

# Analiza materialelor organice din suprafețe pictate prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS)

Márta Guttmann

## Introducere

Caracterizarea materialelor organice a fost întotdeauna o cerință importantă a analizei suprafețelor pictate. De ce este oare important cunoașterea acestor materiale organice? În majoritatea situațiilor materialul de coeziune și adeziune, și pelicula protectoare a stratului pictural sunt de natură organică. De fapt, tehnicile de pictură se disting în funcție de materialele organice conținute în stratul de culoare. Pe baza lor vorbim de pictură ulei, tempera, acuarelă, acril etc. În plus, starea acestor materiale organice influențează sensibil caracterul și starea de conservare a stratului pictural. Faptul că o suprafață o percepem mată sau lucioasă, luminoasă sau întunecată, în bună stare sau pulverulentă, fragilizată, depinde în mare parte de materialele organice din strat și de starea acestora.

Cunoașterea materialelor organice este deci importantă pentru o caracterizare corectă și completă a suprafețelor pictate, pentru înțelegerea degradărilor suferite de acestea, respectiv pentru alegerea corectă a materialelor și metodelor de intervenție.

## Materialele organice din suprafețe pictate

Care sunt materialele organice întâlnite în straturile picturale? Chimic, materialele organice istorice fac parte din patru mari clase de substanțe organice: proteine, glucide, materiale grase (lipide), respectiv materiale rășinoase și bituminoase (articolul actual nu face referire la materialele sintetice moderne). Structural, în fiecare caz avem de-a face cu substanțe macromoleculare, polimeri naturali, care provin din surse naturale și cel mai frecvent intră în componența unor amestecuri complexe.

Proteinele pot fi reprezentate în stratul pictural de gelatină și cleiuri animale, de cazeină (o fosfoproteină), respectiv de ou, utilizat sub formă de gălbenuș, albuș sau ou întreg. Oul este numai parțial de natură proteică: oul de găină uscat conține, de exemplu, printre altele, 45% proteine, 41% grăsimi și 2% colesterol.<sup>1</sup> Pe suprafețele auri te putem întâlni ca liant și o proteină vegetală, usturoiul. Proteinele sunt compuse din polipeptide, niște macromolecule rezultate prin legarea chimică a unui număr mare de aminoacizi cu moleculă mică.

Rășinile naturale sunt preponderent secretate de celulele unor arbori sau alte organisme vegetale. Sunt ameste-

curi complexe, având drept componente principale terpeni și terpenoide. Scheletul acestor compuși este format din unități izoprenice. După numărul de unități izoprenice din componentele principale ale rășinii, acestea se clasifică în: mono- și sescviterpenoide (de exemplu, uleiurile volatile, terebentina), diterpenoide (precum colofoniu, sandarac sau copal) și triterpenoide (mastic, damar etc). Rășinile fosile (chihlimbarul) sau rășinile de proveniență animală (shelacul), intră tot în categoria materialelor rășinoase. Materialele bituminoase (bitum, asfalt, gudron, smoală), sunt de origine minerală sau rezultă din distilarea uscată a lemnului. Ele conțin preponderent hidrocarburi cu număr mare de atomi de carbon și alți derivați organici.<sup>2</sup>

De ce este complicată analiza materialelor organice?

Determinarea materialelor organice este frecvent o problemă spinoasă, dificilă a analizei suprafețelor pictate. Acest lucru se datorează mai multor motive. Precum am subliniat și în cele anterioare, aceste materiale organice sunt amestecuri naturale complexe, a căror compoziție este influențată de mai mulți factori. Componentele lor principale au o structură chimică complicată, macromoleculară sau polimerică. În stratul pictural, pe parcursul timpului trecut de la punerea lor în operă, în cele mai multe cazuri sub influența unor condiții microclimatice necunoscute, aceste materiale au trecut prin procese chimice de îmbătrânire (reacții de descompunere hidrolitică, fotooxidare și de formare a unor legături încrucișate între molecule), în urma cărora structura lor se schimbă în mod nu întotdeauna previzibil. Ele sunt amestecate în stratul pictural cu materiale anorganice (pigmenți, grunduri, materiale de umplură), care perturbă analiza componentelor organice, motiv pentru care trebuie separate de acestea prin proceduri adesea laborioase. Cea mai mare problemă este faptul că proba disponibilă pentru analiză este frecvent foarte mică (de ordinul miligramelor), din care componenta organică reprezintă cel mult 10%.

## Metode de analiză uzuale<sup>3</sup>

În formarea academică a conservatorilor-restauratorilor, studenții sunt familiarizați în primul rând cu metodele

<sup>1</sup> Andreotti et al. 2008.

<sup>2</sup> Prepararea și compoziția chimică a acestor materiale este prezentată în detaliu în literatura de specialitate (Andreotti et al. 2010., Colombini – Modugno 2009., Masschelein-Kleiner 1995., Mills – White 1987., Timárné Balázs 1993); prezentul material reliefează doar aspectele necesare pentru înțelegerea analizelor prezentate.

