

KÖTŐANYAG VIZSGÁLATI LEHETŐSÉGEK NAPJAINKBAN EGY DOKTORI KUTATÁS TAPASZTALATAINAK ÉS EREDMÉNYEINEK ÖSSZEGZÉSE

BINDING MEDIA EXAMINATIONS IN RECENT DAYS - THE SUMMARY OF THE RESULTS AND OBSERVATIONS OF A DOCTORAL THESIS*

VARGA Tímea¹

¹2133 Sződliget, Tinódi u. 11.

E-mail: varga.timea.rest@gmail.com

Abstract

In my paper I deal with the possibilities of artistic binding materials identification methods. Since, it's a huge and diversified subject; I chose the detailed introduction and comparison of two techniques. From among the tests, based on chemical or physical reactions, I selected the fluorescent staining techniques and the Fourier transform infrared spectroscopy of the instrumental methods. The aim of the research is to help the conservators to get acquainted with the theoretical and technical basis of the binding media identification methods, as well as the advantages or disadvantages of them.

Kivonat

A Magyar Képzőművészeti Egyetem Doktori Iskolájának hallgatójaként kutatásomban a festészeti kötőanyagok vizsgálati lehetőségeivel foglalkoztam. Választásom azért esett erre a területre, mert a restaurátorok, illetve a társtudományok művelői részéről egyre nagyobb igény mutatkozik a műtárgyak alkotó anyagainak pontos megismerésére. A restaurátorok részéről azért, hogy a munkájukhoz használandó anyagokat megfelelően tudják kiválasztani, és azokat biztonsággal alkalmazhassák. A társtudományok művelői pedig ezzel az adattal alapvető információhoz jutnak a tárgy készítés technikáját illetően, amit felhasználhatnak adatbázisok kiépítésében.

A festészeti kötőanyagok vizsgálata a nemzetközi restaurátori kutatásokban már rutinszerű, többféle módszerrel kivitelezhető gyakorlat. A nagyobb külföldi múzeumok és restaurátor intézetek, mint például a londoni National Gallery vagy a Getty Intézet az Amerikai Egyesült Államokban, rendszeresen publikálnak műtárgyaik természettudományos vizsgálatairól (National Gallery Technical Bulletin, Studies in Conservation), benne az elkészítésükhöz alkalmazott kötőanyagokról. Hazai viszonylatban is találhatunk már példákat műtárgyak festett anyagainak vizsgálatára.

KEYWORDS: BINDING MEDIA, FLUORESCENT CROSS-SECTION STAINING, FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY

KULCSSZAVAK: KÖTŐANYAG, FLUORESZCENS METSZETSZÍNEZÉS, FOURIER TRANSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

Bevezetés

Munkám egyik célja a jelenleg alkalmazott kötőanyag vizsgálati eljárások megismerése, a szakirodalom feldolgozása volt. Az egyszerűbb tesztek, amelyek néhány oldószer, illetve reagens alkalmazásán alapulnak, a Magyar Képzőművészeti Egyetem Restaurátor Tanszékének laborjában is már rutinszerűen végzik a hallgatók.

Ezeken kívül azonban már számos más technika áll a restaurátor és a kutatók rendelkezésére, amelyeket a témában jelenleg világszerte alkalmaznak. Ezzel párhuzamosan a hazai helyzetet is igyekeztem feltérképezni, megismerni az elérhető, és felhasználható technikákat.

* How to cite this paper: VARGA, T. (2020): Kötőanyag vizsgálati lehetőségek napjainkban – egy doktori kutatás tapasztalatainak és eredményeinek összegzése (Binding media examinations in recent days - the summary of the results and observations of a doctoral thesis), *Archeometriai Műhely* XVII/1 57–66.

1. táblázat: a kötőanyag vizsgálatok csoportosítása**Table 1.:** classification of the binding media examinations

KÖTŐANYAGVIZSGÁLATOK			
REAKCIÓKON ALAPULÓ TESZTEK		MŰSZERES VIZSGÁLATOK	
Fizikai-kémiai reakciókon alapulók	Biokémiai reakciókon alapulók	Spektroszkópiai technikák	Kromatográfiai technikák
Oldhatósági tesztek	Immuno-fluoreszcencia mikroszkópia (IMF)	Fourier Transzformációs Infravörös spektroszkópia (FTIR)	Gázkromatográfia (GC)
Olvadáspont vizsgálatok	Enzimmel kapcsolt immunabszorbens teszt (ELISA)	Raman spektroszkópia (Raman)	Magas nyomású folyadék kromatográfia (HPLC)
Mikrokémiai tesztek		Tömegspektrometria (MS)	Pirolízis gázkromatográfia (PyGC)
Cseppentéssel (spot) tesztek	Metszet-színezéssel tesztek	Gázkromatográfia-tömegspektroszkópia (GC-MS)	

A kötőanyag vizsgálati technikák csoportosítása

A kötőanyag vizsgálatokat két nagyobb csoportba sorolhatjuk. (**1. táblázat**) Az egyik a különböző típusú reakciókon alapuló tesztek jelenti, a másik a műszeres vizsgálatokat foglalja magába. A reakciókon alapuló tesztek ismét további két csoportba oszthatjuk, ezek a fizikai-kémiai és a biokémiai reakciókon alapuló csoportok. A fizikai-kémiai reakciókon alapuló eljárások a következők: olvadáspont vizsgálat, oldhatóság vizsgálat, cseppanalitikai (spot) tesztek és metszetszínezéssel tesztek. Az olvadáspont vizsgálat a kötőanyag típusok egyedi lágyulás és olvadáspontjainak meghatározásán alapul. Az oldhatóság vizsgálat a kötőanyagok eltérő oldószerekben történő oldódási tulajdonságaira épül. A cseppanalitikai (spot) tesztek segítségével a kötőanyagok egyes elemeit vagy összetevőit tudjuk kimutatni. Mindhárom technikához anyagkaparék minta szükséges (Bayer, Bayerová 2018). A színezéssel eljárások olyan kémiai reakciókon alapulnak, amelyek során különböző színezékek specifikusan az egyes anyagcsoportokhoz (például fehérjékhez, olajokhoz-zsírokhoz vagy gyantákhoz) kötnek, vagyis „megfestik” őket. A színezéssel technikákat látható szintartományban működő és fluoreszcens változatokra oszthatjuk. Ezeket a tesztek keresztszövet csiszolatokon végezzük (Schaefer 1997, Wolbers 2000).

