

**MAGYAR KÉPZŐMŰVÉSZETI EGYETEM**

**Doktor Iskola**

*DLA értekezés*

**KÖTŐANYAG VIZSGÁLATI LEHETŐSÉGEK**

**FLUORESZCENS METSZETSZÍNEZÉSI ELJÁRÁSOKKAL ÉS FOURIER  
TRANSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPPAL VÉGZETT TESZTEK  
ÖSSZEHASONLÍTÓ VIZSGÁLATA**

Varga Tímea

Témavezető:

Galambos Éva DLA

2018

# Tartalom

I. TÉMAVÁLASZTÁS .....	4
II. CÉLKITŰZÉS .....	4
III. A KUTATÁSBAN VIZSGÁLT KÖTŐANYAGOK. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	6
III.1 Fehérjék.....	6
III.2 Zsírok és olajok .....	7
IV. A KÖTŐANYAGVIZSGÁLATI TECHNIKÁK CSOPORTOSÍTÁSA. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	8
IV.1 A fizikai-kémiai reakciókon alapuló tesztek .....	8
IV.1.1 Olvadáspont vizsgálat.....	9
IV.1.2 Oldhatóság vizsgálat.....	9
IV.1.3 Mikrokémiai vagy cseppentéses tesztek.....	10
IV.1.4 A szövettani színezések.....	11
IV.1.5 A látható színtartományban működő színezéses tesztek keresztmetszet csiszolatokon ...	17
IV.1.6 A fluoreszcens színezéses tesztek keresztmetszet csiszolatokon .....	20
IV.1.6.2 A fluoreszcencia és a fluorokrómok - fogalmak .....	22
IV.1.6.3 A fluoreszcens színezések a műtárgyvizsgálatokban .....	26
IV.2 Biokémiai reakciókon alapuló tesztek.....	34
IV.2.1 Az immunofluoreszcencia mikroszkópia (IFM) .....	34
IV.2.2 ELISA – Enzyme Linked Immunosorbent Assay, vagyis „enzimmel kapcsolt immunabszorbens teszt” .....	39
IV.2 Műszeres vizsgálati technikák .....	45
IV.2.1 A kötőanyagok vizsgálatára használt legfontosabb kromatográfiás technikák .....	45
IV.3.1.1 Gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria GC-MS .....	45
IV.3.1.2 Nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia HPLC .....	47
IV.3.1.3 Pirolízis gázkromatográfia – tömegspektrometria PyGC-MS.....	48
IV.3.2 A kötőanyagok vizsgálatára használt legfontosabb spektroszkópos technikák.....	48
IV.3.2.1 RAMAN spektroszkópia.....	49
IV.3.2.2 Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia .....	51
IV.3.2.2.1 Az infravörös spektroszkópia története.....	51
IV.3.2.2.2 Az infravörös spektrum részei, fogalmak.....	53
IV.3.2.2.3 Az infravörös spektroszkóp felépítése, típusai .....	58
IV.3.2.2.4 Az infravörös spektroszkópia a műtárgyvizsgálatokban .....	62
IV.3.2.2.5 Művészeti anyagok vizsgálata.....	74
V. KUTATÁSI RÉSZ.....	93

V.1 Fluoreszcens tesztek .....	93
V.1.1 A tesztekhez használt reagensek és minták.....	93
V.1.1.1 Reagensek .....	93
V.1.1.2 Minták .....	100
V.1.2 A tesztek kivitelezése .....	101
V.1.2.1 A színezések paraméterei, módosítások.....	101
V.1.3 A tesztek kiértékelése .....	104
V.1.3.1 Ismert összetételű minták színezésének eredményei .....	105
V.1.3.2 Ismeretlen összetételű minták színezésének eredményei .....	161
V.2 FTIR mérések.....	200
V.2.1 A megmért anyagok és minták.....	200
V.2.2 A mérési paraméterek.....	200
V.2.3 Az eredmények kiértékelése .....	200
V.2.3.1 Ismert összetételű minták mérési eredményei.....	201
V.2.3.2 Ismeretlen összetételű minták színezési eredményei .....	230
VI. A KÉT ELJÁRÁS EREDMÉNYEINEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA (FTIR MÉRÉSEK ÉS FLUORESZECENS SZÍNEZÉSEK).....	290
VII. ÖSSZEGZÉS .....	300
VIII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	302
IX. KÉPJEGYZÉK .....	303
X. TÁBLÁZATOK.....	316
XI. BIBLIOGRÁFIA .....	321
XII. MELLÉKLETEK.....	327

## I. TÉMAVÁLASZTÁS

Miért van szükség a festett műtárgyak kötőanyagainak meghatározására? Először is, alapvető információhoz jutunk az alkotás technikájával kapcsolatban. A megszerzett ismereteket felhasználhatjuk a restauráláshoz használandó anyagok kiválasztásánál. Adatbázisokba rendezhetjük eredményeinket, amelyekkel saját és a művészetekkel foglalkozó rokon tudományágak segítségére lehetünk. Végül pedig a legalapvetőbb érvet említeném, ami minden kutatót hajt: a többet tudás vágya.

A terület, amit dolgozatom témájaként választottam, hatalmas és szerteágazó. A festészeti kötőanyagok gyűjtőnév egy igen nagy anyagcsoportot jelöl: összes változatának vizsgálata jóval meghaladná ennek a dolgozatnak a terjedelmét. Ezért a két legjellemzőbb, tradicionális kötőanyagtípus, a fehérjék és az olajok kimutatási és elkülönítési lehetőségeire koncentrálok.

## II. CÉLKITŰZÉS

A festett műtárgyak kötőanyagainak meghatározásával foglalkozó vizsgálatok alapvetően két nagy csoportba oszthatóak. Egyrészt a jóval egyszerűbben kivitelezhető, költséghatékonyabb, kémiai vagy fizikai reakciókon alapuló színezéssel kapcsolatos tesztekre; másrészt a sokkal összetettebb, komoly háttérrel és természettudományos előképzetet igénylő műszeres analízisekre. Azt, hogy ezek közül melyiket veszik igénybe a restaurátorok, meghatározzák az aktuális lehetőségeik: milyen mintaanyaggal dolgoznak, milyen vizsgálat elvégzésére van lehetőségük, milyen célból készítik azokat, és milyen pontosságú eredményre van szükségük.

Doktori kutatásomban arra vállalkozom, hogy bemutassak, és összehasonlítsak egy-egy vizsgálati lehetőséget a fentebb említett két nagy csoportból. A színezéssel kapcsolatos tesztek közül a fluoreszcens reagensekkel, a műszeres analízisek közül pedig a Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával foglalkozom részletesen.

A 2012-ben írt szakdolgozatomban kezdtem foglalkozni a festmények kötőanyagának vizsgálataival. A színezéssel kapcsolatos tesztek közül a Savas fukszin, a Ponceau S, és az Amido feketék a fehérje tartalom kimutatására szolgálnak; az olaj meghatározására az Oil Red O. Ezek a reagensek normál megvilágításban vizsgálható színreakciót adnak, doktori kutatásomban azonban ultraviola gerjesztésben fluoreszkáló színezékekkel foglalkozom, melyek a következők: olaj tartalom kimutatására a Rhodamine B és a 2,7 Dichlorofluorescein, fehérje tartalom kimutatására pedig a Fluorescamine, Lissamine rhodamine sulfonyl chloride és Tetramethyl rhodamine isothiocyanate. A szakdolgozatomhoz készített mintadarabokat, és

valódi festmények mintáit használtam kutatásom alapjaként. A későbbiekben további mintákkal egészítettem ki az adatbázist.

A fluoreszcens színezéses tesztek gyorsan és viszonylag egyszerűen kivitelezhetőek; a reagensek komoly anyagi befektetés nélkül elérhetőek. A tesztek kivitelezése nem igényel jelentős külső segítséget, az egyes színezékek tulajdonságainak, működési elvüknek és hibalehetőségeinek megismerése után önálló kiértékelésre is lehetőség van. Hozzá kell azonban tennünk, hogy az eredmények értékelése erősen szubjektív. A kapott eredmények a hibalehetőségek ismeretében kell, hogy kiértékelésre kerüljenek. Lehetőség van a színezések ismétlésére, vagy többféle reagenssel is vizsgálható ugyanaz a minta: így pontosabb lehet a meghatározás.

Fluoreszcens reagensekkel festészeti anyagokat tudtommal Magyarországon eddig még nem vizsgáltak. Ám a fluoreszcens reagensekről publikált szakirodalom meglehetősen hiányos, sokszor alapvető adatokat nem adnak meg: például a színezési, kimosási időket, vagy a kimosó anyagok pontos fajtáját. Ezek a körülmények nagyban nehezítették a munkát.

A fluoreszkáló színezékek témakörében a közelmúltban is történtek fejlesztések (*Sandu et al, 2011*), újabb anyagok használatát publikálták, amelyeket megbízhatóbbaknak ítélték az addig használt reagenseknél. Ezért úgy gondolom, hogy ezen a területen a jövőben is lehetséges további kutatások folytatása.

A műszeres kötőanyag vizsgálati technikák megismerése igényként jelentkezik mind az oktatásban, mind a szakmájukat már gyakorló restaurátorok részéről, hogy a megrendelők elvárásainak eleget tehessenek. Ezek a technikák pontosabb, korszerű, és nem szubjektív értékelésen múló, adatszerű eredményeket nyújtanak, de a megfelelő értékeléshez szükség van a szakértelemre, mind a tudományos, mind a művészeti területen.

A kutatás Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával végzett részében célom volt a szakirodalomban közölt eredmények reprodukálása, értelmezése, a vizsgálati folyamat megértése. Saját tapasztalataimat igyekeztem összevetni az irodalmi adatokkal. Az ismeretlen összetételű minták kiértékelése, a vizsgálat típus korlátainak és előnyeinek felmérése szintén kutatásom része volt. Ezen kívül restaurátorként olyan szintű ismeretre igyekeztem szert tenni a műszerrel végezhető vizsgálatokban, amivel a méréseket végző szakember segítségére lehetek.

### III. A KUTATÁSBAN VIZSGÁLT KÖTŐANYAGOK. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A művészeti alkotásokban használt anyagokat szerves és szervetlen összetevőkre oszthatjuk. Az általában szervetlen töltőanyagot vagy pigmentet összetartó, nagy többségében szerves anyagokat (kivétel például freskó esetében a mész) nevezzük kötőanyagnak. Ezek természetes vagy mesterséges (például a műanyagok, akril festékek esetében) eredetűek lehetnek, a műalkotás keletkezési idejétől és technikájától függően. A tradicionális, természetes eredetű szerves anyagokat a következőképpen oszthatjuk fel: fehérjék, olajok, gyanták, viaszok, poliszacharidok. Kutatásomban a két legjellemzőbb típus kimutatására koncentrálok: a fehérjékre és az olajokra.

#### III.1 Fehérjék

A festmények kötőanyagaiként előforduló fehérje tartalmú anyagok az állati enyvek, a kazein, a tojásfehérje és a tojássárgája.

A fehérjék aminosavakból felépülő polimerek. Az aminosavak jellemzője, hogy két funkciós csoporttal rendelkeznek, egy aminosav (-NH<sub>2</sub>) - és egy karboxil (-COOH)- csoporttal. Az aminosavakból polikondenzációval<sup>1</sup> épülnek fel a fehérjék (*Bot, 1990*).

Az állati kötőszövetekben lévő kollagén forró vízzel történő kioldása után kapjuk meg a festészetben használatos enyveket. Legfontosabb fajtái a csontenyv, a bőrenyv, a halenyv és a zselatin. A zselatin tisztasága a legnagyobb a felsoroltak közül: a csontokban található kollagénfajta, az ossein sósavas, majd mésztejes áztatás útján tárható fel, végül forró vízzel oldható ki. Ezen kívül magas iminosav<sup>2</sup> (prolin és hidroxiprolin<sup>3</sup>) tartalma miatt is megkülönböztetjük a többi enyvfajtától. A csontenyvet zsírtalanított, aprított csontokból, kénsavas fehérítést követően meleg vízzel, nyomás alatt nyerik ki. A bőrenyv alapanyagául szolgáló bőrhulladékot több hétig mésztejben áztatják, mielőtt felmelegítik, és a keletkező oldat bepárolásával megkapják a végterméket. A halenyvet leggyakrabban a tokfélék úszóhólyagjából állítják elő, ami szinte teljesen tiszta kollagénből áll. A halakból nyert

---

<sup>1</sup> Láncmolekulájú v. térhálós szerkezetű kondenzációs polimerek képződésére vezető polireakció. Két- vagy több funkciós csoportú molekulák között kondenzációs (legalább két molekula egy egyszerű molekula kilépése közben nagyobb molekulává egyesül) reakciók sorozata játszódik le. (*Neumüller, 1981*)

<sup>2</sup> iminosav: karbonsavak, amelyek iminocsoportot (=NH, vagy -NH-) tartalmaznak. Általános képletük: R-C(NH)-COOH. (*Neumüller, 1981*)

<sup>3</sup> prolin, hidroxiprolin: 4-hidroxi-2-pirrolidinkarbonsav, több izomer formában létezik, a fehérjék felépítésében nem résztvevő esszenciális aminosav. Kollagénben előfordul. (*Neumüller, 1981*)

enyvfélék iminosav tartalma a zselatinnal ellentétben igen csekély. Eredetüktől függetlenül az egyes enyvfajták aminosav-összetétele igen hasonló: a hidroxiprolin aminosav jelenléte közös jellemzője az állati eredetű enyveknek.

A kazein az emlősállatok tejében található fehérjék egy csoportja, amelyek foszfoproteinekből állnak: vagyis az aminosavakhoz észterkötéssel foszfátcsoportok kapcsolódnak. A kazein a tejben kalciumsójaként, vagyis kalcium-kazeinátként van jelen. Kinyerését a közeg sótartalmának, pH-jának, vagy hőmérsékletének megváltoztatásával érhetjük el.

A tojásfehérje és a tojássárgája természetes állapotában közel azonos százalékban tartalmaz fehérjéket. Az elsőként említett anyagban nagyrészt ovoalbumin<sup>4</sup>, kisebb százalékban ovomucin és egyéb proteinek fordulnak elő. A tojássárgájában előforduló fehérjék igen változatosak, egy részük foszfort is tartalmaz, hasonlóképpen a kazeinhez (Tímárné 1993).

### III.2 Zsírok és olajok

A festészeti technikákban használt száradó és féligszáradó olajok, valamint zsírok nagy szénatomszámú zsírsavak glicerinnel alkotott észterei, pontosabban trigliceridek. A leggyakrabban kötőanyagként alkalmazott száradó olajok nagyrészt többszörösen telítetlen (olajsav, linolén- és linolsav) és telített (palmitinsav<sup>5</sup>, sztearinsav<sup>6</sup>) zsírsavakból állnak, amelyek elősegítik az olajréteg oxidációját és a polimerizációját. A zsírok szintén jelen vannak a tojássárgájában is.

A festészetben legáltalánosabban elterjedt lenolaj a száradó olajok csoportjába tartozik. Főleg linol-<sup>7</sup> és linolénsavas<sup>8</sup> gliceridekből épül fel, amelyek telítetlen vegyületek, tehát oxigént vesznek fel a levegőből térhálósodás közben.

---

<sup>4</sup> ovoalbumin, ovomucin: „...az albuminok a fehérjék legfontosabb csoportját alkotják (néhány másikkal), nagyobb mennyiségben csak az állatvilágban, a testnedvekben és szekrétumokban találhatóak meg. A legfontosabb állati eredetű albumin a laktalbumin, ovalbumin és szérumalbumin.” (Neumüller, 1981)

<sup>5</sup> palmitinsav:  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$ . „...glicerinnel észteresítve a legtöbb természetes zsírban és zsíros olajban előfordul.” (Neumüller, 1981)

<sup>6</sup> sztearinsav: „ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ , glicerinnel észteresítve állati és növényi félkemény és kemény zsírokban és zsíros olajokban nagy tömegben fordul elő...” (Neumüller, 1981)

<sup>7</sup> linolsav: telítetlen zsírsav. A linolsav glicerín-észter formájában a száradó és félig száradó olajokban található. Molekulája kettős kettős kötést tartalmaz. (Neumüller, 1981)

A féliszáradó olajok csoportjába sorolandó dió- és mákolaj ritkábban fordul elő kötőanyagként. Ennek oka, hogy több bennük a kevesebb kettős kötést tartalmazó linolsav, ezért szilárdulási tulajdonságaik lényegesen rosszabbak a lenolajénál.

A tojássárgája természetes emulzió. Fehérjéket, lecitint<sup>9</sup>, sókat, valamint zsírokat és olajokat tartalmaz, amelyek foszfolipidekből és trigliceridekből<sup>10</sup> állnak. Ez utóbbi alkotóelem zsírsavainak egyharmada telített (sztearin- és palmitinsav), kétharmada pedig telítetlen (olajsav és linolénsav). A tojástemperát a festészetben kötőanyagként alkalmazzák, mivel lecitin tartalmának köszönhetően a tojássárgájának jó az emulgeáló képessége (*Timárné 1993*).

## **IV. A KÖTŐANYAGVIZSGÁLATI TECHNIKÁK CSOPORTOSÍTÁSA. IRODALMI ÁTTEKINTÉS**

A szerves kötőanyagok meghatározására használatos vizsgálatokat alapvetően két nagy csoportba oszthatjuk. Az egyik csoportba a fizikai, kémiai vagy biokémiai reakciókon alapuló tesztek, a másikba a műszeres vizsgálatokon alapuló sorolhatóak.

### **IV.1 A fizikai-kémiai reakciókon alapuló tesztek**

Az ebbe a kategóriába tartozó tesztek előzetes tájékozódásra szolgálnak, mivel a kapott eredmények gyakran bizonytalanok, és azok megítélése meglehetősen szubjektív. Segítségükkel a legtöbb esetben meg tudjuk határozni, hogy a vizsgált minta kötőanyaga melyik nagy anyagcsoportba sorolható. Biztos megállapításokat kizárólag ilyen típusú reakciók alapján nem tehetünk, csupán kiindulásként használhatjuk a kapott eredményeket a további vizsgálatokhoz.

---

<sup>8</sup> linolénsav: telítetlen zsírsav, melynek molekulája 3 kettős kötést tartalmaz, és glicerinnel észterestve a linolsav mellett a száradó olajok legfontosabb zsírsavkomponense. (*Neumüller, 1981*)

<sup>9</sup> lecitin: A foszfatidok (lipidek) csoportjába tartozó olyan vegyületek, amelyeknél a foszforsav egyrészt kolinnal, másrészt glicerinnel van észterestve. A lecitinek különösen gazdagon fordulnak elő a tojássárgájában, az agyban, az élesztőben, számos növény magjában stb... (*Neumüller, 1981*)

<sup>10</sup> triglicerid: A glicerin mindhárom OH-csoportjának karbonsavakkal észterestett triésztereinek általános neve. A természetes zsírok és olajok trigliceridek, amelyek általában különféle zsírsavakat tartalmaznak egyazon gliceridmolekulában. (*Neumüller, 1981*)



#### **IV.1.1 Olvadásponzt vizsgálata**

Az olvadásponzt vizsgálata az anyagok egyik fizikai reakcióján, vagyis a halmazállapotuk változásán alapul. Ennek során a műtárgyakban szilárd állapotában jelen lévő kötőanyagot a hőmérséklet emelésével elfolyósítjuk. Az anyag lágyulása és folyékonyává válása egy folyamat, amelyek nem különíthetők el egymástól határozottan.

A kötőanyag típusokra egyedi lágyulás és olvadásponzt tartományok jellemzőek, így a hőmérséklet pontos meghatározásával a megfelelő anyagcsoportba sorolhatjuk őket. A vizsgálathoz fűthető tárgyasztallal ellátott sztereo mikroszkóp szükséges, valamint megfelelő mennyiségű kaparékminta.

A viaszoknak a legalacsonyabb az olvadásponztjuk, egyes típusaik már 50 fok körül olvadnak (pl. japán viasz). A gyanták átlagosan 70 C fok körül lágyulnak, és 100 fok körül olvadnak. A száradó olajok 160 C fok körül lágyulnak, és 250 C fok fölött lassan elbarnulnak. A fehérjék 200 C fok körül meglágyulnak, és 230 C fok körül hirtelen elbarnulnak, majd ezután lassan feketévé. A poliszacharidok fokozatosan megbarnulnak, majd lassan megfeketednek (*Bayer, Bayerová 2018*).

#### **IV.1.2 Oldhatóság vizsgálata**

Az oldhatósági tesztek alapulhatnak fizikai (amennyiben nem keletkezik új anyag) és kémiai reakciókon (új anyag keletkezik, kötés jön létre a két anyag között) is. A teszthez sztereo mikroszkópra és az alábbiakban megadott vegyszerekre van szükség, amelyek használata megfelelő felszerelést és berendezést (laborkörülmények) igényel. A vizsgálatokhoz szintén viszonylag nagy mennyiségű kaparékminta szükséges.

A poliszacharidok<sup>11</sup> oldódnak vagy duzzadnak hideg vízben. A fehérjék duzzadnak hideg vízben, duzzadnak vagy oldódnak meleg vízben (az öregedett fehérjék viszont alig, vagy nehezen, ezt figyelembe kell venni a vizsgálatnál). A gyanták és viaszok oldódnak kloroformban. A viaszok oldódnak apoláros oldószerekben (gyakran kis melegítéssel, például Shellsol-ban<sup>12</sup> vagy benzinben). A gyanták továbbá oldhatóak butanolban, a viaszok ezzel szemben nem. A száradó olajok csak duzzadnak kloroformban, és elszappanosíthatóak erős lúgokkal (*Bayer, Bayerová 2018*).

---

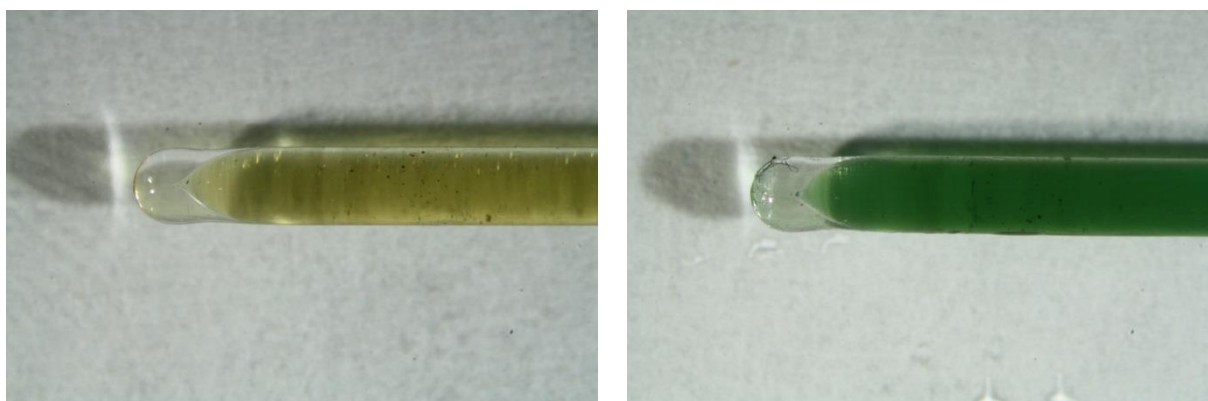
<sup>11</sup> A makromolekuláris szénhidrátok gyűjtőneve, amelyek molekulái egymással glikozidkötéssel összekapcsolt monoszacharidokból állnak. (*Neumüller, 1981*)

<sup>12</sup> Márkanév. Nagy sűrűségű szénhidrogének, lakkok, padlóápoló szerek, rovarölők, műgyanták, stb. oldó- és hígítószerai. Aromás szénhidrogénelegyek, több változatban. (*Neumüller, 1981*)

### IV.1.3 Mikrokémiai vagy cseppentéses tesztek

Ezeket a vizsgálatokat a kémiai reakciókon alapuló tesztekhez sorolhatjuk, melyek segítségével bizonyos elemeket vagy összetevőket mutathatunk ki. Az eredményeket színreakció vagy például habképződés alapján határozhatjuk meg. Kivitelezésükhöz kaparék mintára van szükség a vizsgált anyagból, mikroszkópra, valamint reagensekre és vegyszerekre. A kísérletek elvégzéséhez laborkörülmények és vegyszerkezelési tapasztalat ajánlott, mivel az egyes vizsgálatokhoz alkalmazott anyagok veszélyesek (pl. tömény kénsav).

A teljesség igénye nélkül néhány példa mikrokémiai tesztekre. Fehérjék kimutatása lehetséges PAS reakcióval<sup>13</sup>, száradó olajok jelenlétének megerősítése szappanképzéssel is történhet. Növényi gumik alkalmazását a mintában igazolhatjuk pentóz<sup>14</sup> jelenlétének kimutatásával<sup>15</sup>, keményítő vagy dextróz<sup>16</sup> használatát pedig kálium-jodiddal. Természetes gyantákat tartalmazó minta esetén a Storch-Morawski reakció ad pozitív eredményt (*Bayer, Bayerová 2018*).



1. kép: Pentóz jelenlétének kimutatása Bial's reagenssel – a zöld szín növényi gumi alkalmazására utal

---

<sup>13</sup> PAS reakció: A periodic-acid-Schiff-reaction rövidítése, ezt a reakciót a mikroszkópos hisztokémiában alkalmazzák poliszacharidok (glikogén, keményítő, cellulóz), semleges mukopoliszacharidok, glikoproteidek és lipidek stb. kimutatására. (*Neumüller, 1981*)

<sup>14</sup> Pentózok: öt oxigénatomot tartalmazó, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> bruttó képletű monoszacharidok (egyszerű cukrok) ketózok (képlet) vagy aldózok (képlet) alakjában. (*Neumüller, 1981*)

<sup>15</sup> Bial's reagens: pentózokkal melegítve zöld, pentanollal extrahálható színeződést hoz létre. (*Neumüller, 1981*)

<sup>16</sup> dextróz: d-glükóz, szőlőcukor, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, színtelen és szagtalan édes ízű kristály, több változata van. (*Neumüller, 1981*)

#### IV.1.4 A szövettani színezések

##### *A hisztokémiai eljárások fogalma*

A restaurátori kutatásokban is használt színezéses reakciók többségét eredetileg az orvostudomány területén, azon belül is a biológiai szövettani kutatások során alkalmazzák, vagy alkalmazták (László et al. 2012).

A hisztokémiai eljárások gyűjtőnév alatt olyan technikákat értünk, amelyek sejtek, vagy szövetek makromolekuláris<sup>17</sup> alkotórészeinek vizsgálatára szolgálnak, és valamilyen kémiai vagy biokémiai reakcióra épülnek. Az anyagokat felépítő összetevők elhelyezkedésének, felépítésének, vagy funkcióik meghatározására alkalmazzák őket. A gyakorlatban ezek a tesztek szövettani preparátumok megfestését jelentik valamilyen színezékekkel (László et al. 2012).

A leíró hisztokémia kifejezés azokat a technikákat takarja, amelyek közvetlenül kimutatják a sejteket vagy a szövetek makromolekuláit. Ilyen anyagok például a fehérjék, a poliszacharidok, a nukleinsavak<sup>18</sup>, vagy a lipidek<sup>19</sup>. A Szudán feketével végzett lipid kimutatás például ebbe a vizsgálat csoportba tartozik (László et al. 2012).

A funkcionális hisztokémia viszont a sejtek vagy szövetek működéséről szolgáltat információt, amit indirekt eljárásokkal szerzünk meg. Ebbe a vizsgálat típusba tartozik például az enzimhisztokémia, amikor enzimeket ismert reakciómechanizmusuk alapján azonosítanak (László et al. 2012).

##### *A színezékek feltalálása, kezdeti alkalmazásuk*

Az első mesterséges szén-kátrány színezéket, a mályva vagy anilin lilát William Perkin hozta létre véletlenül 1856-ban. Felfedezését követően számos kémikus igyekezett további színezékeket szintetizálni. Perkin kísérletét alapul használva, oxidált anilin

---

<sup>17</sup> makromolekulájú anyag: a legtöbb természetes és szintetikus makromolekulájú anyag polimolekuláris, azaz hasonló vagy azonos felépítésű, de különböző nagyságú makromolekulák keveréke... (Neumüller, 1981)

<sup>18</sup> nukleinsavak: „...állati és növényi sejtmagok alkotórészei. Összetett makromolekulák, amelyek teljes hidrolízis után három alap komponens cukrot, heterociklusos szerves bázist és foszforsavat adnak.” (Neumüller, 1981)

<sup>19</sup> A lipidek gyűjtőnéven a zsírokat és a zsírszerű anyagokat foglalják össze. Mindkét anyagcsoport azonos oldhatósági tulajdonságú (vízben oldhatatlanok, szerves zsíroldószerekben oldódnak) és gyakran funkcionális (sőt szerkezeti) hasonlóságok is kimutathatók. (Neumüller, 1981)

alkalmazásával hamarosan számos új színezéket hoztak létre, az első ezek közül a Fukszin volt 1859-ben. A textilipar is felfigyelt kutatók eredményeire, és alkalmazni kezdték a színezékeket tartósságuk, kifakulásnak ellenálló tulajdonságaik miatt. A megnövekedett kereskedelmi igény miatt számos színezéket fejlesztettek ki ebben az időszakban, a teljesség igénye nélkül: pararozanilin, metilén kék, azo színezékek, például Bismarck barna R (*Mason 1999*).

Egy kis német cég, a dr. G. Güblers Chemisches Laboratoriums 1880-ban nyílt meg, ahol a biológusok és orvosi kutatók számára legfontosabb színezékeket tesztelték és csomagolták. Ezekkel a magas minőségű német anyagokkal számos laborban dolgozó kutató számára lehetőség nyílt hisztológiai, hematológiai és bakteriológiai anyagok festésére, és új színezési eljárások kifejlesztésére. Ebben a periódusban alkották meg a xantén (háromgyűrűs, heterociklusos szén-hidrogén vegyület, színezékek alapanyaga) vagy akridin származékokat, amelyek erősen fluoreszkálnak. Néhány ilyen xantén származék például a Rhodamine B vagy a Fluorescein (*Mason 1999*).

A mikroszkóppal dolgozó kutatók a hisztológusok, citológusok, bakteriológusok az erős színű színezékeket kedvelték, amelyek legtöbbje nem fluoreszkált, vagy csak gyengén. A Fukszint például alapvető színezékként használták többek között a bakteriológiában, például a tuberkolózis kutatásában. A kezdeti időszakban a tudósok nem voltak tisztában vele, hogy a színezékek specifikusan kötődnek bizonyos sejtekhez, vagy szöveti részekhez, csupán mintáik kontrasztosítására használták őket (*Mason 1999*).

#### *A szövettani színezések jellemzői*

A festéshez használt anyagokat két csoportba oszthatjuk, a szerint, hogy a minta mely részeit színezik meg. Az általános festékek a szövet egészét megfestik, a szelektívek csak bizonyos összetevőkhöz kötődnek. A reagensek lehetnek a látható tartományban színezők, a reakció előtt színtelenek, vagy bizonyos hullámhosszú sugárzás hatására fluoreszkálóak (*Krutsay 1980*).

Ha a színezék saját színét látjuk a teszt elvégzése után, ortokromáziáról beszélünk, amennyiben viszont a reakciót követően a festék eredeti árnyalatától eltérő színű lesz a megfestett minta, metakromáziáról. A szövettani festéseknél általában több színezéssel dolgoznak egy mintán. A reagenseket használhatják egyszerre, egy közös oldószerben, vagy alkalmazhatják őket egymás után (*Krutsay 1980*).

A színezés időtartamának függvényében progresszív vagy regresszív eljárást különböztetünk meg. A progresszív technika esetében a minta elszíneződésének mértékét az

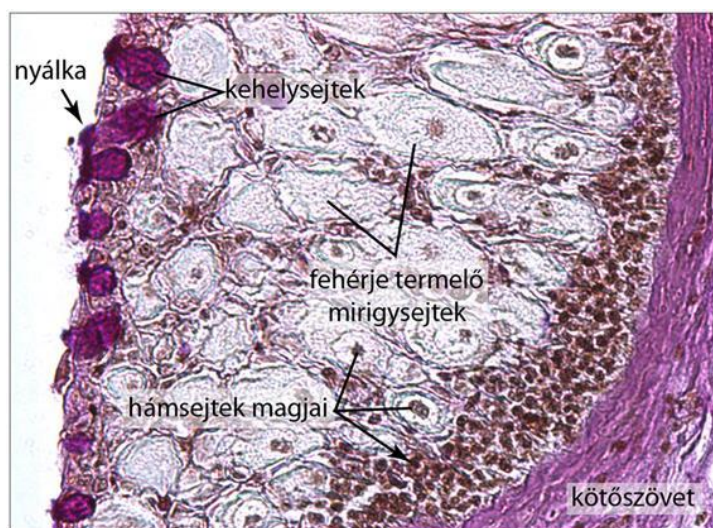
határozza meg, hogy mennyi ideig tartjuk a reagensben. A regresszív változatnál a preparátumot „túlfestik”, vagyis telítik a mintát a színezéssel. Második lépésben egy megfelelő oldószerrel kimossák a nem kötődött felesleget (*Krutsay 1980*).

A hisztokémiai eljárásokban használt festékek nagy többsége szintetikus előállított, szerves, aromás vegyület. Létezik néhány természetes eredetű színezék is, ezeket növényekből nyerik ki. Olyan festékeket is alkalmaznak, amelyek önmagukban nem színező hatásúak, de bizonyos fém sókkal (pl. vas- vagy alumínium) kezelve már igen (*Krutsay 1980*).

A színezékeket a gyártók eltérő fantázianeveken forgalmazhatják, de létezik egy egységesített számsor (Colour Index= szín index), amivel azonosíthatjuk az egyes anyagokat.

### *A festések kémiai, fizikai alapjai*

A szövettani festések során a színezéknek valamilyen módon kapcsolódnia kell a kimutatandó anyaghoz, ami többféleképpen létrejöhet. A reakciónak alapja a legtöbb esetben elektrosztatikus vonzódás, vagyis ioncserés adszorpció. Egyes reagenseknél a kovalens kötés játszik szerepet (például PAS-festés), másoknál a hidrogén kötések (Best-kármin). A zsírfestéseknél nem mennek végbe kémiai folyamatok, csupán fizikaiak. A vízben oldhatatlan, de zsírokban jól oldódó színezékeket vizes alkohollal viszik fel a mintára, ahol a festék a „viszonylag rossz oldószerből nagy mennyiségben megy át a minta zsírnemű anyagaiba”. A színezés eredményességét befolyásolják a hőmérséklet, a pH, az oldat töménysége, és a behatási idő. Ezeknek az értékeknek a növelésével fokozni lehet a színezés intenzitását (*Krutsay 1980*).



2. kép: Szövettani metszet PAS festése

### *A szövettani színezések menete*

A szövettani színezések menete a következő. Megfelelő méretű mintát vesznek a vizsgálandó szervből, vagy szövetből, amit fixálnak, hogy a szerves anyagok bomlását megakadályozzák, kémiai stabilitásukat megőrizték. Az erre a célra általánosan használt anyagok az aldehidek, például a formaldehid. Egyes esetekben a friss minta fagyasztásával tartósítják az anyagot. A fixálást követően a rögzítőszerrel vízzel, vagy egyéb oldószerrel eltávolítják a mintából, majd különböző anyagokkal dehidratálják az anyagot. A víz elvonása azért szükséges, hogy a következő lépésben alkalmazott folyékony beágyazó szerek akadálytalanul átithassák a szövetet. A minta kikeményítése után a vizsgálat típusának megfelelő vastagságú metszetet készítenek (szánka- vagy rotációs-) mikrotómmal. A fagyasztással készített preparátumok esetében a víztelenítés és a beágyazás elmarad, és a fagyott anyagot metszik. Ezek után kerül sor a festésre, ami „a szövetelemek fény- illetve elektronszórásbeli különbségeinek növelését” jelenti. Az utolsó lépésben fedőlemezzel látják el a mintát, a jobb eltarthatóság érdekében. A színezések a „szervezetben lezajló, spontán vagy kísérletesen előidézett, látható és láthatóvá tehető morfológiai változások elemzését” szolgálják. (László et al. 2012).

A szakirodalomban kiemelik, hogy a hisztokémiai technikáknál használt anyagok mindegyike hat a mintára, és ez bizonyos hátrányokkal jár. Ezért a színezés céljának legjobban megfelelő szerekkel kell dolgozni a cél elérése érdekében.

### *A szövettani színezések alkalmazása a restaurátori kutatásokban – problémák*

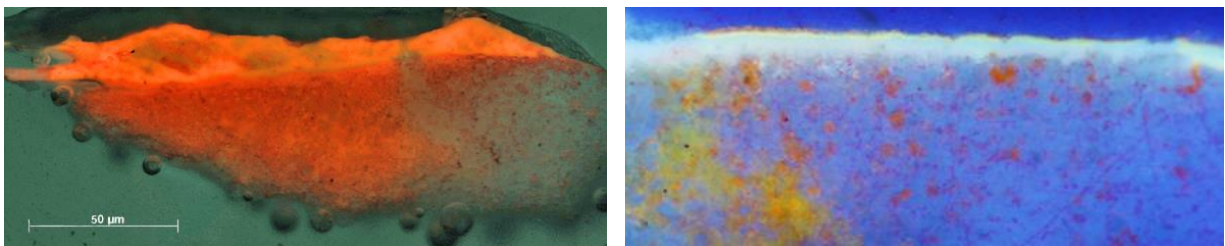
A restaurátori kutatások során alkalmazott vizsgálatokat rendszerint más tudományterületekről emelik át a témával foglalkozók. Ez egyfajta kényszerűség, hiszen tudomásom szerint nem fejlesztettek még ki olyan módszereket, amelyekkel elsősorban, speciálisan festészeti mintákat elemeznének. Ez azt jelenti, hogy alapvetően más típusú anyagokat vizsgálunk egy adott technikával, mint amire kikísérletezték, vagy optimalizálták. Így a színezéses eljárások esetében is lényeges problémák merülnek fel, amennyiben azokat műtárgyakból készített mintákon alkalmazzuk.

Az első, és legalapvetőbb különbség a biológiai preparátumokhoz képest, hogy szerves és szervetlen keverék anyagot színezünk meg. A szövettani minták túlnyomó része szerves összetevő, leszámítva a vizet, vagy a vérben előforduló szervetlen anyagokat (vas), de ezeket kivonják a mintakészítés során (amennyiben nem fagyasztásos eljárásról van szó). A mintából a sejtek és a makromolekulák vázai maradnak meg, amelyeket teljesen telítenek beágyazó

szerekkel (paraffin). Ezzel szemben egy festék- vagy alapozóréteg töltő- és kötőanyagból áll. A töltőanyag sokszor szerves, kristályos szerkezetű szilárd anyag, a szerves kötőanyag pedig nem fixált, valószínűleg öregedett, vagyis valamilyen mértékben lebomlott anyag. Továbbá a kötőanyagként használt fehérjéket vagy olajokat felhasználásuk előtt előkezelik, ami a bennük található eredeti kémiai szerkezeteket még a lebomlás előtt megváltoztatja. A szövettani preparátumokat elkészítésük után rövid idővel megfestik, míg a festészeti mintáknál akár évszázadok telhetnek el a színezés előtt. A minták keverék jellegéből adódóan a töltőanyag aránya általában jóval magasabb a kötőanyaghoz képest, tehát a vizsgálandó anyag sokkal kisebb mennyiségben van jelen.

### *A reagens specifikus kötődése*

A minta keverék jellegéből adódóan az egyes színezékek specifikus vonzódása is csökkenni fog. Mivel ezeknek a reagenseknek nagy része (az olaj színezékek) csak gyengébb, másodlagos kötésekkel, vagy kizárólag fizikai tulajdonságok alapján kötődik egy anyaghoz, a biológiai, „tisztá” anyagokon esetleg jól működő színezékek keverékek esetében lehet, hogy máshogy működnek.

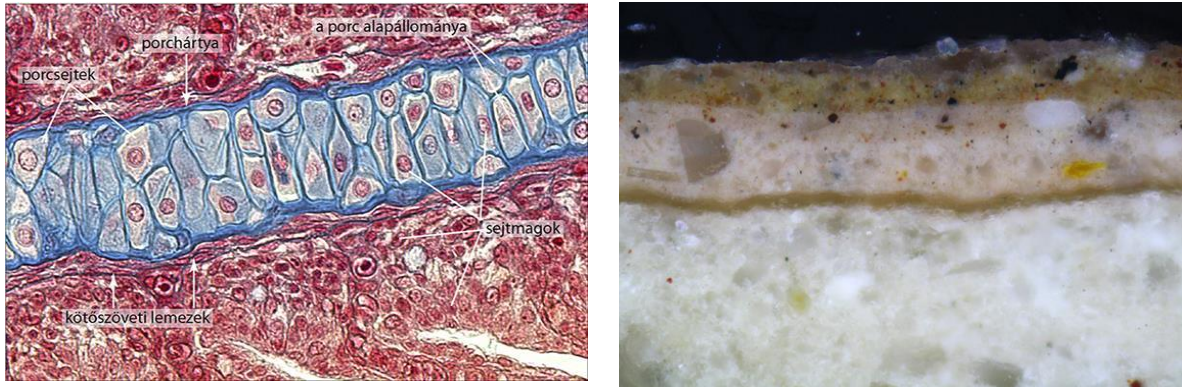


3. kép: Hibás pozitív eredmény (balra) olaj színezékekkel (RHOD B) fehérje tartalmú anyagokon (alapozó: enyv és kréta, festékréteg: zselatin és titánfehér); és hibás negatív eredmény (jobbra) olaj színezékekkel (DIC) olaj tartalmú festékrétegen (alapozó: enyv és kréta, festékréteg: lenolajkence és ólomfehér)

### *Metszet készítés*

A biológiai mintáknál alkalmazott vékony metszet készítésre (10-15 mikron vastagságú minták) történtek kísérletek mind a nemzetközi kutatásokban (*Pilc, White 1995*) mind a Magyar Képzőművészeti Egyetem korábbi restaurátor hallgatói által, de ezek nem hozták meg a kívánt eredményt. A mintákban található nagy keménységű töltőanyag szemcsék az esetek túlnyomó többségében szétszakították a metszeteket, és értékelhetetlenné tették őket. Más, a témával foglalkozó szakemberek szintén eltekintettek a vékony metszetek készítésétől, és keresztmetszeteken kísérelték meg a szövettani színezéseket kivitelezni (*Schaefer 1996, Wolbers 2000*). A keresztmetszet csiszolatok esetében viszont a kötőanyagot és a töltőanyagot

nem tudjuk egymástól vizuálisan megkülönböztetni, egyrészt az alkotó anyagok mérettartománya miatt, és mivel a kötőanyag aránya általában jelentősen kisebb a töltőanyagénál. Hisztokémiai preparátumoknál ezzel szemben a vékonymetszetek átmenőfényes vizsgálata miatt egyértelműen elkülöníthetőek az egyes sejtek vagy szöveti alkotórészek.



4. kép: A szövettani metszeten jól elkülönülő sejtek és szövetek (balra), a festett rétegek keresztmetszetén a kötő- és töltőanyag nem elkülöníthető (jobbra)

#### *Felületi egyenetlenségek, porozitás*

A festett, vagy alapozó rétegek ezen túl pórusos szerkezetek – amit fokozhat az összetevők tökéletlen elkeverése, vagy a szemcsék tökéletlen illeszkedése egymáshoz, esetleg a keresztmetszet készítésekor a nagyobb szemcsék kiperegnek vagy „kimaródnak” a felületből. Mint a korábbiakban említettem, a biológiai mintákat teljesen telítik beágyazó anyaggal, így a „légüres”, vagy vízzel telt területeket megszüntetik a színezés előtt. Ez azért is lényeges szempont, mert csökken azoknak az anyagoknak vagy felületeknek a száma a mintában, ahová egy színezék nem specifikusan köthet. További ilyen felületi egyenetlenség lehet a minta polírozásakor keletkező karcolások, vagy a beágyazó anyag és a minta határfelületén keletkező rés is.



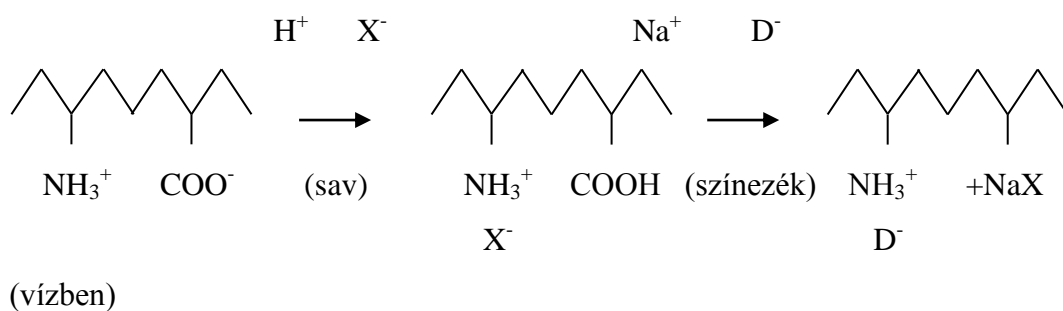


5. kép: A festékrétegen a polírozás okozta karcolásokba beülő reagens

#### IV.1.5 A látható színtartományban működő színezési tesztek keresztmetszet csiszolatokon

##### *A fehérjék kimutatása metszetszínezési eljárásokkal*

A legtöbb fehérjét kimutató, normál megvilágítással vizsgálható reagens savas színezék, tehát vizes oldatban negatív töltésű ionként van jelen. A fehérjék aminos-csoportja savas közegben protonálódik, vagyis pozitív töltésűvé válik. A színezés során a színezék molekula, valamint a proteinek  $\text{NH}_3^+$  csoportjai között alakul ki a sókötés. A legtöbb fehérje színezék oldata savas kémhatású, hozzáadott savat (pl. különböző koncentrációjú ecetsavat) tartalmaz. A savas közeg nagymértékben poláris, ezért könnyen oldják a legtöbb természetes polimert, például a festmények anyagaiban is megtalálható kollagént vagy kazeint. Ebben a közegben lejátszódhat a fehérjék savas hidrolízise.



6. kép Fehérje alapú anyagok színezésének folyamata savas színezékekkel

A fehérjetartalom kimutatásával, vizes bázisú savas színezékek segítségével, először Pischinger foglalkozott hisztokémiai kutatásai során. Ő fejtette ki, hogy egy fehérjét tartalmazó minta esetében, bármelyike az alapvető aminosavaknak, amelyek mint gyenge kationok funkcionálnak, képesek abszorbeálni a színezéket, és így azokat a reagens láthatóvá teszi. Fontos, hogy az abszorpció mértéke függvénye az adott oldat pH-jának, illetve az

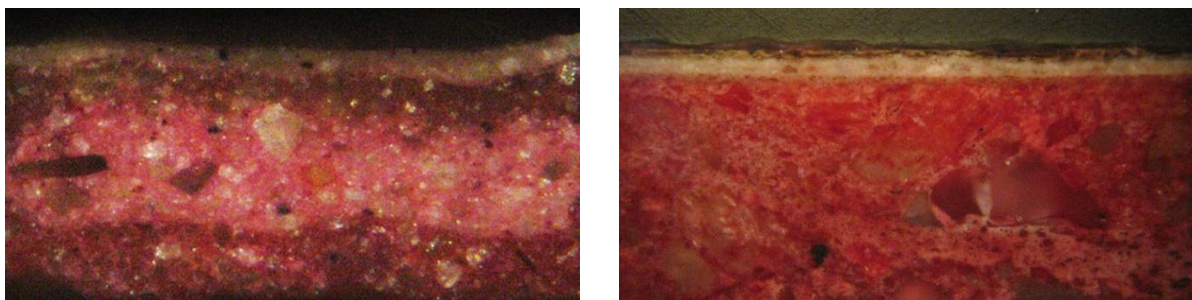
alacsony ion-koncentrációnak. Egy oldat pH-jának csökkentésével egy savas színezék anionos karaktere is csökken, tehát még inkább hidrofóbbá válik, ugyanakkor elősegíti a protonizációt is. Hogy maximalizálják ezt a jelenséget, és a lehető legtöbb amino-csoportot tegyék elérhetővé a proteinekben, gyakran eléggé savas oldatokat használtak (*Plesters 1956*).

Wolbers és Landrey kritikai cikkükben (*Landrey, Wolbers 1987*) azonban a savas színezékek egy komoly hátrányát emelik ki. Véleményük szerint a kimosáskor a festék hátrahagyhat maga mögött olyan anyagokat, amelyekbe már abszorbeálódott azok ellentétes töltése miatt, de nem tartalmaznak fehérjét. Ez azt jelenti, hogy azok az alkotórészek (pigmentek, töltőanyagok) a vizsgált rétegben, amelyek savakra érzékenyek (pl. karbonátok), reagálhatnak a színezékekkel. Ez mindennapos probléma, hiszen az egyik legáltalánosabban használt alapozó anyag a kalcium-karbonát (pl. kréta), amit általában fehérje kötőanyaggal használnak. A vizsgálat szempontjából számunkra nem előnyös, hogy ezek az összetevők elszíneződnek, mivel így nehézkessé válik annak eldöntése, hogy a megszínezett anyag tulajdonképpen tartalmaz-e fehérjét, vagy sem. Tehát a metszetszínezési tesztek egyik legfontosabb mozzanata a kimosás – hogy a hátramaradó csoportokat milyen mértékben tudjuk eltávolítani, alapvető fontosságú annak érdekében, hogy értékelhető eredményt kapjunk. Viszont ezzel a lépéssel akaratlanul további anyagokat távolíthatunk el, amitől a minta akár értékelhetetlenné is válhat. A szerzők is hangsúlyozzák, hogy a kimosás alatt számos hatás érheti a mintát, attól függően, hogy a kimosó oldat pH-ja mekkora. A másik lényeges paraméter e kísérletek során az idő. A megszínezés és a kimosás időtartamától függően ugyanis szintén módosulhatnak a kapott eredmények.

Wolbersék a keresztmetszet-csiszolatok porózusságát, szemcsésességét is hátrányként említik, a gondos beágyazás és csiszolás ellenére is, mivel ezek a tulajdonságok is csökkentik a kimosás hatékonyságát.

Cikkükben arra az álláspontra helyezkednek, hogy a biológiai szövettani színezésből ismert gyakorlatot nem feltétlenül kell egy az egyben átemelni a restaurátorok gyakorlatába. A biológiai szövettani eljárások során a fehérje tartalmú mintákat ugyanis óvatosan fixálják (denaturálják), majd szilárd közegbe helyezve bőségesen kimossák, hogy ily módon minimalizálják a nem-specifikus színezés hatásait (*Varga 2012*).

A fehérje kimutatására restaurátori kutatásokban leggyakrabban használt színezékek a következők: Savas fukszin, Ponceau S, Amido feketék.



7. kép: Savas fukszinnal (balra) és Ponceau S-sel (jobbra) megszínezett keresztmetszet

#### *A zsírok és olajok kimutatása metszetszínezési eljárásokkal*

Liliane Masschelein-Kleinernél olvashatjuk, hogy az olajok kimutatását a keresztmetszet-csiszolatokon kezdetben szappanosítással érték el, hígított (10%-os) kálium-hidroxid oldat alkalmazásával. A későbbiekben kísérleteket tettek zsírban oldódó reagensekkel végzendő kimutatásokra a Szudán fekete B és az Oil red O használatával. A szerző az ilyen típusú színezékek hátrányát abban látja, hogy az öregedett olajokat kevésbé színezik meg (*Masschelein-Kleiner 1986*).

Kühn hidrogén-peroxid tesztet ajánl a száradó olajok kimutatására. Gay a vékonycsiszolatok melegítését tartja célravezetőnek: a száradó olajok 160 °C körül, a tojássárgája 200 °C körül lágyul meg (*Masschelein-Kleiner 1986*).

Matteni, Moles és Tosini egyfajta topokémiai<sup>20</sup> azonosítást javasolnak a száradó olajok kimutatására (*Masschelein-Kleiner 1986*).

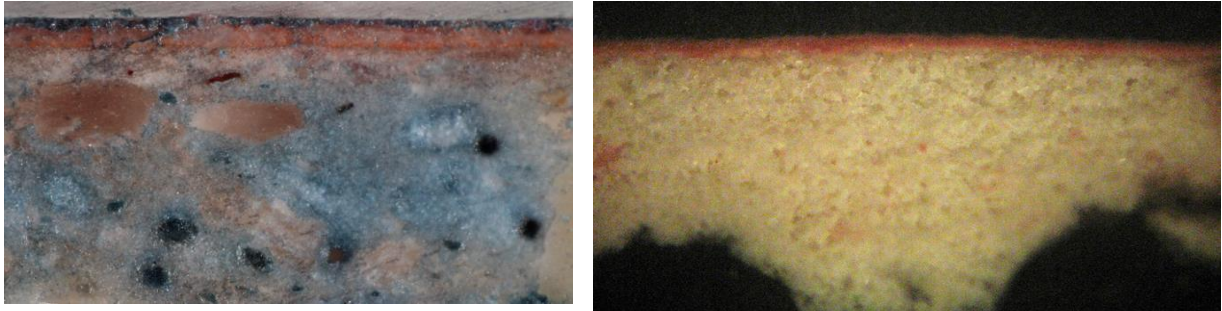
Richard Wolbers és Gregory Landrey kritikai cikkében (*Landrey, Wolbers 1987*) a Johnson és Packard (*Johnson, Packard 1971*) által alkalmazott Szudán feketéről írnak. Kiemelik, hogy a reagens hatásossága nagymértékben függ a kötőanyagban létrejött keresztkötések mennyiségétől, és ebből következően a réteg oldhatóságától. Ugyanis minél idősebb egy olajfilm, annál jobban polimerizálódott: az olajokban oldódó színezékek penetrációja és retenciója a minta korának növekedésével egyre kisebb.

További lényeges szempontként a minta egyéb alkotóelemeit említik: a megfelelő erősségű színező és kimosó oldat megválasztásakor szem előtt kell tartani a savra érzékeny

<sup>20</sup> Topokémia: V. Kohlschütter által 1919-ben a topo- szótag felhasználásával a kémia és a tér, különösen felületek kölcsönhatásának megjelölésére alkotott kifejezés. A topokémiai reakciók azok a kémiai folyamatok, amelyekben a szilárd reakciótermékek sajtságait lényegesen meghatározza, hogy az átalakulás egy szilárd anyag felületén vagy belsejében, azaz helyhez kötve megy végbe. (*Neumüller, 1981*)

anyagokat. Azt is megjegyzik, hogy ha túl sokáig hagyjuk a reagensben vagy az eltávolító oldatban a mintát, az olaj szubsztrátumokat akaratlanul eltávolíthatjuk.

A restaurátori kutatásokban leggyakrabban használt színezékek a Szudán fekete és az Oil red O.



8. kép: Szudán feketével (balra) és Oil red O-val (jobbra) keresztmetszetek

#### **IV.1.6 A fluoreszcens színezéses tesztek keresztmetszet csiszolatokon**

*A fluoreszcens színezékek elterjedése a szövettani kutatásokban*

*A következő fejezet a *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity* című könyv 2. fejezete (F.H. Kasten, 1999) alapján készült.*

Az 1900-as évek elején kutatók mikroorganizmusok fényre érzékenyítéséhez használtak fluoreszcens színezékeket. Bizonyos reagenseket hatékonyan alkalmaztak betegségeket terjesztő baktériumok ellen, például az álomkórt okozó tripanoszóma baktériumot akriflavin színezékekkel semlegesítették. A szakemberek azt tapasztalták, hogy a reagensek kötődnek egyes mikroorganizmusokhoz.

Az egysejtűek megfigyelésével foglalkozó tudós, Provazek használta először a fluoreszcens mikroszkópot 1914-ben a színezékek élő szövethez kötődésének vizsgálatára. Különböző fluorokrómokat (fluorescein, eosin) és gyógyszereket adott egysejtű élőlények tenyésztéséhez, és a sejtek fluoreszcenciájának növekedését tapasztalta. A szövettani kísérletek Provazek munkájának publikálását követően fejlődésnek indultak.

A fluoreszcens színezékeket az 1930-as évek elejéig nem használták fixált sejtek vagy szövetek mikroszkópos vizsgálatára. A fluoreszcens mikroszkópot viszont ekkor már 20 éve kifejlesztették, mégis csak az autofluoreszcencia vizsgálatára használták ezeket a reagenseket. Ekkoriban egyéb módokon alkalmazták néhány fajtájukat: Ehrlich például a vizes testnedvek útját térképezte fel segítségével a szemben. Az első világháború alatt az Akriflavint antiszeptikus hatása miatt használták.

Az, hogy egyes színezékek a sejtek vagy szövetek bizonyos részeihez vonzódnak csupán, csak 1929-ben keltette fel Sigwald Bommer bőrgyógyász figyelmét. Ő írta le elsőként azt a jelenséget, hogy egy Akriflavin színezék oldat szelektíven fluoreszkál a nukleinsavakhoz (sejten belül a genetikai információ hordozásáért felelős anyagok) kötődve. Ezt követően rohamosan fejlődött az ilyen típusú reagensek alkalmazása a szövettani kutatásokban.

Az 1930-as években Hamperl és Haitinger 65 fluoreszcens színezékkel végzett kísérleteket formalinban fixált szövettani mintákon, hogy megállapítsák, mely alkotórészekhez vonzódnak szelektíven a preparátumokban. Végül 35 reagenst ajánlottak a kutatók figyelmébe, amelyeket a hisztokémiai kutatásokban használhatónak találtak. Számos ajánlást és tapasztalatot jegyeztek le a színezékek affinitásával és a tesztek kivitelezésével kapcsolatban. Haitinger később paraffinba ágyazott metszetekre is alkalmazta az eljárásokat. Ő alkotta meg a fluorokróm elnevezést, ami olyan fluoreszcens összetevőt jelent, ami az autofluoreszcencia zavarása nélkül, szelektíven köt egyes szöveti elemekhez. Ez a kutatás alapul szolgált a többi szakembernek, akik a saját tudományterületükre alkalmazták az eljárásokat, illetve módosítottak rajtuk. A botanikában, az idegrendszeri kutatásokban, a patológiában és a citológiában alkalmazásuk tovább fejlődött.

Jancsó Miklós (gyógyszerész) a szupravitális<sup>21</sup> festések úttörője volt, 1932-ben számos különböző fluorokrómot injektált tripanoszómával fertőzött rágcsálókba. A vérminták mikroszkópos vizsgálata során nyilvánvalóvá vált, hogy a fluoreszcens reagensek specifikusan képesek kötődni a nukleinsavakhoz (sejten belül a genetikai információ hordozásáért felelős anyagok), valamint a tripanoszómák egyes részeihez. A következő években a maláriával fertőzött élő szervezetek vizsgálatára is használtak fluorokróموkat. Ezekből a kísérletekből bebizonyosodott, hogy bizonyos amino akridinek (baktériumok ellen használt helyi fertőtlenítő) a nukleinsavak összetevőihöz vonzódnak.

Egyes esetekben növényei szövetek (pl. fa) színezésénél figyelték meg, hogy az anyag több színű fluoreszcenciát bocsájt ki, eltérőket az egyes szerkezeti részeiben. Más esetben egy színezék ugyanabban a sejtben a különböző részeket más-más színűre festette meg: ez a jelenség a metakromázia, vagyis a multikolor fluoreszcencia. A jelenség megfigyelhető keverék anyagoknál, például ha Akridin naracssal kezelik (pl. élő epidermális növényi sejtek zölden fluoreszkálnak a halottak vörösen 5.7-8.0 pH-n).

---

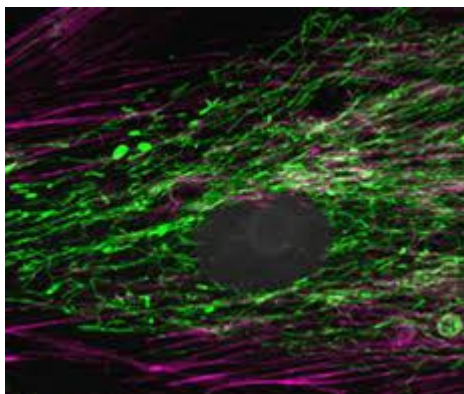
<sup>21</sup> Vitálfestés: A mikroszkópiának ennél a munkamódszerénél az élő szervezetekbe ártalmatlan festékeket vagy színezőanyagokat juttatnak be, ezek azután meghatározott szerveket, szervrészeket, szövetalakzatokat, sejtalkotórészeket és hasonlókat többé-kevésbé világosan, és szelektív módon festenek meg. A szupravitális festésnél a festendő, még élő tárgyat (vért, operációs anyagot) már a szervből emelik ki. (Neumüller, 1981)

#### **IV.1.6.2 A fluoreszcencia és a fluorokrómok - fogalmak**

A következő fejezet a László L. által szerkesztett Szöveti és sejtszervi vizsgálati módszerek című internetes ELTE tananyaga (<http://ttktamop.elte.hu>), valamint a szegedi egyetem internetes mikroszkópia tananyaga ([www.web.med.u-szeged.hu](http://www.web.med.u-szeged.hu)) alapján készült.

Forró testek, amelyek önmaguktól világítanak csupán a magas hőmérsékletük okán, „féhéren izzást” bocsájtanak ki. Minden más típusú sugárzást lumineszcenciának nevezünk. Ha egy rendszer fényt bocsájt ki, akkor energiát veszít. Következésképpen, valahonnan máshonnan származó energiát kell használnia az elvesztett pótlására. A legtöbb lumineszcenciát ezen forrásoknak alapján nevezik el.

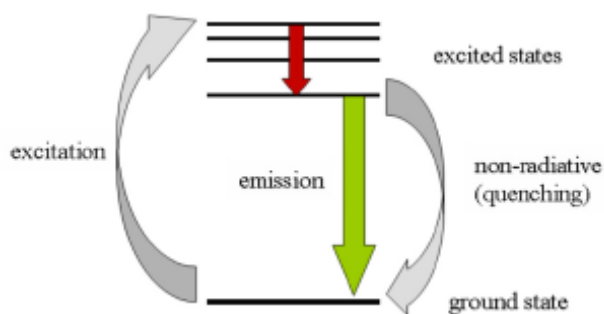
A fluoreszcencia jelenségét 1838-ban Brewster írta le először. A fluoreszcencia fogalmát 1852-ben alkotta meg Stokes. A fluoreszcencia a lumineszcencia egy formája, ami akkor keletkezik, amikor egy molekula fotonokat abszorbeál (nyel el) alap energia állapotában, és gerjesztés hatására képesek fényt kibocsájtani. Ezeket a molekulákat fluorofóroknak vagy fluorokrómoknak nevezzük, melyek általában szerves vegyületek vagy makromolekulák, és elsősorban biológiai laboratóriumi vizsgálatokban alkalmazzák őket.



