a szerves anyagok, melyek a történeti festett felületekben előfordulhatnak? Vegyi szempontból a történetileg használt szerves anyagok négy nagy csoportba sorolhatók: fehérjék, cukrok, zsírok, valamint gyanták, gyantaszerű és bitumenes anyagok (jelen cikk a modern szerves anyagokkal kapcsolatos kérdésekre nem tér ki). Szerkezetileg minden esetben nagy molekulájú anyagokról, természetes polimerekről van szó, melyek természetes forrásokból származnak és legtöbbször komplex keverékek összetevői.

A fehérjéket a kollagén tartalmú zselatin és állati nyelvek, a kazein (egy foszoprotein) és a tojás (melyet akár fehérjeként, akár sárgájaként vagy egészben használtak) képviselheti a festett rétegekben. A tojás csak részben fehérje: a szárított tyúktojás összetételében például, többek között, 45% protein, 41% zsír és 2% koleszterin van.¹ Aranyozott részekben növényi – fokhagymából származó – fehérjével is találkozhatunk kötőanyagként. A fehérjék fő alkotóelemei a polipeptidek, melyek sok apró molekulából, aminosavakból, kémiai kötés (peptidkötés) által létrejött nagymolekulák.

A cukrok közül a keményítőt, az arabgumit és a különböző növényi mézgákat (gyümölcsfa-gyanták) használták festett felületek létrehozásához. Ezek vegyileg különböző egyszerű cukrokból kémiai kapcsolódás (glikozidos kötés) által létrejött összetett cukrok.

A zsírok közül leggyakoribbak a gliceridekhez tartozó száradó olajok (lenolaj, mákolaj, dióolaj). Ezek fő alkotóelemei a glicerinnel különböző, döntő többségükben telítetlen zsírsavakkal alkotott észterei. A műtárgyakon gyakrabban előforduló méhviasz is nagyrészt zsírszerű anyagokból – különböző zsírsavak és zsíralkoholok észtereiből – áll. Szintén a zsírokhoz sorolható az emulgátorként használt koleszterin és ökörepe, ezek szerkezetileg szteroidok.

A természetes gyanták különböző fák vagy más növényi szervezetek sejtjeiben keletkeznek. Komplex keverékek, melyek fő alkotóelemei terpének és terpenoidok. Ezek szénváza izoprén egységekből áll. A fő alkotóelemekben fellelhető izoprén egységek száma szerint a gyantákat a következő alcsoportokba sorolják: mono- és szeszkviterpenoidok (pl. illóolajok, terpentín), diterpenoidok (kolofónium, szandarak, kopál) és triterpenoidok (dammár, masztix). Szintén gyantaszerű anyagok a foszilis gyanták (borostyán) és az állati eredetű gyanták (sellak). A bitumenes anyagok (bitumen, aszfalt, kátrány, szurok) ásványi eredetűek vagy a fa száraz lepárlásából keletkeznek, összetételükben nagyrészt nagy szénatom számú szénhidrogének és egyéb szerves származékok szerepelnek.²

Miért bonyolult a szerves anyagok vizsgálata?

A szerves anyagok meghatározása gyakran kényes, nehéz feladata a festett felületek vizsgálatának. Ennek több oka van. Amint az előbbiekben is rámutattunk, a szerves anyagok komplex természetes keverékek, összetételüket több tényező határozza meg. Főbb összetevőik bonyolult szerkezetű makromolekulák, polimerek. A festett rétegekben a szerves anyagok, a műtárgy létrehozásától eltelt idő

¹ Andreotti et al. 2008.

² Az említett anyagok előállítását és kémiai összetételét részletesen ismerteti a szakirodalom (Andreotti et al. 2010; Colombini, Modugno 2009; Masschelein-Kleiner 1995; Mills, White 1987; Tímárné Balázs 1993), jelen tanulmány csak azokra a vonatkozásokra tér ki, melyek a továbbiakban ismertetett vizsgálatok megértéséhez szükségesek.

során, legtöbbször ismeretlen környezeti hatások miatt, különböző öregedési folyamatokon mennek át (bomlási, fotóoxidációs és keresztkötési reakciók), melyek miatt szerkezetük nem mindig előreláthatóan változik. A festett rétegekben szerves anyagokkal (pigmentekkel, alapozókkal, töltőanyagokkal) vannak keverve, melyek zavarhatják a szerves összetevők vizsgálatát, ezért gyakran munkaigényes eljárásokkal kell azoktól szétválasztani. A legnagyobb gond talán, hogy a rendelkezésre álló minta legtöbbször igen csekély (pár mg), aminek legfeljebb 10%-a szerves anyag.

Gyakran alkalmazott eljárások³

A restaurátorok oktatásában mindenekelőtt a legegyszerűbb, leglátványosabb módszereket mutatják be, mint a *mikroszkópos keresztmetszet színezés* vagy a *mikrokémiai vizsgálatok*.⁴ Ezek viszonylag kis anyagi ráfordítást igénylő eljárások, könnyen elsajátíthatóak és szabad szemmel illetve mikroszkóppal jól látható, értelmezhető eredményt biztosítanak az esetek döntő többségében. Az eredmény ugyan nem anyagspecifikus, ezen eljárásokkal általában csak a szerves anyagcsoportok határozhatók meg, és viszonylag nagy mintákra van szükség, ennek ellenére ezeket a módszereket érthetőségük, hozzáférhetőségük és rétegspecifikusságuk miatt nem szabad alábecsülni. Ugyanakkor attól is óvakodni kell, hogy túl konkrét következtetéseket vonjunk le ezek alapján.

Az *immunfluoreszcens mikroszkópiát* (IMF) a fehérje típusú kötőanyagok meghatározásához használják. A vizsgálat a fehérje antigénszerkezetéhez kötődő ellenanyag fluoreszkáló anyagokkal (rodamin, fluorescein) való kimutatásán alapszik. A módszer fehérjespecifikus és – mivel a vizsgálatokat mikroszkópos keresztmetszet csiszolatokon lehet végezni – pontosan meghatározható a kötőanyag elhelyezkedése a festékrétegekben.⁵

Az *ELISA módszer* (Enzyme-Linked Immunosorbent Assays) enzimatikusan konjugált másodlagos ellenanyagok kimutatásán alapszik, melyek szerepe felerősíteni az elsődleges ellenanyagok immunreaktivitását, növelve ezáltal az ellenanyagokon alapuló kimutatás érzékenységét.⁶ Az eljárást megelőzően, a fehérjéket különböző módszerekkel ki kell vonni a mintából, ezért a kötőanyag elhelyezkedését a festékrétegekben nem lehet kimutatni. Kazein és tojás esetén meghatározható az állatfaj, mely a vizsgált fehérje forrásaként szolgált. A módszer cukrok kimutatására is alkalmas, de ezek esetében kevésbé érzékeny.

A *Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia* (FTIR) és ennek különböző változatai (μ -FTIR, ATR), talán a festett felületek anyagainak vizsgálatára leggyakrabban használt módszer, mely szerkezeti információ-

kat kínál, úgy a szerves, mint a szervesen összetevőkkel kapcsolatban.⁷ Hordozható változata is létezik, mellyel helyszíni vizsgálatok lehetségesek. Bár a minta előkészítése egyszerű és a vizsgálati idő rövid, az eljárással ritkán lehet pontosan meghatározni a festett felületek szerves anyagait, általában csak a jelen lévő anyagcsoportok kimutatása lehetséges, mennyiségi meghatározás nélkül. Ennek oka az anyagkeverékekből nyert bonyolult spektrumok értelmezésének nehézsége, a több anyag jelenléte miatti interferenciák, illetve az öregedési folyamatokból adódó spektrális eltolódások miatt. Ha a vizsgálat előtt a mintát fizikai módszerekkel szétválasztják, egyszerűbb, könnyebben értelmezhető spektrumok nyerhetők. Nemrég javasolták a kemometriás módszerek (például PCA – főkomponens analízis) alkalmazását is a FTIR spektrumok értelmezésében, mely a mintában lévő szerves anyagok pontosabb azonosítását eredményezheti.⁸ A módszer elterjedésére való tekintettel egy nemzetközi munkacsoport is szerveződött,⁹ melynek web-oldalán nagyszámú, műtárgyakban fellelhető anyag FTIR és Raman spektrumait tették közzé.