<sup>3</sup> Doménech-Carbó 2008.

cele mai simple de analiză, precum colorarea histochemică a unor secțiuni transversale din stratul pictural sau determinările microchimice.<sup>4</sup> Acestea sunt metode ieftine, ușor de însușit, ale căror rezultate pot fi observate și interpretate în majoritatea cazurilor direct, macro- sau microscopic. Rezultatul nu este specific (prin aceste metode se pot determina în general numai clasele de materiale organice, nu și reprezentanți individuali ai acestora), iar necesarul de probă este relativ mare. În ciuda acestui fapt, aceste metode nu trebuie subestimate, pentru că sunt accesibile, ușor inteligibile și oferă rezultate specifice pentru fiecare strat din structura stratului pictural. În același timp, trebuie evitată și tragerea unor concluzii mult prea exacte pe baza acestor analize.

*Microscopia imuno fluorescență* (IMF) este utilă în determinarea materialelor proteice. Metoda se bazează pe evidențierea, cu ajutorul unor materiale fluorescente (rodamină, fluoresceină), a anticorpilor secundari conjugați la diferitele proteine. Metoda permite determinarea specifică a proteinelor, și – având în vedere că determinările se fac pe secțiuni transversale din stratul pictural – stabilirea locului lor exact în structura stratigrafică a probei.<sup>5</sup>

*Metoda ELISA* (enzyme-linked immunosorbent assays) se bazează pe evidențierea unor anticorpi secundari conjugați enzimatic, care au menirea de a amplifica imuno-reactivitatea anticorpilor primari și, prin urmare, a crește sensibilitatea determinării proteinelor prin anticorpi lor specifici. Metoda se poate aplica numai pe proteine extrase din stratul pictural, din acest motiv nu se poate afla localizarea stratigrafică a acestora. Se poate determina însă specia animală de la care provine proteina.

*Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier* (FTIR) și diferitele tehnici derivate ( $\mu$ -FTIR, ATR) sunt, probabil, cele mai utilizate tehnici pentru analiza materialelor organice din stratul pictural. Ele oferă informații structurale atât referitor la materialele organice din strat, cât și referitor la cele anorganice.<sup>6</sup> Există și variante portabile, care permit analize in situ. Deși pregătirea probelor este simplă și determinările sunt rapide, tehnica nu permite determinarea specifică a materialelor organice, putându-se evidenția doar clasele de compuși organici, fără determinări cantitative. Motivul este complexitatea spectrelor rezultate din analiză și dificultatea de interpretare a acestora, datorită mai multor materiale prezente în stratul pictural, a interferențelor care apar din acest motiv, respectiv, datorită deplasărilor spectrale rezultate din procesele de îmbătrânire a materialului. Dacă proba este separată prin metode fizice înainte de analiză, se pot obține spectre mai simple, mai ușor de interpretat. Recent, s-a propus aplicarea metodelor chemometrice (precum PCA – analiza componentelor principale) la interpretarea spectrelor FTIR, ceea ce permite identificarea mai precisă

a materialelor organice din probe.<sup>7</sup> Având în vedere utilizarea răspândită a FTIR, s-a constituit și un grup de lucru internațional pe această tehnică,<sup>8</sup> pe a cărei pagină web se găsesc o serie de spectre FTIR și Raman referitoare la compușii din obiectele de patrimoniu.

*Spectroscopia Raman* este considerată tehnica complementară a spectroscopiei în infraroșu, și își găsește aplicația din ce în ce mai mult în investigarea patrimoniului. Provocarea majoră a tehnicii este evitarea fluorescenței intense emise de materialele organice din probă. Cuplarea microscopiei confocale cu spectroscopia Raman a reprezentat un mare pas înainta în acest sens, reducând suprafața analizată sub  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , ceea ce a permis excluderea interferențelor datorate pigmentilor din strat și identificarea selectivă a liantului, crescând considerabil și rezoluția spațială a determinărilor. Celălalt pas important s-a dovedit introducerea fibrelor optice, ceea ce a permis dezvoltarea aparatelor mobile, devenind posibile analize in situ, fără prelevare de probe.

