



# Autentificarea picturilor vechi de Țevalet prin identificarea materialelor din straturile policrome

## I. Analiza gaz - cromatografică

ION SANDU<sup>1\*</sup>, CONSTANTIN LUCA<sup>2</sup>, IRINA CRINA ANCA SANDU<sup>3</sup>, VIORICA VASILACHE<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universitatea „Al. I. Cuza”, Iași, Laboratorul Interdisciplinar de Investigare ȃtiinȃifică ȃi Conservare a Patrimoniului Cultural, B-dul Carol I, Nr. 11, 700506, Iași, România

<sup>2</sup> Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, Facultatea de Chimie Industrială, B-dul Mangeron, Nr. 71, 700050, Iași, România

<sup>3</sup> University of Florence, Faculty of Mathematical, Physics and Natural Sciences, Italy

<sup>4</sup> Forumul Inventatorilor Romȃni, Departamentul Cercetare-Dezvoltare, str. Sf. Petru Movilă, Nr. 3, III/3, 700089, Iași, România

*The paper deals with an original study on the identification of chemical nature of some binders from ancient easel-painting on wooden or textile support from private and public collections. The research establishes the conservation state of binders from the polychrome layers, using the gas-chromatographic techniques assisted by pyrolysis, with or without silylation. Natural binders were used as standards: egg, casein and animal glue, usually reported in the ancient painting techniques. The gas-chromatographic results allowed the establishment of the ageing rate of binders, an important archaeometric characteristics for the authentication of paintings.*

**Keywords:** old paintings, polichrome layers, proteinaceous and lipids binders, Gas-chromatography-mass spectrometry

Natura, modul de dispunere ȃi starea de conservare a materialelor din straturile policrome ale picturilor vechi de Țevalet oferȃ informaȃii preȃioase, care permit autentificarea acestora [1-5].

Se ȃtie cȃ, ȃn expertizele de autentificare a operelor de artȃ sunt luate ȃn studiu o serie de atribute, care sunt clasificate ȃn douȃ grupe mari [6-9]:

- sistemul diferenȃiat „originar – original”, care evidenȃiazȃ elementele de „originar” (primordialul) ȃi cele de „original” (amprenta timpului/stratificarea istoricȃ);

- sistemul serial „cauzal – deschis”, care defineȃte atributele legate de: concepȃie/autor/ȃcoalȃ/areal geografic; material/tehnicȃ artisticȃ/tehnologie de punere ȃn operȃ; ambientul punerii ȃn operȃ/ambientul utilizȃrii/ȃtinerarii/transferuri; patina timpului/amprenta de utilizare/uzura/intervenȃii de falsificare/intervenȃii de preservare activȃ ȃi restaurare.

Obiectivele expertizei de autentificare, ȃn funcȃie de scop, pot solicita analiza unui singur atribut sau a mai multora, care sȃ demonstreze dacȃ lucrarea de artȃ este originarȃ sau nu, dacȃ aparȃine unui anumit autor, ȃcoli sau areal geografic, dacȃ au fost intervenȃii anterioare sau ulterioare punerii ȃn operȃ, dacȃ starea de conservare a operei (inclusiv calitatea patinei ȃi a verniurilor) permite clasarea, etalarea, respectiv transferul sau vȃnzarea, ȃi nu ȃn ultimul rȃnd, sȃ se evidenȃieze elementele ȃi funcȃiile patrimoniale [6-10].

Complexitatea metodelor ȃi a tehnicilor de analizȃ utilizate ȃn rezolvarea obiectivelor unei expertize de autentificare este ȃn funcȃie de valoarea operei respective (stabilitȃ prin cota de bursȃ sau de catalog, folosind sistemul criterial de evaluare, prin grile cu cifre de impact, specifice fiecȃrui tip de operȃ) ȃi ȃntotdeauna existȃnd tendȃnȃa de a selecta cele mai eficiente metode ȃi ȃn numȃr cȃt mai redus. ȃn prezent, se apeleazȃ la sistemul de

coroborare sau coasistare ȃntre metode din tehnici diferite, ca de exemplu analizele colorimetrice, microchimice, micro-FT-IR, micro-Raman sau SEM-EDX pe structuri stratigrafice ȃn secȃiuni transversale, care pot cuprinde toate elementele componente: suportul, straturile de preparȃie sau preparȃia, stratul policrom, pelicula de protecȃie sau verniul ȃi patina de vechime [7, 8, 11].

ȃn afarȃ de acestea, analiza prin gaz-cromatografia produȃlor obȃinuȃi prin pirolizȃ (PY-GC) a devenit ȃn ultimul timp una dintre tehnicile de investigare ȃtiinȃificȃ frecvent aplicatȃ ȃn domeniul conservȃrii ȃi valorificȃrii operelor de artȃ, deoarece simplificȃ manopera, reduce la minim proba de material pictural ȃi permite sȃ se aplice ȃi la lianȃi insolubili, fȃrȃ extracȃii preliminare.

ȃn domeniul artei ȃi arheologiei primele ȃncercȃri de autentificare au fost efectuate dupȃ 1988 de Shendrinsky ȃi colaboratorii [12-14], ȃnsȃ, implicarea cu succes a acestei tehnici ȃn acest domeniu s-a fȃcut dupȃ anul 1995, cȃnd Barattini [15] a identificat ȃn pirogramele probelor, prelevate de la presupuse opere de Vermeers ȃi De Mooghs, fenoli ȃi diverȃi dimetilfenoli, care sunt produȃi tipici de pirolizȃ a rȃȃinilor fenol-formaldehidice, demonstrȃnd astfel, cȃ respectivele tablouri sunt falsuri, ȃntrucȃt aceȃtia au pictat cu trei sute de ani ȃnainte de utilizarea acestor rȃȃini sintetice. Acesta fiind primul caz de implicare cu succes a tehnicii gaz-cromatografice ȃn depistarea unui tablou fals, cu toate cȃ ȃncȃ din anul 1982 De Witte ȃi Terfve [16] prin cuplarea PY-GC cu spectrometria de masȃ a ȃncercat sȃ identifice falsuri prin determinarea rȃȃinilor sintetice ȃi a aditivilor noi din materialele picturale ale diferitelor tablouri, fȃrȃ rezultate deosebite.

Aplicarea tehnicii PY-GC a fost destul de limitatȃ ȃn domeniul picturilor din cauza complexitȃȃii compoziȃionale a materialelor ȃi a dimensiunilor foarte mici ale probei de

\* Tel.: 0744431709

analizat (impuse de normele conservării operelor de artă, conform cărora prelevarea trebuie să fie neinvazivă). Mai mult, absența unei „biblioteci cu materiale de referință” pentru identificarea numărului mare de lianți din materialele picturale (ca, de exemplu, lianți degradați sau filme îmbătrânite din uleiuri/lipide, protide, glucide, rășini, ca atare sau în amestecuri, sub formă de dispersii coloidale, emulsii, geluri etc.) a fost un alt factor care a limitat astfel de studii comparative în vederea stabilirii naturii și compoziției materialelor picturale vechi, tradiționale.

Cuplarea gaz-cromatografiei cu spectrometria de masă s-a dovedit utilă în analiza lianților organici, deoarece spectrometria permite analiza diverselor componente chimice, în baza spectrelor lor de masă, în timp ce gaz-cromatografia permite separarea componentelor din amestecurile lor complexe.