A *Raman spektroszkópiát* az infravörös spektroszkópia kiegészítő módszereként tartják számon és alkalmazása egyre elterjedtebb a műtárgyvizsgálatban. Az eljárás fő kihívása a szerves anyagok okozta erős fluoreszcencia elkerülése. Jelentős előrelépést jelentett ez irányban a konfokális mikroszkóp kapcsolása a Raman spektroszkópiával, mellyel a vizsgált felület $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -re csökkent, ezáltal lényegesen megnövelve a módszer térbeli felbontását is. Szintén fontos műszaki újítás volt az optikai szál alkalmazása a Raman spektroszkópoknál, mely hordozható felszerelés kifejlesztését eredményezte, és ezáltal, lehetőségessé vált a mintavétel nélküli helyszíni vizsgálat.

A *mágneses magrezonancia* (NMR) alkalmazása a műtárgyvizsgálatban viszonylag új keletű. Festett felületek szerves anyagainak tanulmányozására is alkalmazták, a meghatározásokat oldószeres kivonatokon végezték, ezekben különböző, a szerves anyagokra jellemző úgynevezett marker vegyületek kimutatásával próbálták a jelenlévő szerves anyagokra következtetni. Ezen vegyületek érzékenyek az öregedéskor fellépő hidrolitikus és oxidációs folyamatokra, ezért a módszerrel a szerves anyagok öregedésének mértékét is próbálták meghatározni.¹⁰

A *tömegspektrometriás eljárások* (MS) alkalmazása a festett felületek szerves anyagainak vizsgálatában egyre elterjedtebb, mert a módszer eredményesen alkalmazható molekulaszervezetek felderítésére. A minták előkészítése egyszerű, a vizsgálat gyors, viszont az eredmények értelmezése bonyolult szerves keverékek esetén igen nehéz. Ilyen esetekben tanácsos a tömegspektrometriát egy elválasztási technikával kapcsolni, például kromatográfiával

³ Doménech-Carbó 2008.

⁴ Schramm, Hering 1978; Gay 1970.

⁵ Sciutto et al. 2011.

⁶ Schultz et al. 2009.

⁷ Doménech-Carbó et al. 1996; Derrick et al. 1999.

⁸ Sarmiento et al. 2011.

⁹ IRUG – Infrared and Raman Users Group, <http://www.irug.org> (2013.08.16).

¹⁰ Spyros, Anglos 2006.

vagy kapilláris elektroforézissel (CE), ami az MS vizsgálat előtt a festett felület szerves anyagkeverékeit összetevőire választja szét. A technika népszerűségét az is tükrözi, hogy számos szakcikk mellett, a közelmúltban egy könyv is megjelent,¹¹ mely összefoglalja a módszer alkalmazási lehetőségeit a műtárgyvizsgálatban, illetve nemzetközi munkacsoport is szerveződött a módszerhez kötődően.¹²

Fontos aláhúzni az összes említett eljárással kapcsolatban, hogy megbízható eredmények eléréséhez a módszerben való nagy jártasság, valamint sok referencia anyagon végzett kísérlet által szerzett komoly tapasztalat szükséges.

Tömegspektrometriával kapcsolt gázkromatográfia (GC-MS)

A tömegspektrometriával kapcsolt gázkromatográfiát (GC-MS) jelenleg a festett felületek szerves anyagainak meghatározására szolgáló egyik legjobb eljárásnak tartják. A kromatográfiás elválasztási eljárások, különösen a gázkromatográfia, igen alkalmasak a festett felületekben lévő összetett szerves anyagkeverékek szétválasztására, az elválasztás során keletkező frakciók pedig nagyon pontosan jellemezhetők tömegspektrometriával. Az GC-MS-s meghatározás előnye, hogy kis mintamennyiséget igényel (1mg-nál kisebb mintából is nyerhető megbízható eredmény), a módszer igen érzékeny és specifikus eredményeket nyújt, valamint mennyiségi, reprodukálható meghatá-

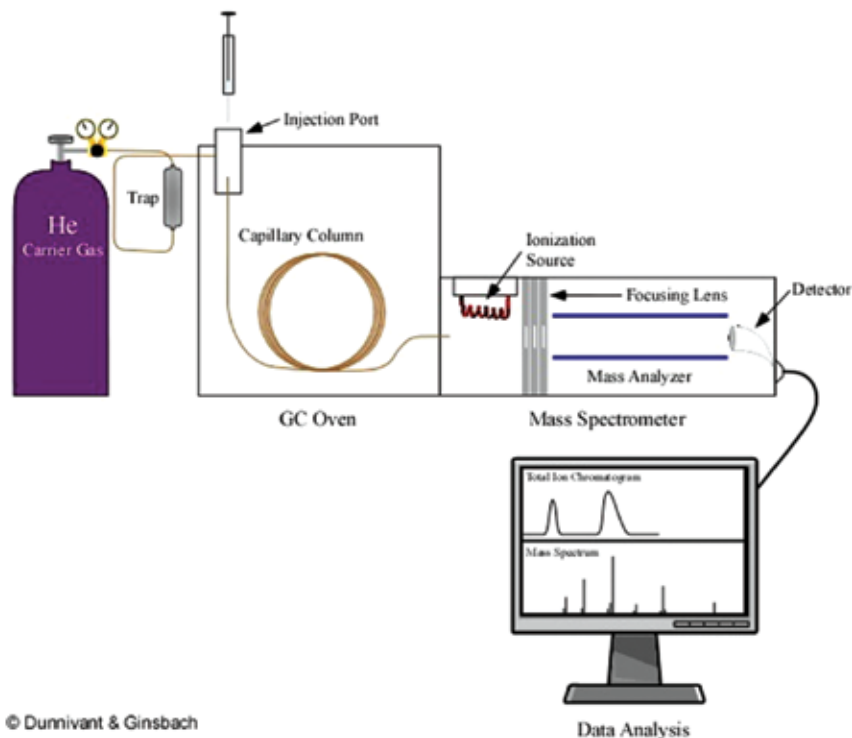
rozást tesz lehetővé. Hátrányaként az róható fel, hogy úgy befektetés, mint alkalmazás szintjén igen költséges. Azon túl bonyolult, munka- és időigényes és alapos tapasztalatot feltételez. Térbeli felbontása korlátolt, az eredmények a minta teljes térfogatára vonatkoznak, a szerves anyagok elhelyezkedésére a festékrétegekben csak következtetni lehet.

Az alábbiakban részletesen ismertetjük az eljárás elveit, valamint a vizsgálatok menetét és az eredmények értelmezésének módját.

A GC-MS működési elve

Az eljárás vázlatos működési elvét az 1-es ábra¹³ szemlélteti.