A reakciókon alapuló technikák másik nagy csoportja a biokémiai reakciókra épül: ezek az Immuno-fluoreszcencia mikroszkópia (IMF) és az Enzimmel kapcsolt immunabszorbens teszt

(ELISA). Ezeket eredetileg orvosi felhasználásra, immunológiai vizsgálatokhoz fejlesztették ki, majd később a restaurátori anyagvizsgálatokba emelték át őket. Mindkét eljárás az antigén-antitest reakciókra épül (Arslanoglu et al. 2009). Ezek az eljárások is színreakcióval járnak, az IMF esetén azonban keresztszöveten, ultraibolya gerjesztés mellett (Ramírez-Barat, de la Vina, 2001), az ELISA esetében pedig a látható szintartományban, kaparék mintából készített oldatokon, egy speciális ún. ELISA tálcán értékelhetjük az eredményt (Arslanoglu et al. 2009).

A kötőanyag vizsgálatok másik nagy csoportja a műszeres eljárásokat foglalja magába. Ezeknek is két nagy csoportját különböztetjük meg, a spektroszkópiás és a kromatográfiai módszereket. A spektroszkópiai vizsgálatok közül a Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia (FTIR) és a Raman technika a rezgési spektroszkópiai eljárások közé tartoznak. Ezek a technikák az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásán alapulnak, és a létrejövő sugárzás elnyelési vagy kibocsátási képességét vizsgáljuk (Mink 2016). Ezekkel a vizsgálatokkal a molekulákban lévő kötések rezgései alapján kapunk információt az anyagról. A tömegspektrometria (MS) lényege, hogy a mintából előállított gáz halmazállapotú ionokat egy elektromágneses térben tömeg/töltés hányadosuk alapján válogatják szét.

A kromatográfiai vizsgálatok ún. elválasztási technikák, lényegük, hogy egy keverék anyag két fázis közötti megoszlás eredményeként válik szét összetevőire (Balla 2016). A vizsgálat típusától függően a mintát előkezelést követően gáz vagy folyadék halmazállapotúvá alakítják, illetve

pirolizálják. A két vizsgálati típus kombinálása a gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria (GC-MS), amellyel az irodalom alapján jelenleg a legjobb eredményeket érhetjük el a kötőanyagok vizsgálatában (Pinna et al. 2010).

Disszertáció

Mivel a festészeti kötőanyagok vizsgálata egy hatalmas és szerteágazó terület, az anyag típusokat és az elemzésükre használható eljárásokat tekintve is, ezért a kutatásom területét le kellett szűkítenem. A kötőanyagok közül ezért a két legjellemzőbb, tradicionális típusal, a fehérjékkel és az olajokkal foglalkoztam, a vizsgálati technikák közül pedig a fluoreszcens metszetszínezéses tesztekkel és az FTIR mérésekkel. Munkám során arra kerestem a választ, hogy metszetszínezéses tesztekkel milyen pontosságú válaszokat kaphatunk a kötőanyagokra vonatkozóan, illetve az FTIR mérésekkel milyen mértékű egyezést mutatnak az eredmények.

A metszetszínezéses tesztekhez ötféle reagens állt a rendelkezésemre. A dolgozatban alkalmazott reagenteket és a tesztek kivitelezésének módját a **2. táblázat** foglalja össze.

A fluoreszcens metszetszínezési technika egy kevésbé ismert és ritkábban alkalmazott eljárás, ezért csak néhány forrás áll rendelkezésünkre a témában jelenleg (Schaefer 1997, Wolbers 2000). FTIR vizsgálatokat viszont manapság rutinszerűen használnak kötőanyag vizsgálatra a nagyobb múzeumok és restaurátor intézetek. Hazánkban is található már példákat művészeti anyagok infravörös spektroszkópos mérésére.

A fluoreszcens metszetszínezéses tesztek az orvostudományi és biológiai kutatásokban fehérjék, és zsíros, olajos anyagok kimutatására is alkalmazzák. Az állati vagy emberi szövetmintákból vékony metszetek készülnek, és ezeket festik meg a kimutatni kívánt anyagcsoporthoz használt reagentekkel (Kasten 1999). A restaurátori kutatásokra alkalmazva a színezést a keresztmetszet csiszolatokon végzik. A szakirodalomban viszont sok a hiányosság és a bizonytalanság a kivitelezéssel kapcsolatban, illetve több forrásban komoly kétségeket is megfogalmaztak már a megbízhatóságukra vonatkozóan. Pontatlan, vagy hiányos adatokhoz férhetünk hozzá a színezési időre, a kimosó oldószerek fajtájára, a kimosás pontos módjára vonatkozóan.

A kutatáshoz használt anyagok, technikák

Kutatásomban különböző kötőanyagokkal és pigmentekkel standardokat készítettem, valamint a tanszéken restaurálásra kerülő műtárgyakból vettem mintákat. (**3. táblázat**)

Minden rétegből műgyantába ágyazott keresztmetszet csiszolat készült. Ezeket végeztem az ötféle reagenssel a kötőanyag tesztet, majd a műszeres méréseket.

A színezéses tesztek előnyei, hogy költséghatékonyak, egyszerűen kivitelezhetőek, és szinte azonnal eredményekhez juthatunk. Mindezek mellett azonban számos hátránnyal is rendelkeznek. Egy-egy pozitív példát a színezéses tesztekre, és a felmerülő leggyakoribb problémákra a **4. táblázat**ban láthatunk.