Lucrarea de față reprezintă nota I, dintr-o serie, care are în atenție analiza materialelor picturale ale unor tablouri vechi pe suport textil și lemn, din diverse colecții din România și Italia, în scopul stabilirii autenticității și determinării evoluției stării lor de conservare după punerea în operă sau achiziție, utilizând tehnica pirolizei gaz-cromatografice prin sililare, coasistată de tehnica spectrometriei de masă, având ca element de originalitate determinarea în picturile analizate a unor componente specifice (ca atare sau reziduuri din procesele de îmbătrânire naturală), care se regăsesc în markerii luați ca etalon.

## Partea experimentală

### Prelucrarea probelor pentru analiză

Pentru a obține o fragmentare bună, conform [10], în timpul pirolizei, proba prelevată se dispersează într-o pulbere inertă și rezistentă la ocuri termice. În acest scop, s-a folosit pulbere fină de alumină ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - calcinată la temperatură ridicată (la  $1200^\circ\text{C}$ , timp de 4 h). Fiecare tip de liant organic (probe standard sau de referință) supus analizei a fost amestecat cu o cantitate de alumină în proporție de 1:10 (1 parte de liant și 10 părți de alumină). Alumina este un material refractar și amfoter, care nu influențează fragmentarea pirolitică a moleculelor organice, fiind un suport potrivit pentru a obține o piroliză omogenă a probei.

Mostrele de strat pictural standard (amestecul liant-pigment) au fost pregătite la Opificio delle Pietre Dure (Florența, Italia), iar hexametilsilazanul (HMDS) a fost furnizat de firma Aldrich.

Probele (0.5 mg), conținând liantul de analizat, au fost răzuite de pe suport, divizate și apoi introduse într-o nacelă cilindrică de cuarț și fixate între două straturi de lână de cuarț, peste care s-au adăugat, înainte de pirolizare, 5 ml hexametildisilazan (HMDS) 99%. Proba a fost cântărită înainte de introducerea în nacelă, având grijă să nu se depășească cantitatea de 1-1,5 mg.

Dipeptida Ala-Pro și aminoacizii Gly, Pro, Leu, Val au fost furnizați de firma Aldrich. Cantități de 0,01 mg de dipeptidă și amestec 1:1 de câte doi aminoacizi au fost pirolizate în aceleași condiții ca și lianții analizați.

Problele reale de pictură, prelevate de la tablouri sau icoane din colecții particulare sau de stat din România și Italia au fost supuse pirolizei în stare solidă, fără prelucrare prealabilă, cu sau fără injectare de agent sililant, cântărindu-se inițial pentru a nu se depăși cantitatea de 1-1,5 mg de probă supusă analizei.

Pentru analiza probelor standard de lianți și a celor de pictură, s-a utilizat un pirolizator CDS® Pyroprobe 1000, cu sonda din fir de platină în formă de spirală, ce conține

o nacelă cilindrică de cuarț, conectată la un injector tip 1077 al unui gaz-cromatograf Varian Star 3400, cuplat cu un spectrometru de masă, cu captură ionică Varian Saturn II.

Coloana cromatografică utilizată este de tip Supelco® SPB5 (95% difenil, 5% dimetil silicon), cu o lungime de 30 m, diametrul intern de 0,25 mm și grosimea fazei staționare de 0,25 mm. Temperatura coloanei a fost menținută 2 min. la  $50^\circ\text{C}$ , apoi a fost mărită, cu un gradient termic de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , la  $310^\circ\text{C}$  și menținută 5 min. Ca eluent s-a utilizat heliul.

Temperaturile injectorului („splitless injector”) și a interfeței Py/GC („split mode”) au fost menținute la  $250^\circ\text{C}$ , respectiv  $150^\circ\text{C}$ .

Piroliza s-a realizat la  $600^\circ\text{C}$ , timp de 10 s.

Spectrele de masă au fost înregistrate la  $1\text{scan}\cdot\text{s}^{-1}$ , la un impact al unui fascicul de electroni de 70 eV, rata scanării variind de la 45 la 300 m/z.

Condițiile de lucru au fost menținute constante în timpul analizelor.

Fragmentele de piroliză și produsele de sililare au fost identificate în baza spectrelor de masă, utilizând biblioteca de date NIST92 din cadrul Laboratorului științific al Opificio delle Pietre Dure, din Florența și s-a efectuat compararea cu spectrele obținute prin piroliza cu sililare a aminoacizilor, luați ca etalon. Datele privind comportarea termică a aminoacizilor în prezența agentului sililant sunt obținute în baza unor cercetări recente [10].

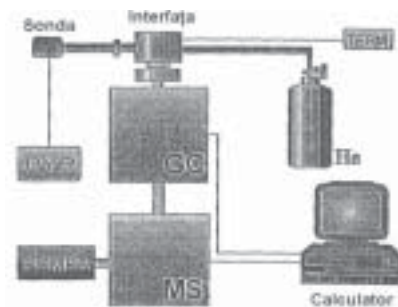


Fig. 1. Schema de funcționare a sistemului PY-GC/MS

În figura 1 este reprezentată schema sistemului PY-GC/MS.

Probele standard ale celor trei tipuri de lianți naturali: proteinași din ou, cazeinat din lapte degresat și clei animal, folosiți la picturile vechi au fost notate: IRA-1/76, IRB-1/76, IRC-1/76, iar cele de material pictural: PY-Sil1, PY-Sil2 și PY-Sil3, pentru pirogramele cu sililare și PY1, PY2 și PY3, pentru cele fără sililare.

## Rezultate și discuții

Menținând condiții constante de piroliză și un flux continuu de eluent la o valoare optimă, împreună cu alegerea justă a tipului de program pentru temperatura coloanei, se poate ajunge la o bună separare a produselor de piroliză și la obținerea picurilor specifice, atât pentru „markerii” de identificare, cât și pentru probele analizate.

În tabelul 1 se prezintă compoziția procentuală în aminoacizii esențiali a lianților naturali utilizați la punerea în operă a picturilor vechi, obținută prin analiza gaz-cromatografică. Datele din acest tabel permit identificarea „markerilor” specifici produselor de piroliză și derivatizare a materialelor picturale luate în studiu.

Din tabelul 1 rezultă că, de exemplu, hidroxiprolina este un aminoacid specific pentru cleiurile animale (gelatine și collagen), în timp ce triptofanul există în ou și cazeină. Oul este bogat în acid glutamic, care se regăsește în procente ridicate și în albi lianți. Acidul aspartic îl regăsim în procente mai ridicate în albușul și gălbenușul de ou.