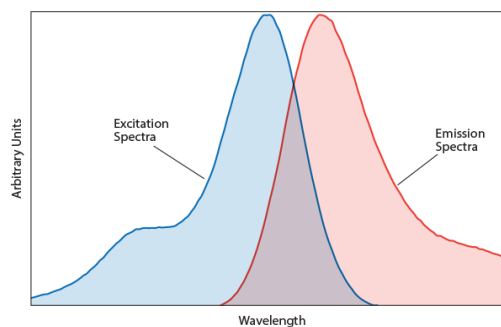
Szerkezetüket tekintve közös jellemzőjük, hogy tartalmaznak aromás, homo- vagy heterociklusos gyűrűket, mert a bennük lévő delokalizált elektronok jól gerjeszthetők. A legelső fluorokrómok egyike, amelyet mikroszkópos vizsgálatokhoz használtak, a Fluoreszcein-izotiocianát (FITC) volt.

9. kép: FITC-vel megszínezett szövet

A fluorokróm gerjesztés hatására magasabb energia állapotba kerül, mivel az elektronjai egy magasabb energia pályára kerülnek. Ez az energia többlet „szétszóródik”, amikor a molekula visszatér az eredeti energia állapotába, és fény formájában szabadul fel. Az abszorpcióhoz (elektromágneses sugárzás elnyeléséhez) szükséges idő kb.  $10^{-15}$  másodperc, míg a fluoreszcencia élettartama kb.  $10^{-8}$  másodperc. A fluoreszcens fény hullámhossza nagyobb, mint az abszorbeált fényé. Ezt a törvényt Lommel írta le 1875-ben.



10. kép: Fluorokróm abszorpciója és emissziója a fluoreszkálás közben

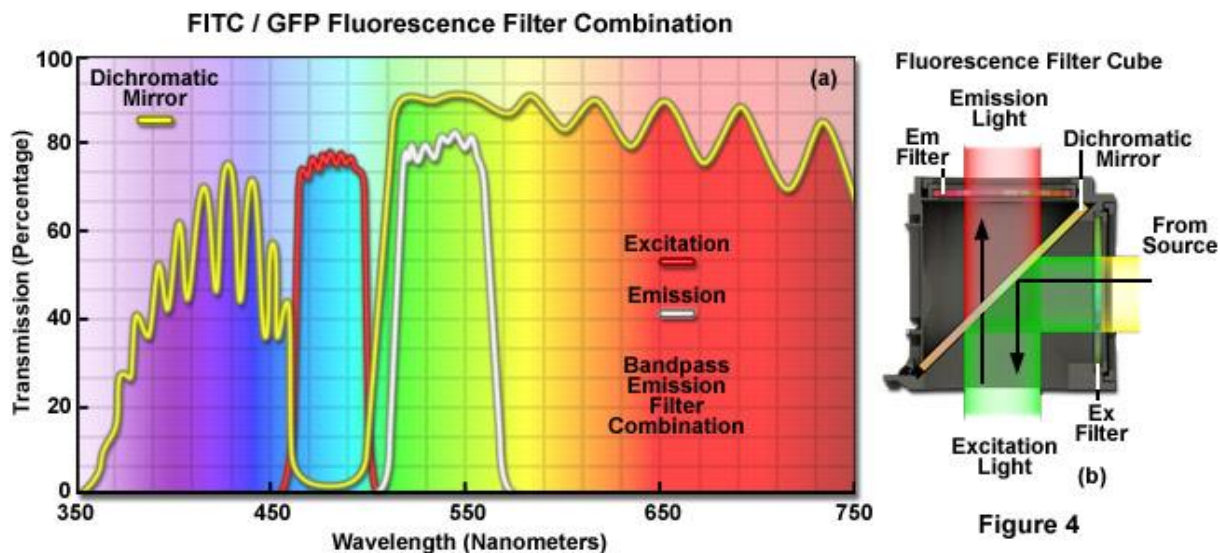


11. kép: Egy fluoreszcens színezék emissziós és abszorpciós spektrumainak átfedése

Az abszorpciós intenzitás a fluorokróm elnyelésének „valószínűsíthető” mértékét fejezi ki, jele:  $\epsilon$ . Az emissziós intenzitás a felszabadult kvantumok aránya az elnyelt kvantumokhoz képest, jele:  $\phi$ . Egy minta fluoreszcens intenzitását meghatározhatjuk a kioltási együttható és a kvantum áteresztési teljesítmény eredményével: azaz hogy mennyit nyel el, és mennyit enged át a kvantumból.

Az egyik legfontosabb tényező, amit figyelembe kell venni egy színezék kiválasztáskor, az emissziós és abszorpciós hullámhosszainak maximuma. Ahol a fluorokróm a legtöbb, és legnagyobb energiájú fotont képes elnyelni, azt a pontot abszorpciós maximumnak, ahol pedig a legintenzívebben sugározza a fényt az alapállapotba visszatéréskor (fluoreszkáláskor), emissziós maximumnak nevezzük. A két tartomány átfedhet valamilyen mértékben, ezt figyelembe kell venni a gerjesztéshez használt sugárforrások és a detektor megválasztásakor. Ha a legjobb eredményeket akarjuk elérni, célszerű olyan fluorokrómokat választani, amelyeknél az emissziós és abszorpciós maximumok határozottan elkülönülnek egymástól.

A fluorokrómokkal végzett színezéskor a „végeredményt” az ultraviola tartományú gerjesztésnél vizsgáljuk, ez pedig megfelelő megvilágító berendezést igényel. A fluoreszcens mikroszkópokban higanygőz, xenon, metál-halid vagy led lámpákat használnak fényforrásként. A sugárzás útjába helyezett szűrőblokkok segítségével a megfelelő hullámhosszúságú sugárzás jut el a mintára, és a detektorba.



12. kép: A szűrőblokkok működési elve

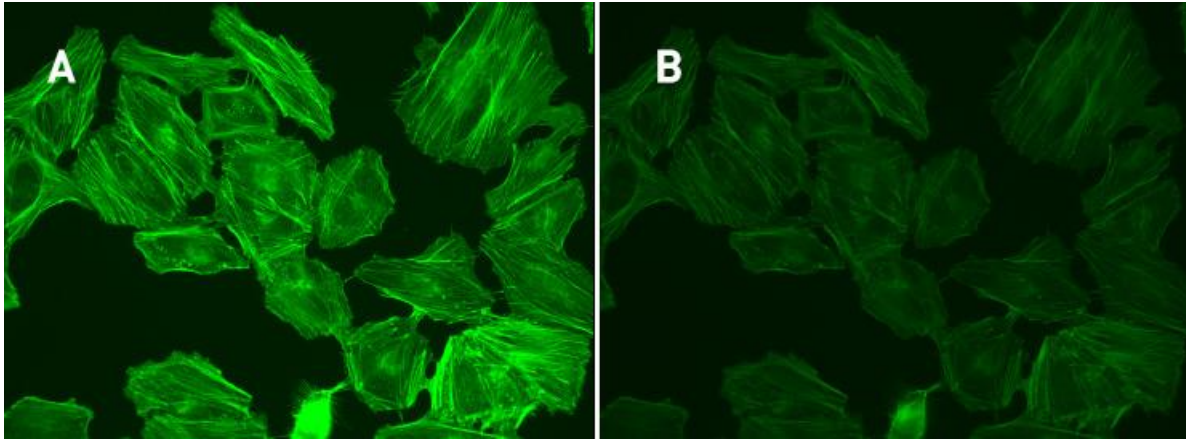
A szűrőblokkok három fontos részből állnak. A gerjesztő szűrő csak bizonyos hullámhosszú sugarakat enged a mintára a forrásból. A határoló szűrő kiszűri a gerjesztő sugarakat, és csak a megszínezett minta által kibocsájtott fényt engedi a detektor (pl. spektrométer, fényképezőgép, okulár) felé. A szűrőblokk közepén 45 fokos szögben elhelyezett dikroitikus tükör visszaveri a gerjesztő sugarakat, és átengedi a minta által kibocsájtottakat. A dikroitikus tükör nem engedi át azokat a sugarakat sem, amelyek a fluorokróm emissziós és abszorpciós hullámhosszai közül átfednek, ezért ha olyan színezékekkel dolgozunk, ahol ez a két tartomány nagymértékben átfed, a vizsgálható fluoreszcencia nagyon gyenge lesz.

Egy másik fontos jellemzője a fluorokrómoknak az az időtartam, amíg fluoreszkálni képesek, ez a „gerjesztett állapot élettartama”. Ez az az átlagos idő, amíg a molekula képes gerjesztett állapotban maradni, jele  $\tau$ . Azokat a reagenseket, amelyek rövid ideig képesek fluoreszkálni, többszöri ismételt gerjesztésnek lehet kitenni – mivel gyorsan visszatérnek kiinduló állapotukba. Többszörös gerjesztésére egy molekulának akkor van lehetőség, ha gyorsan képes az adott fluorokróm egy kezdeti gerjesztést követően kibocsájtani a kvantumokat. A legtöbb fluorokrómnak csak nanoszekundum nagyságrendű az emissziós időtartama. Ezért a hosszú emissziós időtartammal rendelkező fluorokróموkat célszerű választani.

Hosszabb gerjesztés esetén, egy fluorokróm inaktívvá válhat, és fokozatosan megszűnik a fluoreszkálása. Ezt a jelenséget fotoelhalványulásnak nevezzük, ami kizárólag a fluorokróm szerkezetétől függ. Bizonyos reagensek használatát nagyon megnehezíti ez a tulajdonság, mert csak nagyon rövid ideig figyelhető meg a fluoreszkálásuk, ha bekövetkezett



a reakció. Egyes beágyazó anyagokkal csökkenteni lehet ezt a jelenséget (pl. feniléndiamin gliceriben oldva (*Johnson et al 1982*)), a fény intenzitásának csökkentésével, vagy az érzékenység növelésével és az expozíciós idő csökkentésével.



13. kép: A fotoelhalványulás jelensége

A fluorokrómok további fontos jellemzője a kioltódás. Ezt a jelenséget a fluoreszkáló molekula környezete okozhatja, mint pl. a minta pH-ja vagy a hőmérséklete. Ha a közelében olyan anyag található (pl. jodidion), ami képes átvenni a fluorokróm gerjesztési energiáit, a molekula fokozatosan elhalványul.

Egy jól használható fluorokrómnak a következő paramétereknek kell megfelelnie:

- viszonylag olcsó legyen
- ne (túl) mérgező
- kisméretű, hogy ne zavarják a vizsgálandó molekulákat, anyagokat
- viszonylag egyszerűen, de jól kössenek a kimutatandó molekulákhoz, „reprodukálhatóan halmozódjanak fel a sejtek bizonyos részeiben”
- az excitációs (gerjesztő) és emissziós (kibocsájtó) maximumuk jól elkülöníthető legyen
- a kvantum-kitermelési hányadosuk megfelelő legyen
- gerjesztést követően ne adják át a felvett energiát a környezetükben lévő oldószerbe
- hosszabb ideig tartó gerjesztés után is „továbbgerjeszthetőek” maradjanak (fotoelhalványulást ne mutassanak)

Az előzőekben felsorolt feltételeknek jól megfelelő egy-egy fluorokrómból bizonyos kémiai változtatásokkal olyan molekula családokat képesek létrehozni, amelyekkel az egész

látható spektrumot lefedhetik. Ezt például egy molekulában található gyűrűk számának változtatásával érik el: így megváltoznak az anyag emissziós és abszorpciós tulajdonságai. Ilyen molekulacsalád például a cianin típusú fluorokrómok (pl. Fluoreszcein-izotiocianát).

A szövetek vagy sejtek gerjesztés hatására szintén fluoreszkálnak, ezt nevezzük autofluoreszcenciának. A művészeti anyagok közül a kötőanyagok, lakkok, és egyes pigmentek (pl. cinkfehér) és a magas aromás aminosav tartalmú anyagok különösen erős autofluoreszcenciával rendelkeznek. A természetes kötőanyagok (olajok, fehérjék) fluoreszcenciája az öregedéssel fokozatosan erősödik, ami problémákat jelenthet. Ha olyan fluorokrómmal dolgozunk, amely fluoreszcenciájának színe nem, vagy alig tér el a kimutatni kívánt anyagétól, az eredmények értékelése nehéz vagy lehetetlen lesz.

A fluorokrómok egészségügyi kockázatot jelentenek, nem kerülhetnek közvetlen kapcsolatba a vizsgálatot végzők szöveteivel, ezért védőkesztyű viselése erősen ajánlott! Egyes sejtmagfestékek kifejezetten rákkeltő hatásúak!

A fényforrásként használt lámpák fénye közvetlenül a kutató szemébe jutva károsodást okozhat. A korszerű epifluoreszcens mikroszkópokban azonban a fényforrást úgy helyezték már el, hogy a vizsgálatot végző személy szemébe csak a fluorokrómok által kibocsájtott sugárzás juthat el.

#### **IV.1.6.3 A fluoreszcens színezések a műtárgyvizsgálatokban**

Richard Wolbers több publikációjában (*Wolbers and Landrey 1987, Wolbers et al 1993*) is foglalkozik a fluoreszcens színezékek használatával festészeti minták keresztmetszet csiszolatain. Könyvében (*Wolbers, 2000*) hét ilyen fluorokrómot ír le, amelyekkel fehérje-, olaj-, szénhidrát-, és gyantatartalmú anyagok meghatározására törekszik. Ezek a következők: Triphenyl tetrazolium chloride (TTC) a szénhidrátok, Rhodamine B (Rhod B) és 2,7 Dichlorofluorescein (2,7 DIOC) az olajok és zsírok, Antimon pentaklorid (APC) a gyanták, Tetramethyl rhodamine isothiocyanate (TRITC) Fluorescamine (FLUR) és Lissamine rhodamine sulfonyl chloride (LISSA) a fehérjék kimutatására.

Vizsgálataihoz Nikon Labophot epifluoreszcens mikroszkópot használt, a gerjesztő sugárzás előállításához 100W-os higanygőzlámpát alkalmazott. A berendezésben használt szűrő készlet egy 360-tól 420 nm-ig terjedő gerjesztéses szűrőből, egy dikroitikus tükörből 425 nm-es záró hullámhosszal, és egy 430-700 nm-ig terjedő emissziós (kibocsájtó) szűrőből állt.

Leírja, hogy számos festészetben használatos kötőanyag képes az autofluoreszkálásra, vagy ez a jelenség az öregedési folyamatokkal kialakul. „Fehérjék, gumik, természetes gyanták, és száradó olajok (abban az esetben, ha eléggé oxidálódott) nagyon intenzíven képesek fluoreszkálni széles sávú közeli UV gerjesztés alatt. Néhány fém oxid szintén fényesen fluoreszkálónak tűnhet közeli UV-ban.” Ezeknek az anyagoknak a megjelölésére direkt, vagy reaktív fluorokrómokat ajánl.

Bár Wolbers viszonylag részletesen ír a fluorokrómok használatáról a festészeti minták esetében, számos alapvető adatot nem közöl, például olyan lényeges paraméterek esetében, mint a pontos színezési idő, a kimosó oldószer anyaga, a kimosás pontos módja (áztatás, vagy áttörlés). A reagens %-os koncentrációjára vonatkozóan ugyan találhatunk javaslatot a szakirodalomban, de ellentétes vélemények fordulnak elő azzal kapcsolatban, hogy a telítettebb, vagy a kisebb reagens tartalmú oldatot használjuk a színezéshez. További jelentős probléma, hogy Wolbers publikációiban nem közöl tesztjeiről fényképeket, így az általa közölt eredmények megkérdőjelezhetőek. Az általam feldolgozott cikkek közül egyetlenben közölt illusztrációt a metszeten végzett színezés eredményéről, ami egy fekete-fehér rajzolt ábra.

Wolbers munkájának érdeme, hogy részletesen ír a fluorokrómokkal végzett tesztek problémáiról, amennyiben azokat festészeti mintákon használjuk. A fluoreszcens színezékeket - mint korábban már említettük - biológiai célokra fejlesztették ki, hogy szövetekkel és sejtekkel reagáljanak. Ezek az anyagok túlnyomórészt szerves molekulákból épülnek fel, a festészeti minták ezzel szemben szervetlen és szerves összetevők keveréke. Egy festékrétegből vett mintában a töltőanyag és a kötőanyag aránya átlagosan 3:1, vagyis sokkal kisebb mennyiségű a megjelölhető szerves anyag mennyiség. Ezen kívül, a kötőanyag szerkezete öregedése során változik, és a réteg szervetlen alkotórészekkel is reakcióba léphet. Ezek a kémiai folyamatok akadályozhatják a fluorokrómok működését, így a pozitív eredmény létrejöttét. Továbbá a reagensek működéséhez gyakran speciális körülményekre van szükség, amelyek ilyen keverék anyagok esetén nem biztos, hogy teljesülhetnek (pl. ideális pH).

Stephan Schaefer, Wolbers tanítványa és munkatársa szintén a fluorokrómok restaurátori kutatásokban való alkalmazhatóságát kutatja. Doktori értekezésében szélesíteni kívánta a kötőanyag kimutatásokhoz használható reagensek palettáját, és néhány olyan színezéket javasolt, amelyek tesztjei alapján pontosabb eredményeket adtak a Wolbers által bemutatottaktól (*Schaefer 1996*).

*Fehérje színezés fluoreszcens reagensekkel – restaurátori kutatások. A kötés típusa.*

Schaefer (*Schaefer, 1996*) szerint a fehérjék színezése sokkal ígéretesebb, és biztatóbb eredményeket adhat, mint a zsírszínezés. Ennek egyik oka, hogy míg a lipidekhez a reagensek csupán affinitás által kötődnek, a fehérjékhez viszont kovalens kötéssel. Ez sokkal megbízhatóbb, erősebb kapcsolatot jelent, mintha két anyag csak elektrosztatikusan vonzódna egymáshoz. A fehérjéknek olyan reaktív funkciós csoportjaik vannak, amelyek alkalmasak kovalens kötés kialakítására, ilyenek például az amino- és a karboxil csoportok. Ezekhez a részekhez kapcsolódnak az erre alkalmas színezékek, például az izotiocianátok<sup>22</sup>.

Schaefer a festészeti minták keverék jellegében látja az elsődleges problémát, amennyiben fehérjéket kívánunk fluoreszcens színezéses tesztekkel kimutatni. A kötőanyagként használt fehérjék ugyanis a töltőanyaggal reakcióba léphetnek, így a színezék számára elérhető funkciós csoportok száma csökken. Ugyanígy rontja a színezés sikerességét, ha a kötőanyag valamilyen keverék, például olaj-fehérje elegy.

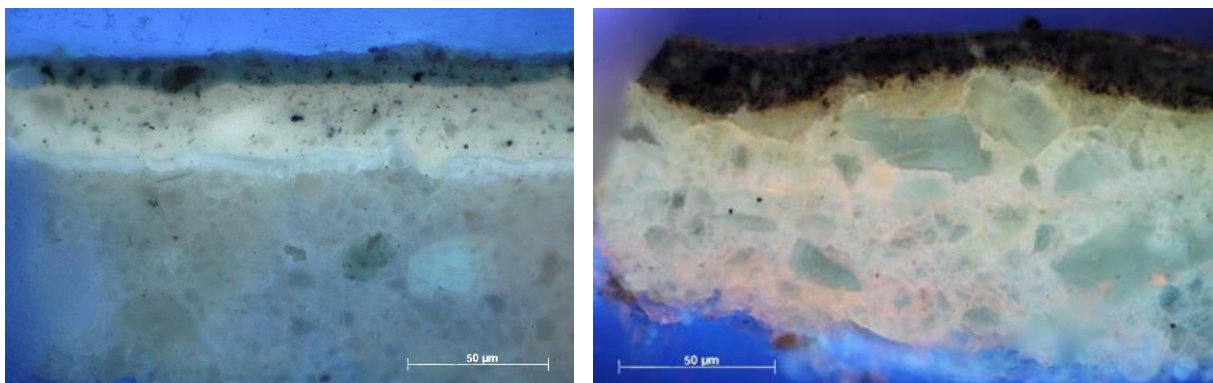
A másik lényeges szempont a megfelelő pH tartomány megválasztása. A sikeres reakcióhoz lúgos közegre van szükség. A fehérje denaturálása<sup>23</sup> a színezés előtt javíthatja a teszt hatékonyságát, ugyanis több funkciós csoport válik elérhetővé a reagens számára. A kezeléssel a fehérje oldhatósága is csökken, így az esetleges „kioldódást” is vissza lehet szorítani. A legjobb eredmények 8-9,5-es pH körül érhetőek el. Az amino savak töltés nélküli állapotukban a leginkább reakcióképesek. Schaefer a semleges és az enyhén lúgos közeget ajánlja.

Amennyiben a színező oldatban vizet használunk, a minta vízre érzékeny összetevői oldódhatnak, így romlik a kiértékelhetőség. Schaefer szerint azonban ez a reakció nem „azonnal” megy végbe, ezért előnyös lehet kis mennyiségű hideg víz használata. Wolbers kimosás nélküli színezést, majd Shellsolv és fedőlemez alkalmazását javasolja az izotiocianátok használatához.

---

<sup>22</sup> A tiociánsavval izomer izotiociaánsav sói (Me<sup>1</sup>NCS), illetve észterei (RNCS). (*Neumüller, 1981*)

<sup>23</sup> A biokémiában denaturált fehérjén híg savakkal, lúgokkal, alkoholokkal, acetonnal, karbamiddal, felületaktív anyagokkal, hevítéssel vagy besugárzással valamely módon megváltoztatott fehérjét értenek. Ezzel szemben a natív fehérjék (amelyeket pl. vízzel vagy híg savakkal oldottak ki a szövetekből) feltehetően még ugyanabban az állapotban vannak, mint magukban a szövetekben voltak. (*Neumüller 1981*)



14. kép: FLUR-ral (balra) és TRITC-vel (jobbra) megszínezett keresztmetszetek (gyenge pozitív eredmények az alapozókon, FLUR: kékes, TRITC: rózsaszín)

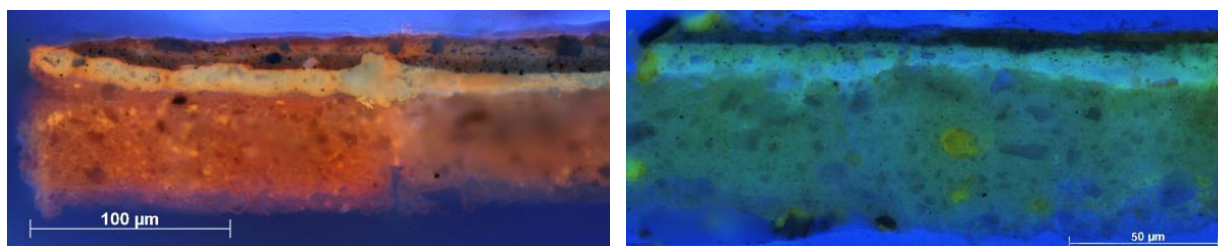
*Az olaj színezés fluoreszcens reagensekkel – restaurátori kutatások, A kötés típusa.*

Az olaj színezéseket általában nem ionos zsír színezékekkel végzik, amelyek hidrofób, „zsírszerű” közegben oldódnak. Nincsenek auxokróm<sup>24</sup> csoportjaik, vagyis nem képesek kémiai úton egy másik anyaghoz kötni, de másodlagos erők által kölcsönhatásba léphetnek velük. Ezekben a reakciókban az affinitás<sup>25</sup>, dipoláris és diszperziós erők<sup>26</sup> játszanak elsődleges szerepet, a hidrogénkötések kisebbet.

<sup>24</sup> Auxokróm: görög szó, jelentése: színnövelő. „Azokat a csoportokat, amelyek önállóan nem rendelkeznek jellemző fényelnyeléssel, de egy kromofór abszorpciójára jellemző hatást gyakorolnak, auxokrómnak nevezzük. Pl.: -OH, -OR, -SH, -SR, -NH<sub>2</sub> stb. csoportok.” Kromofór: „A molekulának azt a szerkezeti egységét, amely a fényabszorpcióért a leginkább felelőssé tehető, a molekula kromofór rendszerének nevezzük. (Görög szó: jelentése: színhordozó.)”

<sup>25</sup> (latin; affinis=rokon). Az affinitás pontatlanul kifejezve az a kémiai hajtóerő, amelynek hatására az elemek és vegyületek új anyagokat képeznek. Az affinitás két elem vagy vegyület között általában annál nagyobb, minél több hő szabadul fel egyesülésükkor, vagy minél nagyobb az entrópiánövekedés, különösen a nagyobb hőmérsékleteken. Az affinitást valamely reakció „maximális hasznos munkájának” is nevezik. (Neumüller 1981)

<sup>26</sup> „A poláris molekulák egyenlőtlen elektroneloszlásuk miatt állandó dipólusokként hatnak egymásra. A hidrogénkötéseknél lényegesen gyengébbek, de megfelelő térbeli elrendeződés esetén jelentős erőt jelenthetnek.” „...Diszperziós erők, diszperziós kötés: van der Waals kötés más néven, gyenge dipólusok között megjelenő elektrosztatikus vonzás. A molekulák közötti kötéstípusok között a leggyengébb. Az elektronfelhő átmeneti torzulása okozza a dipólusok kialakulását. Az elsőrendű kötésekénél sokkal gyengébb. molekulákra is hatnak, és dipólusokat indukálnak. Az így egymásra ható molekulák stabilizálják a töltéseltolódásokat, és a molekulák között összetartó erő alakul ki.” (Antus 2014)



15. kép: RHOD B-vel (balra, pozitív eredmény olajra az összes rétegen, narancssárga lumineszcencia) és DIC-vel (jobbra, pozitív eredmény az alapozón és a 2. festékrétegen, zöldessárga lumineszcencia) megszínezett keresztmetszet

### *Oldószer választás*

Wolbers (*Wolbers 2000*) leírása szerint a Rhodamine B olaj színezék „beoldódik” az anyagba. Felhívja a figyelmet a megfelelő oldószerválasztásra: a tipikusan erre a célra használt etanol bizonyos festészeti anyagokat oldhat (pl. gyanták), ami rontja a teszt értékelhetőségét. Az oldószer polaritásának csökkentésére xilol<sup>27</sup> javasol, de ennek alkalmazására laboratóriumi körülmények lennének szükségesek, a megfelelő védőfelszereléssel. Egyéb alternatívát nem jelöl meg oldószerként. Az oldószerral szembeni további követelmény, hogy gyorsan elpárologjon a mintáról, csupán eljuttassa a megjelölendő anyaghoz.

Schaefer (*Schaefer 1996*) szerint is meghatározó a megfelelő oldószer kiválasztása. Kiemeli, hogy amennyiben túl nagy az affinitás (vonzódás) a reagens és az oldószer között, nem fognak szétválni. Ennek az lesz az eredménye, hogy nem oldódik majd be a kimutatni kívánt anyagba a színezék, vagy a reakcióidő nagyon megnő. Amennyiben viszont túl kicsi az affinitás az oldószer és a reagens között, az oldószerral bekerülhet a színezék olyan anyagokba is, amelyek viszont csak csekély affinitással rendelkeznek. Így például csak a gyengén hidrofób anyagok is elszíneződhetnek.

### *Specifitás*

Schaefer (*Schaefer 1996*) kiemeli, hogy bizonyos anyagok, amelyek a természetben jobban polárosak, és hidratáltak, egy festészeti mintában már kevésbé azok. Ekkor már száraz, denaturált állapotukban vannak jelen, de mutathatnak affinitást a reagens felé. Ez hibás színezéshez vezethet, hiszen a fehérje tartalmú anyagok is reagálhatnak a színezékekkel.

<sup>27</sup> xilol: dimetil-benzolok,  $C_6H_4(CH_3)_2$  a technikai xilol a három izomer keveréke... Szintelen, erősen fénytörő, jellegzetesen aromás szagú, gyúlékony folyadék...A xilolok vízben oldhatatlanok, alkoholban, éterben, benzolban, benzinben stb. jól oldódnak; kaucsukot, gyantákat, zsírokat és olajokat jól oldanak. (*Neumüller 1981*)

Ennek elkerülésére Schaefer kis mennyiségű víz (kb. 5%) hozzáadását javasolja a színező oldathoz: a denaturálódott anyag azonnal kapcsolatba lép a vízzel, és hidratációs burok keletkezik. Ez megakadályozza, hogy a színezék reagálni tudjon ezekkel az anyagokkal. A zsírszínezékek számára a nedves közeg entrópiusan kedvezőtlen<sup>28</sup>. További előnyként említi, hogy a víz hozzáadásával csökken az olajos anyagok kioldódásának mértéke a hordozó oldat által. Minél hidrofílebb az oldat, annál jobban képes a hidrofób közegekbe beoldódni a hidrofób színezék. Ezenkívül a mintát lehet vízzel, vagy víz tartalmú oldószerrel a színezés előtt megcseppenteni – de hogy pontosan mennyi ideig, és milyen oldószerrel, az nem derül ki a cikkből.

### Öregedés

Schaefer (*Schaefer 1996*) szerint az olajszínezés fő nehézségét az öregedés jelenti. Ennek során ugyanis nagymértékben megváltozik az anyag szerkezete, és a biztos azonosításhoz szükséges funkciós csoportok elvesznek<sup>29</sup>. Oldhatóságuk és polaritásuk az olaj polimerizációja miatt folyamatosan változik, de a fehérjékkel ellentétben megtartják hidrofób jellegüket, így lehetséges elkülöníteni őket.

Wolbers (*Wolbers 2000*) szintén kiemeli, hogy a kötőanyagok öregedése nagymértékben befolyásolja a zsírszínezékek (elsősorban a Rhodamine B) hatékonyságát. A telítetlen trigliceridek polimerizációs és oxidációs reakciókon mennek át, megváltozik a szerkezetük, keresztkötések jönnek létre, oxigén épül be a rétegbe, új funkciós csoportok alakulnak ki. A Rhodamine B a telítetlen trigliceridekbe oldódik be és mivel ezek az anyagok nagyrészt átalakulnak az öregedés során, bizonytalaná válik a reagens működése,

---

<sup>28</sup> Entrópia: „Egy rendszerben az energia „munkára fel nem használhatóságnak” mértéke; egy zárt rendszerben az entrópia növekedése az energia felhasználhatóságának csökkenésével jár. Tágabb értelemben az entrópia a rendezetlenség mértékének tekinthető; minél nagyobb az entrópia, annál nagyobb a rendezetlenség.”

<https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/oxford-typotex-kemiai/ch01s05.html> 2018.03.22.

<sup>29</sup> Az öregedő lenolajban a többszörösen telítetlen zsírsavak néhány év alatt eltűnnek, átalakulnak. A polimerizáció során olajsavak összekapcsolódnak egymással. Elsősorban a trigliceridek kétszeresen és háromszorosan telítetlen részein indul meg ez a reakció, vagyis a linolsavon és linolénsavon. A polimerizációs folyamatok két nagy csoportba oszthatóak: oxidációs polimerizáció és nem oxidációs polimerizáció. Az oxidációs polimerizáció során az olaj levegővel tud érintkezni, és oxigén épül be az olajrétegbe, szén-oxigén-szén keresztkötések jönnek létre, és egyéb oxigéntartalmú funkciós csoportok alakulnak ki. De vannak olyan oxidációs folyamatok, amelyek láncszakadást okozhatnak, bomlást, a zsírsavláncok feldarabolódása kisebb méretű, új molekulákat hoz létre, pl. azelainsav. A másik típus, a nem oxidációs polimerizáció esetén a térháló szén-szén kettőskötésekkel épül elsősorban, ekkor is épül be a rendszerbe oxigén, de jóval kevesebb. Az olajok hőkezelése során is ilyen folyamatok zajlanak le. A száradt olajfilm bomlása során a reakcióképes pontok az észter kötések, és a megmaradt kettős kötések. Ebben az esetben kis molekulatömegű összetevők vannak nagyobb arányban jelen. (*Timárné, 1993*)

pontossága, írja Wolbers. Ennek a problémának a megoldására a Rhodamine 123-at említi, ami képes beoldódni a kevésbé poláros lipidekbe is, mivel ez az anyag egy polárosabb molekula, mint a Rhodamine B. (A Rhodamine 123-ban lévő etilén csoport itt teljesen redukált, szemben a Rhodamine B-ben található etilén csoporttal.)

#### *A színező oldat koncentrációja*

Magasabb koncentráció esetén több reagens kerül a mintára, elvileg rövidebb idő alatt zajlik le a reakció. De a magasabb koncentráció növelheti a hibás színezés mértékét. Wolbers (Wolbers 2000) szerint célszerű a színezést egy töményebb oldattal kezdeni (akár a kereskedelemben előre összeállított oldat 10x-es koncentrációjú verziójával, ami azt jelenti, hogy 2%-os oldattal). Schaefer (Schaefer 1996) azonban rámutat, hogy a túlszínezés visszafordíthatatlan problémákat okozhat a zsírszínezékek esetében – vagyis hibás színezést eredményez. Kisebb koncentráció esetén valóban kevésbé színeződik el a kimutatni kívánt anyagot nem tartalmazó anyagrész, viszont ebben az esetben a reagens beoldódása az olaj tartalmú rétegbe hosszabb ideig tart. A megnyújtott színezési idő viszont szintén a célszövetet nem tartalmazó részek erőteljesebb elszíneződéséhez vezet.

Schaefer (Schaefer 1996) felhívja a figyelmet, hogy a magasabb színezék koncentrációval erőteljesebb lesz a diffúzió az anyagba. Vagyis rövidebb ideig tart a reagens anyagba kerülése, de kevésbé lesz szelektív.

Schaefer nem ért egyet Wolberssel a koncentrációra vonatkozó megfigyelésekben. Tapasztalatai szerint jobb eredmények érhetőek el, ha alacsonyabb koncentrációt használunk, és a színezési időt nyújtjuk meg. Rámutat, hogy minden fluoreszcens reagensnek van egy koncentrációs maximuma, ami felett már „kivándorolhatnak” a gerjesztett állapotban lévő színezék molekulák. Ez azt okozza, hogy a túlkonzentrált anyag kevésbé fog fluoreszkálni. Pontos értékeket nem említenek.

#### *A vizsgálandó anyag tulajdonságai*

A reagens beoldódásának, diffúziójának<sup>30</sup> mértéke függ a vizsgálandó minta tulajdonságaitól. Mivel egy keverék anyagról van szó, ami leginkább szerves töltőanyagot és szerves kötőanyagot jelent, a színezék az egyes összetevőkkel máshogy reagálhat. A rétegek fizikai tulajdonságai: például a porozitása, olvadáspontja, az alkotórészek kristályos

---

<sup>30</sup> Diffúzió alatt értjük egymással érintkező gázok, folyékony vagy szilárd anyagok fokozatosan bekövetkező elegyedését külső erők behatása nélkül, amelyet az ionok, atomok, molekulák vagy kolloid részecskék hőmozgása okoz. (Neumüller 1981)



vagy amorf jellege mind befolyásolják a végeredményt. Ezek függvényében bizonyos anyagok gyorsabban megszíneződhetnek, így a színezési idő rendkívül fontos. Szintén nem kapunk információt arra vonatkozóan, hogy pontosan milyen értékekkel dolgozik a szerző. Példaként említi (*Schaefer 1996*), hogy mesterségesen öregített mintáknál a száradó olajok mindig előbb reagáltak, mint a természetes gyanták: az eltérő diffúziós értékekkel magyarázza ezt a jelenséget.

#### *Progresszív – regresszív színezési technika*

A progresszív eljárás esetében csak rövid ideig tart a színezési folyamat – a reagenst felviszik a mintára, vagy a színező oldatba teszik. Ebben az esetben csak a gyorsan reagáló anyagok színeződnek el. Hogy melyek ezek az anyagok, és milyen időtartamokról van szó, szintén nem derül ki a leírásból (*Schaefer 1996*). A színezés időtartamával befolyásolható, hogy mely anyagok színeződjenek el.

Regresszív színezés: a mintát túlszínezik, telítik tulajdonképpen. Ebben az esetben a reagens oldatban hosszabb ideig tartják az anyagot, majd miután eltávolították belőle, kimossák a megfelelő oldószerrel a nem kötött színezéket. Schaefer nem említi, hogy mennyi ideig tart ez a kimosás, se a színezés. Véleménye szerint ezen a módon gyakran nagyobb szelektivitás, és jobb eredmények érhetőek el.

#### *Fedőlemezzel bevonás*

Wolbers (*Wolbers, Landrey 1987*) ajánlja a fluoreszcens reagensekkel megszínezett minták fedőlemezzel bevonását. Ez a gyakorlat általánosan alkalmazott a biológiai, orvostudományi alkalmazásban, viszont alapvető különbség, hogy ezeken a területeken vékonymetszeteken dolgoznak. A fedőlemez használatát a következőkkel indokolják a szakirodalomban. Az első, hogy a minták megfelelő fénymikroszkópos vizsgálatához, a legjobb kép eléréséhez a tárgylemez és a fedőlemez együttes alkalmazására van szükség. Ez a vizsgálathoz használt objektív típusát is meghatározza. A második, hogy a fluoreszcens reagensek színének változását a beágyazáshoz használt anyaggal csökkentik, vagyis a minta tovább elemezhető marad. Wolbers Landrey-vel közös cikkében (*Wolbers, Landrey 1987*) azt írja, hogy öblítés nélkül bevonták a mintákat a Shellsolvval, és fedőlemezzel látták el őket. A színezék egy része viszont – ami nem reagált a mintával – képes feloldódni ebben a bevonó anyagban, így akár hibás színezést is okozhat. Véleményük szerint azonban hígítással ezt az esetleg zavaró tényezőt ki lehet küszöbölni.

Schaefer (*Schaefer 1996*) ezzel szemben nem tanácsolja a fedőlemez alkalmazását. Ezt azzal indokolja, hogy a beágyazáshoz használt, nem poláros, lassú párolgású anyagok (tipikusan Shellsolv) vonzhatják a reagenst, ha benne marad a keresztmetszet pórusaiban – vagyis téves elszíneződést okozhatnak. Továbbá, a minta és a beágyazó gyanta határfelületén lévő részben szintén benne maradhat ez az oldat, ami egy tévesen pozitív réteggént jelentkezhet. (Ez a jelenség fedőlemez használata nélkül is előfordulhat, a gyanta és a minta határfelületén ugyanez figyelhető meg például a Savas fukszin esetében.)

## **IV.2 Biokémiai reakciókon alapuló tesztek**

### **IV.2.1 Az immunfluoreszcencia mikroszkópia (IFM)**

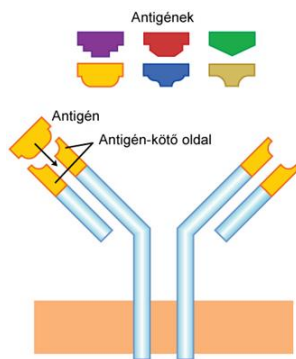
Az immunfluoreszcencia a fluoreszcens mikroszkópia egy speciális területe, ami antigének kimutatására szolgál immunreakciók által. Az eljárást A. H. Coons és M.H. Kaplan fejlesztették ki az 1940-es években, a festmény- és műtárgyvizsgálatok területén P. L. Jones alkalmazta először 1962-ben (*Jones 1962*). Azóta több alkalommal, különböző kutatócsoportok újra és újra foglalkoztak a keresztmetszet csiszolatok immunfluoreszcens színezésével, de egységes protokollt nem alakítottak ki a használatára (*Kockaert.1989*).

Az immunológiai vizsgálattal meg lehet határozni a festmények kötőanyagában található különböző fehérjéket, akár önmagukban használva, vagy keverékekben különböző szerves anyagokkal. Mivel a tesztet keresztmetszet csiszolaton végzik, a kimutatandó anyag rétegekben való eloszlását is vizsgálhatjuk. Az eljárással bizonyos esetekben lehetséges a fehérje biológiai forrásának pontosítása is (pl. marha vagy nyúl) (*Kockaert.1989*).

Az immunológiai tesztek elsősorban a bioanalitikai és klinikai kémiában alkalmazzák, szövettani színezésekre. Az eljárás alapját az antigén és a neki megfelelő antitest közötti speciális reakció jelenti. Antitesteket akkor termel egy élőlény szervezete, ha egy idegen molekulák (antigének) támadják meg: például baktériumok, vagy vírusok. Az antitestek feladata, hogy felismerje és semlegesítse ezeket, azáltal, hogy az antigén egy bizonyos részéhez kötődik. A restaurátori kutatásokra vonatkoztatva az antigének a kimutatandó fehérjék a mintában, az antitestek pedig olyan állatokból kivont fehérjék lehetnek, amelyek előfordulhatnak kötőanyag forrásként (*Ramírez-Barat, de la Vina, 2001*).

Az epitópok az antigének (kimutatandó fehérjék) azon részei (molekula csoportjai), amellyel az ellenanyaghoz kötődhetnek. Az antitestek lehetnek monoklonálisak vagy poliklonálisak. A monoklonális típusnál egy antitest csak egyetlen epitóphoz képes kötődni, a poliklonális antitestek viszont egy adott fehérjének több epitópját is képesek felismerni.

Általában az utóbbiakat használják az immunológiai tesztekben, ugyanis így növelni lehet a cél fehérje azonosításának esélyét (Ramírez-Barat, de la Vina, 2001).



16. kép: Az antitestek és antigének kötése

#### Monoclonal antibodies



#### Polyclonal antibodies



17. kép: A monoklonális és poliklonális antitestek működése

Az öregedett anyagokból (vagyis régi festményekből) vett mintákban az anyagok degradálódhattak, és a specifikus epitópok egy része elveszhetett, számuk csökkenhetett. Annak érdekében, hogy egy fehérje jelenlétét öregedett anyagban is kimutathassák, az általános eljárás az, hogy egy másodlagos, például fluoreszcens színezéssel jelölt antitestet használnak. A másodlagos antitest specifikusan az elsődleges antitesthez kötődik, így növeli az eljárás érzékenységét. Hogy láthatóvá tehesük az antigén-antitest komplexet, különböző jelölő anyagokat használhatunk, amelyeket más-más technikákkal lehet detektálni (pl. enzimeket, amelyek kolorimetrikus reakciókat katalizálnak vagy kemilumineszcens reakciót adnak, fluorokrómokat (fluoreszcens színezékeket), arany nano-részecskéket). A fluoreszkáló jelölő anyag kovalens kötéssel kapcsolódik a megjelölt antitesthez (Heginbotham et al 2006).

*Az immunológiai protokoll vázlatos ismertetése:*

A vizsgálatot keresztmetszet csiszolatokon végzik. A beágyazó gyanta befolyásolhatja az eredményt, és hamis eredményt adhat, ha beszívódik a mintába. Rendelkezésre állnak direkt immunofluoreszcens vizsgálatokhoz készített gyanták is (pl. LR White), amelyek nem befolyásolják az antigén-antitest reakciót, illetve az antitest és a fluorokrómok kötődését (Ramírez-Barat, de la Vina, 2001).

A színezési folyamat több, egymásra épülő lépésből áll, amelyek mindegyike befolyásolhatja a következőt. Első lépésben lehetséges a mintát különböző enzimekkel kezelni, amelyekkel növelhetjük a vizsgálat érzékenységét. A fehérjebontó enzimek elősegítik, hogy az antitestek hozzáférjenek az antigének epitópjaihoz. Ezt követően a mintát blokkoló oldatba helyezik, amire azért van szükség, hogy a nem specifikus kötődési pontokat elnyomják. Többszöri öblítés és szárítást követően a mintát az elsődleges antitesttel

reagáltatják. Száradást követően a másodlagos antitestet is kapcsolatba hozzák az anyaggal. A megfelelő inkubálási idő, páratartalom, és az antitestek hígítási arányai befolyásolják az eredményeket. Végül a mintát lefedhetjük egy csepp glicerinnel, és fedőlemezzel, ha a jelölő anyagunk halványulását meg szeretnénk akadályozni. Ha fluorokrómmal történt a másodlagos antitest jelölése, az eredmények értékeléséhez fluoreszcens mikroszkópot használunk, a megfelelő szűrő választásával (*Ramírez-Barat, de la Vina, 2001*).

Mint minden olyan technika, ami kémiai reakciók révén mutat ki egy bizonyos anyagot, az immunfluoreszcens vizsgálat is adhat nem-specifikus eredményeket. Mivel a festett rétegek esetében mindig keverék anyagokat vizsgálunk, a mintában található pigmentek, kötőanyagok befolyásolhatják a tesztet. Egyes anyagok nem-specifikusan köthetik meg az antitesteket, a felületi egyenetlenségekbe beülhet a jelölő anyag, más összetevők pedig gátolhatják is az antigén-antitest reakció létrejöttét (*Heginbotham et al 2006*).

A technika további hátránya az eredmény vizsgálatokor létrejövő interferencia. A gerjesztő sugárzás egy része reflektálhat a minta felületén, és ez átfedésbe kerülhet az antitest fluoreszcenciájával, vagy a gerjesztett fluoreszcencia fénye megvilágítja a környezetet, ami komplex színeket eredményez, de maga a minta más összetevője is lumineszkálhat. A megfelelő szűrőválasztással csökkenteni lehet a reflexiót, vagy az egyes minták esetében olyan színű fluorokrómot kell választani, ami jelentősen eltér a minta autofluoreszcenciájának színétől. A színezés előtt is érdemes a mintát a gerjesztő sugárzásban megnézni, hogy a különbség észlelhető legyen (*Heginbotham et al 2006*).

Szintén probléma lehet a vizsgálat specifikussága: ismeretlen biológiai forrás esetében a nem megfelelően kiválasztott antitest nem ad reakciót. Vagyis ha nem végeznek előzőleg egyéb kiegészítő vizsgálatokat a kimutatandó anyagra vonatkozóan, és nincs feltételezés, hogy milyen antitestet válasszunk a vizsgálatához, a teszt eredménytelen lehet, és újabb és újabb antitestek felhasználására lesz szükség (*Heginbotham et al 2006*).

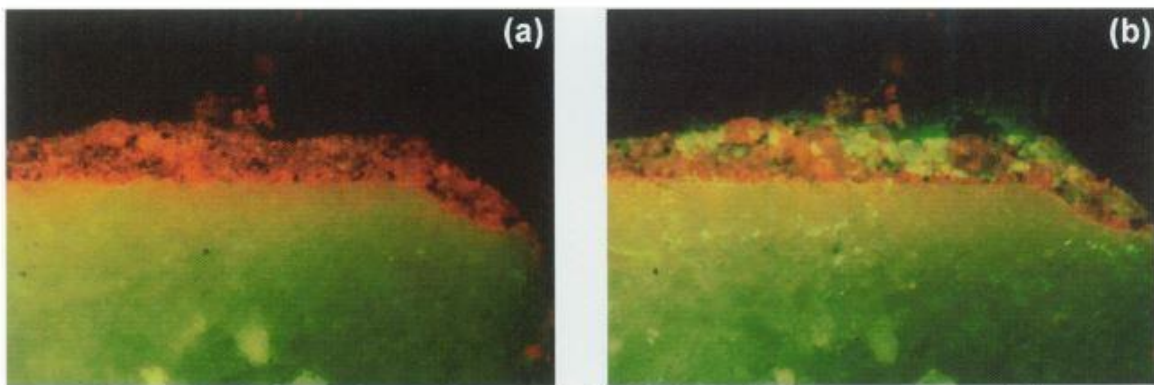
A minták víz érzékeny alkotórészeinek kioldódása a hosszas, vizes közegben végzett öblítési és inkubálási folyamatok alatt további problémát jelent. A felület így egyenetlenné válhat, ami a mikroszkópos vizsgálatot igen nehezíti, vagy lehetetlenné teheti. Ezek mellett a megjelölni kívánt anyagok is kioldódhatnak, a keletkezett felületi egyenetlenségekbe beülhet a jelölt antitest. Ennek elkerülésére a minták fixálásával is próbálkoztak egyes kutatók például formaldehiddel, etanollal, melegítéssel vagy savas kezeléssel, eredménytelenül. Egyes szakemberek a minták teljes átitatását egy közömbös blokkoló anyaggal, vagy a vizsgálatra hatástalan gyantával lehetséges megoldásnak tartják, de nem tudtak eddig pozitív eredményeket felmutatni (*Ramírez-Barat, de la Vina, 2001*).

Az IMF nagy specifikussága ugyanakkor a vizsgálat erénye is: más technikákkal összevetve pontosan képes a fehérjék típusát meghatározni, és akár a forrás élőlényt is. Míg a FTIR vizsgálatokkal csak a fehérje-olaj típust lehetséges elkülöníteni, kromatográfias technikákkal pedig csak a mintában szereplő fehérjék osztályait (állati fehérje, tojás, kazein). További előnye, hogy a fehérjék eloszlását is megfigyelhetjük a rétegekben, a keresztmetszet csiszolatot vizsgálva. Kiemelendő azonban, hogy a minta autofluoreszcenciáját, mint már említettük, minden esetben előzetesen ellenőrizni kell, és lefényképezni. A teszt után össze kell vetni a felvételeket, a hibás értelmezés elkerülése érdekében! (*Ramírez-Barat, de la Vina, 2001*)

P. L. Jones 1962-ben (*Jones 1962*) végzett először olyan tesztet a restaurátori területen, ahol az antigén-antitest reakciót használta ki: friss mintákon jó eredményeket ért el, de öregedetteken nem járt sikerrel. 1971-ben Johnson és Packard (*Johnson, Packard 1971*) laboratóriumi mintákon végeztek fehérje kimutatást immunofluoreszcencia használatával, de műtárgyokról származó mintákról nem tettek említést. Wolbers és Landrey 1987-ben (*Wolbers, Lanrey 1987*) szintén foglalkoztak a technikával, és számos fontos megállapítást tettek az IMF tesztekkel kapcsolatban, elsősorban a kioldódásra és a nem-specifikus elszíneződésekre vonatkozóan. Felhívják a figyelmet az az antitestek „ragadós” jellegére: vagyis a hidrofób tulajdonságuknak köszönhetően képesek kötődni nem csupán a kimutatandó anyaghoz, de akár pigmentekhez is! Wolbersék nem a jelenleg bemutatott IMF technikát alkalmazták színezéses tesztjeik során, így példákkal nem szolgálhattak.

L. Kockaert és társai 1984 és 1989 között (*L. Kockaert et al 1989*) a brüsszeli az Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) Intézetben végeztek tesztet az IMF technikával. Ők a keresztmetszet csiszolatokat alkalmasabbnak találták a színezéses tesztekhez, mint a vékony metszetek, mert úgy találták, a keresztmetszet csiszolatok polírozott felülete kevésbé egyenetlen. Különböző korú és eredetű tárgyakból vett mintákon dolgoztak, előzetesen minden esetben megvizsgálták az anyagok autofluoreszcenciáját. A tojástempera kötőanyag jelenlétét igyekeztek kimutatni, ennek megfelelően ovalbumin antiszérumot alkalmaztak, illetve egy másodlagos antitestet, amit FITC rövidítésű jelölőanyaggal színeztek meg. Tesztjeik során arra a következtetésre jutottak, hogy a nagymértékű autofluoreszcenciát mutató anyagok (pl. ólomfehér, cinkfehér, természetes gyanták, olajok, zselatin) nagymértékben zavarják a jelölőanyag fluoreszkálását. Ennek elkerülésére azt javasolták, hogy kizárólag sötét, nem, vagy csak gyengén fluoreszkáló anyagokat vizsgáljanak a módszerrel. Ezzel persze nagymértékben csökkentik azon minták számát, amelyeket ezzel a technikával vizsgálhatnak.

Blanca Ramírez-Barat és Sonsoles de la Vina (*Ramírez-Barat, de la Vina, 2001*) saját készítésű, ismert összetételű és korú mintákon végeztek a technikával tesztek. A minták egy részét mesterségesen öregítették ultraviola lámpa segítségével. Vékonymetszet csiszolatokat készítettek két különböző gyantával, egy hagyományos metil-metakrilát gyantával illetve egy speciális anyaggal IMF technikákhoz. Az antitestek hígítási arányait, az inkubációs időt és hőmérsékletet változtatták, hogy kialakíthassanak egy megfelelő protokollt egy adott antitestre. Vak tesztek végeztek a nem specifikus kötődésének vizsgálatára, illetve különböző, nem a cél fehérjéket tartalmazó mintákon is kipróbálták az egyes antitesteket a hibás színezések elkerülésére. Megállapították, hogy a tripszin enzimmel kezelés nagyobb jelerősséget eredményez, de a mesterségesen öregített mintákon kevésbé eredményes, mint a frisseken. Általánosságban kijelentették, hogy pozitív eredményeket kaptak, de az interferenciát a minták auto-fluoreszkálása illetve a jelölő anyag között figyelembe kell venni a kiértékeléskor.



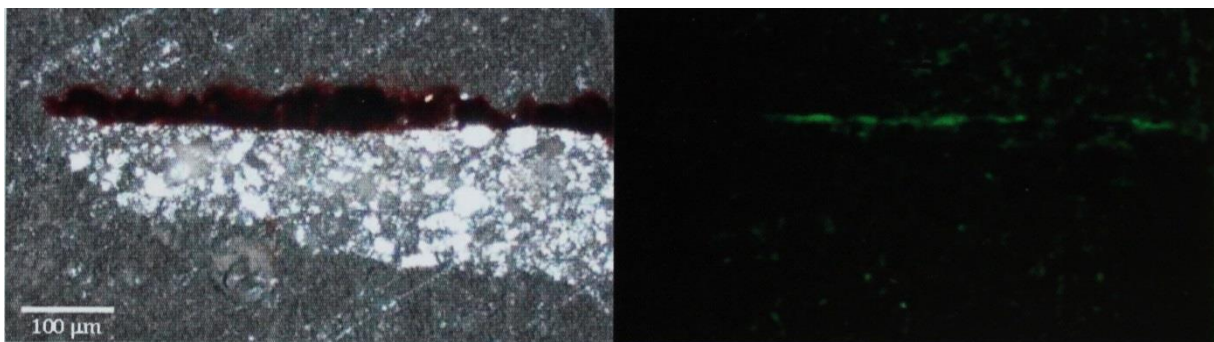
18. kép: Kármin pigment tojásfehérjével keverve, kazeines alapon, FITC-vel megszínezve

A képen (*Ramírez-Barat, de la Vina, 2001*) UV gerjesztésben láthatunk egy mintát a kezelés előtt, a második képen ugyanazt a mintát a reakció után (kármin pigment, tojásfehérjével és kazein alappal, FITC jelölőanyaggal). Ahol az antitestek felismerték, és kötöttek a tojásfehérjéhez, zöldes fluoreszcencia látható, néhány részen sárgás szín figyelhető meg, ami a pigment vörös színű emissziójának és a fluorokróm zöld fényének kölcsönhatásából származik.

Egy polikróm terrakotta della Robbia alkotásból származó mintán a tojástempera kötőanyagot IMF vizsgálattal igazolták (*Pinna et al. 2010*). Az anyag olajokat és fehérjéket is tartalmaz, az ovalbumin azonosításával lehet a tojás tartalmát kimutatni. Az eljárás során anti-tojás albumint használtak elsődleges antitestként, másodlagosként egy fluorokrómmal jelölt antitestet. A minta összetett szerkezetű, és az ovalbumint különböző rétegeiben mutatták ki. A

fehérje térbeli eloszlása miatt feltételezik, hogy keverék kötőanyagról lehet szó: különböző szerves anyagoké (pl. teljes tojás olajjal vagy gyantával).

A kazein tartalom kimutatható a béta-kazein immuno-detektálásával, ami az alfa-kazeinnel együtt ennek az anyagnak a fő fehérje részét alkotja. Például, IFM technikát használtak Giotto freskó ciklusának vizsgálatához (Pinna et al. 2010) az Assisiban található Szt. Ferenc bazilikában. Az 1997-es földrengést követően, mikor a freskó lehullott, a festmény egy darabkáját fehérje tartalom vizsgálatnak vetették alá. Ebből a célból keresztmetszetet készítettek a mintából, és IMF-fel vizsgálták. A teszt kazein jelenlétét igazolta a felső sötét festékrétegben.



19. kép: Hematit és tojástempera festékréteg megszínezése IFM technikával

#### **IV.2.2 ELISA – Enzyme Linked Immunosorbent Assay, vagyis „enzimmel kapcsolt immunabszorbens teszt”**

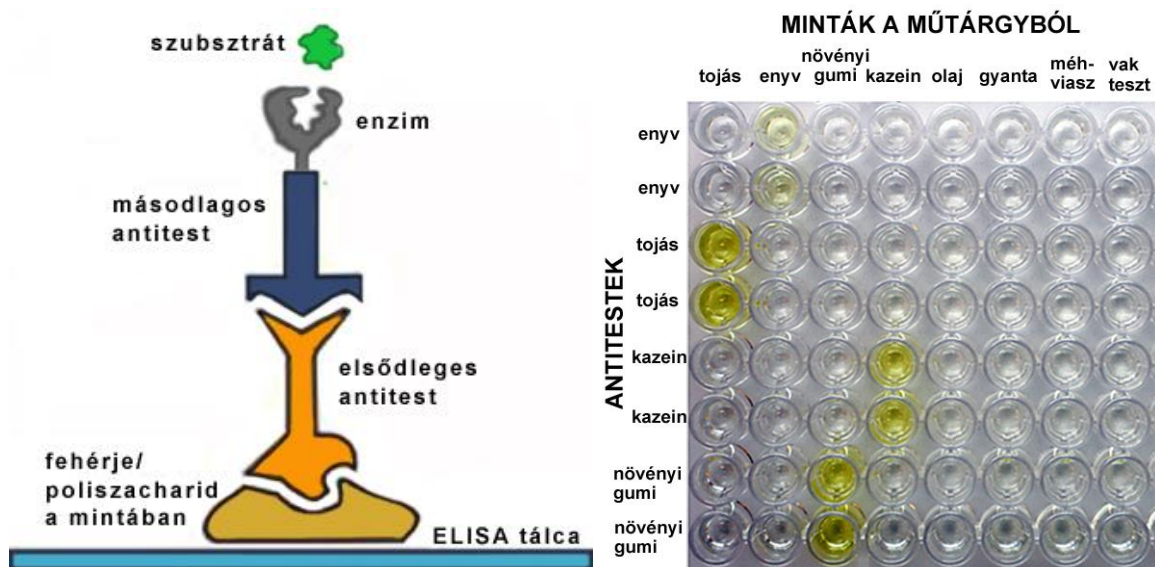
Az utóbbi években az ELISA eljárást egyre szélesebb körben alkalmazzák a festészeti összetevőkben előforduló egyes fehérje (tojás, tej, állati enyvek) és poliszacharid (tragant, gumiarábikum) típusú kötőanyagok megkülönböztetésére. A vizsgálat az immunofluoreszcens technikánál ismertetett antigén-antitest reakcióra épül, a különbség a két teszt között, hogy az ELISA darabmintát vagy kaparékot igényel a műtárgyból.

Kezdetben az archeometria területére szorítkozott az ELISA használata, 1990 óta használják tárgyi leleteken talált véryomok azonosítására, régészeti helyreállított csontok fajtáinak, vagy akár festmények kötőanyagának meghatározására. Ezen kívül alkalmazzák a romlással kapcsolatos mikrobák azonosítására fémeken, fákön, köveken. Tanulmányokban bizonyították be, hogy az ELISA hatékonyan működik extrém öreg fehérjék esetén is: pl. 100000-300000 éves mamut koponyák kőületéből kinyert minta esetében is (Arslanoglu, Schultz, 2009)

Előnyeként említik, hogy viszonylag kis mennyiségű (30-150 mikro gramm) mintát igényel, nagy az érzékenysége, kevésbé befolyásolják a végeredményt egyes „szennyező”

anyagok, és a keverékekben előforduló, nagyon hasonló összetételű anyagokat képes megkülönböztetni, akár faji eredetre pontosan.

A restaurálásban alkalmazva az eljárás lényege, hogy a festményből kivett mintából egy oldatot készítenek, amelyet aztán egy speciális tálcán (WellPlate) különböző fehérjék (nyúl, hal kollagén, kollagén, ovalbumin, kazein, növényi gumi stb.) elsődleges, és másodlagos antitestekkel reagáltatnak. A másodlagos antitestekhez enzimeket kapcsolnak, amelyek képesek színreakciót adni, ha a végső lépésben szükséges szintelen szubsztráttal reagáltatjuk. A színreakció feltétele, hogy a kimutatandó fehérje vagy gumi típus jelen legyen kellő mennyiségben és koncentrációban. A technika hátránya, hogy a kötőanyag fajták közül csak a fehérje tartalmúakat, és a gumikat (poliszacharidokat) képes azonosítani, viszont az irodalomban közöltek alapján azokat elég nagy pontossággal, akár keverékekben is. Az ELISA tehát nem alkalmas száradó olajok, gyanták és viaszok vizsgálatára (*Arslanoglu, Schultz, 2009*).



20. kép: Az ELISA működése festészeti mintán (balra) és az ELISA tálca

Az ELISA eljárás menete: a mintát megmérjük, és egy fiolába helyezzük. Egy kivonó oldatot (karbamid) adunk hozzá, majd állni hagyjuk szobahőmérsékleten 24 óráig, amíg a zselatin vagy albumin oldatba nem megy. Ezt az oldatot felhígítjuk, és az ELISA tálca mélyedéseibe osztjuk szét, ahol a kötőanyag, ami a mintában található, az üregek aljához köt. A tálca egy rácyszerűen elrendezett mélyedésekkel ellátott eszköz. Egy elsődleges antitestet adunk mindegyik mélyedésbe, ami a kimutatandó anyagot célozza meg, specifikusan köt hozzá, ha jelen van. Az üregeket teljesen kiöblítjük, hogy eltávolítsunk minden nem kötött elsődleges antitestet. Ezután egy enzimmel megjelölt másodlagos antitestet adunk minden



mintához, ami az elsődleges antitesthez köt. A másodlagos antitestek egy toldalékkal vannak ellátva, ami elősegíti az érzékelést: pl. enzimek, fluorokromok, arany nano részecskék. Az üregeket ismét teljesen kiöblítjük, hogy minden nem kötött másodlagos antitestet eltávolítsunk. P-nitrofenil-foszfátot (p-NPP) adunk minden egyes mintához, ami sárgává változik, amennyiben a kimutatandó anyag jelen van az eredeti mintában. A másodlagos antitestek lúgos foszfátot<sup>31</sup> tartalmaznak, és ez katalizálja a p-NPP hidrolízisét, ami szintelen a p-nitrofenolhoz képest. A sárga szín (optikai sűrűsége 405 nanométer) jelzi a pozitív eredményt. Negatív (hiányok) és pozitív kontrollokat (zselatint és albumint) minden egyes tálca tartalmaz (*Heginbotham et al 2006*).

