



Universitatea „Babeş-Bolyai” Cluj-Napoca
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



Rezumatul tezei de doctorat

CONTRIBUȚII LA STUDIUL MATERIALELOR ORGANICE
DIN SUPRAFETE PICTATE

Conducător științific:
Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

Doctorand:
Guttman Márta Júlia
născ. Kozma Peti

Referenți:

Prof. Dr. Maria Perla Colombini, Universitatea din Pisa
Prof. Dr. Andrei Medvedovici, Universitatea din București
Prof. Dr. Ioan Oprean, Universitatea din Cluj

2012

Cuprins (conform textului integral)

Abrevieri	5
Introducere (argument)	7
I. Materialele organice din suprafețe pictate.....	8
I.1. Structura stratului pictural	8
I.2. Materialele organice întâlnite în stratul pictural	9
I.2.1. Materiale de natură lipidică.....	11
I.2.2. Materiale de natura glucidică	16
I.2.3. Materiale de natură proteică.....	19
I.2.4. Terpeni și materiale înrudite	23
I.2.5. Materiale sintetice	32
I.2.6. Procesele de degradare naturală a materialelor organice din suprafețe pictate	33
II. Metode analitice pentru studiul materialelor filmogene naturale	35
II.1. Prelevarea probelor	36
II.2. Metode micro- și histochimice de analiză.....	37
II.3. Metode spectroscopice	40
II.3.1. Spectroscopia în infraroșu.....	40
II.3.2. Spectroscopia Raman	43
II.4. Spectrometrie de masă și tehnici înrudite	45
II.5. Metode de separare.....	47
II.5.1. Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS).....	50
III. Analiza materialelor organice din obiecte de patrimoniu transilvănene	55
III.1. Descrierea metodologiei de lucru.....	58
III.2. Interpretarea rezultatelor	63
III.2.1. Identificarea proteinelor	65
III.2.2. Identificarea lipidelor	68
III.2.3. Identificarea glucidelor	70
III.2.4. Identificare rășinilor și a altor materiale	71

III.3.	Procedura simplificată de analiză.....	72
III.4.	Analiza lianților unor icoane pe sticlă.....	73
III.4.1.	Icoana pe sticlă: materiale și tehnică.....	75
III.4.2.	Icoane de Nicula.....	78
III.4.3.	Icoane de Țara Făgărașului (sau Țara Oltului).....	86
III.4.4.	Icoanele de Șcheii Brașovului.....	99
III.4.5.	Icoane din alte centre.....	109
III.4.6.	Concluzii.....	114
III.5.	Materialele organice ale tavanelor casetate.....	116
III.6.	Materiale organice ale unor picturi murale.....	127
III.6.1.	Pictura nișei renașcentiste din Siklós.....	127
III.6.2.	Liantul albastrului de Voroneț.....	129
IV.	Parte experimentală.....	134
IV.1.	Reactivi utilizați.....	134
IV.2.	Aparatura utilizată și modul de operare al acestora.....	135
IV.3.	Procedura generală de prelucrare a probelor.....	136
IV.4.	Rezultate pe probe.....	140
IV.5.	Procedura simplificată.....	166
V.	Concluzii generale.....	169
VI.	Bibliografie.....	171
VII.	Anexe.....	185

Cuvinte cheie

Liași organici, materiale proteice, glucidice, lipidice și rășinoase, microprobă, analize GC-MS, protocol analitic, suprafețe pictate, icoane pe sticlă, tavane casetate, pictură murală, patrimoniu transilvan

Sinteza tezei

Materialele organice din suprafețe pictate au un rol determinant în aspectul și starea de conservare a acestora. În cadrul prezentei teze s-a realizat prima cercetare legată de componentele organice din stratul pictural al unor obiecte de patrimoniu din România. Analizele s-au făcut prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă, GC-MS, adoptând o metodologie care permite identificarea simultană, dintr-o singură microprobă, a componentelor proteice, glucidice, lipidice și rășinoase, eliminând interferențele care pot apărea din cauza componentelor anorganice ale stratului pictural. S-au analizat 81 probe provenind de la 38 icoane pe sticlă din diferite centre de iconari, tavanul casetat sau mobilierul pictat a cinci biserici transilvănene și două picturi murale. S-au trasat concluzii referitoare la tehnica picturală utilizată la realizarea obiectelor analizate și trăsăturile caracteristice ale centrelor studiate.

Introducere și prezentare generală a tezei

O cunoaștere mai profundă a unei valori duce implicit la îndrăgirea, aprecierea și mai conștientă protejare a acesteia.

Patrimoniul național românesc, suprafețele pictate din cadrul acestuia, au fost studiate stilistic, artistic, istoric, dar mai puțin științific. Completare studiilor anterior menționate cu informații științifice exacte nu numai îmbogățește cunoștințele referitoare la patrimoniul cultural, dar poate întări cu argumente științifice cunoștințele actuale sau poate pune într-o nouă lumină operele de artă, promovând adevărata lor cunoaștere.

În lumea occidentală atelierele sau autorii naționali, patrimoniul cultural propriu, sunt complet caracterizate prin metode științifice. În România acest lucru nu a constituit o prioritate, drept urmare nu avem o cunoaștere amplă, detaliată nici pentru cei mai de seamă pictori sau ateliere de pictură; poate un volum mai mare de informații s-au adunat referitor la materialele anorganice (pigmenți, tencuieli) ale picturii bisericești din Bucovina, dar datele existente nu se pot rotunji într-o informație completă despre picura unei opere pentru că - conform informațiilor accesibile în momentul actual – practic nu avem date exacte, bazate pe analize exhaustive, referitoare la materialele organice din suprafețele pictate .

Lucrarea de față își propune să aducă contribuții la studiul materialelor organice din suprafețele pictate utilizând metodele considerate cele mai concludente și complete la nivel mondial în momentul de față. Cu ajutorul acestor analize se obțin informații inedite asupra suprafețelor pictate studiate, și prin acestea o imagine mai nuanțată asupra acestui patrimoniu. Informațiile aduc argumente exacte pentru atribuirea unor opere de artă, pentru încadrarea lor într-o școală, într-un curent, atelier sau în perioade de creație, contribuie la protecția susținută științific a patrimoniului național și ajută la depistarea de falsuri.

Partea practică a tezei s-a realizat în cadrul grupului de cercetare „Chemical Science for the Safeguard of Cultural Heritage” de la Facultatea de Chimie și Chimie Industrială din cadrul universității din Pisa, condus de prof. Maria Perla Colombini. Aparatura necesară aplicării metodologiei este însă accesibilă și în cadrul grupului condus de prof. dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu, în cadrul căruia s-a realizat prezenta teză. Metoda optimizată se poate aplica în viitor, într-un alt context, și la studiul altor obiecte din patrimoniul național.

Capitolul 1 al lucrării trece în revistă prin prisma literaturii de specialitate accesibile principalele materiale organice naturale utilizate de-a lungul timpului pentru realizarea suprafețelor pictate, în special în zona noastră geografică. Din punct de vedere chimic, materialele filmogene naturale întâlnite în obiectele de artă se pot grupa în cinci clase majore: materiale de natură lipidică, materiale de natură glucidică, materiale proteice, terpeni/ terpenoide și materiale bituminoase. Ele pot să apară în elementele stratului pictural în formă pură sau ca

amestecuri. Se prezintă sursele biologice ale acestor materiale organice, compoziția lor chimică, utilizarea lor în realizarea suprafețelor pictate, proprietățile și principalele degradări.

Capitolul 2 prezintă mai întâi aspectele tehnice și etice ale prelevării de probe din obiectele de patrimoniu, apoi realizează pe baza literaturii de specialitate o trecere critică în revistă a principalelor metode de analiză aplicate până în prezent la studiul materialelor organice, începând de la simplele metode micro- și histochemice, până la diferitele metode de analiză instrumentală avansată. Se scot în evidență avantajele și dezavantajele metodelor și se argumentează alegerea metodei de analiză utilizate pentru studiul obiectelor de patrimoniu care constituie subiectul tezei.

Începând **Capitol 3** se trece la prezentarea contribuțiilor personale ale tezei. Mai întâi se prezintă principiile și etapele protocolul de analiză GC-MS utilizat la laboratorul din Pisa unde s-a realizat partea practică a tezei. Metodologia s-a aplicat asupra 71 de probe provenind de la diferite obiecte de patrimoniu din Transilvania. Un alt set de 10 probe s-au analizat printr-o metodă simplificată. Obiectele din care provin probele sunt 38 icoane pe sticlă realizate în diferite centre de iconari pe parcursul secolului al XIX-lea, cinci tavane casetate și un parapet de bancă din secolul al XVIII-lea, respectiv două picturi murale. Modul de interpretarea rezultatelor este ilustrat cu cromatograme rezultate din analiza acestora. Apoi se prezintă, preponderent tabelar, sursa probelor și rezultatele sintetice, respectiv rezultatele detaliate obținute prin aplicarea protocolului de analiză adoptat care au stat la baza identificării materialelor componente. Se argumentează deciziile luate la interpretarea rezultatelor de analiză și se trag concluzii referitoare la operele de artă din care provin probele și centrele de creație unde s-au realizat acestea.

Capitolul 4 cuprinde prezentare amănunțită a condițiilor de lucru și a rezultatelor de analiză obținute la analiza fiecărei probe.

În final se trag concluziile generale și se prezintă bibliografia tezei. Anexele conțin cromatogramele aferente analizelor.

I. Materialele organice din suprafețe pictate

Compoziția chimică a unui obiect de artă depinde de mai mulți factori: de tehnica picturală abordată de artist la realizarea operei, de efectul factorilor de mediu asupra materialelor din obiect de-a lungul timpului, respectiv de materialele folosite în intervențiile de restaurare. Lucrarea de față își propune analiza materialelor organice naturale, caracteristice zonei noastre geografice, cele utilizate preponderent în pictura de factură europeană. Toate aceste substanțe sunt filmogene. Ele se pot întâlni în fiecare element din structura stratului pictural. Denumirea aceluiași material poate varia în funcție de rolul pe care îl are în startul pictural fiind numit adeziv dacă asigură alipirea a două suprafețe, liant dacă are rolul de a asigura coeziunea elementelor dintr-un strat, vernis dacă este aplicat ca peliculă protectoare, respectiv consolidant, dacă este aplicat în scopul de a reda duritatea unui strat fragilizat. Frecvent, materiale similare cu cele folosite ca liant se pot aplica ulterior în procesul de restaurare a obiectului de artă, ceea ce complică analiza liantului original.

Lianți stratului de culoare sunt componente esențiale, care au un rol determinant pentru aspectul picturii și implicit încadrarea acesteia într-o anumită tehnică picturală. În cazul picturii encaustice liantul este ceara, liantul pastelului este tot de natură ceroasă. Picturile în ulei sunt realizate cu uleiuri sicative. Liantul picturilor tempera este o emulsie obținută pe baza unor rețete variate. În principiu emulsia conține una sau mai multe componente proteice (gălbenușul, albușul sau oul întreg, clei sau gelatină, cazeină), un adaos de materiale lipidice (uleiuri sicative; dacă ele se adaugă în procent mai mare tehnica se va numi tempera grassa), eventual materiale de natură glucidică (gumă arabică sau rășini vegetale) sau alte materiale de adaos, cum ar fi emulgatorii (de exemplu fiere de bou), emolienții (precum mierea de albine) sau altele. Tehnica acuarelă și guașă au drept liant guma arabică. Acesta este în general și liantul miniaturilor sau a manuscriselor iluminate. Pictura modernă folosește drept liant diferite materiale sintetice, cel mai frecvent fiind rășinile acrilice¹.

Din punct de vedere chimic, materialele filmogene naturale întâlnite în obiectele de artă se pot grupa în cinci clase majore, trecute în revistă mai jos, evidențiindu-se reprezentanți mai importanți. Ele pot să apară în elementele stratului pictural în formă pură sau ca amestecuri.

Materiale de natură lipidică au în compoziție esteri ai acizilor grași saturați sau nesaturați, respectiv ai unor hidroxiacizi. Din clasa gliceridelor se utilizează uleiurile sicative preponderent uleiul de in, dar și cel de mac sau de nucă. Cerurile sunt reprezentate mai ales prin parafină, ceara microcristalină și ceara de albine. Cea din urmă conține diferiți esteri, acizi și

¹ Laurie 1967; Havel 1980; Lăzărescu 2009; Gettens 1966.

alcooli grași și hidrocarburi Dintre steroli colesterolul din ou sau fierea de bou acționează ca emulgatori ai emulsiilor utilizate ca lianți².

Materiale de natura glucidică sunt polimeri naturali constituiți din diverse monoglucide și acizi uronici. Glucidele cu aplicație practică la realizarea, respectiv intervențiile pe suprafețele pictate sunt amidonul și dextrinele, respectiv diferitele gumele vegetale (guma arabică, gumele de pomi fructiferi). Mierea s-a utilizat ca plastifiant.³

Materiale de natură proteică, având ca constituenți principale lanțuri polipeptidice, sunt răspândite în artă, cel mai des utilizate fiind cleiurile animale și gelatina, albușul și gălbenușul de ou, cazeina, respectiv unele proteine vegetale precum usturoiul⁴.

Terpeni și materiale înrudite sunt utilizate mai ales la realizarea straturilor protectoare. Ele sunt amestecuri naturale complexe care conțin diferite substanțe cu structură pe bază de izopren. Mono-, di- și sau sesquiterpeni/ terpenoidele sunt lichide și intră în compoziția diferitelor uleiuri, precum uleiul de terebentină sau de lavandă. Diterpeni/ terpenoidele sunt produse de conifere, *Pinaceae* și de o mare familie de plante leguminoase, *Caesalpinaceae*. De acest grup aparțin colofoniul, sandaracul și rășinile copal. Majoritatea triterpenilor derivă de la plante din familia *Angiospermae*, aici se încadrează rășinile dammar, masticul. Smirna, balsamul Peru, balsamul Copaiba, ambra (chichlimbarul), lacul urushi și șelacul conțin pe lângă terpeni/ terpenoide și compuși de altă natură⁵.

Materiale bituminoase pot fi produse naturale (bitum, asfalt), respectiv produse artificiale rezultate din piroliza lemnului, cărbunilor sau a unor rășini (gudroane, smoală).

Substanțele organice ale stratului pictural se degradează în timp datorită reacțiilor prin radicali liberi (autooxidări inițiate termic sau fotochimic, mai rar reacții datorate radiațiilor, care au loc fără intervenția oxigenului) și a reacțiilor ionice, care sunt predominant hidrolize acide (catalitice). Un factor semnificativ de degradare îl reprezintă și biodegradările de natură enzimatică⁶. Înțelegerea mecanismului reacțiilor care produc degradările și determinarea compușilor de degradare rezultați este esențială atât pentru identificarea diferiților componenți ai stratului pictural pe baza produșilor de degradare rezultați în timp, cât și în găsirea unor metode care încetinesc, întrerup sau previn acțiunea proceselor de degradare, deci ajută la păstrarea obiectului de artă pentru generațiile viitoare.

² Masschelain 1996; Colombini, Modugno 2009a; Theophilus 1986; Mills&White 1987; Andreotti et al. 2008; Istudor 2006; Welthe 2004; Gettens 1966; Cennini 1977.

³ Colombini, Modugno 2009a; Bonaduce et al. 2007

⁴ Colombini, Modugno 2009a; Mills&White 1987; Balázsy 1993; Spyros, Anglos 2006; Andreotti et al. 2008; Welthe 2004; Bodaduce et al. 2006; Yarosh 1990; Istudor 2011

⁵ Mills&White 1977; Masschelain 1996; Colombini, Modugno 2009a

⁶ Mills&White 1987; Doménech-Carbó 2008

II. Metode analitice pentru studiul materialelor filmogene naturale

Numărul metodelor și tehnicilor analitice aplicate la studiul patrimoniului au crescut neconținut, în încercarea de a îmbunătăți limita de detecție, sensibilitatea, rezoluția, reproductibilitatea și acuratețea rezultatelor analitice. Determinările sunt dificile datorită faptului că se analizează amestecuri complexe, degradate. Probele supuse analizei au dimensiuni extrem de reduse. Componentele anorganice ale probei pot interfera cu analiza celor organice. O nouă tendință o reprezintă abordările multianalitice.

Primele determinări s-au bazat pe teste fizice, micro- și histochimice⁷, oferind informații generale, dar localizate în secțiunea stratului pictural. Metodele sunt ieftine și accesibile.

O îmbunătățire a metodelor de determinare histochimică a proteinelor a fost introducerea tehnicilor imunogene. Specificitatea deosebită a reacției antigen-anticorp permite diferențierea proteinelor similare provenind de la specii diferite. Se aplică trei tehnici: microscopia imunofluorescentă (IMF, immunofluorescence microscopy)⁸, tehnica ELISA (enzyme-linked immunosorbent assays)⁹ și tehnica combinată IFM și ELISA¹⁰. Tehnica nu permite numai analiza componentelor proteice.

Tehnicile spectroscopice au fost intens explorate în ultimele decenii.

Rezonanța magnetică nucleară, RMN, s-a aplicat în analiza reziduurilor organice din obiecte arheologice, dar unele identificări ale materialelor organice ale stratului pictural. Analiza s-a făcut pe extracte cu solvenți,¹¹. Prelucrarea probelor este simplă, dar metoda are aplicabilitate limitată, iar interpretarea rezultatelor este dificilă.

Spectroscopia în infraroșu prin transformată Fourier (FTIR) și diferitele tehnici bazate pe aceasta ca DRIFT (difuze reflection FTIR), reflexia totală atenuată (ATR), spectroscopia fotoacustică FTIR (FTIR -PAS), tehnicile microscopice FTIR în transmisie sau reflexie, utilizarea radiației sincrotronică (ST-FTIR), reprezintă una din tehnicile cele mai utilizate în artă¹². Pregătirea probelor nu este laborioasă, timpul de analiză este scurt. Tehnica permite analiza unor probe de ordinul nanogramelor și are o rezoluție spațială de 20-100 μm^2 . Există și instrumente portabile. Au fost constituite bogate biblioteci de spectre¹³. Dezavantajul metodei este specificitate relativ scăzută, rezumându-se la determinarea claselor de substanță organice ale stratului pictural.

⁷ Plesters 1956; Schramm&Hering 1978; Gay 1970; Martin 1977

⁸ Ramírez-Barat 2001; Dolci et al. 2008; Sciutto et al. 2011

⁹ Doménech-Carbó 2008

¹⁰ Mazurek et al. 2008

¹¹ Spyros, Anglos 2006

¹² David et al. 2004; Doménech-Carbó et al. 1996; Doménech-Carbó 2008; Nevin et al. 2009.

¹³ Derrick et al. 1999; Meilunas et al. 1990; <http://www.irug.org/ed2k/search.asp>

De curând s-a încercat și aplicarea metodelor chemometrice la interpretarea spectrelor. Diferențierea s-a bazat pe benzile de absorbție din două ferestre spectrale caracteristice: domeniul vibrațiilor C-H și cel al benzilor caracteristice carbonilului. Prin optimizarea metodei PCA s-a ajuns la o diferențiere bună a componentelor organice¹⁴. Tehnica a fost utilizată și pentru studiul patrimoniului românesc preponderent pentru identificarea unor pigmenți și a unor clase de lianți organici¹⁵

Spectroscopia Raman câștigă din ce în ce mai mult teren în analiza patrimoniului¹⁶. Prepararea probelor este relativ simplă. Cuplarea spectrometrului Raman cu microscopul confocal a crescut considerabil rezoluția spațială a determinărilor și a permis identificarea selectivă a liantului. Introducerea fibrelor optice a permis dezvoltarea aparatelor mobile.¹⁷ Totuși, tehnica Raman nu este încă o metodă facilă pentru identificarea materialelor filmogene organice ale stratului pictural. În multe cazuri când determinările de material anorganic se fac prin tehnica Raman, pentru lianți acelorași probe se apelează la GC-MS¹⁸.

În spectrometria de masă (MS) și tehnicile înrudite (DIMS - introducere directă, DPMS – piroliză directă, DTMS – directă cu gradient de încălzire) pregătirea probelor pentru analiză este relativ simplă. Dezavantajul major constă în aplicabilitatea lor limitată pentru amestecurile organice complexe, ceea ce se poate corecta prin cuplarea MS cu tehnici de separare, precum cele cromatografice¹⁹. Totuși, utilizând DIMS la studiul unor probe prelucrate chimic, aplicând ionizare electrospray cu monitorizarea ionilor pozitivi (ESI) și un analizor de masă tip trapă ionică, prin prelucrarea statistică a rezultatelor (LDA – Liniar Discriminant Analysis) s-a reușit diferențierea satisfăcătoare a unor medii de pictură proteice, respectiv ai unor uleiuri sicative²⁰.

Prin ionizare MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) și analizor de masă tip TOF (time of flight) s-a reușit diferențierea unor proteine, fragmentate în prealabil enzimatic²¹.

Metodele de separare se utilizează cu succes în analiza lianților organici picturali datorită abilității de a separa amestecurile complexe de materiale organice. Aplicațiile au urmărit îndeaproape evoluția tehnici, trecându-se de la cromatografia pe hârtie (PC) sau în strat subțire, la cromatografia de gaze, respectiv de lichide, asociate cu detecția prin spectrometrie de masă. Ele asigură o diferențiere mai nuanțată, mai specifică a componentelor organice din stratul

¹⁴ Sarmiento et al. 2011

¹⁵ Maruțoiu et al. 2011; Merticaru, Petrovicu 2005; Merticaru, Istudor 2005; Baciu et al. 2010.

¹⁶ Smith, Clark 2001.

¹⁷ Doménech-Carbó 2008.

¹⁸ Bersani et al. 2008; Abdel-Ghani et al 2008.

¹⁹ Doménech-Carbó 2008; Colombini, Modugno 2009.

²⁰ Peris-Vincente et al. 2005; Peris-Vincente et al. 2007.

²¹ Kuckova et al. 2005

pictural. Dar, comparativ față de tehnicile spectroscopice, prepararea probelor este mult mai complexă și mai laborioasă. Există un grup internațional al utilizatorilor de cromatografie și spectrometrie de masă în artă (Users' Group for Mass Spectrometry and Chromatography - MaSC)²².

Mai multe variante ale cromatografiei de lichide, în special cel de înaltă performanță (HPLC) s-au folosit pentru identificare proteinelor și a uleiurilor sicative²³.