A kromatográfia egy elválasztási eljárás, mely azon alapul, hogy egy adott keverék összetevői különböző mértékben kötődnek egy oszlopban rögzített, állófázisnak nevezett anyaghoz, mely fölött egy mozgófázis vezet át azokat. A kötődés mértéke szerint a keverék összetevői különböző időben jutnak az oszlop végére, és ezáltal szétválnak. Gázkromatográfia esetén a mozgófázis egy gáz (hélium, hidrogén vagy nitrogén), az álló fázis pedig egy több tíz méter hosszúságú, feltekert hajszálcső belső felületén megkötött anyag. A mintát oldott állapotban injektálják. Mivel az elválasztás gázhalmazállapotban történik, az oldatot az oszlopba jutás előtt melegítéssel párologtatják, ezért a vizsgált keverék összetevőinek 500°C alatt

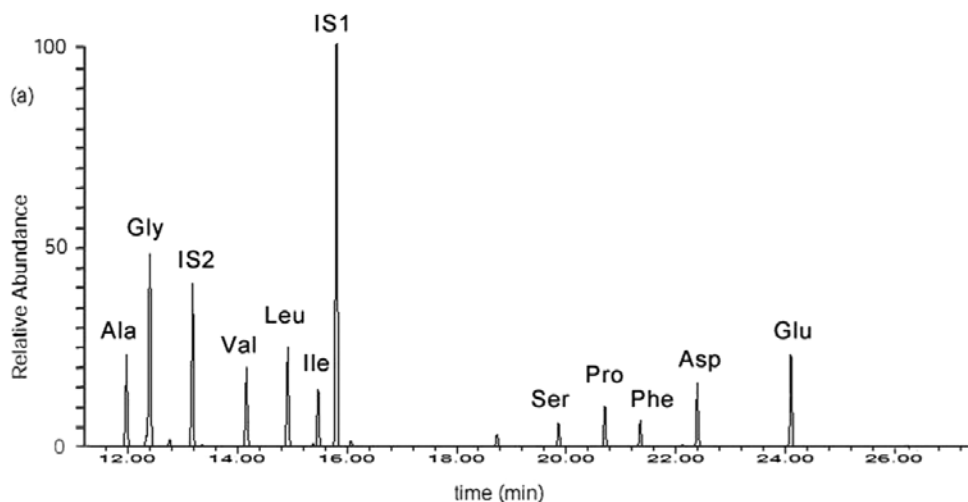


1. ábra. A GC-MS működési elve: az oszlop (Capillary Column) előtt a rendszerbe injektált mintát héliumgáz (He) tereli végig az oszlopon. Az oszlopot egy kemence (GC Oven) melegíti. A keverék összetevői különböző erősséggel kötődnek az oszlopban levő szilárd fázishoz és ezért az oszlop végéig különválnak. Egyenként kerülnek előbb az ionizátorba (Ionization Source), majd a tömegspektrométer (Mass Spectrometer) detektorába. A kromatogram és az egyes összetevőknek megfelelő tömegspektrum egy képernyőn jeleníthető meg.

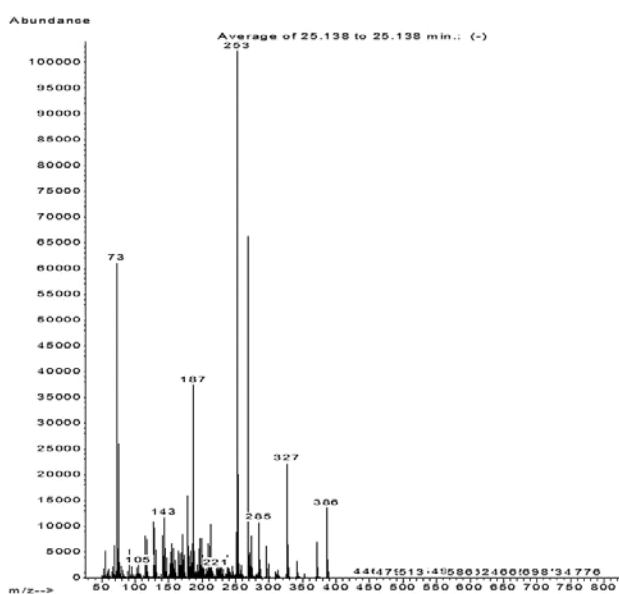
¹¹ Colombini, M.P., Modugno, F. (Eds.) (2009) Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology. John Wiley and Sons.

¹² Users' Group for Mass Spectrometry and Chromatography, MaSC <http://www.masgroup.org/> (2013.08.16).

¹³ http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH2/2_3.html (2013. 08.16).



2. ábra. A tojásban lévő fehérjék lebontásából keletkező aminosavak kromatogramja (IS1 – belső standard, a többi rövidítés jelentését lásd az 1. táblázatnál). A minta egy 19. század eleji fűzesmikolai üvegre festett ikonból származik (Szent György, nagyszzebeni ASTRA Múzeum gyűjteménye, leltári szám T96-OC).



3. ábra. A kolofonium gyantából származó fontos töredék, a 7-oxo-di-dehidro abietinsav tömegspektruma.

– bomlás nélkül – gázhalmazállapotúvá alakíthatóknak kell lenniük. Amennyiben ez nem áll fenn, az oszlop elé egy hőbontó egység iktatható, egy úgy nevezett pirolizátor (Py-GC-MS), mely injektálás után 500–800°C-on elbontja a mintát; ez esetben viszont a keletkező kromatogramok igen bonyolultak és nehezen értelmezhetőek.¹⁴ A másik gyakran alkalmazott megoldás a vizsgált keverék ellenőrzött vegyi lebontása (hidrolízise) és átalakítása (derivatizálása), kellően illékony, illetve könnyen szétválasztható és kimutatható anyagokká. Ezek az oszlopon szétválnak egymástól, így egyenként jutnak egy átvívó vezeték által az elemző egységbe, a tömegspektrométerbe. A kromatogram (2. ábra) a szétválasztott elegy összetevőinek relatív arányát a retenciós idő függvényében jeleníti meg (a retenciós idő az az időszak, amely alatt az adott összetevő eljut az injektortól az oszlop végéig).

A tömegspektrométer egyszerűsített működési elve a következő: a vizsgált anyagot egy ionizátor elektromosan töltött töredékekre, ionokra tördeli, amik egy tömeganalizátorban – elektromos térrel való kölcsönhatásra, tömeghez viszonyított töltés hányadosuk alapján – szétválnak, és egy detektor külön kimutatja őket. A tömegspektrum a kimutatott ionok relatív intenzitását ábrázolja az iontömeg/iontöltés függvényében (3. ábra). Mivel minden anyag, szerkezetétől függően, sajátos ionokra bomtható, a detektált ionokból következtetni lehet a kiinduló anyag szerkezetére.