Az antitesteknek két nagy csoportja van: a monoklonális, ami egyedül álló antitestképző sejtekből áll; és a poliklonális, ami egy oltóanyag termék, és számos különböző antitestet tartalmaz. A poliklonális antitesteket a fehérjék általános azonosítására használhatjuk, és köszönhetően a nagyobb változatosságuknak, gyakran jobb választás az eredményesség szempontjából. A monoklonális antitesteket olyan speciális információ szerzésére használhatjuk a fehérjéről vagy a poliszacharidról, mint például a faji eredet. Azokat az apró molekulákat, amelyek önmaguk nem adnak immunválaszt, „haptén”-eknek nevezzük. Ilyen anyagok pl. a vitaminok, szteroidok, vagy egyéb apró molekulák. Azok az antitestek, amelyek választ adnak az idegen antigénekre, mint a fehérjék, poliszacharidok, az elsődleges antitestek. A kereskedelemben kapható legtöbb antitest az „IgG” osztályban van, és különböző emlősökből készítik őket, tipikusan nyúlból és kecskéből. Bár az eljárás alapvetően megbízhatónak mondható, a kereskedelemben kapható egyes specifikus antitest fajták reakcióba léphetnek egymással, főleg a szarvasmarhafélék. (*Heginbotham et al 2006*).

A kimutatandó fehérje degradációjának mértéke, a kötőanyag kora, a pigmentekkel való kölcsönhatás és más szennyezőanyagok hatásai, a biológiai romlás, a kivonási eljárás hatékonysága mind befolyásolhatja az immunológiai választ. Ezek a tulajdonságok nem csak a helyes kölcsönhatást befolyásolhatják vagy akadályozhatják meg az antitestek vagy a fehérjék és gumik között, hanem a „jelző rendszer”-t is abban, hogy pozitív eredményt adjon. Továbbá, az ELISA egy összetett lépésekből és alkotórészekből álló vizsgálat, amiben minden lépés befolyásolja a következőt. Használatával kapcsolatban igazolták, hogy a technika optimalizálására és további fejlesztésére van szükség, hogy megbízható eszközként

---

<sup>31</sup> Enzim, ami lúgos közegben a foszfát csoportot hidrolizálja. [https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0019\\_1A\\_A\\_klinikai\\_kemia\\_es\\_klinikai\\_enzimologia\\_tortenete\\_es\\_fejlolese/ch06.html](https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0019_1A_A_klinikai_kemia_es_klinikai_enzimologia_tortenete_es_fejlolese/ch06.html) 2018.08.31.

alkalmazhassák: például egyes pigmentek gyorsíthatják, mások lassíthatják, vagy éppen stabilizálják az immunreaktivitás mértékét (*Heginbotham et al 2006*).

Az ELISA optimalizálása keretében számos zselatin és albuminforrást teszteltek emlősök, madarak és halak közül. Egész tojást, sárgáját, fehérjét tyúktól, kacsától, galambtól, csirkétől, libától, fácántól és fürjtől, amelyek mind pozitív eredményt adtak, tekintet nélkül a fajra (*Schultz et al 2009*).

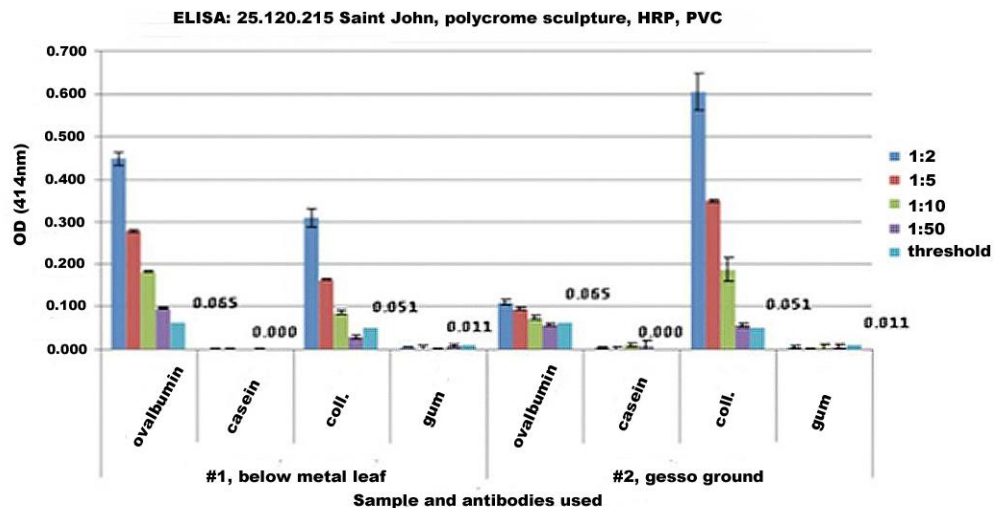
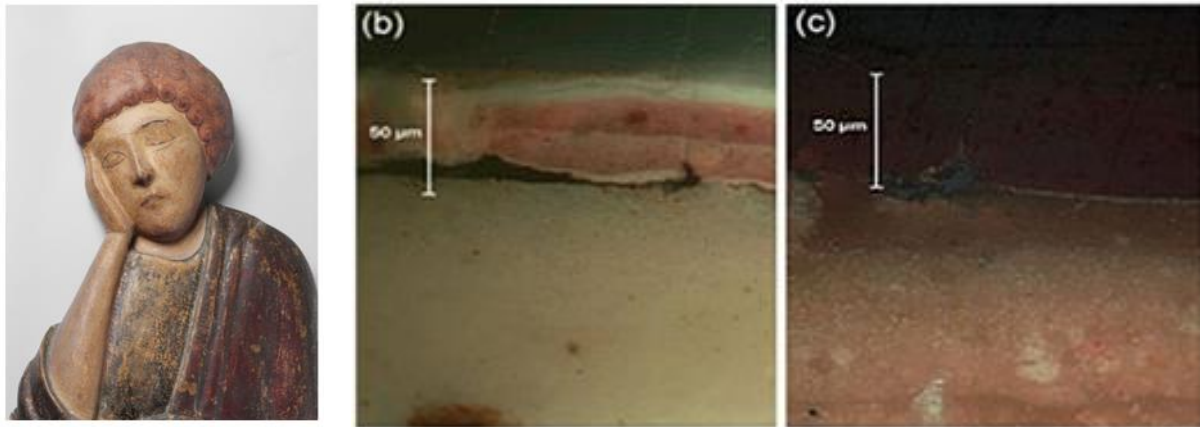
A tojássárgája kimutatására jellemző, hogy gyakran csak nagyon gyenge színreakciót ad, mert az azonosításra alkalmas albumin fehérje nem minden esetben található meg benne. Az elsősorban a tojásfehérjében megtalálható glycoprotein biztosabban kimutatható. A témával foglalkozó kutatók rámutattak arra is, hogy bár számos állatfajból nyert fehérjetípus könnyedén megkülönböztethető (pl. hal vagy tehén), bizonyosak azonban nehezen, vagy egyáltalán nem (pl. kecske vagy bárány). A zselatin antitestek sokkal kevésbé érzékenyek, vagyis kevésbé mutathatóak ki, köszönhetően a részleges hidrolízisnek és denaturálódásnak, amin az előkészítésük során (főzés, vegyszeres kezelés) átesnek. Ezzel szemben az albumin antitestek keverékben akár 1% albumint is kimutatnak. Az eddig az irodalomban közöltek szerint az ELISA eljárás mennyiségi adatok megállapítására nem alkalmas, csupán egy anyag jelenlétét vagy hiányát jelezheti, ezért GC-MS-sel kombinálják a technikát. Ennek oka, hogy a technika érzékeny a denaturálásra, ami a hosszú távú öregedés és egyéb okok eredménye is lehet (*Schultz et al 2009*).

Zselatint készítettek grizzly medvéből, hódból, hiútból, hegyi oroszlánból, bölényből, rókából, sakálból, őzből, szarvasból, kecskéből, disznóból, nyúlból, bárányból, és halból (tokhal), és ezeket tesztelték ELISA-val. Az eredmény azt mutatta, hogy a kollagén antitest mindegyik emlős forrást felismeri, kivéve a tokhalat (ebben az esetben az értékek alacsonyabbak voltak) (*Schultz et al 2009*).

Hodgins és Hedges (1999) antitesteket készítettek a különböző fajok azonosítására az állati eredetű enyvek esetén, és azt tapasztalták, hogy a kollagén szerkezet megőrződik a hasonló fajok között, ezért lehetséges különbséget tenni a hal és a tehén között, de egy kecske és egy bárány között nem valószínű, hogy képesek lennének rá. A faj-specifikus antitestek azonban igen költségesek, ezért nem használják őket általánosságban. A két kutató történeti kollagén bázisú ragasztókat, pergameneket, sőt, még hegedűhúrokat is azonosított. Mesterségesen öregített mintákat is megvizsgáltak, amelyek esetében nagymértékben módosult a fehérje szerkezet (*Schultz et al 2009*).

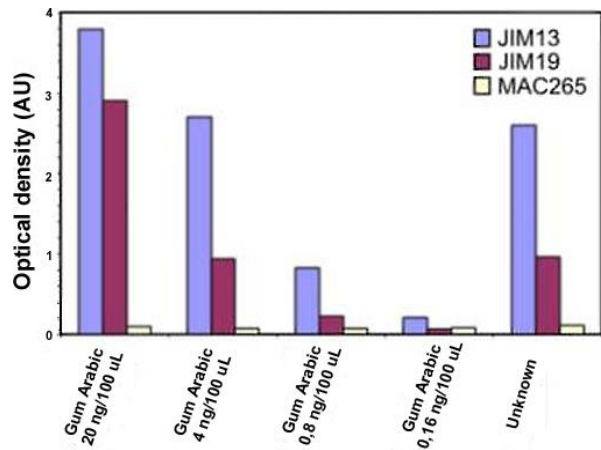
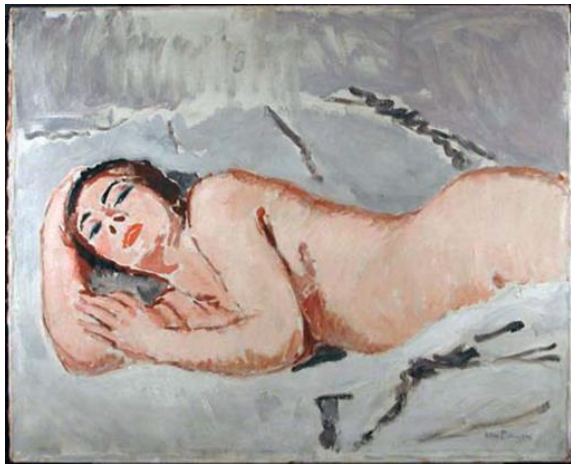
A Metropolitan Múzeumban igyekeztek egy olyan átfogó és másolható vizsgálatot kialakítani az ELISA alkalmazásával, amivel a legtöbb fehérjét és gumit szűrni képesek egy

műtárgyból vett mintában. A paraméterek és használatos anyagok meghatározása után először másolatokból vett mintákon értékelték az eredményeket, csak ezután műtárgykból származóakon (*Schultz et al 2009*).



21. kép: A Szent János szobor (13. század, Itália, Metropolitan Múzeum) mintái és az ELISA teszt eredménye

A fent látható Szent János szobor festékrétege ennek a programnak a keretében került vizsgálatra. Az arany fólia alatt ovalbumint és kollagént azonosítottak, vagyis tojássárgája és enyv keveréke a fém ragasztóanyaga. Az alapozóban csak kollagént találtak, ami enyvtartalmat jelent. Kiegészítő vizsgálatként FTIR méréseket végeztek (*Schultz et al 2009*).



22. kép: Kees van Dongen: Reclining nude, (1925, Worcester Art Múzeum) és az ELISA vizsgálat eredményei

Kees van Dongen olajfestményén (fent) a felületen található retusokat, illetve módosításokat vizsgálták: az anyagban gumiarábikumot mutattak ki, ami gouache vagy vízfesték használatára utal (Albertson et al 2009).



sample	GC-MS amino acids: protein	GC-MS fatty acids: lipids	antibody (ELISA)
A brown	7% protein 0.95 correlation to a 3:1 mixture of egg and glue	3% lipid P/S 3.8, A/P 0.2, P/G 0.4	egg glue
B blue with gold decoration	0.2% protein (no match)	1.4% lipid P/S 2.1, A/P 0.2, P/G 0.5	egg plant gum
C green	1.9% protein 0.7 correlation to egg	6.3% lipid P/S 2.2, A/P 0.3, P/G 0.3	egg

23. kép: Giovanni Bevilacqua: Maria, das kind anbetend (1500 körül, Itália, Bildagentur fuer Kunst, Kultur und Geschichte, Berlin) című képe, és az ELISA valamint GC-MS vizsgálatok eredményei

A fent látható festményeken az ELISA vizsgálatokat gázkromatográfia-tömegspektrométeres vizsgálatokkal egészítették ki. A két módszerrel csak részben egyező eredményeket kaptak, mindkét projekt során. A technikák kiegészítették egymást: míg például a gázkromatográfia-tömegspektrometriával nagyon nehéz a tojás kimutatása keverékekben, ez ELISA-val jól kivitelezhető. ELISA-val viszont a denaturálódott fehérjét problémás

meghatározni, ami a műszeres technikával megoldható. Ez rámutat arra, hogy mindig több típusú vizsgálattal érdemes a kötőanyag összetételét kutatni, és visszaellenőrizni a különböző eljárásokkal kapott eredményeket (*Herm et al 2008*).

A restaurátori kutatásokban még szükséges az ELISA további fejlesztése a kutatásokban a minta preparálás, a pigment kölcsönhatás, és a bomlási állapot területén.

## IV.2 Műszeres vizsgálati technikák

### IV.2.1 A kötőanyagok vizsgálatára használt legfontosabb kromatográfiás technikák

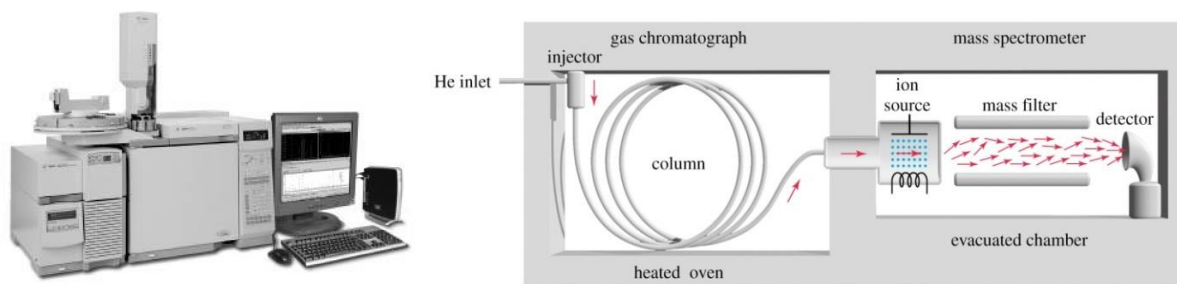
#### *Kromatográfia*

A kromatográfiás vizsgálatok lényege, hogy egy keverék anyag két fázis közötti megoszlás eredményeként válik szét összetevőire (*Balla 2016*).

#### **IV.3.1.1 Gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria GC-MS**

A szerves festészeti anyagok meghatározására jelenleg a gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria nyújtja a legtöbb és legpontosabb eredményt. Szerves és szervetlen anyagok egyaránt vizsgálhatóak vele (*Mills, White 1982*).

Mivel a gázkromatográfia illó anyagok elemzésére alkalmas, ezért a mintákat bonyolult, többlépéses kémiai előkészítő kezeléseknek kell alávetni, amelyek során gáz halmazállapotúvá alakítják őket. Az előkészítő eljárások során a méréseket zavaró szennyező anyagokat is eltávolítják (*Boros et al 2010*).

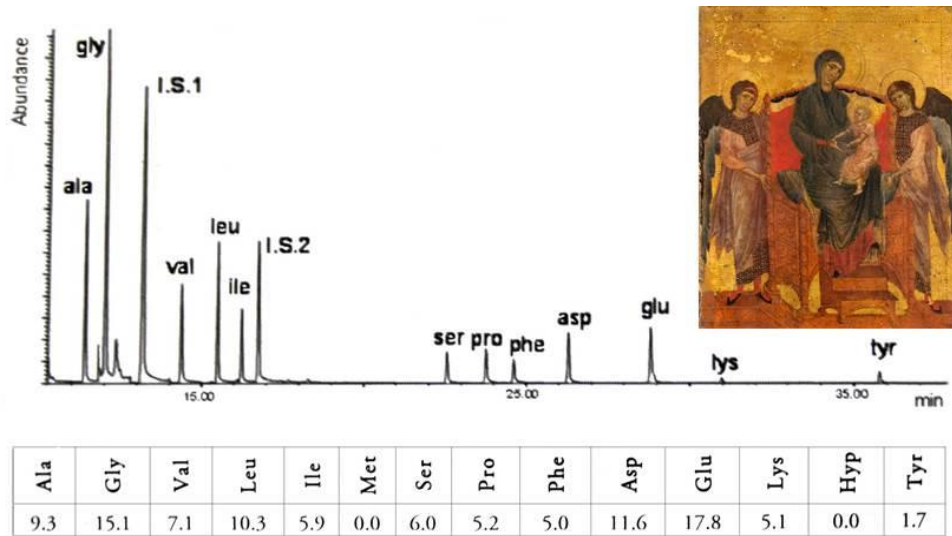


24. kép: Gázkromatográfjal kapcsolt tömegspektrométer képe és vázlatos rajza

A vizsgálathoz mintavételre van szükség, mégpedig az egyes rétegekből külön-külön, ha ez lehetséges, a műszer ugyanis nem tudja szétválogatni az anyagokat eredetük szerint.

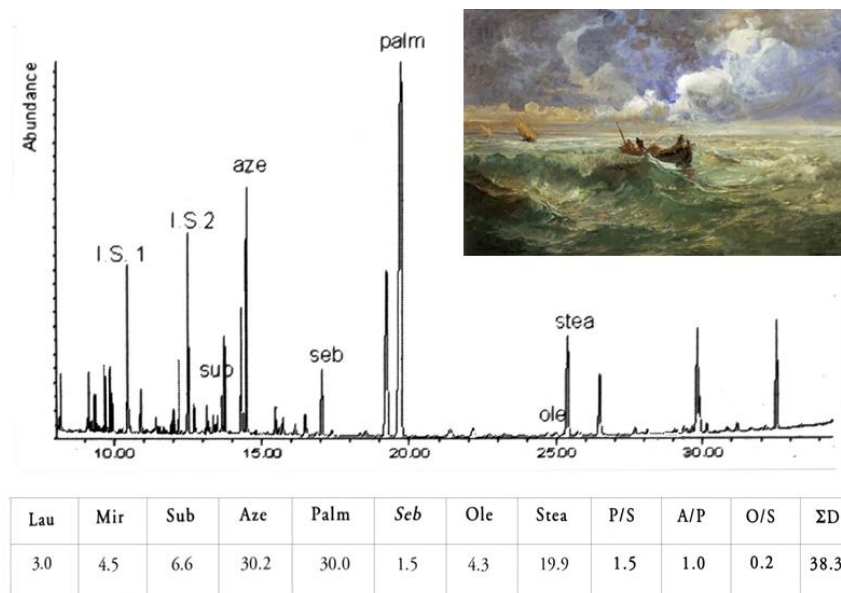
A minta két gáz halmazállapotú fázis között válik szét összetevőire a kapilláris oszlopban, majd innen az alkotórészek a tömeg spektrométerbe kerülnek, ahol a molekulákat ionokkal sugározzák be, és szétválasztják őket a tömeg/töltés hányadosuk alapján. Ez az adat

információt ad az összetevő szerkezetére vonatkozóan – így lehetségessé válik azonosítani az anyagokat. A vizsgálat végeredménye egy kromatogramm (Mills, White 1982).



25. kép: Cimabue egy festményén végzett GC-MS vizsgálat kromatogramja és eredményei

A fehérje tartalmú kötőanyagok kimutatása az aminosav összetételük vizsgálatán alapul, az egyes fehérje fajták ennek a 20 féle aminosavnak az eltérő arányai alapján különböztethetőek meg. Az állati eredetű fehérjék biztosan elkülöníthetőek a csak rájuk jellemző hidroxiprolin tartalmuk révén (Pinna et al 2010).



26. kép: Pompeo Mariani festményéből vett minta kromatogramja és eredményei

Az olajos kötőanyagok meghatározásához a zsírsavak vizsgálatára van szükség, ebben az esetben is egymáshoz viszonyított arányukat veszik figyelembe. Az azelainsav és palmitinsav mennyiségi összevetéséből tojás vagy száradó olaj jelenlétére, a palmitinsav és

sztearinsav arányából a száradó olajok típusára lehet következtetni. Az olajsav sztearinsav tartalomhoz viszonyított arányából az öregedés és oxidáció mértéke is megbecsülhető. A növényi gumik vizsgálatokor a poliszacharid fajtákat a bennük található jellemző cukrok jelenléte és mennyisége alapján határozzák meg. A keverékek meghatározása minden kötőanyagfajta esetében sokkal bonyolultabb (*Pinna et al 2010*).

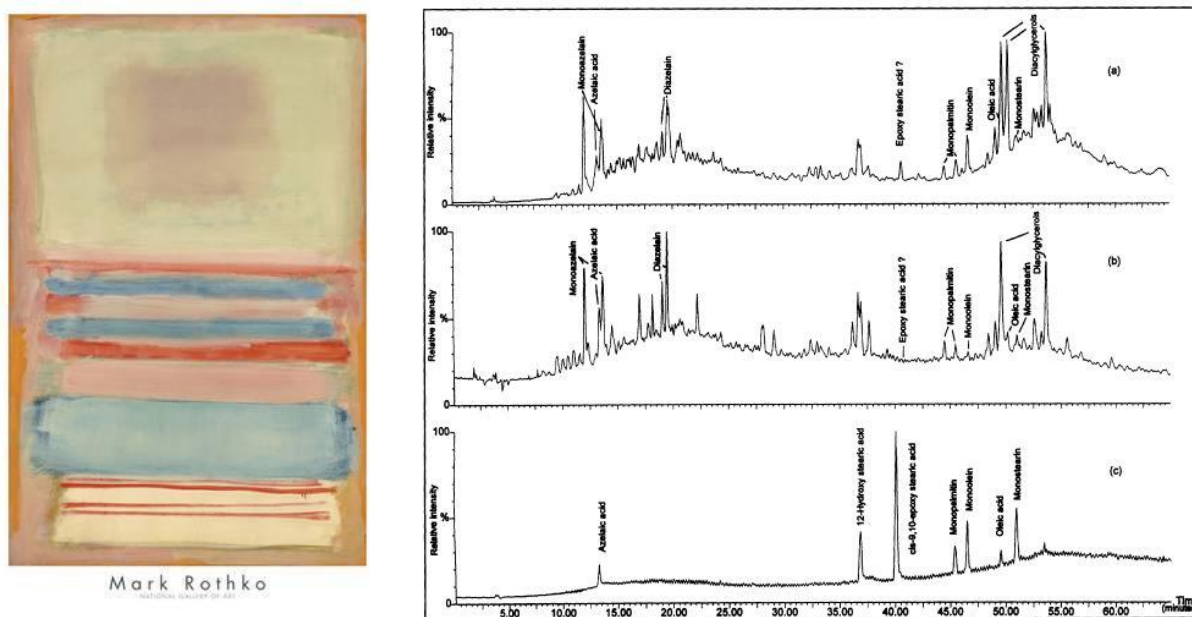
A technika legnagyobb előnye a rendkívüli érzékenysége, és specifikussága. Szerves festészeti kötőanyagok vizsgálatára jelenleg a legpontosabb eredményt ezzel az eljárással lehet elérni. Bár alkalmas keverék anyagok vizsgálatára is, bizonyos hasonló kémiai tulajdonságú kötőanyagfajták esetén az eredmények bizonytalanok lehetnek. Hátránya, hogy rendkívül bonyolult, és igen költséges eljárás. A vizsgálattal kapott értékek nagyban függenek az anyagok öregedése során lejátszódó kémiai folyamatoktól, előkezelésektől, a tárolási körülményektől, és a rétegekben használt pigmentektől. A technika nem alkalmas szintetikus polimerek, például a restaurálásban használt lakkok vizsgálatára (*Pinna et al 2010*).

A GC-MS-t a műtárgyvizsgálatokban rutinszerűen alkalmazzák a nagyobb restaurátor intézetek és múzeumok az 1980-as évek óta (pl. National Gallery, London). A National Gallery Technical Bulletin rendszeresen közli a technikával kapott eredményeit (pl. *Mills, White 1985*), mellyel kötőanyag keverékeket is meg tudnak határozni (pl. tojás és száradó olaj együttes használata).

#### ***IV.3.1.2 Nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia HPLC***

A nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia minden olyan kémiai összetevő meghatározására alkalmazható, ami oldható vizes vagy nem poláris oldószerben. A vizsgálandó anyagokat először folyékony halmazállapotúvá alakítják, és a megfelelő kémiai eljárásokkal a vizsgálatra alkalmassá teszik. A műszer több egységből áll, az összetevők oldódási jellemzőik alapján válnak szét a berendezésben (*Boros et al 2010*).

Szervetlen és szerves anyagok meghatározására egyaránt alkalmas. A műtárgyvizsgálatokban leggyakrabban sók, színezékek, szerves pigmentek, gyanták elemzésére használják, de alkalmas aminosavak kimutatására is, fehérje típusú kötőanyagokban (*Pinna et al 2010*).



27. kép: Mark Rothko: Number 7 című alkotása (National gallery of Art, Washington DC.) (balra) és a vizsgálatára kapott kromatogramok

Ezt a technikát használták (kémiai ionizációval kiegészítve) Mark Rothko festményén (fent) a felületen megjelenő fehér színű csapadék vizsgálatára (Shibayama *et al* 1999).

#### IV.3.1.3 Pirolízis gázkromatográfia – tömegspektrometria PyGC-MS

Ha a gázkromatográfia-tömegspektrométert egy pirolízisrel egészítik ki, a minta összetevőit ez a feltét első lépésként égetéssel válogatja szét. A vizsgálandó anyag típusától függ, hogy szükség van-e előkészítő kémiai eljárásokra (Boros *et al* 2010).

Nagy előnye, hogy a nem illó anyagokat és a restaurálásban használt szintetikus polimereket is képes azonosítani. Jobb eredmények érhetőek el vele az öregedés során nagymértékben térhálósodott anyagok, és falfestményekből vett fehérje tartalmú minták vizsgálatakor (Pinna *et al* 2010).

#### IV.3.2 A kötőanyagok vizsgálatára használt legfontosabb spektroszkópos technikák

##### Spektroszkópia fogalma

A spektroszkópos vizsgálatok az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásán alapulnak, és a létrejövő sugárzás elnyelést vagy kibocsátást vizsgáljuk (Mink 2016).



### IV.3.2.1 RAMAN spektroszkópia

A Raman spektroszkópiával az infravörös spektroszkópiához hasonlóan a molekulákban lévő kötések mozgásai alapján kapunk információt az anyagról. A Raman hatás a beeső fény rugalmatlan szóródásán alapul, ami energia-, ezáltal hullámhosszváltozást eredményez. A mintát többféle lézerrel sugározhatjuk be, például a látható tartomány zöld részén (532 nm), a közeli ultraviolában (235 nm) vagy a közeli infravörösben (1064 nm) sugároz. Alkalmazhatjuk szerves és szervetlen anyagok elemzésére is (Nagy 2012).

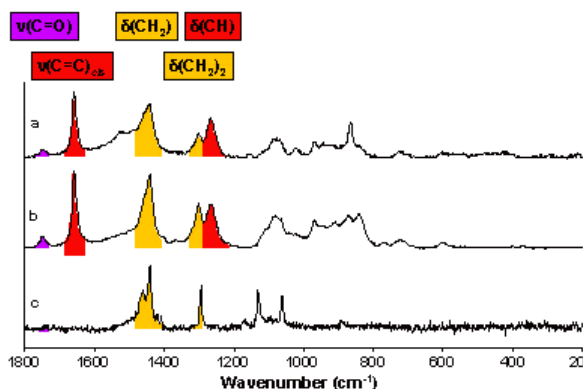
Művészeti tárgyak mintavétellel és mintavétel nélkül is vizsgálhatóak. Mintavétellel beágyazatlanul, vagy keresztmetszet-csiszolatként is elemezhetjük az anyagokat (RAMAN mikrospektroszkóp). Nagyobb felbontás, és pontosabb eredmények ezen a módon érhetőek el. Ha nincs lehetőség mintavételre, hordozható berendezések segítségével közvetlenül a műtárgyra irányítják a lézert, de ezek a típusok kisebb felbontással dolgoznak (Pinna et al 2010).



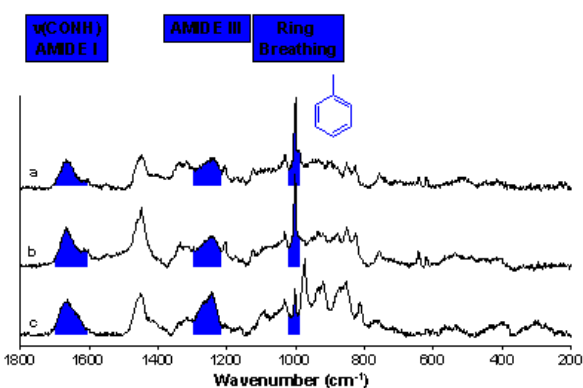
28. kép: RAMAN mikrospektroszkóp és egy hordozható RAMAN

A mérési terület a szonda fejének méretétől függ. Meghatározott hullámhosszokon csak bizonyos összetevőket lehet vizsgálni. Ez azt jelenti, hogy egy keverék anyag esetén több különböző hullámhosszúságú lézerrel kell dolgozni. Bizonyos berendezéseken a mérések közben lehetséges a lézerek között váltani (Nagy 2012).

## Fatty Acid Media

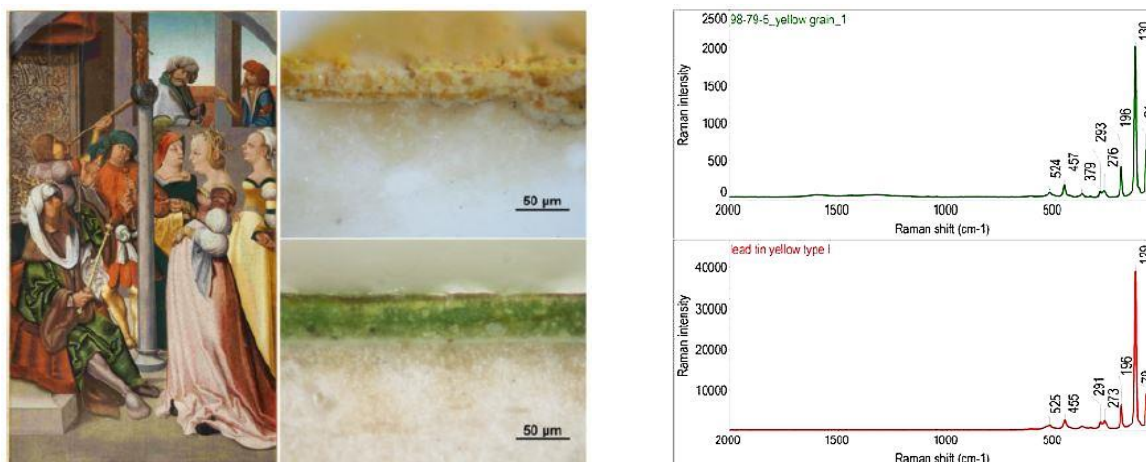


## Proteinaceous Media



29. kép: Zsírsvakokat tartalmazó (balra) és fehérje jellegű (jobbra) anyagok RAMAN spektrumai

A kötőanyagokat az egyes fajtákra jellemző csúcsok alapján lehet azonosítani. Az eredményeket ennél a vizsgálatnál is referencia könyvtárak spektrumaival hasonlítják össze. Az eljárás előnye, hogy viszonylag könnyen kivitelezhető, jó felbontása van, és kis mennyiségű mintát igényel. A technikával el lehet különíteni olyan összetevőket, amelyeknek ugyanolyan kémiai összetétele van, de különböző a kristályszerkezetük (pl. realgár-pararealgár) (Vandenabeele *et al* 2000).



30. kép: Master of the Litoměřice Altarpiece, St Catherine Altarpiece – St Catherine before the Emperor Maxentius c. festményéből vett minták RAMAN spektrumai

A fent látható gótikus oltárképen a RAMAN spektroszkópia segítségével a kutatók meg tudták határozni az ólom-ón sárga I-es és II-es típusának használatát a festmény egyes részein (Sefcu *et al* 2015).

A legnagyobb probléma a vizsgálattal a fluoreszcens jelenségek gyakori előfordulása: ezek erős háttérzajt keltenek, amelyek megnehezítik az elemzést. Továbbá, a technikát csak korlátozott mennyiségű összetevő esetében lehet alkalmazni. Helytelen lézerezősség

megválasztása esetén a minta sérülhet, valamint egyes anyagok érzékenyek bizonyos hullámhosszokra (pl. elsötétedhetnek pigmentek, titánfehér) (*Pinna et al 2010*).

#### ***IV.3.2.2 Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia***

*A következő fejezet Derrick et al. 1999-ben megjelent könyvének angol nyelvű fordításából készült.*

##### ***IV.3.2.2.1 Az infravörös spektroszkópia története***

Az infravörös sugárzást Sir William Herschel csillagász fedezte fel 1800-ban, aki egy prizma és érzékeny hőmérők segítségével a napsugárzás által kibocsátott hőt mérte. A spektrum nem látható részén is hőmérsékletemelkedést tapasztalt, így az infravörös régiót különálló tartományként határozta meg.

William W. Coblentz 1903-tól jelentős kutatásokat folytatott, és számos szerves és szervetlen anyag infravörös spektrumát rögzítette, és rendezte katalógusba. A vizsgálat típus iránti érdeklődés az analitikai kémiával foglalkozó tudósok körében azonban csak az 1930-as években nőtt meg, ugyanis ekkor építették meg az első infravörös spektrométer prototípusát. Schaefer és Matossi írták meg az első jelentősebb tanulmányt (1930) a technikáról.

Ipari célú felhasználásra legelőször a szintetikus gumi gyártásával kapcsolatban alkalmazták. A II. Világháború alatti műszerfejlesztések újabb előrelépést hoztak, gyorsult, és egyszerűsödött a vizsgálat kivitelezése. Az 50-es évekre az infravörös spektroszkóp a molekulaszervezet kutatásához használt alapvető laborfelszereléssé vált. Elsőként Gettens ajánlotta 1952-ben az IR analízist művészeti és archeológiai alkotások vizsgálatára. Masschelein-KLeiner és társai 1968-ban alkalmazták az eljárást kötőanyagok, lakkok és ragasztók meghatározására.

A technika egyik leglényegesebb módosítását a Fourier-transzformáció, egy matematikai eljárás alkalmazásának bevezetése jelentette a mérések során. Az 1800-as évek végén Albert Michelson kifejlesztette az interferométert<sup>32</sup>, ami a fény sebességének mérésére szolgál. Két évvel később Lord Rayleigh felfedezte, hogy az interferogrammal kapott eredményeket egy hetven évvel korábban kidolgozott matematikai eljárással (Fourier<sup>33</sup> -

---

<sup>32</sup> Optikai interferenciagyűrűk előállítására tervezett eszköz, amellyel hullámhosszakot lehet mérni, sík felületeket lehet vizsgálni, kis távolságokat lehet mérni stb. (lásd még échelon, Fabry–Pérot-interferométer, Michelson–Morley kísérlet). <https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/oxford-typotex-fizikai/ch02s11.html> 2018.05.29.

<sup>33</sup> **Fourier, Jean Baptiste Joseph** (1768–1830) Francia mérnök és matematikus. Alapvető eredményeket ért el a hővezetés matematikai elméletének kidolgozásában és a trigonometrikus sorok vizsgálatával kapcsolatban. Az úgynevezett Fourier-soroknak jelentős szerepe van a fizikában, a műszaki és egyéb tudományokban is, ezenkívül

transzformáció) spektrummá lehet alakítani. A számítássort Peter Felgett használta először 1949-ben, hogy a mérései során kapott gyenge jeleket elkülöníthesse a háttérzajtól. A transzformáció művelete viszont olyan összetett és bonyolult, hogy használata rengeteg időt vett igénybe a vizsgálatok során. A gyors Fourier-transzformációs algoritmust (FFT) James Cooley és John Turkey 1964-ben fejlesztették ki, számítógépekre alkalmazva, ami az interferogram átalakítását spektrumokká órák helyett másodpercekre csökkentette. A matematikai lépéssor segítségével gyorsabbá vált az adatgyűjtés, növekedett a felbontás, és csökkent a kimutatási határ. Ekkor azonban még a papírszalagokon vagy lyukkártyákon felvett interferogramok adatait egy különálló számítógépbe táplálták be, ami szintén sok időt igényelt. Az első kereskedelmi célra kifejlesztett FTIR készülék mellé azonban már egy miniszámítógépet kapcsoltak 1969-ben, így a szakemberek végre rövid idővel az interferogram felvétele után már láthatták a spektrumot.

A Fourier-transzformáció használatának elterjedésével számos természetes szerves anyag tanulmányozása eredményesebbé vált a technikával. Roelofs 1989-ben egy analitikai sémát dolgozott ki lakkok, kötőanyag és színezékek vizsgálatára más technikákkal kombinálva az FTIR méréseket. A festészeti minták kutatásának kezdete a 70-es évek közepére tehető, Birstein munkásságával, aki ázsiai falképek és egyiptomi sírok falfestményeinek mintáit mérte az eljárással. Kobus 1987-ben az IR technikát SEM-EDS vizsgálatokkal kombinálva alkalmazta festmények mintáin, van der Loeff és Groen pedig GC-MS-sel kiegészítve.

A művészeti alkotások vizsgálatánál különösen hasznos a FTIR berendezések optikai mikroszkóppal kombinálása az 1980-as 90-es években, ami az infravörös mikrospektroszkópia, és vele együtt számos új analitikai alkalmazás kialakulását jelentette. A technika előnyei, hogy a nem bonyolult minta előkészítést, a vizsgálat roncsolásmentes – abban az értelemben, hogy nem semmisül meg a minta, nem károsodik, az adatokhoz gyorsan hozzáférhetünk, és viszonylag pontos eredményekkel szolgál. A mikroszkóppal kiegészített FTIR berendezésekkel keresztmetszet csiszolatokon is lehetséges méréseket végezni, vagyis rétegenként határozhatjuk meg az anyagösszetételt.

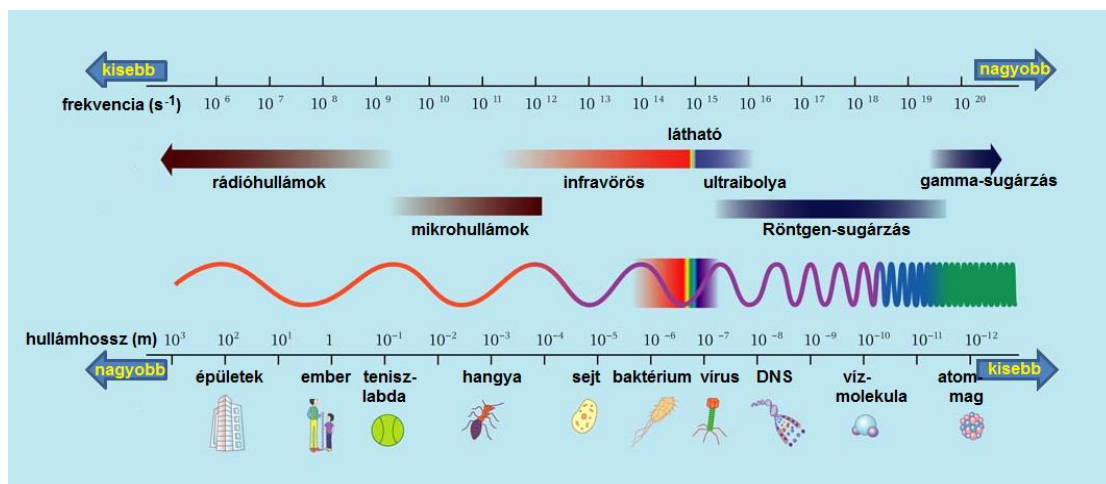
Hátránya, hogy keverék anyagok esetén túlságosan összetett spektrumot kapunk – a szerves anyagok sávjait nagyrészt kitakarják a szervetlen alkotórészek csúcsai. A FTIR vizsgálatokkal műtárgyak keverék összetevőinek vizsgálatánál a szerves anyagok csoportjait

tudjuk meghatározni, például, hogy olaj vagy fehérje típusú a réteg kötőanyaga – de ennél pontosabb osztályozás nem lehetséges kizárólag ezzel a technikával. Keresztmetszet csiszolatok esetén a beágyazó műgyanta (pl. epoxi) sávjai megjelenhetnek a spektrumon, és befolyásolhatják a méréseket.

#### IV.3.2.2.2 Az infravörös spektrum részei, fogalmak

##### Az elektromágneses spektrum

A spektroszkópia az anyag és a fény (elektromágneses sugárzás) közötti kölcsönhatást jelenti. Az elektromágneses sugárzást különböző tartományokra osztjuk fel, a spektrális régiókra. A különböző típusú sugárzások meghatározhatóak olyan módon is, hogy milyen kémiai vagy fizikai reakciókat váltanak ki az anyagban. Az infravörös hullámhossztartományba eső fényből érkező sugárzás elnyelése a molekulák rezgési energiáit változtatja meg. (Német 2018)



31. kép: Az elektromágneses spektrum

##### Az elektromágneses spektrum részei, fogalmak

Az elektromágneses spektrumon az energiát hullámokként ábrázoljuk, amelyek a fény sebességével mozognak. A sugárzás típusától függően a hullámok az amplitúdóban, hullámhosszban és frekvenciában különböznek egymástól. Az amplitúdó a magassága, vagy maximum értéke a hullámnak, ami az intenzitásra utal. A frekvencia a hullámok számát adja meg egy adott idő alatt. A hullámhossz egy adott hullám maximuma és minimuma közötti távolságot jelenti (Boros et al. 2010).

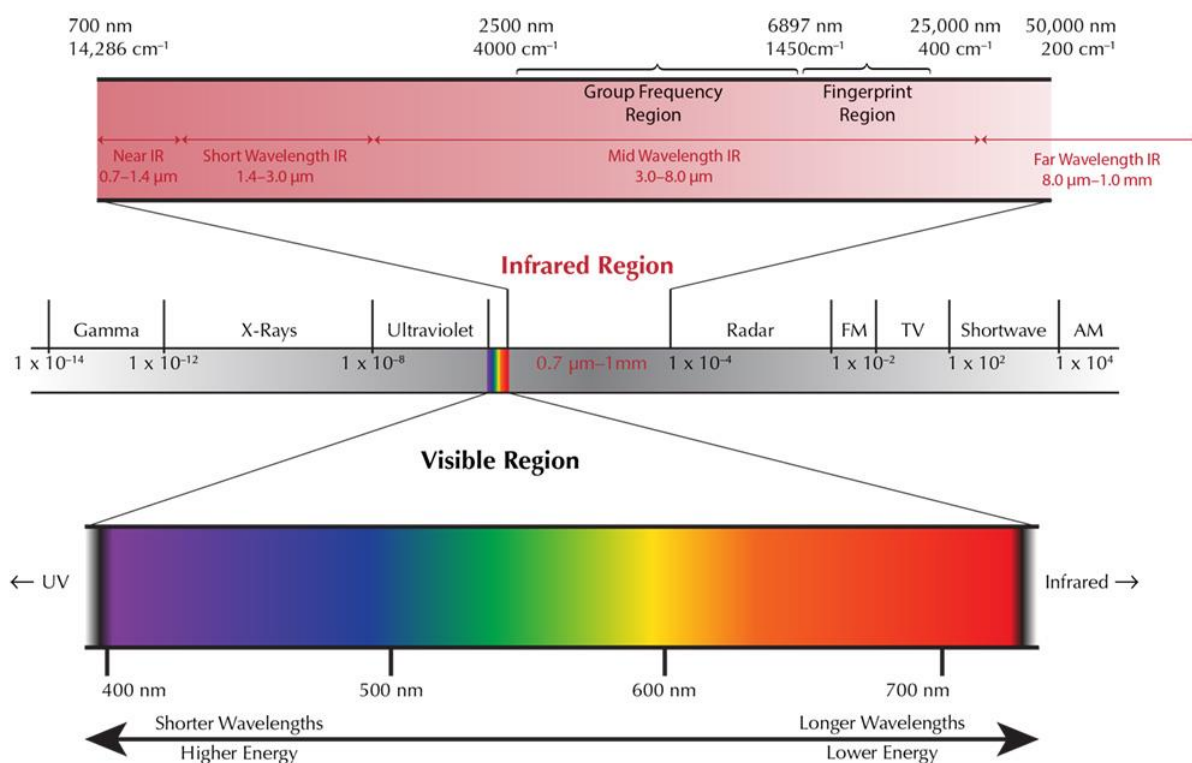
A sugárzás hullámhossza fordítottan arányos a frekvenciával. Vagyis a magas frekvenciájú sugárzásnak rövid a hullámhossza. Planck törvénye szerint az energia egyenesen

arányos a frekvenciával. Ebből következik tehát, hogy a hosszabb hullámhosszoknak alacsonyabb a frekvenciája és az energiája, a rövidebbeknek magasabb az energiája és frekvenciája (Boros et al. 2010).

Az elektromágneses spektrumot jellemezhetjük még a hullámok számával egy bizonyos távolság alatt. Ez az érték a hullámszám ( $\lambda$ ), amelyet általában centiméterben adnak meg (Boros et al. 2010).

### Az infravörös spektrum

Az elektromágneses spektrum infravörös tartományát három részre oszthatjuk: a közeli-, a középső- és a távoli infravörösre. Az elnevezések a látható tartományhoz való viszonyukat jelölik.



32. kép: Az infravörös spektrum

Az infravörös spektroszkópiában nem a hullámhossz ( $\lambda$ ), hanem a hullámszám ( $\bar{\nu}$ ) függvényében ábrázoljuk az abszorbanciát, vagy a transzmissziót. A hullámszámot cm<sup>-1</sup>-ben adjuk meg, mert az elnyelt energia így egyenesen arányos lesz a hullámszámmal. A legalacsonyabb energiájú régió a távoli infravörös, ami körülbelül 400-10 cm<sup>-1</sup>-ig tart, a középső infravörös körülbelül 4000-400 cm<sup>-1</sup>-ig terjed. A legmagasabb energiájú rész a közeli infravörös, ami 14000-4000 cm<sup>-1</sup> között található (Boros et al. 2010).

Tartománya	Jele	Hullámhossza ( $\mu\text{m}$ )	Hullámszám ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frekvencia
Közeli	NIR	0.8-2.5 $\mu\text{m}$	12500-5000 $\text{cm}^{-1}$	375-120 THz
Közepes	MIR	2.5–25 $\mu\text{m}$	5 000-500 $\text{cm}^{-1}$	120-12 THz
Távoli	FIR	25–500 $\mu\text{m}$	500-25 $\text{cm}^{-1}$	12 THz-600 GHz

1. táblázat: Az infravörös spektrum felosztása (Német 2018)

### *Az atomokon és molekulákon belüli mozgások*

Az atomok elektronjai különböző energia szinteken helyezkednek el az atommag körül. Ha az atom a szintek közötti energiakülönbséggel megegyező energiát nyel el vagy bocsájt ki, az elektronok képesek magasabb vagy alacsonyabb energia szintre kerülni. Ezt a változást előidézhetheti a fény, amikor a fotonok energiája változtatja meg az atomok elektronjainak helyzetét. Viszont a különböző anyagokra csak a sugárzás bizonyos típusai lehetnek ilyen hatással. A változás az elektronok helyzetében csak akkor következik be, ha az anyagot érő sugárzás (fotonok) energiája megfelel az atom energiaszintjeinek különbségével. A spektroszkópos vizsgálatok eredményeként kapott spektrum jellemző az adott anyag sugárzás elnyelésére és kibocsájtására (Derrick et al. 1999).

A molekulákra alkalmazva a fenti elméletet, az atomok egymáshoz viszonyított mozgására is hatnak a különböző hullámhosszúságú sugárzások. A molekulában az atomok különböző típusú kötésekkel vannak egymáshoz kapcsolva, és csak meghatározott módokon képesek mozogni (Derrick et al. 1999).

Az atomok tömege, és az atomok között ható erők határozzák meg a molekuláris rezgések frekvenciáját és ennek megfelelően az abszorpciós sávok hullámszámát az infravörös spektrumban. (Derrick et al. 1999).

A molekulaszervezetből következtethetünk a mozgási típusokra, ami abban a szerkezetben lehetséges. A molekulát alkotó atomok számából ki tudjuk számítani, hogy mennyi alapvető, vagyis normál rezgést képes végezni. A normálrezgések során a molekulát alkotó összes atom ugyanolyan frekvencián mozog (Derrick et al. 1999).

A normálrezgések periodikus rezgések a többatomos molekulákban, mennyiségét az alkotó atomok száma határozza meg. A normálrezgéseknek a legnagyobb az abszorpciójuk a spektrumon, vagyis ezek a legnagyobb csúcsok. A normálrezgések kétszeres, háromszoros stb. frekvenciáinál egyre csökkenő intenzitású sávok jelennek meg a spektrumon (Derrick et al. 1999, Német 2018).

Az infravörös spektrumon a normálrezgéseken kívül megjelenhetnek még felhangok és kombinációs sávok is. A felhangok gyenge abszorpciók, ezekben az esetekben a gerjesztés az alapállapotból egy magasabb (nem első) szintre történik. A kombinációs sávok

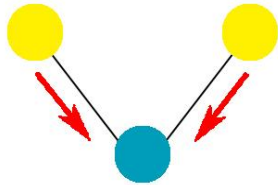
két normálrezgés összegénél és különbségénél jelentkezhetnek, abban az esetben, ha bizonyos szimmetria feltételek teljesülnek (Boros et al. 2010, Német 2018).

*Milyen molekuláris mozgások vizsgálhatóak az infravörös tartományban?*

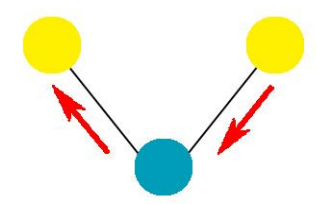
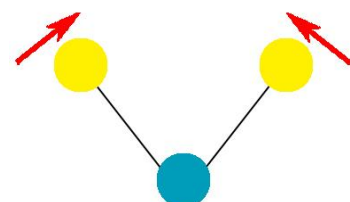
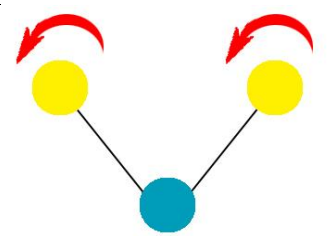
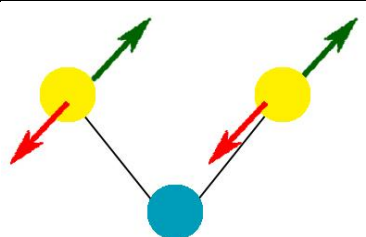
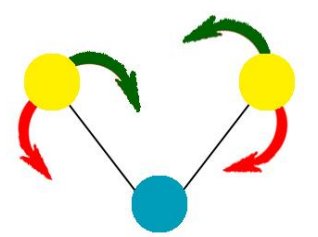
Minden molekulán belüli mozgáshoz (elektron átmenethez), vagy az egész molekula mozgásához adott energia szükséges, vagyis bizonyos hullámhosszon következhetnek csak be. Ezek a mozgások a transláció (elmozdulás), rotáció (elfordulás) és vibráció (rezgés). Az infravörös sugárzás hatására a molekulák rotációs és vibrációs energiái változhatnak. Az infravörös mérések során a vibrációs energiák adják a legfontosabb információkat (Derrick et al. 1999, Német 2018).

A rotációs mozgásban a molekula saját tömegközéppontja körül forog. A vibrációs mozgások esetében a molekulában lévő atomok az egész molekula mozgása vagy forgatása nélkül helyzetet változtatnak egymáshoz képest (rezegnek). A vibrációs energiákat további kategóriákba oszthatjuk: ezek a vegyértékrezgések és a deformációs rezgések. A vegyértékrezgések során megnő vagy csökken a kötések hossza az atomok között. A deformációs rezgések megváltoztatják a kötések szögét az atomok között, de a kötéshossz változatlan marad. A deformációs rezgéseket tovább csoportosíthatjuk ollózó és kaszáló (ezek síkban történnek), bólogató és torziós mozgásokra (síkra merőlegesen). Minden vegyérték és deformációs rezgés lehet szimmetrikus és aszimmetrikus is (Derrick et al. 1999, Német 2018).

A távoli infravörös ( $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ -ig) tartományban a molekulák rotációs mozgásait vizsgálhatjuk. Nehezebb atomoknak, és kisebb kötési energiákat tartalmazó vegyületeknek (szervetlen anyagok vagy szerves fémvegyületek) találhatóak itt abszorpciós sávjaik. A középső infravörösben ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ -ig) az alapvető vagy normál rezgéseket, a vibrációs és a rotációs rezgéseket érzékelhetjük. A molekula rezgések legnagyobb része ebbe a tartományba esik, ezért az anyagok vizsgálata szempontjából ez a legfontosabb tartomány. A legmagasabb energiájú rész a közeli infravörös, ami  $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  között található. Itt harmonikus rezgések, illetve felhangok jelennek meg (Német 2018).

angol elnevezés	magyar elnevezés	ábra
<i>stretching vibrations</i>	<i>vegyértékrezgés</i>	
symmetrical stretching vibration	szimmetrikus vegyértékrezgés	



asymmetrical stretching vibration	aszimmetrikus vegyértékrezgés	
<b><i>bending vibrations</i></b>	<b><i>deformációs rezgések</i></b>	
scissoring vibration in plane	ollózó rezgés (vegyértékszög változás az atomcsoport síkjában)	
rocking vibration in plane	kaszáló rezgés (nincs vegyértékszög változás az atomcsoport síkjában)	
wagging vibration out of plane	bólogató rezgés (az atomcsoport síkjára merőleges oszcilláció)	
twisting/torsion vibration	torziós rezgés (oszcilláció az atomcsoport síkjából kifelé)	
<b><i>skeletal vibration</i></b>	<b><i>vázrezgések</i></b>	
umbrella/breathing vibration	gyűrűs vegyületek ernyő vagy lélegző rezgése	

2. táblázat: A molekulán belüli rezgések típusai (Derrick et al 1999, Kissné 1974)

*Mit jelent, hogy egy molekula aktív vagy inaktív az IR tartományban?*

Infravörös spektrumuk csak a többatomos molekuláknak lehet, mert ezek képesek vibrációs (rezgési) és rotációs (forgó) mozgásokat végezni, vagyis csak ezek lehetnek „aktívak” az infravörös tartományban. A rezgésnek meg kell változtatnia a molekula dipólus

momentumát<sup>34</sup>. A különböző atomokból álló molekulákban a dipólus momentumot az aszimmetrikus vibrációk változtatják meg, mert a távolság megváltozik a két atommag között (Derrick et al. 1999).

A szimmetrikus rezgések esetében a dipólus momentum változatlan marad. Azonos elemekből álló kétatomos molekulák mozgásai tehát láthatatlanok az infravörös spektrumon, vagyis ezek az anyagok inaktívak az infravörös tartományban (Derrick et al. 1999).

#### IV.3.2.2.3 Az infravörös spektroszkóp felépítése, típusai

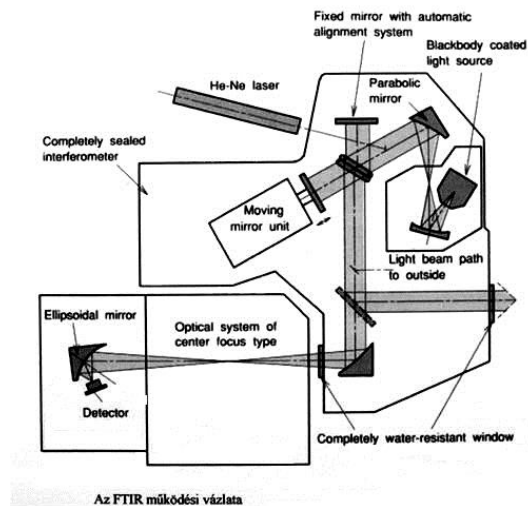
AZ IR készülékek lehetnek diszperziós vagy nem diszperziós elven felépülők. A diszperziós eszközökben monokromátorként prizmát vagy optikai rácst használnak a mintán áthaladó sugárzás spektrális felbontásához, a nem diszperziós műszerekben pedig interferométert. Az FTIR a nem diszperziós elvű műszerek csoportjába tartozik. Az FTIR berendezés további fő alkotóelemei a sugárforrás és a detektor. (Kissné 1974, Német 2018).



33. kép: FTIR spektroszkóp és a hozzá tartozó mikroszkóp

A középső infravörös tartományban történő vizsgálatokhoz sugárforrásokként jellemzően szilícium-karbid (Globar) elemeket, felhevített kerámia rudakat (Nerst-izzó), vagy szabályozható lézert használnak. A detektorok különböző fém-ötvözetek lehetnek, pl.: InGaAs (indium-gallium-arzenid), DTGS (deuterált triglicil-szulfát), MCT (higany-kadmium-tellurid). (Boros et al. 2010, Német 2018)

<sup>34</sup> Dipólus: elkülönített, ellentétes elektromos töltéspár. A dipólus momentum a pozitív töltés és a töltések közti távolság szorzata. Egy molekulában a dipólus momentum a kötés poláris jellegének a mértéke, azaz az átlagos elektrontöltés eltolódása valamelyik atom felé. <https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/oxford-typotex-kemiai/ch01s04.html> 2018.05.29.



34. kép: Az FTIR működési vázlat

### *Az infravörös spektroszkópia mérési módjai*

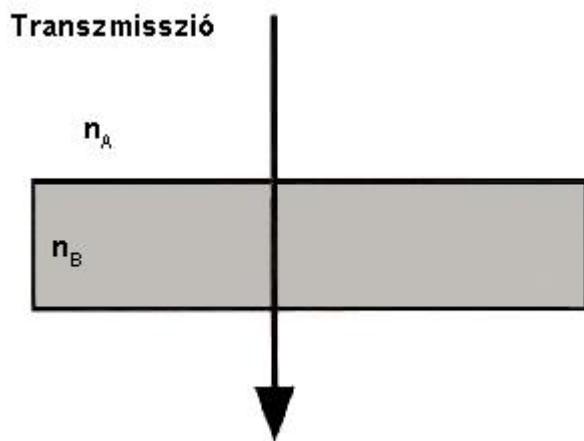
A fejezetben csak a dolgozatomban szempontjából lényeges változatokat emelem ki, és csupán említésre kerülnek azok a technikák, amelyeket nem, vagy csak ritkán használnak művészeti anyagok mérésére.

Mielőtt a vizsgálatot elkezdenénk, ki kell választani a mintához leginkább megfelelő mérési módot. Nem létezik olyan típus, ami minden kérdésre tökéletesen kielégítő választ adna, ezért kompromisszumokat kell kötnünk. A mérési mód megválasztását befolyásolja, hogy milyen halmazállapotú a mintánk és milyen mennyiség áll belőle rendelkezésünkre. Művészeti anyagok esetében ezek szilárd bevonatok, vagy festék- illetve alapozórétegek lehetnek. A különböző mérési módokkal kapott spektrumok kismértékben eltérnek egymástól. (*Derrick et al. 1999*).

### *Transzmissziós mód*

Transzmissziós módban a mintán áthalad a sugárzás, többek között alkalmas szilárd halmazállapotú minták vizsgálatára is. Az eljárás érzékenyebb, mint a reflexiós mód, mivel nagyobb energiaátvitel valósul meg a besugárzás során. A teljes minta abszorpciója arányos a mért anyag vastagságával és koncentrációjával. Ennél a mérési módnál szükség van egy olyan anyagra, ami „háttérként” szolgál a spektrum felvételénél – vagyis egy olyan közeget kell választanunk, amire vagy amibe a mérendő anyagot helyezzük, ez az infravörös ablak vagy háttér. Ez a közeg a középső infravörösben áttetsző kell, hogy legyen – így nem keletkeznek olyan csúcsok, amelyek zavarhatják a minta spektrumát. A mintákat ebbe az anyagba beágyazva, vagy beágyazatlanul vizsgálhatjuk. Az egyik legelterjedtebb közeg erre a célra a

kálium-bromid, amiből pár mm vastagságú tablettákat készítenek, bennük a mintával. Ennél az eljárásnál a mintát általában porítják, de ez egy több rétegből álló festészeti minta vizsgálatnál természetesen nem jöhet szóba, hacsak a rétegeket előzőleg külön nem választjuk manuálisan (*Derrick et al. 1999*). Létezik olyan eljárás is kálium-bromid használatával, amikor keresztmetszetként ágyazzák bele a mintát (Eva Svobodová szóbeli közlése alapján, a Narodní technické muzeum munkatársa).



35. kép: A sugárzás útja a mintában transzmissziós módban



36. kép: Kálium-bromid pasztillák, a készítéséhez szükséges eszközökkel

Egy másik mérési mód a gyémánt alkalmazása, mint háttér. A két darab, néhány mm-es, síkra csiszolt kristályt acél foglalatokba illesztik, és a mérés során egymáshoz nyomják őket, köztük a beágyazatlan mintával. Az infravörös sugárzás áthalad a gyémántokon, a nyomás hatására pedig a minta összepréselődik. Bár a gyémánt nem tökéletesen átlátszó a középső infravörösben ( $1800\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  között vannak sávjai), a mikrospektroszkópiában alkalmazott gyémánt cellák nagyon vékonyak, és az abszorpciós sávjaik kevésbé zavaróak (*Derrick et al. 1999*).



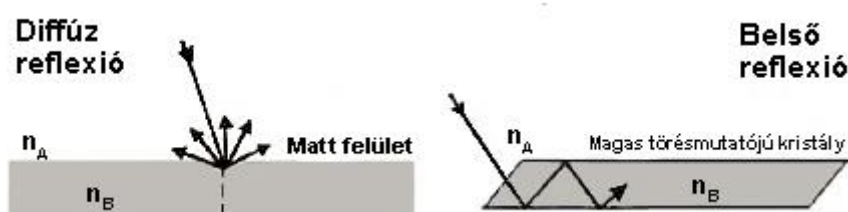
37. kép: Gyémánt cellák

### Reflexiós módok

A reflexiós módokon belül is számos vizsgálat típusa létezik, amelyek abban térnek el, hogy a minta felületéről különböző szögben visszaverődő infravörös fényt detektálják. A

felületi reflexiós technikák a 70-es években terjedtek el, közülük csak a művészeti minták méréséhez alkalmazott változatokat említem.

A diffúz reflexiós (DRIFTS) spektroszkópiával olyan anyagokat célszerű mérni, amelyek a tér minden irányába szórják a fényt. Meilunas (*Meilunas 1986*) például festett rétegek vizsgálatára használta. Tapasztalatai szerint bár sok pigmentet lehet ezen a módon detektálni, kötőanyagok meghatározására nem alkalmas a DRIFTS. Mások egyéb művészeti tárgyak ragasztóanyagainak kutatására, vagy archeológiai minták vizsgálatára alkalmazták, de találunk példát a festmények felületén tisztítás hatására történő változások megfigyelésére is. (Hedley et al 1990) (*Derrick et al. 1999*).