Electroforeza capilară (CE) s-a utilizat ca o alternativă la separarea cromatografică, prezentând o eficiență de separare mai mare. CE nu necesită derivatizare înaintea analizei, este rapidă, dar are o sensibilitate redusă²⁴.

În cazul unor compuși polimerici cu masă moleculară mare se aplică cu succes piroliză (Py) cuplată cu GC-MS. Prepararea probelor este mult mai puțin laborioasă, metoda este foarte sensibilă și are o limită de detecție (LOD) scăzută. Pirogramele rezultate sunt însă mult mai complexe și mai greu de interpretat decât cromatogramele GC-MS al acelorași materiale²⁵.

Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS) este considerată în momentul de față cea mai potrivită pentru identificarea componentelor organice naturale din straturile de pictură²⁶. Partea practică a prezentei teze s-a realizat cu utilizarea aceste metode.

²² <http://www.mascgroup.org/>

²³ Colombini et al. 2002a; Colombini, Modugno 2004

²⁴ Mazanek et al. 2006; Harrison et al. 2005a; Gröbl et al. 2005 ; Harrison et al. 2005b.

²⁵ Chiavari et al. 1998; Bonaduce, Andreotti 2009

²⁶ Andreotti et al. 2006; Andreotti et al. 2008; Bonaduce et al. 2009; Casoli et al. 1996; Colombini et al. 2010; Colombini, Modugno 2004; Gautier, Colombini 2007; Gimeno-Adelentado et al. 2002; Kenndler et al. 1992; Kouloumpi et al. 2007a; Lluveras et al. 2010; Marinach et al. 2004; Schilling 1996;

III. Analiza materialelor organice din obiecte de patrimoniu transilvănene

Caracterizarea compoziției materiale a patrimoniului mobil românesc, precum este oglindită de literatura de specialitate accesibilă, s-a făcut sporadic, aleatoriu, în special legat de intervenții de restaurare. Nu avem cunoștință de studii mai ample, exhaustive, care au caracterizat integral un autor, un centru sau un curent de creație, creând o bază de date care ar putea servi pentru autentificări sau atribuiri ulterioare.

La adoptarea procedurii analitice s-au avut în vedere obținerea unor informații calitative și cantitative cât mai exacte referitor la materialele organice ale stratului pictural utilizând-se cantitatea minimă de probă, precum și apelarea la un tip de aparatură accesibil pe termen lung în cadrul colectivului de cercetare pentru aplicarea procedurii în viitor la studiul altor obiecte din patrimoniul național. Metoda adoptată este cea utilizată și validată de grupul de cercetare „Chemical Science for the Safeguard of Cultural Heritage”²⁷ din cadrul Universității din Pisa, Italia, condus de Prof. Dr. Maria Perla Colombini, grup recunoscut la nivel mondial, care are experiență de câteva decenii în domeniul studiului materialelor organice din artă și arheologie.

III.1. Descrierea metodologiei de lucru

Procedura s-a elaborat pentru determinarea calitativă și cantitativă prin GC/ MS a tuturor materialelor organice dintr-o probă unică de strat pictural cu eliminarea interferențelor care pot surveni datorită pigmentilor anorganici și a materialelor inerte de umplură din strat²⁸. Ea este bazată pe o prelucrare chimică a probei în mai multe etape. Componentele proteice și glucidice se separă de cele lipidico-rășinoase prin extracție amoniacală. Separarea fracțiunii proteice de cea glucidică se realizează cu ajutorul sorbent monolitic (fază staționară C4) deplasat într-un vârful de pipetă. Frațiunile se purifică anterior hidrolizei. Lipidele și materialele rășinoase din probă se saponifică. Cele trei fracțiuni rezultate se analizează separat prin GC-MS, realizându-se caracterizarea cantitativă a aldazelor și a acizilor uronici, a aminoacizilor, respectiv a acizilor mono- și dicarboxilici alifatici. Pe baza acestora se pot determina polizaharidele, proteinele și glicero-lipidele din proba analizată. Cerurile și rășinile naturale se determină pe baza profilului molecular și al compușilor caracteristici de degradare identificați.

Prelucrarea chimică a probelor s-a făcut printr-un procedeu complex, constituit din 16 etape. Schema simplificată a procedurii este redată mai jos.

²⁷ <http://www.dcci.unipi.it/scibec/index.html>

²⁸ Lluveras et al. 2010

În prima etapă (I.) proba este supusă unei extracții amoniacale separându-se astfel fracțiunea proteică și glucidică, extrase în faza lichidă, de reziduul solid care conține componentele anorganice ale probei și fracțiunea lipidică-rășinoasă (prelucrată mai departe în etapa XII). Soluția amoniacală va extrage și acizii grași liberi existenți în probă datorită proceselor de degradare a lipidelor.

În etapa a doua (II.) soluția amoniacală se evaporă sub un curent de azot gazos, apoi se redizolvă în acid trifluoracetic TFA 1%. Soluția rezultată va conține, proteinele și glucidele din probă, sărurile solubile și acizi grași liberi. Aceștia din urmă se extrag cu dietileter (III.) și se adaugă reziduului solid de la prima etapă, aparținând componentei lipidico-rășinoase a probei. Apoi soluția se supune unei proceduri de purificare realizat prin intermediul unei proceduri de extracție în fază solidă (SPE), mai precis pe un sorbent monolitic funcționalizat, depus într-un vârf de pipetă tip OMIX C4 (IV).

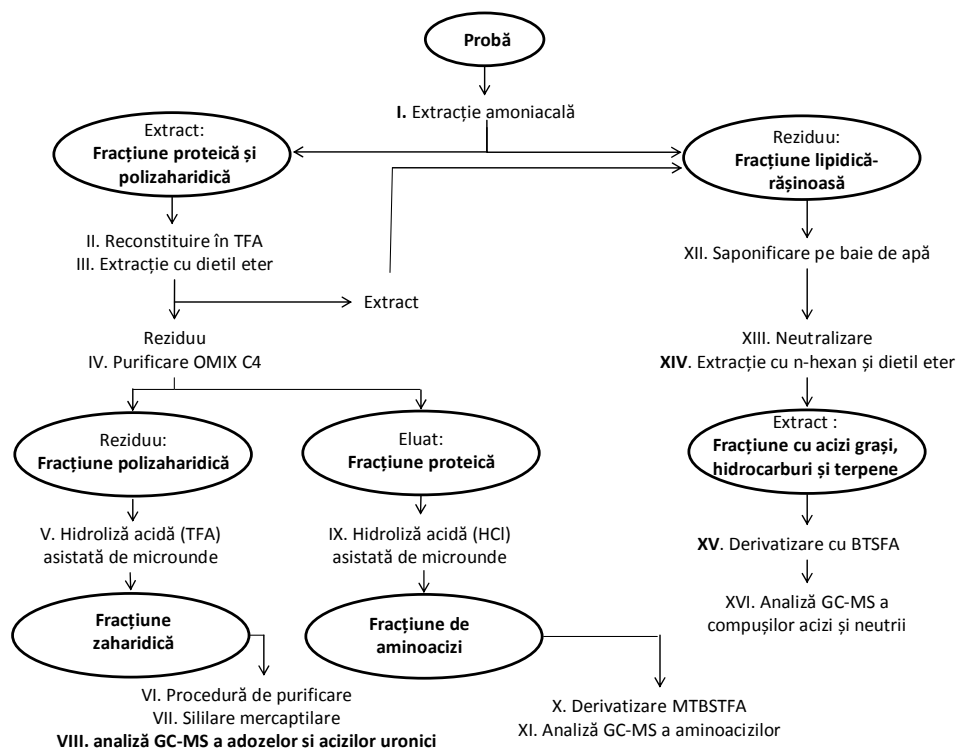


Fig. 1. Schema simplificată a etapelor procedurii de analiză²⁹

²⁹ Lluveras et al. 2010

Soluția rezultată după încărcarea proteinelor pe materialul adsorbant conține componenta glucidică a probei și sărurile solubile din aceasta. Soluție se supune unei hidrolize în atmosferă de azot, realizată la 120°C în cuptor cu microunde operat la 500W timp de 20 minute (V.). Hidrolizatul se filtrează printr-o membrană de teflon pentru eliminarea particulelor în suspensie, apoi se purifică prin schimb ionic în pat mixt tip Zeolit DMF (VI.). Soluția obținută de aldoze și acizi uronici reprezintă **fracțiunea glucidică**.

O parte alicotă cântărită a acestei soluții se va supune derivatizării în trei etape: o etapă de mercaptilare și două de sililare (VII) apoi se injectează în GC-MS în scopul analizei (VIII.).

În paralel, soluția de proteine și peptide purificate se supune unei hidrolize acide în fază de vapori de HCl, asistată de microunde (puterea de lucru 250W), la 160°C, timp de 40 min (IX.). Soluția rezultată reprezentând **fracțiunea de aminoacizi** se supune unei derivatizări prin BSTFA cu 1% TMCS și se injectează în GC-MS în scopul analizei (XI.).

Reziduul extracției amoniacale combinat cu extractele eterice care conțin acizii grași liberi se supune unei saponificări bazice (XII). După hidroliză, soluția se extrage cu hexan (fracțiune neutră) și dietileter (fracțiune acidă) (XIV). Cele două **fracțiuni lipidice** se analizează separat dacă amestecul este foarte complex, (pentru simplificarea cromatogramelor obținute), în caz contrar, cum este și cazul analizelor din prezenta teză, se colectează și se analizează împreună.

Derivatizarea hidrolizatului se realizează cu BSTFA cu 1% TMCS (XV.), apoi se injectează în GC-MS în scopul analizei (XVI.).

Determinările cantitative se bazează pe curbe de calibrare construite periodic cu ajutorul soluțiilor standard pentru fiecare fracțiune analizată. Suplimentar, prin analiza zilnică a unor soluții standard pentru fiecare fracțiune analizată (probe de control) s-a apreciat răspunsul individual actual zilnic al fiecărui analit urmărit, gradul de regăsire determinat zilnic pentru fiecare analit din probele de control fiind considerat pentru corecția rezultatelor provenite de la probele reale prelucrate în sesiunea experimentală respectivă. Comportamentul individual al fiecărei derivatizări respectiv injectări se verifică prin adaosul unor standarde interne. Efectuarea întregii proceduri pe blank-uri a relevat un nivel foarte scăzut de contaminare. Periodic s-au determinat și calculat limitele de detecție (LOD) și de cuantificare (LOQ) pentru fiecare analit³⁰.

Pentru asigurarea reproductibilității condițiilor de lucru toate recipientele folosite se supun unui protocol de curățire riguros și unic.

³⁰ Lluveras et al. 2010

Interpretarea rezultatelor

Înțelegerea cât mai corectă a rezultatelor furnizate de procedura analitică presupune o colaborare și o cunoaștere interdisciplinară, o aprofundare cât mai bună a tehnicilor tradiționale de pictură descrisă de literatura de specialitate din domeniu, respectiv o colaborare reală cu istoricii de artă, muzeograful și restauratorii care prin prisma cunoștințelor lor specifice și complementare asigură evitarea concluziilor eronate care ar decurge din interpretare unilaterală a rezultatelor de analiză.

Achiziția cromatogramele s-a făcut în modul SIM/ Scan sincronizat (Synchronous SIM/ Scan). Cromatogramele au fost evaluate în modul SIM, pe baza timpului de retenție și a spectrelor de masă corespunzătoare fiecărui pic.

Spectrele de masă au fost atribuite prin comparare directă cu spectrele bibliotecii Wiley 275, respectiv cu spectre înregistrate în același mod ale unor materiale de referință trecute prin procedura analitică adoptată.

La baza calculelor cantitative au stat curbele de calibrare valabile pentru perioada în cauză, construite cu ajutorul unor soluții standard (de aminoacizi, de monoglucide și acizi uronici, respectiv de acizi grași).

Gradul de recuperare proceselor de derivatizare a fost evaluat zilnic, tot cu ajutorul soluțiilor standard corespunzătoare (probe de control). Controlul proceselor individuale de derivatizare s-a realizat prin adăugarea unui standard intern pentru fiecare fracțiune (norleucina în cazul fracțiunii de aminoacizi, acidul tridecanoic în cazul fracțiunii lipidice-rășinoase, manitolul pentru fracțiunea glucidică). Verificare corectitudinii injectărilor s-a făcut cu ajutorul unui standard de injectare, hexadecanul.

III.2.1. Identificarea proteinelor

Natura și ponderea procentuală în amestec a aminoacizilor rezultați din procesul de hidroliză a lianților proteici depinde de felul proteinei hidrolizate.

Tabelul 4 prezintă principalele proteine întâlnite în stratul pictural, cu conținutul procentual de aminoacizi aferent (%), valorile din tabel fiind media ponderilor procentuale a aminoacizilor rezultați la analiza unor materiale de referință din diferite clase³¹.

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

Tabel 4. Media ponderii procentuale a diferiților aminoacizi în structura principalelor proteine din strat pictural

Datele obținute se prelucrează statistic prin analiza în componente principale (PCA), având ca variabile ponderea procentuală a aminoacizilor în soluție. Astfel se realizează o comparație mult mai eficientă și mai rapidă între profilul de aminoacizi rezultat din analiza unei probe cu compoziție necunoscută și profilurile rezultate din analiza materialelor de referință. Baza de date cu care se compară rezultatele fiecărei analize a fost constituită prin analiza a 121 materiale proteice de referință³².

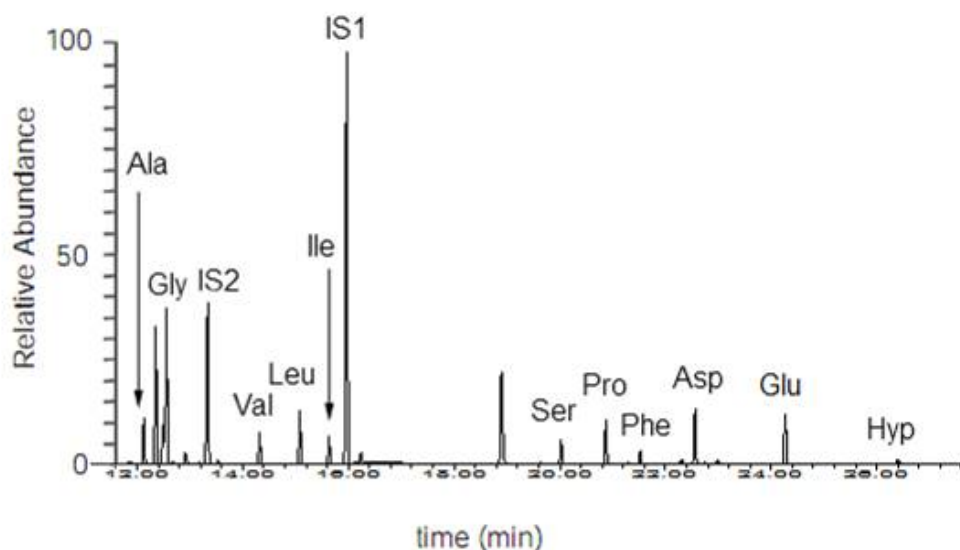


Fig. 2. Cromatograma ionilor selecționați monitorizați (SIM) a fracțiunii de aminoacizi a probei PIV-3 (prelevată din icoana Botezul Domnului, Șcheii Brașovului). Profilul este caracteristic oului în amestec cu clei animal (IS1 standard de derivatizare, IS2 standard de injectare).

³¹ Colombini et al. 1999, Andreotti et al. 2006

³² Colombini et al. 1999, Andreotti et al. 2006

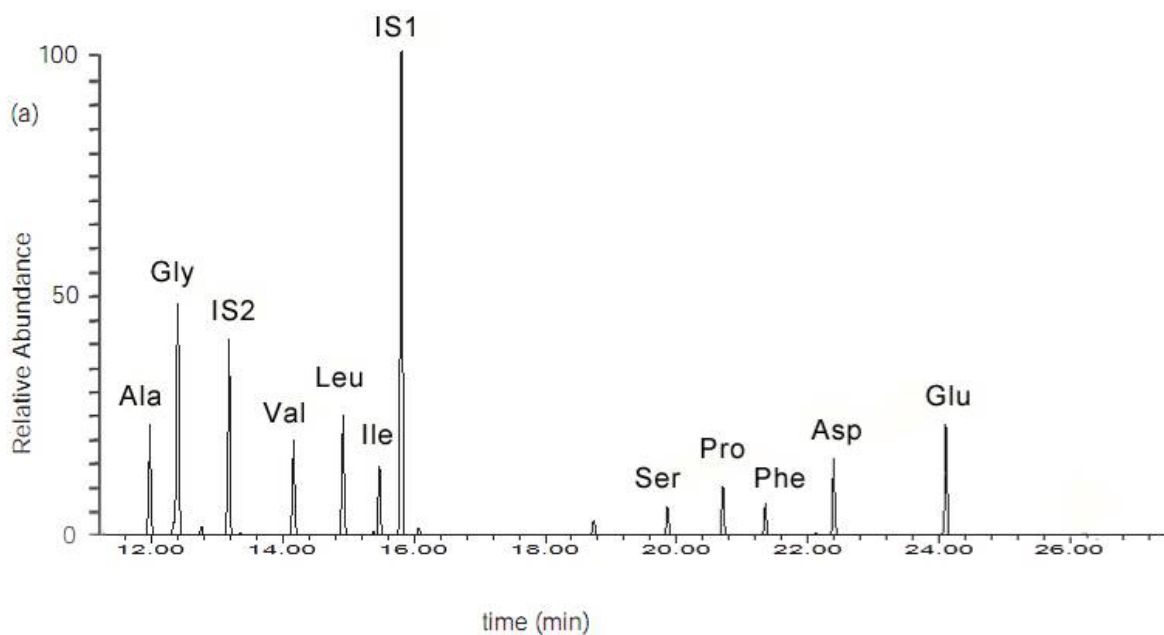


Fig. 3 Cromatograma SIM a fracțiunii proteice a probei XIII-2 (icona pe sticlă Sf. Gheorghe, Nicula, prima parte a secolului XIX) ilustrând profilul caracteristic de aminoacizi al oului (IS1 standard de derivatizare, IS2 standard de injectare)

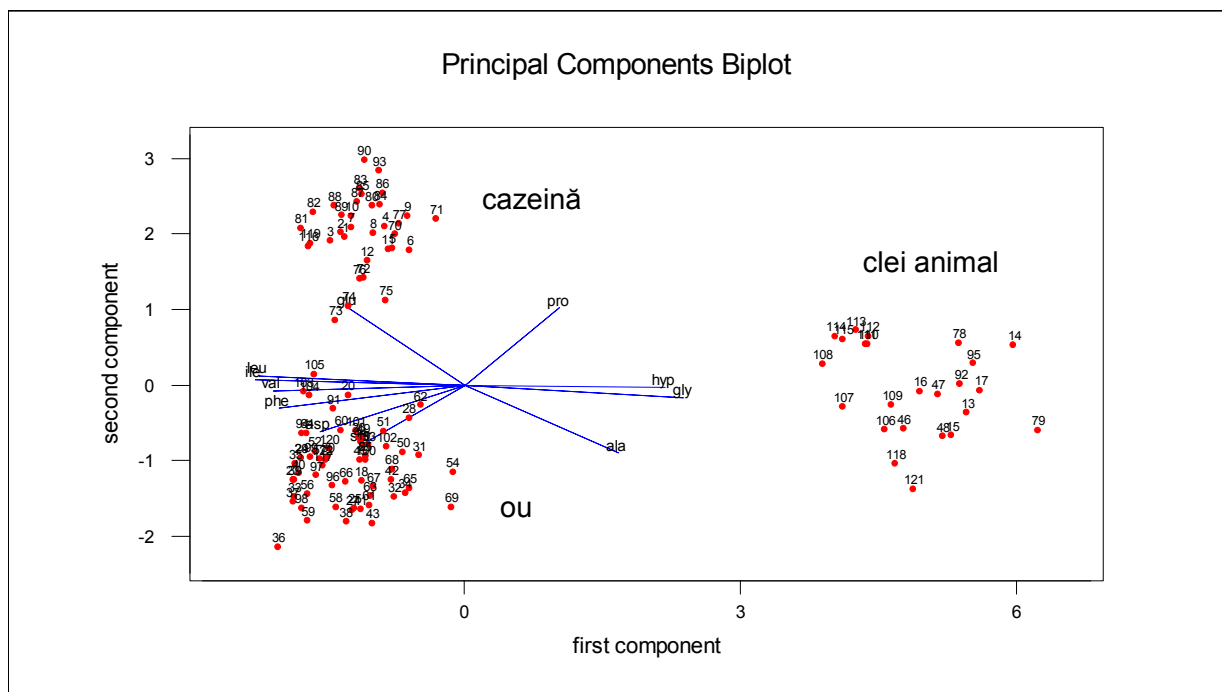


Fig. 4 Biplot-ul rezultat prin PCA pentru cele 121 materiale proteice de referință din baza de date a laboratorului „Chemical Science for the Safegard of Cultural Heritage” din cadrul Universității din Pisa, Italia, condus de Prof. Dr. Maria Perla Colombini¹²⁸; proteinele probelor analizate s-au identificat pe baza poziției lor relative în score plot, determinată de cele două componente principale aferente ponderii procentuale de aminoacizi în soluția de aminoacizi rezultată din hidroliza componentei/ componentelor proteice a probei. Se observă diferențierea a trei grupuri corespunzătoare principalelor materiale proteice utilizate în stratul pictural. Poziția amestecurilor de materiale proteice va fi localizată între grupurile aferente

III.2.2. Identificarea lipidelor

Cromatograma fracțiunii lipidico-rășinoase poate conține picurile aferente unor steroli, alcani, alcooli, acizi alifatici mono- și dicarboxilici, hidroxiacizi, compuși terpenici acizi și neutrii.