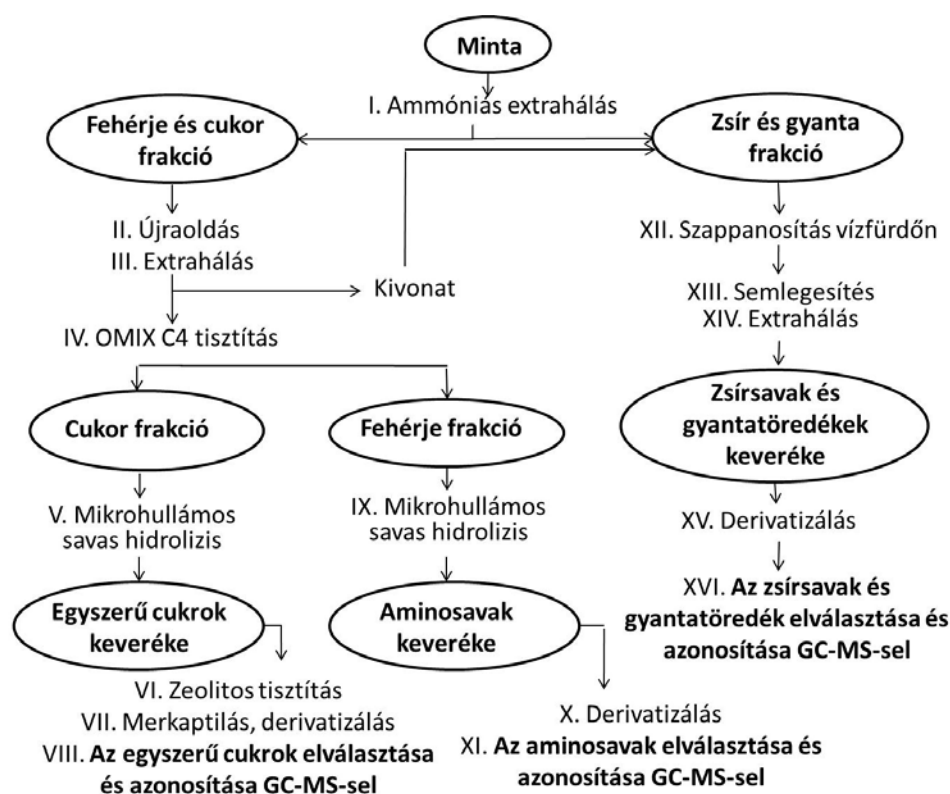
Mintavétel és feldolgozás

Általános elv az, hogy ha már mintavétel szükséges, hogy jól meghatározott, fontos információkat kapjunk a festett műtárgyról, akkor a minták számának és mennyiségének minimálisnak kell lennie. A mintavétel helyeit úgy kell megválasztani, hogy a kapott eredmények relevánsak legyenek és a tárgy minél nagyobb részére lehessen azokat megbízhatóan kivetíteni, extrapolálni. A GC-MS érzékenységére való tekintettel különös figyelmet kell arra fordítani, hogy a minták szennyeződésmentesek legyenek. Ezért nem szabad a mintákat kézzel érinteni vagy nyállal nedvesített eszközzel felvenni. A vizsgálatot megelőző teljes minta-előkészítési eljárásban különösen figyelni kell a bármely idegen anyaggal való szennyezés, kontaminálás elkerülésére.

Amint az előzőekben részleteztük, a festett felületek szerves anyagai nagymolekulájú összetevőkből álló komplex keverékek, mely összetevők nagy része nem hozható gázhalmazállapotba 500°C alatt. Ugyanakkor, a festett rétegekben gyakran több szerves anyagcsoport képviselője is jelen lehet. Ezek miatt, a mintát GC-MS vizsgálat előtt fizikai és kémiai feldolgozásnak kell alávetni. A szakirodalom több ilyen mintafeldolgozó eljárást ír le. Jelen tanulmány a Pisa-i Egyetem Kémia és Ipari Kémia Karán belül működő, Maria Perla Colombini

¹⁴ Bonaduce, Andreotti 2009.

4. ábra. Az egy mintából kiinduló GC-MS vizsgálat egyszerűsített menete. Az eljárás igen bonyolult, munkaigényes, a teljes vizsgálat időtartama minimum 4 nap. (Lliveras et al, 2010.)



professzornő által vezetett kutatócsoport¹⁵ módszerét ismerteti részletesen, mert ezen eljárás egyetlen kis-méretű (1 mg-nyi) mintából kiindulva, lehetővé teszi a minta összes szerves összetevőinek kimutatását, kizárva a szervesetlen alkotóelemek zavaró hatását is.¹⁶ Az eljárás lényege, hogy a minta szerves anyagait fizikai és vegyi úton három szerves anyagcsoportra választja szét: fehérjékre, cukrokra, valamint zsírokra és gyantákra. E csoportok a mintában jelenlévő képviselőit azután kismolekulájú, gázfázisba hozható alkotóelemeikre bontja le. Így, a fehérjékből aminosavak, a cukrokból elemi cukrok, a zsírokból zsírsavak, a gyantákból pedig jellegzetes bomlástermékek lesznek. A jobb elválasztás és azonosítás érdekében a különböző anyagcsoportok lebontásából származó kismolekulájú anyagokat vegyileg átalakítják, azaz derivatizálják. A keletkező termékeket gázkromatográfiával (GC) szétválasztják és tömegspektrometriával (MS) azonosítják. Az összetevőket nem csak minőségileg, hanem mennyiségileg is meghatározzák. A szakirodalomból jól ismert a festett rétegek összes lehetséges szerves anyagának összetétele. Összevetve ezeket a nyert eredményekkel, következtetni lehet a minta szerves összetevőire. A minta szerves anyagai gyakran zavaró hatással lehetnek a szerves anyagok vizsgálatára, ezért az eljárást ezeket különböző tisztítási folyamatokkal kiszűri.

A minta feldolgozás teljes folyamatának vázlatát a 4. ábra mutatja be. A vizsgálat nem csak minőségi,

hanem mennyiségi meghatározásokat is lehetővé tesz, ami feltétele annak, hogy megbízhatóan és specifikusan lehessen meghatározni a minta szerves anyagait. Ehhez kalibrálási görbék felállítása szükséges, valamint számos ismert összetételű mintán, illetve vakmintán (ez esetben az eljárást minta nélkül végzik el, ezáltal az eljáráshoz használt felszerelés és vegyszerek választását ellenőrzik) végzett kísérlet.

Az eredmények értelmezése

Az egyetlen mintából kiinduló vizsgálat eredményeként három kromatogrampart kapunk: egy párt a mintában lévő fehérjékből származó aminosavakra, egyet a cukrokból származó egyszerű cukrokra, egyet pedig a zsírokból és gyantákból származó zsírsavakra és gyantatöredékekre vonatkozóan. A kromatogram párok két kromatogramjának egyike a vizsgált keverékben található összes iont rögzíti (TIC – total ion chromatogram), hogy biztosan láthatóvá legyen minden, amit a minta tartalmaz; a másik kromatogram csak a keverékek bizonyos összetevőit rögzíti (SIM – selected ion monitoring), melyek legszükségesebbek az adott anyagcsoport képviselőinek azonosításához, és ezáltal, egyszerűbbé teszi az eredmények értelmezését. A kromatogramokon megjelenő minden csúcshoz egy tömegspektrum tartozik, ez segíti a csúcshoz megfelelő összetevő azonosítását. A tömegspektrumok értelmezése az esetek döntő többségében összehasonlításos alapon történik, a kapott spektrumot egy úgynevezett spektrumkönyvtárral vetik össze, melyet ismert összetételű, vegytiszta anyagok

¹⁵ Chemical Science for Cultural Heritage/Kémia a kulturális örökség szolgálatában, [http://www.dcci.unipi.it/scibec/\(2013.08.16\)](http://www.dcci.unipi.it/scibec/(2013.08.16)).

¹⁶ Lliveras et al, 2010.

vizsgálatával állítottak össze. Az összehasonlítást számítógép végzi. A kromatogramokból minden esetben kimutathatók a keverék összetevői és ezek százalékos aránya az elegyben.

A fehérje frakció esetében a minta feldolgozásából egy aminosav keverék származik, a GC-MS által nyert SIM kromatogram pedig 11 aminosav jelenlétét és relatív mennyiségét mutatja ki a keverékből (2. ábra). Ezek az aminosavak különböző arányban vannak jelen a különböző fehérjékben (1. táblázat). Az enyvekre például a magas glicintartalom és a hidroxiprolin jelenléte jellemző, míg a kazeinben magas glutaminsav tartalom figyelhető meg. A tojásból származó fehérjék esetén GC-MS által nem lehet pontosan meghatározni, hogy a minta tojásfehérjéből, tojássárgájából vagy egész tojásból származik.