Az egyik legjelentősebb probléma az alkalmazásukkal kapcsolatban, hogy nem elég specifikusak. Ennek több oka is lehetséges, ilyenek például a festékréteg anyagainak öregedése, vagy a minta porózussága - a színezékek ugyanis beülhetnek az egyenetlenségekbe. Egyes reagentek fluoreszcenciájának színe, például a Fluorescamine esetében, egyezhet a kimutatandó anyag autofluoreszcenciájának színével: a teszt eredményének értékelése ezért bizonytalanra válik. Előfordulhat az is, hogy a rétegek túl sötétek (pl. fekete, sötétkék vagy barna), így az elszíneződést nem lehetséges pontosan megítélni (Schaefer 1997, Wolbers 2000). Az olaj színezékek a reakció típusuk miatt a réteg egyéb, olajat nem tartalmazó összetevőivel is kapcsolatba léphetnek, így hamis pozitív eredményt kaphatunk. További problémák lehetnek, hogy egyes színezékek oldószere (például az etanol) oldhatnak arra érzékeny rétegeket, ezzel megnehezítik az eredmények értékelését.

A szakirodalomban a fehérje kimutatásához használt reagenteket valamivel megbízhatóbbnak ítélik, az olaj-színezékeket kevésbé specifikusnak. Ennek egyik oka, hogy a két reagens típus a kimutatni kívánt anyaggal eltérő módon létesít kötést. Az olaj színezékek csupán affinitás által, illetve másodrendű kötésekkel (például diszperziós erővel) kötődnek a kimutatandó anyaghoz. Ezzel szemben a fehérje színezékek jóval stabilabb, kovalens kötéssel alakítanak ki a cél anyaggal. A fehérje színezékek esetében a legnagyobb problémaként azt említik, hogy ha a fehérjék keverékekben vannak jelen egy anyagban (mint ahogy a festett rétegekben is) csökken a reakcióra képes funkciós csoportok száma bennük, mert a többi anyaggal is kötésekkel létesítenek. Az olaj színezékek esetében az öregedés során végbemenő polimerizációs folyamatokat emelik ki, a létrejövő keresztkötések ronthatják a reagentek specifikusságát (Schaefer 1997).

A szakirodalomban ajánlottaknak megfelelően kísérleteztem a reagens oldatok összetételével, illetve a minták előkezelésével. Schaefer szerint a fehérje típusú kötőanyagok denaturálása javíthatja a színezés pontosságát, azáltal, hogy több, funkciós csoport válik elérhetővé a reagentek számára.

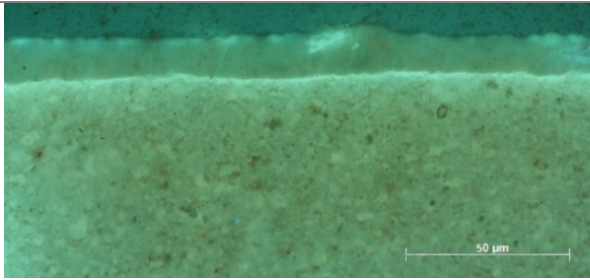
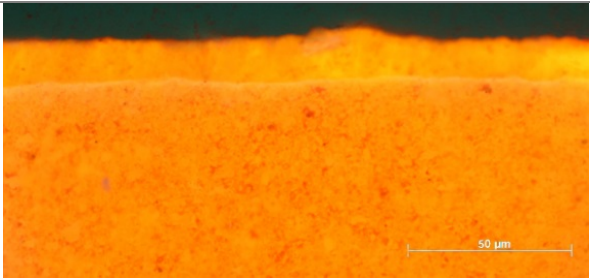
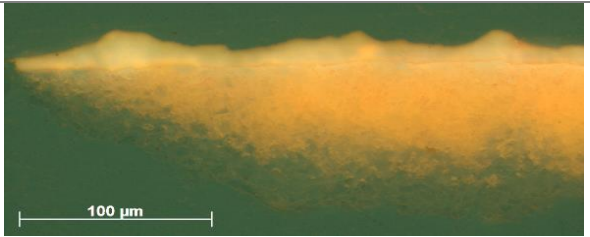

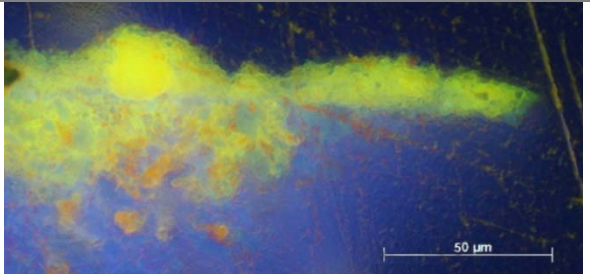
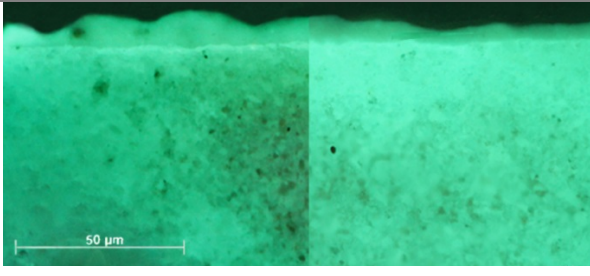
2. táblázat: a disszertációban alkalmazott reagensek és kivitelezésük módja**Table 2.:** the applied reagents and methods used in the thesis

FEHÉRJE REAGENSEK		OLAJ REAGENSEK	
Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate (TRITC)		Rhodamine B (RHOD B)	
Fluorescamine (FLUR)		Dichloro-fluorescein (DCF)	
Lissamine Rhodamine Sulfonyl Chloride (LISSA)			
1. sorozat	2. sorozat	1. sorozat	2. sorozat
előkezelés nélkül	előkezelve gyenge lúggal (NH ₄ OH 8%)	vízmentes reagens	víz (5%) hozzáadásával készített reagens
0,05%-os oldat vízmentes acetoneban	0,05%-os oldat vízmentes acetoneban	0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban	0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban
2 perc színezés	2 perc színezés	2 perc színezés	2 perc színezés
acetonos áttörlés	acetonos áttörlés	propanolos áttörlés	propanolos áttörlés