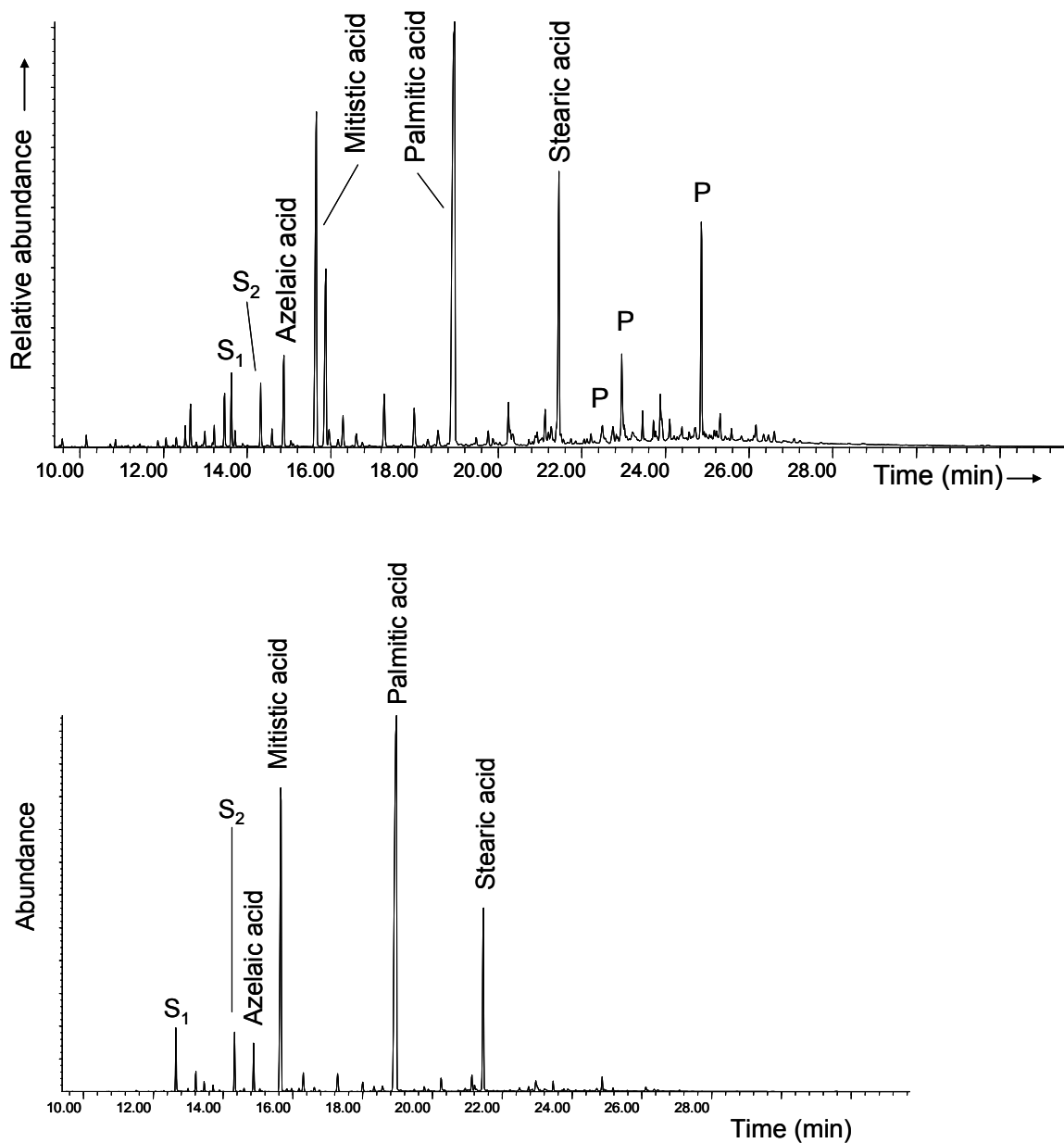


Fig. 5 Cromatograma TIC (sus) și cromatograma SIM (jos) înregistrate la analiza icoanei pe sticlă Botezul Domnului (proba IV-3) ilustrând profilul caracteristic al gălbenușului de ou; în cromatogramă TIC apar și semnalele caracteristice ale rășinii colofoniu (P); S – standard intern

Din aria semnalelor aferente acizilor grași și dicarboxilici identificați în SIM se calculează ponderea procentuală a acestora în hidrolizat. Lipidele stratului pictural se identifică prin raportul ponderii procentuale ale acidului palmitic față de acidul stearic (P/S), a acidului azelaic față de acidul palmitic (A/P), suma procentelor acizilor dicarboxilici (ΣD), respectiv lipsa sau prezența colesterolului. Valorile din tabelul de mai jos au fost determinate pe baza analizei prin protocolul de analiză prezentat al unui număr mare de materiale lipidice de referință³³. Uneori, colesterolul nu se identifică în cromatograma analizată, chiar dacă profilul lipidic al materialului analizat corespunde cu cel al oului; motivul este dificultatea detectării cromatografice a colesterolului în probele cu grad avansat de degradare, mai ales având în vedere și concentrația foarte mică a analitului în strat. În aceste cazuri atribuirea cromatogramei obținute se face numai pe baza profilului lipidic.

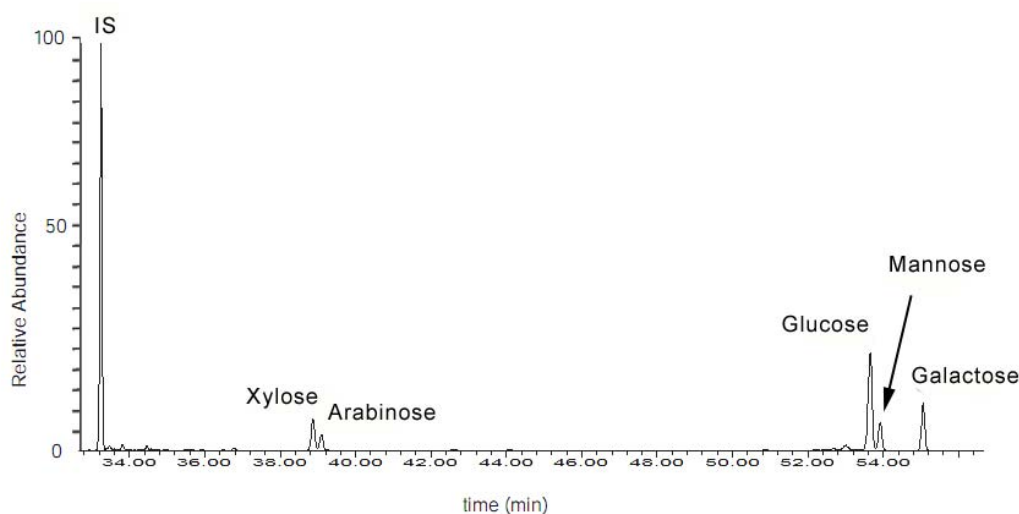
	Ulei de in	Ulei de nucă	Ulei de mac	Ou	Tempera grassa
P/S	<2	2.2-3.0	>3	2.7-3.2	1.8-2.3
A/P	>1	>1	>1	<0.3	0.5-1
ΣD	>40	>40	>40	<10%	10-20%
colesterol	-	-	-	prezent	prezent

Tabel 1. Parametrii caracteristici diferitelor uleiuri sicative și a oului, respectiv a temperei cu ou și ulei sicativ (tempera grassa); P – acid palmitic, S – acid stearic, A – acid azelaic, ΣD – suma procente acizi dicarboxilici

³³ Colombini et al. 2002b, Andreotti et al. 2006

III.2.3. Identificarea glucidelor

Glucidele se identifică prin cuantificarea aldozelor și acizilor uronici identificați în SIM din hidrolizatul fracțiunii glucidice a probei, respectiv ponderea procentuală ai acestora în probă. Având în vedere că zaharidele sunt contaminanți comuni ai mediului, se impune determinarea cantitativă a fiecărei monoglucide urmărite, determinarea componentei glucidice a probei făcându-se pe baza celor care sunt prezente în cantități superioare limitei de detecție. Mai jos se ilustrează cromatograma probei XIII-2, provenind de la o icoană pe sticlă de Nicula, cu conținut de gumă arabică, respectiv se prezintă tabelar concentrațiile medii de monoglucide și acizi uronici ai unor materiale glucidice uzuale.



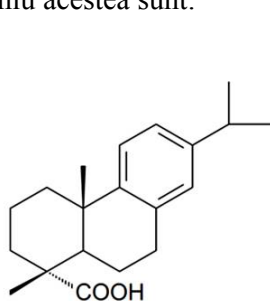
	xil	ara	ram	fuc	a.gal	a.glu	man	gal
Guma arabică	0	36.1	10.8	0	0	7.3	0	45.8
Guma tragacant	17.6	39.6	2.9	9.3	16.6	3.6	0	10.4
Rășina de cireș	6.2	35.8	2.4	0	0	13.1	6.2	36.3
Rășina de piersic	6.7	32.4	3.2	0	0	14.2	5.4	38.1
Roșcova (locust beam)	0	1.5	0	0	0	0	81	17.5

Tabel 2. Ponderea medie (%) a aldozelor și acizilor uronici în structura câtorva materiale glucidice uzuale, valorile sunt determinate prin analiza unor materiale de referință³⁴.

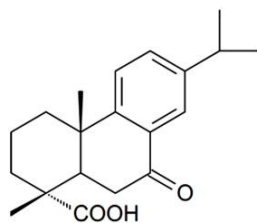
³⁴ Bonaduce et al. 2007

III.2.4. Identificare rășinilor și a altor materiale

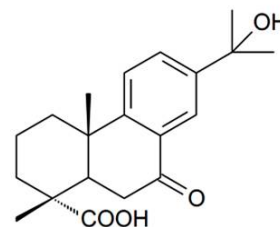
Rășinile se determină din cromatogramele fracției lipidico-rășinoase pe baza semnalelor unor molecule caracteristice (marker) formate în procesele lor de degradare. În cazul rășinii colofoniu acestea sunt:



Acid dehidroabietic



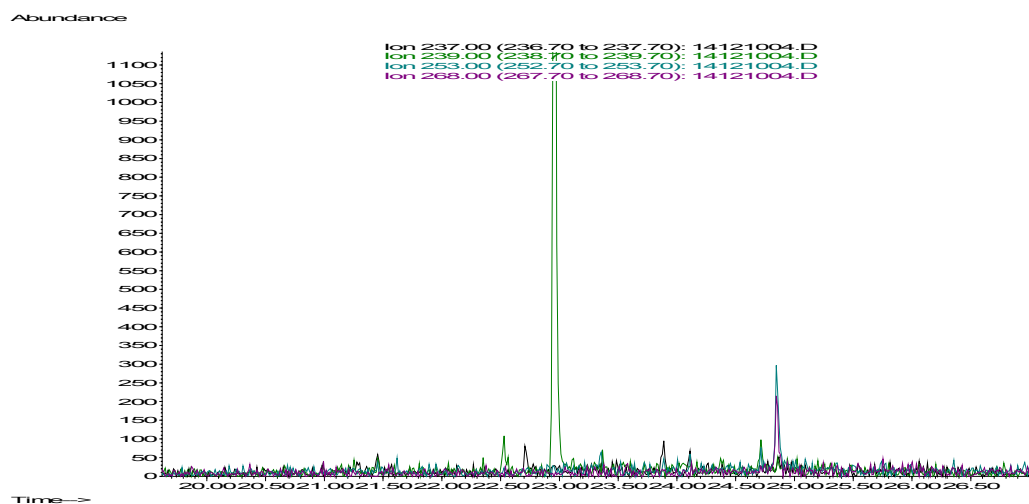
Acid 7-oxo-dehidroabietic



Acid 7-oxo-15-hidroxi-dehidroabietic

Compușii marker se identifică din EIC (extract ion chromatogramm) corespunzător maselor fragmentelor moleculare caracteristice.

Astfel, pentru colofoniul, se extrag din TIC semnalele corespunzătoare fragmentelor moleculare cu m/z 237 (acid didehidroabietic), 239 (acid dehidroabietic), respectiv 253, 268 (acid 7-oxo-dehidriabietic) înregistrate în intervalul 22-25 minute. Profilul caracteristic al colofoniului se poate vedea mai jos.



Analiza lianților unor icoane pe sticlă

Analizele au fost făcute în limita probelor accesibile, majoritatea provenind din colecția Complexului Național Muzeal ASTRA, Sibiu, respectiv din colecții bisericești și private. Probele și imaginile obiectelor analizate au fost puse la dispoziție de expert restaurator dr. Olimpia Coman-Sipeanu, expert restaurator dr. Geanina Ionescu-Curcă și expert restaurator Mirel Bucur.

Au fost supuse analizei un număr de 56 probe prelevate 38 din icoane pe sticlă:

- 10 provenind de la 7 icoane de Nicula
- 20 prelevate din 15 icoane de Țara Oltului (zona Făgărașului), respectiv de la iconari celebri ai zonei (Matei Țimforea, 3, Savu Moga, 5)
- 22 provenind de la 12 icoane pe sticlă din Șcheii Brașovului
- 4 provenind de la 4 icoane din alte centre

Prin analiza probelor s-a dorit obținerea unor prime informații obiective referitor la materialele organice utilizate la realizarea picturilor pe sticlă. Se dorea testarea complexității amestecurilor de lianți utilizați, al caracterului mai mult sau mai puțin specific al acestora relativ la unele perioade istorice sau centre de iconari, eventual identificare unor compuși organici caracteristici pentru o zonă sau o perioadă. Informațiile furnizate de analize erau necesare și pentru reevaluarea procedurilor uzuale de restaurare a stratului pictural folosite în intervențiile pe acest tip de obiecte și optimizarea acestora în scopul unei prezervări corecte și conștiente al patrimoniului.

Icoane de Nicula

Pe baza probelor analizate se poate concluda că lianți utilizați au fost mai diverși și se utilizau în amestecuri mai complexe decât s-a presupus pe baza puținelor surse bibliografice (manuscrite, consemnări) care ne-au parvenit, respectiv pe baza tehnicii utilizate de iconarii de azi, care utilizează preponderent gălbenușul de ou ca liant.


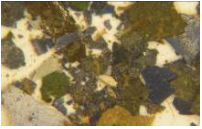
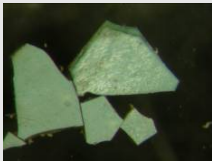


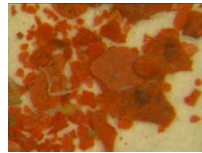
Conținutul proteic al probelor analizate a fost ne semnificativ în patru din cazuri, apropiat de limita de detecție. În două din acestea cazuri rezultatele experimentale au susținut presupunerea prezenței oului, în celelalte două ne-am ferit să facem identificare proteinei pe baza lor.

Cantitățile mai însemnate în celelalte trei probe au susținut încadrare proteinelor conținute cu mai multă certitudine. Astfel componenta proteică a uneia din probe s-a încadrat clar în grupul oului, cealaltă s-a dovedit un amestec de ou și clei animal, iar a treia cazeină cu mici cantități de clei animal. Determinarea cazeinei a fost neașteptată, dar datele analitice susțin

rezultatul. Continuarea studiului și determinări ulterioare vor decide dacă a fost vorba despre o excepție sau, dacă utilizarea cazeinei se conformă și în alte cazuri, despre o practică specifică zonei Nicula în perioada de început al sec. XIX.

Analiza fracțiunii glucidice a condus în cazul unei singure probe la rezultate care susțin prezența gumei arabice, alături de proteinele care provin din ou. În celelalte cazuri analizate conținutul glucidic a fost sub limita de detecție, respectiv profilul glucidic sugera posibilitatea unei contaminări.

Uleiul de in este prezent în fiecare din probele analizate, în cantități însemnate, ceea ce arată ca utilizarea lui în liantul culorii era uzuală la Nicula. Rășina colofoniului s-a determinat în cazul unei singure icoane, la alte două dintre ele fiind detectat în urme.

Cod probă	Denumirea icoanei din care provine	Nr. inv.	Greutatea probei	Descrierea probei	Microfotografie
XI-1	Archangelul Mihail, prima parte a sec. XIX.	T78-OC	1.1 µg	Fragmente de strat de culoare roşu extrase de pe exteriorul marginii sticlei	
XI-2	Maica Domnului cu Pruncul, prima parte a sec. XIX.	T90-OC	0.6 µg	Căzături din care s-au selecţionat câteva particule albastre	
I-7 V-1	Răstignirea, a doua parte a sec. XIX.	Colecţie privată (MP)	0.9µg 1.5 µg	Căzături din care s-au selecţionat câteva fragmente albastre; partea din dos a probelor prezenta un strat gălbui	
XIII-1	Maica Domnului Îndurerată, mijloc de sec. XIX.	T93-OC	0.6 µg	Căzături din care s-au selecţionat câteva fragmente alb și albastru deschis; partea din dos a probelor prezenta un strat gălbui	
XIII-2 KHM2	Sf. Gheorghe, prima parte a sec. XIX.	T96-OC	1.2 µg determinare calitativă	Căzături din care s-au selecţionat câteva particule albastre	
XIV-2 XVI-1	Maica Domnului Îndurerată, a doua parte a sec. XIX.	1491-OC	<0.1µg? 0.1 ug	Fragmente de strat de culoare roşu din care s-au selecţionat câteva particule cu mai puține depuneri de murdărie aderentă	
KHM1	Răstignirea, icoană de nordul Transilvaniei, a doua parte a sec. XIX.	Colecţie privată (HC)	determinare calitativă	Căzături din care s-au selecţionat câteva particule	-

Tabel 3 . Descrierea probelor analizate din centrul Nicula (Nordul Transilvaniei)

Denumirea icoanei și perioada de proveniență presupusă	Cod probă (greutatea probei)	Rezultate fracțiune proteică (cantitatea de material proteic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune glucidică (cantitatea de material glucidic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune lipidică-rășinoasă (cantitatea de material lipidic, procentul lui în probă, observații)
Archangelul Mihail , prima parte a sec. XIX. (roșu)	XI-1 (1.1 μg)	Cazeină cu urme de clei animal (8.4 μg , 0.8%, Hyp prezent)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit (14.4 ug, 1.3%)
Maica Domnului cu Pruncul , prima parte a sec. XIX. (albastru)	XI-2 (0.6 μg)	Ou și clei animal (4.7 ug, 0.8%, Hyp prezent)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit (19.3 ug, 3.2%)
Răstignirea , a doua parte a sec. XIX.(albastru)	I-7 (0.9ug) V-1 (1.5 μg)	Ou (0.3 μg , 0.03%)	Sub limita de detecție	Ulei de in îmbătrânit Rășină colofoniu (32.6ug, 2.7%, urme de colesterol)
Maica Domnului Îndurerată , mijloc de sec. XIX. (alb-albastru)	XIII-1 (0.6 μg)	Ou (0.2 μg, 0.03%)	Gumă arabică și componente glucidice din ou (0.4ug/ 0.07%)	Ulei de in îmbătrânit (Profil apropiat, 16.0ug, 1.3%)
Sf. Gheorghe , prima parte a sec. XIX.(albastru)	XIII-2 (1.2 μg) KHM 2	Ou (cu Omix, 1.2 μg, 0.1%) Urme de ou (?)	Gumă arabică și componente glucidice din ou (1.1ug/ 0.1%) Nu s-a analizat	Ulei de in Urme de rășină colofoniu
Maica Domnului Îndurerată , a doua parte a sec. XIX.(roșu)	XIV-2 (<0.1 μg ?) XVI-1 (0.1 ug)	Ou (0.4 μg, 0.4%)	Material glucidic (provenind probabil de la contaminare cu rumeguș rezultat din ramă) (1ug)	Ulei de in îmbătrânit (11.5ug)
Răstignirea , icoană de nordul Transilvaniei, a doua parte a sec. XIX.	KHM1	Urme de proteină neidentificată	Nu s-a analizat	Ulei de in Urme de rășină colofoniu (?)