A vizsgálatból nyert és a táblázatban található aminosavak százalékos összetételének egyszerű összevetésével azonban elég nehéz megbízhatóan értelmezni a kapott eredményeket, különösen, ha a minta két fehérjét (például enyvét és tojást tartalmaz), ami elég gyakran megeshet. Ezért az eredményeket egy statisztikus feldolgozásnak, többváltozós adatelemzésnek vetik alá (PCA – principal component analysis/főkomponens analízis). Ennek alapját egy nagyszámú (121) referencia anyag vizsgálata által nyert adatbázis képezi (a 7. ábra világosszürke pontjai). A minta vizsgálatából nyert aminosav összetételt betöltve az adatelemző programba, az igen szemléletesen és megbízhatóan elhelyezi a mintában lévő fehérjét a megfelelő fehérjecsoportba, vagy – amennyiben fehérjekeveréket tartalmaz a minta – a két/három fehérjecsoport közé (7. ábra).

1. táblázat

	Ala	Gly	Val	Leu	Ile	Ser	Pro	Phe	Asp	Glu	Hyp
kazein	5.0	3.0	7.6	11.9	6.6	5.8	11.5	5.9	8.5	22.2	0.0
tojás	7.7	4.8	7.7	11.0	6.7	10.3	5.7	6.4	12.6	15.0	0.0
enyv	12.3	29.4	3.9	4.7	2.5	3.8	12.4	2.8	6.6	9.9	7.7

A festékretegekben fellelhető leggyakoribb fehérjék tömegszázalékos összetétele 11 aminosavra vonatkozóan (Ala – alanin, Gly – glicin, Val – valin, Leu – leucin, Ile – izoleucin, Ser – szerin, Pro – prolin, Phe – fenilalanin, Asp – aszparaginsav, Glu – glutaminsav, Hyp – hidroxiprolin). (Andreotti et al. 2006.)

2. táblázat

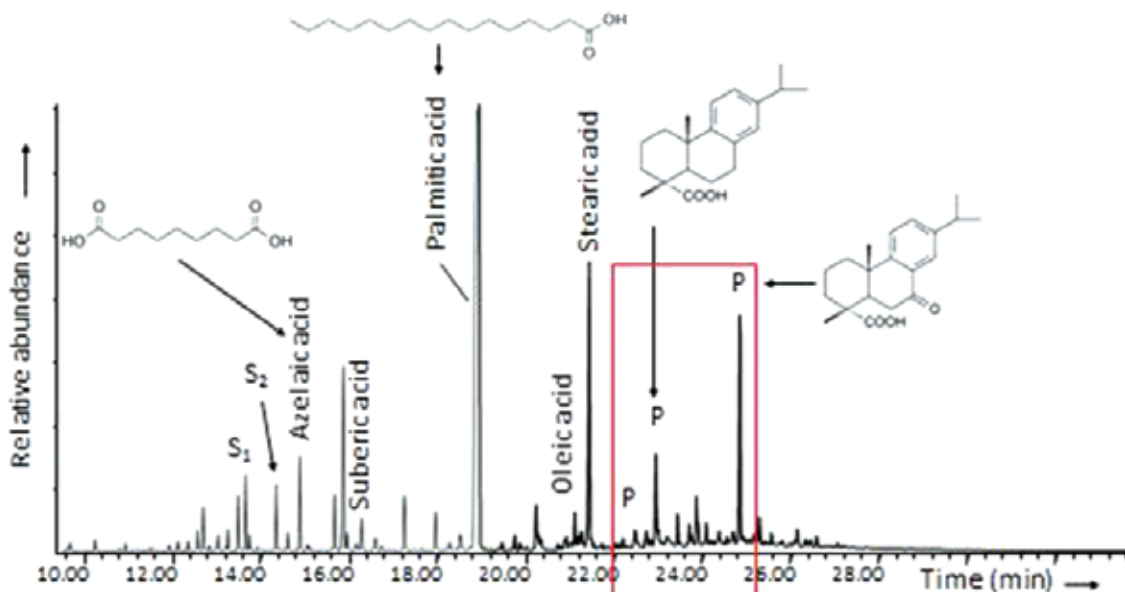
	xyl	ara	ram	fuc	a.gal	a.glu	man	gal
Arabgumi	0	36.1	10.8	0	0	7.3	0	45.8
Tragakant gumi	17.6	39.6	2.9	9.3	16.6	3.6	0	10.4
Cseresznyefa gyanta	6.2	35.8	2.4	0	0	13.1	6.2	36.3
Őszibarackfa gyanta	6.7	32.4	3.2	0	0	14.2	5.4	38.1

A különböző összetett cukrokban jelenlevő egyszerű cukrok és ezek százalékos aránya a keverékben (xyl – xilin, ara – arabinóz, ram – ramnóz, fuc – fukóz, a.gal – galakturonsav, a.glu – glukuronsav, man – mannóz, gal – galaktóz). A glukóz mennyiségét általában nem veszik figyelembe, mert nem csak a mintában jelenlevő cukrokból származhat. (Bonaduce et al. 2007.)

3. táblázat

	Lenolaj	Dióolaj	Mákolaj	Tojás	Tempera grassa
P/S	<2	2.2-3.0	>3	2.7-3.2	1.8-2.3
A/P	>1	>1	>1	<0.3	0.5-1
ΣD	>40	>40	>40	<10%	10-20%
koleszterin	–	–	–	lehet	lehet

A zsírok azonosítása a lebontásukból származó bizonyos zsírsavak aránya (P/S – palmitinsav/sztearinsav arány, A/P – azelainsav/ palmitinsav arány), valamint keletkező dikarbonsavak összesített tömegszázalékának (ΣD) alapján történik. A száradó olajokra magas dikarbonsavtartalom jellemző. A koleszterin csak a tojás sárga tartalmú keverékekre jellemző, de sok esetben csekély mennyisége és nagymértékű lebomlása miatt nem mutatható ki. Ilyenkor a tojás jelenlétére csupán az zsírsavprofil alapján lehet következtetni. (Colombini et al. 2002, Andreotti et al. 2008.)



5. ábra. Az 1. képen látható üveghátlap festményből származó minta zsírfrakciójának vizsgálata során nyert TIC kromatogram: a piros keretben a kolofónium gyanta jellemző bomlástermékeinek megfelelő csúcsok láthatók (P).

Amennyiben a minta cukrokat tartalmaz, ezek a cukorfrakció feldolgozása folyamán egyszerű cukrokká, aldó-zokká és uronsavakká alakulnak. A SIM kromatogram 9 egyszerű cukrot és uronsavat rögzít, és ezek százalékos aránya alapján lehet a mintában lévő cukorra következtetni (2. táblázat, 3. kép).

A zsírfrakció vizsgálatából nyert SIM kromatogram alapján 9 zsírsav jelenlétét és a keverékben lévő tömegszázalékos arányát lehet meghatározni, és ezek alapján lehet a mintában lévő zsírszerű anyagokra következtetni (3. táblázat).

A mintában lévő gyanták meghatározása jellegzetes bomlástermékeik, az úgy nevezett biomarkerek¹⁷ alapján történik. Ezek jelenléte a zsírfrakció TIC kromatogramjában észlelhető (5. ábra).

Az ismertetett GC-MS eljárás alkalmazása

Az előbbieken részletesen bemutatott eljárást 46 erdélyi műtárgyból és műemlékből, illetve egy magyarországi és egy moldvai falképből származó minták vizsgálatára alkalmaztuk, összesen 71 mintát vizsgálva.¹⁸ A gyakorlati munkát az eljárást kidolgozó pisai kutatócsoport laboratóriumában végezhettük. Ezúton is kifejezzük hálás köszönetünket a Maria Perla Colombini professzor asszony által vezetett csoportnak, felszerelésük és tapasztalatuk önzetlen rendelkezésünkre bocsájtásáért.