3. táblázat: a disszertációban vizsgált minták csoportosítása összetételük alapján**Table 3.:** classification of the examined samples based on their composition

A DOLGOZATBAN VIZSGÁLT MINTÁK					
STANDARDOK			MŰTÁRGYAKBÓL VETT MINTÁK		
Kötőanyagok		Töltőanyagok	Kötőanyagok	Töltőanyagok	
Fehérjék	Olajok	Festékrétegek	A műtárgy kora és szemrevételezése alapján feltételezett típusok	Optikai mikroszkópos vizsgálatok és mikrokémiai tesztek eredményei	
Bórax-kazein	Lenolaj	Ólomfehér	Tempera	Festékrétegek	Alapozó rétegek
Bőrenyv	Lenolaj-kence	Titánfehér	Olaj	Ólomfehér	Kréta
Csontenyv				Cinkfehér	
Zselatin				Ultra-marín	
Mész-kazein				Porosz-kék	
Keverékek		Alapozó rétegek		Azurit	
Velencei terpentín és lenolaj		Kréta		Okkerek	
Velencei terpentín és lenolajkence				stb.	
Tojástempera					

4. táblázat: példák a színezései tesztekre és a felmerülő hibákra**Table 4.:** some examples of the staining tests and the possible problems with them

	
<p>Pozitív eredmény standardon fehérje kötőanyagú rétegeken, balra színezés előtt, jobbra színezés után Standard A 6.8: Zselatin és titánfehér festékréteg, enyves kréta alapozó, 2011, Lissamine Rhodamine sulfonyl chloride fehérje színezék</p>	
	
<p>Nem specifikus színezés Standard A 7.5: Bőrenyv és titánfehér festékréteg, enyves kréta alapozó, 2011, Rhodamine B olaj színezék</p>	<p>Kioldódó és túl sötét rétegek Ismeretlen görög ikonfestő: Sárkányölő Szent György, 1700-as évek eleje, fatábla, olaj, Rhodamine B olaj színezék</p>
	
<p>Felületi egyenetlenségekbe beülő reagens Standard A 9.6: Zselatin és ólomfehér festékréteg Enyves kréta alapozó, 2011, Dichloro-fluorescein olaj színezék</p>	<p>A reagens és a kimutatni kívánt anyag fluoreszcenciájának színe egyezik, balra színezés előtt, jobbra színezés után Standard A 7.7: Bőrenyv és titánfehér festékréteg Enyves kréta alapozó, 2011, Fluorescamine fehérje színezék</p>

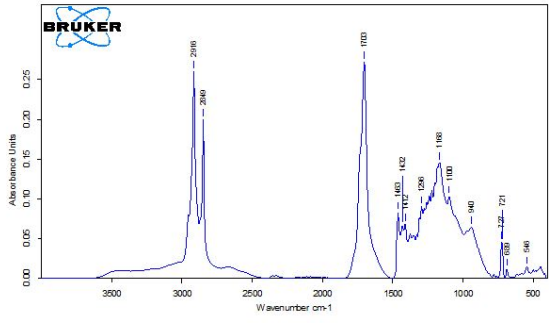
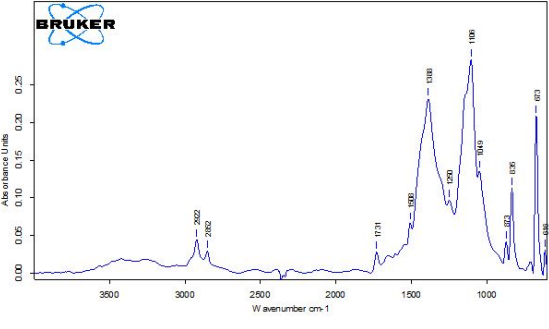
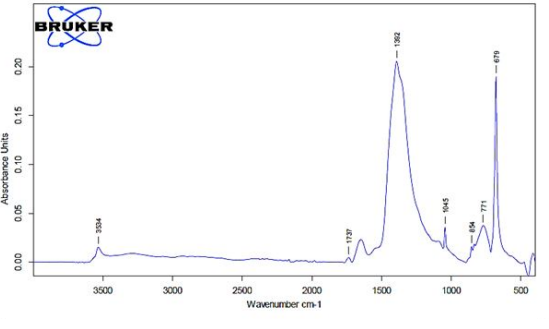
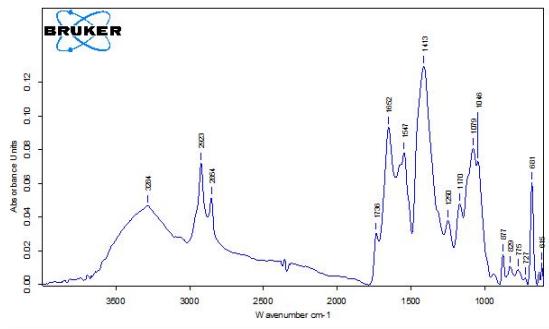
Az olaj reagenseknél az irodalmi ajánlásnak megfelelően kis mennyiségű (5%-nyi) vizet adtam a reagens oldathoz. Ezzel a leírások alapján egy nedves közeget teremthetünk a mintán, ami az olaj színezékek hatékonyságát javíthatja. A minták kimosásához szintén az ajánlásoknak megfelelően választottam oldószert: ez a fehérjéknél acetone, az olaj reagenseknél propanol volt.