38. kép: A sugárzás útja a diffúz és a belső reflexiós módokban

A belső reflexiós spektroszkópia, egy közvetítő anyag (az ATR kristály) belső reflexióján alapul. Ezen a módon 1959-ben mértek először, a technika hivatalos neve IRS. A mérések során az infravörös sugár belép az ATR kristályba, és többszörösen visszaverődik. A kristályt rányomják a mintára, és a magas törésmutatójú anyagból a reflektált infravörös fény belép az alacsonyabb törésmutatójú anyagba, így keletkezik a spektrum. Ezzel a technikával a minta felületéről kapunk információt, ugyanis csak pár mikrométernyi mélységig jut be a sugár az anyagba. Magasabb hullámhosszokon (tehát alacsonyabb hullámszámoknál) mélyebbre hatol be az infravörös sugárzás. Ha növeljük a minta és az IRS elem érintkezési pontjainak számát az elnyelt sugárzás intenzitása nő. A sugár beesési szögének változtatásával a belső visszaverődések számát tudjuk változtatni.

Az ATR elemnek nagyobb törésmutatójának kell lennie, mint a vizsgált elem, polírozott felületűnek és infravörösben átlátszónak. Általában germánium, cink-szelenid, gyémánt kristályokat használnak erre a célra (*Derrick et al. 1999*).

A különböző módokon felvett spektrumokon ugyanannak az anyagnak az abszorpciós csúcsai kismértékben eltérhetnek – formában, intenzitásban, elhelyezkedésben. Bizonyos transzformációs műveletekkel az abszorpciós spektrumok átalakíthatóak transzmissziós spektrumokká (*Derrick et al. 1999*).

### *Infravörös mikrospektroszkópia*

Ha egy infravörös spektrométert mikroszkóppal építenek össze, a végeredmény egy infravörös mikrospektrofotométer lesz. Az első infravörös mikrospektroszkópok az 1950-es évek elején kerültek kereskedelmi forgalomba. A kezdeti időszakban még gyenge minőségű spektrumokat produkáltak, de a FTIR technika elterjedésével és a detektorok fejlődésével javult a technika. Az első publikált tanulmány festett rétegek vizsgálatáról ezzel a módszerrel 1970-ben jelent meg (van't Hul-Ehrnreich 1970) (*Derrick et al. 1999*).

A művészeti anyagok vizsgálatában azért különösen fontos ez az eljárás, mert festett tárgyak esetén általában több rétegről van szó, amelyeket nem tudunk tökéletesen szétválasztani a mérésekhez. Ezzel a technikával viszont akár a mintából készített keresztmetszet csiszolaton is tudunk mérni, transzmissziós és reflexiós módban is. Az eljárás alkalmas jól rögzíthető, beágyazatlan minták vagy darabminták vizsgálatára is, amelyek nyomásra nem érzékenyek, és így sérülés nélkül vizsgálhatóak (*Derrick et al. 1999*).

Minden IR mikrospektrofotométer képes bizonyos szintű „látható fényes” képalkotásra, de ezek általában gyengébb minőségűek, mint a hagyományos optikai mikroszkópos képek. Ezért a vizsgálat megkezdése előtt a keresztmetszetekről célszerű hagyományos mikroszkóppal fényképeket készíteni, hogy a megvizsgálandó rétegeket vagy pontokat jól be tudjuk állítani a vizsgálat során. Az állítható apertúra segítségével a minta kiválasztott részére fókuszálhatunk, a mérés csak ezen a területen történik. Az apertúrákkal behatárolható területek nagysága 10 mikrontól 1-2 mm-ig terjed (*Derrick et al. 1999*).

Az ATR objektívet (kristályt) kiegészítőként manapság gyakran alkalmazzák az infravörös mikrospektrométereknél. Ez felszíni analízist tesz lehetővé, például keresztmetszet csiszolaton.

#### *IV.3.2.2.4 Az infravörös spektroszkópia a műtárgyvizsgálatokban*

*A következő fejezet Derrick et al. 1999-ben megjelent Infrared Spectroscopy in Conservation Science című könyve alapján készült.*

A mérések megkezdése előtt a mintánkat sztereo és polarizációs mikroszkóppal is célszerű megvizsgálni, és a lehető legtöbb információt megszerezni róla. Fontos feltérképezni, milyen töltőanyagot tartalmaz a festett vagy alapozó réteg, azelőtt, hogy a kötőanyagot vizsgálnánk. Amennyiben nagyobb mennyiség áll rendelkezésünkre, mikrokémiai tesztek is végezzünk, és szemcsepreparátumot is készítsünk. Célszerű az infravörös méréseket egyébe

műszeres vizsgálatokkal (pl. XRD, SEM-EDS) kiegészíteni, ugyanis minél több szempontból tanulmányozzuk az anyagokat (kristályszerkezet, elemanalízis, stb.), annál pontosabb eredményekhez jutunk, annál valószínűbb, hogy a méréseket megfelelően ki lehet majd értékelni.

#### *Kaparék vagy beágyazatlan anyag (por) mérése*

A kaparék vagy beágyazatlan mintákat transzmissziós módban célszerű mérnünk, de csak abban az esetben, ha egyetlen rétegből, vagy homogén bevonatból származnak. Többrétegű minta esetén ez a mód nem célszerű, hiszen a rétegeket manuálisan szét kellene választanunk a vizsgálathoz. Ha ezt nem tesszük meg, az összes réteg anyagát egyetlen spektrumban kapjuk meg. A rétegek szétválasztása azonban gyakran egyáltalán nem, vagy nem tökéletesen kivitelezhető, például ha bizonytalanok a réteghatárok, illetve túl vékonyak a rétegek, ami gyakori, hiszen a festett rétegek általában 50 mikrométer alattiak, sokszor csak 10-20 mikronosak.

A mintát a háttérként szolgáló anyagra helyezzük. Gyémántcellás berendezés esetén a kristályra kerül a darab, vagy por, majd a kristály másik oldalát is rányomjuk, ami összepréseli azt. Ezután a műszer felveszi a háttérét (a gyémánt cella spektrumát), majd a mérendő anyag spektrumát.



39. kép: Beágyazatlan kaparék (por) minta mérése

A transzmissziós módban végzett méréseknél a minta vastagsága összefüggésben van az elnyeléssel. Ha túl vastag a minta, a spektrum nehezen értékelhető lesz. A megfelelő vastagság a transzmissziós módban 1 mikrontól 20 mikronig terjed. A mintatartóként gyémánt cellákat használó berendezések esetén a kaparékot a kristályok összenyomják, így közöttük a minta megfelelő vastagságú lesz a rájuk érkező nyomás hatására.

#### *Keresztmetszet csiszolatok mérése mikrospektroszkópos módszerrel, ATR objektívvel*

Ezzel a módszerrel fókuszálhatunk, és centráljuk a mintát, a képernyőn megjelenik a vizsgálandó keresztmetszet képe. Felvesszük a háttérét: az ATR feltét rányomódik a minta egy olyan részére, ahol nem a mérendő anyag, hanem csak a háttér látható. Keresztmetszet csiszolatok esetén ez a beágyazó anyagot jelenti (pl. epoxi gyanta). Ezután ismét beállítjuk a

minta képét, és kijelöljük a mérendő pontot vagy területet. Ezt követően az ATR feltét ismét rányomódik a felületre, és a műszer felveszi az anyag spektrumát. A jó spektrumhoz nagyon fontos hogy a minta sík legyen, és ne legyen levegő a mérőfej és a mérendő anyag között.

Ha növeljük az apertúrát (és a mérendő felületet), nagyobb energiaátvitel valósul meg, és a detektorra érkező jel is erősödik. A nagyobb apertúra esetén nagyobb lesz a jel/zaj viszony ugyanazzal a felbontással és mérési idővel. Ha apertúrát vagy mintát változtatunk, a háttérrel újra fel kell venni. Túl vékony rétegek esetén a szomszédos rétegek anyagai is megjelenhetnek a spektrumban, ha pedig túl puha a felület, az ATR fej benyomhatja azt. Porózus, vagy „ragadós” minta esetén az ATR kristályra rátapadhatnak anyagok, ezért a mérések között az objektív gyakori tisztítása (pl. etanollal) fontos, hogy a spektrumok „szennyeződéseit” elkerüljük.

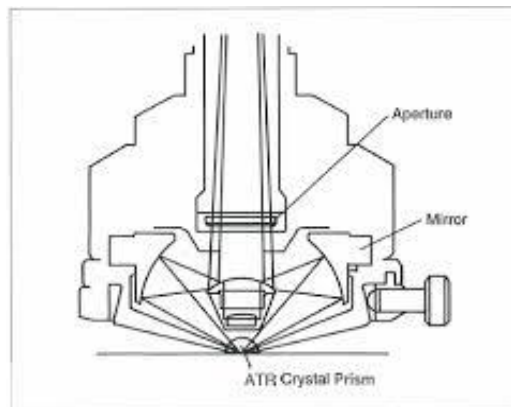


Fig.1 Diagram of the ATR Objective

40. kép: ATR objektív fotója (balra) és sematikus rajza (jobbra)

Ha a minta felülete egyenetlen, az infravörös sugár elhajolhat, ami diffrakciót okoz. A diffrakció problematikája meghatározza a használható minimum apertúra méretet is, a műszerben. A Getty Intézetben végzett kutatások alapján azt javasolják, hogy a jó minőségű spektrum érdekében a legkisebb használt apertúra 20 mikron legyen.

#### *A műszer beállításai*

A megfelelő detektorválasztás befolyásolja a műszer érzékenységét, illetve hogy milyen tartományban lehet vele mérni (pl.  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  vagy  $4000-700\text{ cm}^{-1}$ ).

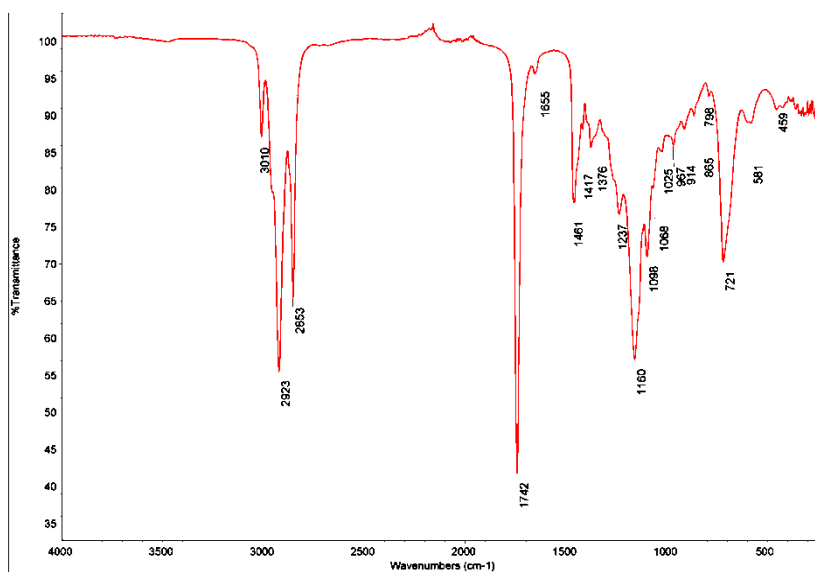
A felbontás, az adat pontok számát jelenti. Nagyobb felbontású beállítás több adat pontot jelent, ami jobb értelmezést tesz lehetővé. Az  $1\text{ cm}^{-1}$ -es felbontás magasabb, mint a  $4\text{ cm}^{-1}$ -es, mert azt jelenti, hogy egy pontot fog felvenni minden  $1\text{ cm}^{-1}$ -es területről. A  $4\text{ cm}^{-1}$ -es felbontás az általánosan alkalmazott paraméter. A finomabb felbontás előnye, hogy például egy sáv különállóként jelenhet meg, ami egy alacsonyabban csak vállként jelentkezik, így

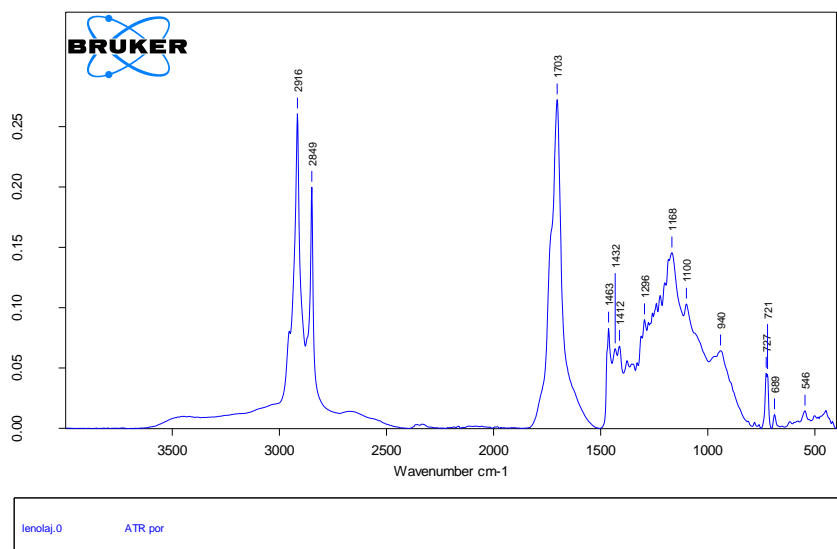


megnehezíti a kiértékelést. Különböző felbontású spektrumok összehasonlításánál tehát figyelembe kell venni, hogy milyen felbontással készültek.

### *A spektrumok értelmezése*

A spektrum a transzmittanciát (%T) „áteresztőképességet” vagy az abszorbcanciát (%A) „elnyelést” ábrázolja az infravörös sugárzás frekvenciájának függvényében (hullámszámban megadva  $\text{cm}^{-1}$ ). Ha a sávok lefelé mutatnak, transzmittanciát, ha kiemelkednek, abszorbcanciát jelenítenek meg. Az abszorbcancia mód kvantitatív vizsgálatokhoz szükséges, és matematikai műveletekhez. Ebben az esetben a csúcsok intenzitása egyenesen arányos az elnyelés mértékével. Transzmissziós módban egy logaritmikus arányosság jellemző az áteresztés és a sáv mérete között. Számítógépek segítségével lehetséges váltani az egyes nézetek között. Bizonyos régiók és sávok jobban vagy kevésbé látszódnak abszorpciós vagy transzmissziós módban - ezt a körülményt a vizsgálat megkezdése előtt célszerű figyelembe venni.





41. kép: Lenolaj transzmissziós (fent) és abszorpciós (lent) módban felvett spektruma

A sávoknak három fontos tulajdonsága van: frekvencia, alak és intenzitás. Minden molekulára vagy anyagra egyedülállóak ezek a jellemzők.

A sávok pozíciója, vagy frekvenciája bizonyos funkciós csoportok jelenlétét jelezheti az anyagban. Például az  $1703\text{ cm}^{-1}$  körül jelentkező csúcs a lenolaj spektrumán (fent) a karbonil ( $\text{-C=O}$ ) funkciós csoport jelenlétére utal.

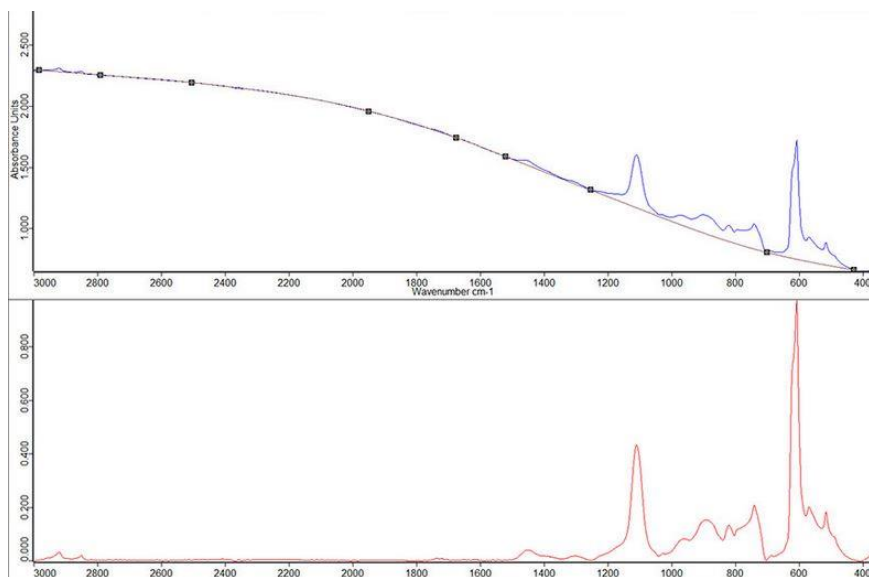
A sávok alakja az anyag tisztaságára és a funkciós csoportokra ad információt. Alapvetően minden sáv szimmetrikus, harang alakú, maximummal, és egyenlő szárnyakkal mindkét oldalon. Ha pl. kis válla van a sávnak, vagyis nem szimmetrikus, az arra utal, hogy átfed egy másik csúccsal. A szimmetriában lévő változás a funkciós csoport változására is utalhat, például ha oxidálódott az anyag. Egy csúcs alapvetően hegyes, „éles”, de a sáv kiszélesedhet, ha több csúcs átfed vagy molekulák közötti reakciók mentek végbe az anyagban. Az alapállapotukban is széles sávok (pl. hidrogén kötés) és a dupla sávok nagyon karakterisztikusak.

Egy sáv intenzitása a többi csúccsal összevetve információt adhat az adott funkciós csoport mennyiségére és típusára. Azok a funkciós csoportok, amelyek a dipólus momentum nagyarányú változásáért felelősek (vagyis a molekulában nagy lesz a töltéseltolódás), intenzív csúcsokat fognak generálni.

### *A spektrumok minősége*

A spektrumok minősége befolyásolja az értelmezhetőségüket. Ha az alapvonal nem vízszintes egyenes, vagy ahhoz közeli, akkor a háttér spektrum intenzitása valószínűleg

nem egyezik a minta spektrumának intenzitásával. A hiba javítását számítógépes alapvonal korrekciónak nevezzük.



42. kép: Alapvonal korrekció az Opus programban

A zaj-jel aránynak egy meghatározott érték közé kell esnie: ez a legerősebb abszorpció 1%-ától nem lehet nagyobb. Ez a hiba akkor fordulhat például elő, ha túl kicsi a vizsgált minta. Számítógépes korrekcióval javítani lehet a spektrumot, ebben az esetben a felbontást csökkentik, és a zaj sávok kisebbnek tűnnek, vagy eltűnnek.

A sávok intenzitásának maximumát szintén ellenőrizni kell az értékelés előtt. Transzmissziós módban ez 10-65% közé kell, hogy essen, abszorpciós módban 1.0-0.2% közé. A sávok intenzitásának maximuma a minta koncentrációjára és vastagságára utal. A határokon kívül eső értékek esetén bizonyos csúcsok elvesznek, vagy nehezen észlelhetőek lesznek.

#### *A spektrumokon megjelenő zaj*

Bizonyos típusú műszerek esetében, ha a méréseket olyan helyiségekben végzik, ahol a levegő szén-dioxid tartalma magas, a spektrumokon erős elnyelés jelentkezik 2340  $\text{cm}^{-1}$ -nél, ami félrevezető lehet. Ha a teremben magas a levegő páratartalma, 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  és 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  között kicsi, éles csúcsok jelenhetnek meg. Ha például több ember tartózkodik a műszerrel egy helyiségben, ezek az értékek jelentősen megnőhetnek, ezért a mérési körülményekre is figyelmet kell szentelni! A spektrumok feldolgozására használatos szoftverekbe vízgőz- és szén-dioxid korrekciót építettek be ezeknek a hibáknak a kiküszöbölésére. Más berendezésekben a mintatér nitrogén gázzal, vagy szén-dioxid- és vízgőz mentesített levegővel öblített.

### *A spektrumok értékelése ismeretlen minta esetén*

Az ismeretlen anyagok spektrumainak értelmezéséhez nyomtatott, és digitális referencia könyvtárak állnak rendelkezésünkre. Ezekben a könyvtárakban összegyűjtik az ismert anyagok (pigmentek és kötőanyagok külön-külön, de akár keverékekben is, gyanták, restauráláshoz használt anyagok stb.) spektrumait. Sok közülük ingyenesen is elérhető, mások díj ellenében használhatóak.

A vizsgálatot végző személynek először önállóan, saját (kémiai, ásványtani) ismeretei alapján kell a spektrumot értékelnie, majd az ismeretlen minta spektrumát referencia spektrumokkal kell összevetnie. Keverék anyagok esetében a kiértékelés nagy szakértelmet kíván, ugyanis a spektrumok nagyon összetettek lehetnek. Tökéletes egyezés a referencia és az ismeretlen spektrumok között szinte soha nincs. Ezért is fontos a minta más módszerekkel megismerhető összetevőinek előzetes felmérése, mert ez segíti a spektrumok kiértékelését. Előzetes információk nélkül, egy több komponenses összetett anyagnál az átfedő elnyelési sávok miatt szinte lehetetlenné válhat a kiértékelés, vagy téves eredmények megállapítására is vezethet, ha nem készülnek kiegészítő vizsgálatok.

Fontos, hogy a megfelelő spektrum könyvtárat használjuk az összehasonlításokhoz. Kifejezetten művészeti és restaurátori anyagok spektrumaiból számos nagy intézmény (pl. Getty Conservation Institute) készített már részletes könyvtárat, de kisebbek is elérhetőek (pl. [http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra)) A témával foglalkozó kutatóknak saját készítésű referencia spektrum használata szintén nagyon hasznos lehet, mert ezeket a mintákat a saját műszerünkkel vizsgáljuk, és az előkészítésük is ugyanolyan módon történik, mint az ismeretlen minták esetében.

Egyetlen csúcs jelenléte önmagában még nem igazolja egy anyag jelenlétét, ugyanis más anyagok is tartalmazhatják ugyanazt a funkciós csoportot. De egy karakterisztikus sáv hiánya alapján viszont biztosan kijelenthető, hogy egy bizonyos anyagcsoport nincs jelen a mintában. Például egy kötőanyag vizsgálat esetében, ha nincs karbonil sáv  $1750-1650\text{ cm}^{-1}$  között, akkor abban az anyagban nincs jelentős mennyiségű olaj, tojássárgája, enyv, természetes gyanta, akril, alkid vagy hasonló szintetikus anyag, ami karbonil csoportot tartalmaz.

### *Számítógépes műveletek és beállítások*

Bizonyos számítógépes műveletekkel megkönnyíthetjük a munkánkat a spektrumok értelmezése során.

A kivonási technikákkal az összetett anyagok spektrumát lehet például alkotórészekre bontani, vagy szennyeződések sávjait eltávolítani. Ha keverék anyag esetén egy anyagot biztosan meghatároztak, a hozzá tartozó csúcsokat ki tudják vonni a spektrumból, és csak a megmaradó sávokat vizsgálják tovább. Egyes szakemberek (Eva Svobodová, Ivana Kopecká, a cseh Narodní Techniké Muzeum munkatársai) nem ajánlják a kivonási műveleteket, mert véleményük szerint a „maradék” spektrumról eltűnhetnek olyan információk is, amelyek lényegesek a keresett anyag meghatározásához.

Ha deriválják (származtatják) a spektrumot, visszaalakítják interferogrammá (vagyis nyers adatokká), és általában a második származtatott (derivált) spektrumot használják. A művelettel a csúcsok élesebbek lesznek, de hátránya, hogy az erős sávoknak oldal vállai keletkezhetnek, vagyis nő a jel/zaj arány.

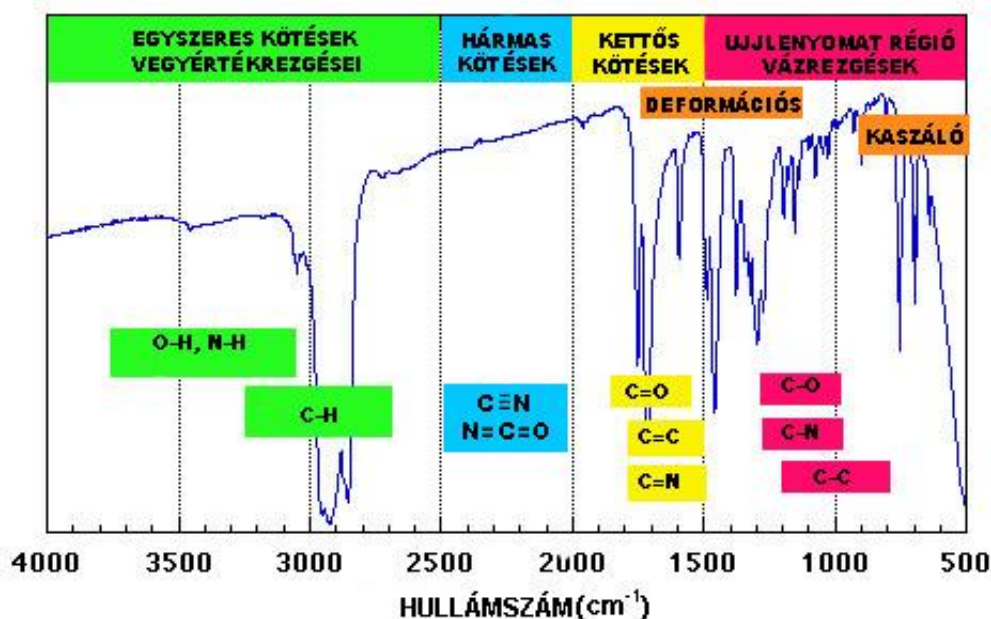
A dekonvolúció lényege, hogy egy sáv összetevőinek vonalszélességét csökkentik, így az alkotórészek csúcsai jobban elkülönülhetnek, vagyis javulhat a felbontás. A művelet viszont csak abban az esetben hasznos, ha ismerjük az alkotórészek sávjainak tényleges szélességét, de ez az információ általában nem áll rendelkezésünkre. Rosszul megválasztott értékek használatával a dekonvolúció a sávok csúcsának torzulását okozhatja, vagy olyan vállak megjelenését, ami félreértelmezésekhez vezethet.

A térképezés (mapping) segítségével előre kijelölt pontok spektrumait egymás után, automatikusan veszi fel a műszer, így meggyorsíthatjuk a mérési folyamatot.

A „rács” (grid) beállítással a műszer az egész mintáról felvételt készít, hálószerűen elrendezett pontok alapján. A felvett spektrumokból kiválaszthatjuk a számunkra érdekes sávokat (pl. szénhidrát kötés rezgését) majd a szoftver megmutatja, hogy hol fordul elő ez a kötés a mintán, és milyen intenzitással.

### *A spektrális régiók*

*A következő fejezet Derrick et al. 1999-ben megjelent Infrared Spectroscopy in Conservation Science című könyve alapján készült.*



43. kép: A spektrális régiókra jellemző kötés rezgések

#### *O-H és N-H kötések régiója (4000-2600 $cm^{-1}$ )*

A hidroxil csoportok (OH csoport) széles burkológörbét hoznak létre, 3400  $cm^{-1}$  körüli csúccsal. A mintában abszorbeált (kötött) víz és alkáli sók is hozhatnak létre itt sávot, ezért ez a csúcs könnyen félreértelmezhető. A hidrogén kötésre jellemző sáv képes változtatni az alakját és a pozícióját. A karboxil savak O-H kötése széles, 3400  $cm^{-1}$  körüli csúccsal. Az agyagban lévő víz éles csúcsokat hoz létre 3700-3500  $cm^{-1}$  körül. N-H kötések szintén elfordulnak ebben a régióban, 3350  $cm^{-1}$  körül, és általában élesebbek, mint az O-H kötések. Ha kötőanyagot vizsgálunk, ezeknek a sávoknak a hiánya azt jelenti, hogy nincs a mintában szénhidrát vagy fehérje.

#### *C-H vegyértékrezgés régiója (3200-2800 $cm^{-1}$ )*

Az aromás és vinil szénhidrátok rezgései 3100-3000  $cm^{-1}$  körül jelentkeznek. A metilén ( $CH_2$ ) csoport aszimmetrikus rezgése 2925  $cm^{-1}$  a szimmetrikus 2850  $cm^{-1}$  körül, a metil csoport ( $CH_3$ ) hasonló rezgései pedig 2962 és 2872  $cm^{-1}$  körül láthatóak. Tehát a telített szén csoportok alacsonyabb hullámszámnál (3000  $cm^{-1}$  alatt), a telítetlenek pedig a magasabb hullámszámokon (3000  $cm^{-1}$  felett) jelentkeznek. A viaszoknak, olajoknak, természetes gyantáknak erős szénhidrogén rezgéseik vannak, a fehérjéknek gyengék.

#### *Ablak régió 2800-1800 $cm^{-1}$*

Ebben a régióban csak néhány sáv fordul elő – például a levegő szén-dioxid (O=C=O) tartalmát jelző kettős sáv  $2340\text{ cm}^{-1}$  körül.  $2120\text{ cm}^{-1}$  körül a szén hármass kötés sávja látható,  $2240\text{ cm}^{-1}$ -nél a nitril ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) csoport rezgése, az izocianát ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) vibrációja  $2160\text{ cm}^{-1}$ -nél. A vas-ferrocianidban (poroszkék) található cianát ismerhető fel az utóbbi régióban az erős elnyelésről.

#### *Szén kettős kötés régió ( $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ )*

$1850\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  között az erősen poláros karbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ) kötés erős abszorpciós sávja jelenik meg, ami a típusok szerint változtatja a helyzetét: karbonil típus:  $1740\text{ cm}^{-1}$  észter,  $1710\text{ cm}^{-1}$  keton. Az amid ( $-\text{CONH}-$ ) I csoport  $1650\text{ cm}^{-1}$ -nél, az amid II  $1550\text{ cm}^{-1}$ -nél, az amid III  $1450\text{ cm}^{-1}$ -nél tűnik fel, lépcsőzetes, egyre csökkenő intenzitásokkal. A karboxil savak sóiban található aszimmetrikus nyúlás a C-O kötésekben  $1650\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$  körül látható. A szén kettős kötés (C=C) rezgése  $1640\text{ cm}^{-1}$  körül, az aromás szén-szén vibrációk  $1600\text{-}1581$  és  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  körül jelentkeznek.

#### *Ujjlenyomat régió $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$*

A legtöbb funkciós csoportnak ebben a régióban is vannak sávjai. Ha az ujjlenyomat régió sávjaival egyeztetjük a többi csúcsot, igazolható egy anyag jelenléte. A tartomány értelmezése viszont igen nehéz lehet, mert sok a sáv átfedés és egymásra ható rezgés. A régióban jelentkező sávok minden anyagra nézve egyediek, így a helyes értékelés spektrumkönyvtárakkal összevetve anyag meghatározásra lehet alkalmas.

#### *Spektrum – anyagszerkezet összefüggések*

*A következő fejezet Derrick et al. 1999-ben megjelent Infrared Spectroscopy in Conservation Science című könyve alapján készült.*

#### *Alifás szénhidrogének*

A legtöbb szerves anyag spektrumán megtalálhatóak a C-H molekulák vegyérték rezgései,  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  között. A metil csoport ( $\text{CH}_3$ ) vegyértékrezgései:  $2962$  és  $2872\text{ cm}^{-1}$  aszimmetrikus és szimmetrikus, kisebb csúcsok. A metilén csoport ( $\text{CH}_2$ ) vegyértékrezgései: éles aszimmetrikus és szimmetrikus csúcsai  $2926$  és  $2850\text{ cm}^{-1}$ .

A metil csoport ( $\text{CH}_3$ ) deformációs rezgései:  $1450$  és  $1380\text{ cm}^{-1}$  aszimmetrikus és szimmetrikus. A metilén csoport ( $\text{CH}_2$ ) ollózó rezgésének csúcsa  $1465\text{ cm}^{-1}$ . Hosszú láncú

metilén csoportoknál, ahol több, mint 4 metilén csoport van a láncban,  $730\text{ cm}^{-1}$  körül található egy az atomcsoport síkjában történő rezgés. Homogén, félkristályos anyagok esetében az abszorpciók élesebbek, és a metilén rezgések csúcsai jellemzően kettéhasadnak, valamint  $1350$  és  $1150\text{ cm}^{-1}$  körül is találhatóak gyenge metilén abszorpciók.

#### *Aromás szénhidrogének*

Aromás C-H vegyértékrezgések  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  körül található láthatóak. A legerősebb és legtöbb információt adó sávok gyakran  $1000$  és  $655\text{ cm}^{-1}$  között jelennek meg. Ezeket az erős sávokat a gyűrű C-H kötéseinek atomcsoport síkjára merőleges deformációs rezgései okozzák. A hiánya bármelyiknek ezek közül a fő sávoknak ebben a régióban azt jelenti, hogy az anyag nem aromás. A C-C kötések vázrezgései a gyűrűben  $1600\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$  és  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  között láthatóak.

#### *Alkoholok és hidroxil abszorpciók*

Az alkoholok spektrumain a jellemző sávokat az O-H és C-O kötések rezgései okozzák. A hidrogén kötések széles IR sávokat hoznak létre. Az O-H kötés rezgése  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  között jelentkezik. A C-O kötés abszorpciója az alkoholokban  $1260\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  között található. Más gyengébb O-H deformációs rezgések  $1420\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$  között fordulnak elő.

#### *Karbonilok: aldehidek, ketonok, észterek*

Ketonok, aldehidek, savak, észterek, anhidridek és amidok erős karbonil (C=O) vegyértékrezgéseket produkálnak  $1870\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  között. A karbonil csúcsnak viszonylag állandó a pozíciója és az intenzitása, tehát az egyik legkönnyebben felismerhető. A rezgés pontos helyzete a molekula környezettől függ. Ketonban  $1720\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$  körül, észterben  $1750\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$  körül jelenik meg. Az észterekben és aldehidekben megtalálható szomszédos C-O kötés rezgései  $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  között jelennek meg. A ketonoknak szintén vannak itt gyenge sávjai.

#### *Karbonilok: amidok*

Az elsődleges és másodlagos amidok spektrumai erős karbonil (C=O) sávokat tartalmaznak  $1650\text{ cm}^{-1}$  körül, ezt az I-es amid sávnak nevezzük. A másodlagos amidoknak egy további csúcsa jelenik meg  $1550\text{ cm}^{-1}$  körül, ez a II-es amid sáv, ami a C-N és N-H kötések rezgéseinek kombinációja. Egy C-H deformációs rezgés látszik  $1450\text{ cm}^{-1}$  körül, ezt



néha a III. amid sávnak nevezik. Az amid I. II. és III. sávok relatív intenzitása lépcsőzetesen csökken a poliamidokban (pl. fehérjékben). Az aszimmetrikus és szimmetrikus N-H vegyértékrezgések 3350  $\text{cm}^{-1}$ -nél és 3180  $\text{cm}^{-1}$ -nél láthatóak. A hidrogénkötések kiszélesíthetik ezeket a sávokat, amitől úgy tűnhet, csak egy sáv van itt, habár általában élesebbek, mint az O-H rezgések csúcsai. Gyakran az O-H kötések rezgései átfedik ezt a régiót, és csak kisebb vállakként jelennek meg az N-H rezgések.

Funkciós csoport	Képlet	Az abszorpciós sáv frekvenciák
hidroxil	-OH	A hidroxil csoportok általában egy széles burkológörbét alkotnak 3400 $\text{cm}^{-1}$ körüli csúccsal. A hidrogén kötés változtathatja a pozícióját és az alakját.
telítetlen CH	-H- $\phi$ C -H-C=C	Az aromás szénhidrogének CH nyúlásai 3100-3000 $\text{cm}^{-1}$ körül láthatóak. CH nyúlások egy szén-szén kettőskötésből 3030 $\text{cm}^{-1}$ körül láthatóak.
alifás CH-metilén	-CH <sub>2</sub> -	A metilén csoport CH nyúlásai 2925 (aszimmetrikus) $\text{cm}^{-1}$ és 2850 (szimmetrikus) $\text{cm}^{-1}$ körül látható. A deformációs rezgések 1465 $\text{cm}^{-1}$ körül, a kaszáló rezgés: 730 $\text{cm}^{-1}$ körül
alifás CH-metil	-CH <sub>3</sub>	A metil csoport CH nyúlásai 2962 $\text{cm}^{-1}$ (aszimmetrikus) és 2872 (szimmetrikus) $\text{cm}^{-1}$ körül jelennek meg. A CH deformációs rezgései 1450 $\text{cm}^{-1}$ és 1380 $\text{cm}^{-1}$ körül.
szén-szén többszörös kötések	-C=C- -C $\equiv$ C-	Egy szén-szén kettős kötés rezgése található 1640 $\text{cm}^{-1}$ körül, és egy hármass kötésé 2120 $\text{cm}^{-1}$ körül. Aromás szén vegyértékrezgések 1600-1500 $\text{cm}^{-1}$ között jelennek meg. Az atomcsoport síkjára merőleges deformációs rezgések erős éles sávokat hozhatnak létre 1000-650 $\text{cm}^{-1}$ között, a helyettesítés (?) mintázatától függően.
szén-nitrogén	-C $\equiv$ N -N=C=O -S-C $\equiv$ N	Egy nitril (-C=N) rezgés 2240 $\text{cm}^{-1}$ , egy izocianát (-N=C=O) nyúlás 2265 $\text{cm}^{-1}$ , egy tiocianát (-S-C=N) 2160 $\text{cm}^{-1}$ körül.
karbonil	-C=O	Az erősen poláros karbonil kötés erős abszorpciót hoz létre 1850-1650 $\text{cm}^{-1}$ között, a karbonil típusától függően: pl. 1740 $\text{cm}^{-1}$ – észter, 1710 $\text{cm}^{-1}$ – keton.
amid	-CONH-	A nitrogén-oxigén kötés rezgése 3350 $\text{cm}^{-1}$ körül látható. Az amid I 1650 $\text{cm}^{-1}$ , az amid II 1550 $\text{cm}^{-1}$ , az amid III $\text{cm}^{-1}$ körül jelenik meg. Lépcsőzetesen csökkenő intenzitásúak.
savak sói	-CO <sub>2</sub> -	A szén-oxigén kötés aszimmetrikus rezgése 1650-1540 $\text{cm}^{-1}$ körül, a szerkezettől függően.
karbonát	-CO <sub>3</sub> =	Széles vegyértékrezgés 1450 $\text{cm}^{-1}$ körül, éles csúcsokkal 900-700 $\text{cm}^{-1}$ között, a kationtól függően
szén-oxigén egyszeres kötés	-C-O-	A rezgés 1200-1000 $\text{cm}^{-1}$ között jelenik meg, a molekuláris szerkezettől és a hidrogénkötéstől függ a helyzete.

3. táblázat: A funkciós csoportok jellemző hullámszámait összesítő ábra. A pontos elhelyezkedésüket a fizikai állapotuk és a molekuláris környezetük határozza meg (Derrick et al 1999).

#### IV.3.2.2.5 Művészeti anyagok vizsgálata

A következő fejezet Derrick *et al.* 1999-ben megjelent *Infrared Spectroscopy in Conservation Science* című könyve alapján készült.

Nagyrészt keverék anyagok, állati vagy növényi eredetűek. Egyszerű molekuláktól az összetett többkomponenses keverékekig változhatnak, és az anyagok egymással is reakcióba léphetnek. Széles, átfedő sávokat generálhatnak, főleg az ujjlenyomat régióban, azonosításuk különösen nehéz lehet, ha keverék rétegekben fordulnak elő szerves anyagokkal.

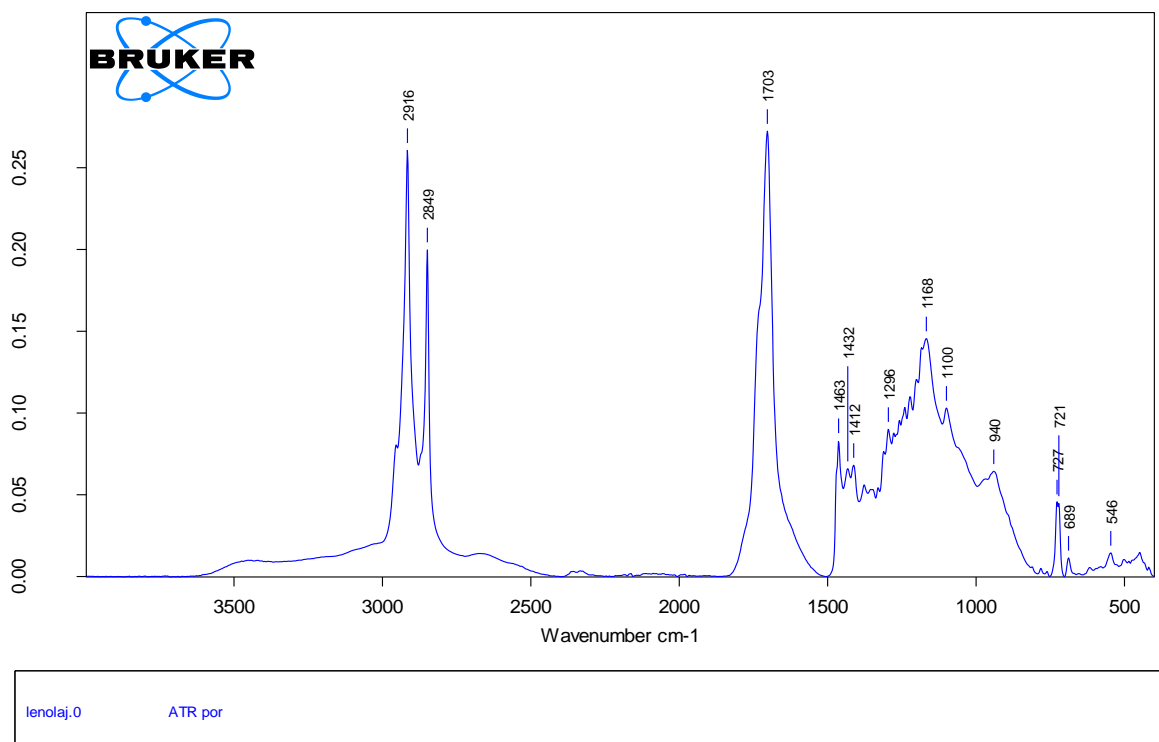
A következőkként oszthatjuk fel ezeket az anyagokat: gyanták (fa vagy állati eredetű), olajok, gumik, viaszok és fehérjék. Azonosításukat le lehet egyszerűsíteni a karbonil (C=O) és a szénhidrogén (CH) abszorpciós sávok elhelyezkedésének, intenzitásának és alakjának meghatározására.

#### Olajok

Az olajok és zsírok növényi, vagy állati eredetűek lehetnek. Ezek az anyagok zsírsavak glicerol észterei, változatosságukat a zsírsavak típusai és összetétele okozza. Az anyagcsoporton belüli pontos meghatározáshoz kromatográfiai műszerek szükségesek, de az olajtartalom kimutatható az infravörös spektroszkópiával. A metilén (CH<sub>2</sub>) kötés rezgések jól láthatóak 2926 és 2855 cm<sup>-1</sup>-nél, és a gyenge vagy közepes intenzitású olefin (C=C-H) kötés vibrációja is feltűnhet 3020 cm<sup>-1</sup>-nél. Ennek a csúcsnak az intenzitása az olaj száradásának állapotától függ, mert ha már teljesen átszáradt, ez a sáv nagyon kicsi lesz, vagy csak egy alig észlelhető vállként jelenik meg. Erős, éles karbonil (-C=O) sáv található 1750-1740 cm<sup>-1</sup> körül az olajok észter csoportja miatt. Ez az erős sáv csak az olajokra jellemző a természetes szerves anyagok közül. Egyes pigmentekkel keverve kissé eltolódhat alacsonyabb hullámszámok felé. További karakterisztikus sávok: 1464, 1379, 725 cm<sup>-1</sup>, melyek C-H kötésekhez tartoznak. 1240, 1165, 1103 cm<sup>-1</sup> körül C-O sávok jelentkezhettek, az 1165 cm<sup>-1</sup> a legerősebb ezek között, a másik kettő gyengébb.

Olajok azonosítását Sherve és társai 1950-ben, Barclay 1989-ben, Kosek és Green 1992-ben kiviteleztek IR eljárásokkal. A lenolaj száradási folyamatainak vizsgálatáról Baer és Indictor 1976-ban készített tanulmányt, majd 1977-ben az UV sugárzás hatásáról ezekre a reakciókra Low és Baer írt cikket.

Infravörös spektroszkópiával többek között vizsgálták a lenolaj öregedési folyamatait (*Meliunas et al 1990*), vagy különböző pigmentekkel keverve a szerves és szervesetlen alkotórészek közötti reakciókat (*Boon et al 2005*).



44. kép: Körülbelül 20 éves, megszáradt lenolaj minta spektruma

### Fehérjék

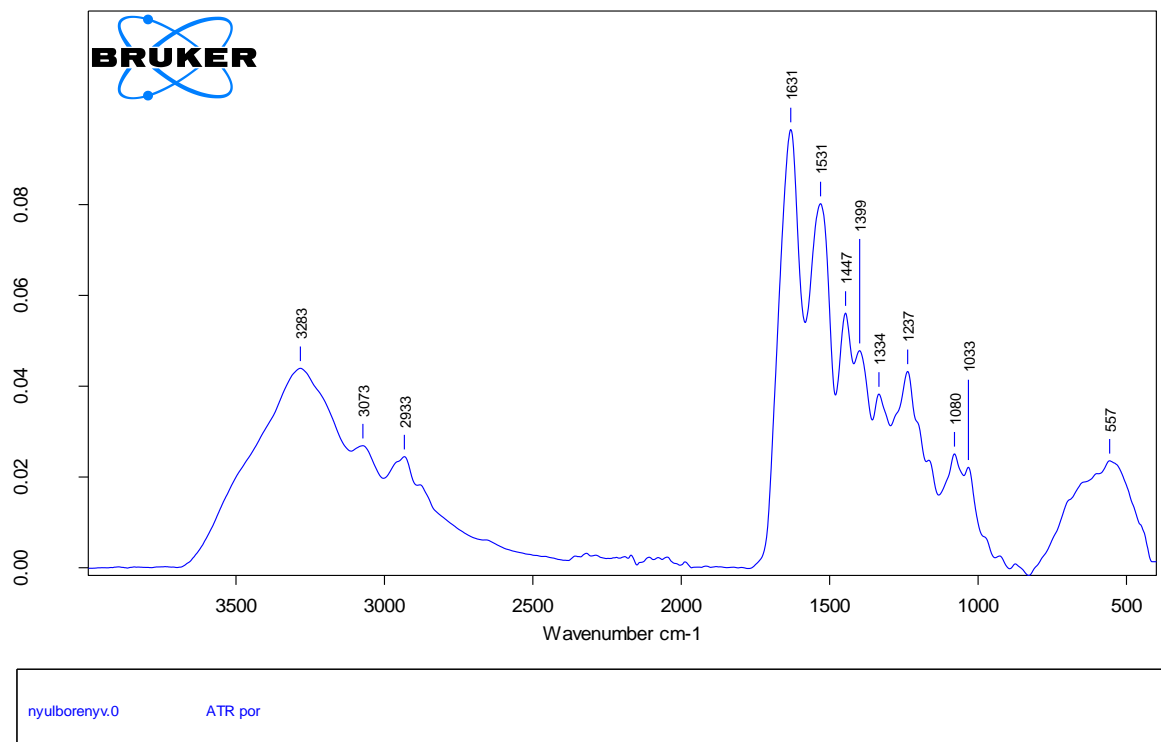
A fehérjék polimerek, amelyek aminosav monomerekből épülnek fel. Húszféle, a természetben megtalálható aminosav kombinációi alkotják a különböző fajtákat. A technikával lehetséges a fehérje csoportot azonosítani, de kizárólag a spektrumból csak néhány esetben tudunk a típusokra következtetni: például a halenyv és az albumin esetében. A pontos aminosav szerkezet megállapításához azonban valamilyen kiegészítő vizsgálat szükséges, például folyadék vagy gázkromatográfia. Az abszorpciós sávok helyzetéből és a sávintenzitásból például a kollagén és a zselatin degradációját is vizsgálták (Birstein és Tul'Chinskii 1981, Derrick 1991).

A fehérje spektrum nagyon jellegzetes, az amid I (C=O)  $1650\text{ cm}^{-1}$ - körül, az amid II (C-N és N-H kötések rezgéseinek kombinációja)  $1550\text{ cm}^{-1}$  körül találhatóak. Az amid III csúcs  $1450\text{ cm}^{-1}$  körül jelentkezik. A sávok intenzitása lépcsőzetesen csökken.

Az amid jelenléte megerősíthető az N-H vegyértékrezgés jelenlétével  $3350\text{ cm}^{-1}$  és  $3180\text{ cm}^{-1}$  körül. Ezek a csúcsok kiszélesedhetnek a hidrogénkötések miatt, vagy a minta víztartalma miatt az O-H kötések átfedik őket, ezért gyakran nem figyelhetőek meg.

Perron 1989-ban igazolta, hogy a fehérjék, mint anyagcsoport jól azonosíthatóak az infravörös spektrumuk alapján. A kollagén és a zselatin denaturációjáról és az abszorpciós sávok intenzitásának, helyzetüknek összefüggéseiről is születtek tanulmányok (Birstein és

Tu'Chinskii 1981, Payne és Veis 1988, Derrick 1991). Elefántcsont különböző típusainak elemzéséhez szintén alkalmaztak FTIR technikát (Lee 1991).



45. kép: Körülbelül 20 éves nyulborenyv minta spektruma

### Gyanták (fa)

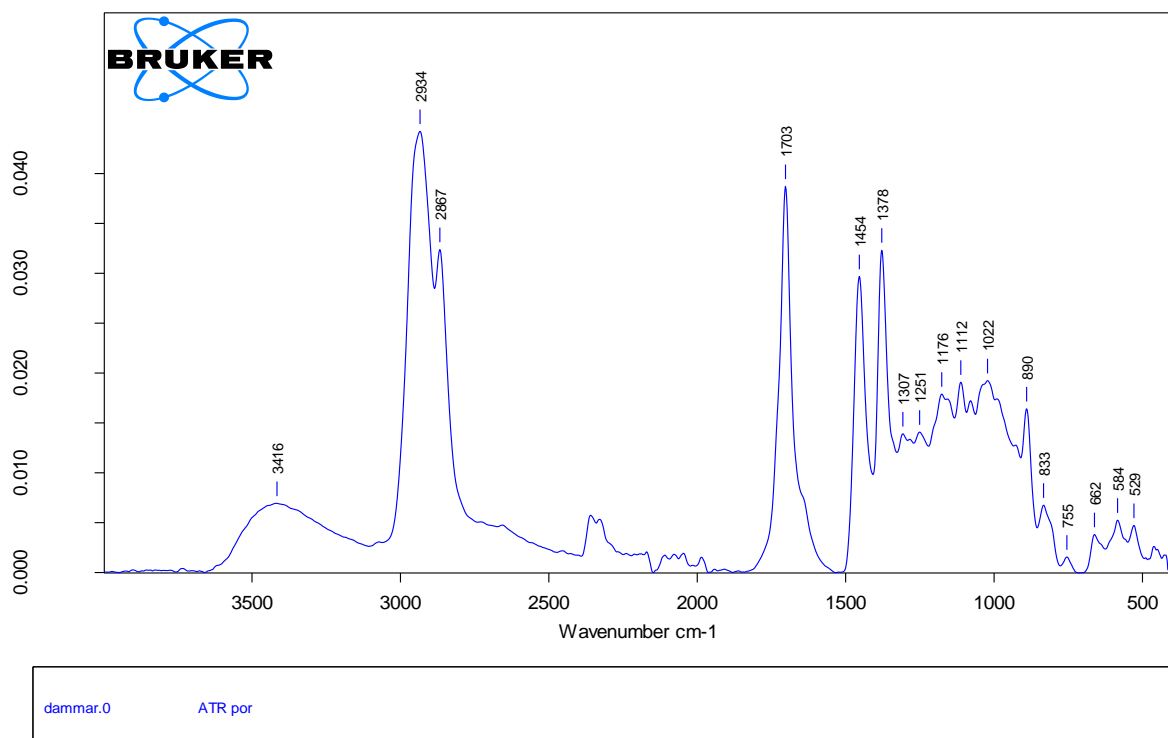
A fa eredetű gyanták (pl. dammár, kolofónium, masztix stb.) elsősorban gyantasavakból épülnek fel, alifás három gyűrűs szerkezettel. Három fő csoportba oszthatjuk őket: aromás, diterpén és triterpén gyanták.

Spektrális jellemzőik a következők. A gyűrűs szerkezet miatt erős C-H sávok jelennek meg, valamivel magasabb hullámszámon, mint az olajnál, 2958-2930 és 2875-2865  $\text{cm}^{-1}$  körül. A gyanták típusaik szerint szerkezetükben kissé eltérnek, vagyis a metilén ( $\text{CH}_2$ ) csoportok molekuláris szerkezete más és más, és számos metil ( $\text{CH}_3$ ) csoport található bennük. Ezért a hozzájuk tartozó csúcsok kevésbé lesznek élesek, hegyesek, mint az olajok és viaszok esetében.

A gyantákat általában két csúccsal lehet megkülönböztetni a többi anyagcsoporttól. Az első, a karboxil csoport rezgése, ami leggyakrabban gyenge és széles, 2700-2500  $\text{cm}^{-1}$  körül látható. A másik csúcs, amit minden fa eredetű gyanta spektruma tartalmaz, egy erős karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) vibráció 1715-1696  $\text{cm}^{-1}$  körül. Az oxidációval és az anyag öregedésével ez a sáv kiszélesedik, de a csúcs maximuma ezen a területen marad.

Az ujjlenyomat régióban található sávok alapján minden gyanta fajtát lehetséges meghatározni az egyedi szerkezet alapján. A felsorolt (jó pár) abszorpciós sáv legalább felének jelenléte a spektrumon az adott gyanta jelenlétét indokolja.

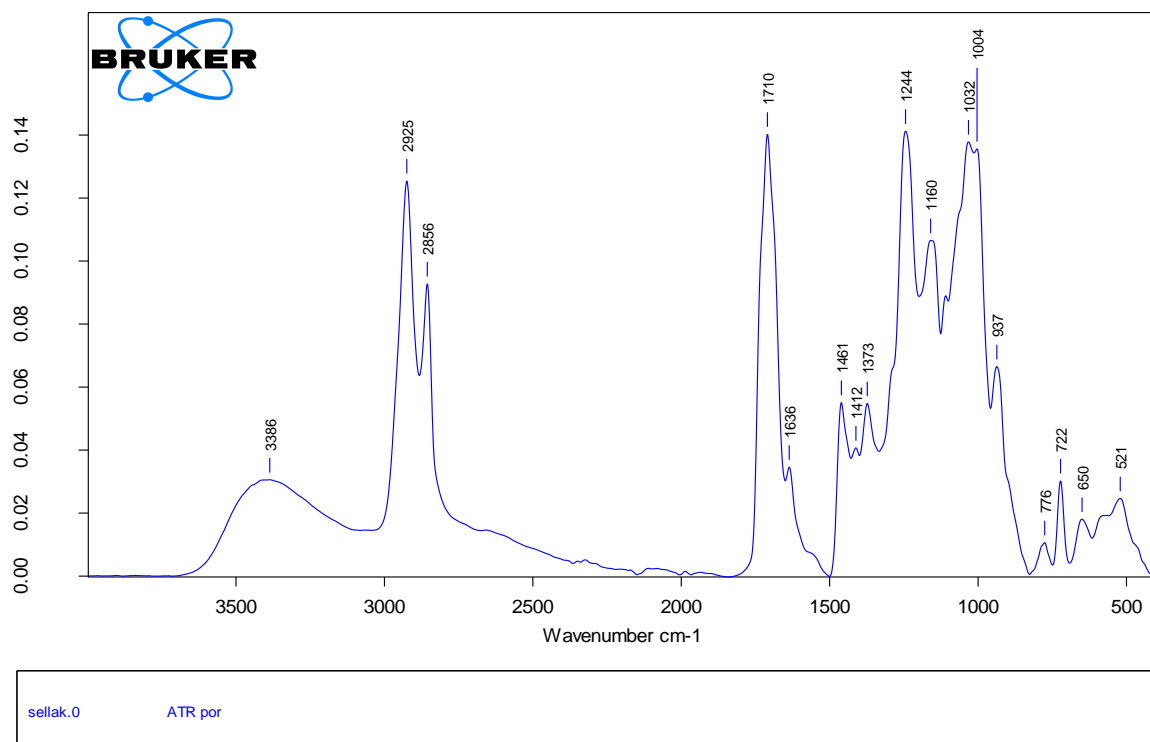
Gianno és munkatársai több mint 100 féle ázsiai gyantát és gumit analizáltak IR technikával, eredményeiket etnográfiai tárgyak bevonatainak és ragasztóinak vizsgálatára használták (Giano et al. 1987). Feller (1954, 1959) a masztixot és a dammárt elemezte, a masztix lakkok változásait lúgos tisztítás hatására pedig Burnstock és Learner 1992-ben. A történeti lakkokat Korte és Staat valamint McCormick-Goodhart vizsgálták a technikával 1989-ben. Afrikai kerámiák gyanta bevonatairól (Hexter és Hopwood 1992) és archeológiai maradványokról (Shearer 1987) szintén születtek IR tanulmányok. Derrick 1989-ben bútorokon található lakkokat különített el az eljárással. Etruszk hajóroncsokon (Robinson et al. 1987) és mediterrán amfórákon (Beck, Smart és Ossenkop, 1989) fenyőgyantát azonosítottak, aszfaltot és bitumenes gyantákat Wolbers azonosított színezékeként 1984-ben. Görög műtárgyakon Beck és társai borostyánt határoztak meg 1971-ben, Follette 1985-ben pedig etruszk ékszereken találta meg ugyanezt az anyagot. Williams, Waddington és Fenn 1990-ben IR spektroszkópiával tanulmányozta a borostyán változásait légköri szennyezőknek kitéve. A keleti lakkot (vagy urushit) szintén számos kutató elemezte IR eljárással (Masschelein-Kleiner és Heylen 1968, Fujinaga és társai 1976, Kenjo 1978, Carriveau 1984). Derrick és társai IR spektroszkópiával tettek különbséget a keleti lakk, és néhány európai gyanta-alapú bevonat imitáció között.



46. kép: Körülbelül 20 éves dammár minta spektruma

### Shellak

Komplex keveréke laktónoknak, észtereknek, alifás és aromás poli-hidroxi savaknak. A C-H sávok az olajhoz hasonló pozícióban jelennek meg (2934-2920 cm<sup>-1</sup> és 2857 cm<sup>-1</sup>). A karbonil (C=O) sáv a friss sellaknál jellegzetes kettős csúcsot hoz létre 1735 cm<sup>-1</sup> és 1715 cm<sup>-1</sup> körül. Egy kis olefin sáv látható 1635 cm<sup>-1</sup>-nél. Sok C-O rezgés csúcs, a legfontosabbak 1240 cm<sup>-1</sup>, 1163 cm<sup>-1</sup> és 1040 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkeznek, észterekhez, savakhoz és alkoholokhoz tartoznak. Egy dupla csúcs 730-720 cm<sup>-1</sup> körül talán a sellak viasz miatt jelenik meg.



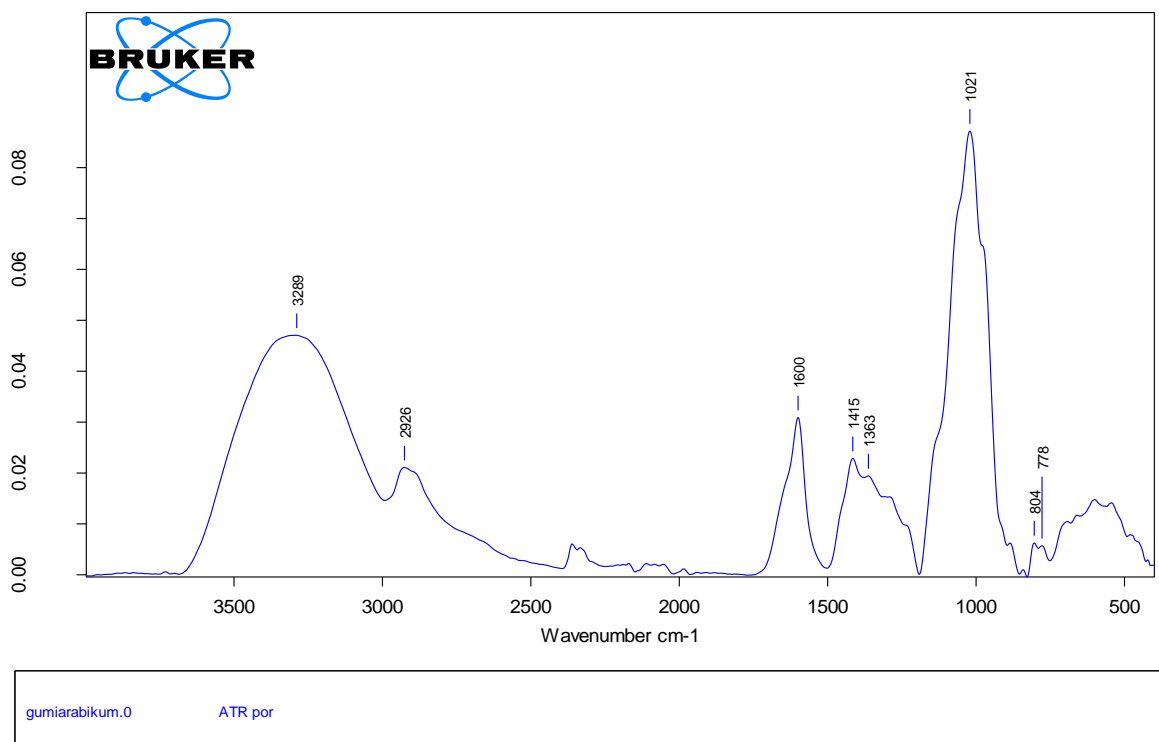
47. kép: Körülbelül 20 éves sellak minta spektruma

### Gumik

A gumik szénhidrátok, természetes poliszacharidok, amelyek típusától függően különböző mennyiségben tartalmaznak monoszacharidokat. A cukrok, a keményítő, a cellulóz, és a növényi gumik tartoznak ebbe a csoportba.

A poliszacharidokban sok O-H csoport található, amelyek szénhez kötnek. Szerkezetük jellegzetes spektrumot ad: két erős sáv található 1080 cm<sup>-1</sup>-nél (C-O) és 3300 cm<sup>-1</sup>-nél (O-H), melyek intenzitása nagyon hasonló. A C-H sávok gyengék, minden poliszacharidban van egy viszonylag erős csúcs 1620 cm<sup>-1</sup>-nél, ami részben a molekulában kötött vízzel és részben a karboxil csoportokkal függ össze. Néhány gumi (pl. tragant) spektruma szintén tartalmaz egy gyenge sávot 1735 cm<sup>-1</sup>-nél, amit az észter tartalmú összetevő okoz.

Birstein 1975-ben IR technikát használt ázsiai falképeken természetes gumik azonosításához, valamint egyiptomi sírleteken (Birstein és Tul'Chinskii 1977). Masschelein-Kleiner és Tricot-Marckx szintén foglalkoztak a poliszacharidok IR vizsgálataival.