1. kép. Az egyik vizsgált ikon: Urunk megkeresztelése, Brassó környéki (Șcheii Brașovului) műhelyből, 19. sz. vége, Ohaba falu ortodox templomának tulajdona, 16-os számú ikon.

¹⁷ Colombini, Modugno 2009.

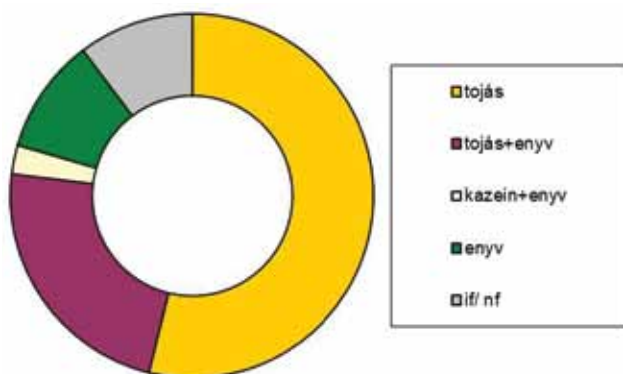
¹⁸ Guttmann 2012.

Erdélyi üvegre festett ikonok kötőanyagának vizsgálata¹⁹

Az erdélyi üveghátlap festmények kötőanyagairól csak némi írásos feljegyzésből tudunk,²⁰ de tudományos vizsgálatokról még nem volt tudomásunk. Kutatásunk során 38 darab, 19. századi, üvegre festett ikon festékrétegeiből származó mintát vizsgáltunk. A tárgyak közül 7 Füzesmikoláról (Nicula) való, 15 Fogaras környéki műhelyekből (Țara Oltului/zona Făgărașului), 12 Brassó környéki műhelyekből (Șcheii Brașovului), 4 ikon pedig Erdély különböző más vidékeinek ikonfestő műhelyeiből került ki (Sebes völgye/Valea Sebeșului, Radnótfája/Iernuțeni, Nagyszeben peremvidéki falvai/Mărginimea Sibiului). A Fogaras környéki ikonok közül 3 Matei Țimforea munkája, 5 pedig Savu Moga műve (az ikonfestő mesterek legtöbbször nem szignálták munkáikat, az említett két mester a kevés kivételek közül való). 56 minta vizsgálata alapján sikerült tudományos vizsgálatokra alapozott képet kapnunk a különböző erdélyi üveghátlap festő műhelyek által, a 19. században használt kötőanyagokról. A minták nagyrészt Olimpia Coman Sipeanu festőrestaurátor által jutottak a birtokunkba és az ikonok szétszerelésekor levált apró darabok közül kerültek ki.

Az eredmények csak részben igazolták a gyér írásos adatokat és a máig továbbélő hagyományt, mely elsődlegesen tojássárgát használ kötőanyagként. A vizsgálatok változatosabb, összetettebb kötőanyag használatot mutattak ki. Csupán három ikonnál találtunk tojást kötőanyagként, a többi ikon esetén keverékek használatát mutattuk ki.

A minták fehérje frakciójából azonosított fehérjék az esetek 54%-ban tojásból származtak, de ezen kívül enyv (10%), illetve tojás-enyv (23%), sőt tojás-enyv-kazein keverékeket is beazonosítottunk (6. ábra). Enyv, mint a kötőanyag keverék egyedüli fehérjekomponensét, csak a Brassó környéki ikonokról vett mintákban



6. ábra. Az ikonok fehérjefrakcióinak vizsgálatából kapott eredmények grafikus összegzése (if – ismeretlen fehérje, nf – nincs fehérje).

¹⁹ Guttman 2012. pp. 80–124; Guttman et al. 2012a.

²⁰ Coman-Sipeanu 2009.

találtunk, illetve egyik innen származó ikon esetén csak enyvot mutattunk ki kötőanyagként. Kazeint csak két füzesmikolai ikonról vett minta tartalmazott. Négy ikon esetén a fehérjefrakcióban nem sikerült fehérjét kimutatni, illetve a fehérjék kimutatása nem vezetett megbízható eredményre.

A cukorfrakciók vizsgálata csak részben volt lehetséges, az esetek legtöbbszörében nem sikerült cukrokat kimutatni, de pár esetben cukorszerű anyagok jelenlétére lehetett következtetni, leginkább a Fogaras környéki ikonfestő műhelyekből származó ikonokból vett mintákban. Egy esetben a kimutatott cukor arabguminak bizonyult (a cukrok egyértelmű meghatározása nagyon bonyolult, mert a tárgyat ért biológiai károsodások során is cukorszerű anyagok keletkeznek, melyek módosítják a mintából származó egyszerű cukrok arányát).

A minták zsírfrakcióinak elemzése során az ikonok döntő többségében jelentős mennyiségű öregedett lenolajat mutattunk ki. Egyetlen mintában nem találtunk zsír-szerű anyagot, háromban pedig csak a tojásból származó zsírok jelenlétét mutattuk ki.

Csak öt ikon esetén sikerült kolofónium gyanta jelenlétét kimutatni, három ezek közül Brassó környéki műhelyből származott. Írásos feljegyzések vannak arról, hogy a festett réteget néha terpentinnel védték le, innen származhatott a kimutatott gyanta. Bár az írott források említést tesznek arról, hogy Matei Țimforea gyantát kevert volna a festékbe („apa voinicească”, avagy hősök vize név alatt), a tőle származó három ikonból vett mintákban ezt nem sikerült kimutatnunk.

Erdélyi festett kazettás mennyezetek szerves kötőanyagának vizsgálata²¹

Az erdélyi kazettás mennyezetek festékrétegének szerves anyagaival tudomásunk szerint szintén alig foglalkoztak. Ezért Mihály Ferenc restaurátorművész segítségével öt templom festett kazettás mennyezetéből vettünk mintát, illetve egyik templom festett faberendezéséből származó mintát vizsgáltunk be az előbbieken bemutatott eljárással. Két minta a magyarókeréki (Alunișu, Kolozs megye) református templomból származott, egyik az idősebb Umling Lőrincz által 1746-ban festett kazettáról, másik a fiatalabb Umling Lőrincz 1786-os kazettás mennyezetéből. A magyarlónai (Luna de Sus, Kolozs megye) református templomból hét mintát vizsgáltunk be. Ebből öt az idősebb Umling által 1752-ben festett G13-as jelzésű kazetta különböző színeiből származott (2. kép), egy minta egy szintén általa festett másik kazettából, egy pedig a templom padmellvédjéről, mely a fiatalabb Umling Lőrincz 1768-os munkája. A további minták a gelencei (Ghelința, Kovászna megye) katolikus templom 1628-as mennyezetéből, a Nagypetriben (Petriindu, Szilágy megye) lévő református templom mennyezetéből (Zilahi

²¹ Guttman 2012. pp. 125–135; Guttman et al. 2012; Mihály, Guttman 2012.



2. kép. A magyarlónai templom G13-as kaszettájáról származó minták mintavételi helyei (Mihály Ferenc fotója).

Asztalos János, 1713) és a krasznai (Crasna, Szilágy megye) református templom kaszettáiból (Pataki Asztalos János, 1736) származtak. Ezáltal lehetőség nyílt összehasonlítani egyazon kazetta különböző színeiből származó minták kötőanyagait, egyazon műhely két tagja által alkalmazott szerves anyagokat, a festett mennyezetek és a festett faberendezések készítésére használt szerves anyagokat, valamint a különböző időben (1628-tól 1786-ig) és különböző mesterek által használt szerves anyagokat. Bár a vizsgált minták száma nem nagy, az eredmények alapján előzetes képet nyerhetünk az erdélyi kaszettás mennyezetek festéstechnikájáról.