Utilizarea *rezonanței magnetice nucleare* (RMN sau NMR) în analiza patrimoniului este relativ recentă. Tehnica s-a utilizat și pentru analiza materialelor organice din probele de pictură, determinările realizându-se pe extracte cu solvenți, din care s-a încercat identificarea unor compuși marker caracteristici pentru anumite substanțe organice. Acești marker-i sunt sensibili la procesele hidrolitice și oxidative care survin la îmbătrânirea materialelor, din acest motiv s-a încercat prin RMN și determinarea gradului de îmbătrânire al unor materiale organice.<sup>9</sup>

*Tehnicile spectrometrice de masă* (MS) au o aplicație ce din ce mai răspândită în identificarea materialelor organice din stratul pictural, ele permit elucidarea structurilor moleculare. Pregătirea probelor este facilă, determinările sunt rapide, însă rezultatele sunt greu de interpretat în cazul amestecurilor organice complexe. În aceste cazuri se recomandă cuplarea MS cu o tehnică de separare, precum cromatografia sau electroforeza capilară (CE), care separă în componente distincte, premergător analizei MS, amestecurile de materiale organice din probele de pictură. Popularitatea metodei este reflectată și de faptul că, pe lângă numeroase articole de specialitate, de curând a apărut un volum,<sup>10</sup> care sintetizează posibilitățile de aplicare ale metodei în analiza patrimoniului, respectiv, există și un grup de lucru internațional preocupat de această metodă.<sup>11</sup>

Este important de subliniat, legat de toate metodele de analiză menționate, că pentru obținerea unor rezultate demne de încredere este nevoie de o bună stăpânire a tehnicii în cauză, respectiv, de o experiență serioasă în

<sup>4</sup> Schramm – Hering 1978., Gay 1970.

<sup>5</sup> Scitutto et al. 2011.

<sup>6</sup> Doménech-Carbó et al. 1996., Derrick et al. 1999.

<sup>7</sup> Sarmiento et al. 2011.

<sup>8</sup> IRUG – Infrared and Raman Users Group, disponibil la adresa web <http://www.irug.org>, accesat la 16.08.2013.

<sup>9</sup> Spyros, Anglos 2006.

<sup>10</sup> Colombini, M.P. – Modugno, F. (Eds.) (2009) Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology. John Wiley and Sons.

<sup>11</sup> Users' Group for Mass Spectrometry and Chromatography, MaSC, disponibil la adresa web <http://www.mascgroup.org/>, accesat în 16.08.2013.

analiza materialelor picturii, bazată pe numeroase analize realizate pe materiale de referință.

### **Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS)**

Această tehnică analitică este considerată în momentul de față una din cele mai potrivite pentru identificarea componentelor organice naturale din straturile de pictură. Metodele de separare cromatografice, în speță cromatografia de gaze (GC), sunt foarte potrivite pentru separarea amestecurilor organice complexe prezente în probele de pictură, iar fracțiunile rezultate după separare se pot caracteriza cu mare precizie prin spectrometrie de masă (MS). Avantajele determinărilor GC-MS sunt: cantitatea redusă de probă necesară determinărilor (chiar și probe mai mici de 1 μg pot furniza rezultate veridice), marea sensibilitate și specificitate a metodei, respectiv faptul că permite determinări cantitative și reproductibile. Ca dezavantaje se pot aminti costurile mari, atât de investiție cât și de exploatare, respectiv rezoluția spațială limitată (rezultatele obținute se referă la întreaga probă, locul exact al materialelor organice determinate în stratigrafia probei se poate numai deduce).

În cele ce urmează se vor prezenta detalii referitor la principiul metodei, mersul analizelor, respectiv modul de interpretare a rezultatelor.

#### **Principiul de funcționare al GC-MS**

Reprezentarea schematică a funcționării GC-MS se găsește în *fig. 1*.<sup>12</sup>

Cromatografia este o metodă de separare bazată pe retenția diferită a componentelor unui amestec, antrenate de o fază mobilă, la suprafața unui material depus în interiorul coloanei de separare, numită fază staționară. În funcție de gradul de retenție, componentele amestecului ajung în momente diferite la capătul coloanei, astfel, separându-se. În cazul cromatografiei de gaze faza mobilă este un gaz (hidrogen, heliu sau azot), iar faza staționară este un material solid depus în interiorul unei coloane capilare, înfășurată în spirală, cu lungimea de ordinul zecilor de metri. Având în vedere că procesul de separare are loc în fază gazoasă, soluția analizată este evaporată prin încălzire, înainte de a intra în coloană. Componentele amestecului trebuie deci să fie evaporabile – fără descompunere – sub temperatura de 500°C. Dacă acest deziderat nu este îndeplinit, înaintea coloanei se poate interpune o unitate de descompunere termică, numit pirolizator (Py-GC-MS), care descompune proba injectată la temperaturi de 500–800°C; cromatogramele rezultate în acest caz sunt însă foarte complicate și greu de interpretat.<sup>13</sup> O altă soluție, utilizată mai frecvent, este descompunerea chimi-

că (hidroliza) controlată a amestecului analizat în molecule mai mici, și transformarea chimică (derivatizarea) a moleculelor mici, rezultând astfel compuși mai volatili, care se separă bine pe coloana cromatografică și ajung individual, prin intermediul unei unități de transmisie în unitatea de analiză, spectrometrul de masă. Cromatograma (*fig. 2*) reprezintă proporția relativă a componentelor amestecului, în funcție de timpul lor de retenție (timpul necesar pentru ca componenta în cauză să parcurgă coloana cromatografică).