48. kép: Körülbelül 20 éves gumiarabikum spektruma

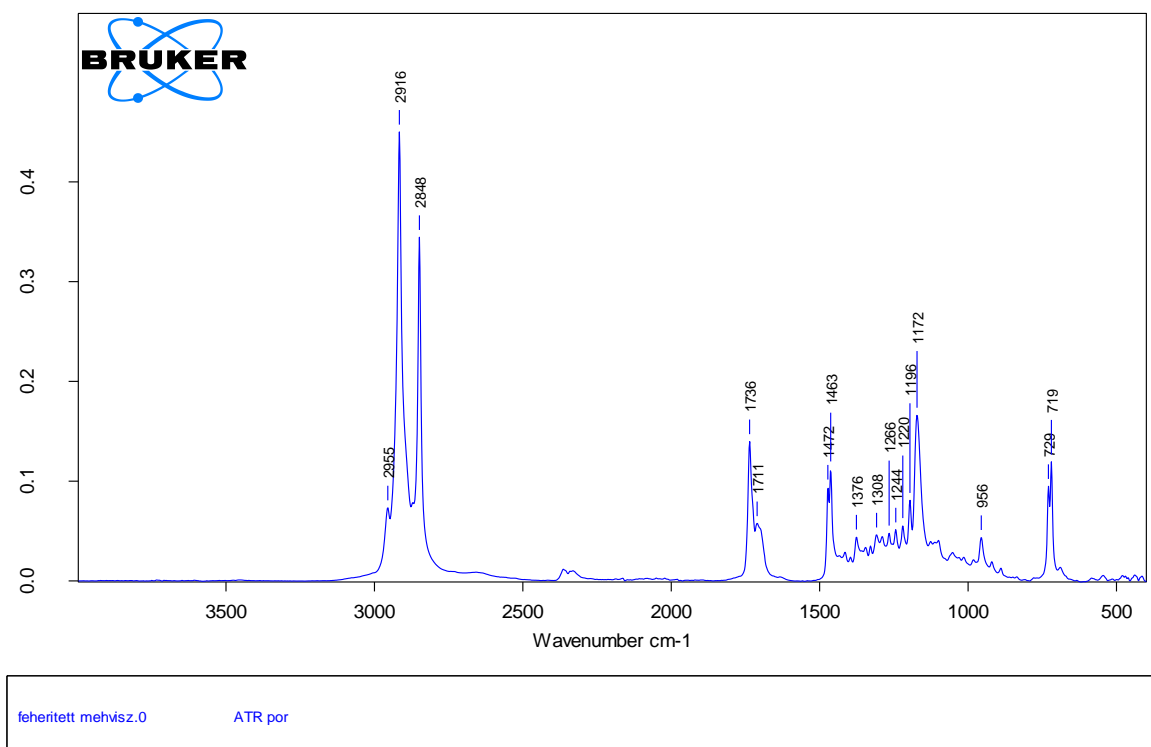
### Viaszok

A viaszok magasabb szénatom számú, hosszú szénláncú zsírsavakból, paraffin alkoholokból, illetve ezek észtereiből álló elegyek.

A viaszok spektrumán 2926 és 2850  $\text{cm}^{-1}$ -nél a  $\text{CH}_2$  kötések karakterisztikus sávjai látszódnak, valamint kicsi, éles kettős sávok 1466/1462  $\text{cm}^{-1}$  és 730/720  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Gyenge észter csúcs ( $\text{C}=\text{O}$ ) látszik 1740  $\text{cm}^{-1}$  körül, és 1175  $\text{cm}^{-1}$ -nél a  $\text{C}-\text{O}$  kötés rezgése jelentkezik.

Kühn 1960-ban vizsgált viaszokat az eljárással. Birstein and Tul'Chinskii 1979-ben Egyiptomi festményeken azonosított méhviaszt.





49. kép: Körülbelül 20 éves fehéritett méhviasz spektruma

### Szintetikus polimerek - mesterséges szerves anyagok

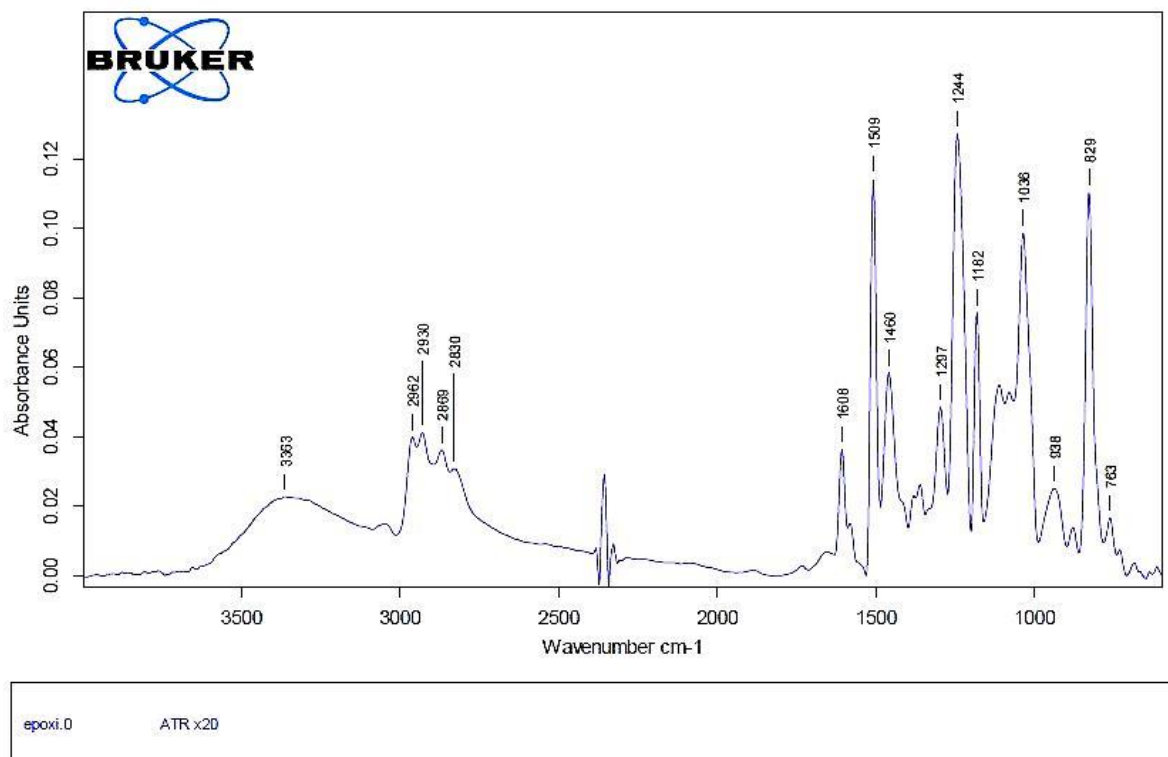
A következő fejezet Derrick et al. 1999-ben megjelent *Infrared Spectroscopy in Conservation Science* című könyve alapján készült.

A szintetikus polimerek modern festmények kötőanyagai (pl. akrilok) lehetnek, de használhatják őket konzerváló anyagként (pl. Paraloid műgyanták) is, vagy a keresztmetszet csiszolatok beágyazó anyagaként (poliészter vagy epoxi gyanták). A szintetikus polimereknek általában jól azonosítható, határozott, „éles” sávokból álló spektruma van, de ha nagy mennyiségű adalék- és töltőanyagot tartalmaznak, a spektrumok értelmezését megnehezítheti. Számos jól használható spektrum könyvtár elérhető (pl. Sadtler Research Laboratories, Hummel and Scholl (1981), Chicago Society for Coating Technology (1980).

A polimerek általában kettő vagy három elsődleges funkciós csoport hosszú láncából állnak. Meghatározásuk ezeknek a csoportoknak a hiányán vagy meglétén alapul a spektrumon. Mivel rendkívül nagy, és változatos anyagtypusról van szó, részletesen csak a keresztmetszet csiszolatokhoz beágyazó anyagként használt epoxi gyanta spektrumát kerül bemutatása, mivel befolyásolhatja a méréseket.

Szintetikus polimerek elemzésére szintén sikeresen alkalmazták az infravörös spektroszkópiát műtárgyakon és a konzervátori gyakorlatban alkalmazott anyagok esetében

(Freeman 1979, Martin 1988, Pratt 1991, Shearer és Doyal 1991). Az akrilok (Strinagari és Pratt 1993) és alkidok (Hodson és Lander 1987) elemzésének lehetőségeit és nehézségeit szintén publikálták.



50. kép: Epoxi műgyanta spektruma

Az epichlorohydrin és Bisfenol A keverékéből álló epoxi műgyanta széles, lapos görbével rendelkezik az OH és NH csoportok régiójában, 3360  $\text{cm}^{-1}$  körüli csúccsal. A CH csoportokhoz tartozó metil ( $\text{CH}_3$ ) és metilén ( $\text{CH}_2$ ) rezgések sávjai jól kivehetőek, de kevésbé intenzívek. A karbonil sáv ( $\text{C}=\text{O}$ ) nem jelentkezik, vagy csak nagyon gyengén, ugyanakkor erős abszorpciós sávjuk van 1510  $\text{cm}^{-1}$  körül, és egy gyengébb, de „éles” 1610  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Ezek a csúcsok befolyásolhatják, vagy kitakarhatják a fehérjék amid sávjait. Szintén éles abszorpciókat találunk 1297, 1244, 1182 és 1036  $\text{cm}^{-1}$  körül. Az epoxiban található aromás összetevők éles, erős sávjai 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  között jelentkeznek a spektrumon, a legintenzívebb 829  $\text{cm}^{-1}$  körül.

## *A pigmentek és töltőanyagok meghatározása IR spektrum alapján*

*A következő fejezet Derrick et al. 1999-ben megjelent Infrared Spectroscopy in Conservation Science című könyve alapján készült.*

A pigmenteket és töltőanyagokat, egy festék- vagy alapozóréteg szerves anyagait számos egyéb műszeres technikával is vizsgálhatjuk, például SEM-EDS, röntgen fluoreszcencia, röntgen diffrakció stb. Az infravörös spektroszkópia előnye ezekkel a technikákkal szemben, hogy a szerves és a szervetlen összetevőkre is információt ad egyidejűleg.

A kötőanyagok infravörös spektroszkópos vizsgálata szempontjából azért fontos a rétegben található pigmentek ismerete, mert egyes funkciós csoportjaik átfedésbe kerülhetnek a jellegzetes szerves csúcsokkal. Ha a szerves összetevők olyan karakterisztikus abszorpciós sávokkal rendelkeznek, amelyek a kötőanyag azonosítására szolgáló csúcsokat átfedik, az anyagok meghatározása sokkal nehezebbé, vagy lehetetlenné válik kizárólag FTIR használatával. Ezekben az esetben kiegészítő vizsgálatokra van szükség (pl. ELISA, GC-MS stb.)

Számos kutató foglalkozott már a pigmentek infravörös spektroszkópos meghatározásával, és publikált tanulmányokat (Feller 1986, Roy 1993, West-FitzHugh 1997). Newman 1980-ban írt cikkében összefoglalja az addig elért eredményeket. Riederer (1969), Kühn (1970), Gettens és társai (1974), Siesmayer és társai (1975) szintén publikáltak a témában. Festményeken történő pigment azonosítást Lear 1981-ben, Guineau 1983-ban végzett, alapozókban Schulz és Kropp 1993-ban, tintákban és középkori kéziratokon Orna és társai 1989-ben. Mások pigment és festék gyűjtemények (pl. Winslow Homer vízfestékes doboza, a Hafkenscheid gyűjtemény 139 pigmentje és festészeti anyaga,) vizsgálatához használták a technikát (Newman és társai 1980, Pey 1987).

Szerves színezékek elemzésére szintén alkalmas az eljárás. Newman ftalocianin színezékeket vizsgált 1980-ban, mások szintetikus szerves pigmenteket tanulmányoztak vele (Venkataraman 1977, Strauss 1984, Gillard és társai 1994). Kirby és White 1996-ban a hordozók és színezékek kapcsolatát elemezték a spektrumokon. McGovern és Michel (1990) bíbor színezéket azonosítottak egy ókori edényen. Low és Baer (1978) alizarin komplexeket tanulmányoztak, Martoglio és társai 1990-ben prehistorikus szövetek színezékeit elemezték.

*Melyek a pigmentek spektrumainak általános jellemzői?*

Az összetett anionokat (pl. karbonátok, szulfátok, szilikátok, pl.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ) tartalmazó pigmentek aktívak, vagyis láthatóak a közepső infravörösben, de az egyszerű anionokból állók (oxidok, szulfidok, pl. titán-fehér  $\text{TiO}_2$ ) nem.

A szerves anyagok abszorpciós sávjai általában szélesebbek, de kevesebb van belőlük, és valamivel alacsonyabb hullámszámon jelentkeznek, mint a szerves anyagok jellegzetes csúcsai. Ezt a külső és belső ionszerkezetük okozza.

Az összetettebb szerves anyagok (pl.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ) anion csoportjain ( $\text{CO}_3$ ) belül kovalens kötés van, ami infravörös sugárzás hatására jellegzetes, intenzív csúcsot eredményez a spektrumon. Az, hogy milyen elem szerepel a molekulában kationként (pl. Ca, Mg, Pb) csak nagyon kis mértékben befolyásolja az abszorpció pontos helyét.

#### *Víz az anyagban (hidratálás)*

Ha az anyag felszínén vagy egy amorf anyag szerkezetében víz található kötött formában, széles görbe jön létre  $3400\text{ cm}^{-1}$  körül (O-H vegyértékrezgés) és egy gyengébb  $1650\text{ cm}^{-1}$ -nél.

Ha a kristályos anyag rácsszerkezetébe épül be a víz, specifikus, éles csúcsok keletkeznek  $3800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  között és  $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  között. A csúcsok felhasadhatnak, attól függően, hogy szimmetrikus vagy aszimmetrikus molekula környezetben van-e az O-H kötés.

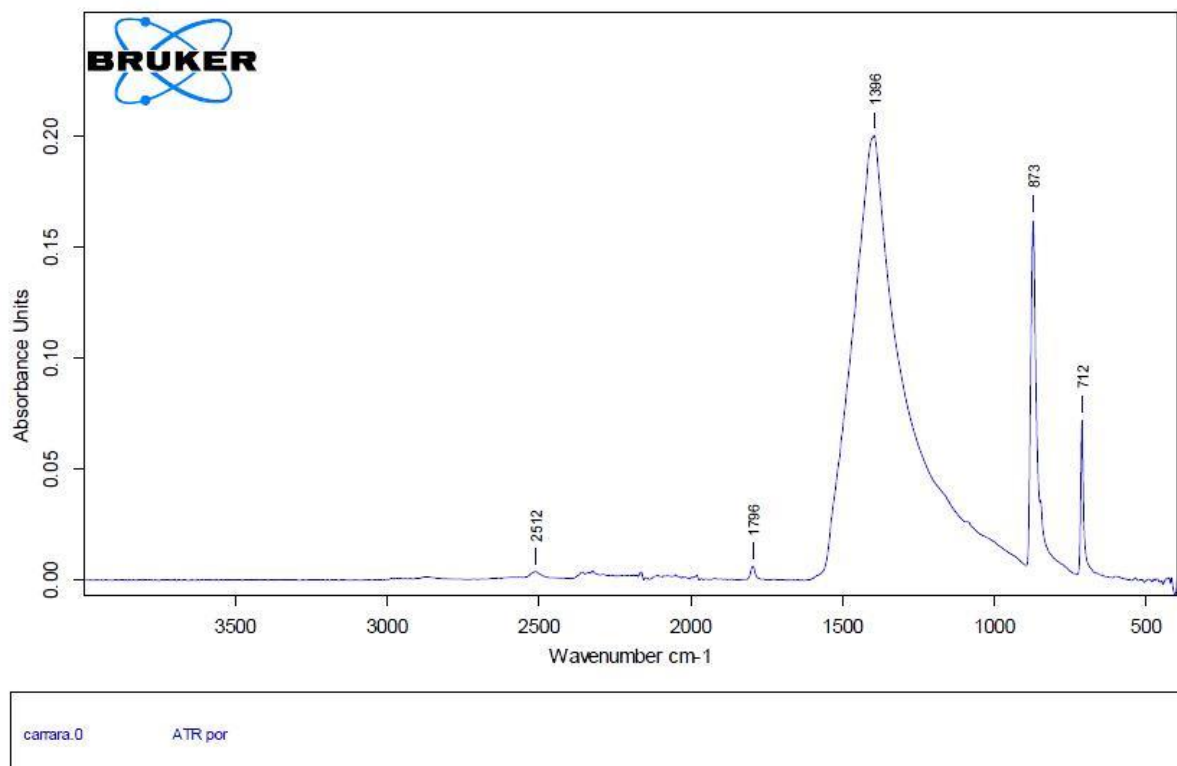
A hidratált rétegszilikátok (pl. kaolinit, talkum) mindegyike produkál O-H rezgéseket, de ezek ugyanakkor elég karakterisztikusak, amelyekkel elég biztosan meghatározhatóak az egyes típusok. Például: talkum:  $3676\text{ cm}^{-1}$ , kaolinit: két éles sáv  $3700\text{ cm}^{-1}$  és  $3620\text{ cm}^{-1}$  körül, és két gyengébb  $3670\text{ cm}^{-1}$  és  $3652\text{ cm}^{-1}$  körül.

#### *Karbonátok*

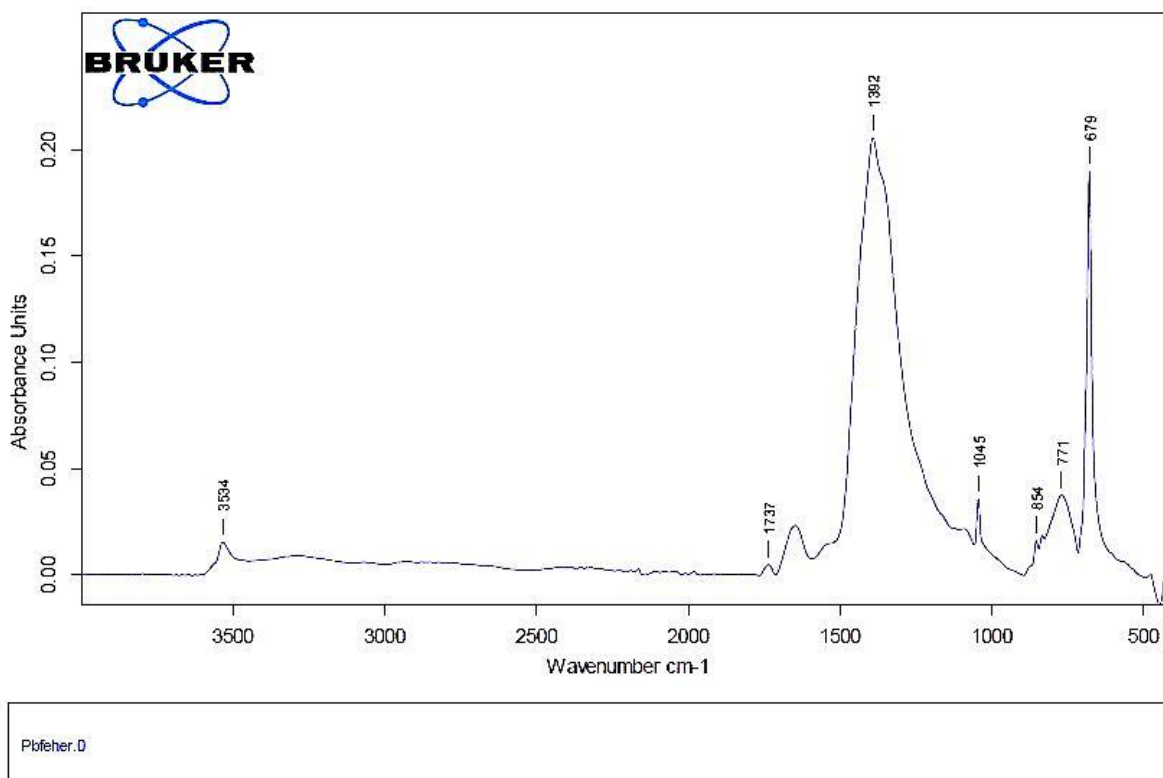
A karbonátok (kalcium-karbonát, ólom-karbonát, malachit, azurit) legalább egy erős abszorpciós sávval rendelkeznek  $1550\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  között, ami a C-O kötés rezgéséhez tartozik. A kristályvizet nem tartalmazó összetevőkben ez a sáv szimmetrikus, széles, ha viszont az hidratált az anyag, a csúcs kettéhasadhat.

A karbonát deformációs rezgések éles sávokat generálnak  $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  között. Ezeknek a rezgéseknek a helyzete elég jelentősen eltérhet, attól függően, hogy milyen a hozzá kapcsolódó kation (pl.  $\text{CaCO}_3$   $872\text{ cm}^{-1}$ , ugyanaz a kötés  $\text{PbCO}_3$  esetén  $820\text{ cm}^{-1}$ ). Mivel ebben a régióban csak kevés szerves anyag csúcs található, a karbonátok azonosítására nagyon alkalmasak ezek a sávok.

A hidratált karbonátok pl. hidrocerusszit ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), azurit ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) vagy malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) vizet tartalmaznak a szerkezetükben, ezért ehhez (OH) köthető sávokat hoznak létre  $3535 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3425 \text{ cm}^{-1}$  és  $3400/3320 \text{ cm}^{-1}$  körül. Továbbá kicsi éles csúcsok jelennek meg az O-H kötés deformációs rezgései miatt  $1100\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$  körül.



51. kép: Kalcium-karbonát ( $\text{CaCO}_3$ ) spektruma



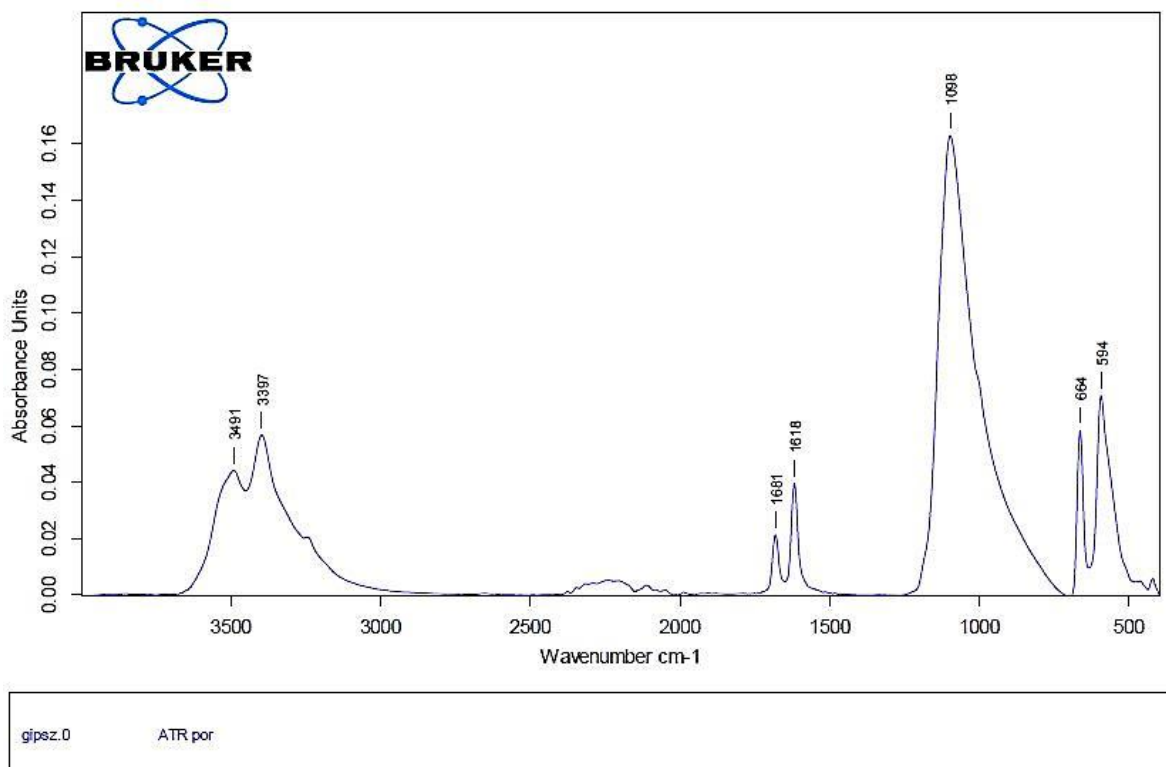
52. kép: Ólomfehér ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ) spektruma

### *Szulfátok*

A szulfátok, mint a gipsz ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ) és barit ( $\text{BaSO}_4$ ) erős S-O vegyértékrezgéseket hoznak létre  $1200\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  körül. Ezek a csúcsok szintén széthasadhatnak, az S-O kötések környezetétől függően. Az S-O anion deformációs rezgése miatt egy kisebb csúcs található  $1000\text{ cm}^{-1}$  körül, valamint egy másik  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  között.

A spektrumok alapján következtetni tudunk a hidratáció mértékére, vagyis hogy hány kristályvizes változatról van szó. ( $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $3615, 3465$  és  $1630\text{ cm}^{-1}$  körül;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $3555, 1690\text{ cm}^{-1}$  körül. (Souza és Derrick 1995)).

A kötőanyagok meghatározása szempontjából a gipsz tartalom problémát jelenthet, ugyanis az  $1600$  és  $1630\text{ cm}^{-1}$  körül jelentkező sávok átfedhetik a fehérjék amid sávjait. Ez a gyakran előforduló gipszes általában enyves kötőanyagú alapozók vizsgálatánál probléma.



53. kép: Gipsz ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) spektruma

### *Szilícium-dioxid és szilikátok*

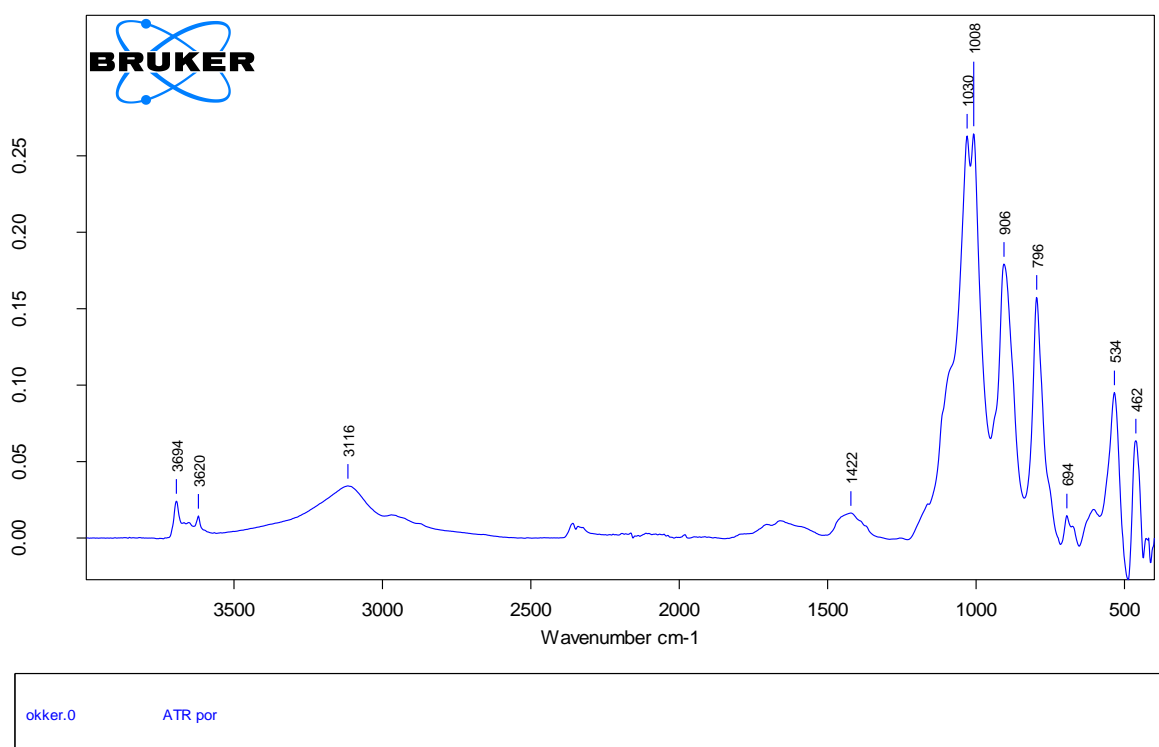
Az amorf szilícium-dioxid erős abszorpciós sávot produkál  $1050 \text{ cm}^{-1}$  körül, aminek jellegzetes aszimmetrikus formája van, egy vállal  $1200 \text{ cm}^{-1}$ -nél. Majdnem az össze üveg típusú anyag (pl. smalte) generál egy hasonló sávot, annak ellenére, hogy milyen változatos anyagsoportról van szó. A hasonló spektrumok oka a Si-O kötés, ami a molekula alapja. Kizárólag FTIR vizsgálatokkal nem lehet különbséget tenni az üveg típusok között. Az egyes típusoknak azonban vannak jellegzetes csúcsaik pl. az ásványi kvarc (szilícium-dioxid), amely a tipikus  $1100 \text{ cm}^{-1}$  körüli csúcson kívül egy kicsi dupla sávval is rendelkezik  $790 \text{ cm}^{-1}$ -nél.

A szilikátoknak teljesen rendezett kristályrács szerkezete van, ami egy nagyon jól azonosíthatóvá teszi az anion (SiO) rezgés csúcsát  $1200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  körül. A rétegszilikátoknál, mint a kaolin, ez a csúcs két- vagy többfelé hasad, mert egyes rezgések merőlegesek, mások síkban történnek a rétegekkel. A háromdimenziós szilikátok esetében, amilyen az ultramarin is, a Si-O kötés csúcsa kevésbé intenzív, és többfelé hasadhat, emiatt rosszul értelmezhető. A Si-O kötés deformációs rezgései általában  $600 \text{ cm}^{-1}$  alatt jelentkeznek.

A vizet tartalmazó rétegszilikátok hidratációs (OH) abszorpciós sávjai nagyon jellegzetesek (lásd a víz az anyagban c. résznél). A vízmolekulák korlátozott mozgása miatt ezek a csúcsok élesek, jól meghatározhatóak a  $3700\text{ cm}^{-1}$  körüli területen.

Az agyag, amelyet a kerámiák előkészítéséhez használnak, a kiégetés során elveszíti az összes vizet a szerkezetéből, vagyis nincsenek hidroxil sávjai. Ha még magasabb hőmérsékletre hevítik, összeomlik a kristályszerkezet, és amorf, üvegszerű anyag lesz belőle, így a spektruma is üvegszerű lesz, egyetlen széles sávval  $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  között.

Az okkerok és föld pigmentek spektrumai gyakran megegyeznek a szilícium-dioxid vagy szilikát spektrumokkal (Newman 1996). A természetes föld pigmentek ásványok keverékei, amelyek gyakran tartalmaznak agyagot és kvarcot. Ezek az anyagok jól meghatározhatóak FTIR mérésekkel, de a színeket adó anyagoknak általában nincsenek csúcsaik a középső infravörösben. A színt adó összetevők (vörös okker: hematit, sárga okker: goethit, barna föld pigmentek: mangán-oxid) közül csak a goethitnek van sávja  $850\text{ cm}^{-1}$ -nél a középső infravörösben.



54. kép: Okker pigment spektruma, kaolinit és goethit keveréke

#### *Keverék pigmentek, vagy többféle pigmentet tartalmazó rétegek*

Sok pigment keverék anyag, például lecsapatott szerves színezék valamilyen szerves hordozón. Ezekben az esetekben általában a szerves hordozó sávjai teljesen



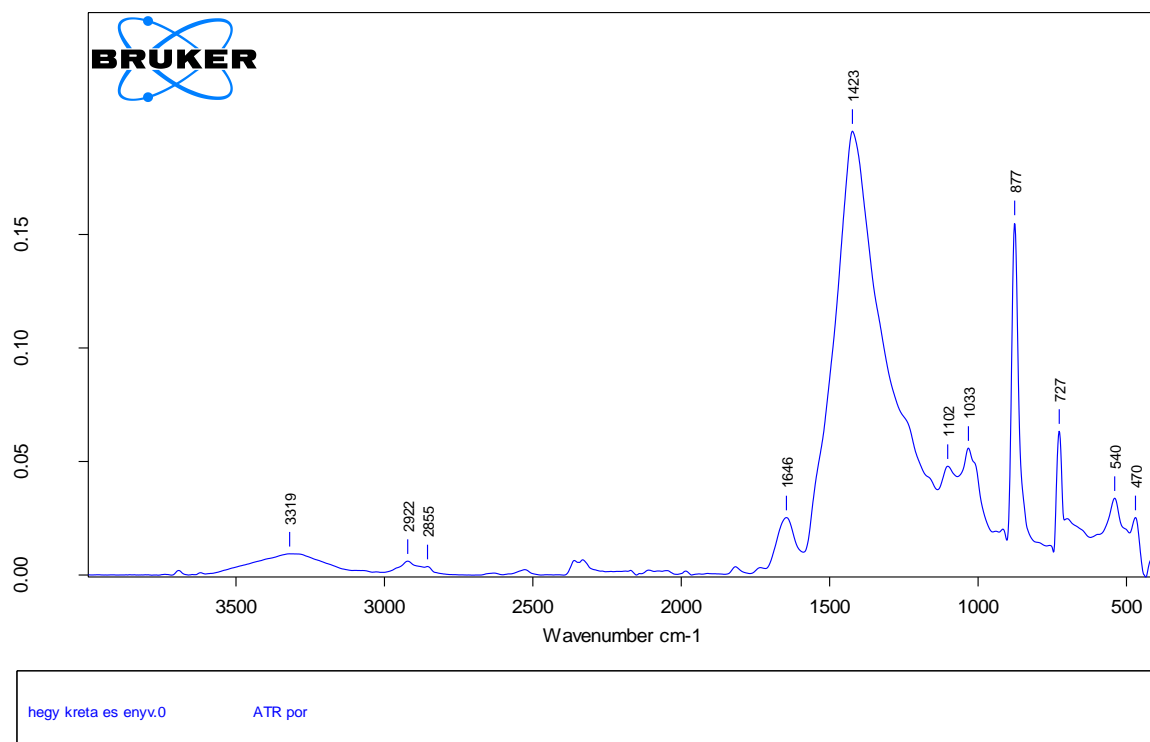
kitakarják a színt adó anyag csúcsait. Előzetes fénymikroszkópos és egyéb kiegészítő vizsgálatok (pl. SEM-EDS) segíthetik a pigment meghatározását.

Mivel egyes anyagoknak van, másoknak nincs csúcsuk a középső infravörösben, a keverék anyagokat nem jellemzi tökéletesen egyetlen FTIR spektrum. Például a titán-dioxidnak nincs csúcsa a középső infravörösben, de a mellette gyakran töltőanyagként használt anyagnak, például a bárium-szulfátnak van – így a kapott spektrum félreértelmezhető lehet, ha egyéb vizsgálatot nem végzünk.

#### *Szerves és szervetlen anyagok keverékei*

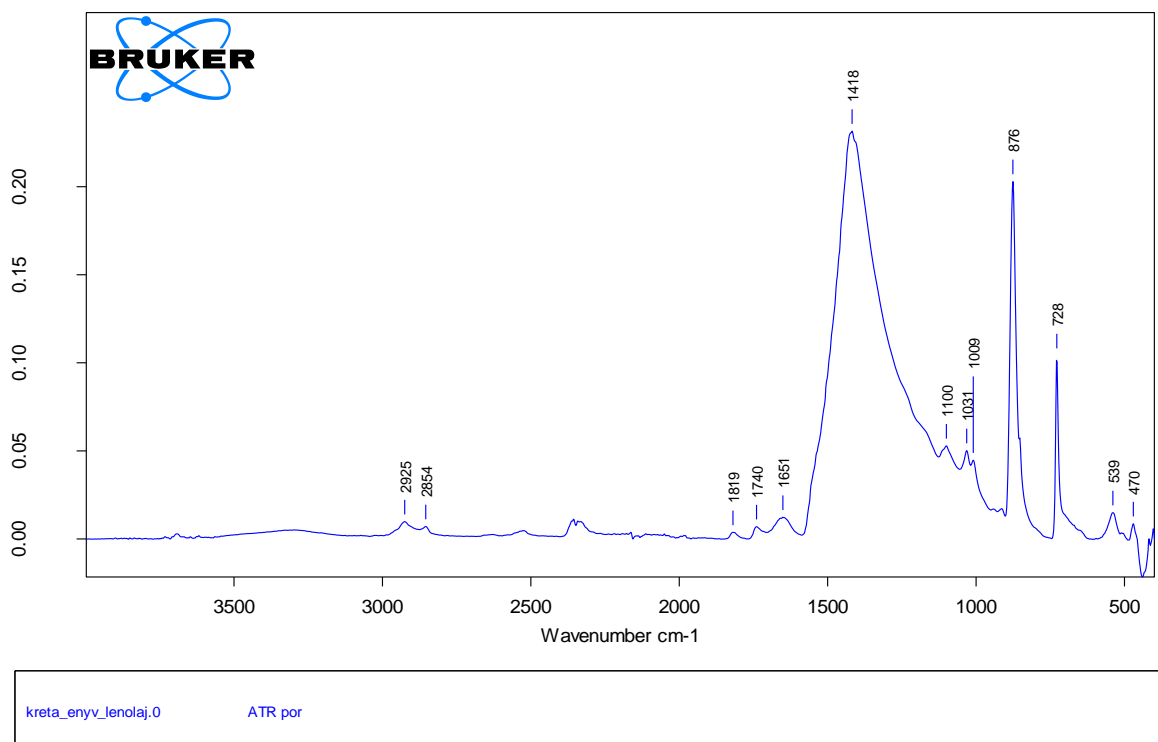
*A következő fejezet Derrick et al. 1999-ben megjelent Infrared Spectroscopy in Conservation Science című könyve alapján készült.*

Az alapozó- és festett rétegek keverékek (kötőanyag és töltőanyag/pigment), és az összetevők mennyiségével egyenesen arányos a spektrumon jelentkező abszorpciós sávok intenzitása. A keverék rétegek spektrumai annál bonyolultabbak, minél több anyag alkotja őket. Ezért mindenképpen célszerű előzetesen olyan tesztek (pl. mikrokémiai, cseppentéses) és vizsgálatokat (fénymikroszkópos: szemcsepreparátum és keresztmetszet, műszeres analízis: SEM-EDS) végezni, amelyekkel szűkíteni tudjuk a lehetséges összetevők típusát. Ha egy anyag spektrumát egyértelműen felismerjük, ki lehet vonni a spektrumból a rá jellemző csúcsokat – de ez gyakran olyan információ veszteséghez vezet, amiért nem éri meg a műveletet elvégezni, ugyanis a „megmaradó spektrum” rosszul értelmezhetővé válik (*Ivana Kopecká és Eva Svobodová közlése alapján*).



55. kép: Hegyi kréta és enyv keverékének spektruma

A szervesetlen összetevők sokkal könnyebben meghatározhatók egy festett réteg spektrumán, mint a szervesek. Ennek egyik oka, hogy a kötőanyag sokkal kisebb koncentrációban (kb. 3:1) van jelen. Még abban az esetben is, ha ez az arány 50:50%, akkor is kisebb a kötőanyag sávok relatív intenzitása. Ennek oka a különböző funkciós csoportok eltérő dipólus momentuma, kötés erőssége, és molekuláris környezete. A keverékekben szereplő anyagok kimutatási határa általában 5% körüli, de ez változhat az anyagok abszorpcióképességétől, és az összetevők számától függően 1-30% között.



56. kép: Hegyi kréta, enyv és lenolaj keverékének spektruma

Meilunas és társai (Meilunas et al 1990) tanulmányukban természetesen öregedett és mesterségesen UV sugárzással öregített, különböző módokon előkezelt és kezeletlen pigment és kötőanyag keverékeket vizsgáltak. A tojássárgája, tojás-olaj emulzió kimutatási lehetőségeit szintén tanulmányozták, valamint az ólomfehérrel és hematittal (vas-oxid vörös) kevert rétegek változásait. Centeno és társai (Centeno et al 2004) ólom fehér pigment hatását vizsgálták FTIR-rel fehérje tartalmú kötőanyagokra. Spektrumaikkal igazolták a keverék anyagokban bekövetkező kémiai változásokat. Boon és társai (Boon et al 2005) FTIR tanulmányok a pigmentek hatásairól az öregedő olajokra címmel jelentettek meg cikket. Írásukban 13 különböző pigment és száradó olaj keverékét vizsgálták meg, és elemezték a spektrumok eltéréseit.

Jennifer Pilc és Raymond White, a londoni National Gallery tudományos részlegének munkatársai az 1990-es évek elejétől rendszeresen publikálják az FTIR-rel végzett méréseik eredményeit a folyóirat National Gallery Technical Bulletin Analysis of paint media című rovatában. Egyik első publikációjukban (National Gallery Technical Bulletin, 1995, volume 16, pp. 73-84.) röviden összegzik a technika előnyeit és hátrányait, ismertetik az addigi legelőnyösebbnek vélt beállításokat, kiemelik a mintabeágyazáshoz általánosan használt epoxi és poliészter gyanták problémáit a mérések során. Felhívják a figyelmet a FTIR együttes alkalmazására más analitikai módszerekkel – így például a GC-MS eljárással, amelyet

rutinszerűen kombinálnak az infravörös technikával a National Galleryben. Ily módon részletesebb, és pontosabb eredményeket kaptak. Mintaikban száradó olajat, fehérjét, és poliszacharidot is kimutattak, de rámutatnak a pigmentekkel kevert kötőanyag vizsgálatának nehézségeire is.

Egy-egy kutatás alkalmával a szakemberek gyakran saját spektrum adatbázist építettek fel, mivel a kereskedelmi forgalomban kapható könyvtárak nem tartalmazták a számukra szükséges spektrumokat. Ilyen módon számos különböző műtárgyak kutatásával foglalkozó intézet hozott létre saját könyvtárat, amelyek pigmentek, kötőanyagok, gyanták és egyéb festészeti, vagy restaurálással kapcsolatos anyagok spektrumait tartalmazzák.

## V. KUTATÁSI RÉSZ

### V.1 Fluoreszcens tesztek

#### V.1.1 A tesztekhez használt reagensek és minták

##### V.1.1.1 Reagensek

A következő fejezetben röviden ismertetem azokat a fluoreszcens reagenseket, amelyekkel a kutatásom során dolgoztam. A színezékek oldhatóságával, reakcióival, specifikusságukkal kapcsolatos leírások Richard Wolbers (*Wolbers, 2000*) és Stephan Schaefer (*Schaefer, 1996*) munkáin alapulnak.

#### Olaj színezékek

##### Rhodamine B

*Más nevek:* Tetraethyl Rhodamine, Brilliant Pink B, Rhodamine O, Basic Violet 10

*CAS szám:* 81-88-9

*Képlete:*  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

*Molekulatömege:* 479.01 g/mol

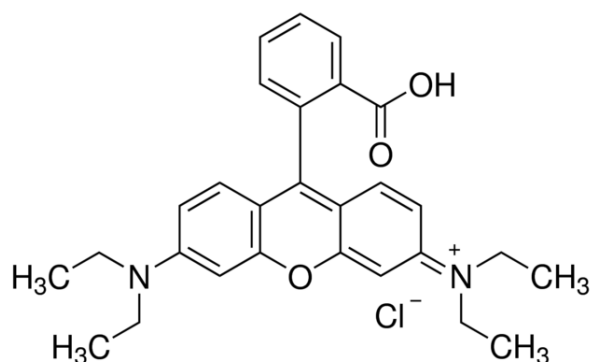
*Fizikai megjelenése:* vörös por, vörös oldat

*Koncentráció:* 0,02-0,2% etanolban

([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

*Oldhatóság:* Poláros oldószerekben, nem poláros és poláros oldatok keverékében. Általánosan etanolban használják, Wolbers ezt az oldatot xilollal ajánlja vegyíteni, hogy a kimutatni kívánt anyaghoz „beállítsuk” a reagens polaritási tulajdonságait.

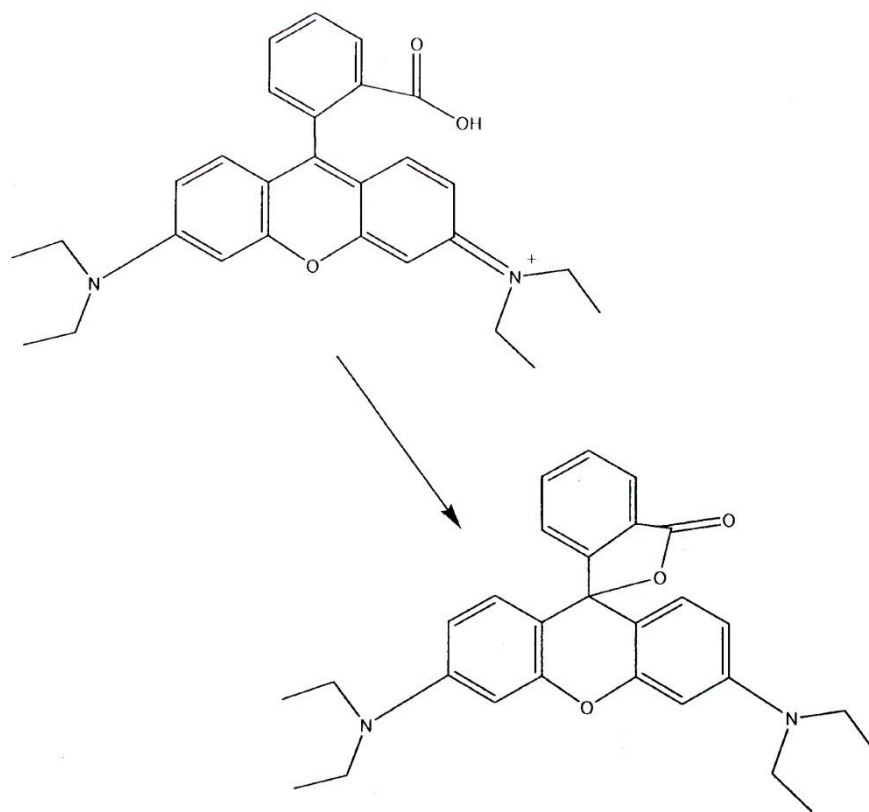
*Kimutat:* száradó olajokat. A Rhodamine B „beoldódik” a kimutatni kívánt anyagba és normál fényben élénkvorósen színezi meg.



57. kép: A Rhodamine B molekulaszervezete

*Színezési folyamat:* A Rhodamine B poláros környezetben nem lumineszkál, amikor azonban reakcióba lép az olajokkal vagy zsírokkal, „kevésbé” poláros közegbe kerül, és egy olyan molekulát hoz létre, ami megfelelő gerjesztés mellett fluoreszkál.

*Specifikusság:* A színezék gyakorlatilag „feloldódik” a lipidekben, de reakcióba lép a trigliceridekkel is, és Wolbers feltételezése szerint olyan műanyagokkal is, amelyekben polimerek helyettesítik a zsírsav funkciós csoportokat (pl. alkidok, poliuretánok). Száradó és nem száradó olajokkal egyaránt reagálhat. Wolbers további megfigyelései szerint az öregedett trigliceridekhez kevésbé tud a színezék kapcsolódni. A szakember felveti, hogy a szappanok, vagy detergensok, ha nagy koncentrációban fordulnak elő a mintában, szintén felvehetik a Rhodamine B-t.



58. kép: A Rhodamine B színezési folyamata

*Gerjesztés és szűrőválasztás:* Gerjesztési maximuma az elektromágneses sugárzás zöld tartományában található. Schaefer ajánlása szerint UV-val gerjesztve jobban vizsgálhatóak lesznek a mintáink, ugyanis a lerakódott reagens így kevésbé fluoreszkál.

*Fluoreszcencia színe:* narancssárgástól a vörösig

## 2,7 Dichlorofluorescein

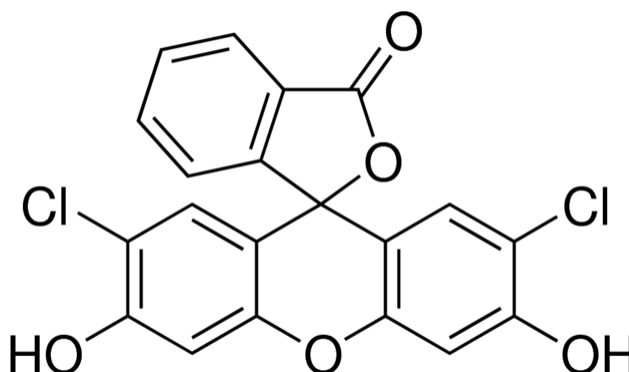
Más nevek: -

CAS szám: 76-54-0

Képlete:  $C_{20}H_{10}Cl_2O_5$

Molekulatömege: 401,20 g/mol

Fizikai megjelenése: zölde por,  
sárgászöld oldat



59. kép: A Dichlorofluorescein molekulaszervezete

Koncentráció: 0,02-0,2% etanolban

([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

Oldhatóság: Poláros oldószerekben, valamint nem poláros és poláros anyagok vegyületeiben.

Kimutat: szárado és nem szárado olajokat (lipideket)

Színezési folyamat: a dichlorofluorescein molekula szervezete nem változik meg, amikor beoldódik egy anyagba. Attól függően, hogy telített vagy telítetlen zsírsavakkal reagál, fluoreszcenciájának színe a vörösetől a sárgásig változhat (Wolbers, 2000).

Specifikusság: nincs adat

Gerjesztés és szűrőválasztás: UV

Fluoreszcencia színe: vörösetől a sárgáig

## Fehérje színezékek

### Fluorescamine

*Más nevek:* Fluram

*CAS szám:* 38183-12-9

*Képlete:* C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>

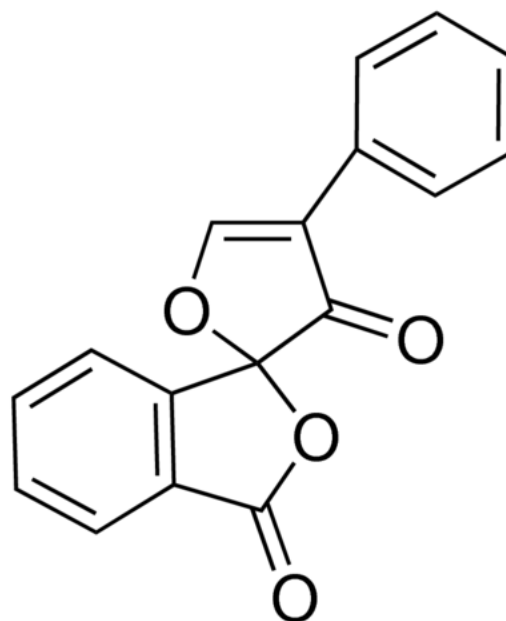
*Molekulatömege:* 278,26 g/mol

*Fizikai megjelenése:* fehér por, fehéres színű oldat

*Koncentráció:* 0.05% acetonban.

([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

*Oldhatóság:* poláros oldószerekben, többek között vízben, acetonban és alkoholokban. Fehérje kimutatásához víztartalmú oldószereket nem ajánlott használni, erre a célra analitikai tisztaságú aceton ajánlott.

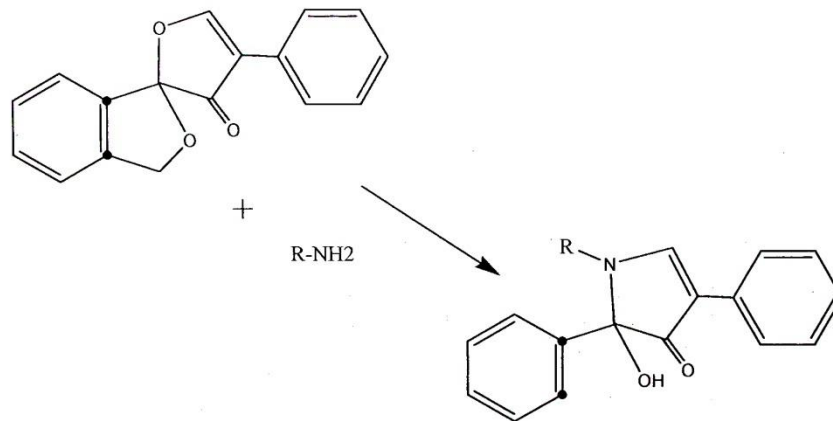


60. kép: A Fluorescamine molekulászerkezete

*Kimutat:* szabad amino csoportokat, vagyis aminosavakat, peptideket, fehérjéket.

*Színezési folyamat:* az acetonban feloldott reagens önmagában még nem, azonban ha aminos csoporttal kapcsolódik, kékes-fehéren fluoreszkál. A színezék reakciójáért az izotiocianát csoport felelős.





61. kép: A Fluorescamine színezési folyamata

*Specifikusság:* Wolbers szerint a reagens specifikusabb, mint a többi izotiocianát tartalmú reagens, mert kizárólag az amino csoportokkal hoz létre kötést. Hátránya, hogy a kimutatni kívánt fehérjék szintén kékes-fehéren autofluoreszkálnak, ugyanúgy, mint a reagens, így nehéz megkülönböztetni őket.

*Gerjesztés és szűrőválasztás:* UV

*Fluoreszcencia színe:* kékes-fehér

## Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate

Más nevek: Texas Red isothiocyanate

CAS szám: 95197-95-8

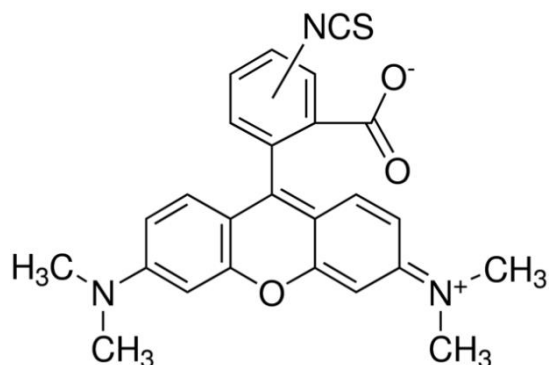
Képlete:  $C_{25}H_{21}N_3O_3S$

Molekulatömege: 443,52 g/mol

Fizikai megjelenése oldatban élénkvrös

Koncentráció: 0,2% acetonban

([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))



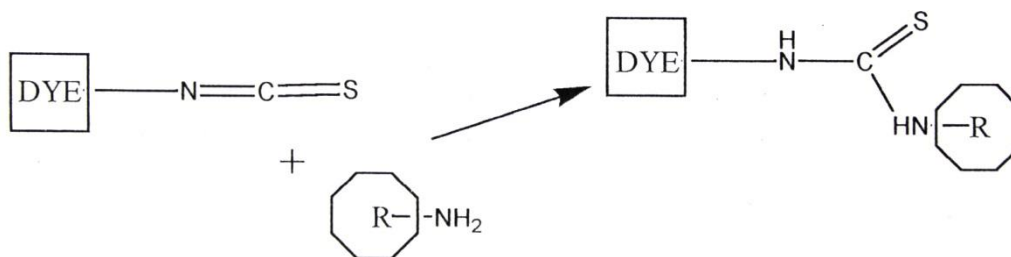
62. kép: A Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate molekulaszervezete

Oldhatóság: általában poláros oldószerekben, beleértve a vizet, acetonban, és alkoholokban.

A fehérje kimutatáshoz analitikai tisztaságú acetont ajánlanak, a 0.2%-os oldat közel telített.

Kimutat: fehérjéket, fehérje tartalmú anyagokat.

Színezési folyamat: A reagens víz hiányában az amino csoportokkal kovalens kötést hoz létre.



63. kép: A Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate színezési folyamata

Specifikusság: Amennyiben az oldószerben vagy a mintában víz található, az befolyásolhatja az eredményt, ugyanis a színezék rendkívül könnyen reagál vele. Nedvesség hatására az izociotianát csoportok elveszítik reakció képességüket az amino csoportok felé (Wolbers).

Gerjesztés és szűrőválasztás: UV

Fluoreszcencia színe: vörös

## Lissamine Rhodamine Sulfonyl Chloride

*Más nevek:* Sulforodamine B acid chloride

*CAS szám:* 62796-29-6

*Képlete:* C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

*Molekulatömege:* 577,11 g/mol

*Fizikai megjelenése:* vörös oldatban

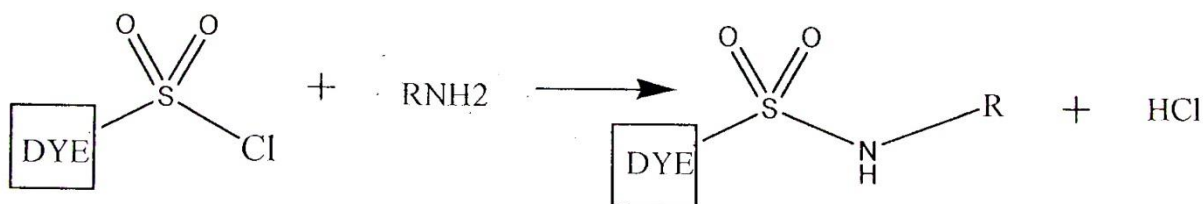
*Koncentráció:* 0,2% acetonban

([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

*Oldhatóság:* poláros oldószerekben. Fehérje kimutatásához analitikai tisztaságú aceton ajánlott.

*Kimutat:* fehérjéket, fehérje tartalmú anyagokat.

*Színezési folyamat:* A reagens víz hiányában az amino csoportokkal kötést hoz létre.

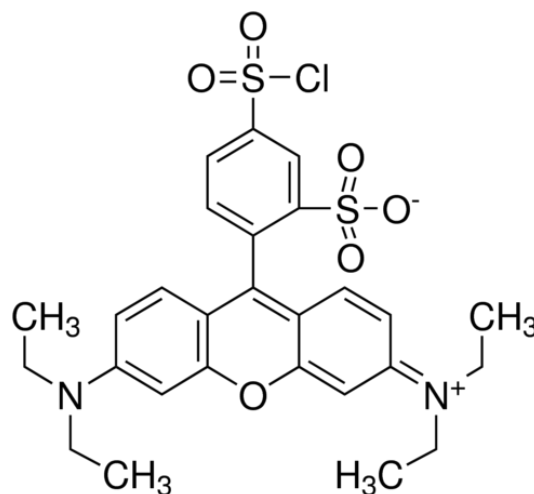


65. kép: A Lissamine Rhodamine Sulfonyl Chloride színezési folyamata

*Specifikusság:* alkoholokkal, és karboxil tartalmú anyagokkal képes reakcióba lépni. Vízre – csakúgy, mint a TRITC – szintén rendkívül érzékeny, és a nedvesség befolyásolhatja a színezék reaktivitását.

*Gerjesztés és szűrőválasztás:* UV

*Fluoreszcencia színe:* vöröses



64. kép: A Lissamine Rhodamine Sulfonyl Chloride molekulászerkezete

### ***V.1.1.2 Minták***

A tesztekhez használt mintákat minden esetben kétkomponensű epoxi műgyantába (Araldit) ágyaztam, és keresztmetszet-csiszolatokat készítettem belőlük. A példákat polarizációs mikroszkóppal vizsgáltam, és különböző nagyítású fényképeket készítettem róluk a színezés előtt és után, a Magyar Képzőművészeti Egyetemen. Az alábbiakban csoportokba sorolva röviden ismertetem az egyes minta típusokat, eredetük, koruk és összetételük szerint.

#### **Ismert összetételű, általam készített minták „A” jelű sorozat**

A reagensek teszteléséhez egy összehasonlító mintasort készítettem különböző kötőanyag és pigment tartalmú példákkal, abból a célból, hogy az egyes színezékek reakciót 100%-ig ismert összetételű darabokon vizsgálhassam. A „standard-sor” összeállításánál arra törekedtem, hogy a leggyakrabban használt enyvfajták, kazein- és tojástempera technika, valamint olaj keverékek szerepeljenek a listában. A pigmentek kiválasztásakor szem előtt tartottam, hogy a festékréteg színe ne befolyásolhassa a reakció kiértékelését, ezért a fehér mellett döntöttem. Az összes kötőanyag változathoz ólomfehérrel (bázisos ólom-karbonát,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) és titánfehérrel (titán-dioxid,  $\text{TiO}_2$ ) is készítettem mintát, hogy eldönthessem, az egyes pigmentek jelenléte befolyásolhatja-e a színezési reakciók eredményét. Az alapozóréteg minden esetben enyves kréta volt, a szigetelő réteg bőrenyv. Az „A” jelű sorozat elkészítésére 2011. december elején került sor.

#### **Kérdéses összetételű, műtárgykból vett minták (jelölés: B, BN, CSF, EG, I, FE, ME, PM, VT, Ji, Szi, Csi, Di, So, Ski)**

A műtárgykból vett minták némelyikéről nagy valószínűséggel megállapítható az alapozó- és festékréteg összetétele, másokról viszont nem jelenthetőek ki egyértelműen ezek az adatok. A műtárgyak széles időtartamot ölelnek át: koruk 150 év és 600 év között változik. A mintákat a Magyar Képzőművészeti Egyetem 2010/11-es és 2011/12-es évfolyamának negyed- és ötödéves hallgatói bocsátották a rendelkezésemre. A színezések során kapott eredményeket összehasonlítottam a kötőanyagokra vonatkozó feltételezésekkel, és a FTIR mérési eredményekkel.

## V.1.2 A tesztek kivitelezése

### *V.1.2.1 A színezések paraméterei, módosítások*

Már a színezések megkezdése előtt felvetődtek olyan kérdések, amelyek alapjaiban befolyásolhatják a tesztek végeredményét, de a témával foglalkozó szakemberek nem adtak meg pontos adatokat, folyamatleírásokat például olyan lényeges paraméterek esetében, mint a pontos színezési idő, a kimosó oldószer anyaga, a kimosás pontos módja (áztatás, vagy áttörlés). A következőkben röviden összefoglalom, mely szempontokat kell még figyelembe venni az olaj- és a fehérje színezékeknél.

#### Olaj színezékek: RHOD B és 2,7 DIOC

##### *A színező reagens koncentrációja a „hordozó” oldatban*

Wolbers szerint célszerű a színezést egy töményebb oldattal kezdeni (akár a kereskedelemben előre összeállított oldat 10x-es koncentrációjú verziójával, ami azt jelenti, hogy 2%-os oldattal) (Wolbers, 2000). Magasabb koncentráció esetén több reagens kerül a mintára, elvileg rövidebb idő alatt zajlik le a reakció. A magasabb koncentráció azonban növelheti a hibás színezés mértékét. Schaefer rámutat, hogy a túlszínezés hibás színezést eredményezhet, amit utólagos kimosással nem lehet korrigálni (Schaefer, 1996). Tesztjeim során kisebb (0,2%-os) koncentrációjú oldatot használtam, a Wolbersnél ajánlott töményebb helyett.