A standardokon végzett színezésekkel felmérhettem, hogy milyen pontossággal működnek

a reagensek. Összességében a fehérje reagensek valamivel megbízhatóbbnak bizonyultak az olaj színezékekénél, de még ez is csak 50-60%-os pontosságot jelentett. A műtárgyaktól vett minták esetében valamivel nagyobb egyezést adtak az olaj reagensek az FTIR mérések adataival, de itt is sok nem egyértelmű, bizonytalan eredményt kaptunk. A színezési tesztek esetében a módosított összetételű oldatok sem bizonyultak jobban alkalmazhatónak, és a kimosási nehézségeket sem sikerült kiküszöbölni.

5. táblázat: a standard és a feltehetően azonos anyagot tartalmazó, műtárgykból vett minták spektrumainak összevetése

Table 5.: comparison of the spectrum of the standard material and the samples of the art pieces which presumably contain the same material as the standard

	
Lenolaj standard	Olaj (?) tartalmú festékréteg Ismeretlen görög ikonfestő: Sárkányölő Szent György, 1700-as évek eleje, fatábla, olaj
	
Ólomfehér standard	Ólomfehér (?) tartalmú festékréteg Zsivkovits Mihály: Istenszülő; 1815, fatábla, tempera (?)

Az FTIR technikával standard mintáim méréseit kaparék mintákon és műgyantába ágyazott keresztmetszeteken végeztük. A műtárgykból vett mintákat kizárólag keresztmetszetekként, FTIR-ATR („Attenuated Total Reflectance”, vagyis gyengített teljes reflexiós) eljárással vizsgáltuk. A mérésekre a Magyar Tudományos Akadémia Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont Földtani és Geokémiai Intézetében kerülhetett sor. A spektrumok kiértékelésében és a vizsgálatokban Dr. Judik Katalin és Kesjár Dóra voltak segítségemre.

Az FTIR eljárás előnyei, hogy szerves és szervetlen anyagok vizsgálatára egyaránt alkalmas. A mérés gyors, a kiértékelés referencia könyvtárak segítségével viszonylag egyszerű lehet, de az anyagcsoport ismerete szükséges a szakemberek részéről. Az FTIR-ATR módszerrel egyes festékrétegek külön-külön is mérhetőek, amennyiben azt a vastagságuk megengedi. Ugyanis a túl vékony (10-20 mikronos) rétegek esetében a szomszédos rétegek anyagai is megjelenhetnek a

spektrumokon, ezt az ATR fej átmérője és az alkalmazott apertúra határozza meg. Legnagyobb hátránya, hogy a töltőanyagból és kötőanyagból álló festékrétegek mérésekor a szervetlen sávok átfedhetik a szerves anyagok rezgéseit. A hasonló kémiai szerkezetű anyagok keverék rétegekben kizárólag ezzel az eljárással nem különíthetők el. Különösen az olaj kötőanyagú, átfestett műtárgyak esetében jelent ez nagy kihívást. Szintén nehézséget jelent, hogy a csiszolatok készítéséhez használt műgyanta beivódhat a rétegekbe, és ennek a sávjai is befolyásolhatják a kötőanyagok abszorpcióit.

Minden standard mintában szereplő anyag összetevőjéről tiszta állapotában is készültek mérések. Ezek mintegy „saját könyvtárként” rendelkezésünkre álltak az ismeretlen minták vizsgálatakor. Keverék (vagyis kötőanyag és pigment) rétegek esetén a sávok átfedésbe kerülhetnek egymással, ez megnehezíti a kiértékelést. Mivel a festékrétegekben a töltőanyag-kötőanyag arány körülbelül 3:1, a szervetlen anyag rezgések dominálnak a spektrumokon. A

műtárgyakból vett minták esetében átlagosan 1-2 sávból lehetséges a kötőanyag típusára következtetni (**5. táblázat**). A Sárkányölő Szent György ikonból vett minta spektrumán a szerves anyagra csupán a metilén sávok (2922, 2852 cm^{-1}) és 1731 cm^{-1} -nél egy karbonil abszorpció (olaj?) utalnak, a többi rezgés a töltőanyagokhoz (ólomfehér? és gipsz?), illetve a beágyazó epoxi gyantához köthető. Az Istenszülő ikon mintájának spektrumán a szerves összetevők sávjai mellett a rétegben ólomfehérre (1413, 1045, 681 cm^{-1}) és szilikátra (1070, 775, 615 cm^{-1}) utaló sávok is láthatóak, de a pontos szerves anyag összetétel meghatározásához egyéb (SEM-EDS) vizsgálat lenne szükséges.

Bizonyos szerves anyagoknak azonban nincsenek sávjaik az infravörös spektrum azon régiójában, ahol a kötőanyagoknak. Ilyen a titánfehér pigment is, amit a standard mintáim egyik csoportjánál használtam a festékretegekben. Ezért a titánfehérrel készült rétegekről felvett spektrumokon jól azonosíthatóak voltak a kötőanyag sávok. A másik standardokhoz alkalmazott pigmentnek, az ólomfehérnek viszont erőteljes rezgéseinek vannak a közép infravörösben, amelyek átfednek a kötőanyag abszorpciókkal. Ezeket a spektrumokon ezért nagyon bizonytalaná vált a kötőanyag meghatározás. Ezért mielőtt FTIR vizsgálatokra kerítenénk sort a kötőanyag vizsgálata céljából, célszerű tisztáznunk, hogy milyen töltőanyag és pigment található a mintánkban. Lehetőség szerint azokat a pigmenteket válasszuk a vizsgálathoz, amelyeknek nincsenek karakterisztikus sávjaik a közép infravörösben. Ilyen pigmentek például a cink fehér, a kobalt kék vagy a masszikot. A festészeti anyagok alaposabb vizsgálata és csoportosítása az átfedések tekintetében további kutatásokra érdemes terület.

A műgyantába ágyazott keresztmetszetek mérésével kapcsolatban szintén merültek fel problémák. Az általánosan beágyazáshoz használt epoxi gyanta sávjai ugyanis átfedhetnek a pigment és kötőanyag abszorpciókkal, ami megnehezíti a kiértékelést.