A vizsgált minták zsírfrakciójában nem sikerült zsírokat és gyantákat kimutatni, ami jól összefér a festett felületek matt küllemével. A cukorfrakciók csak elvétve tartalmaztak egyszerű cukrokat, az eredmények pedig nehezen értelmezhetőek, ami arra utal, hogy valószínűleg szennyeződésről van szó, nem szándékosan használt cukoralapú kötőanyagról. A fehérje-frakciókból nagyrészt állati enyvvet sikerült kimutatni, három, az idősebb Umling világos színeiből származó minta kivételével, ahol állati enyv és tojás keverékét találtuk (7. ábra).

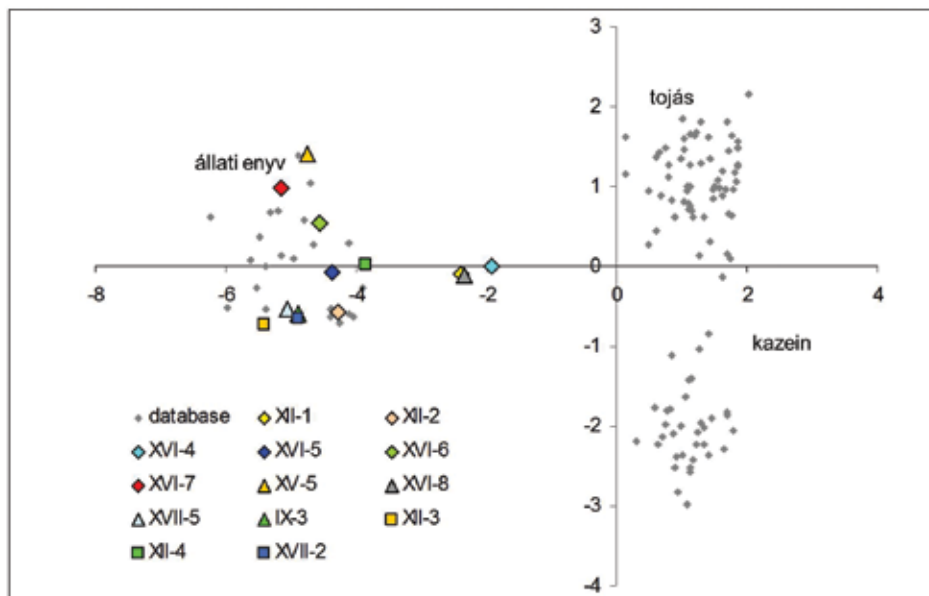
Elsődleges következtetésként azt lehet levonni, hogy a kaszettás mennyezetek kötőanyaga jellemzően állati enyv, és nem észlelhetőek időbeli vagy térbeli jellegzetességek. A padmellvédreől származó mintán szintén csupán enyvvet találtunk, ami arra utal, hogy a festett kaszettás mennyezetek és faberendezések valószínűleg hasonló festéstechnikával készültek. Az idősebb Umling Lőrincz világos színeiben kimutatott tojás alkalmazása talán táblaképfestő képzésének hatása lehet.

A krasznai templom kaszettáin, a piros színnél makacs, kagylós felválás mutatkozott. Vizsgálataink alapján a károsodás nem az eltérő kötőanyag miatt, hanem talán annak mennyisége miatt volt.

Falképek kötőanyagának vizsgálata²²

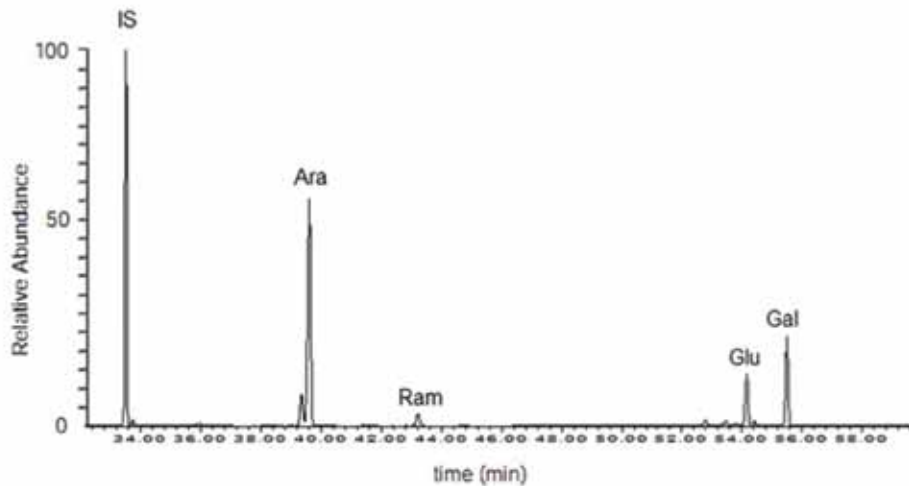
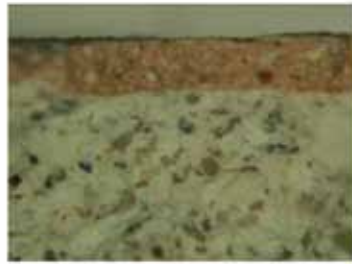
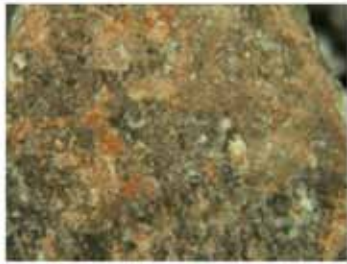
Az előbbieken bemutatott vizsgálati eljárással két fal-képből vett minta szerves anyagainak vizsgálatára is sor került.

Az egyik minta a siklósi vár reneszánsz imafülkéjének töredékes festéséből származott, Bóna István restaurátorművész által. A minta vizsgálata során arabgumit sikerült azonosítani a cukorfrakcióban (3. kép), a fehérje és a zsír-gyanta frakcióban semmit sem találtunk.



7. ábra. A kaszettás mennyezetekből és a padmellvédből származó minták fehérje frakciójának vizsgálatakor kapott eredmények értelmezése főkomponens elemzés (PCA) segítségével: a minták kötőanyaga döntő többségben állati enyv, az idősebb Umling világos színeinek kivételével, ahol a kimutatott kötőanyag állati enyv és tojás keveréke (a világosszürke pontok a 121 ismert összetételű fehérje vizsgálata során kapott referenciapontokat jelölik).

²² Guttmann 2012. pp. 136–142.



3. kép. A siklósi imafülke reneszánsz falképéből vett piros minta nézete és keresztmetszete, alatta a cukorfrakciójából nyert kromatogram: a kimutatott egyszerű cukrok (IS – manitol (standard), Ara – arabinóz, Ram – ramnóz, Glu – glukóz, Gal – galaktóz) és ezek aránya az arabgumira jellemző.



4. kép. A Voroneț-i kolostor templom szentélyének külső, északi oldala: az időjárás viszontagságainak csak a szekko technikával felhordott kék és zöld (azurit és malachit) állt ellen. (Ioan Istudor 2010.)

A másik falképminta a Voroneț-i (észak Moldva) kolostor külső festéséből származott, és Ioan Istudor vegyészmérnök jóvoltából került vizsgálatra. A mintát a templom szentélyének északi oldaláról vették, ahol az időjárás viszontagságainak az évszázadok során csupán a kék és a zöld szín állt ellen, ezek a pigmentvizsgálatok során azuritnak és malachitnak bizonyultak (4. kép). Mivel e rézalapú pigmentek lúgérzékenyek, felhordásuk csak szerves kötőanyaggal történhetett, de mindezidáig

a kötőanyagot nem vizsgálták. Az előbbieken leírt vizsgálatoknak alávetve egy kék mintát, a protein frakcióban tojást sikerült kimutatni.