##### *A kimosó oldószer*

Wolbers ajánlása szerint a kimosó oldatnak is polárosnak kell lennie, hogy a színezéket (amely színezési mechanizmusa a polaritáson alapszik) képes legyen a mintából kiöblíteni azokról a részokről, ahol csak „gyengén” – vagyis nem specifikusan kötődött. Hozzáteszi, hogy ennek az oldószernek kevésbé polárosnak kell lennie, mint a reagenst közvetítő etanol, de kellő mértékben legyen poláros ahhoz, hogy a reagens „kötődjön” hozzá. (Wolbers, 2000) Mivel ebben az esetben sem nevez meg kimosó oldatot konkrétan, az oldószer polaritási skálája, és más olaj színezékek irodalma alapján igyekeztem ennek a feltételnek megfelelő anyagot használni. Lillian-Masschelein Kleiner az Oil Red O (látható tartományban színező olaj reagensnél) kimosó oldószernek 60%-os isopropanol használatát javasolja (Masschelein-Kleiner, 1986). Szakdolgozatomban alkalmaztam ezt a kimosó oldatot az Oil Red O-val megszínezett mintáknál, de nem bizonyult elég hatékonynak (Varga, 2012). Az oldódási adatok és Wolbers meghatározása alapján ezért a kimosáshoz az isopropanolhoz

nagymértékben hasonló, de attól kissé polárosabb propanolt választottam, abban a reményben, hogy több nem specifikusan kötődött reagenst tudok eltávolítani ezzel az anyaggal. Mivel a víz polaritási értéke jóval magasabb az etanolénál és az isopropanolénál is, nem felelt meg Wolbers ajánlásának, ezért nem alkalmaztam a kimosó oldatban.

Fehérje színezékek: FLUR, TRITC, LISSA

*A minta előkezelése, a fehérjék denaturálása*

Wolbers említi (Wolbers, 2000), hogy az aminosavak kimutatásához az öregedett fehérjék lúgos anyaggal történő előkezelése segítségünkre lehet, így növelhetjük a helyes elszíneződés mértékét. Scafer (Schaefer, 1996) kifejti, hogy a fehérjék denaturálása gyenge lúggal könnyebbé teszi a színezék számára az aminosav csoportokat. Megjegyzi továbbá, hogy a denaturálás hatására a fehérjék kevésbé lesznek vízzoldhatóak, így csökkenhet a kioldódás mértéke. A szakemberek konkrét anyagot nem ajánlanak a denaturáláshoz, a fenti kritériumokat figyelembe véve a gyenge lúgnak számító ammónium-hidroxid 8% (vegyes) oldatát választottam a mintáim előkezeléséhez.

*A kimosó oldószer*

Mivel a reagens víz érzékeny, a felesleges, vagy nem specifikusan kötődött színezék eltávolításához a minták felületéről acetont használtam.

### **A tesztek kivitelezése olaj színezékek (RHOD és 2,7 DIOC) esetében**

A színezési folyamat megegyezik az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintái és az ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták esetében.

*1. sorozat: vízmentes reagenssel színezve*

*reagens: 0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörlés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörlés*

*2. sorozat: víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz*

*reagens: 0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban, 5% víz hozzáadásával*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörlés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörlés*

### **A tesztek kivitelezése, fehérje színezékek (FLUR, TRITC, LISSA) esetében**

A színezési folyamat megegyezik az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintái és az ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták esetében. A FLUR reagensnél 0,05%-os koncentrációjú oldatot, a LISSA és TRITC esetében 0,2%-os oldatokat használtunk.

*1. sorozat: előkezelés nélkül színezve*

*előkezelés: nincs*

*reagens: 0,05%-os (FLUR) és 0,2%-os (TRITC és LISSA) koncentrációjú oldat vízmentes acetoneban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)*

*kimosás/áttörítés: acetoneos vattacsomóval többszöri áttörítés*

*2. sorozat: előkezelést követően színezve*

*előkezelés: fehérje denaturálása 5 percig 8% (vegyes) NH<sub>4</sub>OH-ban*

*reagens: 0,05%-os (FLUR) és 0,2%-os (TRITC és LISSA) koncentrációjú oldat vízmentes acetoneban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)*

*kimosás/áttörítés: acetoneos vattacsomóval többszöri áttörítés*

### V.1.3 A tesztek kiértékelése

A tesztek eredményeit négy kategóriába soroltam.

Pozitív (+) eredménynek tekintetem, ha a minta adott rétege egyenletesen, erőteljesen, jól láthatóan elszíneződött. Ebben az esetben a teszt szerint a réteg biztosan tartalmazza a kimutatandó anyagot (fehérjét vagy olajat).

Negatív (-) eredménynek azokat a próbákat ítéltam, amikor színváltozás egyáltalán nem következett be. A kiértékelésnél tehát ezek a rétegek a tesztek szerint biztosan nem tartalmaznak fehérjét vagy olajat.

Nem egyértelmű (/) az eredmény azokban az esetekben, ha a vizsgált réteg részben, foltosan, vagy nagyon gyengén színeződött csak el. Ezt a csoportot úgy határoztam meg, hogy a réteg tartalmazhatja a kimutatandó anyagot - csak kis mennyiségben, vagy keverékben - ugyanakkor hibásan is elszíneződhetett.

Nem értékelhető (0) egy teszt akkor, ha a réteg túl vékony ahhoz, hogy el tudjuk dönteni, elszíneződött vagy sem. Azok az esetek is ebbe a kategóriába kerültek, ha a réteg UV és/vagy BV gerjesztésben túl sötét ahhoz, hogy a színreakciót egyértelműen megítéljük. Szintén ebbe a kategóriába kerültek azok az esetek, amikor a reagens oldószere, vagy az előkezeléshez használt anyag kioldotta a réteget, és ezért nem lehetett értékelni azt.

A keresztmetszetek porózus részeibe – elsősorban az alapozókba - sok esetben beszívódott a beöntéshez használt epoxi műgyanta. Ultraviola gerjesztésnél ezek a részek fényesen lumineszkálnak. A reagens nem színezik el ezeket a területeket, ezért a kiértékelésnél a műgyanta okozta foltokat nem vettem figyelembe.

Az ismert összetételű minták esetében („A” jelű sorozat) a fenti kategóriák mellett az igaz és hamis állításokat is bevezettem, hogy pontosan követhetővé váljon, mennyire megbízható az adott színezék.

Az ismeretlen mintáknál (műtárgyakból származók), az igaz és hamis állításokat nem alkalmaztam, mert a FTIR mérésekkel kiegészítve is csak feltételezhetjük a rétegek kötőanyagát.



### V.1.3.1 Ismert összetételű minták színezésének eredményei

#### Olaj színezékek (RHOD B és 2,7 DIOC)

#### **Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Rhodamine B reagenssel**

*1. sorozat: vízmentes reagenssel színezve*

*reagens: 0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörítés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörítés*

*2. sorozat: víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz*

*reagens: 0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban, 5% víz hozzáadásával*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörítés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörítés*

<b><i>Minta jele és összetétele</i></b>	<b><i>Vízmentes reagenssel színezve</i></b>		<b><i>Víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz</i></b>	
<b>A 1.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: /	hamis /
tojástempera + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 2.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
tojástempera + títánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 3.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: +	hamis +
bórax-kazein + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: +	hamis +
<b>A 4.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +

bóráx-kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +
<b>A 5.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
csontenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +
<b>A 6.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
zselatin + titánfehér festékréteg	alapozó: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +
<b>A 7.5</b> enyves kréta alapozó	hamis +	hamis +	alapozó: +	hamis +
bőrenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: +	hamis +
<b>A 8.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
csontenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg: -	igaz -
<b>A 9.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: +	hamis +
zselatin + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: +	hamis +
<b>A 10.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
bőrenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: +	hamis +
<b>A 11.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
lenolaj + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 12.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +

lenolajkence + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 13.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
lenolaj + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 14.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
lenolajkence + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 15.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
lenolajkence + velencei terpentín + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 16.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
lenolajkence + velencei terpentín + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 17.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
mész kazein + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 18.5</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: +	hamis +
mész kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: +	hamis +

4. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Rhodamine B reagenssel

## EREDMÉNYEK – Rhodamine B, olaj kimutatásra

### Vízmentes reagenssel színezve

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozók</b>			
<i>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</i>  <i>18 réteg</i> <i>A 1.5-A 18.5</i>	várható eredmény: -	hamis +: 12  hamis /: 6	igaz -: 0
<b>Festékrétegek</b>			
<i>kizárólag fehérje tartalmúak:</i>  <i>10 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis +: 3  hamis /: 6	igaz -: 1
<i>ólomfehér</i>  <i>5 réteg</i> <i>A 3.5, A 8.5, A 9.5, A 10.5,</i> <i>A 17.5</i>		ólomfehér /: 4	igaz -: 1
<i>títánfehér</i>  <i>5 réteg</i> <i>A 4.5, A 5.5, A 6.5, A 7.5,</i> <i>A 18.6</i>		hamis +: 3  hamis /: 2	
<i>kizárólag olaj tartalmúak:</i>  <i>4 réteg</i> <i>A11.5, A12.5, A13.5, A</i> <i>14.5</i>	várható eredmény: +		igaz +: 0  igaz /: 4
<i>ólomfehér</i>  <i>A 11.6, A 12.6</i>			igaz /: 2
<i>títánfehér</i>			igaz /: 2

13.6, A 14.6			
<b>olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmaznak:</b>  2 réteg	várható eredmény: + vagy /		igaz +: 1  igaz /: 1
<b>ólomfehér</b>  A 15.5			igaz +: 1
<b>títánfehér</b>  A 14.6			igaz /: 1
<b>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</b>  2 réteg	várható eredmény: + és /		igaz +: 1  igaz /: 1
<b>ólomfehér</b>  A 1.5			igaz /: 1
<b>títánfehér</b>  A 2.5			igaz +: 1

5.táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes Rhodamine B reagenssel megszínezett mintáinak eredményei

Az olajok és zsírok kimutatására szolgáló Rhodamine B a kizárólag fehérje kötőanyagú alapozók esetében nem bizonyult megbízhatónak – változó intenzitással, de minden esetben elszínezte azokat, ennek egyik lehetséges oka a pórusos szerkezet lehet.

A kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegeknél 10-ből csak egy esetben nem színezte el a réteget. A többi enyvvel, és kazeinnel készült réteggel reagált valamilyen mértékben. Tehát a reagens nem volt megbízható a kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegeket illetően sem.

A títánfehérrel kevert rétegek minden esetben elszíneződtek, és nagyobb arányban egyértelműen (3 hamis pozitív eredmény, 2 nem egyértelmű pozitív eredmény), mint az ólomfehérrel keverték (4 hamis nem egyértelmű eredmény, 1 igaz negatív eredmény). Ólomfehérrel keverve egy esetben nem színeződött el a réteg hamisan.

A kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegeknél mind a 4 réteg reagált valamilyen mértékben a színezéssel, de nem egyenletesen, és eltérő intenzitással színeződtek el.

Azoknál a festékrétegeknél, amelyek olajat és gyantát is tartalmaznak, 1 esetben pozitív igaz, 1-ben pedig nem egyértelmű igaz eredményt kaptunk.

A színezék részben vagy teljesen elszínezte az olajat és fehérjét is tartalmazó összes réteget, 1 pozitív igaz, 1 nem egyértelmű igaz eredményt kaptunk.

Tehát ezek alapján kijelenthetjük, hogy a színezék az olajtartalmú festett rétegeket jól elszínezi, de sajnos a nem olajtartalmú, fehérje tartalmú rétegeket is hamisan megszínezte. A teszt a kísérletsor alapján nem bizonyult megbízhatónak.

## EREDMÉNYEK – Rhodamine B, olaj kimutatására

*Víz (5%) hozzáadásával a reagens oldatban*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozók</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</b>  <i>18 réteg</i>  <i>A 1.5 – A 18.5</i>	várható eredmény: -	hamis +: 14  hamis /: 4	igaz -: 0
<b>Festékrétegek</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmúak:</b>  <i>10 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis +: 8  hamis /: 1	igaz -: 1
<b>ólomfehér</b>  <i>5 réteg</i>  <i>A 3.5, A 8.5, A 9.5, A 10.5, A 17.5</i>		hamis +: 3  hamis /: 1	igaz -: 1
<b>titanfehér</b>  <i>5 réteg</i>  <i>A 4.5, A 5.5, A 6.5, A 7.5, A 18.6</i>		hamis +: 5  hamis /: 0	
<b>kizárólag olaj tartalmúak:</b>  <i>4 réteg</i>  <i>A11.5, A12.5, A13.5, A 14.5</i>	várható eredmény: +		igaz +: 3  igaz /: 1
<b>ólomfehér</b>  <i>A 11.6, A 12.6</i>			igaz +: 3  igaz /: 1
<b>titanfehér</b>  <i>13.6, A 14.6</i>			igaz +: 2
<b>olajat és gyantát (velencei terpentín) is</b>	várható eredmény: + vagy		igaz +: 2 (1ó, 1t)

<b>tartalmaznak:</b> 2 réteg A 15.5, A 16.5	/		igaz /: 0
<b>ólomfehér</b> A 15.5			igaz +: 1
<b>títánfehér</b> A 14.6			igaz +: 1
<b>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</b> 2 réteg A 1.5, A 2.5	várható eredmény: + és /		igaz +: 1 igaz /: 1
<b>ólomfehér</b> A 1.5			igaz /: 1
<b>títánfehér</b> A 2.5			igaz +: 1

6.táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat víztartalmú Rhodamine B reagenssel megszínezett mintáinak eredményei

A Rhodamine B reagens vízzel keverve is elszínezte az összes kizárólag fehérje tartalmú alapozót. 14 hamis pozitív, 4 hamis nem egyértelmű eredményt kaptunk, negatív eredményt egyet sem.

A kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegeknél 10-ből csak egy esetben nem színezte el a réteget valamilyen mértékben.

A kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegeknél 1 igaz, de nem egyértelmű eredmény, és 3 pozitív, egyértelmű eredményt kaptunk, tehát minden olajat tartalmazó réteg elszíneződött valamilyen mértékben.

Annál a két festékrétegnél, amelyek olajat és gyantát is tartalmaznak, mindkét esetben pozitív, igaz eredményt kaptunk.

A reagens vízzel keverve is elszínezte az olajat és fehérjét is tartalmazó rétegeket, 1 pozitív igaz, 1 nem egyértelmű igaz eredményt kaptunk.

Összegezve az oldat módosításával is megbízhatatlannak bizonyult a reagens.



## Összegzés

Rétegek	Vízmentes reagens	Vizes reagens
<b>Alapozó</b> <i>18 réteg</i>	hamis +: 12 hamis /: 6	hamis +: 14 hamis /: 4
<b>Kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegek</b> <i>10 réteg</i>	hamis +: 3 hamis /: 6 igaz -: 1	hamis +: 8 hamis /: 1 igaz -: 1
<b>ólomfehér</b> <i>5 réteg</i>	hamis /: 4 igaz -: 1	hamis +: 3 hamis /: 1 igaz -: 1
<b>títánfehér</b> <i>5 réteg</i>	hamis +: 3 hamis /: 2	
<b>Kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek</b> <i>4 réteg</i>	igaz /: 4	igaz +: 3 igaz /: 1
<b>ólomfehér</b> <i>2 réteg</i>	igaz /: 2	igaz +: 1 igaz /: 1
<b>títánfehér</b> <i>2 réteg</i>	igaz /: 2	igaz +: 2
<b>Olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmazó festékrétegek</b> <i>2 réteg</i>	igaz +: 1 igaz /: 1	igaz +: 2
<b>ólomfehér</b> <i>1 réteg</i>	igaz +: 1	igaz +: 1
<b>títánfehér</b> <i>2 réteg</i>	igaz /: 1	igaz +: 1
<b>Fehérjét és olajat is tartalmazó festékrétegek</b>	igaz +: 1 igaz /: 1	igaz +: 1 igaz /: 1

<i>2 réteg</i>		
<b>ólomfehér</b> <i>1 réteg</i>	igaz /: 1	igaz /: 1
<b>títánfehér</b> <i>1 réteg</i>	igaz +: 1	igaz +: 1

7. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes és víztartalmú Rhodamine B reagenssel megszínezett mintáinak összesítő eredményei

A víz hozzáadásával a színezék oldathoz a rétegek egyenletesebben, erőteljesebben színeződtek el, csökkent a nem egyértelmű eredmények száma. Ebből következik, hogy nőtt a hamis pozitív eredmények száma, de az igaz pozitívoké is.

A kizárólag fehérje kötőanyagú alapozókat mindkét változat az összes esetben elszínezte valamilyen mértékben. Az alapozóknál a vízmentes reagenshez képest 2-vel nőtt a hamis pozitív eredmények száma víz hozzáadásával. A standard mintákon tehát a színezék egyik variánsa sem bizonyult megbízhatónak csak fehérjét tartalmazó alapozórétegek esetében.

A kizárólag fehérje kötőanyagú rétegeknél mindkét változattal 1-1 negatív eredményt kaptunk, a többi esetben tapasztaltunk valamilyen mértékű elszíneződést. Víz hozzáadásával szintén nőtt a hamis pozitív rétegek száma a nem egyértelműekhez képest. A standard mintákon tehát a reagens egyik változata sem volt megbízható.

A kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek mindegyike elszíneződött mindkét oldattal. Víz hozzáadásával egyértelműbb, egyenletesebb lett a színreakció.

Általánosságban elmondható, hogy az ólomfehérrel kevert rétegek között több a nem egyértelmű eredmény, mint a títánfehérekkel keverték esetében. Mivel a két pigment eredményei ilyen eltérőek, elképzelhető, hogy a pigmentek befolyásolhatják a végbemenő reakciókat. Ez a feltételezés azonban csak további kutatásokkal lenne igazolható.

Az olaj és gyanta keverékével készített rétegeknél szintén minden réteg elváltozott, víz hozzáadásával nőtt a pozitív eredmények száma.

A fehérje és olaj keverékek esetében is az összes réteg reagált: az eredmények megegyeznek a két változattal végzett tesztekkel.

Összegezve kijelenthetjük, hogy az általunk vizsgált, ismert összetételű mintákon a Rhodamine B reagens kizárólag fehérje tartalmú kötőanyagoknál nem működik

megbízhatóan, mert szinte minden esetben elszínezi azokat. A reagens oldat módosításával nem csökkent a hibásan elváltozott rétegek száma.

A kizárólag olajjal készült és olajat is tartalmazó keverék rétegek minden esetben elszíneződtek, de változó intenzitással, és gyakran nem egyenletesen. A vizes reagenssel nőtt az egyértelmű eredmények száma.

Ezek alapján kijelenthető, hogy a reagens az olajtartalom kimutatására alkalmas, de mivel a fehérje tartalmú anyagokkal is elszíneződik, a megbízhatósága minimális.

**Ismert összetételű, „A” jelű sorozatmegszínezése 2,7 Dichlorofluoresceinnel, olaj kimutatására**

*1. sorozat: vízmentes reagenssel színezve*

*reagens: 0,2%-os koncentrációban vízmentes etanolban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörítés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörítés*

*2. sorozat: víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz*

*reagens: 0,2%-os koncentrációban vízmentes etanolban, 5% víz hozzáadásával*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörítés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörítés*

<b><i>Minta jele és összetétele</i></b>	<b><i>Vízmentes reagenssel színezve</i></b>		<b><i>Víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz</i></b>	
<b>A 1.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
tojástempera + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 2.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: +	hamis +
tojástempera + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: /	igaz /
<b>A 3.6</b> enyves kréta alapozó	-	-	-	-
bórax-kazein + ólomfehér festékréteg	-	-	-	-
<b>A 4.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
bórax-kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +

<b>A 5.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: /	hamis /
csontenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +
<b>A 6.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
zselatin + titánfehér festékréteg	alapozó: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +
<b>A 7.6</b> enyves kréta alapozó	-	-	-	-
bőrenyv + titánfehér festékréteg	-	-	-	-
<b>A 8.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: -	igaz -
csontenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: +	hamis +
<b>A 9.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: -	igaz -
zselatin + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +
<b>A 10.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: /	hamis /
bőrenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 11.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
lenolaj + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 12.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
lenolajkence + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 13.6</b>	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +

enyves kréta alapozó				
lenolaj + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 14.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
lenolajkence + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 15.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
lenolajkence + velencei terpentín + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 16.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
lenolajkence + velencei terpentín + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 17.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	hamis /	alapozó: /	hamis /
mész kazein + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: -	igaz -
<b>A 18.6</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	hamis +	alapozó: +	hamis +
mész kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +

8. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel

## EREDMÉNYEK – 2,7 Dichlorofluorescein, olaj kimutatására

### Vízmentes reagenssel színezve

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozók</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</b>  <i>16 réteg</i>  <i>A1.6 – A 18.6</i>	várható eredmény: -	hamis +: 8  hamis /: 8	igaz -: 0
<b>Festékrétegek</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmúak:</b>  <i>8 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis +: 5  hamis /: 3	igaz -: 0
<b>ólomfehér</b>  <i>4 réteg</i>  <i>A 8.6, A 9.6, A 10.6, A 17.6</i>		hamis +: 1  hamis /: 3	
<b>títánfehér</b>  <i>4 réteg</i>  <i>A 4.6, A 5.6, A 6.6, A 18.6</i>		hamis +: 4  hamis /: 0	
<b>kizárólag olaj tartalmúak:</b>  <i>4 réteg</i>  <i>A11.6, A12.6, A13.6, A 14.6</i>	várható eredmény: +		igaz +: 2 lenolaj  igaz /: 2 lenolajkence
<b>ólomfehér</b>  <i>A 11.6, A 12.6</i>			igaz +: 1 lenolaj  igaz /: 1 lenolajkence
<b>títánfehér</b>  <i>13.6, A 14.6</i>			igaz +: 1 lenolaj  igaz /: 1 lenolajkence
<b>olajat és gyantát (velencei terpentín) is</b>	várható eredmény: + és /		igaz +: 1

<b>tartalmaznak:</b> 2 réteg			igaz /: 1
<b>ólomfehér</b> A 15.6			igaz /: 1
<b>titánfehér</b> A 16.6			igaz +: 1
<b>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</b> 2 réteg	várható eredmény: + és /		igaz +: 2
<b>ólomfehér</b> A 1.6			igaz +: 1
<b>titánfehér</b> A 2.6			igaz +: 1

9. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett mintáinak eredményei

Vízmentes reagenssel színezve minden fehérje kötőanyagú alapozó elszíneződött részben vagy teljesen, tehát hamis pozitív és hamis nem egyértelmű eredményt adtak, egyenlő arányban.

Minden titánfehérrel kevert, fehérje kötőanyagú festékréteg hamis pozitív, az ólomfehérrel kevert rétegek közül 1 hamis pozitív, és 3 nem egyértelmű hamis lett.

Minden lenolaj tartalmú réteg igaz pozitív, a lenolajkencés rétegek nem egyértelmű igaz eredményt adtak, pigmenttől függetlenül.

Mindkettő olajat és gyantát is tartalmazó réteg elszíneződött, az ólomfehér tartalmú nem egyértelmű, a titánfehér igaz pozitív eredményt adott.

Az olajat és fehérjét is tartalmazó rétegek szintén igaz pozitív eredményt adtak.



## EREDMÉNYEK – 2,7 Dichlorofluorescein, olaj kimutatására

*Víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozók</b>			
<i>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</i>  <i>16 réteg</i> <i>A1.6 – A 18.6</i>	várható eredmény: -	hamis +: 7  hamis /: 7	igaz -: 2
<b>Festékrétegek</b>			
<i>kizárólag fehérje tartalmúak:</i>  <i>8 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis +: 6  hamis /: 1	igaz -: 1
<i>ólomfehér</i>  <i>4 réteg</i> <i>A 8.6, A 9.6, A 10.6, A 17.6</i>		hamis +: 4  hamis /: 0	
<i>títánfehér</i>  <i>4 réteg</i> <i>A 4.6, A 5.6, A 6.6, A 18.6</i>		hamis +: 2  hamis /: 1	igaz -: 1
<i>kizárólag olaj tartalmúak:</i>  <i>4 réteg</i> <i>A11.6, A12.6, A13.6, A 14.6</i>	várható eredmény: +		igaz +: 3  igaz /: 1
<i>ólomfehér</i>  <i>A 11.6, A 12.6</i>			igaz +: 1  igaz /: 1 lenolajkence
<i>títánfehér</i>  <i>13.6, A 14.6</i>			igaz +: 2  igaz /: 0
<i>olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmaznak:</i>			igaz +: 1  igaz /: 1

<i>2 réteg</i>			
<b>ólomfehér</b> A 15.6			igaz /: 1
<b>títánfehér</b> A 16.6			igaz +: 1
<b>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</b> <i>2 réteg</i>	várható eredmény: + és /		igaz +: 1 igaz /: 1
<b>ólomfehér</b> A 1.6			igaz +: 1
<b>títánfehér</b> A 2.6			igaz /: 1

10. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat víztartalmú 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett mintáinak eredményei

Az alapozó rétegek közül 14 adott hamis pozitív vagy nem egyértelmű eredményt, 2 nem színeződött el, tehát ezek igazak.

Egy kivétellel az összes fehérje tartalmú festékréteg elszíneződött, 6 egyértelműen (hamis pozitív), egy pedig részben (hamis nem egyértelmű). Minden títánfehérrel kevert réteg hamis pozitív lett. Az ólomfehérrel kevert rétegek közül 1 nem egyértelmű hamis, 2 hamis pozitív, egy pedig nem színeződött el (igaz -).

Minden lenolaj tartalmú réteg elszíneződött, de a lenolajkencés rétegek közül az ólomfehér tartalmú nem egyértelműen, a többi egyértelműen.

Az olajat és gyantát is tartalmazó rétegek közül mindkettő elszíneződött, de az ólomfehér tartalmú nem egyértelműen, a títánfehér viszont egyértelműen.

A fehérjét és olajat is tartalmazó rétegek mindegyike elszíneződött részben vagy teljesen, az ólomfehérrel kevert egyértelmű, a títánfehér tartalmú nem egyértelmű eredményt adott.

## Összegzés

Rétegek	Vízmentes reagens	Vizes reagens
<b>Alapozó</b> 16 réteg	hamis +: 8 hamis /: 8	hamis +: 7 hamis /: 7 igaz -: 2
<b>Kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegek</b> 8 réteg	hamis +: 5 hamis /: 3	hamis +: 6 hamis /: 1 igaz -: 1
<b>ólomfehér</b> 4 réteg	hamis +: 1 hamis /: 3	hamis +: 2 hamis /: 1 igaz -: 1
<b>títánfehér</b> 4 réteg	hamis +: 4 hamis /: 0	hamis +: 4 hamis /: 0
<b>Kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek</b> 4 réteg	igaz +: 2 lenolaj igaz /: 2 lenolajkence	igaz +: 3 igaz /: 1
<b>ólomfehér</b> 2 réteg	igaz +: 1 igaz /: 1 lenolajkence	igaz +: 1 igaz /: 1 lenolajkence
<b>títánfehér</b> 2 réteg	igaz +: 1 igaz /: 1 lenolajkence	igaz +: 2 igaz /: 0
<b>Olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmazó festékrétegek</b> 2 réteg	igaz +: 1 igaz /: 1	igaz +: 1 igaz /: 1
<b>ólomfehér</b> 1 réteg	igaz /: 1	igaz /: 1
<b>títánfehér</b> 1 réteg	igaz +: 1	igaz +: 1
<b>Fehérjét és olajat is tartalmazó festékrétegek</b> 2 réteg	igaz +: 2	igaz +: 1 igaz /: 1

<i>ólomfehér</i> <i>1 réteg</i>	igaz +: 1	igaz +: 1
<i>titánfehér</i> <i>1 réteg</i>	igaz +: 1	igaz /: 1

11. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes és víztartalmú 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett mintáinak összesítő eredményei

A fehérje kötőanyagú alapozók esetében vizes reagenssel kismértékben (2-vel) kevesebb hamis pozitív vagy nem egyértelmű hamis eredményt kaptunk. Kettő esetben nem színezte el a Dichlorofluorescein az alapozót.

A kizárólag fehérje tartalmú festékrétegek esetében a vízmentes reagenssel az összes réteg hamisan reagált. Víz hozzáadásával csökkent a nem egyértelmű elszínezések száma, de eggyel több hamis pozitív eredményt kaptunk, és csak egy esetben nem változott el a réteg.

A titánfehérrel kevert fehérje kötőanyagú rétegek 4 hamis pozitív eredményt adtak a reagens mindkét változatával. Vizes reagenssel az ólomfehér és fehérje keverékeknél csökkent a nem egyértelmű eredmények száma: egy esetben nem színeződött el a réteg, egy esetben viszont hamisan igen.

A reagens mindkét változata elszínezte az összes olaj tartalmú festékréteget. A kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek esetében a vizes reagenssel eggyel több egyértelmű igaz pozitív eredményt kaptunk, mint a víz hozzáadása nélkülivel. A bizonytalan eredményt az ólomfehérrel kevert lenolajkence adta. A lenolajkencével készült rétegek általában kevésbé intenzíven és egyenletesen színeződtek el, ezért elképzelhető, hogy ugyanannak az anyagnak eltérő módon előállított változatai máshogy reagálnak a színezéssel.

Az olajat és gyantát tartalmazó rétegek ugyanúgy színeződtek el vizes és vízmentes reagenssel is, a titánfehérrel kevert réteg egyértelmű, az ólomfehérrel kevert nem egyértelműen színeződött el.

A fehérje és olaj keverékek szintén mindkét módon elváltoztak, de a vizes reagenssel a titánfehér réteg kevésbé intenzíven és egyenletesen.

Mivel a titánfehér tartalmú rétegek általában egyenletesebben színeződtek el, mint az ólomfehérrel készültek, elképzelhető, hogy a pigment is befolyásolja valamilyen módon a végbemenő reakciókat.

Összegezve elmondhatjuk, hogy az ismert összetételű mintákon a kizárólag fehérje kötőanyagú rétegeket a Dichlorofluorescein túlnyomó többségében hamisan elszínezte. A

vízmentes reagens az összes esetben hamis eredményt adott, víz hozzáadásával minimálisan csökkent a hibás színezések száma. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy a vizsgált fehérje tartalmú rétegeken a reagens nem működött megbízhatóan.

Az olajjal készült vagy olajat is tartalmazó rétegekkel minden esetben reagált mindkét színezék változat. A vizes reagens néhány esetben növelte az elszíneződés intenzitását, de előfordult, hogy csökkentette.

Tehát kijelenthető, hogy a 2,7 Dichlorofluorescein sem megbízható, hiszen az olaj és a fehérje tartalmú rétegek nagy százalékát egyaránt elszínezte.

**Igaz és hamis eredmények arányai az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin az olaj (RHOD B és 2,7 DIC) színezékek esetében, víz hozzáadása nélkül, és víz (5%) hozzáadásával**

	<b>RHOD B</b>	<b>RHOD B</b>	<b>DIC</b>	<b>DIC</b>
	vízmentes	víz hozzáadásával	vízmentes	víz hozzáadásával
<b>összes alapozó réteg</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>16</b>	<b>16</b>
<i>igaz</i>				2
<i>hamis</i>	18	18	16	14
<b>összes fehérje festékréteg</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<i>igaz</i>	1	1		1
<i>hamis</i>	9	9	8	7
<b>összes olaj festékréteg</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<i>igaz</i>	4	4	4	4
<i>hamis</i>				
<b>összes olaj és gyanta festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>	2	2	2	2
<i>hamis</i>				
<b>összes fehérje és olaj festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>	2	2	2	2
<i>hamis</i>				

12. táblázat: Igaz és hamis eredmények az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin az olaj (RHOD B és 2,7 DIC) színezékek esetében, víz hozzáadása nélkül, és víz (5%) hozzáadásával

	<b>RHOD B</b>	<b>RHOD B</b>	<b>DIOC</b>	<b>DIOC</b>
	vízmentes	víz hozzáadásával	vízmentes	víz hozzáadásával
<b>összes alapozó réteg</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>16</b>	<b>16</b>
<i>igaz</i>				12,5%
<i>hamis</i>	100%	100%	100%	87,5%
<b>összes fehérje festékréteg</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<i>igaz</i>	10%	10%		12,5%
<i>hamis</i>	90%	90%	100%	87,5%
<b>összes olaj festékréteg</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<i>igaz</i>	100%	100%	100%	100%
<i>hamis</i>				
<b>összes olaj és gyanta festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>	100%	100%	100%	100%
<i>hamis</i>				
<b>összes fehérje és olaj festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>	100%	100%	100%	100%
<i>hamis</i>				

13. táblázat: Igaz és hamis eredmények %-os arányai az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin az olaj (RHOD B és 2,7 DIC) színezékek esetében, víz hozzáadása nélkül, és víz (5%) hozzáadásával

	<b>RHOD B</b>	<b>DIC</b>
kizárólag fehérje tartalmú rétegek	28 -100%	24 – 100%
hamis eredmények előkezelés nélkül	27– 96%	24- 100%
hamis eredmények előkezeléssel	27– 96%	21 – 87,5%
<b>hiba %</b>	<b>96%</b>	<b>87,5%</b>

14. táblázat: A kizárólag fehérjét tartalmazó rétegek (28/24) igaz-hamis eredményeinek arányai az „A” jelű mintákon, az olaj színezékekkel (RHOD B, DIC)

#### **Az olaj színezékek (RHOD és DIOC) vízmentes reagens oldattal**

Az olaj színezékek vízmentesen elkészítve minden esetben hamis pozitív eredményt adtak az alapozóknál – vagyis részben vagy teljesen elszínezték azokat.

A fehérje kötőanyagú festékrétegek esetében mindössze egyetlen esetben adtak igaz eredményt (RHOD), vagyis nem történt színváltozás. Az összes többi esetben hamisan elszíneződtek, részben vagy teljesen.

Az olaj kötőanyagú rétegeknél az olaj reagensek az összes réteget elszínezték, és nem adtak hamis eredményt.

A reagensek részben vagy teljesen elszínezték az összes olajat és gyantát is tartalmazó réteget.

Szintén az összes fehérje és olaj kötőanyagú réteg reagált a színezékekkel, vagyis pozitív eredményt adtak.

#### **Az olaj színezékek (RHOD és DIOC) víz hozzáadásával a reagens oldathoz**

Az olaj színezékek víz hozzáadásával az alapozóknál két esetben adtak igaz negatív eredményt (DIOC), az összes többi esetben részben vagy teljesen elszínezték azokat.



A fehérje kötőanyagú festékrétegek esetében mindkét reagens egy-egy igaz eredményt adott, vagyis nem színezte el a réteget. Az összes többi esetben hamisan elszíneződtek, részben vagy teljesen.

Az olaj kötőanyagú rétegeknél az olaj reagensok az összes réteget elszínezték, és nem adtak hamis eredményt.

A reagensok részben vagy teljesen elszínezték az összes olajat és gyantát is tartalmazó réteget is.

Szintén az összes fehérje és olaj kötőanyagú réteg reagált a színezékekkel, vagyis pozitív eredményt adtak.

Összességében elmondható, hogy víz hozzáadása a reagens oldatához a DIOC esetében minimálisan javította színezés pontosságát, de a RHOD eredményeit nem befolyásolta.

### **Az olaj színezékek (RHOD és DIOC) specifikussága a dolgozatban alkalmazott vizsgálati paraméterekkel az ismert összetételű („A” jelű) mintákon**

A Rhodamine B víz hozzáadásával és vízmentesen is egy-egy esetben nem okozott színváltozást. Ez azt jelenti, hogy 36 rétegből 1-1 nem színeződött el. Minden más vizsgált réteggel reagált valamilyen mértékben, tekintet nélkül annak összetételére.

A vízmentes oldatban használt Dichlorofluorescein a vizsgált összes réteget megszínezte valamilyen mértékben. Ez azt jelenti, hogy 32 rétegből 32 elszíneződött, függetlenül a kötőanyag típusától. Víz hozzáadásával három réteg nem adta a pozitív reakciót, vagyis 32 rétegből 3 nem színeződött el.

Ezek alapján kijelenthető, hogy a RHOD B és a DIOC a dolgozatban szereplő, ismert összetételű mintákon, az alkalmazott vizsgálati paraméterekkel nem működtek következetesen és kiszámíthatóan. Mind a két reagens hibaszázaléka 90% körül (RHOD B:96% DIC:87,5%) ami egyértelműen mutatja a két reagens nagyfokú megbízhatatlanságát. Tovább növeli a bizonytalanságot, hogy a kétféle pigment használatával eltérő eredményeket kaptunk, tehát a kötőanyag típusa is befolyásolhatja a reakciókat, ami a valós minták esetén egyértelműen jelentős tényező.

## Ismert összetételű minták színezésének eredményei

### Fehérje színezékek (FLUR, TRITC és LISSA)

Ismert összetételű, „A” jelű sorozatmegszínezése Fluorescamine-nal, fehérje kimutatására

1. sorozat: előkezelés nélkül színezve

előkezelés: nincs

reagens: 0,05%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban

színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)

kimosás/áttörlés: acetonos vattacsomóval többszöri áttörlés

2. sorozat: előkezelést követően színezve

előkezelés: fehérje denaturálása 5 percig 8% (vegyes) NH<sub>4</sub>OH-ban

reagens: 0,05%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban

színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)

kimosás/áttörlés: acetonos vattacsomóval többszöri áttörlés

<b>Minta jele és összetétele</b>	<b>Előkezelés nélkül színezve</b>		<b>Előkezelést követően színezve</b>	
<b>A 1.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: -	hamis -
tojástempera + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: -	hamis -
<b>A 2.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: -	hamis -
tojástempera + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: -	hamis -
<b>A 3.7</b> enyves kréta alapozó	-	-	-	-
bórax-kazein +	-	-	-	-

ólomfehér festékréteg				
<b>A 4.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	igaz /	alapozó: /	igaz /
bórax-kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 5.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
csontenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 6.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
zselatin + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 7.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
bőrenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 8.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
csontenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 9.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
zselatin + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 10.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
bőrenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: +	igaz +
<b>A 11.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +

lenolaj + ólomfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg:-	igaz -
<b>A 12.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz /	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg:-	igaz -
<b>A 13.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolaj + titánfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg: /	hamis /
<b>A 14.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + titánfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg:-	igaz -
<b>A 15.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + velencei terpentín + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 16.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
lenolajkence + velencei terpentín + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 17.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	igaz /	alapozó: /	igaz /
mész kazein + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 18.7</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
mész kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: /	igaz /

15. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Fluorescamine reagenssel

## EREDMÉNYEK – Fluorescamine, fehérje kimutatására

### *Előkezelés nélkül színezte*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozó</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</b>  <i>17 réteg</i>  <i>A1.7 – A 18.7</i>	várható eredmény: +	hamis -: 0	igaz +: 13  igaz /: 4
<b>Festékrétegek</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmúak:</b>  <i>9 réteg</i>	várható eredmény: +	hamis -: 0	igaz +: 2  igaz /: 7
<b>ólomfehér</b>  <i>4 réteg</i>  <i>A 8.7, A 9.7, A 10.7, A 17.7</i>			igaz /: 4
<b>títánfehér</b>  <i>5 réteg</i>  <i>A 4.7, A 5.7, A 6.7, A 7.7, A 18.7</i>			igaz +: 2  igaz /: 3
<b>kizárólag olaj tartalmúak:</b>  <i>4 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis /: 1	igaz -: 3
<b>ólomfehér</b>  <i>A 11.7, A 12.7</i>		hamis /: 1	igaz -: 1
<b>títánfehér</b>  <i>13.7, A 14.7</i>			igaz -: 2
<b>olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmaznak:</b>  <i>2 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis /: 2	

<b>ólomfehér</b> A 15.7		hamis /: 1	
<b>títánfehér</b> A 16.7		hamis /: 1	
<b>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</b> 2 réteg	várható eredmény: + és /		igaz /: 2
<b>ólomfehér</b> A 1.7			igaz /: 1
<b>títánfehér</b> A 2.7			igaz /: 1

16. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Fluorescamine reagenssel, előkezelés nélkül megszínezett mintáinak eredményei

Minden fehérje kötőanyagú alapozó elszíneződött részben vagy teljesen, az egyértelműen elszínezett minták száma több mint 3-szorosa (13) a nem egyértelműen megjelölteknek (4).

Minden kizárólag fehérje kötőanyagú festékréteg elszíneződött részben vagy teljesen. Títánfehérrel kevert rétegek közül 2 egyértelműen, 3 nem egyértelműen színeződött el, az ólomfehérrel készült rétegek mindegyike nem egyértelmű eredményt adott.

Kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek közül 1 hamis, nem egyértelmű eredményt kaptunk, 3 réteg nem színeződött el. A lenolajkence és ólomfehér keveréke adott bizonytalan pozitív eredményt.

Mindkét olajat és gyantát is tartalmazó réteg részben elszíneződött, tehát hamis pozitív eredményt adtak.

Mindkét fehérjét és olajat is tartalmazó minta részben elszíneződött, vagyis igaz, de nem egyértelmű eredményt kaptunk.

## EREDMÉNYEK – Fluorescamine, fehérje kimutatására

### *Előkezelést követően színezve*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozók</b>			
<i>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</i>  <i>17 réteg</i> <i>A1.7 – A 18.7</i>	várható eredmény: +	hamis -: 2	igaz +: 9  igaz /: 6
<b>Festékrétegek</b>			
<i>kizárólag fehérje tartalmúak:</i>  <i>9 réteg</i>	várható eredmény: +	hamis -: 0	igaz +: 4  igaz /: 5
<i>ólomfehér</i>  <i>4 réteg</i> <i>A 8.7, A 9.7, A 10.7, A 17.7</i>			igaz +: 1  igaz /: 3
<i>títánfehér</i>  <i>5 réteg</i> <i>A 4.7, A 5.7, A 6.7, A 7.7, A 18.7</i>			igaz +: 3  igaz /: 2
<i>kizárólag olaj tartalmúak:</i>  <i>4 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis /: 1	igaz -: 3
<i>ólomfehér</i>  <i>A 11.7, A 12.7</i>			igaz -: 2
<i>títánfehér</i>  <i>13.7, A 14.7</i>		hamis /: 1	igaz -: 1
<i>olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmaznak:</i>  <i>2 réteg</i>	várható eredmény: -	hamis /: 2	

<b>ólomfehér</b> A 15.7		hamis /: 1	
<b>títánfehér</b> A 16.7		hamis /: 1	
<b>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</b> 2 réteg	várható eredmény: + és /		igaz /: 2
<b>ólomfehér</b> A 1.7			igaz /: 1
<b>títánfehér</b> A 2.7			igaz /: 1

17. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Fluorescamine reagenssel, előkezelést követően megszínezett mintáinak eredményei

A fehérje kötőanyagú alapozók túlnyomó többsége (15) elszíneződött részben vagy teljesen, vagyis igaz eredményt adtak, 2 pedig nem, tehát ezek hamisak lettek.

Minden kizárólag fehérje kötőanyagú festékréteg elszíneződött részben vagy teljesen. A títánfehérrel keverték több egyértelmű pozitív eredményt adtak, mint az ólomfehérrel készültek.

A kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek színezése során egy hamis, nem egyértelmű eredményt kaptunk.

Mindkét olajat és gyantát is tartalmazó réteg részben hamisan elszíneződött.

Mindkét fehérjét és olajat is tartalmazó minta részben elszíneződött, tehát igaz eredményt adtak.



## Összegzés

Rétegek	Előkezelés nélkül	Előkezelve
<i>Alapozó</i> 17 réteg	igaz +: 13 igaz /: 4 hamis -: 0	igaz +: 9 igaz /: 6 hamis -: 2
<i>Kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegek</i> 9 réteg	igaz +: 2 igaz /: 7	igaz +: 4 igaz /: 5
<i>ólomfehér</i> 4 réteg	igaz /: 4	igaz +: 1 igaz /: 3 hamis -: 0
<i>títánfehér</i> 5 réteg	igaz +: 2 igaz /: 3	igaz +: 3 igaz /: 2
<i>Kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek</i> 4 réteg	igaz -: 3 hamis /: 1	igaz -: 3 hamis /: 1
<i>ólomfehér</i>	igaz -: 1 hamis /: 1	igaz -: 2
<i>títánfehér</i>	igaz -: 2	igaz -: 1 hamis /: 1
<i>Olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmazó festékrétegek</i> 2 réteg	hamis /: 2	hamis /: 2
<i>ólomfehér</i>	hamis /: 1	hamis /: 1
<i>títánfehér</i>	hamis /: 1	hamis /: 1
<i>Fehérjét és olajat is tartalmazó festékrétegek</i> 2 réteg	igaz /: 2	igaz /: 2
<i>ólomfehér</i>	igaz /: 1	igaz /: 1
<i>títánfehér</i>	igaz /: 1	igaz /: 1

18. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Fluorescamine reagenssel előkezelés nélkül és előkezelést követően megszínezett mintáinak összesítő eredményei

Az előkezelés a fehérje kötőanyagú alapozóknál kismértékben növelte a nem egyértelmű elszíneződéseket, és a hamis eredmények számát.

A kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegeknél előkezeléssel kismértékben nőtt az egyértelműen elszínezett rétegek száma, csökkentek a nem egyértelmű eredmények. Tehát a denaturálás az elszíneződés „intenzitását” növelte, de hamis eredményeket nem kaptunk az előkezelést követően.

A kizárólag olaj tartalmú rétegeknél az előkezelés nem csökkentette és nem is növelte a hamisan elszíneződött rétegek számát.

Az olajat és gyantát is tartalmazó rétegeknél az előkezelés után szintén változatlan volt a hamisan elszíneződött rétegek száma.

A fehérjét és olajat is tartalmazó rétegeknél előkezeléssel és előkezelés nélkül is mindkét réteg részben elszíneződött.

Összegezve elmondhatjuk, hogy a Fluorescamine a vizsgált ismert összetételű minták alapozórétegein elég megbízhatóan működött, de a denaturálás rontotta a színezés pontosságát. A kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegeknél mindkét változat csak pozitív eredményeket adott, az előkezelést követően kismértékben nőtt az egyértelműek száma.

A kizárólag olajjal készült festékrétegeknél 75%-ban igaz eredmény született, mindkét változatnál. Az olaj gyanta keverékeknél viszont minden esetben tapasztaltunk gyenge színváltozást, ami hamis eredmény. A fehérje olaj keverékeknél a reagens minden rétegnél pozitív, de nem egyértelmű eredményt adott.

Ennél a reagensnél is több titánfehérrel kevert réteg színeződött el egyértelműen, mint ólomfehérrel készült, vagyis a pigment tartalom elképzelhető, hogy a fehérje színezések reakcióit is befolyásolja valamilyen módon.

**Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Tetrarhodamine isothiocyanate-tal, fehérje kimutatására**

*1. sorozat: előkezelés nélkül színezve*

*előkezelés:* nincs

*reagens:* 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban

*színezési idő:* 2 perc (fedőlemez alatt)

*kimosás/áttörítés:* acetonos vattacsomóval többszöri áttörítés

*2. sorozat: előkezelést követően színezve*

*előkezelés:* fehérje denaturálása 5 percig 8% (vegyes) NH<sub>4</sub>OH-ban

*reagens:* 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban

*színezési idő:* 2 perc (fedőlemez alatt)

*kimosás/áttörítés:* acetonos vattacsomóval többszöri áttörítés

<i>Minta jele és összetétele</i>	<i>Előkezelés nélkül színezve</i>		<i>Előkezelést követően színezve</i>	
<b>A 1.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
tojástempera + ólomfehér festékréteg	festékréteg: -	hamis -	festékréteg: +	igaz +
<b>A 2.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
tojástempera + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 3.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
bórax-kazein + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 4.4</b>	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +

enyves kréta alapozó				
bórax-kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 5.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
csontenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 6.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
zselatin + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 7.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
bőrenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: /	igaz /
<b>A 8.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
csontenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 9.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
zselatin + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 10.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	igaz /	alapozó: /	igaz /
bőrenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: -	hamis -	festékréteg: /	igaz /
<b>A 11.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: /	igaz /	alapozó: +	igaz +
lenolaj + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 12.4</b> enyves kréta	alapozó: /	igaz /	alapozó: +	igaz +

alapozó				
lenolajkence + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 13.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolaj + titánfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg: -	igaz -
<b>A 14.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + titánfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg:-	igaz -
<b>A 15.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + velencei terpentín + ólomfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg: -	igaz -
<b>A 16.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
lenolajkence + velencei terpentín + titánfehér festékréteg	festékréteg: -	igaz -	festékréteg: /	hamis /
<b>A 17.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
mész kazein + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 18.4</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: /	igaz /
mész kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /

19. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Tetrarhodamine isothyocianate reagenssel

## EREDMÉNYEK – Tetrarhodamine isothyocianate, fehérje kimutatására

### *Előkezelés nélkül színezve*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozók</b>			
<b><i>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</i></b>  <i>18 réteg</i>  <i>A1.4 – A 18.4</i>	várható eredmény: +		igaz +: 15  igaz /: 3
<b>Festékrétegek</b>			
<b><i>kizárólag fehérje tartalmúak:</i></b>  <i>10 réteg</i>  <i>A 3.4, A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 8.4, A 9.4, A 10.4, A 17.4, A 18.4</i>	várható eredmény: +	hamis -: 1	igaz +: 4  igaz /: 5
<b><i>ólomfehér</i></b>  <i>5 réteg</i>  <i>A 3.4, A 8.4, A 9.4, A 10.4, A 17.4</i>		hamis -: 1	igaz /: 4
<b><i>títánfehér</i></b>  <i>5 réteg</i>  <i>A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 18.4</i>			igaz +: 4  igaz /: 1
<b><i>kizárólag olaj tartalmúak:</i></b>  <i>4 réteg</i>  <i>A 11.4, A 12.4, 13.4, A 14.4</i>	várható eredmény: -	hamis /: 2	igaz -: 2
<b><i>ólomfehér</i></b>  <i>A 11.4, A 12.4</i>		hamis /: 2	
<b><i>títánfehér</i></b>  <i>13.4, A 14.4</i>			igaz -: 2
<b><i>olajat és gyantát (velencei</i></b>	várható eredmény: -		igaz -: 2

<i>terpentín) is tartalmaznak:</i>  2 réteg A 15.4, A 16.4			
<i>ólomfehér</i> A 15.4			igaz -: 1
<i>titánfehér</i> A 16.4			igaz -: 1
<i>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</i>  2 réteg A 1.4,	várható eredmény: + és /		igaz /: 2
<i>ólomfehér</i> A 1.4, A 2.4			igaz /: 1
<i>titánfehér</i> A 2.4			igaz /: 1

20. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Tetrarhodamine isothyocianate reagenssel, előkezelés nélkül megszínezett mintáinak eredményei

Minden fehérje kötőanyagú alapozó elszíneződött részben vagy teljesen. Az egyértelműen pozitív eredmények száma ötszöröse (15) a nem egyértelműekének (3).

Egy kivétellel minden kizárólag fehérje kötőanyagú festékréteg elszíneződött részben vagy teljesen. Az ólomfehérrel kevert rétegek 1 hamis, és 4 nem egyértelmű igaz eredményt adtak. A titánfehérrel kevert rétegek közül 4 igaz, és 1 nem egyértelmű lett.

A kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek közül 2 hamis, nem egyértelmű eredményt kaptunk, és 2 igaz egyértelműt. Mindkét ólomfehérrel kevert réteg hamis nem egyértelmű eredményt adott, a titánfehérrel keverték nem színeződtek el, vagyis igaz eredményt adtak.

Egyik olajat és gyantát is tartalmazó réteg sem színeződött el, pigmenttől függetlenül, vagyis az eredmények igazak.

Mindkét fehérjét és olajat is tartalmazó réteg részben, nem egyértelműen elszíneződött, tehát mindkét eredmény igaz.

## EREDMÉNYEK – Tetrarhodamine isothyocianate, fehérje kimutatására

*Előkezelést követően színezve*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozó</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</b> <i>18 réteg</i> <i>A1.4 – A 18.4</i>	várható eredmény: +		igaz +: 13 igaz /: 5
<b>Festékrétegek</b>			
<b>kizárólag fehérje tartalmúak:</b> <i>10 réteg</i> <i>A 3.4, A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 8.4, A 9.4, A 10.4, A 17.4, A 18.4</i>	várható eredmény: +		igaz +: 3 igaz /: 7
<b>ólomfehér</b> <i>5 réteg</i> <i>A 3.4, A 8.4, A 9.4, A 10.4, A 17.4</i>			igaz /: 5
<b>títánfehér</b> <i>5 réteg</i> <i>A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 18.4</i>			igaz +: 3 igaz /: 2
<b>kizárólag olaj tartalmúak:</b> <i>4 réteg</i> <i>A 11.4, A 12.4, 13.4, A 14.4</i>	várható eredmény: -	hamis /: 2	igaz -: 2
<b>ólomfehér</b> <i>A 11.4, A 12.4</i>		hamis /: 2	
<b>títánfehér</b> <i>13.4, A 14.4</i>			igaz -: 2
<b>olajat és gyantát (velencei)</b>	várható eredmény: -	hamis /: 1	igaz -: 1



<i>terpentín) is tartalmaznak:</i>  2 réteg A 15.4, A 16.4			
<i>ólomfehér</i> A 15.4			igaz -: 1
<i>títánfehér</i> A 16.4			hamis /: 1
<i>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</i>  2 réteg A 1.4,	várható eredmény: + és /		igaz /: 2
<i>ólomfehér</i> A 1.4, A 2.4			igaz /: 1
<i>títánfehér</i> A 2.4			igaz /: 1

21. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Tetrahydroamine isothiocyanate reagenssel, előkezelést követően megszínezett mintáinak eredményei

Minden fehérje kötőanyagú alapozó elszíneződött részben (5) vagy teljesen (13). A teljesen, egyértelműen elszíneződött rétegek száma kismértékben csökkent az előkezelés hatására.

Minden kizárólag fehérje kötőanyagú festékréteg elszíneződött részben vagy teljesen. Az ólomfehérrel kevert rétegek minden esetben nem egyértelmű eredményt adtak. A titánfehérrel kevert rétegek esetében 3 teljes mértékben és 2 nem egyértelműen színeződött el.

Kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek közül kettő hamis, nem egyértelmű eredményt kaptunk, és kettő igaz egyértelműt. Az ólomfehérrel kevert rétegek hamis nem egyértelmű eredményt adtak, ezzel szemben a titánfehérrel keverték nem színeződtek el, vagyis igazakat.

Az olajat és gyantát tartalmazó rétegek esetében egy hamis nem egyértelmű, és egy igaz eredményt kaptunk. Az ólomfehérrel kevert réteg nem színeződött el, a titánfehérrel kevert réteg hamis, nem egyértelmű eredményt adott.

Mindkét (ólomfehérrel és titánfehérrel kevert) fehérjét és olajat is tartalmazó réteg részben, nem egyértelműen elszíneződött

### Összegzés

Rétegek	Előkezelés nélkül	Előkezelve
<i>Alapozó</i> <i>18 réteg</i>	igaz +: 15 igaz /: 3	igaz +: 13 igaz /: 5
<i>Kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegek</i> <i>10 réteg</i>	igaz +: 4 igaz /: 5 hamis -: 1	igaz +: 3 igaz /: 7
<i>ólomfehér</i> <i>5 réteg</i>	igaz /: 4 hamis -: 1	igaz /: 5
<i>titánfehér</i> <i>5 réteg</i>	igaz +: 4 igaz /: 1	igaz +: 3 igaz /: 2
<i>Kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek</i> <i>4 réteg</i>	igaz -: 2 hamis /: 2	igaz -: 2 hamis /: 2
<i>ólomfehér</i> <i>2 réteg</i>	hamis /: 2	hamis /: 2
<i>titánfehér</i> <i>2 réteg</i>	igaz -: 2	igaz -: 2
<i>Olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmazó festékrétegek</i> <i>2 réteg</i>	igaz -: 2	igaz -: 1 hamis /: 1
<i>ólomfehér</i> <i>1 réteg</i>	igaz -: 1	igaz -: 1
<i>titánfehér</i> <i>1 réteg</i>	igaz -: 1	hamis /: 1
<i>Fehérjét és olajat is tartalmazó festékrétegek</i> <i>2 réteg</i>	igaz /: 2	igaz /: 2

<b>ólomfehér</b> <i>1 réteg</i>	igaz /: 1	igaz /: 1
<b>títánfehér</b> <i>1 réteg</i>	igaz /: 1	igaz /: 1

22. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Tetrahydroamine isothiocyanate reagenssel előkezelés nélkül és előkezelést követően megszínezett mintáinak összesítő eredményei

Az alapozók esetében az előkezelés növelte a nem egyértelmű elszíneződések számát, és csökkentette az igaz egyértelmű eredményekét.

A kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegeknél az előkezeléssel csökkent a hamis eredmények száma, nőtt az igaz nem egyértelműeké, viszont kevesebb lett az igaz pozitívoké. A denaturálást követően az ólomfehérrel kevert rétegeknél csökkent a hamis eredmények száma, a títánfehérrel kevert rétegeknél nőtt a nem egyértelmű eredmények száma.

A kizárólag olaj kötőanyagú rétegeknél az előkezelés nem változtatott az eredményeken. Tehát nem csökkent a hamisan, nem egyértelműen elszíneződött rétegek száma.

Az olajat és gyantát is tartalmazó rétegeknél az előkezelés növelte a hamisan, nem egyértelműen elszíneződött rétegek számát.

A fehérjét és olajat is tartalmazó festékrétegek esetében az eredmények nem változtak az előkezelés hatására.

Összességében elmondhatjuk, hogy a vizsgálat minták alapozóin a TRITC elég megbízhatóan működött, minden fehérje tartalmú réteget elszínezett. Az egyértelmű igaz eredmények száma jóval magasabb a bizonytalanoknál. A fehérje tartalmú rétegeknél az előkezelés nem növelte az elszíneződés intenzitását, hanem inkább csökkentette.

Az olaj kötőanyagú festékrétegeknél egyenlő arányban kaptunk negatív és pozitív eredményeket a TRITC-vel. A gyantát is tartalmazó rétegek esetében a denaturálás minimálisan rontotta a reagens pontosságát. Fehérje és olaj keverékeknél minden réteg részben vagy gyengén elszíneződött, a denaturálás nem befolyásolta a színezék pontosságát.

A fehérje kötőanyagú festékrétegeknél a títánfehérrel készült rétegek több egyértelmű eredményt adtak, mint az ólomfehérrel keverték. Az olajjal készült festékrétegeknél a títánfehér rétegek nem színeződtek el hamisan, az ólomfehérrel keverték igen. Ezek alapján elképzelhető, hogy a pigment típusa a TRITC esetében is befolyásolja a színezési reakciót.

**Ismert összetételű, „A” jelű sorozatmegszínezése Lissamine rhodamine sulfonil chloride-dal, fehérje kimutatására**

*1. sorozat: előkezelés nélkül színezve*

*előkezelés:* nincs

*reagens:* 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetoneban

*színezési idő:* 2 perc (fedőlemez alatt)

*kimosás/áttörlés:* acetonos vattacsomóval többszöri áttörlés

*2. sorozat: előkezelést követően színezve*

*előkezelés:* fehérje denaturálása 5 percig 8% (vegyes) NH<sub>4</sub>OH-ban

*reagens:* 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetoneban

*színezési idő:* 2 perc (fedőlemez alatt)

*kimosás/áttörlés:* acetonos vattacsomóval többszöri áttörlés

<b>Minta jele és összetétele</b>	<b>Előkezelés nélkül színezve</b>		<b>Előkezelést követően színezve</b>	
<b>A 1.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
tojástempera + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 2.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
tojástempera + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 3.8</b> enyves kréta alapozó	-	-	-	-
bórax-kazein + ólomfehér festékréteg	-	-	-	-
<b>A 4.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +

bóráx-kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 5.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
csontenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 6.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
zselatin + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 7.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
bőrenyv + titánfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 8.8</b> enyves kréta alapozó	-	-	-	-
csontenyv + ólomfehér festékréteg	-	-	-	-
<b>A 9.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
zselatin + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 10.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
bőrenyv + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	igaz +	festékréteg: +	igaz +
<b>A 11.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolaj + ólomfehér festékréteg	festékréteg: +	hamis +	festékréteg: +	hamis +
<b>A 12.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +

lenolajkence + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 13.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolaj + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 14.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 15.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + velencei terpentín + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 16.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
lenolajkence + velencei terpentín + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	hamis /	festékréteg: /	hamis /
<b>A 17.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
mész kazein + ólomfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /
<b>A 18.8</b> enyves kréta alapozó	alapozó: +	igaz +	alapozó: +	igaz +
mész kazein + titánfehér festékréteg	festékréteg: /	igaz /	festékréteg: /	igaz /

23. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Lissamine rhodamine sulfonil chloride reagenssel

## EREDMÉNYEK – Lissamine rhodamine sulfonyl chloride, fehérje kimutatására

### *Előkezelés nélkül színezve*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozó</b>			
<b><i>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</i></b>  <i>16 réteg</i>  <i>A1.4 – A 18.4</i>	várható eredmény: +		igaz +: 16
<b>Festékrétegek</b>			
<b><i>kizárólag fehérje tartalmúak:</i></b>  <i>8 réteg</i>  <i>A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 9.4, A 10.4, A 17.4, A 18.4</i>	várható eredmény: +		igaz +: 5  igaz /: 3
<b><i>ólomfehér</i></b>  <i>3 réteg</i>  <i>A 9.4, A 10.4, A 17.4</i>			igaz +: 2  igaz /: 1
<b><i>titanfehér</i></b>  <i>5 réteg</i>  <i>A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 18.4</i>			igaz +: 3  igaz /: 2
<b><i>kizárólag olaj tartalmúak:</i></b>  <i>4 réteg</i>  <i>A 11.4, A 12.4, 13.4, A 14.4</i>	várható eredmény: -	hamis +: 1  hamis /: 3	
<b><i>ólomfehér</i></b>  <i>A 11.4, A 12.4</i>		hamis +: 1  hamis /: 1	
<b><i>titanfehér</i></b>  <i>13.4, A 14.4</i>		hamis /: 2	
<b><i>olajat és gyantát (velencei</i></b>	várható eredmény: -	hamis /: 2	

<i>terpentín) is tartalmaznak:</i>  2 réteg A 15.4, A 16.4			
<i>ólomfehér</i> A 15.4		hamis /: 1	
<i>titánfehér</i> A 16.4		hamis /: 1	
<i>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</i>  2 réteg A 1.4,	várható eredmény: + és /		igaz /: 2
<i>ólomfehér</i> A 1.4, A 2.4			igaz /: 1
<i>titánfehér</i> A 2.4			igaz /: 1

24. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel, előkezelés nélkül megszínezett mintáinak eredményei

Minden fehérje kötőanyagú alapozó egyértelműen elszíneződött, vagyis igaz eredményt adtak.