Eredmények

Tapasztalataim és az adatok alapján a fehérje és olaj típusú kötőanyagok kimutatására szolgáló fluoreszcens színezéses technikák önmagukban nem alkalmazhatóak biztonsággal a szerves anyagok meghatározására, csupán kezdeti, tájékozódó lépésként használhatóak. A standardoknál a fehérje reagensek közül a FLUR és a TRITC adták a legjobb eredményeket, de ez is csupán 50% körüli pontosságot jelentett. A kontroll mintáknál a RHOD B és DCF olaj reagensek valamint a LISSA fehérje színezék esetében sokkal magasabb volt a hibás reakciók aránya (87,5%-90%-100%). Az irodalomban ajánlott

módosításokat követve is csupán egy reagensnél (DCF) javult az igaz-hamis eredmények aránya a standardok esetében. A műtárgyakból vett, ismeretlen összetételű mintáknál az olaj reagensek (DCF és RHOD B) mutattak nagyobb egyezést (76-66%) a műszeres eredményekkel, viszont itt a fehérje reagensek az elvárttal ellentétben csak 50% körüli pontossággal működtek (56-50%). Az összességében 50% körüli pontosság az eredmények tekintetében azt jelenti, hogy bizonyos esetekben a műtárgy korából, megjelenéséből adódó feltételezésünk megbízhatóbb lehet, mint a színezéses tesztek eredménye. Kizárólag egy esetleges hamis pozitív vagy negatív eredményre hagyatkozva ugyanis helytelen következtetéseket vonhatunk le. Ezért a fluoreszcens metszetszínezéses tesztek ezen típusai legfeljebb kezdő, tájékozódó lépésként használhatóak egy vizsgálati sorban, amelyeket további tesztek kell, hogy kövessenek a kötőanyag meghatározására.

Az FTIR mérések sokkal pontosabb adatokkal szolgáltak a kötőanyagra vonatkozóan, de ezeket nagymértékben befolyásolta a rétegek szerves összetevőinek típusa. Ezért a pigmentek és töltőanyagok előzetes elemzése más módszerekkel (optikai mikroszkóp, elemanalitika) javasoltak a mérések előtt. A spektrumok alapján átlagosan 1-2 sáv utal a rétegek kötőanyagára, ezért mindenképpen más típusú vizsgálatok is szükségesek a biztos kijelentésekhez. A standardoknál nagyobb biztonsággal következtettünk a kötőanyagra, ha a rétegben található olyan szerves összetevő, ami nem aktív a közép infravörösben. A keresztmetszetként vizsgált minták spektrumain a beágyazó műgyanta sávjai sok esetben megjelentek, de a kötőanyag sávok ezek mellett is láthatóak voltak. A túl vékony rétegek (~10 μm) átfedései és a műszer adottságaiból eredő korlátok (az ATR kristály felületének mérete) problémát jelentettek. A mérések adatai összhangban voltak a feltételezett kötőanyagokkal az ismeretlen összetételű minták esetében.

Az FTIR vizsgálatokkal keverék rétegek esetén csak kémiai anyagtípusokat – pl. fehérjéket az olajoktól – tudunk elkülöníteni, ezeken belül kizárólag ezzel az eljárással nem lehetséges különbséget tenni bizonyos anyagok között (pl. enyv elkülönítése a kazeintől).

Összességében elmondható, hogy az FTIR mérésekkel a technika korlátai ellenére is megbízhatóbb válaszokat kapunk, de ezek szintén nem tekinthetőek 100%-os pontosságú, végleges megállapításoknak, csak a pontos kiértékelésük leírásával együtt, a festett rétegek összes komponensének adataival összevetve használhatóak.

Mestermunka

Mestermunkában egy töltő- és kötőanyagok vizsgálatára is kiterjedő teszt sort mutatok be két eltérő korú és technikájú műtárgyból származó mintákon. A tesztek és mérések kivitelezésére a Pardubicei Egyetem Restaurátor Tanszékén valamint a prágai Technikai Múzeum laborjában került sor. Mindkét műtárgy a Szépművészeti Múzeum tulajdonában van, az egyik az Egyiptomi Gyűjteménybe tartozó római kori szarkofág, a másik Altobello Melone Krisztus színeváltozása című festménye az 1500-as évek elejéről.

Öt kötőanyagra specifikus cseppentéses teszt

A cseh kollégáknak köszönhetően megismerhettem ötféle, kötőanyag típusra specifikus cseppentéses (spot) tesztet. Ezek alternatívát jelentenek a metszetszínezéssel szemben. Kivitelezésük nem túl bonyolult és nem járnak túl nagy költséggel, de szakmai felkészültséget és megfelelő laborkörülményeket kívánnak meg. A dolgozatban a tesztek részletesen, lépésenként bemutatásra kerülnek. A reakciókat elsőként standardokon végeztem el, majd a két műtárgy mintáin, már a vizsgálatok részeként is. A teszteket, és a pozitív eredmény esetén tapasztalható elváltozásokat (pl. hab, színreakció) a **6. táblázat** foglalja össze röviden.

6. táblázat: a mestermunkában alkalmazott ötféle kötőanyag specifikus cseppentéses teszt

Table 6.: five spot tests specific for different binding materials from the masterwork

ÖTFÉLE KÖTŐANYAG SPECIFIKUS CSEPPENTÉSES (SPOT) TESZT				
FEHÉR-JÉK	SZÁR- DÓ OLAJOK	NÖVÉNYI GUMIK	TERMÉ- SZETES GYANTÁK	KEMÉ- NYÍTÓ VAGY DEXTRÓZ
Schiff (vagy PAS) reakció	Szappan képzés (hab teszt)	Bial's teszt	Storch/Morawski reakció	Kálium-jodidos teszt
Csoport specifikus reakció pirrol származékokra	Csoport specifikus reakció zsírsavakra vagy észterekre	Csoport specifikus reakció pentózra	Csoport specifikus reakció	Csoport specifikus reakció keményítőre vagy dextrózra
lilas elszíneződés	stabil hab	zöld elszíneződés	egyenletes barnás-vörös elszíneződés	kékes (keményítő) vagy barnás (dextróz) elszíneződés

A vizsgálatok anyagai és technikái

A mestermunkában egy olyan vizsgálatot szerettem volna összeállítani, amely az anyagokat különböző tulajdonságaik alapján elemzi, és a segítségükkel kapott információk kiegészítik egymást. A vizsgálatok lépéseit a **7. táblázat**

foglalja össze. Az alapot jelentő optikai mikroszkópos vizsgálatokkal kapott eredményeket a műszeres mérések pontosították.