**Tabelul 1**  
COMPOZIȚIA PROCENTUALĂ ÎN AMINOACIZI (AA) A LIANȚILOR PROTEICI DIN MATERIALELE PICTURALE

| Aminoacidul            |                           | Gelatină | Colagen | Albuș   | Gălbenuș | Cazeină |
|------------------------|---------------------------|----------|---------|---------|----------|---------|
| Glicina (Gly)          | AA neutri                 | 24,7     | 26,6    | 3,6     | 3,5      | 1,7     |
| Alanina (Ala)          |                           | 10,1     | 10,3    | 6,3     | 5,6      | 2,7     |
| Valina (Val)           |                           | 2,2      | 2,5     | 8,3     | 6,4      | 7,2     |
| Leucina (Leu)          |                           | 3,7      | 3,7     | 10,3    | 9,2      | 9,0     |
| Izoleucina (Iso)       |                           | 1,2      | 1,9     | 6,2     | 5,1      | 6,0     |
| Prolina (Pro)          | AA cu grupări iminice     | 13,0     | 14,4    | 4,5     | 4,5      | 13,2    |
| Hidroxirolina (Hpr)    |                           | 7,4      | 12,8    | 0,0     | 0,0      | 0,0     |
| Tirosina (Tyr)         | AA aromatici              | 0,0      | 1,0     | 1,4     | 2,8      | 5,5     |
| Fenil-alanina (Phe)    |                           | 1,6      | 2,3     | 5,2     | 3,9      | 5,1     |
| Serina (Ser)           | AA cu grupări hidroxilice | 4,0      | 4,3     | 5,8     | 9,1      | 4,0     |
| Treonina (Thr)         |                           | 2,2      | 2,3     | 3,7     | 5,6      | 2,7     |
| Metionina (Met)        | AA cu sulf                | 1,4      | 0,9     | 1,2     | 2,3      | 2,3     |
| Cistina (Cys)          |                           | 0,0      | 0,0     | 1,9     | 1,9      | 0,0     |
| Arginina (Arg)         | AA cu caracter bazic      | 8,2      | 8,2     | 5,8     | 5,5      | 4,0     |
| Histidina (His)        |                           | 1,5      | 0,7     | 2,4     | 2,4      | 3,6     |
| Lisina (Lys)           |                           | 4,1      | 4,0     | 8,0     | 5,7      | 6,7     |
| Hidroxisilisina (Hlys) |                           | -        | 1,2     | -       | -        | -       |
| Triptofan (Try)        |                           | 0,0      | 0,0     | 1,2-2,7 | -        | 0,6-1,4 |
| Acid aspartic (Asp)    | AA cu caracter acid       | 5,0      | 6,9     | 10,5    | 11,5     | 6,1     |
| Acid glutamic (Glu)    |                           | 9,7      | 11,2    | 13,9    | 15,0     | 20,2    |

Tirosina, un aminoacid aromatic foarte stabil, este specific cazeinei, în timp ce cistina este caracteristică oului. Acesta mai conține și alți componenți specifici, cum ar fi: fosfoproteine și lipide (puse în evidență de raportul între acidul palmitic și acidul stearic).

Laptele conține 5,5 % grăsimi, 4,9% glucide, sub forma de lactoză, și 3 - 5% proteine. Cazeina este proteina principală (fosfoproteină), care conține în jur de 1% fosfor sub forma acidului fosforic legat la serină și acid glutamic [17-19].

Cleul animal este obținut din țesuturi conjunctive, piele, țesuturi musculare, oase și părți cornoase ale erbivorelor și peștilor, având în compoziția sa colagenul, o proteină fibroasă, formată din trei catene legate puternic între ele, prin punțile de hidrogen dintre grupările hidroxilice ale hidroxiprolinei și hidrogenul adiacent grupărilor din glicină. Dacă este fiert pentru o lungă perioadă de timp, colagenul este degradat parțial, datorită separării celor trei catene, cu formarea unei gelatine. Materialul răcit prezintă proprietăți adezive puternice [10].

Lipidele din ou conțin 65% trigliceride, 29% fosfolipide și 5,2% colesterol [10]. Fosfolipidele prezente în ou sunt de fapt tot trigliceride, în care grupările fosforice esterifică grupările hidroxilice ale glicerolului. Când acidul fosforic este esterificat cu colina, grupările rezultate sunt numite lecitine. Conținutul în fosfor atinge 0,9% din masa oului uscat. Lecitinele sunt conținute în special în gălbenuș, care poate fi considerat o emulsie între o soluție coloidală de fosfoproteine (în principal albumine) și lipide. Albușul este o soluție coloidală de proteine cu mici cantități de grăsimi. Proteinele oului poartă numele de albumine și sunt proteine globulare, ușor solubile în apă [20].

Autorii [21] care au utilizat metoda gaz-cromatografică pirolitică, de înaltă rezoluție (PY-HRGC) în analiza lianților de pictură standard (îmbătrâniți natural), au indicat ca „markeri” specifici:

- pirolul, pirolcolul și 3,6-(2-metilpropil)-2,5-dicetopiperazina pentru cleiurile animale;
- acidul palmitic (C16) și acidul stearic (C18) pentru gălbenuș, uleiuri și cleiuri;
- indolul, metiltiolul și metildisulfura pentru albușul de ou;
- pirolina și 2,5-dicetopiperazina pentru cazeinatul de calciu.

Metoda prin derivatizare/metilare simultană pirolizei (SPM) permite și identificarea acizilor dicarboxilici, ca de exemplu: subericul (C8) și azelaicul (C9), care în condiții normale de PY-GC nu pot fi identificați din cauza puternicei lor activități în raport cu faza staționară din coloana de separare. Mai mult metoda permite distingerea între acizii grași specifici gălbenușului și cei din uleiuri (care conțin acizi grași dicarboxilici liberi, de tipul C5-C9).

#### Identificarea „markerilor” probelor standard de lianți proteici

Experimental s-au analizat principalii lianți proteici, utilizați în pictura de ăvălet: cleiurile animale, oul și cazeina, identificându-se în baza fragmentelor de piroliza – sililare „markerii” specifici lor.

Probele de lianți pe bază de lapte, clei animal și ou întreg au fost analizate în prezenta unui sililant: hexametildisilazan. Trebuie să menționăm faptul că aceste probe folosite drept standard, au fost amestecate cu pulbere fină de alumina.

Numerele atribuite picurilor caracteristice din spectrele de masă sunt date în tabelul 2.

#### Fragmente derivate din proteine

Cei mai importanți compuși proveniți din proteine sunt derivații piperazin-2,5-dionei. Aceștia provin din rearanjarea dipeptidelor, care implică deshidratare și ciclizare [10, 21]. Pentru recunoașterea acestor compuși, piroliza dipeptidului Ala-Pro și a amestecului de prolină cu glicina, valina, leucina și izoleucina a fost realizată în aceleași condiții pirolitice ca și lianții organici. Figura 3 redă profilele SM înregistrate la 70 și 186 m/z a celor trei lianți proteici. Marea majoritate a picurilor au spectre de masă similare valorii 70 m/z, care poate fi corelată cu gruparea iminică [10].

Picul 10 a fost recunoscut ca fiind dicetodipirolul, care derivă din ciclizarea și rearanjarea dipeptidului Hpro-Hpro. Acest pic a fost deja detectat în lucrări anterioare [22, 23] privind piroliza cu sau fără sililare a aminoacizilor și este caracterizat de valoarea 186 m/z în spectrul de masă. Picul 5 poate apărea din fragmentarea termică a dicetodipirolului. Picurile 8 și 11 sunt mai intense la 168 m/z în afara celui de la 70 m/z. S-a arătat că piroliza unui amestec de prolină și alanină duce la formarea a doi produși cu spectre de masă corespunzătoare celor două picuri [10].