Összegezés

A gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometriát (GC-MS) napjainkban a festett rétegekben lévő szerves anyagok vizsgálatára használt módszerek közül az egyik

legeredményesebbként tartják számon. GC-MS-sel specifikusan meg lehet határozni a főbb szerves kötőanyagcsoportok képviselőit. Az cikkben ismertetett módszer egyetlen, kb. 1 mg-nyi, mintából mutatja ki a vizsgált festékrétegben lévő összes szerves anyagot. A szükséges felszerelés minden nagyobb egyetemen, kutatóintézetben hozzáférhető. Az eljárás egyik hátránya, hogy nem térspecifikus, az eredmények a minta egészére vonatkoznak, nem adják meg az anyagok elhelyezkedését a különböző festékrétegekben. Azon túl, a vizsgálat idő- és munkaigényes, az eredmények pontos, megbízható értelmezéséhez pedig komoly tapasztalat szükséges.

IRODALOM

- ANDREOTTI, A. – BONADUCE, I.; COLOMBINI, M.P.; GAUTIER, G. – MODUGNO, F. – RIBECHINI, E. (2006): Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample. In: *Analytical Chemistry*, 78, pp. 4490–4500.
- ANDREOTTI, A. – BONADUCE, I. – COLOMBINI, M.P. – MODUGNO, F. – RIBECHINI, E. (2008): Characterization of natural organic materials in paintings by GC/MS analytical procedures. In: *New Trends in Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*. Tassi, L. – Colombini, M.P. (Eds.), Transworld Research Network, Kerala, India, pp. 389–423.
- BONADUCE, I. – COLOMBINI, M.P. – DIRING, S. (2006): Identification of garlic in old gildings by gas chromatography–mass spectrometry. In: *Journal of Chromatography A*, 1107, pp. 226–232.
- BONADUCE, I. – BRECOULAKI, H. – COLOMBINI, M.P. – LLUVERAS, A. – RESTIVO, V. – RIBECHINI, E. (2007): Gas chromatographic–mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art. In: *Journal of Chromatography A*, 1175, pp. 275–282.
- BONADUCE, I. – CITO, M. – COLOMBINI, M.P. (2009): The development of a gas chromatographic–mass spectrometric analytical procedure for the determination of lipids, proteins and resins in the same paint micro-sample avoiding interferences from inorganic media. In: *Journal of Chromatography A*, 1216, pp. 5931–5939.
- BONADUCE, I. – ANDREOTTI, A. (2009): Py-GC/MS of Organic Paint Binders. In: *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. Colombini, M.P., Modugno, F. (Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., pp. 303–326.
- COLOMBINI M.P. – MODUGNO F. – FUOCO R. – TOGNAZZI A. (2002): A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders, in *Microchemical Journal*, 73 (1), pp. 175–185.
- COLOMBINI, M.P. – ANDREOTTI, A. – BONADUCE, I. – MODUGNO, F. – RIBECHINI, E. (2010): Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. In: *Accounts of Chemical Research*, 43(6), pp. 715–727.
- COLOMBINI, M.P., MODUGNO, F. (2009): Organic materials in art and archaeology. In: *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. Colombini, M.P., Modugno, F. (Eds.), John Wiley and Sons, Ltd., pp. 3–37.
- Coman-Sipeanu, Olimpia (2009): *Icoana pe sticlă. Spiritualitate, artă, meșteșug*. (Az üvegre festett ikon. Szellemisség, művészet, kézművesség. Doktori értekezés, „Lucian Blaga” Egyetem, Nagyszeben.
- DERRICK, M.R. – STULIK, D. – LANDRY, J.M. (1999): *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. (2008): Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks. In: *Analytica Chimica Acta*, 621, pp. 109–139.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. – REIG, F. Bosch – ADELANTADO, J. V. Gimeno – MARTINEZ, V. Periz: Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation. In: *Analytica Chimica Acta*, 330 (2–3), pp. 207–215.
- GAY, M. C. (1970): Essais d’identification et de localisation des liants picturaux par des colorations spécifiques sur coupes minces, In: *Annales du Lab. de Recherches des Musees de France*, pp. 8–24.
- GUTTMANN, M. (2012): *Contribuții la studiul materialelor organice din suprafețe pictate (Adalékok a festett felületek szerves anyagainak vizsgálatához)*, PhD dolgozat, Babeș-Bolyai Egyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyésztechnológiai Kar.
- GUTTMANN, M. – LLUVERAS-TENORIO, A. – ANDREOTTI, A. – COLOMBINI, M.P. – SILAGHI-DUMITRESCU, L. (2012): GC-MS binding media study of Transylvanian painted ceilings. In: *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Seria Chimia*, 57/1, 185–195.
- GUTTMANN, M. – LLUVERAS, A. – ANDREOTTI, A. – COLOMBINI, M.P. – SILAGHI-DUMITRESCU, L. – COMAN-SIPEANU, O. (2012a): GC-MS binding media study of three Transylvanian glass icons creating centers. In: *Journal of Cultural Heritage*, 14/5, pp. 439–447.
- ISTUDOR, I. (2010): *Detalii tehnice ale picturii de la Voroneț (A Voroneț-i templom fes-téstechnikája)*, <http://www.acs.org.ro/ro/conservare/255-detalii-tehnic-ale-picturii-de-la-voronet> (2013.08.21)
- LLUVERAS, A. – BONADUCE, I. – ANDREOTTI, A. – COLOMBINI, M.P. (2010): GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipids, natural waxes, terpenoid resins, proteinaceous and polysaccharide materials in the same paint microsample avoiding interferences from inorganic media. In: *Analytical Chemistry*, 82, pp. 376–386.
- MASSCHELEIN-KLEINER, L. (1995): *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*, ICCROM, Roma

- MIHÁLY, F. – GUTTMANN, M. (2012): The Umling painter-carpenter workshop in Transylvania. In: Contributions to the Vienna Congress 2012, supplement to Studies in Conservation, pp. 199–207.
- MILLS, J.S. – WHITE, R. (1987): The Organic Chemistry of Museum Objects, Butterworths.
- SARMIENTO, A. – PÉREZ-ALONSO, M. – OLIVARES, M. – CASTRO, K. – MARTÍNEZ-ARKARAZO I. (2011): Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 399, pp. 3601–3611.
- SCHRAMM, Hans-Peter – HERING, Bernd (1978): Historische Malmaterialien und Möglichkeiten ihrer Identifizierung. Hochschule für Bildende Künste Dresden, Abteilung Restaurierung.
- SCHULTZ, Julia – ARSLANOGLU, Julie – TAVZES, Crtomir – PETERSEN, Karin (2009): Immunological Techniques: A Different Approach for the Analysis of Proteins in Cultural Heritage. Part I: The Basics Explained. In: ZKK – Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 23/1, pp. 129–139.
- SCIUTTO, G. – DOLCI, L.S. – BURAGINA, A. – PRATI, S. – GUARDIGLI, M. – MAZZEO, R. – RODA, A. (2011): Development of a multiplexed chemiluminescent immunochemical imaging technique for the simultaneous localization of different proteins in painting micro cross-sections. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 399, pp. 2889–2897.
- SPYROS, A. – ANGLOS, D (2006) Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy. In: Applied Physics A: Materials Science & Processing, 83(4), pp. 705–708.
- TÍMÁRNÉ BALÁZSI, Á. (1993): Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest.

Guttman Márta, PhD
 Műtárgyvizsgáló vegyész
 400699 Kolozsvár (Cluj-Napoca), Románia
 Toduța utca 17.
 E-mail: guttmannmarta@gmail.com