7. táblázat: a mestermunkában az anyagvizsgálatokra ajánlott vizsgálatok lépései

Table 7.: steps of the protocol recommended to the material examinations from the masterwork

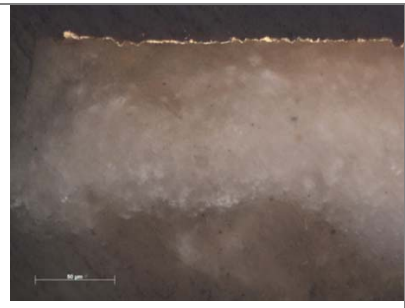
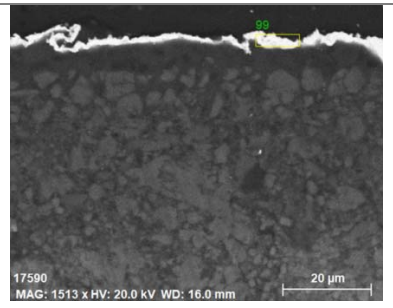
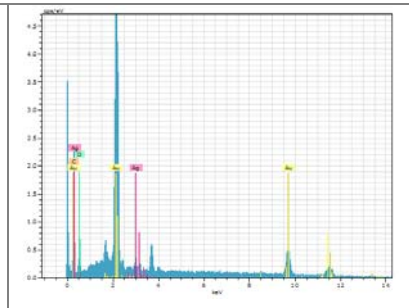

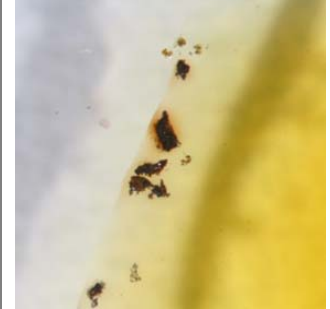
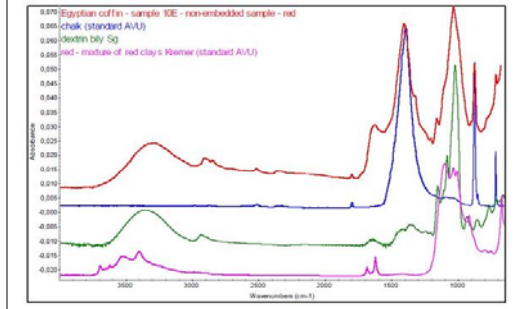

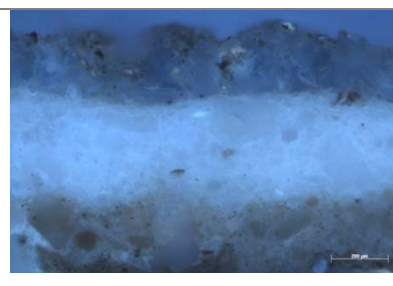
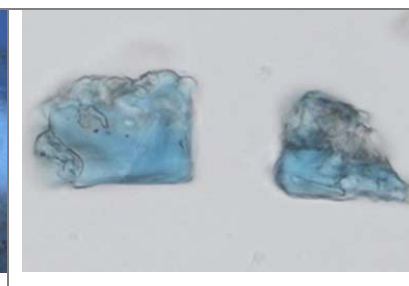
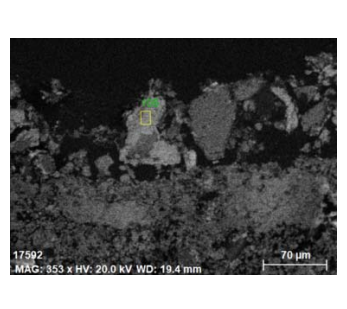
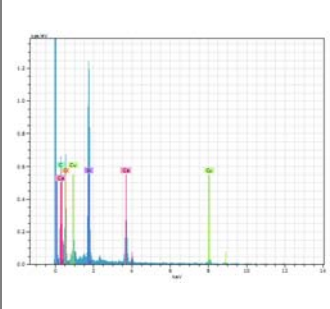
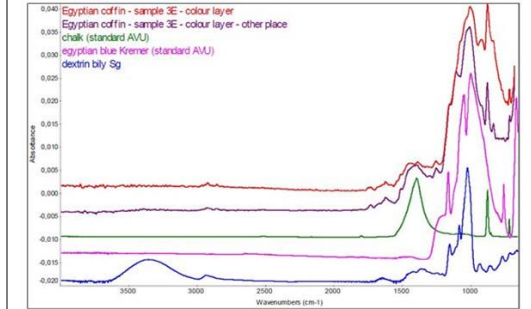
A VIZSGÁLATOK LÉPÉSEI	
I. Optikai mikroszkópos vizsgálatok	rétegrend és szemcsekarakter
II. Mikrokémiai tesztek a szervetlen összetevőkre	vas- réz- és ólomtartalom meghatározás
III. Cseppentéses (spot) tesztek a szerves összetevőkre	kémiai reakciókon alapuló kötőanyag vizsgálatok
IV. SEM-EDS (energiadisziperzív röntgen analízátorral kiegészített pásztázó elektronmikroszkópos technika)	elemanalitika
V. FTIR (Fourier Transzformációs Infravörös spektroszkópia)	műszeres kötő- és töltőanyag vizsgálat

Néhány példán keresztül szeretném illusztrálni, hogy az egyes technikák hogyan épülnek egymásra. A **8. táblázat**ban ezekből az esetekből láthatunk párat. A szarkofág fémbevonatának vizsgálata szemlélteti, hogy hogyan egészíti ki a fény-mikroszkópos vizsgálatokat a műszeres (SEM-EDS) mérés. A rétegrend meghatározását követően a fémfólia megjelenése és a kén-hidrogén mikrokémiai teszt alapján feltételeztük, hogy aranyozásról van szó (A kén-hidrogén tesztre az arany nem reagál, a réz és ezüst tartalmú fóliák elsötétednek). Az elemanalitika alkalmazásával viszont pontosan meghatározhattuk az ötvözetben szereplő anyagok arányait (90% arany, 10% ezüst) is.