Tabelul 2

VALORILE PICURILOR SPECIFICE DIN SPECTRELE DE MASĂ PENTRU FRAGMENTELE PIROLITICE OBȚINUTE LA ANALIZA LIANȚILOR STANDARD, FĂRĂ PIGMENȚI

| Proba (codul) | Liantul                          | Picul | Ioni / procente m/z (%)                                            | Compus/AA corespunzător                                     |
|---------------|----------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| IRA-1/76      | Oul întreg, preparat în 1976     | 522   | 171 (100), 172 (49), 189 (42), 73 (25)                             | Carbodiimidă bis-TMS, 12-ethylene diamine bis-TMS/ Arginină |
|               |                                  | 868   | 165 (98), 180 (100), 91 (51), 73 (19)                              | 2-metil-TMS fenol/ Tirosină                                 |
|               |                                  | 1114  | 73 (100), 300 (95), 314 (12), 299                                  | Tris TMS fosfat / Fosfolipide                               |
|               |                                  | 1165  | 73 (100), 199 (69), 147 (32), 129 (39), 55 (42)                    | Esterul bis TMS al acidului butandioic                      |
|               |                                  | 1321  | 147 (100), 73 (72), 55 (39), 158 (34)                              | Esterul bis TMS al acidului pentandioic                     |
|               |                                  | 1463  | 84 (100), 73 (62), 75 (59), 56 (29), 158 (20)                      | N-acetyl-bis TMS al acidului L-Glutamic                     |
|               |                                  | 1482  | 73 (100), 75 (89), 147 (52), 111 (49), 55 (42)                     | Esterul bis TMS al acidului hexandioic                      |
|               |                                  | 1628  | 75 (100), 55 (68), 147 (35), 55 (32)                               | Esterul bis TMS al acidului heptandioic                     |
|               |                                  | 1765  | 75 (100), 55 (48), 303 (39)                                        | Esterul bis TMS al acidului octandioic                      |
|               |                                  | 1899  | 73 (100), 317 (98), 55 (49), 333 (39)                              | Esterul bis TMS al acidului azelaic                         |
|               |                                  | 2205  | 117 (100), 73 (54), 129 (37), 401 (31), 55 (29)                    | Esterul bis TMS al acidului hexadecanoic/ Acid palmitic     |
|               |                                  | 2400  | 73 (100), 117 (91), 129 (84), 55 (53)                              | Acid oleic                                                  |
|               |                                  | 2430  | 117 (100), 73 (69), 129 (48), 342 (36), 55 (29)                    | Esterul bis TMS al acidului octadecanoic/ Acid stearic      |
|               |                                  | 2600  | 73 (100), 227 (54), 129 (52), 329 (30)                             | Derivat al colesterolului                                   |
| IRB-1/76      | Cazeina, preparată în 1976       | 486   | 132, 175                                                           | Necunoscut / Prolină                                        |
|               |                                  | 547   | 94 (100), 65 (65), 55 (12), 75 (11)                                | Fenol/Tirosină                                              |
|               |                                  | 652   | 152 (100), 166 (14), 75 (12), 122 (6)                              | Necunoscut / Arginina                                       |
|               |                                  | 730   | 107 (100), 108 (77), 97 (82), 77 (64), 54 (81)                     | 4-metil-fenol / Tirosină                                    |
|               |                                  | 837   | 116 (100), 89 (69), 152 (22), 167 (23)                             | 4-metil-benzonitril                                         |
|               |                                  | 849   | 155 (100), 111 (10), 81 (34)                                       | Necunoscut / Prolină                                        |
|               |                                  | 869   | 165 (100), 180 (68)                                                | 2-metil-TMS fenol/ Tirosină                                 |
|               |                                  | 1098  | 192 (100), 177 (64), 149 (28), 73 (19)                             | Necunoscut                                                  |
|               |                                  | 1116  | 73 (100), 299 (19), 211 (10)                                       | Silanol TMS fosfat                                          |
|               |                                  | 1122  | 117 (100), 89 (52), 90 (30), 73 (29), 63 (10)                      | 1H-Indol/ Triptofan                                         |
|               |                                  | 1280  | 130 (100), 131 (60), 77 (17), 103 (15)                             | 3-metil-Indol/ Triptofan                                    |
|               |                                  | 1487  | 190 (100), 116 (42), 205 (30), 73 (28)                             | Acetonitril, 2-fenil-2TMSoxi/ Tirosină                      |
|               |                                  | 1769  | 70 (199), 93 (58), 186 (55), 168 (40), 55 (34)                     | Dicetopiperazină/Prolină                                    |
|               |                                  | 1831  | 68 (100), 55 (79), 83 (73), 111 (68)                               | Pirol (1,2-) piperazina 3,6-dionă/Prolină                   |
|               |                                  | 1912  | 70 (100), 154 (84), 197 (21)                                       | Pirol [1,2-a] piperazina, 1,4-dionă/Prolină                 |
|               |                                  | 1946  | 70 (100), 154 (68), 125 (28), 197 (12)                             | Dicetopiperazină/Prolină                                    |
|               |                                  | 2037  | 70 (100), 154 (92), 125 (17)                                       | Pirol [1,2-a] piperazina, 1,4-dionă/Prolină                 |
|               |                                  | 2068  | 70 (100), 194 (30), 154 (15), 96 (17)                              | Dicetopiperazină/Prolină                                    |
| IRC-1/76      | Clei de iepure, preparat în 1976 | 486   | 132 (100), 175 (75), 75 (18), 146 (16)                             | Necunoscut / Prolină                                        |
|               |                                  | 522   | 171 (100), 73 (32), 189 (29)                                       | Compus sililat / Arginină                                   |
|               |                                  | 651   | 152 (100), 75 (25), 67 (18), 54 (12), 166 (10)                     | Necunoscut / Prolină                                        |
|               |                                  | 837   | 167 (100), 116 (68), 75 (49), 152 (35)                             | Necunoscut                                                  |
|               |                                  | 850   | 155 (100), 81 (42), 75 (35), 111 (22)                              | Necunoscut / Prolină                                        |
|               |                                  | 1078  | 75 (100), 124 (91), 168 (51), 183 (28), 94 (29), 83 (21), 201 (12) | Necunoscut / Tirosină                                       |
|               |                                  | 1768  | 186 (85), 93 (100), 130 (21), 158 (8)                              | Dicetodipirrol/Hidroxirolină                                |
|               |                                  | 1825  | 68 (100), 83 (90), 111 (70), 154 (68), 171 (25), 55 (65)           | Pirol [1,2-a] piperazin-3,2-dionă/ Hidroxirolină            |
|               |                                  | 1997  | 94 (100), 134 (69), 190 (70), 106 (32), 162 (30)                   | Dicetodipirrolină/ Hidroxirolină                            |
|               |                                  | 2066  | 70 (100), 194 (25), 96 (21), 55 (18), 166 (8)                      | 2,5-Dicetopiperazină/ Prolină                               |
|               |                                  | 2205  | 117 (100), 73, 129, 401                                            | Esterul TMS al acidului hexadecanoic/ Acid palmitic         |
|               |                                  | 2430  | 117 (100), 73, 129, 342,                                           | Esterul TMS al acidului octadecanoic/ Acid stearic          |