Tabel 4. Prezentarea sintetică a rezultatelor obținute la analiza probelor prelevate de la icoane de Nicula (Nordul Transilvaniei)

Cod probă	ala	gly	val	leu	ile	ser	pro	phe	asp	glu	hyp	Conținut de proteine al probei	PC1	PC2
XI-1	5.9	8.1	6.4	11.1	4.2	4.5	7.3	5.9	15.8	28.8	1.9	8.4 μg 0.8%	-0.0171	0.86866
XI-2	11.4	14.1	11.2	13.5	8.8	3.5	8.5	2.8	4.3	11.9	10.0	4.7 ug 0.8%	1.6978	0.0126
I-7	8.5	12.4	9.0	15.0	9.2	13.5	5.4	7.8	8.8	10.3	0.0	0.3 μg 0.03%	-1.1258	-1.5355
XIII-1	5.8	15.0	6.5	12.0	6.1	6.3	5.5	8.2	8.4	23.4	2.8	0.2 μg, 0.03%	0.0733	0.4965
XIII-2	8.2	11.8	8.4	11.9	6.5	9.1	5.2	6.8	12.1	19.8	0.3	1.2 μg 0.1%	-0.4545	-0.6395
XVI-1	6.3	18.1	7.1	13.5	7.1	12.8	3.2	7.1	9.2	15.7	0.0	0.2 μg 0.2%	-0.4342	-1.2018

Tabel 5 Compoziția procentuală în aminoacizi a fracțiunii proteice ale icoanelor de la Nicula și valorile celor două componente principale determinate prin PCA

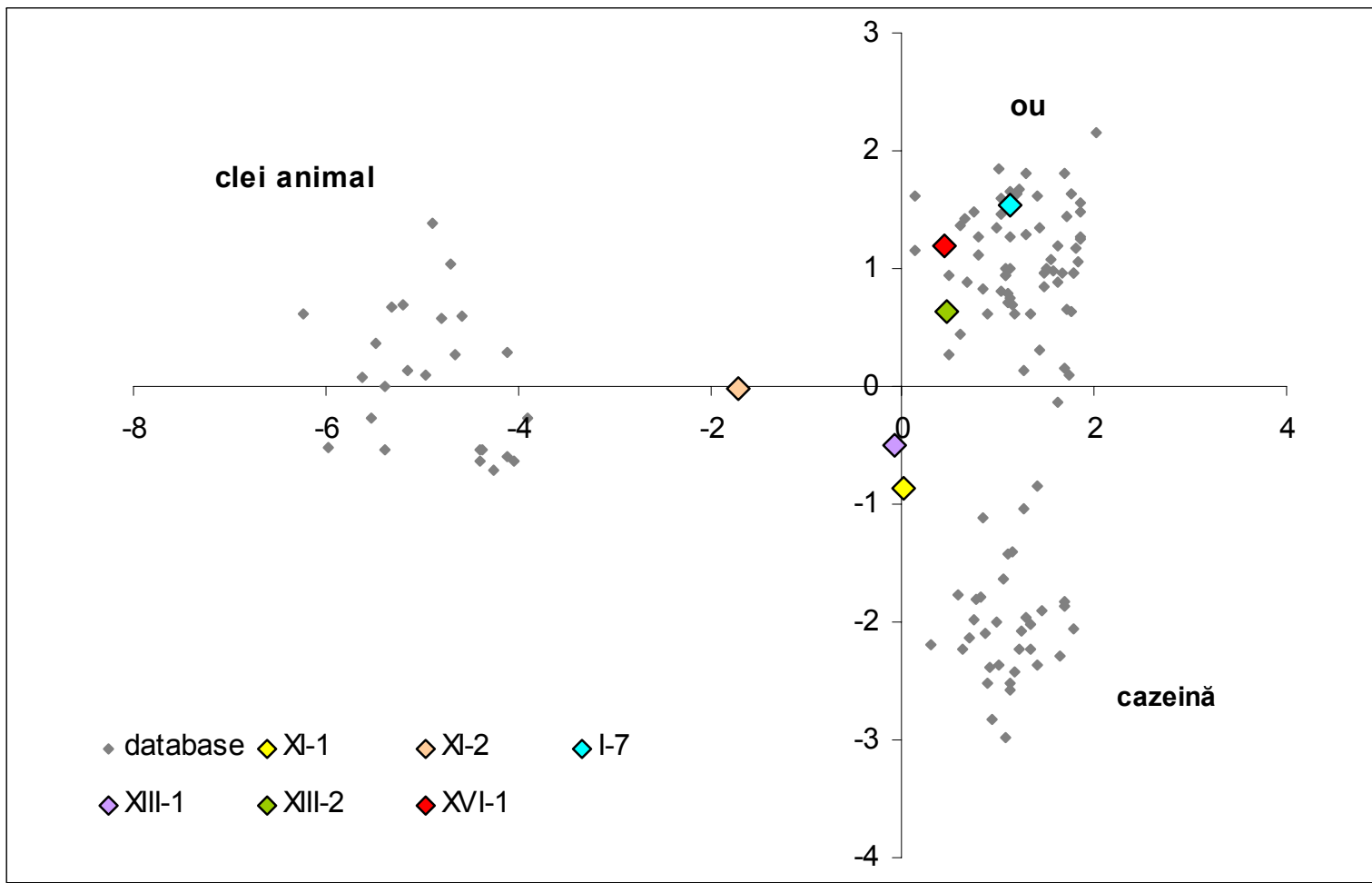


Fig. 6 PCA score plot al compoziției procentuale de aminoacizi a fracțiunilor proteice a probelor de pe icoane de Nicula

Cod probă	Profilul fracțiunii lipidico-rășinoasă						Profilul fracțiunii glucidice									μg/% în probă
	P/S	A/P	Σ DC	μg/% în probă	Colesterol	Rășină colofoniu	Xyl	Ara	Ram	Fuc	A.gal	A.glu	Glu	Man	Gal	
XI-1	1.7	2.7	66.0	14.1/ 1.3	lipsă	lipsă	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XI-2	1.0	6.0	77.9	13.9/ 3.2	lipsă	lipsă	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V-1/ I-7	1.1	1.8	55.9	32.6/ 2.7	urme	prezent	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	< LD
XIII-1	1.1	1.6	52.1	31.2/ 5.2	lipsă	lipsă	NC	31.7	0.0	0.0	0.0	0.0	< LD	39.6	28.7	0.41/ 0.07
XIII-2	1.5	1.5	51.9	45.1/ 3.8	lipsă	lipsă	< LD	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	< LD	47.5	45.5	1.13/ 0.1
XIV-2	0.8	2.7	58.5	11.5/ ?	lipsă	lipsă	NC	41.5	< LD	< LD	< LD	< LD	NC	36.4	22.1	1.02/ ?

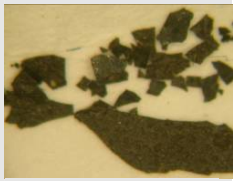
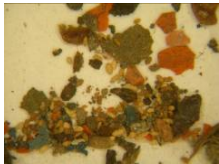
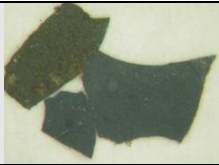
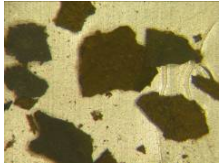
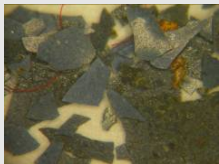
Tabel 6 Prezentarea rezultatele obținute la analiza fracțiunii lipidico-rășinoase și a fracțiunii glucidice a probelor prelevate de la icoanele de Nicula (Nordul Transilvaniei); (P/S- raport procentual acid palmitic/acid stearic; A/P- raport procentual acid azelaic/ acid palmitic; Σ DC- suma procentelor de acizi dicarboxilici; NC – nu s-a luat în considerare; < LD – sub limita de detecție; - nu există date)

Icoane de Țara Făgărașului (sau Țara Oltului)

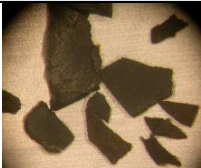
Icoanele analizate din Țara Oltului (Făgărașului), provenind preponderent din prima jumătate a secolului XIX, prezintă o utilizare relativ consecventă de lianți, utilizând totuși amestecuri complexe. În fracțiunea proteică a probelor analizate s-a determinat preponderent ou, în cantități mai mici sau mai mari. Frațiunea lor lipidică conține cantități însemnate de ulei de in, cu excepția unui singur caz, când profilul lipidic este apropiat de cel caracteristic lipidelor din ou. În trei probe s-au determinat urme de rășină colofoniu. În două din fracțiunile glucidice ale probelor analizate profilul glucidic determinat sugerează prezența gumei arabice.

Savu Moga, un iconar distinct al zonei, activ în a doua jumătate a secolului XIX, continuă tradiția iconarilor anonimi de la începutul secolului. Și lianții lui conțin ou în fracțiunea proteică (sigura excepție, când s-a identificat clei animal, se datorează probabil unei intervenții de restaurare) și cantități însemnate de ulei de in în fracțiunea lipidică, mai puțin într-un caz, unde profilul lipidic este cel caracteristic oului, însă în acest caz icoana este nesemnată, doar atribuită lui Savu Moga. Frațiunea glucidică a singurei probe la care s-a analizat nu conține material glucidic.



Din lucrările lui Matei Țimforea, provenind tot din a doua jumătate a secolului XIX, s-au analizat doar trei, ceea ce nu permite trasarea unor concluzii generale. Cert este că straturile de culoare ale lui Țimforea au o finețe și o rezistență mult peste toate cele ale celelalte icoane analizate, ceea ce denotă o tehnică mai elevată a iconarului. Liantul probelor analizate este un amestec complex care conține ou, clei animal, gumă arabică și ulei de in. Rășina de colofoniu considerat a fi liantul caracteristic al iconarului a lipsit însă în două dintre probele analizate, în al treilea fiind prezent doar în urme.

Cod probă	Denumirea icoanei din care provine	Nr. inv.	Greutatea probei	Descrierea probei	Microfotografie
XI-3	Sf. Nicolae, Țara Oltului (Făgăraș) prima parte a sec. XIX.	T45-OC	0.2 mg	Fragmente de strat de culoare de culoare negru	
XI-4	Sf. Nicolae, Țara Oltului (Făgăraș) prima parte a sec. XIX	T50-OC	0.1 mg	Fragmente de strat de culoare dislocate din care s-au ales câteva fragmente de culoare albastru	
III-3	Iisus pe tron, Făgăraș, Ioan Pop, 1837	134-OC	< 0.1 mg	Fragmente de strat de culoare albastru cu un strat de depunere pe partea de verso	
XIII-3	Sf. Dumitru Țara Oltului? (Făgăraș) prima parte a sec. XIX.	14-OC	0.1 mg	Fragmente fragile de strat de culoare albastru cu depozite semnificative de praf	
XIII-4	Sf. Nicolae, Țara Oltului, mijloc de sec. XIX.	101	0.2 mg	Fragmente de strat de culoare dislocate din care s-au ales câteva fragmente mai curate de culoare albastru	
KHM 2	Tăierea capului lui Sf. Ioan Botezătorul, Țara Oltului, prima parte a sec. XIX.	2779-OC	-	Fragmente dislocate	-
KHM1	Icoană de Țara Oltului, datat 1883 (Tămaș?)	Colecție privată (P)	-	Fragmente dislocate	-

Tabel 7. Descrierea probelor prelevate di stratul de culoare aș icoanelor pe sticlă din Țara Oltului (Făgărașului)

Cod probă	Denumirea icoanei din care provine	Nr. inv.	Greutatea probei	Descrierea probei	Micro fotografie
XIV-6	Bunavestire , Savu Moga, a doua jumătate a sec. XIX.	2616-OC	<0.1mg	Fragmente de strat de culoare roșu	-
XIV-7 KHM2	Încoronarea Fecioarei , Savu Moga, a doua jumătate a sec. XIX.	1142	0.1 mg	Fragmente de strat de culoare albastru deschis	-
XIV-8 KHM2	Stretenia (Întâmpinarea Domului/ Prezentarea la templu) Savu Moga?, a doua jumătate a sec. XIX.	1115	0.1 mg	Fragmente de strat de culoare alb	-
XIV-5 XVII-1	Iisus pe tron , Savu Moga?, a doua jumătate a sec. XIX.	T79-OC	0.1 mg 0.75 mg	Fragmente dislocate cu depuneri de murdărie, s-a ales fragmente albe și albastre mai curate	
KHM1	Prăznicar , Savu Moga, mijloc de sec. XIX.	-	-	Fragmente răzuite din albastru fond și o zonă de culoare roșu	-

Tabel 8. Descrierea probelor analizate din icoanele pe sticlă ale lui Savu Moga (Țara Oltului)

Cod probă	Denumirea icoanei din care provine	Nr. inv.	Greutatea probei	Descrierea probei	Microforografie
XIV-3	Sf. Ilie, a doua jumătate a sec. XIX.	T83-OC (alb-negru)	1.1mg	Fragmente dislocate, omogene, foarte subțiri, cu o duritate remarcabilă, s-au ales două fragmente albe, îndepărtându-se pe cât posibil depunerile de murdărie	
XVI(16)-2			0.2 mg		
XIV-4	Sf. Haralambie a doua jumătate a sec. XIX.	2751	<0.1mg?	Căzături de culoare roșie din care s-au ales câteva fragmente mai curate	
XVI(16)-3			0.2 mg		
KHM1	Maica Domnului Îndurerată, datat 1884	187-OC	-	Alb răzuit din marginea dreapta sus	-

Tabel 9. Descrierea probelor analizate din icoanele pe sticlă ale lui Matei Țimforea (Țara Oltului)

Denumirea icoanei și încadrarea în timp	Cod probă (greutatea probei)	Rezultate fracțiune proteică (cantitatea de material proteic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune glucidică (cantitatea de material glucidic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune lipidică-rășinoasă (cantitatea de material lipidic, procentul lui în probă, observații)
Sf. Nicolae , Țara Oltului (Făgăraș) prima parte a sec. XIX.	XI-3 (0.2 mg)	Ou (5.0 ug, 2.6%)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit (9.6 ug, 4.8%)
Sf. Nicolae , Țara Oltului (Făgăraș) prima parte a sec. XIX	XI-4 (0.1 mg)	Ou (0.5 ug, 0.5%)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit (1.9 ug, 1.9%)
Iisus pe tron , Făgăraș, Ioan Pop, 1837	III-3 (<0.1mg)	Ou (0.44ug)	Sub limita de detecție (blanc)	Ulei de in îmbătrânit urme de rășină colofoniu (3.9ug)
Sf. Dumitru Țara Oltului? (Făgăraș) prima parte a sec. XIX.	XIII-3 (0.1 mg)	Ou (cu Omix, 1.0ug, 1.0%)	Glucide din ou și gumă arabică + urmele unei contaminări (xyl, gluc peste LD) (1.5ug/ 1.5%)	Apropiat de Profilul lipidic caracteristic oului (2,4 μg/ 2.4%)
Sf. Nicolae , Țara Oltului, mijloc de sec. XIX.	XIII-4 (0.2 mg)	Ou (cu Omix, 0.31ug, 0.2%)	Glucide din ou și gumă arabică (1.0ug/0.5%)	Ulei de in îmbătrânit (22.6ug, 11.3%)
Tăierea capului lui Sf. Ioan Botezătorul , Țara Oltului, prima parte a sec. XIX.	KHM 2	Urme de ou (?)	Nu s-a analizat	Ulei de in urme de rășină colofoniu
Icoană de Țara Oltului , datat 1883 (Tâmas?)	KHM1	Ou, urme de clei animal	Nu s-a analizat	Ulei de in urme de rășină colofoniu

Tabel 10. Prezentarea sintetică a rezultatelor obținute la analiza probelor prelevate de la icoanele pe sticlă din Țara Oltului (Făgărașului)

Denumirea icoanei și încadrarea în timp	Cod probă (greutatea probei)	Rezultate fracțiune proteică (cantitatea de material proteic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune glucidică (cantitatea de material glucidic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune lipidică-rășinoasă (cantitatea de material lipidic, procentul lui în probă, observații)
Bunavestire , Savu Moga, a doua jumătate a sec. XIX.	XIV-6 (<0.1mg)	Ou (0.35ug, ?%)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit (2.3ug)
Încoronarea Fecioarei , Savu Moga, a doua jumătate a sec. XIX.	XIV-7 (0.1mg)	Ou fără Omix, (0.36ug/ 0.36 %)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit (2.6ug, 2.6%)
	KHM2	urme de clei animal	Nu s-a analizat	Ulei de in
Stretenia (Întâmpinarea Domului/ Prezentarea la templu) Savu Moga?, a doua jumătate a sec. XIX.	XIV-8 (<0.1mg)	Clei animal fără Omix (2.8ug)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit (8.5ug)
	KHM2	Clei animal	Nu s-a analizat	Nu s-a detectat ulei (probă mult prea mică?)
Iisus pe tron , Savu Moga?, a doua jumătate a sec. XIX.	XIV-5 (0.1mg)	Ou cu Omix (3.5ug, 0,5%)	Sub limita de detecție (blanc)	Apropiat de Profilul lipidic caracteristic al oului (8.1 ug, 1%)
	XVII-1 (0.75mg)			
Prăznicar , Savu Moga, mijloc de sec. XIX.	KHM1	Ou, urme de clei animal (?)	Nu s-a analizat	Ulei de in , urme de rășină colofoniu, urme de colesterol

Tabel 11. Prezentarea sintetică a rezultatelor obținute la analiza probelor prelevate de la icoanele pe sticlă atribuite lui Savu Moga (Țara Oltului)

Denumirea icoanei și perioada de proveniență presupusă	Cod probă (greutatea probei)	Rezultate fracțiune proteică (cantitatea de material proteic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune glucidică (cantitatea de material glucidic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune lipidică-rășinoasă (cantitatea de material lipidic, procentul lui în probă, observații)
Sf. Ilie , a doua jumătate a sec. XIX.	XIV-3 (1.1mg?)	Ou și clei animal	Glucide prezente, profil glucidic complex, posibil gumă arabică și contaminare cu rumeguș de lemn (1.2ug/ ??0.1%)	Ulei de in îmbătrânit (90.6ug, 8.2%)
	XVI(16)-2 (0.2 mg)	(fără Omix, 0.47ug, 0.2%)		
Sf. Haralambie a doua jumătate a sec. XIX.	XIV-4 (<0.1mg?)	Ou și clei animal? (urme de Hyp)	Gumă arabică și glucide din ou + posibil contaminare (xyl, gluc peste DL) (1.4ug, ?%)	Ulei de in îmbătrânit (11.5ug, ?%)
	XVI(16)-3 (0.2 mg)	(fără Omix, 0.8ug, 0.4%)		
Maica Domnului Îndurerată datat1884	KHM1	Clei animal, urme de ou	Nu s-a analizat	Ulei de in , urme de colesterol, urme de rășină colofoniu

Tabel 12. Prezentarea sintetică a rezultatele obținute la analiza probelor prelevate de la icoane de Matei Țimforea

Cod probă	ala	gly	val	leu	ile	ser	pro	phe	asp	glu	hyp	Conținut de proteine al probei	PC1	PC2
XI-3	8.1	7.7	8.0	12.1	7.1	6.3	4.1	7.8	19.6	19.1	0.0	5.0 ug, 2.5%	-1.3212	-1.2524
XI-4	8.8	15.1	8.6	16.0	8.4	6.6	5.6	6.2	8.2	16.6	0.0	0.5 ug, 0.5%	-0.5149	-0.2819
III-3	10.2	8.1	11.6	17.1	8.5	9.3	2.3	0.0	16.3	16.7	0.0	0.44ug,0.44%	-1.1361	-1.4902
XIII-3	9.9	15.2	9.5	12.8	6.9	3.7	8.0	5.6	11.5	16.9	0.0	1.0ug, 1.0%	0.2360	-0.1933
XIII-4	7.6	13.8	6.6	10.0	5.4	11.9	5.6	6.9	12.6	19.6	0.0	0.31ug, 0.2%	0.0602	-0.8512
XIV-6	5.6	16.9	6.3	10.9	6.1	15.3	3.4	6.0	14.8	14.6	0.0	0.35ug	-0.2525	-1.6361
XIV-7	8.3	18.0	8.7	16.8	8.2	8.9	4.0	5.8	11.0	10.3	0.0	0.36ug/ 0.36 %	-0.6301	-1.3789
XIV-8	11.9	32.5	5.4	6.7	3.4	3.6	11.1	3.2	8.3	10.2	3.7	2.8ug	4.1828	-0.4026
XVII-1	8.0	8.3	9.9	12.6	6.8	11.4	6.8	5.5	12.2	18.4	0.0	3.5ug/ 0,5%	-0.7623	-0.5991
XVI(16)-2	8.5	21.4	5.7	8.2	4.0	6.3	6.4	4.3	13.2	18.5	3.4	0.46 μg/ 0.2%	1.9527	-0.4064
XVI(16)-3	8.9	16.7	7.4	10.6	5.5	15.1	5.5	4.6	9.7	13.9	1.9	0.84 μg/ 0.4%	0.9262	-1.3851

Tabel 13. Ponderea procentuală a aminoacizilor în fracțiunile proteice ale icoanelor din Țara Oltului , inclusiv a celor realizate de personalitățile distincte din zonă, Savu Moga și Matei Țimforea, și valorile celor două componente principale determinate prin PCA

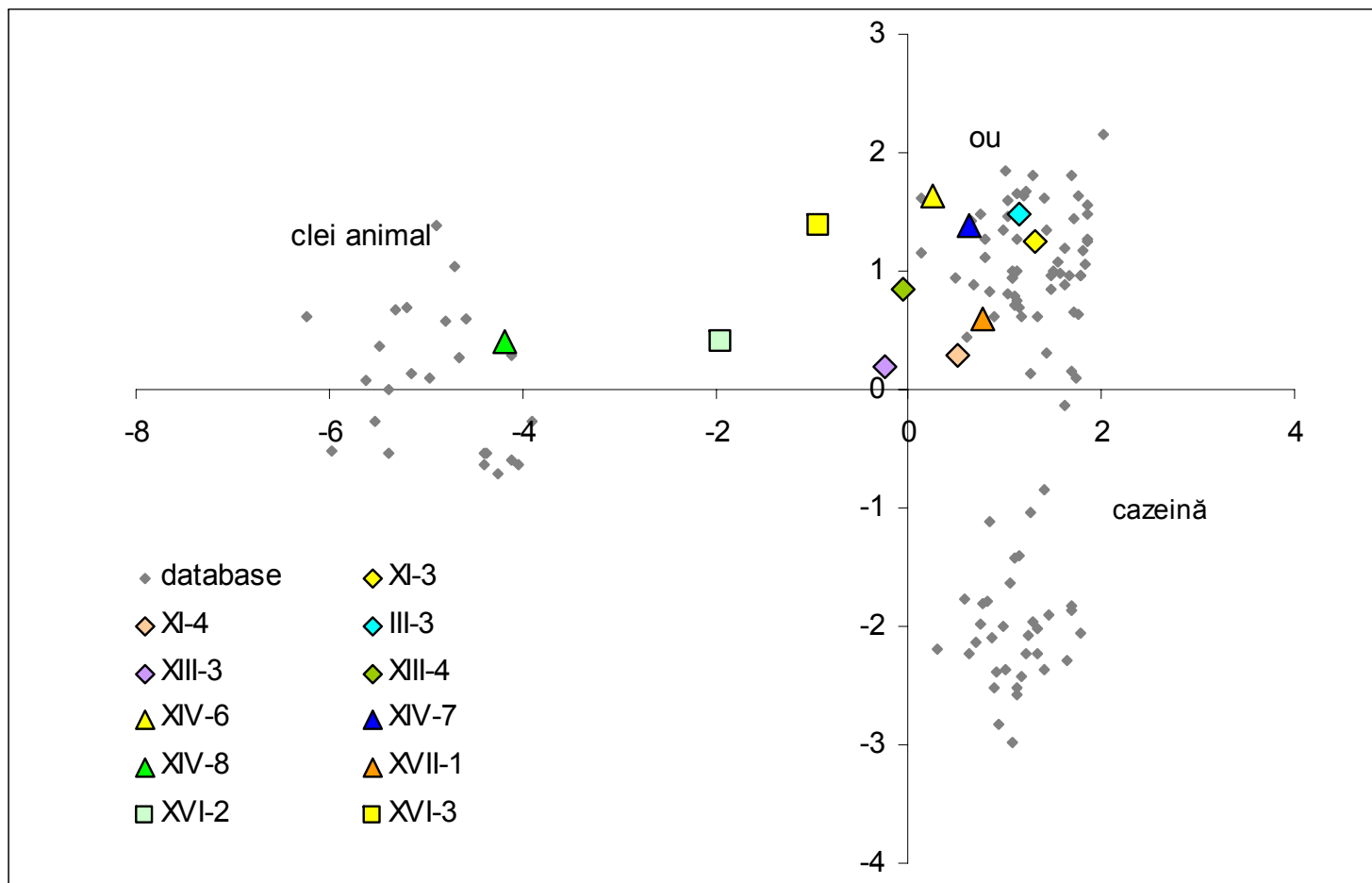


Fig. 7 PCA score plot al compoziției procentuale în aminoacizi a fracțiunilor proteice a probelor provenind de pe icoane din Țara Oltului, inclusiv a celor realizate de personalitățile distincte din zonă, Savu Moga și Matei Țimforea