Principiul schematic de funcționare al MS este următorul: compusul analizat este scindat prin intermediul unui ionizator în fragmente cu încărcătură electrică (ioni), care sunt apoi separate în analizatorul de masă, într-un câmp electric, în funcție de masa fragmentului raportată la sarcina sa, și sunt apoi detectate de un detector. Spectrul de masă reprezintă intensitatea relativă a fragmentelor ionice detectate, în funcție de raportul masă ionică/ sarcină ionică (*fig 3*). Având în vedere că toate substanțele, în funcție de structura lor specifică, se scindează în ioni caracteristici, pe baza fragmentelor ionice detectate se poate deduce structura inițială a substanței.

#### **Prelevarea și prelucrarea probelor**

Principiul de bază este următorul: dacă elucidarea unor aspecte clar definite impune prelevarea de probe dintr-o suprafață pictată, numărul și cantitatea acestor probe trebuie să fie minimă. Locurile de prelevare trebuie astfel alese, încât rezultatele obținute să fie relevante, și să fie extrapolabile pe o suprafață cât mai mare obiectului. Având în vedere sensibilitatea GC-MS, trebuie acordată o atenție deosebită evitării contaminării probelor cu impurități. Din acest motiv probele nu se ating cu mâna sau nu se manevrează cu ustensile murdare sau umectate cu salivă. Pe parcursul întregii proceduri de pregătire a probelor pentru analiza GC-MS trebuie, de asemenea, acordată o atenție deosebită pentru evitarea contaminării cu substanțe străine.

Precum am detaliat anterior, materialele organice din suprafețele pictate sunt amestecuri complexe, formate din compuși macromoleculari, care nu se pot aduce în stare gazoasă la temperaturi sub 500°C. Totodată, în stratul pictural pot fi prezenți reprezentanții mai multor clase diferite de compuși organici. Drept urmare, probele analizate prin GC-MS trebuie supuse mai întâi unor prelucrări fizice și chimice. Literatura de specialitate descrie mai multe asemenea proceduri. Această lucrare prezintă în detaliu procedura elaborată în cadrul grupului de cercetare condus de prof. Maria Perla Colombini,<sup>14</sup> de la Facultatea de Chimie și Chimie Industrială, din cadrul Universității din Pisa. Această procedură permite identificare tuturor componentelor organice pornind de la o unică probă (de ordinul miligramelor), excluzând efectul perturbant al materialelor

<sup>12</sup> disponibil la adresa web [http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C\\_MS\\_Ebook/CH2/2\\_3.html](http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH2/2_3.html), accesat la 16.08.2013.

<sup>13</sup> Bonaduce, Andreotti 2009.

<sup>14</sup> Chemical Science for Cultural Heritage/ Chimia pentru Patrimoniul Cultural, disponibil la adresa web <http://www.dcci.unipi.it/scibec/>, accesat la 16.08.2013.

anorganice ale probei.<sup>15</sup> În principiu, procedura separă pe căi fizice și chimice materialele organice ale probei în trei fracțiuni: proteine, glucide, respectiv, lipide și materiale grase. Reprezentanții prezenți în probă din fiecare clasă de compuși organici sunt apoi descompuși prin procese chimice de hidroliză în molecule mici, volatilizabile. Astfel, proteinele vor fi transformate în aminoacizi, glucidele în glucide simple, lipidele în acizi grași, iar din rășini se vor obține produși caracteristici de descompunere. Moleculele mici rezultate se transformă și ele chimic, adică se derivatizează, pentru a fi mai ușor separate și identificate, apoi se separă prin cromatografie de gaze (GC) și se identifică prin spectrometrie de masă (MS). Identificările sunt nu numai calitative, ci și cantitative. Literatura de specialitate descrie compoziția chimică a tuturor materialelor organice care pot să existe în suprafețe pictate. Comparând aceste date cu cele obținute din analize, se pot deduce compușii organici care au fost prezenți inițial în probă. Compușii anorganici ai probei perturbă frecvent reacțiile de identificare ai compușilor organici, motiv pentru care procedura prevede separarea lor prin diferite procese fizice.

Întreaga procedură de prelucrare a probei este prezentată schematic în *fig. 4*. Determinarea cantitativă a componentelor rezultate din prelucrarea probelor este condiția obținerii unor rezultate specifice și veridice referitor la materialele organice din probă. Pentru acest lucru este nevoie de constituirea unor curbe de calibrare, respectiv de efectuarea procedurii pe o serie de materiale de referință și pe probe oarbe (adică fără material de analizat, pentru a verifica răspunsul aparatului și al substanțelor chimice utilizate la procedură).