TMS – trimetilsilil

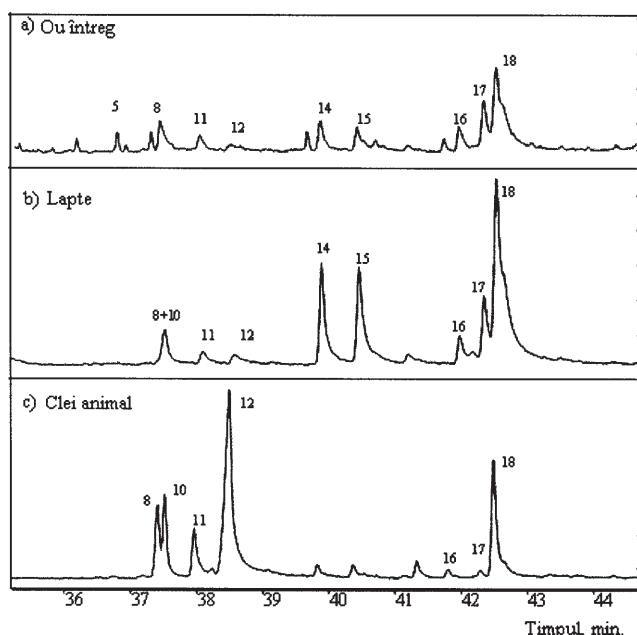


Fig. 3. Cromatogramele obținute prin piroliza cu sililare, înregistrate la 70 °i 186 m/z pentru probele standard: a) ou întreg, b) lapte, c) clei animal

Piroliza cu sililare a dipeptidei Ala-Pro a permis recunoașterea doar a picului 8. Picul 12 este prezent, în principal, în cleiul animal și corespunde dipeptidei Pro-Gly a<sup>o</sup>a cum indică pirograma amestecului celor doi aminoacizi. Picurile 14-17 sunt mai intense la 154 m/z. S-a evidențiat faptul că mai multe dipeptide ce conțin prolina pot forma prin piroliză, la 154 m/z, produși prin rearanjare structurală McLafferty [10]. S-a încercat recunoașterea acestor picuri, pirolizând un amestec de Pro cu diferiți aminoacizi cu cel puțin un grup CH în poziția (g) a catenei laterale [10]. Piroliza cu sililare a amestecului Pro-Val a dus la formarea a trei picuri principale. Două dintre acestea pot fi asociate derivaților 2,5 dicetodipiperazinei (picurile 14 și 15), în timp ce al treilea pic este prezent în toate amestecurile de diferiți aminoacizi și poate fi corelat cu dipeptida Pro-Pro. Piroliza cu sililare a amestecului Pro-Leu a generat doar un pic în apropierea dipeptidei Pro-Pro care poate fi asociat picului.

Figura 4 raportează graficele obținute cu aria procentuală a „markerilor” proteici.

Se poate observa că laptele și oul au o distribuție similară 2,5- dicetodipiperazinei. Picurile 5, 10, 12 au permis distingerea cleiului animal de ceilalți lianți.

#### Fragmente derivate din lipide și fosfolipide

Piroliza cu sililare a oului a dus la formarea unor fragmente lipidice prezentate într-o lucrare anterioară [10].

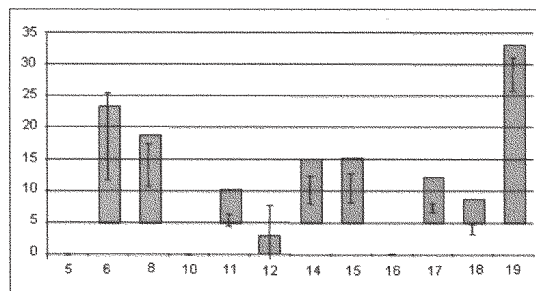


Fig. 4. Procentele „markeri-lor” proteici rezultați din piroliză/silare pentru: a) ou întreg, b) lapte (cazeină), c) clei animal

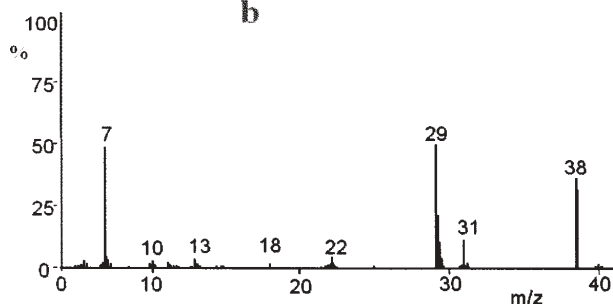
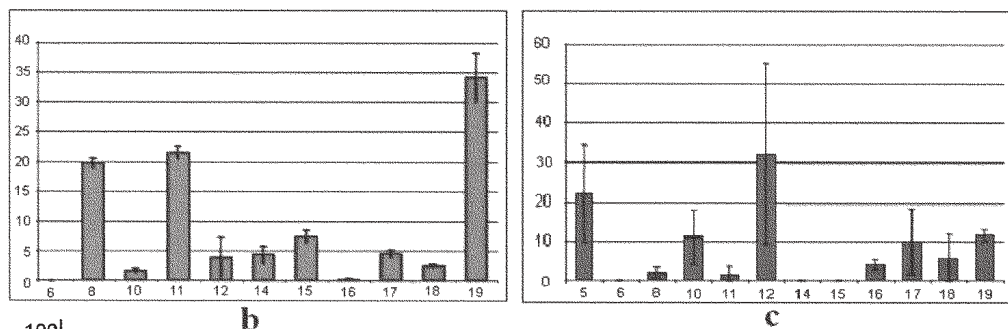


Fig. 5. Spectrul de masă al trimetilsilil fosfatului (TMS fosfat)

**Tabelul 3**  
VALORILE PICURILOR CARACTERISTICE „MARKERILOR” DIN PIROGRAMELE OBTINUTE PRIN PY-GC/MS CU DERIVATIZARE PENTRU PROBELE REALE DE PICTURĂ