Cod probă	Profilul fracțiunii lipidico-rășinoasă						Profilul fracțiunii glucidice									μg/% în probă
	P/S	A/P	Σ DC	μg/% în probă	Colesterol	Rășină colofoniu	Xyl	Ara	Ram	Fuc	A.gal	A.glu	Glu	Man	Gal	
XI-3	1.1	3.1	66.9	9.6/4.8	lipsă	lipsă	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XI-4	0.9	1.7	47.4	1.9/1.9	lipsă	lipsă	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
III-3	1.2	1.7	51.8	3.9	lipsă	urme	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	< LD
XIII-3	1.7	0.02	1.5	2.4/2.4	lipsă	lipsă	NC	38.1	0.0	0.0	0.0	0.0	NC	30.5	31.5	1.5/1.5
XIII-4	1.1	1.9	53.2	22.6/11.3	lipsă	lipsă	NC	16.4	4.6	0.0	0.0	0.0	NC	44.2	34.8	1.03/0.5
XIV-6	0.7	1.3	39.5	2.3	lipsă	lipsă	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XIV-7	0.8	1.4	43.0	2.6/2.6	lipsă	lipsă	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XIV-8	0.8	3.7	67.1	8.5	lipsă	lipsă	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XVII-1	1.4	0.1	6.7	8.1, 1.0	lipsă	lipsă	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	< LD
XIV-3	1.4	4.2	74.3	90.6/8.2	lipsă	lipsă	< LD	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	< LD	47.5	45.5	1.15
XIV-4	0.9	3.2	63.3	11.5	lipsă	lipsă	NC	16.4	4.6	0.0	0.0	0.0	NC	44.2	34.8	1.45

Tabel 14. Prezentarea rezultatele obținute la analiza fracțiunii lipidico-rășinoase și a fracțiunii glucidice a probelor prelevate de la icoanele de Tara Oltului inclusiv a celor realizate de personalitățile distincte din zonă, Savu Moga și Matei Țimforea

(P/S- raport procentual acid palmitic/acid stearic; A/P- raport procentual acid azelaic/ acid palmitic; Σ DC- suma procentelor de acizi dicarboxilici;

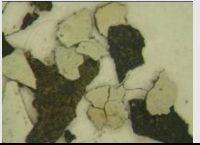
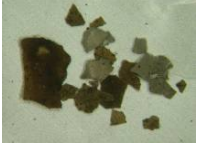
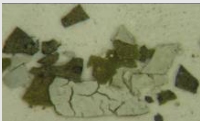

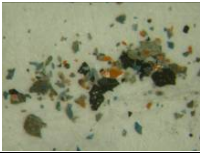
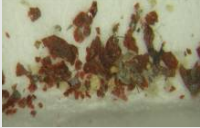
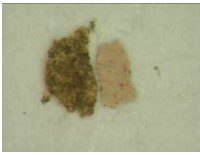
NC – nu s-a luat în considerare; < LD – sub limita de detecție; - nu există date)




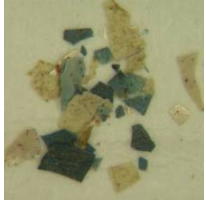

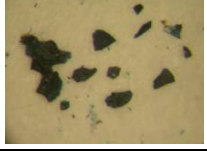
Icoanele de Șcheii Brașovului

Probele disponibile din zona Șcheii au fost de la icoane care stilistic au fost considerate ca fiind din a doua parte a secolului XIX. În baza probelor analizate se poate concluziona că liantul folosit pentru realizarea stratului de culoare a icoanelor din această zonă și perioadă este în majoritatea cazurilor un amestec. Componenta lor proteică este în peste jumătate din icoanele analizate ou (aprox 60%), dar apare și clei animal (aprox. 30% din cazuri), respectiv amestecul celor doi lianți proteici. În cazul probelor în care s-a identificat ou și colesterolul din conținutul acestora se poate identifica în cromatograma fracțiunii lipidico-rășinoase numai în trei cazuri, în două din acestea fiind prezent în urme. Motivul este degradarea intensă a acestei componente în stratul de pictură prin procese oxidative³⁵, respectiv prezența lui în concentrații mici (1,5%) în gălbenușul de ou.

O singură icoană pictată cu ou (profilul lipidic conține numai grăsimi din ou), în toate celelalte contribuția conținutului de ulei siccativ este dominant în profilul lipidic al probelor. Rășina colofoniă s-a identificat în patru icoane (aprox. 35% din icoanele analizate).

³⁵ Andreotti et al. 2008

Cod probă	Denumirea icoanei din care provine	Nr. inv.	Greutatea probei	Descrierea probei	Micro fotografie
0	1	2	3	4	5
II-4 V-2	Înmormântarea lui Iisus , a doua jumătate a secolului al XIX-lea	Ohaba 1	<0.1mg 0.9mg	Fragmente albe; partea din dos a probelor prezenta un strat gălbui, toata suprafața lor are depuneri de murdărie	
IV-3 V-3	Botezul Domnului , a doua jumătate a secolului al XIX-lea	Ohaba 16	1,4mg 0.9mg	Fragmente albe; partea din dos a probelor prezenta un strat gălbui, toata suprafața lor are depuneri de murdărie	
IV-4 VI-3 VII-2	Masa Raiului , sfârșitul secolului al XIX-lea	Ohaba 22	0,6mg <0.1mg 0.7 mg	Fragmente albe; partea din dos a probelor prezenta un strat gălbui, toata suprafața lor are depuneri de murdărie (la a treia determinare s-ales un fragment cu roșu)	 
VI-2 VII-1	Sf. Paraschiva , a doua jumătate a secolului al XIX-lea	Ohaba 17	<0.1mg <0.1mg	Căzături din care s-au selecționat câteva fragmente albastru deschis, unele cu roșu pe verso, s-au evitat fragmentele cu negru care pot proveni din contur	
VI-1	Masa Raiului , a doua jumătate a secolului al XIX-lea	Ohaba 18	<0.1mg	Fragmente cu roșu, cu depuneri de murdărie	
VI-4 VII-3 X-3	Învierea lui Iisus , a doua jumătate a secolului al XIX-lea	60-OC	<0.1mg 0,2mg <0.1mg	Fragmente cu alb-roz pe o parte și un strat cu galben pe partea cealaltă, cantitate mică de depuneri de murdărie	

0	1	2	3	4	5
VII-4 X-4	Încoronarea Maicii Domnului , sfârșitul secolului al XIX-lea	105-OC	0,6mg <0.1mg	Fragmente de strat de culoare roșu pe o parte și verde pe partea cealaltă, la a doua determinare fragmente cu alb	
VIII-1 X-1	Sfânta Paraschiva , sfârșitul secolului al XIX-lea	20-OC	0.3mg <0.1mg	Fragmente de strat de culoare alb, cu un strat gălbui pe dosul probelor, la a doua determinare fragmente cu alb și albastru	
VIII-2 X-2	Maica Domnului alăptând , sfârșitul secolului al XIX-lea	28-OC	0.1mg <0.1mg	Fragmente de strat de culoare roșu-portocaliu pe o parte și galben pe partea cealaltă	
VIII-3	Cina cea de taina , sfârșitul secolului al XIX-lea	47-OC	<0.1mg	Fragmente de strat de culoare cu alb și cu albastru	
VIII-4	Cei Trei Ierarhi , sfârșitul secolului al XIX-lea	221-OC	<0.1mg	Fragmente de strat de culoare cu roșu și cu albastru	
IX-1	Prohodul lui Iisus (Punerea în mormânt), a doua jumătate a secolului al XIX-lea	59-OC	<0.1mg	Fragmente albastre de strat de culoare	

Tabel 15. Descrierea probelor prelevate din stratul de culoare al icoanelor pe sticlă din Șcheii Brașovului

Denumirea icoanei și perioada de proveniență presupusă	Cod probă (greutatea probei)	Rezultate fracțiune proteică (cantitatea de material proteic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune glucidică (cantitatea de material glucidic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune lipidică-rășinoasă (cantitatea de material lipidic, procentul lui în probă, observații)
0	1	2	3	4
Înmormântarea lui Iisus, a doua jumătate a secolului al XIX-lea	II-4 (<0.1mg) V-2 (0.9mg)	Clei animal (7.2ug, 0.8%)	Material glucidic prezent probabil contaminare biologică	(6.3ug) Ulei de in îmbătrânit Urme de rășină colofoniu și colesterol (V-2)
Botezul Domnului, a doua jumătate a secolului al XIX-lea	IV-3 (1,4mg) V-3 (0.9mg)	Ou (Omix, 0.39ug, 0.03%)	Material glucidic prezent probabil contaminare biologică	(17.4ug, 1.2%) Profil lipidic caracteristic oului Rășină colofoniu
Masa Raiului, sfârșitul secolului al XIX-lea	IV-4 (0,6mg) VI-3 (<0.1mg) VII-2 (0.7 mg)	Rezultate neconcludente	Material glucidic prezent probabil contaminare biologică	Ulei de in îmbătrânit Rășină colofoniu (9.3ug, 1.3%)
Sf. Paraschiva, a doua jumătate a secolului al XIX-lea	VI-2 (<0.1mg) VII-1 (<0.1mg)	(fără Omix, 0.6ug) Ou și clei animal	Nu s-a analizat	(1.7ug) Ulei de in îmbătrânit
Masa Raiului, a doua jumătate a secolului al XIX-lea	VI-1 (<0.1mg)	Ou (fără Omix, 7.2ug)	Nu s-a analizat	Ulei de in îmbătrânit Rășină colofoniu (3.0ug)

0	1	2	3	4
Învierea lui Iisus, a doua jumătate a secolului al XIX-lea	VI-4 (<0.1mg) VII-3 (0,2mg) X-3 (<0.1mg)	Ou (1.9ug, fără Omix)	Nu s-a analizat	(3.9ug, 1.9%) Ulei de in îmbătrânit (5.1ug)
Încoronarea Maicii Domnului, sfârșitul secolului al XIX-lea	VII-4 (0,6mg) X-4 (<0.1mg)	Ou (fără Omix, 7.0ug)	Nu s-a analizat	(9.7ug, 1.6%) Ulei de in îmbătrânit (4ug)
Sfânta Paraschiva, sfârșitul secolului al XIX-lea	VIII-1 (0.3mg) X-1 (<0.1mg)	Ou (fără Omix, 4.6ug)	Sub limita de detecție (blanc)	Ulei de in îmbătrânit (7.6 ug)
Maica Domnului alăptând, sfârșitul secolului al XIX-lea	VIII-2 (0.1mg) X-2 (<0.1mg)	Ou (2.3ug, ?%)	Sub limita de detecție (blanc)	Ulei de in îmbătrânit (5.9 ug)
Cina cea de taina, sfârșitul secolului al XIX-lea	VIII-3 (<0.1mg)	Clei animal (cu Omix, 0.23ug, la DL)	Sub limita de detecție (blanc)	Ulei de in îmbătrânit (5.7 ug)
Cei Trei Ierarhi, sfârșitul secolului al XIX-lea	VIII-4 (<0.1mg)	Clei animal (cu Omix, 3.3ug,)	Sub limita de detecție (blanc)	AG sub limita de detecție Profil apropiat de tempera grassa; nu s-a găsit colesterol sau colofoniu

Tabel 16 Prezentarea sintetică a rezultatele obținute la analiza probelor prelevate de la icoane pe sticlă studiate din Șcheii Brașovului

Cod probă	ala	gly	val	leu	ile	ser	pro	phe	asp	glu	hyp	Conținut de proteine al probei	PC1	PC2
II-4	11.4	30.6	4.6	5.8	2.8	6.8	12.7	1.5	9.8	9.9	4.1	7.2μg, 0.8%	4.4726	-0.4035
IV-3	6.8	17.7	5.5	10.4	5.0	13.9	7.1	4.0	12.6	17.1	0.0	0.4μg, 0.03%	0.8709	-0.6867
VI-2	6.4	20.2	4.0	7.4	3.6	6.3	9.6	5.2	19.1	13.2	4.1	0.6μg	2.0171	-0.6871
VI-1	8.5	9.2	10.0	16.8	6.5	6.6	4.4	6.3	15.2	16.5	0.0	7.1μg	-1.3040	-1.01038
X-3	9.3	17.0	9.2	13.8	7.0	4.0	9.7	3.3	13.6	13.0	0.0	1.9μg	0.4769	-0.21809
X-4	7.5	19.0	6.7	12.9	5.2	9.1	4.9	4.2	15.6	14.6	0.0	7.0μg	0.4084	-1.15919
X-1	5.4	9.2	7.3	11.5	5.2	9.2	10.9	6.6	14.6	20.1	0.0	4.6μg	-0.3334	0.36342
X-2	10.4	24.1	7.8	15.6	6.1	4.1	7.9	4.7	9.0	10.3	0.0	2.3μg	1.1349	-0.58167
VIII-3	5.1	10.9	4.1	6.1	3.5	3.7	8.8	3.3	5.7	20.6	28.2	0.22μg	4.5749	-1.65977
VIII-4	9.9	24.0	3.2	4.2	1.9	3.6	14.5	4.5	10.9	16.0	7.4	3.3μg	4.4394	0.48536

Tabel 17. Ponderea procentuală a aminoacizilor în structura fracțiunilor proteice ale icoanelor de la Șcheii Brașovului și valorile celor două componente principale determinate prin PCA

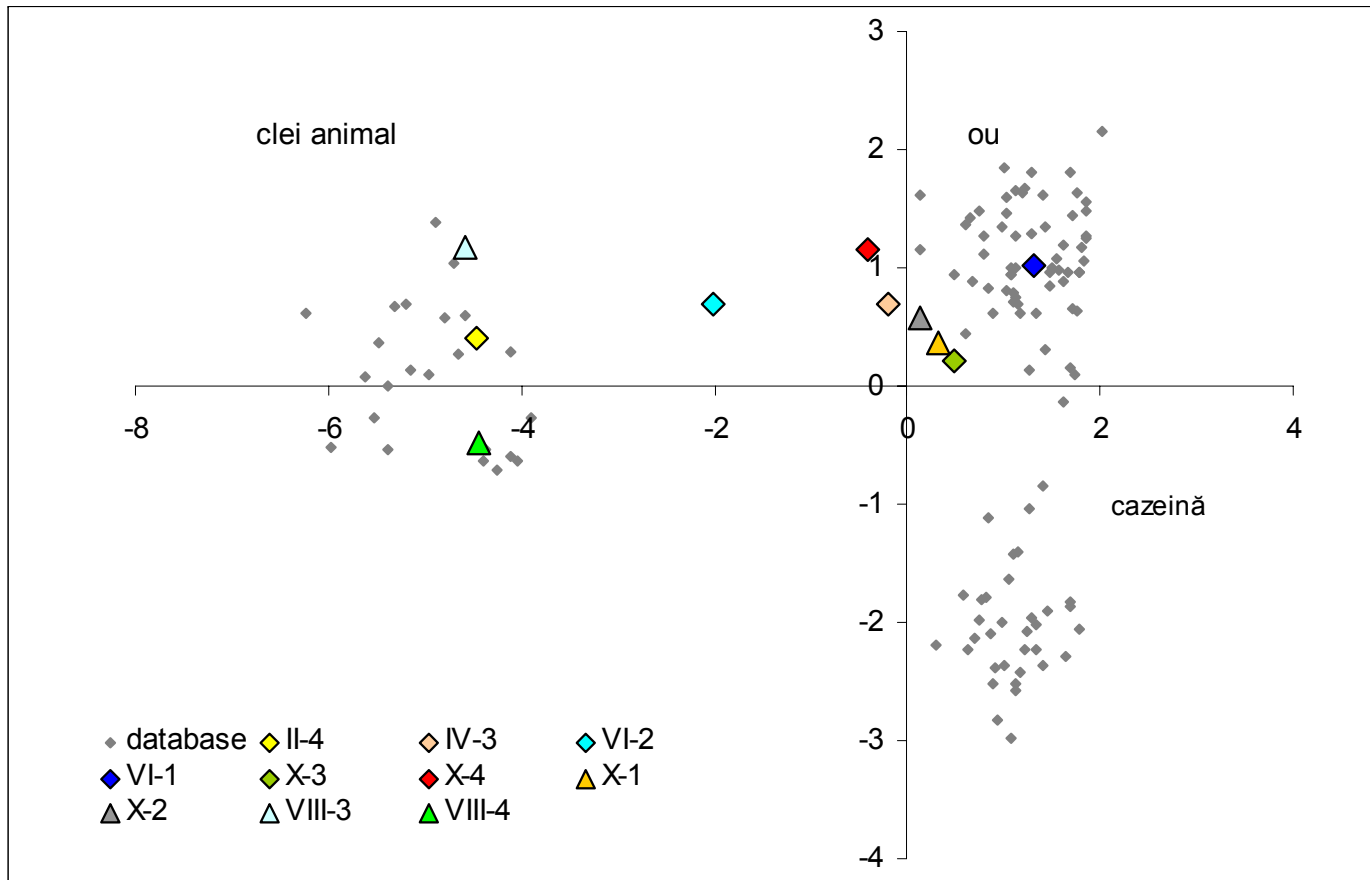
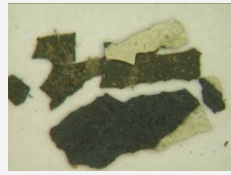
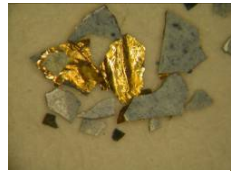


Fig. 8. PCA score plot al fracțiunilor proteice aferente probelor de pe icoane de Șcheii Brașovului

Cod probă	Profilul fracțiunii lipidico-rășinoase					
	P/S	A/P	Σ DC	μg/% în probă	Colesterol	Rășină colofoniu
II-4	0.6	1.7	45.9	6.3/ 1.3	lipsă	urme
IV-3	3.2	0.1	7.3	17.4/ 1.2	urme	prezent
VII-2	1.1	1.8	55.9	9.3/ 1.3	urme	prezent
VI-2	0.7	2.0	46.8	1.7	lipsă	lipsă
VI-1	0.7	1.8	40.3	3.0	lipsă	prezent
VII-3	0.9	1.3	43.1	3.9/ 1.9	lipsă	lipsă
VII-4	1.2	1.4	48.5	9.7/ 1.6	lipsă	lipsă
X-1	0.8	3.8	65.0	7.6	lipsă	lipsă
X-2	0.9	2.4	56.3	5.9	lipsă	lipsă
VIII-3	1.1	1.9	56.1	5.7	lipsă	lipsă
VIII-4	-	-	-	0.56	lipsă	lipsă

Tabel 18 Prezentarea rezultatele obținute la analiza fracțiunii lipidico-rășinoase a probelor prelevate de la icoanele de Șcheii Brașovului (P/S- raport procentual acid palmitic/acid stearic; A/P- raport procentual acid azelaic/ acid palmitic; Σ DC- suma procentelor de acizi dicarboxilici NC – nu s-a luat în considerare; < LD – sub limita de detecție; - nu există date)

Icoane din alte centre

Cod probă	Denumirea icoanei din care provine	Nr. inv.	Greutatea probei	Descrierea probei	Microfotografie
III-2	Archangelul Mihail, Ierņuțeni, județul Mureș, datat 1806	1231-OC	0.2mg	Fragmente dislocate de strat de culoare din care s-au ales câteva fragmente albastre; depuneri de murdărie pe verso	
IX-2	Cei trei ierarhi, Mărginimea Sibiului-Săliște, probabil Ion Morar, a doua jumătate a sec. XIX:	1098	< 0.1mg	Fragmente de strat de culoare alb și albastru, s-a evitat selectarea celor cu foiță aurie pe verso	
KHM1	Maica Domnului cu Pruncul, datat 1837, Simion Poienaru, Valea Sebeșului, Laz	-	-	Fragmente dislocate de strat de culoare	-
KHM2	Învierea, Simion Poienaru, Valea Sebeșului, Laz	1718	-	Fragmente dislocate de strat de culoare	-

Tabel 19 Descrierea probelor analizate din alte centre

Denumirea icoanei și încadrarea în timp	Cod probă (greutatea probei)	Rezultate fracțiune proteică (cantitatea de material proteic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune glucidică (cantitatea de material glucidic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune lipidică-rășinoasă (cantitatea de material lipidic, procentul lui în probă, observații)
Archangelul Mihail , Iernuțeni, județul Mureș, datat 1806	III-2 (0.2mg)	Sub limita de detecție (0.07ug, 0,03%) urme de Hyp (Ale), dacă totuși ar fi proteină ar putea fi clei animal	Sub limita de detecție	Ulei de in îmbătrânit (5.9ug, 2.9%)
Cei trei ierarhi , Mărginimea Sibiului-Săliște, probabil Ion Morar, a doua jumătate a sec. XIX:	IX-2 (<0.1mg)	Ou și clei animal (0.23ug)	Sub limita de detecție	Ulei de in îmbătrânit (10.9ug) Cantități mai însemnate de rășină colofoniu
Maica Domnului cu Pruncul , datat 1837, Simion Poienaru, Valea Sebeșului, Laz	KHM1	Ou, urme de clei animal	Nu s-a analizat	Ulei de in Urme de colesterol, urme de rășină colofoniu
Învierea , Simion Poienaru, Valea Sebeșului, Laz	KHM2	Ou	Nu s-a analizat	Ulei de in

Tabel 20 Sintetizarea rezultatelor obținute la analize probelor prelevate din alte centre de iconari

Cod probă	ala	gly	val	leu	ile	ser	pro	phe	asp	glu	hyp	Conținut de proteine al probei	PC1	PC2
III-2 (0.2mg)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	prezent	< LD	-	-
IX-2 (<0.1mg)	5.5	9.4	5.5	8.3	4.4	4.9	9.6	4.6	13.0	25.1	9.6	0.23	1.6505	-1.23288

Tabel 21 Ponderea procentuală a aminoacizilor în fracțiunea proteică ale icoanelor din alte centre și valorile celor două componente principale determinate prin PCA

Cod probă	Profilul fracțiunii lipidico-rășinoasă						Profilul fracțiunii glucidice									μg/% în probă
	P/S	A/P	Σ DC	μg/% în probă	Colesterol	Rășină colofoniu	Xyl	Ara	Ram	Fuc	A.gal	A.glu	Glu	Man	Gal	
III-2	1.2	1.0	35.8	5.9/ 2.9	lipsă	lipsă	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	< DL
IX-2	1.8	1.5	52.5	10.9	lipsă	prezent	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	< DL

Tabel 22 Prezentarea analitică a rezultatele obținute la analiza fracțiunii lipidico-rășinoase și a fracțiunii glucidice a probelor prelevate de la icoanele din alte centre (P/S- raport procentual acid palmitic/acid stearic; A/P- raport procentual acid azelaic/ acid palmitic; Σ DC- suma procentelor de acizi dicarboxilici; NC – nu s-a luat în considerare; < LD – sub limita de detecție; - nu există date)

Materialele organice ale tavanelor casetate

O mare parte din monumentele ecleziastice și laice transilvănene sunt decorate cu mobilier, elemente arhitectonice și tâmplării realizate din lemn și pictate. Tavanele casetate sunt specifice bisericilor protestante și catolice în Transilvania. Existența lor poate fi urmărită din secolul al XVI-lea până în zilele noastre. Exemplele, considerate a fi cele mai frumoase – păstrate în număr de șase - datează din secolul al XVI-lea. Din secolul al XVII-lea s-au moștenit în jur de 30 de tavane casetate, din perioada de vârf a răspândirii tavanelor casetate, secolul al XVIII-lea, păstrându-se mai mult de 70 de lucrări. Începând cu sfârșitul secolului al XVIII-lea, începutul secolului al XIX-lea, moda tavanelor casetate cunoaște un declin, revenind apoi ușor în secolul al XX-lea, când se realizează aproximativ 20 de tavane mai modeste.