### Interpretarea rezultatelor

Din analiza unei probe de pictură prin procedura prezentată mai sus rezultă trei perechi de cromatograme: o pereche referitoare la aminoacizii rezultați din proteinele probei, una pentru glucidele simple rezultate din glucide, respectiv o pereche pentru acizii grași din lipide și fracțiunile caracteristice ale rășinilor. Din cele două cromatograme ale fiecărei perechi, una (TIC – total ion chromatogram) înregistrează toți ionii rezultați din fracțiunea respectivă, pentru a se observa tot ce există în probă din aceea clasă de material organic; a doua cromatogramă (SIM – selected ion monitoring) înregistrează selectiv numai unele componente, cele mai importante pentru identificarea principalilor reprezentanți ai clasei de compuși organici ai fracțiunii, simplificând astfel interpretarea rezultatelor. Fiecărui semnal (pic) din cromatograme îi aparține un spectru de masă, care permite identificarea componentei ce corespunde semnalului. Interpretarea spectrelor de masă se face în majoritatea cazurilor prin comparare, spectrul rezultat din analiză confruntându-se cu o bibliotecă de spectre, constituită prin analiza unor materiale de referință pure, cu compoziție chimică cunoscută. Com-

pararea este făcută de calculator. În toate cazurile, din cromatograme se pot determina componentele fracțiunii respective și ponderea procentuală a componentelor în amestecul dat.

În cazul fracțiunii proteice, prin prelucrarea ei chimică rezultă un amestec de aminoacizi, iar cromatograma SIM obținută la analiza GC-MS a fracțiunii conține 11 dintre aceștia, împreună cu ponderea lor procentuală în amestec (*fig 2*). Precum se observă din *tabel 1*, acești aminoacizi sunt prezenți în pondere diferită în diferitele proteine. Cleiurile, de exemplu, sunt caracterizate de un conținut ridicat de glicină și hidroxiprolină, în timp ce în cazeină se poate observa prezența în cantități mai ridicate a acidului glutamic. Proteinele din ou nu se pot diferenția prin GC-MS, nu se poate stabili dacă ele provin din gălbenuș sau albuș.

Prin simpla comparare, însă, a conținutului procentual de aminoacizi determinați din probă cu cel din tabel este foarte dificilă determinarea cu siguranță a proteinelor probei, mai ales dacă proba conține două materiale proteice (de exemplu clei și ou) ceea ce se poate întâmpla destul de frecvent. Din acest motiv, rezultatele obținute se supun unei prelucrări statistice, unei analize multivariate (PCA – principal component analysis/ analiză în componente principale). La baza acesteia stă o bază de date, rezultată din analiza unui număr mare (121) de materiale de proteice referință (punctele gri deschis din *fig. 7*). Introducând în programul de analiză compoziția de aminoacizi rezultată din analiza probei, programul va poziționa foarte intuitiv și cert proteina rezultată în zona corespunzătoare de proteine a graficului, sau – în cazul în care avem de a face cu un amestec, între cele două sau trei grupuri de materiale proteice (*fig. 7*).

Dacă proba conține glucide, acestea vor fi transformate pe parcursul procedurii de prelucrare în glucide simple, aldoze și acizi uronici. Din cromatograma SIM a fracțiunii glucidice rezultă conținutul procentual în fracțiune a nouă glucide simple. Pe baza lor se pot deduce componentele glucidice ale probei (vezi *tabel 2*. și *foto 3*).

Cromatograma SIM rezultată din analiza fracțiunii lipidice relevă nouă acizi grași și ponderea lor procentuală în amestec; pe bază lor se pot determina uleiurile din probă.

Determinarea rășinilor din probă se face din cromatograma TIC, pe baza produselor de descompunere caracteristice – așa zisele biomarker-e<sup>16</sup> – rezultate (*fig 5*).

### Aplicarea procedurii GC-MS prezentate

Procedura prezentată în detaliu în cele anterioare s-a aplicat la analiza unor probe provenite din 46 obiecte de patrimoniu, respectiv monumente din Transilvania, analizându-se în total 71 de probe.<sup>17</sup> Analizele au fost efectuate în laboratorul grupului de cercetare menționat din Pisa. Ne exprimăm și pe această cale grațitudinea față de

<sup>15</sup> Lluveras et al, 2010.

<sup>16</sup> Colombini – Modugno 2009.

<sup>17</sup> Guttmann 2012.

doamna profesor Maria Perla Colombini și grupul de cercetare pe care îl conduce, pentru generozitatea cu care ne-au pus la dispoziție aparatura și experiența lor.