| Proba   | Liantul                                                                                              | Picul     | Ioni / procente m/z (%)                          | Compus/ AA corespunzător                             |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| PY-Sil1 | Cleiuri animale, ou                                                                                  | 310       | 80 (100), 75 (81), 145 (45), 53 (43)             | 3- ctil-pirol /Prolină                               |
|         |                                                                                                      | 323       | 80 (100), 53 (52), 75 (28), 146 (8), 130 (5)     | 3-metil-1H-pirol / Hidroxiprolină                    |
|         |                                                                                                      | 446       | -                                                | Etil-pirol/Prolină- Hidroxiprolină                   |
|         |                                                                                                      | 654       | 152 (100), 75 (30), 166 (28), 122 (15)           | Oxi-3-TMS-piridină/ Arginină                         |
|         |                                                                                                      | 869       | 165 (100), 180 (65), 91 (81), 73 (52)            | Silan trimetil 4 metil fenoxi/Tirosină               |
|         |                                                                                                      | 959       | 75 (100), 151 (58), 166 (54), 182 (39)           | Fenol 2 TMS oxi                                      |
|         |                                                                                                      | 1123      | 117 (100), 89 (52), 90 (42), 55 (32), 63 (11)    | Indol/ Triptofan                                     |
|         |                                                                                                      | 1768      | 93 (95), 186 (100), 176 (83), 161 (75), 204 (12) | Dicetodipirol/ Hidroxiprolină                        |
|         |                                                                                                      | 1826      | 68 (100), 83 (88), 154 (70), 111 (62), 55 (64)   | Pirol [1,2-a]-piperazin - 3,6/ Hidroxiprolină        |
|         |                                                                                                      | 2208      | 117 (100), 73 (55), 129 (35), 55 (30)            | Esterul TMS al acidului hexadecanoic/ Acid palmitic  |
|         |                                                                                                      | 2396      | 73 (100), 117 (89), 129 (76), 55 (29)            | Esterul TMS al acidului oleic/ Fracție acidă         |
|         |                                                                                                      | 2426      | 117 (100), 73 (62), 129 (49), 55 (29)            | Esterul TMS al acidului octadecanoic /Acid stearic   |
| PY-Sil2 | Cleiuri animale(?), derivați de furan, secvențe de acizi grași dicarboxilici, saturați și nesaturați | 2597      | 239 (100), 173 (38), 73 (79)                     | TMS al acidului dehidroabietic                       |
|         |                                                                                                      | 486       | 132 (100), 175 (73), 55 (59), 75 (42), 146 (12)  | Necunoscut/ Prolină                                  |
|         |                                                                                                      | 1899      | 73 (100), 75 (98), 149 (49), 55 (48), 201 (44)   | bis TMS esterul acidului azelaic/ Acid azelaic       |
|         |                                                                                                      | 2205      | 117 (100), 73 (68), 313 (48), 129 (45)           | Esterul TMS al acidului hexadecanoic / Acid palmitic |
|         |                                                                                                      | 2388      | 55 (100), 73 (72), 83 (68), 117 (58)             | Esterul TMS al acidului oleic/ Acid oleic            |
|         |                                                                                                      | 2400      | 117 (100), 73 (71), 129 (51), 55 (35)            | Esterul TMS al acidului oleic/ Fracție acidă         |
|         |                                                                                                      | 2486      | 57 (100), 73 (88), 117 (49), 129 (39)            | Esterul TMS al acidului linoleic/ Acid linoleic      |
| PY-Sil3 | Cleiuri animale, glucide (amidon, melasă?), acizi grași                                              | 310       | 80, 145, 53                                      | 3-metil-1H-Pirol / Hidroxiprolină                    |
|         |                                                                                                      | 323       | 80 (100), 53 (55), 75 (29)                       | 1-metil -1H – Pirol / Hidroxiprolină                 |
|         |                                                                                                      | 839       | -                                                | Piridina 3 TMS oxi                                   |
|         |                                                                                                      | 850       | 155 (100), 81 (30), 75 (18), 111 (11)            | Necunoscut/hidroxiprolină                            |
|         |                                                                                                      | 935       | -                                                | Glucid sililat                                       |
|         |                                                                                                      | 960       | 183, 198                                         | Fenol 2 TMS oxi                                      |
|         |                                                                                                      | 1161-1229 | -                                                | Glucide sililate                                     |
|         |                                                                                                      | 1669      | -                                                | Glucide                                              |
|         |                                                                                                      | 1687      | 75 (100), 117 (39), 55 (32), 129 (30)            | Acid azelaic                                         |
|         |                                                                                                      | 1771      | 186                                              | Dicetodipirol/Hidroxiprolina                         |
|         |                                                                                                      | 1839      | 73 (100), 75 (72), 55 (49), 117 (32)             | bis TMS esterul acidului azelaic /Acid azelaic       |
|         |                                                                                                      | 1845      | -                                                | Hidroxiprolină                                       |
|         |                                                                                                      | 1886      | 73 (100), 75 (78), 55 (52), 149 (39)             | bis TMS esterul acidului azelaic /Acid azelaic       |
|         |                                                                                                      | 1899      | 73 (100), 117 (91), 55 (78), 129 (69)            | bis TMS esterul acidului oleic/ Fracție acidă        |
|         |                                                                                                      | 2100-2600 |                                                  | Alți acizi nesaturați (inclusiv palmiticul)          |

**Tabelul 4**  
VALORILE PICURILOR CARACTERISTICE „MARKERILOR” DIN PIROGRAMELE OBȚINUTE  
PRIN PY-GC/MS FĂRĂ DERIVATIZARE PENTRU PROBELE REALE DE PICTURĂ

| Proba | Picul   | Ioni / procente<br>m/z (%)                   | Compus/ AA corespunzător                  |
|-------|---------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| PY1   | 212     | -                                            | Pirol/ Prolină                            |
|       | 310     | 80 (100), 53 (52), 98 (15)                   | 3 metil-1H-Pirol, /Prolină-Hidroxiprolină |
|       | 323     | 80 (100), 53 (52)                            | 3 metil-1H-Pirol, /Prolină-Hidroxiprolină |
|       | 446     | -                                            | 1 metil-etil benzen                       |
|       | 548     | -                                            | $\alpha$ -metil stiren                    |
|       | 667     | -                                            | Metil-fenilacetilenă                      |
|       | 862     | -                                            | Fenil-1, 3 butadienă                      |
|       | 877     | -                                            | Naftalină                                 |
|       | 960     | 128 (100), 65 (92), 57 (75)                  | orto cloro-fenol,                         |
|       | 1002    | -                                            | 2,3 dihidro -Indene 1-onă,                |
|       | 1099    | -                                            | 2,3 dihidro-1H Inden                      |
|       | 1123    | 117 (100), 89 (51), 55 (28)                  | Indolisină (Pirol [1,2-a] piperazină)     |
|       | 1198    | -                                            | 2,4,6, triclор-fenol                      |
|       | 1214    | -                                            | Benzen dicarboxialdehidă                  |
|       | 1228    | -                                            | 3,5, di clor -fenol                       |
|       | 1402    | -                                            | Derivați ai Indolului                     |
|       | 1539    | -                                            | Tetraclor fenol                           |
|       | 1847    | -                                            | Pentaclor -fenol                          |
|       | 2123    | -                                            | 1 fenil 4 butil, 3,5 dimetil fenil dienă  |
| PY2   | 98      | -                                            | 4 hidroxi-ciclohexanonă                   |
|       | 109     | -                                            | Trietilfosfină                            |
|       | 223     | -                                            | Toluen                                    |
|       | 244     | -                                            | 1-penten 3 onă                            |
|       | 254     | -                                            | 1 metil ciclopropan carboxilic acid       |
|       | 308     | -                                            | 3-metil-pirol/Prolină                     |
|       | 330-331 | -                                            | 1 acid carboxilic -1,3 Butadiene          |
|       | 402     | -                                            | Ciclohexan propanol                       |
|       | 410     | -                                            | 2 metil-1,5 heptadienă                    |
|       | 549     | -                                            | fenol                                     |
|       | 566     | 81, 138                                      | 9 oxabicyclo non-7-eno-7,3-onă            |
|       | 585     | -                                            | Ciclooctil alcool                         |
|       | 628     | -                                            | 2 metil 1,3-ciclopentandionă              |
|       | 685     | -                                            | Benzil alcool                             |
|       | 724     | -                                            | 4 metil-fenol                             |
|       | 777     | -                                            | Cis 9,10 epoxi-octadecan 1-ol             |
|       | 802     | -                                            | 2 metil-Cicloheptanonă                    |
|       | 921     | -                                            | Acid gras                                 |
|       | 942     | -                                            | 1,2 epoxi-propan                          |
|       | 1072    | -                                            | Ciclododecanonă                           |
|       | 1097    | -                                            | dihidro -inden-1onă                       |
|       | 1122    | -                                            | Indol ???                                 |
|       | 1158    | -                                            | 2 metoxi -4- vinil fenol                  |
|       | 2200    | -                                            | Hexadecanitril                            |
|       | 2205    | 117 (100), 73 (70), 55 (52), 129 (48)        | esterul TMS al acidului oleic             |
|       | 2396    | 55 (100), 73 (78), 117 (51), 129 (43)        | esterul TMS al acidului linoleic          |
|       | 2426    | 73 (100), 55 (95), 117 (88), 129 (48)        | esterul TMS al acidului oleic             |
| PY3   | 98      | -                                            | 4 hidroxi ciclohexanonă                   |
|       | 108     | -                                            | Glucid                                    |
|       | 164     | -                                            | 2 -etil-Furan                             |
|       | 209     | -                                            | Pirol                                     |
|       | 308     | -                                            | 3-etil-Pirol/Prolină                      |
|       | 322     | -                                            | Derivat al pirolului/Prolină              |
|       | 410     | 85, 55, 95, 110                              | 2,4-dimetil-Furan                         |
|       | 511     | -                                            | 5 metil furan carboxialdehidă             |
|       | 554     | -                                            | Fenol                                     |
|       | 686     | -                                            | Benzil alcool/Furanmetanol                |
|       | 727     | -                                            | 4-metil-fenol                             |
|       | 750     | -                                            | Inden                                     |
|       | 798     | -                                            | Maltol                                    |
|       | 970     | -                                            | Glucid sililat                            |
|       | 1121    | -                                            | Indol/Triptofan                           |
|       | 1481    | -                                            | Glucid (levoglucozan?)                    |
|       | 1651    | 55 (100), 73 (59), 91 (55), 81 (52), 60 (49) | TMS acidului linoleic                     |
|       | 1772    | -                                            | Dicetodipirol/ Hidroxiprolină             |
|       | 2412    | 173 (100), 55 (88), 219 (60), 73 (48)        | TMS acidului dehidroabietic               |