Probele analizate în contextul prezentei teze au fost furnizate de restaurator Mihály Ferenc, și provin de la tavanele casetate, respectiv mobilierul pictat a cinci biserici din diferite zone ale Transilvaniei (din județele Cluj, Sălaj și Covasna), realizate în secolele XVII și XVIII.

Rezultatul scontat al analizelor a fost obținerea unor informații obiective referitor la materialele proteice utilizate la realizarea picturii tavanelor din lemn, testarea faptului dacă lianții organici utilizați prezintă vreo specificitate legată de perioada istorică sau zona geografică din care provin obiectele, respectiv de culoarea aplicată. De asemenea, s-a dorit și o mai bună înțelegere a fenomenelor de degradare a picturii observată la aceste categorii de obiecte și elaborarea unor strategii pentru restaurare acestora bazată pe informații științifice.



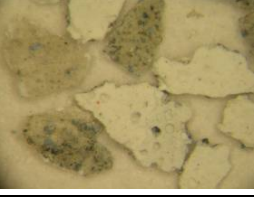
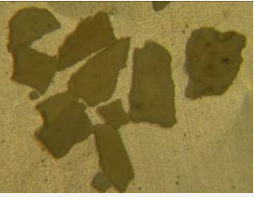
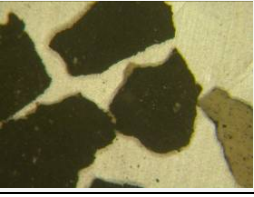
S-au analizat 22 probe prelevate din tavanele a 5 biserici transilvănene, datând din secolele XVII, XVIII, respectiv o probă de la un alt element de mobilier pictat din interiorul uneia din biserici, cunoscut ca fiind realizat de aceeași familie de pictori-tâmplari, deci cu aceeași tehnică.

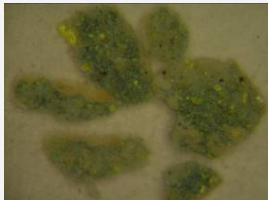



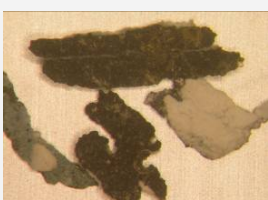
Fracțiunea proteică a probelor conține preponderent clei animal. În trei dintre cazuri s-a determinat ou în amestec cu clei animal, toate cele trei probe provenind de la tavane realizate de pictorul Umling Lőrinc cel bătrân. De remarcat că nu toate culorile folosite de Umling Lőrinc cel bătrân conțin și ou în liant, dintre cele 7 probe care provin de la obiecte realizate de acesta (5 fiind de la același panou!) numai trei conțin ou, culoarea probelor fiind alb sau alb-albastru. Straturile cu negru, roșu, verde și ocră sunt realizate exclusiv cu clei animal. Știind că natura liantului influențează aspectul culorii, explicație posibilă pentru această informație ar fi faptul că pictorul prefera tonul albului și albastrului realizat și cu ou, alături de cleiul uzual. În afara acestei excepții, felul liantului folosit deci de pictorii-tâmplari, pe baza probelor analizate în prezenta lucrare, este cleiul animal, indiferent de perioada de realizare a obiectelor (obiectele din care s-au făcut prelevările datează dintre 1628 și 1746) sau de atelierile de pictori tâmplari din care provin obiectele (tavanele analizate au fost realizate în patru ateliere diferite).

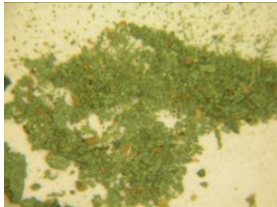

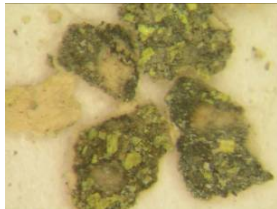

Conținutul glucidic, deși însemnat în cazul unora din probele analizate, prezenta profiluri diferite și greu interpretabile. S-a presupus că glucidele nu provin din liantul original al picturii, ci dintr-o contaminare ulterioară a stratului de culoare. Pentru o mai bună înțelegere a conținutului glucidic s-au analizat două fragmente de lemn din suportul pe care s-a realizat pictura. Profilul glucidic al acestora nu a contribuit semnificativ la elucidarea problemei. Deocamdată se păstrează presupunerea ca conținutul glucidic se datorează contaminării. Datorită poziției lor, între spațiul acoperișului și cel al bisericii, aceste straturi de pictură au fost supuse unui transport intens și frecvent de umiditate (condens din partea interioară, infiltrații din partea superioară), ceea ce e posibil să fi antrenat în stratul de culoare diferite materiale glucidice din lemn, respectiv provenind din procese de biodeteriorare. Oricum, ar fi de dorit continuarea studiului pentru o mai bună elucidare a acestui aspect.

Conținutul lipidic al probelor este sub limita de detecție, cromatogramele aferente nu conțin semnale corespunzătoare colesterolului sau rășinii colofoniu. Rezultatele sunt în concordanță cu aspectul mat al obiectelor analizate, respectiv cu consemnările care ne-au parvenit referitor la tehnica de lucru a pictorilor tâmplari.

Deci, în principiu, comparativ la amestecurile relativ complexe utilizate de iconari, pe baza analizelor realizate se poate concluda că pictorii tâmplari lucrau cu amestecuri mult mai simple, pe bază de clei animal, întâlnindu-se un singur pictor-tâmplar, Umling Lőrinc cel bătrân (cunoscut ca fiind format într-un atelier de pictură pe panou), activ în prima parte a secolului XVIII, care în unele cazuri folosea amestecuri de clei animal și ou. Lianții nu conțineau adaos de material lipidic. Aspectul clar de pictură nevernisată a obiectelor analizate a fost confirmată de lipsa materialelor rășinoase din fracțiunea lipidico-rășinoasă a probelor.

Cod probă	Cod prelevare	Obiectul din care provine proba	Greutatea probei	Descrierea probei	Microfotografie
0	1	2	3	4	5
XII-1	F20	Tavanul casetat de la biserica reformată din Alunișu (Magyarókereke, CJ), Umling , cel bătrân,1746	< 0.1 mg	Fragmente de strat de culoare alb și albastru	
XIV-1		Idem	< 0.1 mg	Fragment din lemn	
XVII-6				1.4 mg	
XII-2	F21	Tavanul casetat de la biserica reformată din Alunișu (Magyarókereke, CJ), Umling, cel tânăr, 1786	0.6 mg	Fragmente de strat de culoare gri-albăstrui cu grund alb	
XV-1	U1	Tavanul casetat de la biserica reformată din Luna de Sus (Magyarlóna, CJ), din caseta G13, Umling, cel bătrân, 1752	1.1 mg	Fragmente de strat de culoare alb	
XVI(16)-4			0.1 mg		
XV-2	U2	Idem	2.2 mg	strat dur de culoare negru cu grund alb	
XVI(16)-5			0.9 mg		

0	1	2	3	4	5
XV-3 XVI(16)-6	U3	Tavanul casetat de la biserica reformată din Luna de Sus (Magyarlóna, CJ), din caseta G13 Umling, cel bătrân, 1752	1.0 mg 0.5 mg	fragmente de strat de culoare verde (dintr-un albastru decolorat, posibil de natură organică, și un pigment galben grosier) cu grund alb	
XV-4 XVI(16)-7	U4	Idem	2.8 mg 0.8 mg	fragmente de strat de culoare roșu, suprapus din două straturi ușor diferite	
XV-5	U5	Idem	0.2 mg	fragmente de strat de culoare ocru, fără grund	
XV-6 XVI(16)-8	U6	Idem , dintr-o altă casetă	1.3 mg 0.4 mg	fragmente de strat de culoare albastru cu grund alb, de pe un panou care a fost acoperit (albastrul nu s-a decolorat)	
XV-7 XVII-5	U7	Biserica reformată din Luna de Sus (Magyarlóna, CJ), parapet de bancă, Umling, cel tânăr, 1768	0.5 mg 0.4 mg	fragmente de strat de culoare albastru și negru, peste un grund alb	

0	1	2	3	4	5
IX(9)-3	F39	Biserica romano-catolică din Ghelița (Gelence, CV), tavan casetat din 1628	0.7 mg	răzătură de strat de culoare verde	
XII-3	F29	Tavanul casetat de la biserica reformată din Petrindu (Nagypetri, SJ), Zilahi Asztalos János , 1713	0.3 mg	fragmente de strat de culoare roșiatic cu grund alb	
XII-4	F5	Tavanul casetat de la biserica reformată din Crasna (Kraszna, SJ), Pataki Asztalos János, 1736	<0.1 mg	fragmente de strat de culoare verzui (dintr-un pigment albastru fin divizat și un pigment galben mai grosier), cu grund alb	
XV-8	K11	Idem	1.4 mg	fragmente de strat de culoare roșu, problematic, cu urme de grund	
XVII-2			1.1mg		

Tabel 23 Descrierea probelor prelevate din stratul de culoare al tavanelor casetate studiate

Obiect	Cod probă (greutatea probei)	Rezultate fracțiune proteică (cantitatea de material proteic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune glucidică (cantitatea de material glucidic, procentul lui în probă, observații)	Rezultate fracțiune lipidică-rășinoasă (cantitatea de material lipidic, procentul lui în probă, observații)
0	2	3	4	5
Tavanul casetat de la biserica reformată din Alunișu (Magyarókerke, CJ), Umling, cel bătrân, 1746	XII-1 (<0.1 mg)	Ou și clei animal (cu Omix, 0.38 ug, urme de Hyp)	Glucide prezente, posibil contaminare cu fibre de lemn	Sub limita de detecție (blanc) (0.7 ug)
	XIV-1 (<0.1mg)	-	Glucide prezente 1,4 ug (DL<Ram, Glu<QL, Xyl, Ara, Man, Galct>QL)	-
	XVII-6 (1.4mg)	-	0,96ug, 0.1%	-
Idem, Umling, cel tânăr, 1786	XII-2 (0.6 mg)	Clei animal (1.4 ug, 0.2%)	Glucide prezente	Sub limita de detecție (blanc)
Tavanul casetat de la biserica reformată din Luna de Sus (Magyarlóna, CJ), Umling, cel bătrân, din caseta G13, (alb), 1752	XV-1 (1.1 mg)	I Ou și clei animal (0.3ug, 0.3%)	Nu s-a analizat	Sub limita de detecție (blanc)
	XVI(16)-4 (0.1 mg)			
Idem, (negru)	XV-2 (2.2 mg)	Clei animal (3.8ug, 0.4%)	Nu s-a analizat	Sub limita de detecție (blanc)
	XVI(16)-5 (0.9 mg)			
Idem, (verde)	XV-3 (1.0 mg)	Clei animal (3.9ug, 0.8%)	Nu s-a analizat	Sub limita de detecție (blanc)
	XVI(16)-6 (0.5 mg)			

0	2	3	4	5
Tavanul casetat de la biserica reformată din Luna de Sus (Magyarlóna, CJ), Umling, cel bătrân, din caseta G13, (roșu), 1752	XV-4 (2.8 mg) XVI(16)-7 (0.8 mg)	Clei animal (13.8ug, 1.7%)	Nu s-a analizat	Sub limita de detecție (blanc)
Idem, (ocru)	XV-5 (0.2 mg)	Clei animal (aprox. 46,0ug, 23,0%)	Nu s-a analizat	Sub limita de detecție (blanc)
Idem, un alt panou (albastru)	XV-6 (1.3 mg) XVI(16)-8 (0.4 mg)	Ou și clei animal (1.3ug, 0.3%)	Nu s-a analizat	Sub limita de detecție (blanc)
Biserica reformată din Luna de Sus (Magyarlóna, CJ), parapet de bancă, Umling, cel tânăr, (albastru și negru), 1768	XV-7 (0.5 mg) XVII-5 (0.4mg)	Clei animal (12,9 ug, 3,2%)	Nu s-a analizat	Sub limita de detecție (blanc)
Biserica romano-catolică din Ghelinița (Gelence, CV), tavan casetat din 1628, (verde)	IX(9)-3 (0.7 mg)	Clei animal (6,8ug, 1.0%)	Glucide prezente, posibil contaminare cu fibre de lemn	La limita de detecție (1,3 ug) profil caracteristic de blanc
Tavanul casetat de la biserica reformată din Petrindu (Nagypetri, SJ), Zilahi Asztalos János, 1713 (roșu)	XII-3 (0.3 mg)	Clei animal (1.8ug, 0.6%)	Glucide prezente	Sub limita de detecție (blanc)
Tavanul casetat, biserica reformată din Crasna (Kraszna, SJ), Pataki Asztalos János, 1736 (verde)	XII-4 (<0.1 mg)	Clei animal (0,6ug)	Glucide prezente	Sub limita de detecție (blanc)
Idem, (roșu problematic)	XV-8 (1.4 mg) XVII-2 (1.1mg)	Clei animal (14,9 ug, 1,4%)	Sub limita de detecție (blanc)	Sub limita de detecție (blanc) (0,7ug, 0.06%)

Tabel 24. Sintetizarea rezultatelor obținute la analiza probelor din tavanele casetate transilvănene

Cod probă	ala	gly	val	leu	ile	ser	pro	phe	asp	glu	hyp	Conținut de proteine al probei	PC1	PC2
XII-1	8.2	22.8	4.6	7.4	4.0	9.7	11.0	3.1	12.4	15.9	0.9	0.4 ug	2.3933	0.0994
XII-2	9.3	23.3	4.0	5.7	3.1	5.1	15.7	3.3	9.0	12.5	8.9	1.4ug/ 0.2%	4.2862	0.5748
XVI-4	10.8	19.3	6.8	8.5	4.7	2.9	10.9	4.1	13.3	16.7	2.0	0.3ug,/ 0.3%	1.9073	0.0062
XVI-5	11.9	33.0	4.2	5.1	2.7	2.6	14.6	2.9	10.2	10.9	1.9	3.8ug/ 0.4%	4.3799	0.0719
XVI-6	11.3	22.5	5.5	5.5	2.9	6.2	10.9	3.1	9.0	10.0	13.2	3.9ug/ 0.8%	4.5593	-0.5454
XVI-7	10.1	24.2	3.1	4.5	2.0	3.5	15.4	2.7	8.5	15.6	10.3	13.8ug/ 1.7%	5.1520	-0.9742
XV-5	14.3	35.7	3.7	3.3	1.8	3.9	6.6	1.9	12.2	14.8	1.9	46,0ug/ 23,0%	4.7389	-1.4094
XVI-8	11.2	21.4	6.8	8.5	4.4	3.5	14.2	4.4	13.3	11.5	0.9	1.3ug/ 0.3%	2.3532	0.1118
XVII-5	10.3	25.4	3.4	4.1	1.9	3.2	13.5	2.6	10.1	16.2	9.4	12,9 ug/ 3,2%	5.0519	0.5314
IX-3	9.8	29.5	3.9	4.6	2.2	2.9	18.5	2.5	6.7	14.9	4.5	6,8ug/ 1.0%	4.8952	0.5917
XII-3	9.8	26.1	2.9	4.1	2.0	3.4	14.5	2.6	8.4	14.8	11.5	1.8ug/ 0.6%	5.4117	0.7396
XII-4	9.2	26.3	4.2	7.4	3.6	6.1	11.6	2.7	10.1	12.3	6.5	0.6ug	3.8532	-0.0173
XVII-2	10.6	27.1	4.0	5.5	2.4	3.7	16.5	3.2	8.0	12.1	6.9	14,9 ug/ 1,4%	4.8847	0.6510

Tabel 25 Ponderea procentuală a aminoacizilor în fracțiunea proteică a tavanelor casetate și valorile celor două componente principale determinate prin PCA

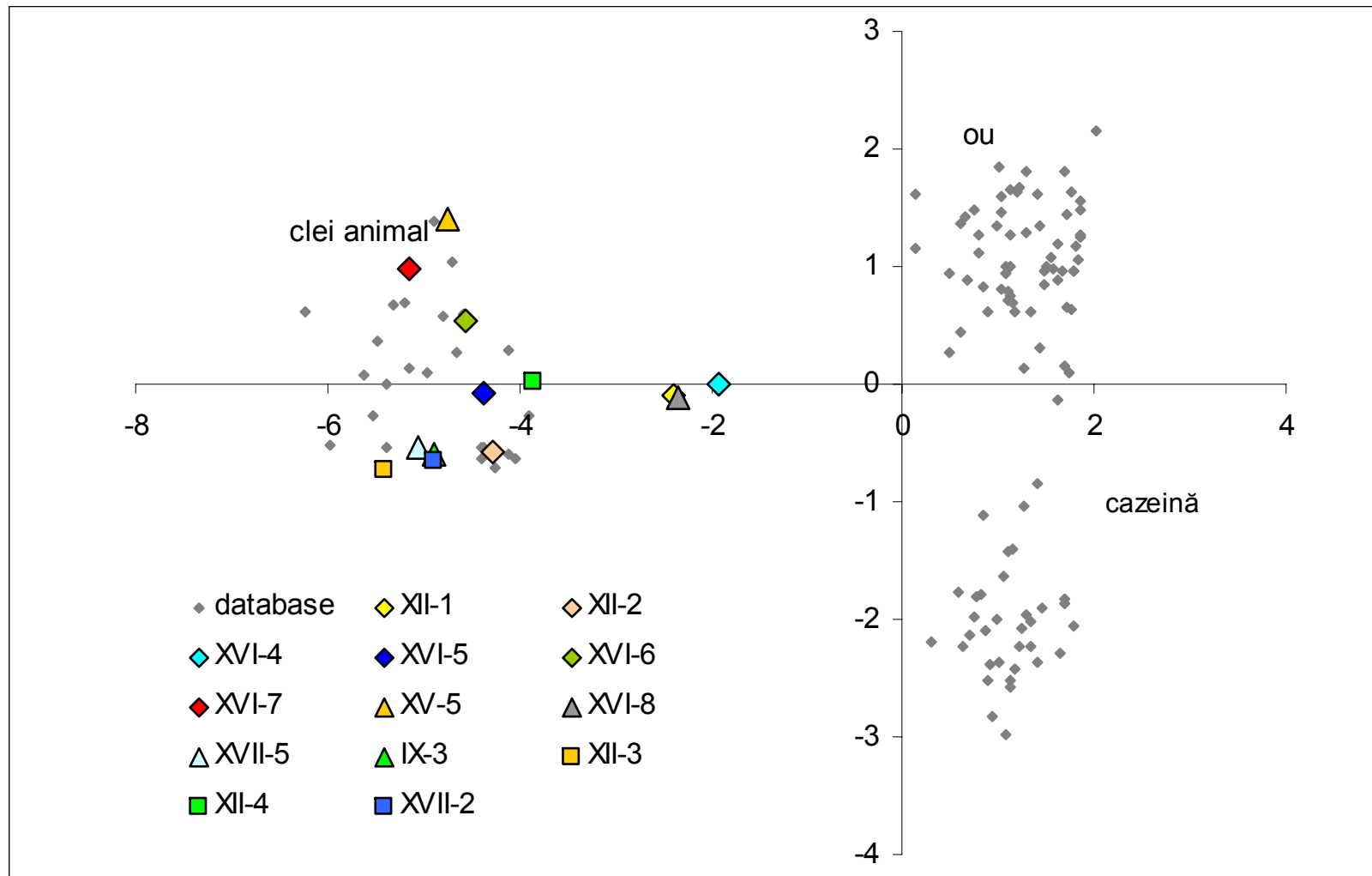


Fig. 9. PCA score plot al fracțiunilor proteice ale probelor din tavanele casetate

Materiale organice ale unor picturi murale

Pictura nișei renașcentiste din Siklós

Proba de pictură murală analizată provine din pictura murală a unei nișe de rugăciune renașcentiste din cetatea Siklós, Ungaria. Solicitarea restauratorului Bóna István a fost determinarea acestui liant pentru caracterizarea completă a picturii și elaborarea unei strategii corespunzătoare pentru consolidarea picturii.

Proba furnizată a fost un fragment de pictură cu strat de culoare roșu, acoperit cu un strat închis de murdărie aderentă. O mică parte răzuită din stratul de culoare a fost supus analizei.

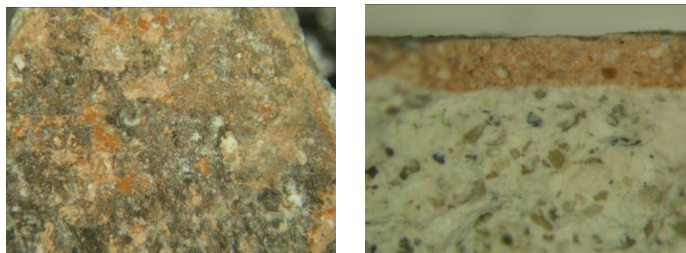


Fig. 10. Vederea și secțiunea microscopică a fragmentului din care s-a prelevat proba analizată IV-1

Fracțiune proteică și lipidico-rășinoasă a probei s-au dovedit a fi sub limita de detecție. Frațiunea glucidică însă a prezentat un conținut de material glucidic interpretabil, identificat ca gumă arabică.