### *Analiza lianților unor icoane pe sticlă transilvănene*<sup>18</sup>

Din sursele scrise, avem doar câteva informații răzlețe despre lianții icoanelor pe sticlă,<sup>19</sup> dar nu avem cunoștință despre analize chimice în această direcție. Din acest motiv am analizat probe provenite din 38 de icoane pe sticlă de secol XIX, dintre care șapte au fost realizate în ateliere din Nicula, 15 în ateliere din zona Făgărașului (Țara Oltului), 12 în ateliere din Șcheii Brașovului, iar patru în alte ateliere transilvănene (Valea Sebeșului, Iernuțeni, Mărginimea Sibiului). Dintre icoanele din zona Făgărașului, trei au fost pictate de Matei Țimforea, iar cinci de Savu Moga (iconarii, în general, nu își semnav lucrările, cei doi meșteri amintiți fac parte din puținele excepții). Analizând 56 de probe s-au obținut primele informații științifice despre lianții utilizați de iconarii transilvăneni din diferitele zone ale regiunii în secolul XIX. Probele ne-au parvenit în mare parte prin bunăvoința doamnei expert restaurator Olimpia Coman Sipeanu, și proveneau, preponderent, din micile fragmente dislocate din stratul de culoare găsite la demontarea icoanelor.

Rezultatele au confirmat numai parțial informațiile pe care le-am avut pe baza puținelor surse scrise accesibile, respectiv pe baza tradiției păstrate până în zilele noastre, care utilizează oul ca liant pentru stratul de culoare. Datele obținute din analize relevă o utilizare mai diversă de lianți, sub forma unor amestecuri complexe. Oul, ca unic liant, a fost identificat doar în trei icoane, la celelalte găsindu-se utilizarea unor amestecuri.

Proteinele identificate din fracțiunea proteică a probelor au fost în 54% din cazurile studiate provenite din ou, dar pe lângă acesta s-a găsit clei (10%), amestec ou-clei (23%), ba chiar mai mult, amestecuri ou-clei-cazeină (Imaginea 6). Cleiul, ca unică componentă proteică a liantului, a fost găsit doar la icoanele din Șcheii Brașovului, respectiv, la una din icoanele provenind din zonă, cleiul a fost unicul liant găsit în stratul de culoare. Cazeina a fost identificată în probele provenite de la două icoane din Nicula. În cazul probelor provenite de la patru icoane nu s-a găsit material proteic în probe, respectiv identificarea componentei proteice a fost neconcludentă.

Analiza fracțiunilor glucidice a fost posibilă numai la o parte din icoane, iar în majoritatea dintre acestea nu s-a identificat componentă glucidică. În câteva cazuri însă s-a conștientizat prezența unui material glucidic în stratul de culoare, mai ales în cazul probelor provenite din zona Făgărașului. În unul din cazuri, materialul glucidic s-a identificat ca gumă arabică (identificarea cu certitudine a componentelor glucidice este destul de complicată pentru faptul că produșii rezultați în cazul unui atac biologic

al obiectului sunt tot de natura glucidică și modifică ponderea glucidelor simple rezultate din prelucrarea chimică a probei).

La analiza fracțiunilor lipidice rezultate, în marea majoritate a icoanelor s-au evidențiat cantități considerabile de ulei de in îmbătrânit. A fost o singură icoană fără conținut lipidic, iar la trei dintre icoane s-au identificat numai materiale grase provenind din ou.

Rășina colofoniului a fost identificată numai la probele provenite de la cinci icoane, trei dintre acestea provenind din Șcheii Brașovului. Sursele scrise menționează că uneori stratul de culoare a fost protejat cu terebentină, ceea ce ar putea fi o posibilă sursă a colofoniului. Deși aceste surse specifică faptul că Matei Țimforea adăuga rășină în stratul de culoare (așa numita "apă voinicască"), în cele trei icoane semnate de el și analizate în cadrul acestui studiu nu s-a identificat material rășinos.

### *Analiza lianților din tavane pictate casetate transilvănene*<sup>20</sup>

După câte știm, există foarte puține informații referitor la lianții utilizați pentru realizarea tavanelor pictate casetate transilvănene. Din acest motiv, am analizat prin procedura descrisă probe provenite din 5 tavane pictate casetate, respectiv din mobilierul pictat al uneia din biserici. Probele au fost furnizate de domnul restaurator Ferenc Mihály. Două probe proveneau din Biserica Reformată din Alunișu (județul Cluj), una dintr-o casetă pictată de Umling Lőrincz cel bătrân, în 1746, cealaltă din tavanul casetat realizat de Umling Lőrincz cel tânăr, în 1786. Șapte probe au fost prelevate din Biserica Reformată din Luna de Sus (județul Cluj), dintre acestea cinci proveneau din diferite culori ale casetei G13 din tavanul casetat (foto 2), iar o probă dintr-o altă casetă, ambele pictate de Umling Lőrincz cel bătrân. O probă a fost prelevată de pe parapetul pictat al unei bănci din biserică, realizată de Umling Lőrincz cel tânăr în 1768. Celelalte probe proveneau din tavanul bisericii catolice din Ghelinta (județul Covasna), datat 1628, din tavanul bisericii reformate din Petrindu (județul Sălaj), realizat de Zilahi Asztalos János în 1713, respectiv din caselele tavanului Bisericii Reformate din Crasna (județul Sălaj), pictat de Pataki Asztalos János în 1736. Astfel, s-au putut compara lianții utilizați în diferitele culori ale aceleiași casete, lianții folosiți de doi membri ai aceluiași atelier, materialele organice utilizate pentru tavane cu cele folosite la realizarea mobilierului bisericesc pictat, respectiv lianții utilizați de diferiți pictori-tâmplari, în diferite perioade (cuprinse între 1628 și 1786). Deși numărul probelor analizate este restrâns, pe baza rezultatelor s-a conturat o primă imagine referitoare la tehnica de pictură a tavanelor pictate casetate transilvănene.