În afara esterilor trimetilsilil deja cunoscuți ai acizilor grași proveniți din trigliceride, s-a detectat și un alt fragment care poate fi corelat fracției lipidice. Fosfatul tris(trimetilsilil)

poate fi în fapt conectat conținutului în lecitina. În figura 5 se dă spectrul de masă al compusului.

Se poate observa că fragmentele lipidice se regăsesc în cleiul animal, dar cei doi lanți proteici pot fi distinși datorită

prezenței fosfatului TMS din ou și prin intermediul distribuției diferite a „markerilor” proteici.

#### *Fragmente derivate din zaharide*

Cum s-a mai spus, laptele se distinge de ceilalți lănci prin conținutul în zaharide. S-au obținut numeroase fragmente prin piroliza cu sililare a fracțiilor glucidice. Acestea au fost atât derivatizate cât și nederivatizate. 5 metil-furancarboxialdehida, izomaltolul și maltolul derivă din rearanjarea lactozei. În afara acestor compuși nederivatizați picul 7 este prezent și corespunde 5-(TMS oximetil)-2-furaldehidei [23].

#### *Identificarea „markerilor” din probele reale de pictură*

Identificarea lăncilor din probele reale de pictură s-a realizat prin stabilirea picurilor caracteristice „markerilor” proteici și a timpilor de retenție specifici în aceleași condiții experimentale pentru a asigura maximă reproductibilitate.

Cum s-a mai spus, **cleiurile animale** au un conținut specific de hidroxiprolină și prolină, ale căror fragmente de piroliză și sililare pot fi considerați drept „markeri” proteici specifici.

Au fost analizate câteva probe de pictură (prelevate de pe icoane pe lemn și pânză). În acest mod diverși „markeri” ai lăncilor găsiți în structura acestor probe, puși în evidență în pirogramele obținute, au fost confrunțați cu „markerii” lăncilor proteici standard.

Astfel, pentru o probă prelevată de pe o icoană pe lemn (**PY-Sil1**), conform datelor din tabelul 3, pirograma pune în evidență picurile caracteristice pentru unii derivați ai pirolului („marker” al hidroxiprolinei - scan **323, 1768, 1826**, conținută în cleiurile de proveniență animală) și pentru doi acizi saturați: palmitic - scan **2208** și stearic - scan **2426** și respectiv pentru indol - scan **1123**. Conținutul de acid palmitic și stearic ne determină să presupunem că poate fi prezent un lănc pe bază de ou. Deci, lăncul este un amestec de clei animal și ou (probabil o tehnica mixtă - tempera cu ou).

Metoda **PY-GC/MS** fără sililare a unei probe (**PY1**) din aceeași pictură a pus în evidență prezența pirolului (scan **212, 310** și **323**), a derivaților lui și a „markerilor” prolinei, alături de compuși clorurați (scan **960, 1198, 1539, 1847**) și alfa-metilstiren (scan **548**), care indică prezența unor compuși de sinteză de natură necunoscută (tabelul 4).

Pentru o probă prelevată de pe o pictură pe pânză (**PY-Sil2**), conform datelor din tabelul 3, pirograma are picuri specifice pentru prolină (scan **486**), acidul palmitic (scan **2205**) și diverși acizi carboxilici nesaturați (acidul oleic, linoleic etc.), care indică prezența lăncilor lipidici.

Pirograma obținută din analiza **PY-GC/MS** fără sililare a probei (**PY2**) demonstrează existența pirolului la **308** și a indolului la **1122** (tabelul 4), reconfirmând prezența lăncilor lipidici.

Proba din pasta de dublare a unei picturi restaurate (**PY-Sil3**) are o pirogramă (tabelul 3) care indică prezența cleiurilor, identificate de valorile scan **310, 323** și **1845** pentru derivații pirolului („marker” al hidroxiprolinei) și a glucidelor (melasă sau amidon) cu următoarele valori de scanare **935, 1116-1229, 1669** - specifice.

Pirograma obținută din analiza **PY-GC/MS** fără sililare a probei (**PY3**) indică prezența pirolului la **308** și la **322** și a dicetodipirolului la **1772**, a indolului la **1121** și a compușilor pe bază de furan, derivați din fragmentarea polizaharidelor (tabelul 4).

#### **Concluzii**

Utilizarea gaz-cromatografiei produșilor de piroliză, cu sau fără sililare, cuplată cu spectrometria de masă a permis

identificarea unor componenți din materialele picturale vechi, cu stabilirea stării lor de conservare și evaluarea vechimii, precum și a lăncilor folosiți la intervențiile ulterioare punerii în operă.