Az FTIR mérések alátámasztották a cseppentéses kötőanyagtesztekkel kapott eredményeket. A szarkofág esetében a kálium-jodidos teszt a keményítő vagy dextrin kimutatására pozitívnak bizonyult, a festékréteg spektruma alapján a szakemberek az utóbbit feltételezik kötőanyagként. A másik műtárgy esetében, a táblakép festett rétegeiben a spot tesztekkel száradó olajat, és néhány esetben kis mennyiségű fehérjét is valószínűsítettünk. Az FTIR spektrumok ezeket az eredményeket is megerősítették.

Nagyon szemléletes példa arra, hogy a különböző technikák hogyan egészítik ki egymást, a szarkofág kék festékrétege. A pigment szemcsekaraktere és mikroszkópos jellemzői alapján egyértelműen egyiptomi kék.

8. táblázat: példák a mestermunkában alkalmazott, egymásra épülő technikákra
Table 8.: examples for the supplementary techniques from the masterwork

		
<p>Római kori szarkofág, 12. minta, fémfólia: ötvözet, anyaga körülbelül 90% arany, és 10% ezüst</p>		
		
<p>Római kori szarkofág, a szarkofág festékrétege tartalmazhat keményítőt vagy dextringet</p>		
		
		
<p>Római kori szarkofág, 3. minta, kék festékréteg – egyiptomi kék pigment, dextrin (?) kötőanyag</p>		

Az elemanalitika megerősítette ezt a feltételezést, a réz mellett szilícium és kalcium található a szemcsékben. Ha viszont kizárólag a réteg FTIR spektruma alapján vizsgáltuk volna meg a pigmentet, akár ultramarinra is gyanakodhattunk volna: a két anyag karakterisztikus sávjai ugyanis szinte ugyanott találhatóak. Ezért lényeges, hogy ugyanarról az anyagról különböző típusú mérések és vizsgálatok készüljenek: az eredmények

összegezésével elkerülhetőek a hasonló félreértelmezések.

Összegzés

A két műtárgyon végigvitt vizsgálatok jól illusztrálta, hogy minél több típusú tesztet végzünk el, annál pontosabb képet kapunk az alkalmazott anyagokról. Az egyes technikák jól kiegészítették egymást, így elkerülhetőek voltak a félreértelmezések. Összefoglalva a tapasztalatokat,

a cseppanalitikai (spot) tesztek jó alternatívát jelenthetnek a kötőanyagra vonatkozó gyors, költséghatékony vizsgálatok között. Segítségükkel a dolgozatban tárgyalt két esetben elég pontos eredményeket kaptunk, amelyeket műszeres vizsgálat is megerősített.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni mindazoknak, akik valamilyen formában segítségemre voltak a disszertáció és a mestermunka elkészítésében: témavezetőmnek, Galambos Évának, Kriston Lászlónak, az MTA CSFK Geokémiai Kutatóintézet munkatársainak: Bajnóczi Bernadettnek, Judik Katalinnak, Kesjár Dórának és Tóth Máriának. Karol Bayer-nak, a Pardubice Egyetem (Univerzita Pardubice) Restaurátor Tanszékének laborjában dolgozóknak, a prágai Technikai Múzeum laborjában dolgozó Ivana Kopeckának és Eva Svobodovának. Sándorné Kovács Juditnak és minden kollégámnak, egyetemi oktatónak és hallgatónak, akik segítettek a munkámat.

Felhasznált irodalom

ARSLANOGLU, J., SCHULTZ, J., TAVZES, C., PETERSEN, K. (2009): Immunological Techniques: A Different Approach for the Analysis of Proteins in Cultural Heritage. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* **23/1** 129–139.

BALLA, J. (2016): *Tömegspektrometria (Vázlat)*, Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, (egyetemi jegyzet) 2–3.

BAYER, K., BAYEROVÁ, T. (2018): *Basics of binding media and pigment identification*, Fakulta restaurování Univerzity, Pardubice (egyetemi jegyzet) 54–68.

KASTEN, F. H. (1999): *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity*, Academic Press, Cambridge, 19–38.

MINK, J. (2016): *Az infravörös és a Raman spektroszkópia alapjai (Vázlat)*, Pannon Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, (egyetemi jegyzet), 2–36, <https://www.muszeroldal.hu/measurenotes/mink.pdf>

PINNA, D., GALEOTTI, M., MAZZEO R. (2010): *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservators-restorers*, Centro Di, Opificio & University Bologna, 168–172.

RAMÍREZ-BARAT, B., De la VINA, S. (2001): Characterization of Proteins in Paint Media by Immunofluorescence. A Note on Methodological Aspects, *Studies in Conservation*, **46/4** 282–288.

SCHAEFER, S. (1997): Fluorescent staining techniques for the characterization of binding media within paint-cross sections and digital image processing for the quantification of staining results, Early Italian Paintings Techniques and Analysis, Symposium, Maastricht, 9-10 October, 1996, Limburg Conservation Institute. Limburg Conservation Institute, 57–64.

WOLBERS, R. (2000): *Cleaning painted surfaces (Aqueous methods)*, Archetype Publications, London, 167–183.