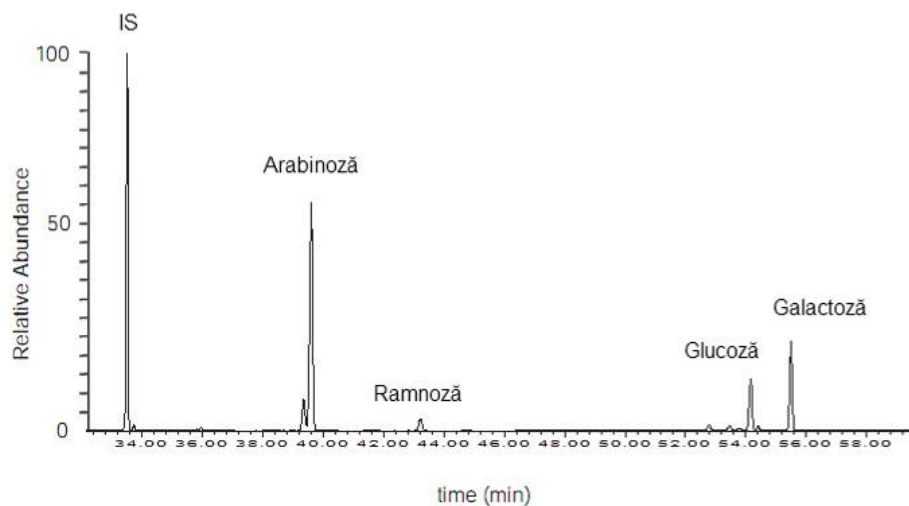


Fig. 11. Cromatograma fracțiunii glucidice a probei IV-1 din pictura murală de la Siklós

Descrierea probei	Profilul fracțiunii glucidice									μg/% în probă
	Xyl	Ara	Ram	Fuc	A.gal	A.glu	Glu	Man	Gal	
Siklós, strat de culoare cu roșu (proba IV-1, greutate 2.3mg)	< LD	47.9	6.9	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	45.1	1.24/ 0.05
Profilul glucidic al gumei arabice determinat din materiale de referință	0	36.1	10.8	0	0	7.3	NC	0	45.8	

Tabel 26. Profilul glucidic al probei IV-1 (< LD - limita de detecție; NC – nu s-a luat în considerare)

Liantul albastrului de Voroneț

Legendele legate de misterul celebrului albastru de Voroneț, culoarea albastră a picturii exterioare a mănăstiri, care și-a păstrat strălucirea și integritatea timp de atâtea secole în pofida intemperiiilor la care a fost expus, au fost parțial deslușite. Studiile îndelungate ale domnului ing. chim. Ioan Istudor au relevat că pictura a fost realizată cu pigmentul mineral albastru azurit, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Pigmentul fiind sensibil la mediu bazic, este evident că nu s-a putut aplica cu tradiționala tehnică bizantină care aplică culorile pe tencuiala suport înainte de prima uscare a acesteia, pigmenții fiind fixați de suport prin cristalele de varul carbonat formate în timpul uscării. Aplicarea azuritului s-a făcut deci cu un liant organic. Straturile de albastru s-au aplicat peste un strat negru care a intensificat culoarea albastră suprapusă. Structură asemănătoare a picturii s-a observat și în cazul suprafețelor verzi, la fel de rezistente ca cele albastre, realizate cu verde malahit, tot un carbonat de cupru, dar mai bazic decât azuritului, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.³⁶

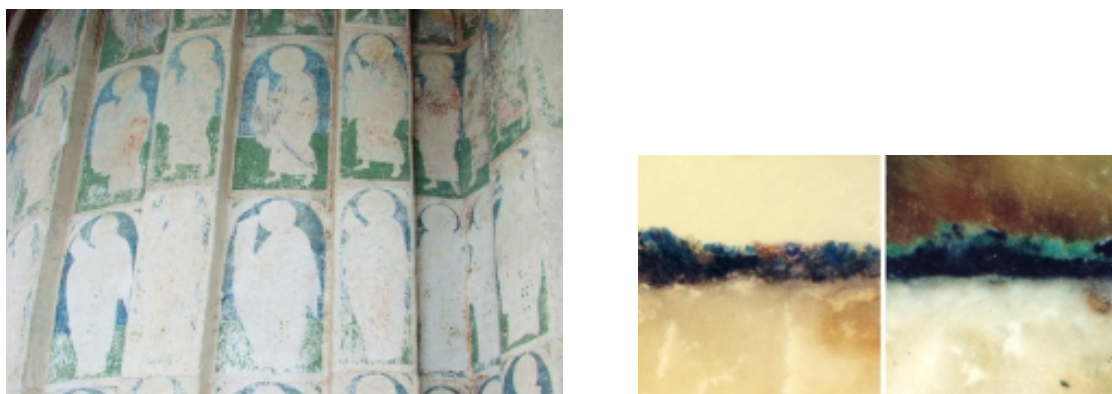


Fig. 12. Detaliu din absida est spre nord, albastrul azurit și verdele malachite sunt culorile cel mai bine păstrate (foto CERECs ART, 2007); secțiunea transversală a două probe, albastru - stânga și verde – dreapta (foto Ioan Istudor)

³⁶ Istudor 2009

Prin bunăvoința domnului ing. chim. Istudor am obținut două probe din stratul de culoare albastru, respectiv verde.

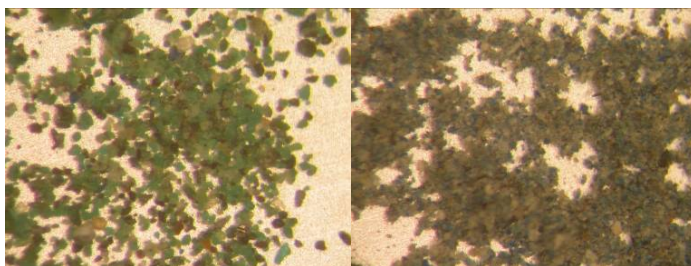


Fig. 13. Aspectul microscopic al celor două probe supuse analizei, proba cu verde (stânga, notat XVII-3, greutatea 0.9 mg) și proba cu albastru (dreapta, notat XVII-4, greutatea 0.6 mg)

Probele au fost supuse procedurii complete de analiză. În cazul probei XVII-3, materialele organice a celor trei fracțiuni au fost sub limita de detecție (ceea ce a constituit o mare decepție). În fracțiunea proteică a probei XVII-4 s-a determinat însă o cantitate considerabilă de material proteic, 1,0 μ g, mult peste limita de cuantificare. Profilul cantitativ la aminoacizilor analizați este prezentat mai jos, iar cele doua componente principale determinate prin PCA au valoarea -0.7872 (prima componentă) și -0.8346 (a doua componentă). Precum se observă în tabelul 31 profilul de aminoacizi obținut la analiza probei XVII-4 se potrivește foarte bine cu profilul mediu determinat pentru ou pe baza analizei unor materiale de referință. Conținutul mai ridicat de glicină se observă în general la probele istorice. Atribuirea lui unor atacuri biologice pe care le-ar fi suferit suprafața pictată de-a lungul timpului nu este susținută în acest caz, având în vedere că cuprul conținut de azurit are efect antifungic cunoscut. De fapt, se presupune că acest efect a contribuit la păstrarea în bună stare a liantului și implicit a integrității stratului de culoare. Pe baza componentelor principale determinate prin PCA proba se încadrează în grupul oului.

Conținutul de aminoacizi (%) din proteină											
	ala	gly	val	leu	ile	ser	pro	phe	asp	glu	hyp
Proba XVII-4	7.1	11.7	7.5	13.8	7.0	10.9	4.7	6.4	13.0	17.9	0.0
Compoziție medie ou	7.7	4.8	7.7	11.0	6.7	10.3	5.7	6.4	12.6	15.0	0.0

Tabel 27. Ponderea procentuală a aminoacizilor din proba XVII-4 comparată cu valoarea media a procentelor de aminoacizi determinate din peste 40 probe de referință cu ou

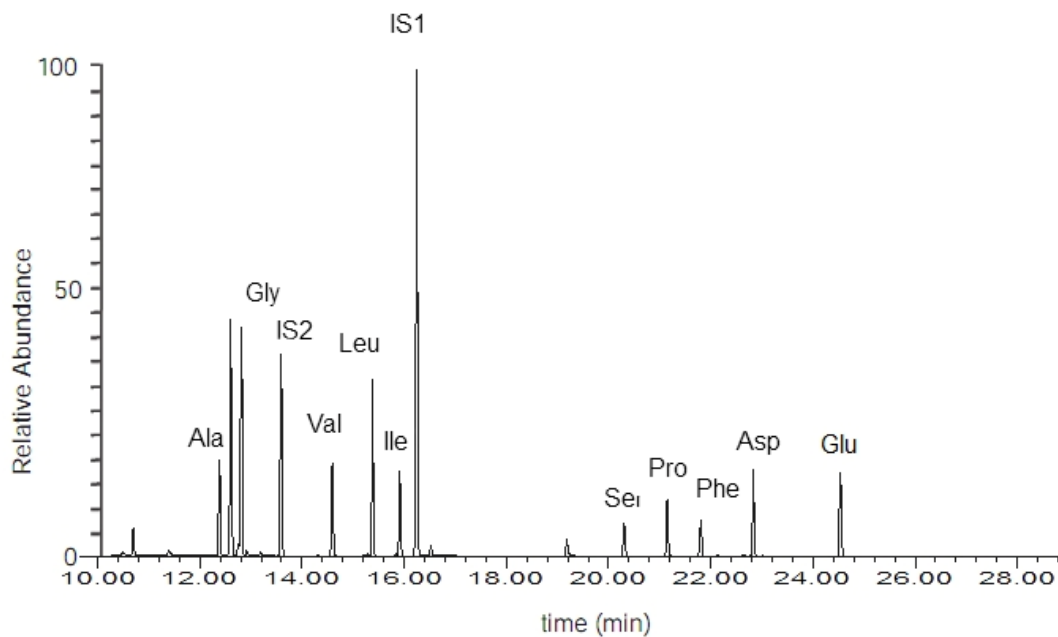


Fig. 14. Cromatograma fracțiunii proteice al probei XVII-4

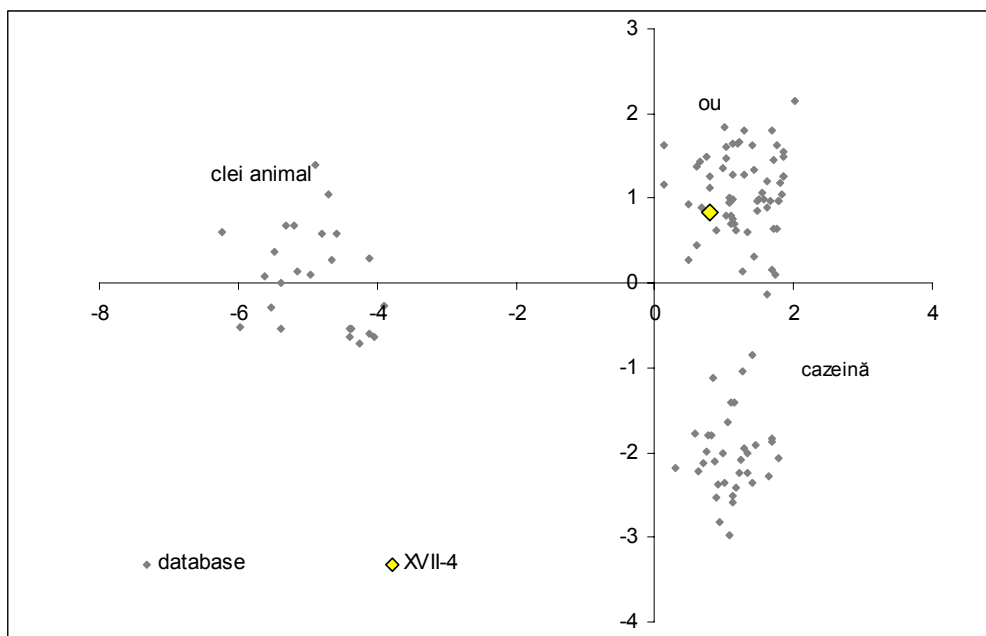


Fig. 15. Încadrarea probei XVII-4 în grupul oului pe baza celor două componente principale rezultate prin PCA

Rezultatul, deși concludent și argumentat, a fost primit cu rezerve de ing. chim. Ioan Istudor, care contestă rezistența oului la intemperii, presupunând că cazeinatul de calciu ar fi liantul capabil de o asemenea rezistență la condiții climatice aspre. Un argument împotriva acestei presupuneri ar fi faptul că soluția de cazeinat de calciu (obținut din brânză degresată și var pastă) are un caracter bazic, deci azuritul s-ar degrada aproape similar ca în laptele de var.

Unul din tratatele foarte răspândite în zona noastră geografică, Erminia lui Dionisie din Furna, descrie „cum se lucrează cu ou pe tencuiala uscată” prezentând ca celălalt liant posibil pentru zidărie cleiul³⁷. Cennino Cennini, recomandă pentru pictura tempera pe zid in secco două feluri de tempera „una fiind însă mai bună decât alta”³⁸, dar ambele amestecuri sunt pe bază de ou. Casadio et al.³⁹ revizuiesc rețetele istorice pentru realizarea picturii murale cu liant organic, respectiv rezultatele unor analize efectuate în acest sens în ultimele decenii. Articolul arată că oul apare ca liant al picturii murale atât în rețetele din tratatele istorice cât și printre lianții identificați prin analizele de material organic ale unor picturi murale realizate în ultimele decenii.

În concluzie, utilizarea oului pentru realizarea suprafețelor cu azurit este posibilă, având însă în vedere valoarea și importanța de excepție a monumentului în cauză, se impun încă câteva determinări pentru trasarea concluziilor finale, reperarea probelor relevante, prelevate înaintea intervențiilor de restaurare fiind în curs.

³⁷ Furna 2000, 39.

³⁸ Cennini 1977, 58

³⁹ Casadio et al. 2004

Concluzii

Analizele materialelor organice componente ale unor straturi picturale din obiecte de patrimoniu din Transilvania aduc o contribuție mult așteptată la mai buna cunoaștere a patrimoniului transilvan.

Metodologia GC-MS de lucru adoptată asigură caracterizarea exhaustivă a tuturor componentelor organice din suprafețele pictate. Ea s-a aplicat asupra unui set de 71 probe provenind de la diferite tipuri de obiecte de patrimoniu. Înainte de adoptarea acestei proceduri un alt set de 10 probe au fost analizate printr-o procedură simplificată, calitativă. În total s-a analizat probe prelevate din stratul pictural a 38 icoane pe sticlă, cinci tavane casetate și un parapet de bancă, respectiv două picturi murale.

Evaluând rezultatele obținute la analiza icoanelor pe sticlă se poate concluda că materialele identificate sunt parțial în concordanță cu descrierile surselor bibliografice, dar sunt mai numeroase, respectiv mai complexe decât sugerau acestea. Inițial s-a pornit de la prezumția că liantul preponderent folosit (conform tradiție perpetuate până azi) a fost gălbenușul de ou, iar alți aditivi, precum uleiul de in sau rășina de colofoniu au fost incluse în compoziția stratului de culoare numai în unele zone, în a doua parte a secolului XIX. Conform rezultatelor furnizate de teză însă gălbenușul de ou a reprezentat partea proteică a liantului numai la 54% din obiectele studiate, în celelalte identificându-se clei (10%), respectiv ou și clei animal (23%), determinările fiind neconcludente la 10% din cazuri. Interesant a fost identificarea cazeinei în amestec cu clei animal în unul din icoanele de Nicula. Oul nu s-a utilizat ca atare numai în unul din icoanele studiate, în acest caz profilul lipidic al probei a fost cel corespunzător oului. În alte două cazuri, deși profilul lipidic a fost cel al oului, în stratul de culoare s-au mai identificat gumă arabică, respectiv rășină colofoniu. În fracțiunea lipidică a celorlalte icoane s-a identificat ulei de in, în cantități considerabile, în mai toate icoanele analizate, inclusiv pe icoane realizate în primul centru de iconari, Nicula, la începutul secolului XIX. Rășina colofoniu se identifică răzleț, mai des în cantități neglijabile (urme), prezența lui cu abundență mai mare întâlnindu-se numai în patru din probele analizate.

Materialele glucidice detectate în câteva din probele în care s-a analizat această fracțiune s-au dovedit parțial contaminări, iar în patru din cazuri lianți glucidici incluși intenționat în strat, identificați ca gumă arabică.

Materialele organice identificate în statul de culoare al icoanelor din diferitele centre nu furnizează semnalmamente distinctive pentru acestea, ceea ce era de așteptat, pe de o parte din cauza posibilităților relativ restrânse de opțiuni pentru materialele utilizabile ca liant, pe de altă parte, pentru că iconarii erau artiști autodidacți, neconstrânși de rețetare sau prescripții și trăiau

în condiții modeste, deci recurgeau la utilizarea materialelor celor mai ieftine, care la erau la-ndemână.

Analizele efectuate pe probe prelevate din tavanele casetate și mobilierul pictat al unor biserici transilvănene au relevat o utilizare mult mai simplă și consecventă de lianți la realizarea acestor obiecte, singurul material identificat în cazul majorității probelor fiind cleiul animal. În cazul unui singur pictor tâmplar, Umling Lórinç cel bătrân, activ în prima parte a secolului XVIII s-au determinat ca liant al straturilor de culoare alb și albastru amestecuri de clei animal și ou. Conținutul lipidic al probelor a fost sub limita de detecția și în nici unul din probe nu s-a identificat material rășinos, ceea ce a fost în bună concordanță cu aspectul mat a obiectelor studiate. Frațiunile glucidice studiate au avut uneori un conținut glucidic mai mare, dar profilul necaracteristic a sugerat o contaminare cu lemn în aceste cazuri.

Metodologia de analiză s-a aplicat cu succes și în studiul a două picturi murale valoroase. Ca liant al picturii renascentiste din Siklós s-a determinat guma arabică. În cazul celebrului albastru de Voroneț s-a determinat că albastrul azurit este fixat în pictura exterioară cu ajutorul oului.

Rezultatele obținute au subliniat importanța analizei componente organice ale suprafețelor pictate. Prin informațiile obținute s-au tras unele concluzii referitor la tehnica picturală de realizare a diferitelor obiecte și caracteristici ale unor ateliere de pictură. Rezultatele și concluziile s-au transmis spre specialiștii care au furnizat probele și au formulat întrebările la care așteptau un răspuns pe baza determinărilor. Ele au contribuit nu numai la o mai bună înțelegere a lucrărilor la care s-au referit, ci și la o intervenție mai conștientă și mai trainică de restaurare pe această categorie de obiecte. Prin transmiterea spre publicare a rezultatelor, acestea deven accesibile tuturor celor interesați. Astfel ele pot ajuta în viitor înțelegerea unor aspecte de tehnică picturală și sperăm că vor fi utile pentru restauratori și istorici și ca argumente obiective în caracterizarea și cunoașterea unor autori sau școli.

Atât aceste rezultate cât și interesul extins dovedit în cunoașterea componentelor organice la nivel internațional sunt argumente care încurajează continuarea studiului patrimoniului național din punct de vedere a componentelor organice.

Bibliografie

Andreotti et al. 2006 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, 4490-4500.

Andreotti et al. 2008 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, 389-423.

Arslanogru et al. 2011 Arslanoglu, J.; Zaleski, S.; Loike, J. (2011) *An improved method of protein localization in artworks through SERS nanotag-complexed antibodies*. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399, 2997-3010.

Aruga et al. 1999 Aruga, R.; Mirti, P.; Casoli, A.; Palla, G. (1999) *Classification of ancient proteinaceous painting media by the joint use of pattern recognition and factor analysis on GC/MS data*. In: *Journal of Analytical Chemistry* 365(6), 559-566.

Baciu et al. 2010 Baciu, A.; Moldovan, Z.; Bratu, I.; Măruțoiu, O.F.; Kacsó, I.; Glăjar, I.; Hernanz, A.; Măruțoiu, C. (2010). *Comparative Study of the Painting Materials of a Series of Orthodox Icons on Wooden and Glass Support from Transylvania*. In: *Current Analytical Chemistry*, 6, 53-59.

Balázs 1993 Tímárné Balázs, Á. (1993) *Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása*. Ed. Tankönyv, MNM, Budapest.

Bersani et al. 2008 Bersani, D.; Lottici, P.P.; Casoli, A.; Cauzzi, D. (2008) *Pigments and binders in "Madonna col Bambino e S. Giovannino" by Botticelli investigated by micro-Raman and GC/MS*. In: *Journal of Cultural Heritage* 9, 97-102.

Bodaduce et al. 2006 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, 226-232.

Bonaduce et al. 2007 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, 275-282.

Bonaduce et al. 2009 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, 5931–5939.

Bonaduce, Andreotti 2009 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., 303-326.

Bretz et al. 2008 Bretz, S.; Baumer, U.; Stege, H.; von Miller, J.; von Kerksenbrock-Krosigk, D. (2008) *A German house altar from the sixteen century: conservation and research of reverse paintings on glass*. In: *Studies in Conservation*, 53(4), 209-224.

Casadio et al. 2004 Casadio, F.; Gianguialano, I.; Piqué, F. (2004) *Organic materials in wall paintings: the historical and analytical literature*. In: *Reviews in Conservation*, 5, 63-80.

Casoli et al. 1995 Casoli, A.; Mirti, P.; Palla, G. (1995) *Characterization of medieval proteinaceous painting media using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry*. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 352(3-4), 372-379.

Casoli et al. 1996 Casoli, A.; Musini, P.C.; Palla, G.; (1996) *Gas chromatographic-mass spectrometric approach to the problem of characterizing binding media in paintings*. In: *Journal of Chromatography A*, 731(1-2), 237-246.

Casoli et al. 1998 Casoli, A.; Palla, G.; Tavlaridis, J. (1998) *Gas-chromatography/mass-spectrometry of works of art: characterization of binding media in post-Byzantine icons*. In: *Studies in Conservation*, 43(3), 150-158.