Datele experimentale obținute conduc la următoarele concluzii:

- s-au folosit ca markeri caracteristici, cinci tipuri de lănci proteici: gelatină, collagen, albuș, gălbenuș și cazeină, utilizați în picturile vechi de oeval, pentru care s-au determinat compoziția în aminoacizi esențiali și care au fost utilizați ca etaloane în identificări;

- fragmentele proteice conținute în principal în cele trei tipuri de lănci (ou, lapte și cleiul animal) folosiți la punerea în operă a picturilor vechi, sunt derivați ai dicetopiperazinei, formați prin ciclizarea prolinei, observându-se o distribuție caracteristică a acestora în cei trei lănci de bază studiați;

- la gaz-cromatografierea pirolitică a lăncilor studiați, alături de resturi proteice, sunt prezente fragmente lipidice, obținute în urma pirolizei cu sililare a trigliceridelor. În cazul lăncilor proteici din ou, aceste fragmente pirolizate conțin tris-trimetilsililfosfat, rezultat din fragmentarea fosfolipidelor, iar lăncii din lapte conțin fracțiuni glucidice;

- analiza gaz-cromatografică cu derivatizare simultană realizată pe probe prelevate din o serie de picturi vechi, a furnizat informații utile detaliate pentru identificarea compoziției lăncilor din stratul pictural, atribut important ce poate fi utilizat în autentificare. În același timp, probele prelevate de pe aceste picturi și alte probe (de exemplu, pasta de dublare de la 1800, cu o compoziție asemănătoare celei care se utilizează și azi în restaurare) au furnizat un material experimental destul de complex pentru identificarea „markerilor” specifici;

- derivatizantul utilizat în tehnica modificată a pirolizei gaz-cromatografiei, cuplată cu spectrometria de masă s-a demonstrat a fi foarte util în recunoașterea unor „markeri” care nu sunt identificați prin piroliza fără sililare, datorită polarității și volatilității compușilor analizați;

- pirogramele standardelor de referință (ou întreg, cazeina și clei de iepure), îmbătrânite în timp, în ambientul de laborator, au pus în evidență fragmente de piroliză și sililare specifice;

- oul întreg și componenții săi (gălbenușul și albușul) sunt ușor recunoscuți în baza a doi „markeri” puși în evidență de picurile specifice la doi acizi saturați: acidul palmitic și acidul stearic. Este interesant de observat că pirograma oului întreg demonstrează prezența unui compus sililat, tris-trimetilsilil fosfatul, care ar putea indica prezența fosfolipidelor și a derivaților colesterolului;

- În pirograma cazeinei sunt evidențiați în cantitate apreciabilă compuși sililați care indică prezența: tirosinei, prolinei, triptofanului, iar utilizând ca „markeri” indolul și metil indolul, s-a evidențiat prezența tris TMS (trimetilsilil) fosfatul;

- spectrele de masă ale produselor pirolizate din cleiul de iepure demonstrează prezența diverșilor compuși sililați - dicetopirol și dicetodipirolina - corespunzători prolinei și hidroxiprolinei;

- în ceea ce privește analiza probelor prelevate de pe două icoane românești (sec. XVIII-XIX) s-a verificat prezența unor „markeri” specifici proteinelor și lipidelor, probabil din compoziția oului. În acest sens, se poate admite că au fost implicate, la punerea în operă, tehnici mixte, de tempera grasă;

- pirograma probei de pastă de dublare demonstrează prezența de cleiuri animale și glucide (melasă și amidon).

Elementul de originalitate al lucrării îl reprezintă determinarea în picturile analizate a unor componenți specifici, care s-au regăsit în markerii îmbătrâniți natural,

luați ca etalon. Pentru evidențierea și a altor componenți structurali, respectiv în stabilirea unor caracteristici arheometrice și artometrice, lucrarea va fi urmată de o serie de studii prin alte metode complementare, prin sistemul de coasistare, ca de exemplu: analiza microFTIR și microstratigrafică, care fac obiectul următoarelor note.

*Lucrare realizată cu sprijinul financiar al CNCSIS prin tema 43/2007, cod 1412.*

## Bibliografie

- 1.SANDU, I.C.A., BRACCI, S., SANDU, I., Rev. Chim. (București), **57**, nr. 8, 2006, p. 796
- 2.SANDU, I.C.A., BREBU, M., LUCA, C., SANDU, I., VASILE, C., Polymer Degradation and Stability (Brighton), **80**, 1, 2003, p. 83
- 3.SANDU, I.C.A., LUCA, C., SANDU, I., VASILACHE, V., SANDU, I.G., Rev. Chim. (București), **53**, 9, 2002, p. 607
- 4.SANDU, I.C.A., LUCA, C., SANDU, I., POHONBU, M., Rev. Chim. (București), **52**, nr. 7-8, 2001, p. 409
- 5.SANDU, I.C.A., LUCA, C., SANDU, I., ATYM, P., Rev. Chim. (București), **52**, nr. 1-2, 2001, p. 46
- 6.SANDU, I., SANDU, I.G., Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, Vol. I, Nomenclatură, tipologii și cazuistici, Ed. Performantica, Iași, 2005, p. 73
- 7.SANDU, I.C.A., SANDU, I., LUCA, C., Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, **II**, Autentificarea și stabilirea stării de conservare a picturilor vechi de evalet, Ed. Performantica, Iași, 2005, p. 425
- 8.SANDU, I., SANDU, I.C.A., VASILACHE, V., GEAMAN, M.L., Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, Vol. IV, Determinarea stării de conservare și restaurarea picturilor de evalet, Ed. Performantica, Iași, 2006, p. 145
- 9.SANDU, I.G., STOLERIU, S., SANDU, I., BREBU, M., SANDU, A.V., Rev. Chim. (București), **56**, nr. 10, 2005, p. 981

- 10.SANDU, I.C.A., „Cercetarea produselor de îmbătrânire a materialelor organice din structura picturilor vechi”, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, 2003, p. 134
11. BURCANU-CĂRUBIU, D., MURARIU, P., GIURGINCA, M., RĂU, I., MEGHEA, A., Rev. Chim. (București), **58**, nr. 9, p. 907
- 12.SHEDRINSKY, A.M., WAMPLER, T.P., BAER, N.S., Metropolitan Museum of Art, (New York), **19**, 1989, p. 63
- 13.SHEDRINSKY, A.M., WAMPLER, T.P., INDICTOR, N., BAER, N.S., J. Anal. Appl. Pyrol., (Amsterdam), **15**, 1989, p. 393
- 14.SHEDRINSKY, A.M., WAMPLER, T.P., BAER, N.S., Wiener Berichte uber Naturwissenschaft in der Kunst, **4**, 1988, p. 5
- 15.BARATTINI, M., Studio di leganti proteici impiegati nella pittura su tavola, Ed. Università din Modena, 1995
- 16.de WITTE, E., TERFVE, A., The use of PY-GC-MS technique for the analysis of sintetic resins, in Science and Technology in the service of Conservation - IIC Washington Congress, 3-9 Sept. 1982, p. 16
- 17.MILLS J.S., WHITE, R., National Gallery Technical Bulletin, **3**, 1979, p. 66
- 18.HENDRICKER A.D., VOORHEES, K.J., J. Anal. Appl. Pyrol., (Amsterdam), **36**, 1996, p. 35
- 19.STANCHIEWICH B.A., van BERGEN, P.F., DUNCAN, I.J., CARTER, J. F., BRIGGS, D.E.G., EVERSHED, R.P., Rap. Comm. In Mass Spectr., **10**, 1996, p. 1747
- 20.MATTEINI M., MOLES, A.M., La Chimica nel Restauro. I materiali dell'arte pittorica, Ed. Nardini, Firenze, 2002
- 21.HENDRICKER D., VOORHEES, K.J., J. Anal. Appl. Pyrol., (Amsterdam), **48**, 1998, p. 17
- 22.PLESTER J., Studies in Conservation, **5**, 1, 1956, p. 110
- 23.TOSINI I., “Ricerca ed identificazione dei composti proteici e lipidi usati come leganti nelle opere d'arte. Impiego di tecniche istochimiche”, Teză de licență, Universitatea de Studii din Florența, 1980

---

Intrat în redacție: 11.11.2006