În fracțiunea lipidică a probelor analizate nu s-au identificat materiale grase sau rășini, ceea ce este în concordanță

<sup>18</sup> Guttman 2012. pp. 80–124; Guttman et al. 2012a.

<sup>19</sup> Coman-Sipeanu 2009.

<sup>20</sup> Guttman 2012. pp. 125–135; Guttman et al. 2012; Mihály – Guttman 2012.

cu aspectul mat la picturilor. Frațiunea glucidică conține numai ocazional material glucidic, iar rezultatele sunt foarte greu de interpretat, ceea ce sugerează că avem mai degrabă de a face cu impurități, decât cu materiale glucidice adăugate intenționat în stratul de culoare. Din fracțiunile proteice s-a identificat preponderent clei animal, cu excepția a trei probe provenind din culori deschise ale lui Umling cel bătrân, în care s-a determinat clei în amestec cu ou (*fig 7*).

O primă concluzie rezultată ar fi că liantul caracteristic tavanelor casetate este cleiul animal, neobservându-se diferențe în perioadele sau zonele geografice studiate. Proba provenită din parapet conține, de asemenea, clei, ceea ce sugerează că tehnica de pictură utilizată pentru realizarea mobilierului bisericesc era similară cu cea utilizată pentru tavane. Oul evidențiat în culorile deschise ale lui Umling Lőrincz cel bătrân pare o trăsătură caracteristică a acestuia, provenită, probabil, din formarea lui ca pictor de altare.

Pe tavanul casetat din Crasna, la culoarea roșie, s-au observat niște desprinderi concave rebele. Analizele au determinat și în acest caz cleiul ca liant, deci degradarea nu este din cauza unui liant diferit, ci, probabil, datorită cantității acestuia.

### ***Analiza lianților din picturi murale***

Prin procedura prezentată s-au analizat și două probe prelevate din picturi murale.

Una din probe provenea din pictura murală fragmentară a unei nișe de rugăciune renașcentistă din cetatea Siklós, Ungaria, și ne-a parvenit prin bunăvoința domnului restaurator István Bóna. Ca rezultat al analizei fracțiunii glucidice s-a identificat guma arabică (*foto 3*), în fracțiunea proteică și lipidică-rășinoasă nu s-au identificat materiale organice.

Cealaltă probă provenea din pictura exterioară a bisericii mănăstirii Voroneț, prin bunăvoința domnului inginer chimist Ioan Istudor. Proba a fost prelevată din fondul fațadei nordice, absida nord, din registrul al patrulea de sfinți, unde numai culorile albastru și verde – realizate cu azurit, respectiv malahit – au rezistat intemperiilor în decursul secolelor (*foto 4*).<sup>21</sup> Având în vedere că pigmenții pe bază de cupru sunt sensibili la mediul bazic, aplicarea lor s-a putut realiza numai cu ajutorul unui liant organic, dar până acum liantul nu a fost analizat. Prin analiza unei probe din stratul de culoare albastru, din fracțiunea proteică s-a determinat ou.

### **Concluzii**

Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS) este considerată în momentul de față una din cele mai utile tehnici pentru identificarea materialelor organice din suprafețe pictate. Prin GC-MS se pot determina

specific reprezentării principalelor clase de materiale organice. Procedura de prelucrare a probelor prezentată în articol permite analiza tuturor materialelor organice pornind de la o unică probă de ordinul miligramelor. Aparatura necesară pentru determinări este accesibilă la multe din universitățile sau institutele de cercetare mai mari din țară. Dezavantajul metodei este lipsa de specificitate în spațiu, rezultatele se referă la întregul volum al probei, nu indică locul exact al materialului organic determinat în stratigrafia probei. În afară de acest fapt, determinările sunt lungi și laborioase, iar pentru interpretarea corectă, veridică a rezultatelor este nevoie de o experiență serioasă.

### **BIBLIOGRAFIE**

- 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 Micro-sample. 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):

<sup>21</sup> Guttman 2012. pp. 136–142.