Ceninni 1977 Ceninni, Cennino (1977) *Tratatul de pictură*. Ed. Meridiane, Bucuresti;

Chiavari et al. 1998 Chiavari, G.; Gandini, N.; Russo, P.; Fabbri, D. (1998) *Characterization of standard tempera painting layers containing proteinaceous binders by pyrolysis (/methylation)-gas chromatography-mass spectrometry*. In: *Chromatographia* 47(7/8), 420-426.

Ciliberto, Spoto 2000 Ciliberto, E; Spoto, G. (2000) *Modern Analytical Methods in Art and Archeology*, Wiley & Sons.

Cioran, Deac 1999 Cioran, Dorin; Deac, Natalia (1999) *Din tainele materiei picturale a icoanelor pe sticlă*. In: *Revista Muzeelor*, 36(3-4), 58-62.

Clark 2007 Clark, R.J.H. (2007) *The scientific investigation of artwork and archaeological artefacts: Raman microscopy as a structural, analytical and forensic tool*. In: *Applied Physics A*, 89, 833–840.

Colombini et al. 1999 Colombini, M.P.; Modugno, F.; Giacomelli, A. (1999) *Two procedures for suppressing interference from inorganic pigments in the analysis by gas chromatography–*

mass spectrometry of proteinaceous binders in paintings: In: Journal of Chromatography A, 846(1-2), 101-111.

Colombini et al. 2002a Colombini, M.P.; Ceccarini, A.; Carmignani, A. (2002) *Ion chromatography characterization of polysaccharides in ancient wall paintings*. In: Journal of Chromatography A, 968(1-2), 79-88.

Colombini et al. 2002b 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), 175-185.

Colombini et al. 2003 Colombini, M.P. ; Bonaduce, I.; Gautier, G. (2003) *Molecular Pattern Recognition of Fresh and Aged Shellac*. In: Chromatographia, 58, 357–364.

Colombini et al. 2010 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), 715-727.

Colombini, Modugno 2004 Colombini, M.P., Modugno, F. (2004) *Characterisation of proteinaceous binders in artistic paintings by chromatographic techniques*. In: Journal of Separation Science, 27, 147–180.

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

Colombini, Modugno 2009a 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., 3-37.

Coman- Sipeanu 2009 Coman-Sipeanu, Olimpia (2009) *Icoana pe sticlă. Spiritualitate, artă, meșteșug*. Teză de doctorat, Universitatea „Lucian Blaga” Sibiu, conducător științific Prof. Dr. Corneliu Bucur.

Cruz-Canizares et al. 2004 de la Cruz-Canizares, J.; Domenech-Carbo, M. T.; Gimeno-Adelantado, J. V.; Mateo-Castro, R.; Bosch-Reig, F. (2004) *Suppression of pigment interference in the gas chromatographic analysis of proteinaceous binding media in paintings with EDTA*. In: Journal of Chromatography, A, 1025(2), 277-285.

Dancu, Dancu 1975 Dancu, Iuliana; Dancu, Dumitru (1975) *Pictura țărănească pe sticlă*, Ed. Meridiane, București.

David et al. 2004 David, L.; Cristea, C.; Cozar, O.; Găina, L. (2004) *Identificarea structurii moleculare prin metode spectroscopice*. Presa Universitară Clujeană.

- David, Medvedovici 2007** David, V.; Medvedovici, A. (2007) Metode de separare și analiză cromatografică. Editura Universității din București.
- Derrick et al. 1999** Derrick, M.R.; Stulik, D.; Landry, J.M. (1999) Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA.
- Dolci et al. 2008** Dolci, L.S.; Sciutto, G.; Guardigli, M.; Rizzoli, M.; Prati, S.; Mazzeo, R.; Roda, A. (2008) Ultrasensitive chemiluminescent immunochemical identification and localization of protein components in painting cross-sections by microscope low-light imaging. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 392(1-2), 29-35.
- Doménech-Carbó 2008** Doménech-Carbó, María Teresa (2008) Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks. In: Analytica Chimica Acta, 621, 109-139.
- Doménech-Carbó et al. 1996** 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), 207-215.
- Doménech-Carbó et al. 2006** Doménech-Carbó, María Teresa; Kuckova, Stepanka; Curz-Canizares, Juana; Osete-Corina, Laura (2006) Study of the influencing effect of pigments on the photoageing of terpenoid resins used as pictorial media. In: Journal of Chromatography A, 1121: 248–258.
- Furna 2000** Dionisie din Furna (2000) Erminia picturii bizantine, Ed.Sofia, București.
- Gautier, Colombini 2007** Gautier, Gwénaëlle; Colombini, Maria Perla (2007) GC–MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences. In: Talanta 73: 95–102.
- Gautier, Colombini 2007** Gautier, Gwénaëlle; Colombini, Maria Perla (2007) GC–MS identification of proteins in wall paintingsamples: A fastclean-upproceduretoremovecopper-based pigment interferences. In: Talanta 73, 95–102.
- Gay 1970** 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 Researches des Musees de France, 8-24.
- Gettens 1966** Gettens, Rutherford J. (1966) Painting Materials. A Short Encyclopaedia. Dover Publication, Inc., New York.

- Gimeno-Adelantado, Boch-Reig 2004** Gimeno-Adelantado, J.V.; Bosch-Reig, F.(2004) *Identification of diterpenes in canvas painting varnishes by gas chromatography–mass spectrometry with combined derivatisation*. In: Journal of Chromatography A, 1024, 187–194.
- Gimeno-Adelantado et al. 2001** Gimeno-Adelantado, J. V.; Mateo-Castro, R.; Domenech-Carbo, M. T.; Bosch-Reig, F.; Domenech-Carbo, A.; Casas-Catalan, M. J.; Osete-Cortina, L. (2001) *Identification of lipid binders in paintings by gas chromatography: influence of the pigments*. In: Journal of Chromatography, A 922(1-2), 385-390.
- Gimeno-Adelantado et al. 2002** Gimeno-Adelantado, J. V.; Mateo-Castro, R.; Domenech-Carbo, M. T.; Bosch-Reig, F.; Domenech-Carbo, A.; De la Cruz-Canizares, J.; Casas-Catalan, M. J. (2002) *Analytical study of proteinaceous binding media in works of art by gas chromatography using alkyl chloroformates as derivatizing agents*. In: Talanta 56(1), 71-77.
- Gröbl et al. 2005** Gröbl, M.; Harrison, S.; Kaml, I.; Kenndler, E. (2005) *Characterisation of natural polysaccharides (plant gums) used as binding media for artistic and historic works by capillary zone electro-phoresis*. In: Journal of Chromatography A, 1077. 80-89.
- Guttman, Coman-Sipeanu 2008** Guttman, M.; Coman-Sipeanu, O.(2008) *The Transylvanian glass icon collection of the ASTRA Museum, Sibiu, Romania – a conservation strategy*. In: 15 th Triennial Conference ICOM CC New Delhi, 22-26 september 2008, Allied Publishers Pvt. Ltd. New Delhi, vol. II, 590-595.
- Guttman et al. 2009** Guttman, M; Coman-Sipeanu, O.; Pitthard, V.; Griesser, M (2009) *Pictura pe sticlă - de la materiale constitutive la materiale de restaurare*. In: Revista Muzeelor, 4, 5-14.
- Guttman 2009** (2009) *Tendințe în conservarea preventivă. Articole selectate din literatura internațională de specialitate*. Guttman, M. (Ed), Ed. ASTRAMuseum, Sibiu.
- Harrison et al. 2005** Harrison, S.M.; Kaml, I.; Rainer, F.; Kenndler, E. (2005) *Identification of drying oils in mixtures of natural binding media used for artistic and historic works by capillary electrophoresis*. In: Journal of Separation Science 28(13), 1587-1594.
- Havel 1980** Havel, Marc (1980) *Tehnica tabloului*, Ed. Meridiane, București.
- Hernanz et al. 2008** Hernanz, A.; Bratu, I.; Marutoiu, O. F.; Marutoiu, C.; Gavira-Vallejo, J. M.; Edwards, H. G. M. (2008) *Micro-Raman spectroscopic investigation of external wall paintings from St. Dumitru's Church, Suceava, Romania*. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry, 392, 263–268.
- Istudor 2006** Istudor, Ioan (2006) *Noțiuni de chimia picturii*. Diam Publishing House.

Istudor 2009 Istudor Ioan (2009) *Biserica mănăstirii Voroneț. Retrospectivă asupra cercetărilor privind materialele și tehnica picturii murale*. In: *Sfânta mănăstire Voroneț 520 ani*. Ed. Mușatinii, Suceava, 215-233.

Istudor 2011 Istudor, Ioan (2011) *Detalii tehnice ale picturii de la Voroneț*, pe pagina <http://acs.org.ro/ro/conservare/255-detalii-tehnice-ale-picturii-de-la-voronet> accesată la 12.08.2011.

Johnson&Packard 1971 Johnson, M.; Packard, E. (1971) *Methods used for the identification of binding media in Italian paintings of the 15th and 16th centuries*. In: *Studies in Conservation*, 16, 145-164.

Jurado-Lopez et al. 2004 Jurado-Lopez, A.; Castro, M.D.L. (2004) *Use of near infrared spectroscopy in a study of binding media used in paintings*. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 380(4), 706-711.

Kenndler et al. 1992 Kenndler, E.; Schmidt-Beiwel, K.; Mairinger, F.; Poehm, M. (1992) *Identification of proteinaceous binding media of easel paintings by gas chromatography of the amino acid derivatives after catalytic hydrolysis by a protonated carbon exchanger*. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 342(1-2), 135-41.

Khardabe, Joshi 1995 Khardabe, B.V.; Joshi, G.P. (1995) *Thin-layer chromatographic and hydrolysis methods for the identification of plant gums in art objects*. *Studies in Conservation*, 40, 93-102.

Klausmeyer et. al. 2009 Klausmeyer P.A.; Albertson, R.P.; Schmidt, M.R.; Woodland, R.T.; Blewett, M. (2009) *Analysis and treatment of a painting by Kees van Dongen: FTIR and Elisa as complementary techniques in the analysis of art materials*. In: *e-PRESERVATION Science* 6, 151-162.

Kouloumpi et al. 2007a Kouloumpi, E.; Lawson, G.; Pavlidis, V. (2007) *The contribution of gas chromatography to the resynthesis of the post-Byzantine artist's technique*. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(3), 803-812.

Kouloumpi et al. 2007b Kouloumpi, E.; Vandenabeele, P.; Lawson, G.; Pavlidis, V.; Moens, L. (2007) *Analysis of post-Byzantine icons from the Church of the Assumption in Cephalonia, Ionian Islands, Greece: A multi-method approach*. In: *Analytica Chimica Acta* 598(1), 169-179.

Kuckova et al. 2005 Kuckova, S.; Nemeč, Ā I.; Hynek, Ā R.; Hradilova, J.; Grygar, Ā T. *Analysis of organic colouring and binding components in colour layer of art works*. In: *Anal Bioanal Chem* 382: 275–282.

- Languri 2004** Languri, Georgiana M. (2004) *Molecular studies of Asphalt, Mummy and Kassel earth pigments: their characterisation, identification and effect on the drying of traditional oil paint*. Teză de doctorat în cadrul proiectului MOLART (Molecular aspects of Ageing in Painted Works of Art), AMOLF (FOM Institute for Atomic and Molecular Physics), Amsterdam.
- Laurie 1967** Laurie, A.P. (1967) *The Painter's Methods & Materials*, Dover Publ., New York.
- Lăzărescu 2009** Lăzărescu, L. (2009) *Tehnica picturii în ulei*, Ed. Polirom, Iași.
- Leo 2009** Leo,G.; Cartechini,L.; Pucci, P.; Sgamellotti, A.; Marino,G.; Birolo, L. (2009) *Proteomic strategies for the identification of proteinaceous binders in paintings*. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry 395, 2269–2280.
- Lliveras et al. 2010** Lliveras, 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, 376–386.
- Lupu 1999** Lupu, M.I.A. (1999) *Microchemical analysis of inorganic materials used in Romanian 16th - 19th century icons, Part.I*. In: ART '99, 6th International Conferences on “Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage”, Rome, May 17th - 20th 1999, Proceedings, 3, 2141-2151.
- Lupu 2002** Lupu, M.I.A. (2002) *Microchemical analysis of inorganic materials used in Romanian 16th - 19th century icons, Part.II*. In: ART '02, 7th International Conferences on “Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage”, Antwerp, 2-6 June 2002, Proceedings CD, 631-639.
- Marinach et al. 2004** Marinach, Carine; Papillon, Marie-Christine; Pepe, Claude (2004) *Identification of binding media in works of art by gas chromatography–mass spectrometry*. In: Journal of Cultural Heritage 5, 231–240.
- Martin 1977** Martin, Elisabeth (1977) *Some improvements in techniques of analysis of paint media*, In: Studies in Conservation 22, 63-67.
- Martin de Fonjaudran et al. 2008** Martin de Fonjaudran, C.; Nevin, A.; Piqué, F.; Cather, S. (2008) *Stratigraphic analysis of organic materials in wall painting samples using micro-FTIR attenuated total reflectance and a novel sample preparation technique*. In: Anal Bioanal Chem 392:77–86.

- Maruțoiu et al. 2011** Maruțoiu, C.; Bratu, I.; Trifa, A.; Botiș, M.; Maruțoiu, V.C. (2011) *FTIR analysis of painting materials from the church Saint Paraschiva of Poienile Izei, Maramureș, Romania*. In: International Journal of Conservation Science, 2/1, 29-35.
- Masschelein 1995** Masschelein-Kleiner, Liliane (1995) *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*, ICCROM, Roma;
- Mazurek et al. 2008** Mazurek, J.; Schilling, M.; Chiari, G.(2008) *Antibody assay to characterize binding media in paint*. In: 15 th Triennial Conference ICOM CC New Delhi, 22-26 september 2008, Allied Publishers Pvt. Ltd. New Delhi, vol. II, 849-855.
- Meilunas et al. 1990** Meilunas, R. J.; Bentsen, J. G.; Steinberg, A. (1990) *Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy*. In: Studies in Conservation, 35, 33-51.
- Merticaru, Istudor 2005** Merticaru, C.; Istudor, I. (2005) *Investigations concerning the outdoor wall paintings on the 16th century monasteries from Bucovina, Romania*. In: ART'05 Proceedings CD of the 8th International Conference on "Non Destructive Investigations and Micronalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage." Lecce (Italy), May 15th - 19th.
- Merticaru, Petroviciu 2005** Merticaru, C.; Petroviciu, I. (2005) *Utilizarea tehnicii FT-IR în conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu*. In: Revista Muzeelor, 41, 96-100.
- Mihalcu 1984** Mihalcu, Mihail (1984) *Valori medievale românești*. Ed. Sport-Turism, București.
- Mihalcu 1996** Mihalcu, M. (1996) *Fața nevăzută a formei și culorii*. Ed. Tehnică, București.
- Mihalcu 2009** Mihalcu, M.; Leonida, D. M. (2009) *Din tainele iconarilor români de altădată*. Ed.Eikon, Cluj-Napoca.
- Mills&White 1977** Mills, J.S.; White, R. (1977) *Natural resins of art and archaeology. Their sources, chemistry, and identification*. In: Studies in Conservation, 22, 12-31.
- Mills&White 1987** Mills, J.S.; White, R. (1987) *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworths.
- Modugno et al. 2006** Modugno, F. Ribechini, E.; Colombini, M.P. (2006) *Chemical study of triterpenoid resinous materials in archaeological findings by means of direct exposure electron ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry*. In: Rapid Commun. Mass Spectrom, 20, 1787–1800.

Nadolny 2003 Nadolny, Jilleen (2003) *The first century of published scientific analyses of the materials of historical painting and polichromy, circa 1780-1880*. In: *Reviews in Conservation*, 4, 39-52.

Nenițescu 1980 Nenițescu, C.D. (1980) *Chimie organică, vol. II*. Ed. Did. și Ped., București.

Nevin et al., 2009 Nevin, A.; Comelli, D.; Valentini, G.; Cubeddu, R. (2009) *Total Synchronous Fluorescence Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis : Method for the Classification of Selected Resins, Oils, and Protein-Based Media Used in Paintings*. In: *Analytical Chemistry*, 81(5), 1784-1791.

Odlyha 1995 Odlyha, Marianne (1995) *Investigation of the binding media of paintings by thermoanalytical and spectroscopic techniques*. In: *Thermochimica Acta* 269/270, 705-727.

Odlyha, Burmester 1988 Odlyha, M.; Burmester, A. (1988) *Preliminary investigations of the binding media of paintings by differential thermal analysis*. In: *Journal of Thermal Analysis*, 33(4), 1041-1045.

Osete-Cortina et al. 2004 Osete-Cortina, L.; Doménech-Carbó, M.T.; Mateo-Castro, R.; Gimeno-Adelantado, J.V.; Bosch-Reig F. (2004) *Identification of diterpenes in canvas painting varnishes by gas chromatography-mass spectrometry with combined derivatisation*. In: *Journal of chromatography A*, 1024(1-2), 187-94.

Peris-Vicente et al. 2005 Peris-Vicente, J.; Simo-Alfonso, E.; Adelantado, J. V. Gimeno; Carbo, M. T. Domenech (2005) *Direct infusion mass spectrometry as a fingerprint of protein- binding media used in works of art*. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19(23), 3463-3467.

Peris-Vincente et al. 2007 Peris-Vicente, J.; Garrido-Medina, R.; Simo-Alfonso, E.; Gimeno-Adelantado, J. V.; Domenech-Carbo, M. T. (2007) *Infusion mass spectrometry as a fingerprint to characterize varnishes in oil pictorial artworks*. In: *Rapid Commun. Mass Spectrometry*, 21, 851–856.

Petroviciu et al. 2010 Petroviciu, I.; Albu, F.; Medvedovici, A. (2010) *LC/MS and LC/MS/MS based protocol for identification of dyes in historic textiles*. In: *Microchemical Journal*, 95, 247-254.

Petroviciu al. 2011 Petroviciu, I.; Vanden Berghe, I.; Crețu, I.; Albu, F.; Medvedovici, A. (2011) *Identification of natural dyes in historical textiles from Romanian collections by LC-DAD and LC-MS (single stage and tandem MS)*. In: *Journal of Cultural Heritage*, in press.

Pitthard et al. 2006 – Pitthard, Vaclav; Griesser, Martina; Stanek, Sabine (2006) Methodology and application of GC-MS to study altered organic binding media from objects of the Kunsthistorisches Museum, Vienna. In: *Annali di Chimica* 96(9-10), 561-573.

Pitthard et al. 2006 Pitthard, V.; Griesser, M.; Stanek, S.; Bayerova, T. (2006) *Study of Complex Organic Binding Media Systems on Artworks Applying GC-MS Analysis: Selected Examples from the Kunsthistorisches Museum, Vienna*. In: *Macromolecular Symposia*, 238(1), 37–45.

Plesters 1956 Plesters, Joyce (1956) *Cross-section and Chemical Analysis of Paint Samples*. In: *Studies in Conservation* 2, 110-155.

Prikryl et al. 2006 Prikryl, P.; Havlickova, L.; Pacakova, V.; Hradilova, J.; Stulik, K.; Hofta, P. (2006) *An evaluation of GC-MS and HPLC-FD methods for analysis of protein binders in paintings*. In: *Journal of Separation Science*, 29(17), 2653-2663.

Ramírez-Barat 2001 Ramírez-Barat, B.; de la Viña, S. (2001) *Characterization of proteins in paint media by immunofluorescence. A note on methodological aspects*. In: *Studies in Conservation* 46, 182-188.

Sarmiento et al. 2011 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, 3601–3611.

Schramm&Hering 1978 Schramm, Hans-Peter; Hering, Bernd (1978) *Historische Malmaterialien und Möglichkeiten ihrer Identifizierung*. Hochschule für Bildende Künste Dresden, Abteilung Restaurierung.

Sciutto et al. 2011 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, 2889–2897.

Schilling 1996 Schilling, M.R.; Khanjian, H.P. (1996) *Gas Chromatographic Analysis of Amino Acids as Ethyl Chloroformate Derivatives. III. Identification of Proteinaceous Binding Media by Interpretation of Amino Acid Composition Data*. In: 11th Triennial Meeting ICOM Committee for Conservation (Ed.: Bridgland, J.), Earthscan Ltd., Edinburgh, 211-219.

- Singer, McGuigan 2007** Singer, Brian; McGuigan, Ross (2007) *The Simultaneous Analysis of Proteins, Lipids, and Diterpenoid Resins Found in Cultural Objects*. In: *Annali di Chimica*, 97, 405-417.
- Smith, Clark 2001** Smith, Gregory D.; Clark, Robin J.H. (2001) *Raman microscopy in art history and conservation science*. In: *Reviews in Conservation*, 2, 92-106.
- Solazzo et al. 2008** Solazzo, C.; Rolando, C.; Tokarski, C. (2008) Proteomics in art and archaeology. In: *Actualite Chimique* 318, 40-45.
- Spyros, Anglos 2004** Spyros, A.; Anglos, D (2004) *Study of Aging in Oil Paintings by 1D and 2D NMR Spectroscopy*. In: *Analytical Chemistry*, 76, 4929-4936.
- Spyros, Anglos 2006** Spyros, A.; Anglos, D (2006) *Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy*. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 83(4), 705-708.
- Striegel, Hill 1996** Striegel, M.F.; Hill, J. (1996) *Thin Layer Chromatography for Binding Media Analysis*, Getty, Los Angeles, CA.
- Theophilus 1986** Theophilus Presbyter (1986) *A különféle művességekről (Schedula Diversarum Artium)*. trad. V. Takács, Műszaki Kiadó, Budapest.
- Thompson 1971** Thompson, Daniel V. (1971) *The materials and techniques of medieval painting*, Dover Publications, New York.
- Thompson 2004** Thompson, Daniel V. (2004) *Tehnica picturii în tempera*, trad. Florin și Ioana Caragiu, Ed. Sofia, București.
- Thompson 2006** Thompson, Daniel V. (2006) *Materiale și tehnici de pictură în evul mediu*, trad. Florin și Ioana Caragiu, Ed. Sofia, București.
- Vandenabeele 2007** Vandenabeele, P.; Castro, K.; Hargreaves, M.; Moens, L.; Madariaga, J.M.; Edwards, H.G.M. (2007) *Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis*. In: *Analytica Chimica Acta* 588 (2007) 108–116
- Welthe 2004** Welthe, Kurt (2004) *A festészet nyersanyagai és technikái*. Ed. Balassi, Budapest.