- 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, mesteşug. (Az üvegre festett ikon. Szellemiség, 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, María Teresa (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. (1996): 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, Babeş-Bolyai Egyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki 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 Babeş-Bolyai, Seria Chemia*, 57/1, pp. 185–195.
- GUTTMANN, M. – LLUVERAS, A. – ANDREOTTI, A. – COLOMBINI, M.P. – SILAGHI-DUMITRESCU, L. – COMAN-SIPEANU, O. (2013): GC-MS binding media study of three Transylvanian glass icons creating centers. In: *Journal of Cultural Heritage* 14/5, pp. 439–447. (DOI:10.1016/j.culher.2012.10.009)
- 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.
- 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*. MNM.

*Márta Guttmann, PhD*

Expert investigații fizico-chimice

și conservare preventivă

400699 Cluj-Napoca, România

Str. Sigismund Toduță 17.

E-mail: guttmannmarta@gmail.com

*Traducere: Márta Guttmann*

## LISTA FOTOGRAFIILOR

- Foto 1.* Una din icoanele studiate: Botezul Domnului, Șcheii Brașovului, sfârșitul secolului XIX, proprietatea bisericii ortodoxe din Ohaba (județul Brașov), nr. 16. (foto Mirel Bucur).
- Foto 2.* Locurile de prelevare ale probelor din caseta pictată G13, provenind din tavanul bisericii reformate din Luna de sus (foto Mihály Ferenc).
- Foto 3.* Vederea și secțiunea probei cu roșu din pictura murală a nișei de rugăciune renașcentistă din cetatea Siklós, Ungaria; sub ele, cromatograma rezultată în urma analizei GC-MS a fracțiunii glucidice: glucidele simple evidențiate (IS – manitol, standard, Ara – arabinoză, Ram – ramnoză, Glu – glucoză, Gal – galactoză) și raportul acestora sunt caracteristice gumei arabice.
- Foto 4.* Exteriorul bisericii din Voroneț, fațada nordică a absidei<sup>22</sup>: numai culorile albastru și verde (azurit și malahit), pictate în tehnica al secco, au rezistat intemperiilor.

## LISTA ILUSTRĂȚIILOR

- Fig. 1.* Principiul de funcționare al GC-MS: proba, injectată în sistem înaintea coloanei capilare (Capillary Column), este antrenată prin coloană de heliul (He) gazos. Coloana se încălzește prin intermediul unui cuptor (GC Oven). Componentele amestecului analizat au o retenție diferită la faza staționară solidă din coloană, astfel, se vor separa până la capătul coloanei. Vor intra eșalonat în sursa de ionizare (Ionization Source), apoi în detectorul spectrometrului de masă (Mass Spectrometer). Cromatograma rezultată și spectrul de masă corespunzător fiecărui component se vor vizualiza pe un ecran.

- Fig. 2.* Cromatograma aminoacizilor rezultați din descompunerea proteinelor din ou (IS1 – standard intern, pentru celelalte abrevieri a se vedea legenda Tabelului 1). Proba provine dintr-o icoană pe sticlă pictată în atelierele din Nicula, la începutul secolului XIX (Sfântul Gheoreghe, număr de inventar T96-OC, din colecția CNM ASTRA, Sibiu).

- Fig. 3.* Spectrul de masă al unui fragment caracteristic, acidul 7-oxo-di-dehidro abietic, rezultat din rășina colofoniu.

- Fig. 4.* Reprezentarea schematică a procedurii de analiză GC-MS pornind de la o unică probă de pictură<sup>23</sup>. Precum se observă, procedura este foarte complicată, timpul minim necesar pentru realizarea ei fiind de patru zile.

- Fig. 5.* Cromatograma TIC rezultată din analiza fracțiunii lipidice-rășinoase a unei probe provenind de la icoana din Imaginea 1: în chenarul roșu se observă semnalele aferente compușilor caracteristici de descompunere ai rășinii colofoniu (P).

- Fig. 6.* Reprezentarea grafică sintetică a rezultatelor obținute din fracțiunile proteice ale probelor analizate (tojás – ou, tojás-enyv – ou-cazeină, kazein-enyv – cazeină-clei, enyv – clei, if - proteină neidentificată, nf – nu s-a identificat componentă proteică).

- Fig. 7.* Interpretarea cu ajutorul PCA a rezultatelor obținute din fracțiunile proteice ale probelor provenite din tavanele casetate și parapetul de bancă: liantul probelor este în marea majoritate a cazurilor clei animal, mai puțin la probele provenite din culorile deschise ale lui Umling cel bătrân (XII-1, XVI-4, XVI-8), unde liantul identificat este clei animal în amestec cu ou (punctele gri deschis reprezintă rezultatul analizei celor 121 materiale proteice de referință, cu compoziție cunoscută).

<sup>22</sup> Istudor, Ioan 2010. Detalii tehnice ale picturii de la Voroneț, articol disponibil la adresa web <http://www.acs.org.ro/ro/conservare/255-detali-tehnice-ale-picturii-de-la-voronet>, accesat la 21.08.2013.

<sup>23</sup> Lluveras et al, 2010.