Egy kivétellel minden kizárólag fehérje kötőanyagú festékréteg elszíneződött részben vagy teljesen. Az ólomfehérrel kevert rétegek 1 nem egyértelmű és 2 egyértelmű pozitív eredményt adtak, a titánfehérrel kevert rétegek pedig 2 nem egyértelmű és 3 egyértelmű pozitív eredményt. A reagens tehát arányaiban hasonlóan színezte el az ólomfehéret és a titánfehéret tartalmazó rétegeket is.

A kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek mindegyike elszíneződött részben vagy teljesen, vagyis minden eredmény hamis lett. Az ólomfehérrel kevert rétegek közül 1 hamis nem egyértelmű, 1 hamis pozitív eredményt adott. A titánfehérrel kevert rétegek közül mindkettő részben, nem egyértelműen színeződött el.

Mindkét olajat és gyantát is tartalmazó (ólomfehérrel és titánfehérrel kevert) réteg részben, nem egyértelműen elszíneződött, pigmenttől függetlenül, vagyis hamis eredményt adtak.



Mindkét fehérjét és olajat is tartalmazó (ólomfehérrel és titánfehérrel kevert) réteg részben elszíneződött, vagyis igaz eredményt adtak.

## EREDMÉNYEK – Lissamine rhodamine sulfonyl chloride, fehérje kimutatására

### *Előkezelést követően színezve*

Rétegek csoportosítása összetételük szerint	Várható eredmény	Hamis eredmények	Igaz eredmények
<b>Alapozók</b>			
<b><i>kizárólag fehérje tartalmú réteg:</i></b>  <i>16 réteg</i> <i>A1.4 – A 18.4</i>	várható eredmény: +		igaz +: 16
<b>Festékrétegek</b>			
<b><i>kizárólag fehérje tartalmúak:</i></b>  <i>8 réteg</i> <i>A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 9.4, A 10.4, A 17.4, A 18.4</i>	várható eredmény: +		igaz +: 5 igaz /: 3
<b><i>ólomfehér</i></b>  <i>3 réteg</i> <i>A 9.4, A 10.4, A 17.4</i>			igaz +: 2 igaz /: 1
<b><i>titánfehér</i></b>  <i>5 réteg</i> <i>A 4.4, A 5.4, A 6.4, A 7.4, A 18.4</i>			igaz +: 3 igaz /: 2
<b><i>kizárólag olaj tartalmúak:</i></b>  <i>4 réteg</i> <i>A 11.4, A 12.4, 13.4, A 14.4</i>	várható eredmény: -	hamis +: 1 hamis /: 3	
<b><i>ólomfehér</i></b>		hamis +: 1	

A 11.4, A 12.4		hamis /: 1	
<b>títánfehér</b> 13.4, A 14.4		hamis /: 2	
<b>olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmaznak:</b> 2 réteg A 15.4, A 16.4	várható eredmény: -	hamis /: 2	
<b>ólomfehér</b> A 15.4		hamis /: 1	
<b>títánfehér</b> A 16.4		hamis /: 1	
<b>fehérjét és olajat is tartalmaznak:</b> 2 réteg A 1.4,	várható eredmény: + és /		igaz /: 2
<b>ólomfehér</b> A 1.4, A 2.4			igaz /: 1
<b>títánfehér</b> A 2.4			igaz /: 1

25. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel, előkezelést követően megszínezett mintáinak eredményei

Az előkezelést követően végzett színezéssel egyetlen eredmény sem módosult a LISSA esetében a denaturálás nélkül végzetthez képest.

## Összegzés

Rétegek	Előkezelés nélkül	Előkezelve
<b>Alapozó</b> 16 réteg	igaz +: 16	igaz +: 16
<b>Kizárólag fehérje kötőanyagú festékrétegek</b> 8 réteg	igaz +: 5 igaz /: 3	igaz +: 5 igaz /: 3
<b>ólomfehér</b> 3 réteg	igaz +: 2 igaz /: 1	igaz +: 2 igaz /: 1
<b>títánfehér</b> 5 réteg	igaz +: 3 igaz /: 2	igaz +: 3 igaz /: 2
<b>Kizárólag olaj kötőanyagú festékrétegek</b> 4 réteg	hamis +: 1 hamis /: 3	hamis +: 1 hamis /: 3
<b>ólomfehér</b> 2 réteg	hamis +: 1 hamis /: 1	hamis +: 1 hamis /: 1
<b>títánfehér</b> 2 réteg	hamis /: 2	hamis /: 2
<b>Olajat és gyantát (velencei terpentín) is tartalmazó festékrétegek</b> 2 réteg	hamis /: 2	hamis /: 2
<b>ólomfehér</b> 1 réteg	hamis /: 1	hamis /: 1
<b>títánfehér</b> 1 réteg	hamis /: 1	hamis /: 1
<b>Fehérjét és olajat is tartalmazó festékrétegek</b> 2 réteg	igaz /: 2	igaz /: 2
<b>ólomfehér</b>	igaz /: 1	igaz /: 1

<i>1 réteg</i>		
<b><i>títánfehér</i></b>	igaz /: 1	igaz /: 1
<i>1 réteg</i>		

26. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Lissamine rhodamine sulfonil chloride reagenssel előkezelés nélkül és előkezelést követően megszínezett mintáinak összesítő eredményei

Az előkezelés egyetlen esetben sem okozott változást az előkezelés nélkül végzett színezés eredményeihez képest.

Összességében elmondhatjuk, hogy a LISSA az összes fehérje kötőanyagú alapozót elszínezte, és nem születtek bizonytalan eredmények. A fehérje tartalmú festékrétegek szintén minden esetben reagáltak, és több egyértelmű mint bizonytalan választ kaptunk.

Viszont szintén elszíneződött a kizárólag olaj tartalmú, vagy olajat és gyantát keverékben tartalmazó rétegek mindegyike. Ugyanez igaz a fehérje és olaj keverék rétegekre.

Mivel a LISSA az összes réteget elszínezte, tekintet nélkül a kötőanyag típusára, előkezelés nélkül, és előkezeléssel is, a reagens a vizsgált mintákon nem bizonyult megbízhatónak.

A títánfehérrel kevert rétegek között több az egyértelműen, egyenletesebben elszíneződött, mint az ólomfehérek között, vagyis elképzelhető, hogy a pigment típusa ennél a reagensnél is befolyásolhatja a színezési reakciót.

Igaz és hamis eredmények arányai az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin a fehérje színezékek (FLUR, TRITC, LISSA) esetében, előkezelés nélkül és előkezelést követően színezve

	<b>FLUR</b>	<b>FLUR</b>	<b>TRITC</b>	<b>TRITC</b>	<b>LISSA</b>	<b>LISSA</b>
	előkezelés nélkül	előkezelést követően	előkezelés nélkül	előkezelést követően	előkezelés nélkül	előkezelést követően
<b>összes alapozó réteg</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>16</b>	<b>16</b>
<i>igaz</i>	17	15	18	18	16	16
<i>hamis</i>		2				
<b>összes fehérje festékréteg</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<i>igaz</i>	9	9	9	10	8	8
<i>hamis</i>			1			
<b>összes olaj festékréteg</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<i>igaz</i>	3	3	2	2		
<i>hamis</i>	1	1	2	2	4	4
<b>összes olaj és gyanta festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>			2	1		
<i>hamis</i>	2	2		1	2	2
<b>összes fehérje és olaj festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>	2	2	1	2	2	2
<i>hamis</i>			1			

27. táblázat: Igaz és hamis eredmények az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin a fehérje színezékek (FLUR, TRITC, LISSA) esetében, előkezelés nélkül és előkezelést követően színezve

	<b>FLUR</b>	<b>FLUR</b>	<b>TRITC</b>	<b>TRITC</b>	<b>LISSA</b>	<b>LISSA</b>
	előkezelés nélkül	előkezelést követően	előkezelés nélkül	előkezelést követően	előkezelés nélkül	előkezelést követően
<b>összes alapozó réteg</b>	<b>17</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>16</b>	<b>16</b>
<i>igaz</i>	100%	88,3%	100%	100%	100%	100%
<i>hamis</i>		11,7%				
<b>összes fehérje festékréteg</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<i>igaz</i>	100%	100%	90%	100%	100%	100%
<i>hamis</i>			10%			
<b>összes olaj festékréteg</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<i>igaz</i>	75%	75%	50%	50%		
<i>hamis</i>	25%	25%	50%	50%	100%	100%
<b>összes olaj és gyanta festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>			100%	50%		
<i>hamis</i>	100%	100%		50%	100%	100%
<b>összes fehérje és olaj festékréteg</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<i>igaz</i>	2	2	1	2	2	2
<i>hamis</i>			1			

28. táblázat: Igaz és hamis eredmények %-os arányai az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin a fehérje színezékek (FLUR, TRITC, LISSA) esetében, előkezelés nélkül és előkezelést követően színezve

**A fehérje színezékek az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin (FLUR, TRITC, LISSA) előkezelés nélkül színezve**

A reagensek előkezelés nélkül minden esetben elszínezték a fehérje tartalmú alapozókat részben vagy teljesen.

A fehérje kötőanyagú festékrétegek közül egy esetben adtak hamis eredményt, vagyis nem színezték el azt (TRITC). A többi esetben igaz pozitív eredményt kaptunk, vagyis történt színreakció.

Az olaj kötőanyagú rétegek esetében a FLUR működött a legpontosabban (3 igaz, 1 hamis eredmény), a TRITC egyenlő arányban adott hamis és igaz eredményeket, a LISSA pedig minden esetben hamisat.

Az olajat és gyantát is tartalmazó rétegeknél a TRITC bizonyult a legmegbízhatóbbnak (2 igaz eredmény), a FLUR és a LISSA is csak hamis eredményeket adtak.

A fehérje és olaj keverék festékrétegeknél a FLUR és a LISSA elszínezték a rétegeket, a TRITC viszont egyenlő arányban adott igaz és hamis eredményeket.

### **A fehérje színezékek az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin (FLUR, TRITC, LISSA) előkezelést követően színezve**

Az előkezelést követően a reagensek az alapozók közül kettőt nem színezték el (FLUR), a többit részben vagy teljesen. Ez azt jelenti, hogy az előkezelés minimálisan rontotta az alapozók esetében a színezék pontosságát.

A fehérje kötőanyagú festékrétegeket minden esetben elszínezte az összes színezék. Az előkezelés nélküli eredményekhez képest tehát minimálisan javította a színezés pontosságát az előkezelés.

Az olaj kötőanyagú rétegeknél nem történt változás az eredményekben az előkezelés hatására.

Az olajat és gyantát is tartalmazó rétegeknél minimálisan romlott a színezékek pontossága, vagyis a TRITC esetében is kaptunk 1 hamis eredményt. A FLUR és a LISSA szintén csak hamis eredményeket adtak.

A fehérje és olaj keverék festékrétegeknél mindhárom reagenssel csak pozitív eredményeket kaptunk, vagyis nagyon kis mértékben javult a pontossági arány.

### **A fehérje színezékek (FLUR, TRITC, LISSA) specifikussága a dolgozatban alkalmazott vizsgálati paraméterekkel az ismert összetételű, „A” jelű mintákon**

A FLUR az előkezelés nélküli mintákon 34 rétegből 31-et színezett el részben vagy teljesen, vagyis 3 réteg esetében nem történt reakció. Az előkezelés hatására 5 réteg nem színeződött el a 34-ből.

A TRITC előkezelés nélkül 4 esetben nem okozott színváltozást és 32 rétegnél igen. Az előkezelés hatására az el nem színezett rétegek száma 3-ra csökkent.

A LISSA előkezelés nélkül és előkezeléssel is mind a 32 réteget elszínezte, függetlenül a kötőanyag típusától.

	<b>FLUR</b>	<b>TRITC</b>	<b>LISSA</b>
fehérjét nem tartalmazó rétegek	6	6	6
hamis eredmények előkezelés nélkül	3	3	6
hamis eredmények előkezeléssel	3	3	6
<b>hiba %</b>	<b>50%</b>	<b>50%</b>	<b>100%</b>

29. táblázat: A fehérjét nem tartalmazó rétegek (6) igaz-hamis eredményeinek arányai az „A” jelű mintákon, a fehérje színezékekkel (FLUR, TRITC, LISSA)

A fenti táblázatban összefoglaltak alapján elmondhatjuk, hogy az előkezelés hatására nem változott a kizárólag olaj kötőanyagú rétegek hamis elszíneződésének száma egyik fehérje reagenssel sem.

Az eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a fentiekben említett fehérje reagensek a dolgozatban használt paraméterekkel az ismert összetételű mintákon nem adnak kellő pontosságú eredményt a kötőanyag meghatározásához, de a FLUR és a TRITC bizonyult pontosabbnak, az olaj tartalmú rétegeket 50% körül hamisan megszínezték.



### V.1.3.2 Ismeretlen összetételű minták színezésének eredményei

#### Olaj színezékek (RHOD B és 2,7 DIOC)

#### **Ismeretlen összetételű minták megszínezése Rhodamine B reagenssel**

*1. sorozat: vízmentes reagenssel színezve*

*reagens: 0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörítés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörítés*

*2. sorozat: víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz*

*reagens: 0,25%-os koncentrációban vízmentes etanolban, 5% víz hozzáadásával*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve*

*kimosás/áttörítés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörítés*

<i>Minta jele, rétegei</i>	<i>Feltételezett kötőanyag</i>	<i>Vízmentes reagenssel színezve</i>	<i>+5% víz a reagens oldatban</i>	<i>FTIR mérés eredménye</i>
<b>B 2</b> fatábla, tempera (?) (és olaj)				
<u>alapozó:</u> egyrétegű, fehér színű, gipsz	fehérje	+	+	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakarnak)
<u>szigetelő réteg</u>		+	-	sikertelen (epoxi kitakar)
<u>1. festékréteg:</u> világoskék (azurit és ólomfehér?)	tempera: fehérje és olaj	-	-	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	+	+	olaj, fehérje (?)
<b>Cs i 2</b> fatábla, tempera és olaj?				nincs mérés
<u>alapozó:</u> sárgás színű, gipsz	fehérje	+	+	
<u>1. festékréteg:</u> kék (?)	olaj	0	0	

<u>lakk</u> : UV sárgás	gyanta	+	+	
<u>lakk</u> : UV kékes	gyanta	+	+	
<u>2. festékréteg</u> : sötétkék	olaj	0	0	
<u>3. festékréteg</u> : sötétkék	olaj	0	0	
<b>Cs t 2</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : kétrétegű, fehér, gipsz	fehérje	+	+	-
<u>1. festékréteg</u> : sárga	olaj	+	+	sikertelen (túl vékony réteg)
<u>2. festékréteg</u> : kék	olaj	+	/	olaj (?)
<u>3. festékréteg</u> : kék	olaj	+	/	olaj (?)
<u>4. festékréteg</u> : kék	olaj	+	/	-
<b>CSF 2</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : sárgás, gipsz	fehérje	/	/	fehérje (?)
<u>1. festékréteg</u> : fehér (ólomfehér), sárgákkal és vörösekkel	olaj	/	/	fehérje (?)
<b>D i 2</b>				nincs mérés
<u>alapozó</u> : sárgás, gipsz, piros, fehér és fekete szemcsékkel		+	/	-
<u>festékréteg</u> : (?)		0	0	-
<u>lakk</u>	gyanta	/	/	-
<b>EG 2</b> vászon, olaj				
<u>1. alapozó</u> : vörös	fehérje	+	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. alapozó</u> : sárga	fehérje	+	/	-
<u>1. festékréteg</u> : fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	/	/	-
<u>2. festékréteg</u> : fehér,	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)

vörösekkel és sárgákkal				
<u>3. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	/	/	-
<u>3. újraalapozás:</u> szürkés	fehérje	+	/	-
<u>4. festékréteg:</u> cinkfehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	+	+	olaj (?)
<b>FE 2</b> vászon, olaj				nincs mérés
<u>alapozó:</u> 3 rétegben, alul vörös és kettő sárga	fehérje	+	/	-
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	/	-
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	/	-
<b>I 2.2</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		+	+	
<u>1. festékréteg:</u> okker/szürke	olaj	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	+	fehérje és olaj (?)
<b>I 4.2</b> fatábla, olaj (?)				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		/	/	
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>4. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<b>I 13.2</b> fatábla, olaj (?)				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		/	/	

<u>1. festékréteg:</u> szürkéskék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj(?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>4. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<b>I 14.2</b> fatábla, olaj (?)				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		/	/	
<u>1. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	+	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	+	/	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	+	/	fehérje és olaj (?)
<b>PM 2</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás, két rétegben	fehérje	+	/	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	/	/	olaj (?)
<b>S k i 2</b>				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	+	+	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakarnak)
<u>1. festékréteg:</u> okker színű	tempera	/	/	olaj
<u>2. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	/	/	olaj és fehérje (?)
<b>S o 2</b>				nincs mérés
<u>alapozó:</u> szürkés-sárga	fehérje	+	+	
<u>1. festékréteg:</u> kék		/	/	
<u>2. festékréteg:</u> vörös		/	/	
<u>3. festékréteg:</u> vörös		/	/	
<u>4. festékréteg:</u> fehér	olaj	/	/	
<b>SZ i 2</b>				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	+	+	fehérje (?)

<u>1. festékréteg:</u> szürke	fehérje és olaj ?	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	fehérje és olaj ?	0	0	fehérje és olaj (?)
<u>lakk</u>		+	+	
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	olaj (?)
<b>VT 2</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	+	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	/	/	olaj (?)

30. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Rhodamine B reagenssel

## Összegzés

	víz nélkül	víz hozzáadásával	víz nélkül	víz hozzáadásával
	az eredmények számszerű eloszlása		az eredmények százalékos eloszlása	
<b><i>összes réteg</i></b>	<b>69</b>	<b>69</b>		
pozitív egyértelmű	36	21	52,1%	30,4%
pozitív nem egyértelmű	25	39	36,2%	56,5%
pozitív összesen	61	60	88,4%	86,9%
negatív	3	4	4,3%	5,7%
nem értékelhető	5	5	7,2%	7,2%
<b><i>alapozók</i></b>	<b>18</b>	<b>18</b>		
pozitív egyértelmű	16	11	88,8%	61,2%
pozitív nem egyértelmű	2	7	11,2%	38,8%
pozitív összesen	18	18	100%	100%

negatív	-	-	-	-
nem értékelhető	-	-	-	-
<b><i>festékrétegek</i></b>	<b>42</b>	<b>42</b>		
pozitív egyértelmű	15	6	35,7%	14,2%
pozitív nem egyértelmű	22	31	52,3%	73,8%
pozitív összesen	34	34	80,9%	80,9%
negatív	-	-	-	-
nem értékelhető	5	5	11,9%	11,9%
<b><i>lakkrétegek</i></b>	<b>4</b>	<b>4</b>		
pozitív egyértelmű	3	3	75%	75%
pozitív nem egyértelmű	1	1	25%	25%
pozitív összesen	4	4	100%	100%
negatív	-	-	-	-
nem értékelhető	-	-	-	-
<b><i>szigetelőrétegek</i></b>	<b>5</b>	<b>5</b>		
pozitív egyértelmű	2	1	40%	20%
pozitív nem egyértelmű	3	3	60%	60%
pozitív összesen	5	4	100%	80%
negatív	-	1	-	20%
nem értékelhető	-	-	-	-

31. táblázat: Rhodamine B reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése

Az összes réteget tekintve a víz hozzáadása a RHOD B-hez minimálisan (1 réteg) csökkentette a reagált rétegek számát, és nőtt a nem egyértelműen elszínezett rétegek száma (14 réteg). Ebből arra következtetünk, hogy a víz hozzáadása vagy valóban csökkenti a hamis kötődés mértékét, vagy a színezés intenzitásában okozhat változást, bár kismértékűt.

Az alapozókat minden esetben elszínezte a reagens, de változó intenzitással. A vízmentes oldattal sokkal több az egyenletesen, élénken lumineszkáló réteget kaptunk. A víz hozzáadása ebben az esetben is a nem egyértelmű eredmények számát növelte.

A festékrétegeknél szintén a nem egyértelmű eredmények száma nőtt a víz hozzáadásának hatására. A negatív, vagyis nem elszínezett rétegek száma nem változott a reagens oldat módosításának hatására.

A lakkrétegeket mind a vízmentes, mind a vizet tartalmazó reagens elszínezte minden esetben. Négyből három esetben egyértelmű eredményt kaptunk, mind a két változattal. A reakció oka, hogy a lakkokat alkotó természetes gyanták oldódnak etanolban.

A szigetelőrétegek közül az összes pozitív reakciót adott a vízmentes reagenssel, részben vagy teljesen. Víz hozzáadásával egy réteg nem színeződött el, a többi igen. Mindkét változatnál több volt a nem egyértelmű eredmény.

A Rhodamine B ismeretlen összetételű minták esetében is, csakúgy, mint az ismerteknél a rétegek túlnyomó többségét elszínezi valamilyen mértékben. Ezt az eredményt önmagában tekintve is kijelenthető, hogy a reagens specifikussága nem elégséges ahhoz, hogy kötőanyag meghatározásra alkalmas legyen.

Az alapozók esetében, ahol az általános kötőanyag az enyv (vagyis fehérje), a reagens elég megbízhatatlannak tűnik. A víz hozzáadása a reagens oldathoz csökkentette az elszíneződések intenzitását, vagyis elképzelhető, hogy valamilyen hatással van a kötési reakcióra – ahogy Schaefer felveti. Viszont egyetlen esetben sem kaptunk negatív eredményt, tehát vagy nem elég hatékony ez a megoldás a színezék precizitásának javítására, vagy a dolgozatban alkalmazott mennyiség nem volt az.

A műtárgyak szemrevételezése, koruk, (esetleg a tisztítópróbák) alapján a festékrétegek mindegyike tartalmazhat olajat. Nagy többségüket valószínűleg száradó olajjal, kisebb részüket esetleg temperával (tojássárgája) készíthették. Minden esetben pozitív eredményre számíthattunk tehát a színezéktől, ami a nem értékelhető rétegektől eltekintve teljesült is.

A lakkrétegek általánosan gyantákból készülnek, és mivel ezeket oldja a reagens oldószereként használt etanol, minden esetben hamis pozitív eredményt kaptunk. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy a reagens a kizárólag gyantából készült rétegeket hamisan elszínezheti.

A szigetelőrétegek általánosan fehérje vagy gyanta (sellak) bevonatok, amelyekkel a hordozó szívó hatását csökkentik. A sellak szintén oldódhat etanolban, viszont narancsos lumineszkálásával jól azonosítható. Az általam vizsgált mintákon nem látható sellak, mint szigetelő réteg. A mintákon végzett 10 tesztből mindössze 1 esetben kaptunk negatív eredményt, ezért a szigetelőrétegeknél is bizonytalannak tűnik a Rhodamine B specifikussága.

## Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták megszínezése 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel

1. sorozat: vízmentes reagenssel színezve

reagens: 0,2%-os koncentrációban vízmentes etanolban

színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve

kimosás/áttörlés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörlés

2. sorozat: víz (5%) hozzáadásával a reagens oldathoz

reagens: 0,2%-os koncentrációban vízmentes etanolban, 5% víz hozzáadásával

színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt) 2 csepp pipettából a keresztmetszetre cseppentve

kimosás/áttörlés: propanolos vattacsomóval többszöri áttörlés

<i>Minta jele, rétegei</i>	<i>Feltételezett kötőanyag</i>	<i>Vízmentes reagenssel színezve</i>	<i>+5% víz a reagens oldatban</i>	<i>FTIR mérés eredménye</i>
<b>CSF 1</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : sárgás, gipsz	fehérje	/	/	fehérje (?)
<u>1. festékréteg</u> : fehér (sárgákkal és vörösekkel)	olaj	/	/	fehérje (?)
<u>lakk</u>	gyanta	/	/	-
<u>2. festékréteg</u> : szürke	olaj	/	0	-
<b>Cs i 1</b> fatábla, tempera és olaj?				nincs mérés
<u>alapozó</u> : sárgás színű, gipsz	fehérje	/	+	
<u>1. festékréteg</u> : kék (?)	olaj	0	0	
<u>lakk</u> : UV sárgás	gyanta	-	0	
<u>lakk</u> : UV kékes	gyanta	-	0	
<u>2. festékréteg</u> : sötétkék	olaj	-	0	



<u>3. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	-	0	
<b>EG 1</b> vászon, olaj				
<u>1. alapozó:</u> vörös	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. alapozó:</u> sárga	fehérje	/	/	-
<u>1. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	-	/	-
<u>2. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	/	/	-
<u>3. újraalapozás:</u> szürkés	olaj	/	/	-
<u>4. festékréteg:</u> cinkfehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	+	+	olaj (?)
<b>I 14.1</b> fatábla, olaj (?)				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		-	/	-
<u>1. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<b>J i 1</b> fatábla, tempera				
<u>1. alapozó:</u> 2 rétegben, fehér	fehérje	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. alapozó:</u> sárga	fehérje	+	+	
<u>1. festékréteg:</u> fehér	tempera: fehérje és olaj	/	/	
<u>2. réteg:</u> bólusz (?)	fehérje és olaj	/	/	
3. réteg: fém (?)		0	0	
<b>ME 1</b>				

vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> vörös	fehérje	/	/	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	/	/	olaj és fehérje (?)
<u>lakk</u>	gyanta	0	+	-
<b>PM 1</b>				
vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás, két rétegben	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	/	/	olaj (?)
<b>VT 1</b>				
vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	+	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	+	olaj (?)

## Összegzés

	víz nélkül	víz hozzáadásával	víz nélkül	víz hozzáadásával
	az eredmények számszerű eloszlása		az eredmények százalékos eloszlása	
<b>összes réteg</b>	<b>35</b>	<b>35</b>		
pozitív egyértelmű	6	9	17,1%	25,7%
pozitív nem egyértelmű	18	18	51,4%	51,4%
pozitív összesen	24	27	68,5%	77,1%
negatív	8	1	22,8%	2,8%
nem értékelhető	3	7	8,5%	20%
<b>alapozók</b>	<b>11</b>	<b>11</b>		
pozitív egyértelmű	2	3	18,2%	27,2%
pozitív nem egyértelmű	8	7	72,7%	63,6%
pozitív összesen	10	10	90,9%	90,9%
negatív	1	1	9%	9%
nem értékelhető	-	-	-	-
<b>festékrétegek</b>	<b>18</b>	<b>18</b>		
pozitív egyértelmű	5	5	27,7%	27,7%
pozitív nem egyértelmű	8	8	44,4%	44,4%
pozitív összesen	13	13	72,2%	72,2%
negatív	4	-	22,2%	-
nem értékelhető	1	5	5,5%	27,7%
<b>lakkrétegek</b>	<b>4</b>	<b>4</b>		
pozitív egyértelmű	-	1	-	25%
pozitív nem egyértelmű	1	1	25%	25%
pozitív összesen	1	2	25%	50%
negatív	2	-	50%	-
nem értékelhető	1	2	25%	50%
<b>szigetelőrétegek</b>	<b>1</b>	<b>1</b>		

pozitív egyértelmű	-	-	-	-
pozitív nem egyértelmű	-	1	-	100%
pozitív összesen	-	-	-	-
negatív	1	-	100%	-
nem értékelhető	-	-	-	-

32. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel

Az összes réteget tekintve víz hozzáadásával a reagens oldathoz nőtt az egyértelmű pozitív eredmények száma. A részben elszínezett rétegek száma nem változott az oldat összetételének változtatására. A vízmentes reagenssel az elváltozott rétegek száma a nem reagáltak háromszorosa. A vizes reagenssel több réteg színeződött el, mint a vízmentessel.

Az alapozók esetében egy kivétellel az összes réteg elszíneződött részben vagy teljesen, mindkét reagens oldattal. Víz hozzáadásával minimálisan (1-gyel) nőtt az egyértelműen elszínezett rétegek száma. Vagyis a víz jelentősen nem befolyásolta az alapozók elszíneződésének mértékét: nem csökkent a feltételezhetően fehérje kötőanyagú rétegeknél a hamis pozitív eredmények száma.

A festékrétegek esetében ugyanannyi pozitív egyértelmű és nem egyértelmű eredményt kaptunk a vizes reagenssel, mint a víz nélkülivel. A nem értékelhető rétegek száma a vizsgált minták miatt, nem a színezék okán nőtt a vizes oldat esetében (a minták újracsiszolása közben eltűntek egyes rétegek).

A lakkrétegeknél nőtt az elszíneződött rétegek száma a víz hozzáadásával, a nem egyértelmű eredmények száma nem változott.

Az alapozók esetében a DIC egy réteg kivételével az összessel reagált valamilyen mértékben.

**Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták színezési eredményeinek összehasonlító értékelése, RHOD B és DIC reagensekkel**

	<b>RHOD B</b>	<b>RHOD B</b>	<b>2,7 DIC</b>	<b>2,7 DIC</b>
	<b>vízmentes</b>	<b>víz hozzáadásával</b>	<b>vízmentes</b>	<b>víz hozzáadásával</b>
<b><i>összes réteg</i></b>				
pozitív egyértelmű	52,1%	30,4%	17,1%	25,7%
pozitív nem egyértelmű	36,2%	56,5%	51,4%	51,4%
pozitív összesen	88,4%	86,9%	68,5%	77,1%
negatív	4,3%	5,7%	22,8%	2,8%
nem értékelhető	7,2%	7,2%	8,5%	20%
<b><i>alapozók</i></b>				
pozitív egyértelmű	88,8%	61,2%	18,2%	27,2%
pozitív nem egyértelmű	11,2%	38,8%	72,7%	63,6%
pozitív összesen	100%	100%	90,9%	90,9%
negatív	-	-	9%	9%
nem értékelhető	-	-	-	-
<b><i>festékrétegek</i></b>				
pozitív egyértelmű	35,7%	14,2%	27,7%	27,7%
pozitív nem egyértelmű	52,3%	73,8%	44,4%	44,4%
pozitív összesen	80,9%	80,9%	72,2%	72,2%
negatív	-	-	22,2%	-
nem értékelhető	11,9%	11,9%	5,5%	27,7%
<b><i>lakkrétegek</i></b>				
pozitív egyértelmű	75%	75%	-	25%
pozitív nem egyértelmű	25%	25%	25%	25%
pozitív összesen	100%	100%	25%	50%

negatív	-	-	50%	-
nem értékelhető	-	-	25%	50%
<b><i>szigetelőrétegek</i></b>				
pozitív egyértelmű	40%	20%	-	-
pozitív nem egyértelmű	60%	60%	-	100%
pozitív összesen	100%	80%	-	100%
negatív	-	20%	100%	-
nem értékelhető	-	-	-	-

33. táblázat: 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése

### **Összes réteg**

A legkevesebb pozitív egyértelmű eredményt a vízmentes Dichlorofluorescein (17,1%) használatával kaptunk, a legtöbbet pedig a vízmentes Rhodamine B-vel (52,1%). A víz hozzáadása a reagens oldathoz a RHOD B esetében csökkentette a pozitív eredmények számát, a DIC esetében növelte. A RHOD B mindkét változattal több réteget színezett el, mint a DIC azonos módon használva. A legkevesebb pozitív, nem egyértelmű elszíneződést a vízmentes RHOD B (36,2%), a legtöbbet (56,5%) pedig a vízzel kevert RHOD B adta. A DIC mindkét változattal egyenlő mértékben okozta a rétegek részleges elszíneződését. Összességében a vízmentes DIC reagált a legkevesebb réteggel (68,5%), a legtöbbet a vízmentes RHOD B (88,4%). A RHOD B az összes réteg közel 90%-ával reakcióba lépett. A legkevesebb negatív eredményt a vízzel kevert (2,8%), a legtöbbet a vízmentes (22,8%) DIC adta. Egyenlő számú réteget nem tudtunk értékelni a RHOD B mindkét változatával (7,2%-7,2%), a vízzel elegyített DIC használatakor pedig a rétegek 20%-át.

### **Alapozók**

A legkevesebb alapozó réteget a vízmentes DIC színezte el (18,2%), a legtöbbet (88,8%) pedig a vízmentes RHOD B. A víz hozzáadása a reagens oldathoz a RHOD B

esetében csökkentette a reagált rétegek számát, a DIC esetében pedig növelte. A legkevesebb nem egyértelmű eredményt a vízmentes RHOD B adta (11,2%), a legtöbbet a vízmentes DIC (72,7%). A víz hozzáadása a reagens oldathoz a RHOD B-nél növelte, a DIC-nél csökkentette a részben elszínezett rétegek számát. A DIC az összes alapozó 90,9%-ával reagált, míg a RHOD mindet megszínezte. A RHOD B egyik változatával sem kaptunk negatív eredményt, a DIC-vel mindkét módon azonos számú réteg (9%) nem változott el.

### **Festékrétegek**

A festékrétegek esetében a legkevesebb pozitív egyértelmű eredményt a vízzel kevert (14,2%) RHOD B adta, a legtöbbet a vízmentes RHOD B (35,7%). A víz hozzáadása a reagens oldathoz a RHOD B esetében csökkentette, a DIC-nél nem befolyásolta az elszínezett rétegek számát. A DIC a legkevesebb (mindkét változata ugyanannyi, 44,4%) réteget színezte el részben, a vízzel kevert RHOD B a legtöbbet (73,8%). Összességében a DIC mindkét változata 72,2%-át, a RHOD mindkét módon elkészített oldata 80,9%-át színezte el a festékrétegeknek. Negatív eredményt csak DIC vízmentes oldatával kaptunk (22,2%). A legkevesebb nem értékelhető réteget a vízmentes DIC használatával (5,5%), a legtöbbet (27,7%) a vízzel kevert oldatával kaptuk.

### **Lakkrétegek**

Nem kaptunk pozitív egyértelmű eredményt a vízmentes DIC-vel, a legtöbb lakkréteget a RHOD B színezte el (75-75%) mindkét változatával egyenlő mértékben. A nem egyértelmű eredmények száma egyenlő a két reagens összes változatával (25-25%) színezve. A vízmentes DIC a legkevesebb (25%), a RHOD B mindkét módon elkészített oldata pedig az összes lakkréteget elszínezte. Negatív eredményeket csak a vízmentes DIC-vel kaptunk (50%). RHOD B használatával minden lakkréteget tudtunk értékelni, a vízzel kevert DIC alkalmazásával azonban a rétegek fele (50%) értékelhetetlen lett.

### **Szigetelőrétegek**

A DIC egyik változatával sem kaptunk egyértelmű pozitív eredményt, a RHOD B vízmentes változatával pedig a szigetelőrétegek 40%-a teljesen elváltozott. A vízmentes DIC bizonytalan eredményt nem adott, míg vízzel keverve az összes (100%) réteget elszínezte valamilyen mértékben. A vízmentes DIC nem reagált a szigetelőrétegekkel, a vízmentes RHOD B és a vizes DIC pedig valamilyen mértékben az összessel (100-100%). A lakkok esetében az összes réteget értékelni tudtuk.

## Fehérje színezékek (FLUR, TRITC és LISSA)

**Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták megszínezése Flourescamine reagenssel és a minták FTIR mérései alapján feltételezett kötőanyag**

*1. sorozat: előkezelés nélkül színezve*

*előkezelés: nincs*

*reagens: 0,05%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)*

*kimosás/áttörlés: acetonos vattacsomóval többszöri áttörlés*

*2. sorozat: előkezelést követően színezve*

*előkezelés: fehérje denaturálása 5 percig 8% (vegyes) NH<sub>4</sub>OH-ban*

*reagens: 0,05%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)*

*kimosás/áttörlés: acetonos vattacsomóval többszöri áttörlés*

<i>Minta jele, rétegei</i>	<i>Feltételezett kötőanyag</i>	<i>Előkezelés nélkül</i>	<i>Előkezeléssel</i>	<i>FTIR mérés eredménye</i>
<b>B 2</b> fatábla, tempera (?) (és olaj)				
<u>alapozó:</u> egyrétegű, fehér színű, gipsz	fehérje	-	+	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakarnak)
<u>szigetelő réteg</u>		-	0	sikertelen (epoxi kitakar)
<u>1. festékréteg:</u> világoskék (azurit és ólomfehér?)	tempera: fehérje és olaj	-	+	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	-	/	olaj, fehérje (?)
<b>BN 4</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás színű	fehérje	/	0	fehérje és olaj
<u>1. festékréteg:</u> sötétebb	olaj	/	+	olaj és talán fehérje



szürke				
<u>2. festékréteg:</u> világosabb szürke	olaj	/	+	olaj és talán fehérje
<b>CSF 3</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgás, gipsz	fehérje	-	/	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> fehér (ólomfehér), sárgákkal és vörösekkel	olaj	/	-	fehérje (?)
<u>lakk</u>	gyanta	0	0	
<b>Cs i 2</b> fatábla, tempera és olaj?				nincs mérés
<u>alapozó:</u> sárgás színű, gipsz	fehérje	-	+	
<u>1. festékréteg:</u> kék (?)	olaj	0	0	
<u>lakk:</u> UV sárgás	gyanta	-	/	
<u>lakk:</u> UV kékes	gyanta	-	-	
<u>2. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	-	0	
<u>3. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	-	0	
<b>Cs t 1</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> kétrétegű, fehér, gipsz	fehérje	-	/	-
<u>1. festékréteg:</u> sárga	olaj	-	0	sikertelen (túl vékony réteg)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	-	0	olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	-	0	olaj (?)
<u>4. festékréteg:</u> kék	olaj	-	0	-
<b>EG 4</b> vászon, olaj				
<u>1. alapozó:</u> vörös	fehérje	-	0	fehérje és olaj (?)
<u>2. alapozó:</u> sárga	fehérje	-	0	

<u>1. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	-	-	
<u>2. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	-	0	
<u>3. újraalapozás:</u> szürkés	olaj	-	0	
<u>4. festékréteg:</u> cinkfehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	-	0	olaj (?)
<b>FE 4</b> vászon, olaj				nincs mérés
<u>alapozó:</u> 3 rétegben, alul vörös és kettő sárga	fehérje	/	-	-
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	/	-	-
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	/	-	-
<b>I 2.4</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>	fehérje	-	/	-
<u>1. festékréteg:</u> okker/szürke	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<b>I 13.4</b> fatábla, olaj (?)				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	/	fehérje és olaj
<u>szigetelő réteg</u>	fehérje	-	-	-
<u>1. festékréteg:</u> szürkéskék	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>4. festékréteg:</u> kék	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<b>I 14.3</b>				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>

fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>	fehérje	/	/	-
<u>1. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<b>I 16.2</b> fatábla, olaj (?)				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>	fehérje	-	-	-
<u>1. festékréteg:</u> kék	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	-	-	fehérje és olaj (?)
<b>J i 2</b> fatábla, olaj/tempera (?)				
<u>1. alapozó:</u> fehér	fehérje	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>festékréteg:</u> vörös (?)	fehérje	0	0	
<u>lakk/bevonat</u>	gyanta	-	-	
<u>lakk/bevonat</u>	gyanta	-	-	
<b>ME 3</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> vörös	fehérje	/	-	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	-	-	olaj és fehérje (?)
<b>PM 4</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás, két rétegben	fehérje	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	0	0	olaj (?)
<b>S k i 1</b>				

<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	/	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakarnak)
<u>1. festékréteg:</u> okker színű	tempera	-	-	olaj
<u>2. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	-	-	olaj és fehérje (?)
<b>SZ i 2</b> fatábla, tempera?				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	/	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	fehérje és olaj ?	0	0	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	fehérje és olaj ?	0	0	fehérje és olaj (?)
<u>lakk</u>		0	0	
<u>3. festékréteg:</u> kék		-	-	olaj (?)
<b>VT 1</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	-	-	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	-	-	olaj (?)

34. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Fluorescamine reagenssel

	előkezelés nélkül	előkezeléssel	előkezelés nélkül	előkezeléssel
	az eredmények számszerű eloszlása		az eredmények százalékos eloszlása	
<b>összes réteg</b>	<b>70</b>	<b>70</b>		
pozitív egyértelmű	-	6	-	8,5%
pozitív nem egyértelmű	16	17	22,8%	24,2%
pozitív összesen	16	23	22,8 %	32,8%
negatív	47	27	67,1%	38,5%

nem értékelhető	7	20	10%	28,5%
<b><i>alapozók</i></b>	<b>19</b>	<b>19</b>		
pozitív egyértelmű	-	3	-	15,7%
pozitív nem egyértelmű	10	10	52,6%	52,6%
pozitív összesen	10	13	52,6%	68,4%
negatív	9	2	47,3%	10,5%
nem értékelhető	-	4	-	21,%
<b><i>festékrétegek</i></b>	<b>40</b>	<b>40</b>		
pozitív egyértelmű	-	3	-	7,5%
pozitív nem egyértelmű	5	4	12,5%	10%
pozitív összesen	5	7	12,5%	17,5%
negatív	30	20	75%	50%
nem értékelhető	5	13	12,5%	32,5%
<b><i>lakkrétegek</i></b>	<b>6</b>	<b>6</b>		
pozitív egyértelmű	-	-	-	-
pozitív nem egyértelmű	-	1	-	16%
pozitív összesen	-	-	-	16%
negatív	4	3	66%	50%
nem értékelhető	2	2	33,3%	33,3%
<b><i>szigetelőrétegek</i></b>	<b>5</b>	<b>5</b>		
pozitív egyértelmű	-	-	-	-
pozitív nem egyértelmű	1	2	20%	-
pozitív összesen	1	2	20%	-
			80%	20%
negatív	4	2	-	-
nem értékelhető	-	1	-	-

35. táblázat: Fluorescamine reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése

Az összes réteget tekintve pozitív egyértelmű eredményeket csak a denaturált mintáknál kaptunk (6), az előkezelés nélküli színezéseknél nem született pozitív eredmény. A részben elszínezett (nem egyértelmű) rétegek száma mindkét változatnál közel azonos (16-17). Az előkezelés hatására nagymértékben nőtt a nem értékelhető rétegek száma.

Az alapozóknál pozitív egyértelmű eredményeket szintén csak a denaturált mintáknál kaptunk. A részben elszíneződött (nem egyértelmű) eredmények száma megegyezik az előkezelt és előkezelés nélkül végzett tesztek esetében. A denaturálást követően 4 réteget nem tudtunk értékelni, míg előkezelés nélkül minden alapozó értékelhető volt.

A festékrétegeknél, csakúgy, mint az alapozók esetében a denaturálás hatására a nem értékelhető és az egyértelműen elszíneződött rétegek száma nőtt. A részben elváltozott rétegek száma szintén közel azonos (5-4) a két változatnál. Az előkezelés nélkül végzett színezéssel jelentősen több negatív eredményt kaptunk, mint pozitív nem egyértelműt (30-5).

A lakkrétegeknél egyik változatnál se kaptunk egyértelmű pozitív eredményt. Előkezeléssel egy réteg részben elszíneződött, előkezelés nélkül csak negatív és nem értékelhető eredményeket kaptunk. A nem értékelhető rétegek száma (2-2) megegyezett az előkezeléssel és előkezelés nélküli színezéseknél is.

A szigetelőrétegeknél nem kaptunk pozitív egyértelmű eredményt se előkezeléssel, se anélkül. A részben elszíneződött rétegek száma denaturálással eggyel több, mint denaturálás nélkül. Előkezelés nélkül több a negatív eredmény, mint előkezeléssel. A denaturált mintáknál egy esetben nem volt értékelhető a színezés.

A reagens kékes-fehér fluoreszkálása nagyban nehezíti az eredmények értékelését, ugyanis sok esetben a kötőanyagok autofluoreszkálása hasonló színű (fehérjék).

Összességében elmondhatjuk, hogy pozitív egyértelmű eredményeket csak a denaturált minták esetében kaptunk. A denaturálást követő színezéseknél bár születtek egyértelmű pozitív eredmények, de nagymértékben nőtt a nem értékelhető rétegek száma.

Az alapozóknál FLUR használatakor komoly probléma a reagens színe: az általánosan fehérje tartalmú rétegek eleve kékes-fehéren lumineszkálnak, így nehézkes a színváltozás megítélése.

**Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták megszínezése TRITC reagenssel és a minták FTIR mérései alapján feltételezett kötőanyag**

*1. sorozat: előkezelés nélkül színezve*

*előkezelés:* nincs

*reagens:* 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban

*színezési idő:* 2 perc (fedőlemez alatt)

*kimosás/áttörítés:* acetonos vattacsomóval többszöri áttörítés

*2. sorozat: előkezelést követően színezve*

*előkezelés:* fehérje denaturálása 5 percig 8% (vegyes) NH<sub>4</sub>OH-ban

*reagens:* 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban

*színezési idő:* 2 perc (fedőlemez alatt)

*kimosás/áttörítés:* acetonos vattacsomóval többszöri áttörítés

<i>Minta jele, rétegei</i>	<i>Feltételezett kötőanyag</i>	<i>Előkezelés nélkül</i>	<i>Előkezelve</i>	<i>FTIR mérés eredménye</i>
<b>B 1</b> fatábla, tempera (?) (és olaj)				
<u>alapozó:</u> egyrétegű, fehér színű, gipsz	fehérje	/	/	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakar)
<u>szigetelő réteg</u>		-	-	sikertelen (epoxi kitakar)
<u>1. festékréteg:</u> világoskék (azurit és ólomfehér?)	tempera: fehérje és olaj	-	/	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	-	/	olaj, fehérje (?)
<b>BN 4</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás színű	fehérje	0	0	fehérje és olaj
<u>1. festékréteg:</u> sötétebb szürke	olaj	+	+	olaj és talán fehérje
<u>2. festékréteg:</u> világosabb szürke	olaj	/	+	olaj és talán fehérje

<b>CSF 1</b>				
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : sárgás, gipsz	fehérje	/	+	fehérje (?)
<u>1. festékréteg</u> : fehér (sárgákkal és vörösekkel)	olaj	/	/	fehérje (?)
<u>lakk</u>	gyanta	0	0	
<u>2. festékréteg</u> : szürke	olaj	/	/	
<b>Cs i 1</b>				nincs mérés
fatábla, tempera és olaj?				
<u>alapozó</u> : sárgás színű, gipsz	fehérje	/	+	
<u>1. festékréteg</u> : kék (?)	olaj	0	0	
<u>lakk</u> : UV sárgás	gyanta	/	+	
<u>lakk</u> : UV kékes	gyanta	/	0	
<u>2. festékréteg</u> : sötétkék	olaj	/	/	
<u>3. festékréteg</u> : sötétkék	olaj	/	/	
<b>Cs t 1</b>				
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : kétrétegű, fehér, gipsz	fehérje	/	/	-
<u>1. festékréteg</u> : sárga	olaj	-	/	sikertelen (túl vékony réteg)
<u>2. festékréteg</u> : kék	olaj	-	/	olaj (?)
<u>3. festékréteg</u> : kék	olaj	0	0	olaj (?)
<u>4. festékréteg</u> : kék	olaj	0	0	-
<b>FE1</b>				nincs mérés
vászon, olaj				
<u>alapozó</u> : 3 rétegben, alul vörös és kettő sárga	fehérje	-	/	-
<u>1. festékréteg</u> : szürke	olaj	-	/	-
<u>2. festékréteg</u> : szürke	olaj	-	/	-



<b>I 2.1</b>				
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	+	fehérje és olaj (?)j
<u>szigetelő réteg</u>		+	+	-
<u>1. festékréteg:</u> okker/szürke	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<b>I 13.1</b>				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		-	-	-
<u>1. festékréteg:</u> szürkéskék	olaj	/	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<b>I 16.1</b>				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		-	-	-
<u>1. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	+	+	fehérje és olaj (?)
<b>J i 1</b>				
fatábla,				
<u>1. alapozó:</u> 2 rétegben, fehér	fehérje	-	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. alapozó:</u> sárga	fehérje	-	-	
<u>1. festékréteg:</u> fehér	tempera: fehérje és olaj	-	-	
<u>2. réteg:</u> bólusz (?)	fehérje és olaj	0	0	
<u>3. réteg:</u> fém (?)		0	0	
<b>ME 1</b>				

vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> vörös	fehérje	+	+	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	-	-	olaj és fehérje (?)
<u>lakk</u>	gyanta	/	0	-
<b>PM 1</b>				
vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás, két rétegben	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	/	/	olaj (?)
<b>S k i 1</b>				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	/	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakarnak)
<u>1. festékréteg:</u> okker színű	tempera	/	/	olaj
<u>2. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	0	0	olaj és fehérje (?)
<b>S o 2</b>				
<u>alapozó:</u> szürkés-sárga	fehérje	/	/	
<u>1. festékréteg:</u> kék		-	-	
<u>2. festékréteg:</u> vörös		0	0	
<u>3. festékréteg:</u> vörös		0	0	
<u>4. festékréteg:</u> fehér	olaj	/	/	
<b>SZ i 1</b>				
fatábla, tempera				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	/	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	fehérje és olaj ?	/	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	fehérje és olaj ?	/	0	fehérje és olaj (?)
<u>lakk</u>		0	0	
<u>3. festékréteg:</u> kék		/	0	olaj (?)
<b>VT 1</b>				
vászon, olaj				

<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	/	/	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	0	/	olaj (?)

36. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Tetrarhodamine isothiocyanate reagenssel

### Összegzés

	előkezelés nélkül	előkezeléssel	előkezelés nélkül	előkezeléssel
	az eredmények számszerű eloszlása		az eredmények százalékos eloszlása	
<b>összes réteg</b>	<b>64</b>	<b>64</b>		
pozitív egyértelmű	4	11	6,25%	17,1%
pozitív nem egyértelmű	33	28	51,5%	43,7%
pozitív összesen	37	39	57,8%	60,9%
negatív	15	10	23,4%	15,6%
nem értékelhető	12	15	18,75%	23,4%
<b>alapozók</b>	<b>17</b>	<b>17</b>		
pozitív egyértelmű	1	6	5,8%	35,2%
pozitív nem egyértelmű	12	8	70,5%	47%
pozitív összesen	13	14	76,4%	82,3%
negatív	3	2	17,6%	11,7%
nem értékelhető	1	1	5,8%	5,8%
<b>festékrétegek</b>	<b>36</b>	<b>36</b>		
pozitív egyértelmű	2	3	5,5%	8,3%
pozitív nem egyértelmű	18	20	50%	55,5%
pozitív összesen	20	23	55,5%	63,8%
negatív	9	8	25%	22,2%
nem értékelhető	7	5	19,4%	13,8%
<b>lakkrétegek</b>	<b>5</b>	<b>5</b>		
pozitív egyértelmű	-	1	-	20%

pozitív nem egyértelmű	3	-	60%	-
pozitív összesen	3	1	60%	20%
negatív	-	-	-	-
nem értékelhető	2	4	40%	80%
<b><i>szigetelőrétegek</i></b>	<b>4</b>			
pozitív egyértelmű	1	1	25%	25%
pozitív nem egyértelmű	-	-	-	-
pozitív összesen	-	-	-	-
negatív	3	3	75%	75%
nem értékelhető	-	-	-	-

37. táblázat: Tetrarhodamine isothyocianate reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése

Előkezelés nélkül és előkezeléssel is a vizsgált rétegek több mint a fele elszíneződött valamilyen mértékben a TRITC használatával. A nem értékelhető tesztek aránya viszonylag magas mindkét változatban, a denaturálással pedig tovább nőtt. A részben reagált rétegek száma jóval magasabb, mint az egyértelműeké, de az előkezelés hatására utóbbiak száma szintén növekedett.

Az alapozók nagyobb része szintén reagált valamilyen mértékben a reagenssel. Pozitív egyértelmű választ előkezelés nélkül csupán egy esetben kaptunk, a denaturálást követően emelkedett a határozottan elszínezett rétegek száma. Negatív és nem értékelhető eredményt mindkét változatban kaptunk néhány (4-3) esetben.

A festékrétegek több mint a fele szintén elszíneződött, de túlnyomórészt nem egyértelműen. A denaturálás kismértékben növelte a reagált rétegek számát. A festékrétegeknél is elég magas a nem értékelhető tesztek aránya.

A lakkrétegek esetében előkezelés nélkül nagyrészt közel azonos számban egyértelmű pozitív és nem értékelhető eredményeket kaptunk. Az előkezelés hatására 5-ből 4 esetben nem tudtuk a rétegeket értékelni.

A szigetelő rétegeknél mindkét változattal egy-egy esetben kaptunk pozitív egyértelmű eredményt, a többi negatív lett.

A TRITC esetében általánosan elmondható, hogy viszonylag magas a nem értékelhető rétegek száma

**Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták megszínezése LISSA reagenssel és a minták FTIR mérései alapján feltételezett kötőanyag**

*1. sorozat: előkezelés nélkül színezve*

*előkezelés: nincs*

*reagens: 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)*

*kimosás/áttörítés: acetonos vattacsomóval többszöri áttörítés*

*2. sorozat: előkezelést követően színezve*

*előkezelés: fehérje denaturálása 5 percig 8% (vegyes) NH<sub>4</sub>OH-ban*

*reagens: 0,2%-os koncentrációjú oldat vízmentes acetonban*

*színezési idő: 2 perc (fedőlemez alatt)*

*kimosás/áttörítés: acetonos vattacsomóval többszöri áttörítés*

<i><b>Minta jele, rétegei</b></i>	<i><b>Feltételezett kötőanyag</b></i>	<i><b>Előkezelés nélkül</b></i>	<i><b>Előkezelve</b></i>	<i><b>FTIR mérés eredménye</b></i>
<b>B 2</b> fatábla, tempera (?) (és olaj)				
<u>alapozó</u> : egyrétegű, fehér színű, gipsz	fehérje	+	+	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakarják)
<u>szigetelő réteg</u>		-	-	sikertelen (epoxi kitakar)
<u>1. festékréteg</u> : világoskék (azurit és ólomfehér?)	tempera: fehérje és olaj	/	+	olaj (?)
<u>2. festékréteg</u> : kék	olaj	/	+	olaj, fehérje (?)
<b>CSF 1</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : sárgás, gipsz	fehérje	+	+	fehérje (?)
	olaj	/	+	fehérje (?)
<u>1. festékréteg</u> : fehér (sárgákkal és vörösekkel)				
<u>lakk</u>	gyanta	0	0	

<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	+	
<b>Cs i 3</b> fatábla, tempera és olaj?				nincs mérés
<u>alapozó:</u> sárgás színű, gipsz	fehérje	/	+	
<u>1. festékréteg:</u> kék (?)	olaj	0	0	
<u>lakk:</u> UV sárgás	gyanta	0	-	
<u>lakk:</u> UV kékes	gyanta	0	-	
<u>2. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	0	0	
<u>3. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	0	0	
<b>Cs t 1</b> fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> kétrétegű, fehér, gipsz	fehérje	+	+	-
<u>1. festékréteg:</u> sárga	olaj	+	+	sikertelen (túl vékony réteg)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	/	/	olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	+	+	olaj (?)
<u>4. festékréteg:</u> kék	olaj	0	0	-
<b>EG 3</b> vászon, olaj				
<u>1. alapozó:</u> vörös	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>2. alapozó:</u> sárga	fehérje	+	+	
<u>1. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	/	+	
<u>2. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> fehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	/	+	
<u>3. újraalapozás:</u> szürkés	fehérje	+	+	
<u>4. festékréteg:</u> cinkfehér, vörösekkel és sárgákkal	olaj	/	0	olaj (?)

<b>FE 2</b>				nincs mérés
vászon, olaj				
<u>alapozó</u> : 3 rétegben, alul vörös és kettő sárga	fehérje	/	+	-
<u>1. festékréteg</u> : szürke	olaj	-	-	-
<u>2. festékréteg</u> : szürke	olaj	/	+	-
<b>I 2.3</b>				
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : sárgásfehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		/	/	-
<u>1. festékréteg</u> : okker/szürke	olaj	/	-	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg</u> : szürke	olaj	/	/	fehérje és olaj (?)
<b>I 4.2</b>				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : sárgásfehér	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		/	/	-
<u>1. festékréteg</u> : szürke	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg</u> : kék	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg</u> : kék	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>4. festékréteg</u> : kék	olaj	+	+	fehérje és olaj (?)
<b>I 13.2</b>				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó</u> : sárgásfehér	fehérje	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		/	+	-
<u>1. festékréteg</u> : szürkés-kék	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg</u> : kék	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg</u> : kék	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>4. festékréteg</u> : kék	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)

<b>I 14.2</b>				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		+	/	-
<u>1. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	-	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	-	+	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> rózsaszín	olaj	-	+	fehérje és olaj (?)
<b>I 16.2</b>				<i>az I 2.2-es minta eredményei alapján</i>
fatábla, olaj (?)				
<u>alapozó:</u> sárgásfehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>szigetelő réteg</u>		+	+	-
<u>1. festékréteg:</u> kék	olaj	-	+	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	olaj	-	+	fehérje és olaj (?)
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj	-	+	fehérje és olaj (?)
<b>J i 3</b>				
fatábla, tempera vagy olaj (?)				
<u>alapozó:</u> fehér	fehérje	+	+	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> vörös	olaj (?)	0	0	
<b>ME 4</b>				
vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> vörös	fehérje	+	+	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	-	+	olaj és fehérje (?)
<b>PM 4</b>				
vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás, két rétegben	fehérje	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	0	0	olaj (?)
<b>S k i 1</b>				
fatábla, tempera (?) és olaj				



(?)				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	+	+	sikertelen (szervetlen csúcsok kitakarnak)
<u>1. festékréteg:</u> okker színű	tempera fehérje és olaj	/	+	olaj
<u>2. festékréteg:</u> sötétkék	olaj	0	+	olaj és fehérje (?)
<b>SZ i 3</b> fatábla, tempera (?), olaj vagy tempera átfestéssel (?)				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	+	+	fehérje (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	fehérje és olaj ?	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> kék	fehérje és olaj ?	/	/	fehérje és olaj (?)
<u>lakk</u>		0	0	
<u>3. festékréteg:</u> kék	olaj vagy fehérje és olaj ?	0	0	olaj (?)
<b>VT 1</b> vászon, olaj				
<u>alapozó:</u> sárgás	fehérje	/	+	fehérje és olaj (?)
<u>1. festékréteg:</u> szürke	olaj	+	/	olaj (?)
<u>2. festékréteg:</u> szürke	olaj	/	/	olaj (?)

38. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Lissamine rhodamine sulfonil chloride reagenssel

### Összegzés

	előkezelés nélkül	előkezeléssel	előkezelés nélkül	előkezeléssel
	az eredmények számszerű eloszlása		az eredmények százalékos eloszlása	
<b>összes réteg</b>	<b>72</b>	<b>72</b>		
pozitív egyértelmű	20	39	<b>27,7%</b>	<b>54,1%</b>
pozitív nem egyértelmű	24	19	33,3%	26,3%

pozitív összesen	44	58	61,1%	80,5%
negatív	16	4	22,2%	5,5%
nem értékelhető	12	10	16,6%	13,8%
<b><i>alapozók</i></b>	<b>19</b>	<b>19</b>		
pozitív egyértelmű	13	17	68,4%	89,4%
pozitív nem egyértelmű	6	2	31,5%	10,5%
pozitív összesen	19	19	100%	100%
negatív	-	-	-	-
nem értékelhető	-	-	-	-
<b><i>festékrétegek</i></b>	<b>43</b>	<b>43</b>		
pozitív egyértelmű	5	20	11,6%	46,5%
pozitív nem egyértelmű	15	14	34,8%	32,5%
pozitív összesen	19	34	44,1%	79%
negatív	15	1	34,8%	2,3%
nem értékelhető	8	8	18,6%	18,6%
<b><i>lakkrétegek</i></b>	<b>4</b>	<b>4</b>		
pozitív egyértelmű	-	-	-	-
pozitív nem egyértelmű	-	-	-	-
pozitív összesen	-	-	-	-
negatív	-	2	-	50%
nem értékelhető	4	2	100%	50%
<b><i>szigetelőrétegek</i></b>	<b>6</b>	<b>6</b>		
pozitív egyértelmű	2	2	33,3%	33,3%
pozitív nem egyértelmű	3	3	50%	50%
pozitív összesen	5	5	83,3%	83,3%
negatív	1	1	16,6%	16,6%
nem értékelhető	-	-	-	-

39. táblázat: Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése

Előkezelés nélkül a pozitív egyértelmű és részben elszíneződött (nem egyértelmű eredmények száma közel megegyezik (20-24). Az összes festékréteget tekintve előkezelés nélkül a pozitív eredmények száma több mint a kétszerese a negatívokénak. Az összes réteget tekintve az előkezelés hatására nőtt a pozitív egyértelmű eredmények száma. Előkezeléssel a negatív eredmények jelentősen csökkentek (negyedére). A nem értékelhető rétegek száma viszonylag magas (az összes réteg hetede kb.). Ezek között kioldódott, a reagenssel azonos színű, illetve túl vékony, vagy túl sötét rétegek is találhatóak.

Az alapozók esetében minden réteg elszíneződött teljesen vagy részben, tehát negatív vagy nem értékelhető eredményt nem kaptunk. Előkezelés hatására a nem egyértelmű eredmények a harmadára csökkentek, és ezzel egyező mértékben nőtt az egyértelműek száma.

A festékrétegek esetében az előkezelés hatására négyszeresére nőtt a pozitív egyértelműen elszíneződött festékrétegek száma. Az előkezelés a denaturálás nélkül negatív rétegekre hatott elsősorban, 14 réteg adott egyértelmű pozitív eredményt annak hatására. A részben elszíneződött rétegek száma előkezeléssel és a nélkül is közel megegyezett (14-15).

A lakkrétegek mindegyike kioldódott az előkezelés nélkül végzett színezés esetében, tehát nem voltak értékelhetőek. A denaturálást követően két réteg oldódott ki a színezés alatt, kettő pedig nem színeződött el.

A szigetelőrétegek nagy része (6-ból 5) részben vagy teljesen elszíneződött, 1-1 esetben (ugyanazon a mintán) negatív eredményt kaptunk.

A vizsgálatok alapján összességében elmondható, hogy az összes réteget tekintve előkezelés nélkül a részben vagy teljesen elszíneződött rétegek száma kb. másfélszerese a nem értékelhető és negatív eredményeknek. A reakciót adó rétegek száma nőtt az előkezelés, vagyis a fehérjék denaturálásának hatására (61-80%). A reagens az alapozókat minden esetben elszínezte, a festékrétegeknél születtek negatív eredmények, csakúgy, mint a lakkok és a szigetelőrétegek esetében is, tehát bizonyos mértékű szelektivitást tapasztalhattunk. Mivel az alapozók általánosan fehérje kötőanyagúak (enyv), a vártnak megfelelő eredmények születtek.

A festékrétegek esetében viszont kevésbé tűnik megbízhatónak a reagens, mivel a minták egy részénél (vászonképek a 18-19. századból) a kötőanyag szinte biztosan száradó olaj, a reagens mégis elszínezte valamilyen mértékben a rétegeket.

**Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták színezési eredményeinek összehasonlító értékelése, FLUR, LISSA és TRITC reagensekkel**

	FLUR		TRITC		LISSA	
	előkezelés nélkül	előkezeléssel	előkezelés nélkül	előkezeléssel	előkezelés nélkül	előkezeléssel
<b><i>összes réteg</i></b>						
pozitív egyértelmű	-	8,5%	6,25%	17,1%	27,7%	54,1%
pozitív nem egyértelmű	22,8%	24,2%	51,5%	43,7%	33,3%	26,3%
pozitív összesen	22,8 %	32,8%	57,8%	60,9%	61,1%	80,5%
negatív	67,1%	38,5%	23,4%	15,6%	22,2%	5,5%
nem értékelhető	10%	28,5%	18,7%	23,4%	16,6%	13,8%
<b><i>alapozók</i></b>						
pozitív egyértelmű	-	15,7%	5,8%	35,2%	68,4%	89,4%
pozitív nem egyértelmű	52,6%	52,6%	70,5%	47%	31,5%	10,5%
pozitív összesen	52,6%	68,4%	76,4%	82,3%	100%	100%
negatív	47,3%	10,5%	17,6%	11,7%	-	-
nem értékelhető	-	21%	5,8%	5,8%	-	-
<b><i>festékrétegek</i></b>						
pozitív egyértelmű	-	7,5%	5,5%	8,3%	11,6%	46,5%
pozitív nem egyértelmű	12,5%	10%	50%	55,5%	34,8%	32,5%
pozitív összesen	12,5%	17,5%	55,5%	63,8%	44,1%	79%
negatív	75%	50%	25%	22,2%	34,8%	2,3%
nem értékelhető	12,5%	32,5%	19,4%	13,8%	18,6%	18,6%
<b><i>lakkrétegek</i></b>						
pozitív egyértelmű	-	-	-	20%	-	-
pozitív nem egyértelmű	-	16%	60%	-	-	-

pozitív összesen	-	16%	60%	20%	-	-
negatív	66%	50%	-	-	-	50%
nem értékelhető	33,3%	33,3%	40%	80%	100%	50%
<b><i>szigetelőrétegek</i></b>						
pozitív egyértelmű	-	-	25%	25%	33,3%	33,3%
pozitív nem egyértelmű	20%	-	-	-	50%	50%
pozitív összesen	20%	-	25%	25%	83,3%	83,3%
negatív	80%	20%	75%	75%	16,6%	16,6%
nem értékelhető	-	-	-	-	-	-

40. táblázat: Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták színezési eredményeinek összehasonlító értékelése, FLUR, LISSA és TRITC reagensekkel

### **Összes réteg**

Az összes réteget tekintve FLUR-ral előkezelés nélkül nem kaptunk pozitív egyértelmű eredményt, a LISSA-val előkezelést követően a rétegek több mint 50%-a határozottan elszíneződött. A denaturálás mindhárom reagensnél növelte a pozitív egyértelmű eredmények számát. A legtöbb pozitív, nem egyértelmű eredményt a TRITC-vel kaptuk előkezelés nélkül, ami az összes réteg 51%-a, a legkevesebbet előkezelés nélkül a FLUR-ral (22,8%). A denaturálás a FLUR esetében növelte a nem egyértelmű eredmények számát, a TRITC és a LISSA esetében csökkentette. A legtöbb réteget - részben vagy teljesen - a LISSA színezte el (80,5%), a legkevesebbet a FLUR (22,8%). A legtöbb negatív eredményt (67,1%) a FLUR adta a minták előkezelése nélkül, a legkevesebbet a LISSA előkezeléssel (5,5%). A denaturálás mindhárom reagensnél csökkentette a negatív eredmények számát. A legtöbb nem értékelhető eredményt a FLUR-ral kaptuk előkezelést követően (28,5%), a legkevesebbet szintén ezzel a színezéssel előkezelés nélkül (10%).

### **Alapozók**

Az alapozók esetében egyetlen pozitív egyértelmű eredményt se kaptunk a FLUR-ral előkezelés nélkül, a legtöbbet a LISSA-val denaturálást követően (89,4%). Az előkezelés mindhárom reagensnél növelte a határozottan elszíneződött rétegek számát. A legkevesebb nem egyértelmű eredményt a LISSA-val kaptuk előkezelést követően (10,5%), a legtöbbet a

TRITC-vel denaturálás nélkül (70,5%). Az előkezelés hatására a TRITC és a LISSA esetében csökkent a nem egyértelmű eredmények száma, a FLUR esetében nem. A legkevesebb réteg a FLUR-ral reagált előkezelés nélkül (52,6%), a legtöbb a LISSA-val, mindkét változattal az összes alapozó részben vagy teljesen elszíneződött (100%-100%). A LISSA-val nem kaptunk negatív eredményt se előkezeléssel, se anélkül, a legtöbbet a FLUR adta, denaturálás nélkül (47,3%). A legtöbb nem értékelhető réteget a FLUR-ral kaptuk, előkezelést követően (21%). LISSA-val mindkét változattal, a FLUR-ral az előkezelés nélküli összes réteget értékelni tudtuk.

### **Festékrétegek**

FLUR-ral nem kaptunk egyetlen pozitív egyértelmű eredményt se a festékrétegek vizsgálatakor (mivel a festett rétegek nagy része feltehetően olaj tartalmú, ezek az eredmények feltehetően igazak.), a legtöbbet pedig LISSA-val előkezelést követően (46,5%). A denaturálás minden esetben növelte a határozottan elszíneződött rétegek számát. A legkevesebb pozitív nem egyértelmű eredményt a FLUR-ral kaptuk előkezelést követően (10%), a legtöbbet pedig a TRITC-vel szintén előkezeléssel (55,5%). A denaturálás a FLUR és a LISSA esetében csökkentette, a TRITC esetében viszont növelte a részben elszíneződött eredmények számát. A legkevesebb réteggel a FLUR reagált előkezelés nélkül (12,5%), a legtöbbször a LISSA előkezeléssel (79%). A legkevesebb negatív eredményt a LISSA adta előkezeléssel (2,3%), a legtöbbet a FLUR denaturálás nélkül (75%). A FLUR előkezelés nélkül befolyásolta a legkevésbé a rétegek értékelhetőségét (12,5%), a legjobban viszont szintén a FLUR a denaturálást követően (32,5%).

### **Lakkrétegek**

A lakkrétegek esetében pozitív egyértelmű eredményt csak a TRITC-vel kaptunk az előkezelést követően, (vagyis a TRITC hamisan elszínezte a minden bizonytalanságtól készült rétegeket) a többi reagenssel egyik változattal sem. Pozitív (hamis) nem egyértelmű eredményeket csak a FLUR-ral előkezelést követően (16%), és a TRITC-vel előkezelés nélkül (60%) kaptunk. A LISSA-val egyik színezési móddal se kaptunk pozitív eredményt, a legtöbb réteggel (60%) a TRITC reagált. TRITC-vel egyik színezési móddal se, LISSA-val előkezelés nélkül nem kaptunk negatív eredményt. Az előkezelés nélkül használt FLUR színezte meg legkevésbé (66%) a lakkrétegeket. A legkevésbé szintén a FLUR befolyásolta a rétegek értékelhetőségét, egyenlő mértékben előkezeléssel és anélkül (33,3%), a legjobban a LISSA előkezelés nélkül (100%).

## **Szigetelőrétegek**

A várhatóan enyvtartalmú szigetelőrétegek közül a FLUR egyet sem színezett el egyértelműen egyik változattal sem, a LISSA a legtöbbet mindkét módon, egyenlő arányban (33,3%). A denaturálás nem befolyásolta az eredményeket a szigetelőrétegek esetében. A TRITC-vel egyik változattal se, a FLUR-ral az előkezelést követően nem kaptunk bizonytalan eredményeket. A LISSA-val mindkét színezési móddal a rétegek 50-50%-a részben reagált. A FLUR-ral denaturálást követően sem színeződött el egyetlen szigetelőréteg se, a LISSA-val mindkét változattal a rétegek nagy része (83,3%) elváltozott. A legkevesebb negatív eredményt a LISSA-val kaptuk, egyenlő számút (16,6%) előkezeléssel és anélkül, a legtöbb réteget pedig a FLUR nem színezte el (80%).

## **V.2 FTIR mérések**

### **V.2.1 A megmért anyagok és minták**

Az A1-A10-es mintákat beágyazatlanul, kaparékként mértük meg. Az A11-A18-as mintákat epoxiba ágyazott keresztmetszet csiszolatokon.

Az ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett mintákat szintén epoxiba ágyazott keresztmetszetben vizsgáltuk.

### **V.2.2 A mérési paraméterek**

A kaparékokat Bruker Vertex 70 Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóppal, a keresztmetszeteket pedig a műszerhez tartozó transzmissziós Hyperion mikroszkóppal, ATR objektívvel vizsgáltuk.

A por mintákhoz Vertex 70 ATR egységet alkalmaztunk. A méréseket  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  régióban végeztük. Egy mérés során a felvételek száma 16, a maximális felbontás  $4\text{ cm}^{-1}$  volt, a vizsgálandó anyagot gyémánt kristályra helyeztük.

A beágyazott mintákhoz használt Hyperion mikroszkóppal 20x-os nagyítású ATR objektívet alkalmaztunk, germánium kristállyal. A felvételek száma 32 volt egy mérés során, a maximális felbontás  $4\text{ cm}^{-1}$ . Az aperturát 6mm-re állítottuk.

### **V.2.3 Az eredmények kiértékelése**

A spektrumok értékelésére az MTA-CSFK intézetének munkatársaival került sor.



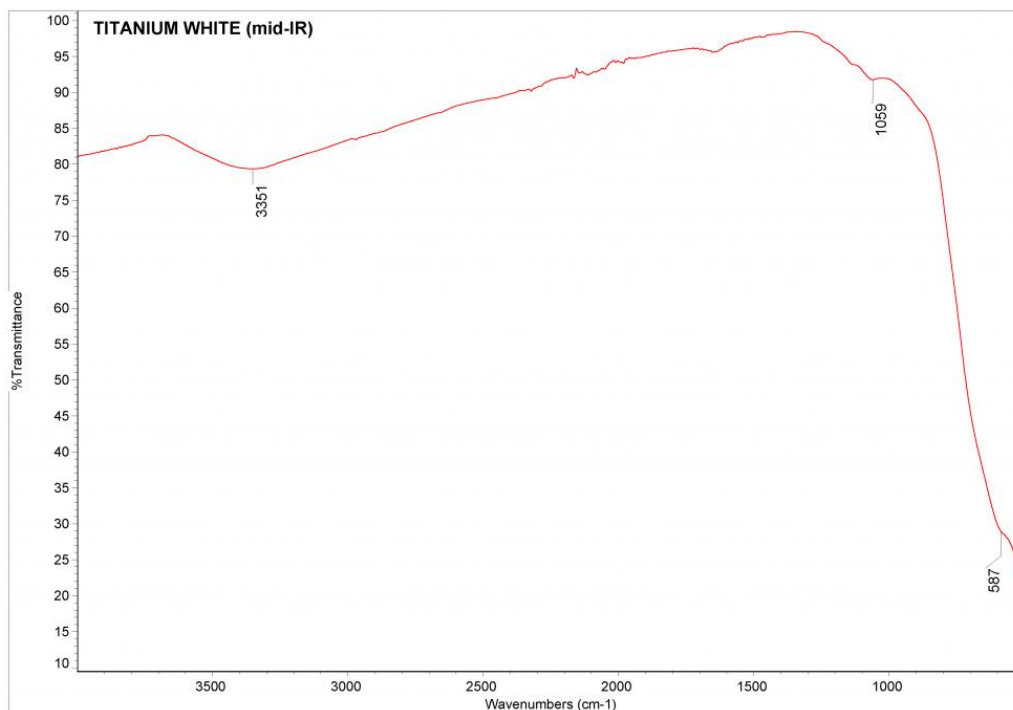
### V.2.3.1 Ismert összetételű minták mérési eredményei

„A” jelű sorozat spektrumainak értelmezése

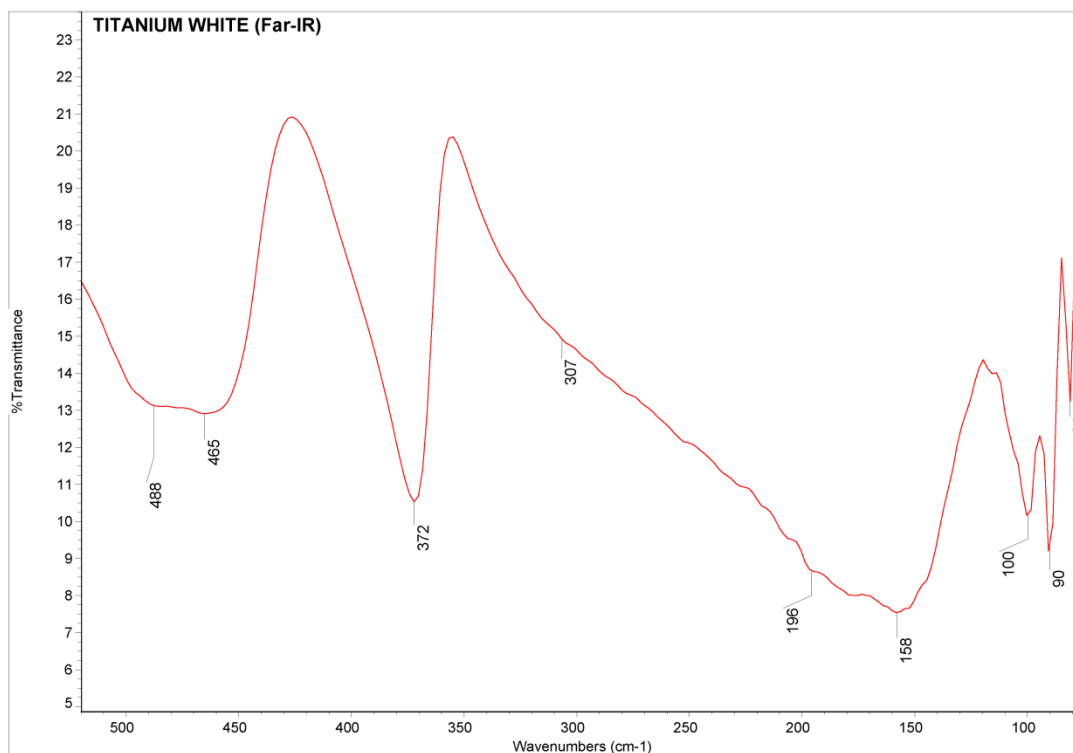
A következő spektrumokat (A 1.6 – A 10.6) kaparék mintaként, beágyazatlanul mértük, amiket a festett rétegek felületéről fém szikével vettünk.

*Az „A” jelű sorozatban használt anyagok standard spektrumai*

A titánfehér spektrális jellemzői



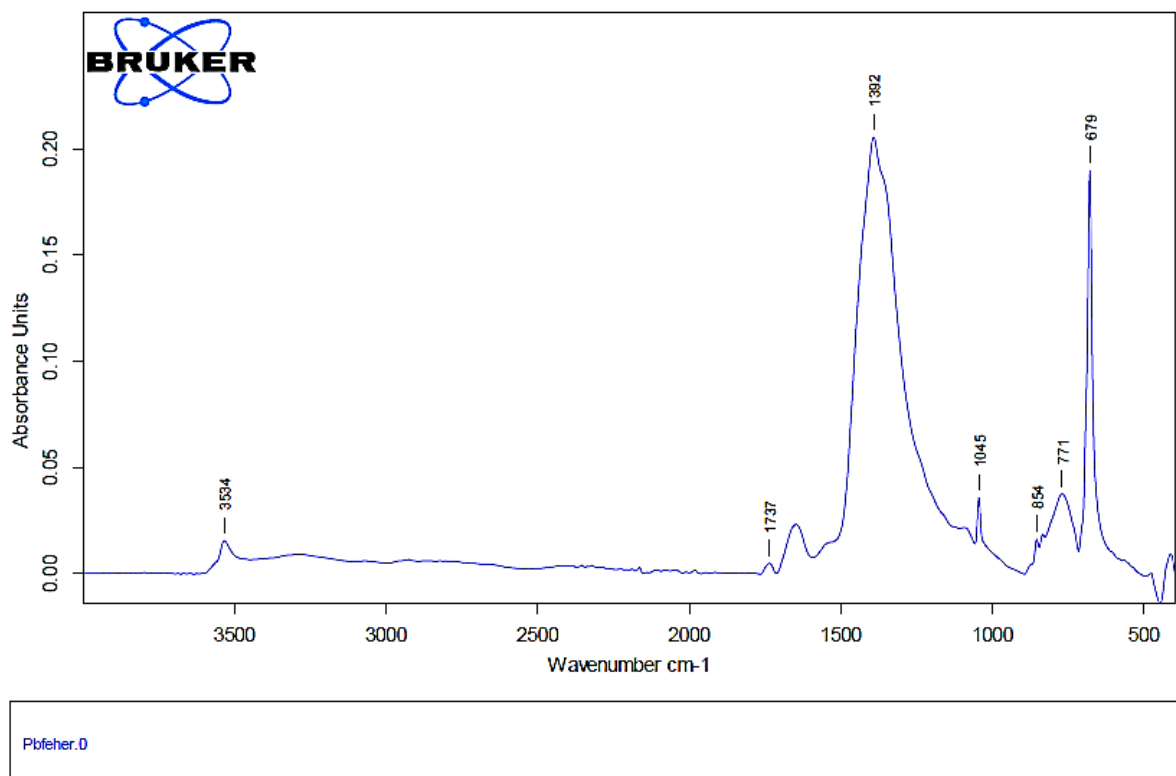
66. kép: A titánfehér transzmissziós módban felvett spektruma, középső infravörös tartomány



67. kép: A titánfehér transzmissziós módban felvett spektruma, távoli infravörös tartomány

A titánfehér nem aktív a középső infravörösben, vagyis nincsenek olyan csúcsai a spektrum  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  közé eső tartományában, amelyek átfedhetnek a szerves anyagok sávjaival. A pigment karakterisztikus csúcsai nagyrészt a távoli infravörösben ( $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) találhatóak. Az  $587$  és  $488\text{ cm}^{-1}$  körüli csúcsait a vizsgálatokhoz használt műszerrel még detektálni lehetett.

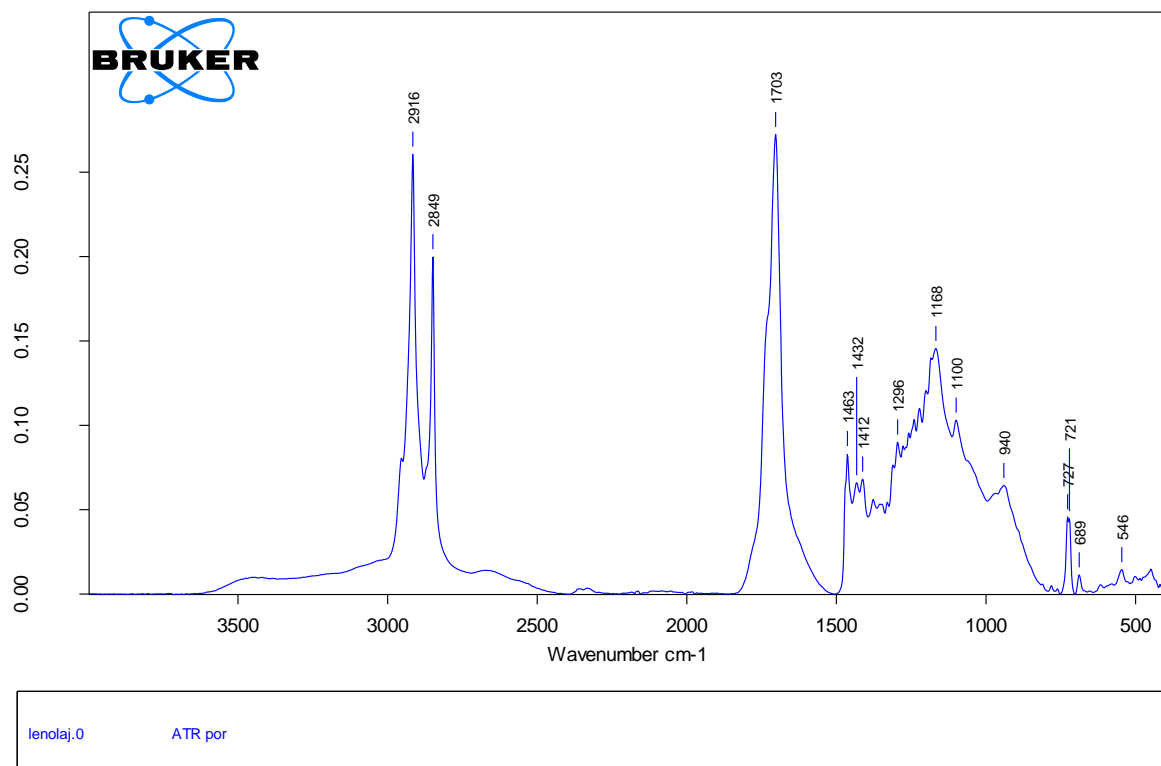
## Az ólomfehér spektrális jellemzői



68. kép: Ólomfehér spektruma

Az ólomfehér legintenzívebb karakterisztikus csúcsai a karbonát ( $\text{CO}_3$ ) molekula deformációs rezgései  $682$  és  $692\text{ cm}^{-1}$ -nél, valamint vegyértékrezgése  $1045\text{ cm}^{-1}$ -nél. A szén-oxigén kettős kötés ( $\text{C}=\text{O}$ ) gyenge abszorpciói  $1740$  és  $1737\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkeznek, ezek átfedhetnek az alkil szén-szén ( $\text{C}-\text{C}$ ) és az észter karbonil csoportjainak rezgésével, amelyek a száradó olajok karakterisztikus csúcsai. Mivel az ólomfehéret általában hidratált molekulaként fordul elő a festékrétegekben, tartalmaz vizet a kristályrácsban, ezért  $3535\text{ cm}^{-1}$  körül a hidroxil ( $\text{O}-\text{H}$ ) kötés rezgését figyelhetjük meg (*Meliunas et al. 1990*).

## A lenolaj spektrális jellemzői

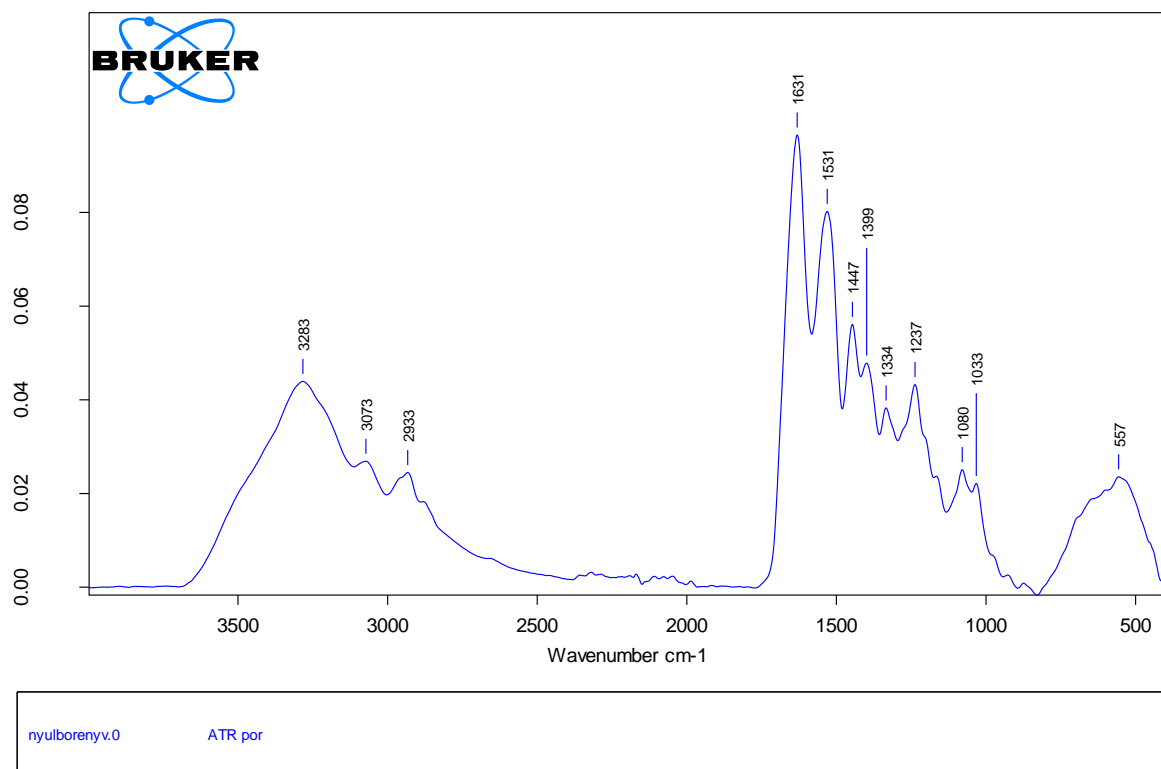


69. kép: Lenolaj spektruma

A fent látható lenolaj spektrumát egy körülbelül 20 éves, öregedett standard mintáról vettük fel. 2926 és 2855  $\text{cm}^{-1}$ -nél a  $\text{CH}_2$  kötés rezgései intenzíven, élesen jelennek meg. A 2916  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható csúcson megjelenő kis váll 2955  $\text{cm}^{-1}$  körül talán a metil csoport ( $\text{CH}_3$ ) vegyértékrezgése (2962  $\text{cm}^{-1}$ ) lehet. A szakirodalomban (*Derrick et al. 1999*) jelzett olefin ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ) kötés vibrációja 3020  $\text{cm}^{-1}$  körül nem látható a spektrumon. A karakterisztikus erős, éles sáv, ami a szakirodalom szerint 1750-1740  $\text{cm}^{-1}$  körül található, az általunk mért mintákon 1703-1704  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelenik meg, a sáv eltolódásának valószínűleg az anyag öregedése az oka. Az olaj oxidációjakor ugyanis karbonsavak keletkeznek, amelyek új csúcsokat hoznak létre 1776, 1734 és 1714  $\text{cm}^{-1}$  körül. A további karakterisztikus sávok (C-H kötések rezgései) 1464, 1379, 725  $\text{cm}^{-1}$  körül jelentkeznek. Szintén megtalálhatóak az 1240, 1165, 1103  $\text{cm}^{-1}$  körüli C-O vibráció sávjai, az 1165  $\text{cm}^{-1}$  körüli a legintenzívebb, a másik kettő gyengébb.

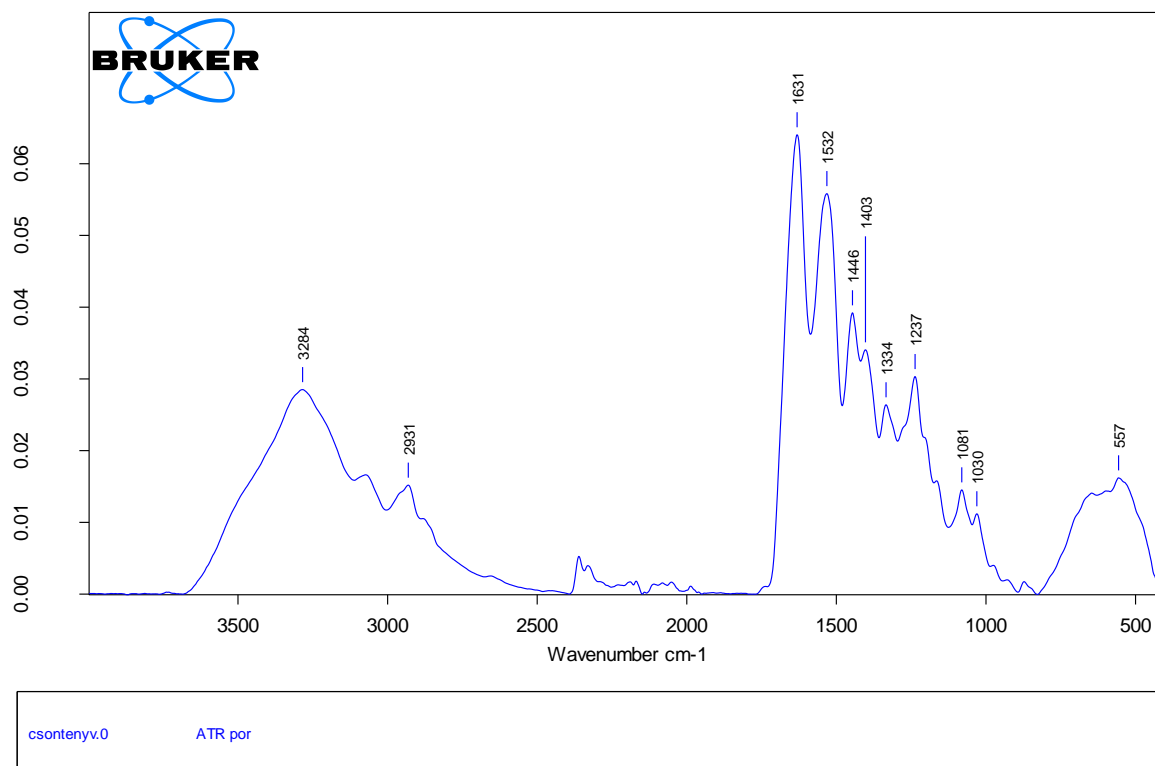
## Az enyvfélék spektrális jellemzői

Bőrenyv



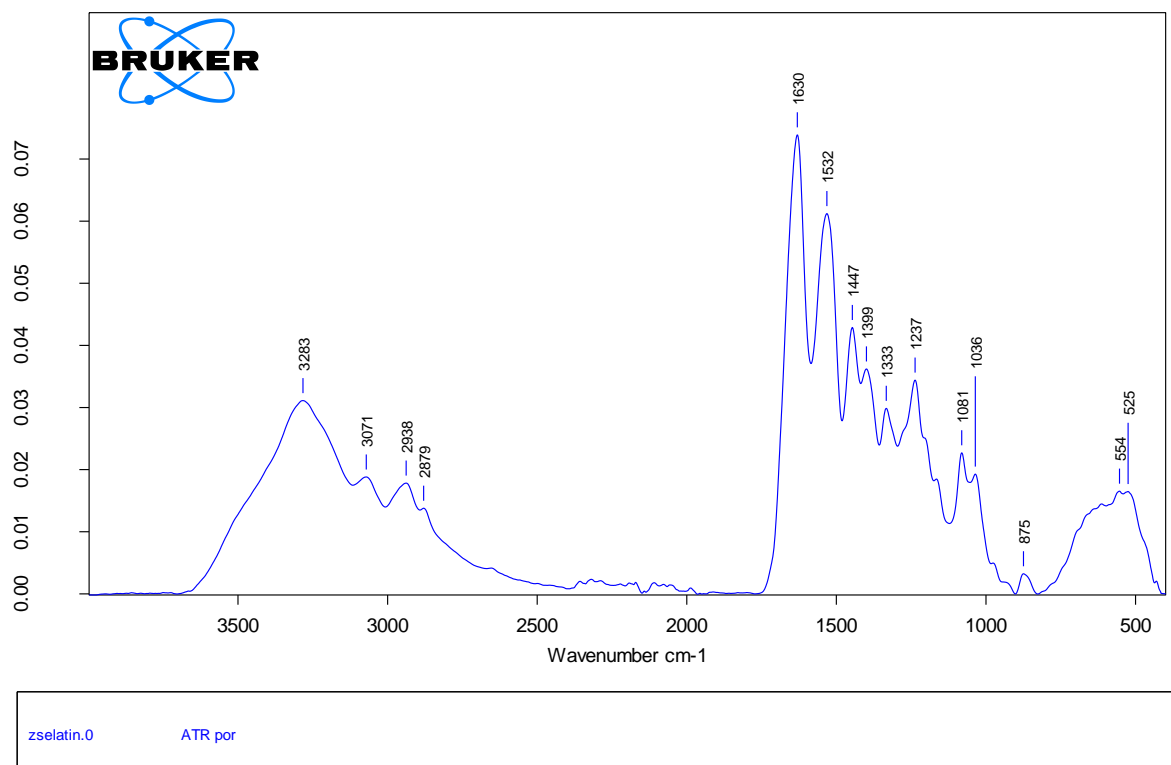
70. kép: Bőrenyv spektruma

## Csontenyv



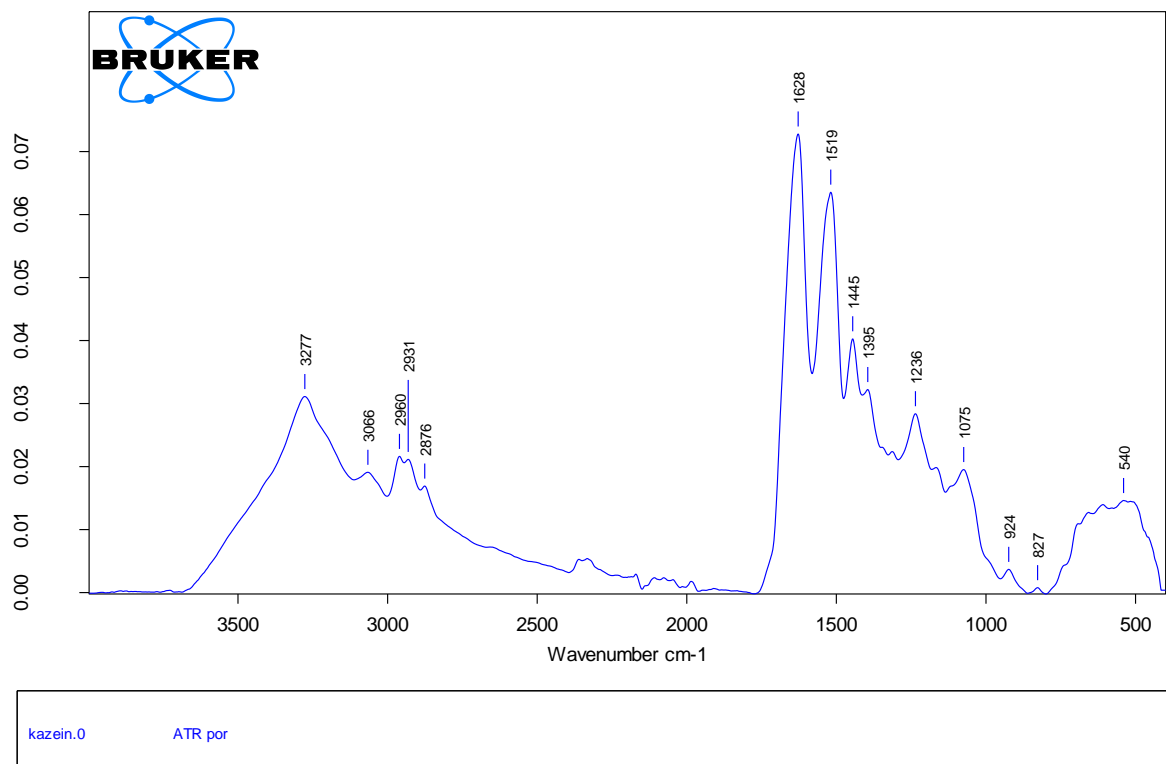
71. kép: Csontenyv spektruma

## Zselatin



72. kép: Zselatin spektruma

## Kazein



73. kép: Kazein spektruma

Az enyvfélék a fehérje kötőanyagok csoportjába tartoznak, de ide sorolhatóak még a kazein és a tojásfehérje is. A fehérjék polimerek, amelyek aminosav monomerekből épülnek fel. Húsféle, a természetben megtalálható aminosav kombinációi alkotják a különböző típusokat. A technikával lehetséges a fehérje csoportot azonosítani, de kizárólag a spektrumból csak néhány esetben tudunk a típusokra következtetni: például a halenyv és az albumin (tojásárgája) esetében (Derrick *et al.* 1999). A pontos aminosav szerkezet megállapításához azonban valamilyen kiegészítő vizsgálat szükséges, például folyadék vagy gázkromatográfia tömeg spektrométerrel kombinálva. Az abszorpciós sávok helyzetéből és a sávintenzitásból egyes szakemberek például a kollagén és a zselatin degradációját is vizsgálták (Birstein and Tul'Chinskii 1981, Derrick 1991).

A fehérje spektrum nagyon jellegzetes, legjellemzőbb csúcsai az amid I (C=O) kötés csúcsa 1650 cm<sup>-1</sup> körül és az amid II (C-N és N-H) kötések sávja 1550 cm<sup>-1</sup> körül. Az amid III abszorpciója 1450 cm<sup>-1</sup> körül jelentkezik. A sávok intenzitása lépcsőzetesen csökken (Derrick *et al.* 1999).

A  $3350\text{ cm}^{-1}$  és  $3180\text{ cm}^{-1}$  körül található N-H vegyértékrezgések megerősítik a fehérje tartalmat. Ezek a csúcsok kiszélesedhetnek, vagy ha a minta vizet tartalmaz, a szintén az ebben a régióban megjelenő O-H kötések kitakarhatják őket (*Derrick et al. 1999*).

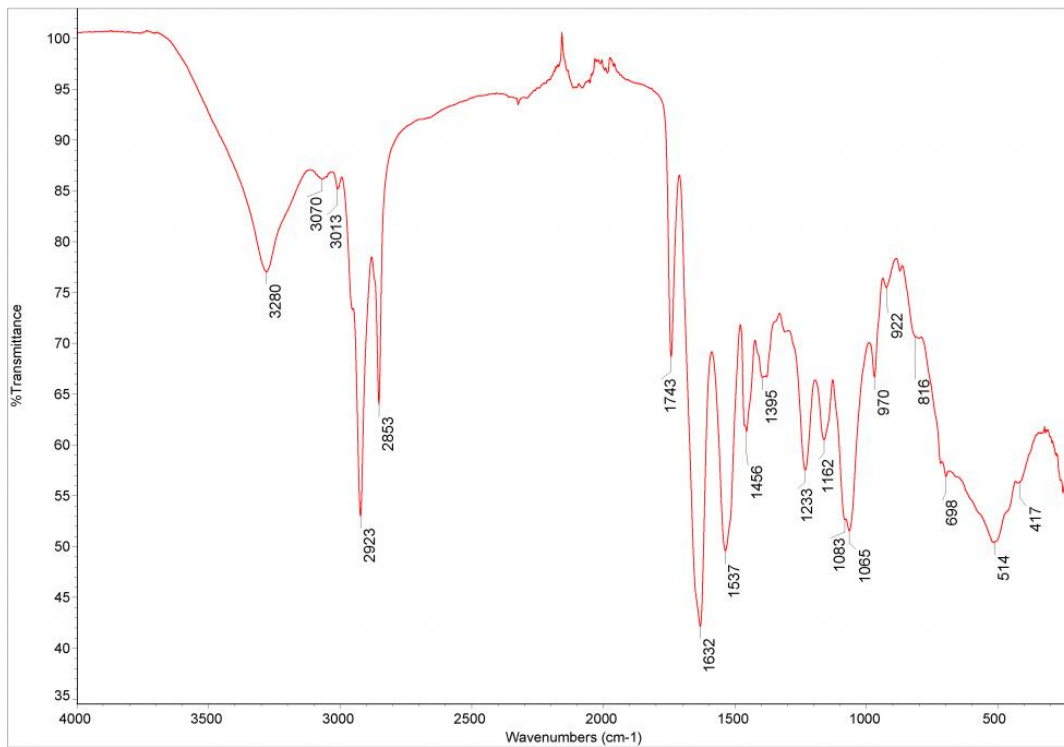
A legtöbb szerves anyag spektrumán megtalálhatóak a C-H molekulák vegyérték rezgései  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  között, így a fehérjéknél is. A metil csoport (CH<sub>3</sub>) vegyértékrezgései  $2962$  és  $2872\text{ cm}^{-1}$  körül, a metilén csoportok (CH<sub>2</sub>) pedig  $2926$  és  $2850\text{ cm}^{-1}$  körül jelentkeznek (*Derrick et al. 1999*).

A metil csoport (CH<sub>3</sub>) deformációs rezgései  $1450$  és  $1380\text{ cm}^{-1}$  körül találhatóak, a metilén csoport (CH<sub>2</sub>) ollózó rezgésének csúcsa  $1465\text{ cm}^{-1}$ . További gyenge abszorpciók találhatóak  $730$ ,  $1350$  és  $1150\text{ cm}^{-1}$  körül is (*Derrick et al. 1999*).

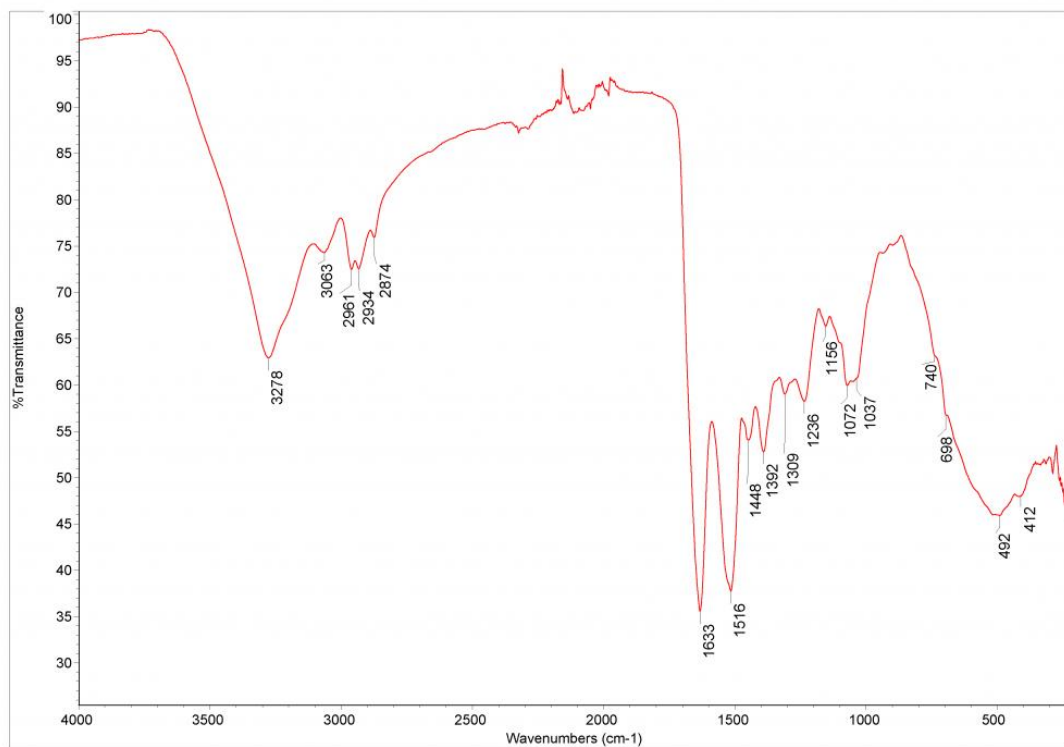
Ha a fehérje aromás C-H molekulát tartalmaz, a hozzá kapcsolódó vegyértékrezgések  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  között láthatóak. Ebben az esetben  $1000$  és  $655$  között is jelennek meg sávok (*Derrick et al. 1999*).



## A tojástempera spektrális jellemzői



74. kép: Tojássárgája transzmissziós módban felvett spektruma

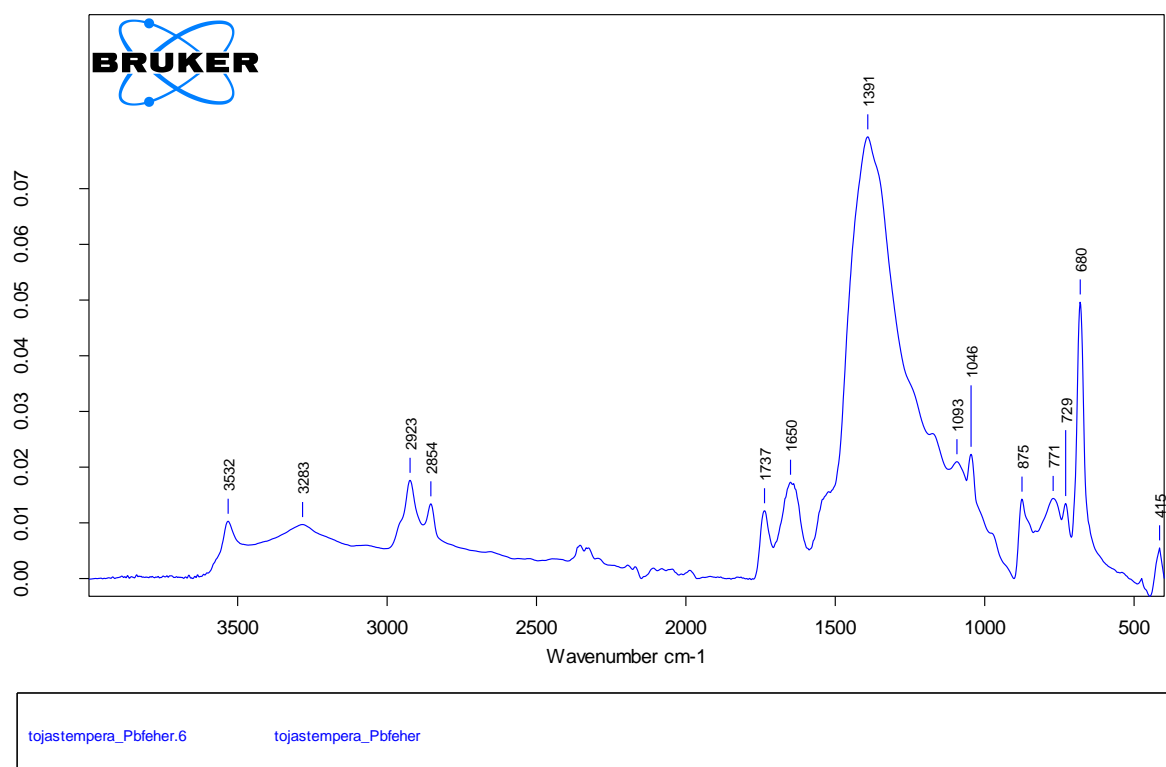


75. kép: Tojásfehérje transzmissziós módban felvett spektruma

A tojástempera keverék anyag, ami a fehérjéket és lipideket is tartalmaz. Ennek megfelelően az ilyen technikával készült réteg spektrumán megtalálhatóak mind a fehérjére, mind az olajokra jellemző karakterisztikus sávok.

## Az „A” jelű sorozat mintáinak spektrumai

A 1.6: tojástempera + ólomfehér festékréteg

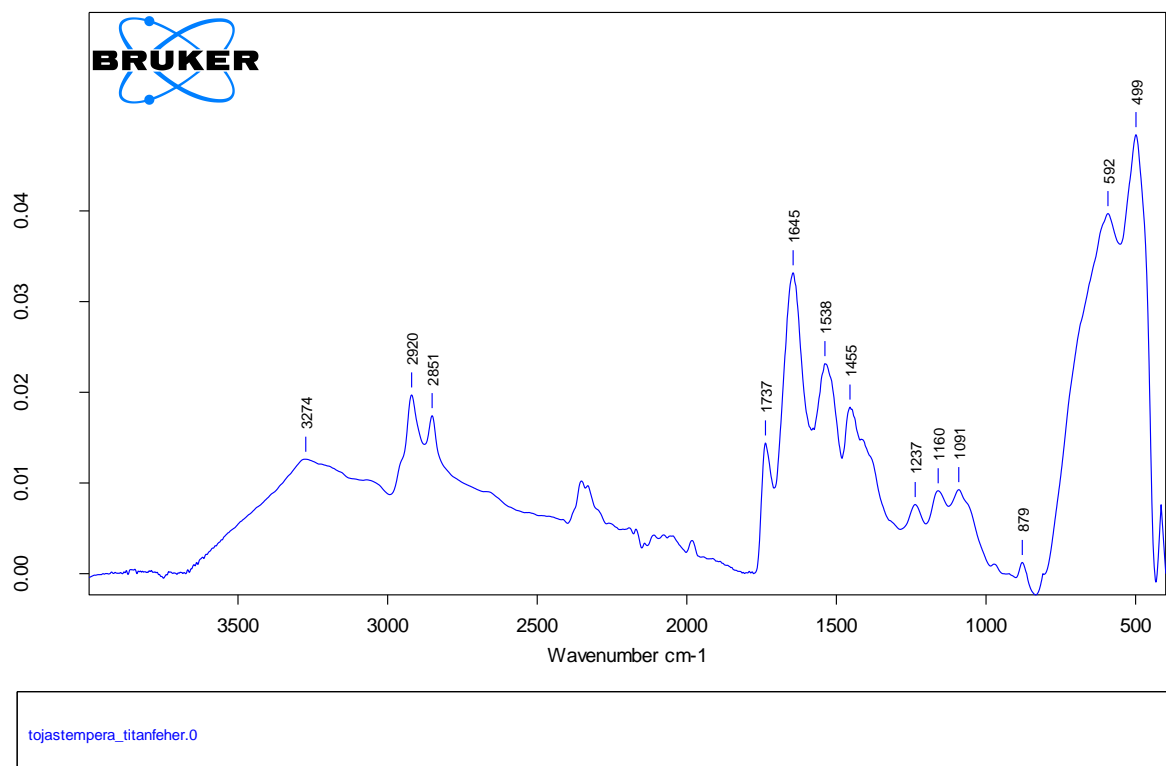


76. kép: Az A 1.6 jelű minta spektruma

A spektrumban szerves anyagra utalnak a csúcsok 2923 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Az olaj tartalmat a karboxil kötés rezgése jelzi 1737  $\text{cm}^{-1}$ -nél, a fehérje jelenlétére az 1650  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező amid I kötés rezgése utal. Az ólomfehér karbonátjának erőteljes csúcsa 1391-nél a többi fehérje csúcsot kitakarja, bár a sáv 1500  $\text{cm}^{-1}$  körüli vállát valószínűleg az amid II csúcs okozza. A fehérje víztartalmára utal továbbá az O-H rezgés 3283  $\text{cm}^{-1}$ -nél.

A tojástempera ólomfehérrel kevert spektrumában tehát az olajra utaló csúcs egyértelműen kivehető, a fehérjére utaló sávok közül csak az amid I különíthető el, a többi az ólomfehér erőteljes csúcsai kitakarják.

## A 2.6: tojástempera + titánfehér festékréteg

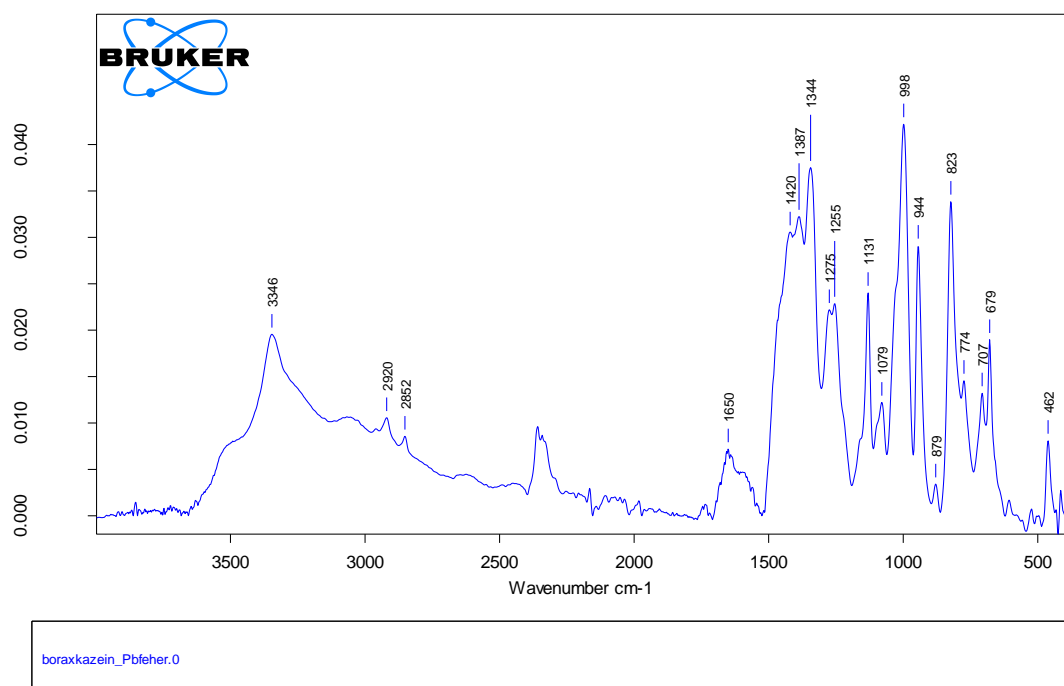


77. kép: Az A 2.6 jelű minta spektruma

Mivel a titánfehér a középső infravörösben nem aktív, nincsenek karakterisztikus csúcsai a mért tartományban. A szerves anyagokra jellemző csúcsok ezért nagyon határozottan jelentkeznek. Egyértelműen azonosítható az olaj tartalomra utaló csúcs  $1737\text{ cm}^{-1}$ -nél, a fehérje lépcsőzetesen csökkenő intenzitású amid I, II és III csúcsai is megjelennek ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ,  $1538\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$ ). Az  $1455\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő csúcsnak  $1390\text{ cm}^{-1}$  körül lévő válla szintén a fehérje jelenlétét erősíti. A víztartalomra utaló rezgés is jól látható  $3274\text{ cm}^{-1}$ -nél.

A tojástempera titánfehérrel kevert rétegében tehát az olaj és a fehérje csúcsok is egyértelműen azonosíthatóak.

### A 3.6: bórax-kazein + ólomfehér festékréteg

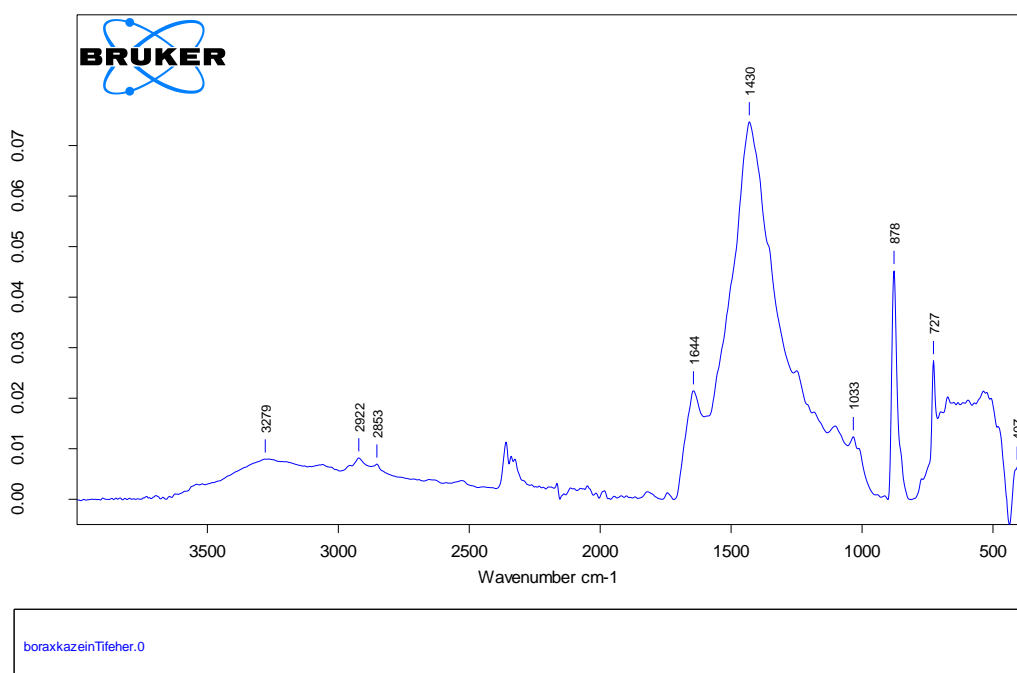


78. kép: Az A 3.6 jelű minta spektruma

A bórax kazein és ólomfehér keverékéből álló réteg spektrumában a legintenzívebb csúcsok az ólomfehérhez és a nátrium-tetraboráthoz tartoznak. A szerves anyagra utaló csúcsok megjelennek 2920  $\text{cm}^{-1}$  és 2852  $\text{cm}^{-1}$ -nél, de kevésbé hangsúlyosan. A fehérjére 1650  $\text{cm}^{-1}$ -nél az amid I kötés rezgése utal. A csúcsnak látható egy válla 1500  $\text{cm}^{-1}$  felé, ami talán az amid II kötés vibrálása okoz. Az 1420  $\text{cm}^{-1}$  és alatti sávok a szervesetlen összetevőkhöz tartoznak, a további fehérje csúcsokat kitakarják.

A bórax kazein és ólomfehér keverék rétegben a fehérjére jól elkülöníthetően mindössze egyetlen csúcs utal 1650  $\text{cm}^{-1}$ -nél.

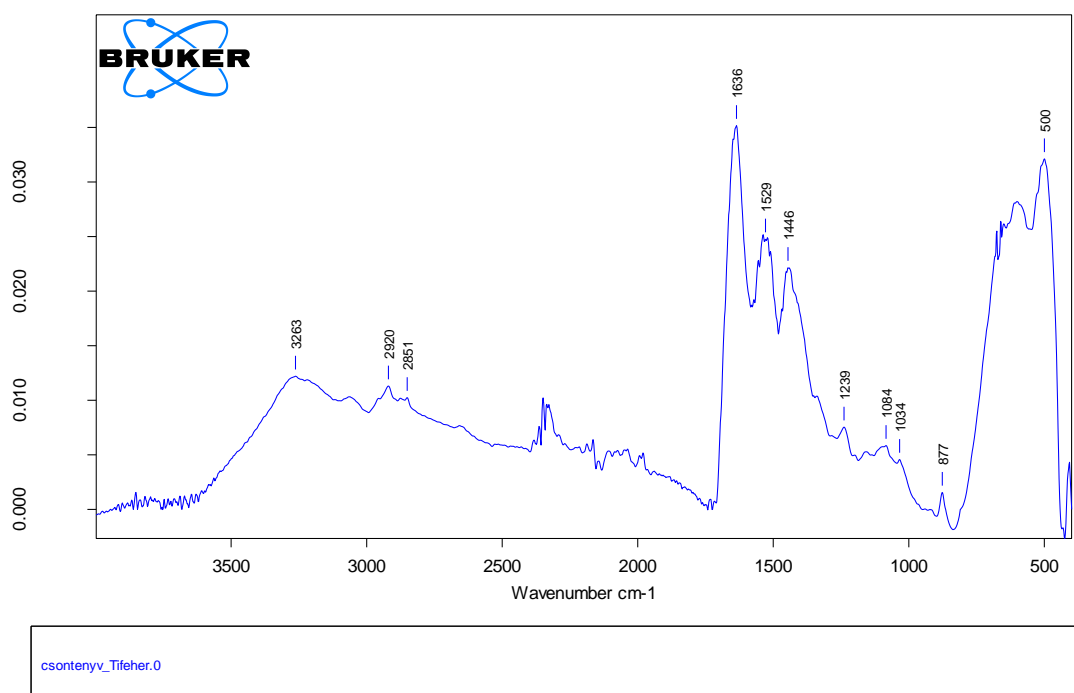
#### 4.6: bórax-kazein + titánfehér festékréteg



79. kép: Az A 4.6 jelű minta spektruma

A titánfehérrel kevert bórax-kazein spektrumán a szerves anyagot jelző két csúc (2922 és 2853  $\text{cm}^{-1}$ ) kis intenzitású, a fehérje tartalomra csak az amid I sáv utal 1644  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Az 1430  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható erős szervetlen anyag csúcs kitakarja a többi amid sávot. Az anyag víztartalmát a 3279  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható ellaposodó csúcs jelzi.

### A 5.6: csontenyv + titánfehér festékréteg

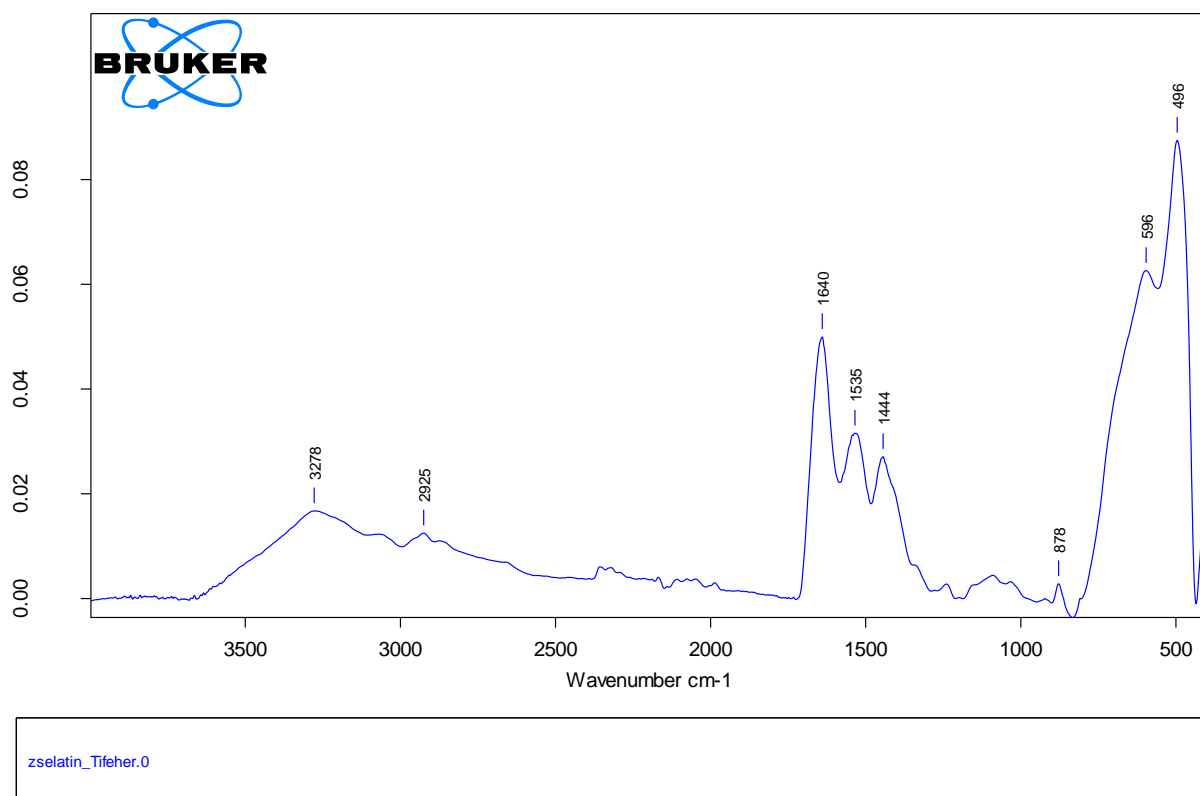


80. kép: Az A 5.6 jelű minta spektruma

A csontenyv kötőanyagú titánfehér festékréteg spektrumán szinte az összes enyvekre jellemző csúcs jól látható. A víztartalom sávját 3263 cm<sup>-1</sup>-nél, a szerves anyagokra utaló metilén csoport csúcsai 2920 és 2851 cm<sup>-1</sup>-nél láthatóak. Az amid I-III sávok 1636, 1529 és 1446 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkeznek. Mivel a titánfehér áttetsző a középső infravörösben, a kisebb, kevésbé intenzív fehérje sávok is láthatóak.

A csontenyv titánfehérrel kevert festékrétegében tehát egyértelműen meghatározható a fehérje kötőanyag.

### A 6.6: zselatin + titánfehér festékréteg



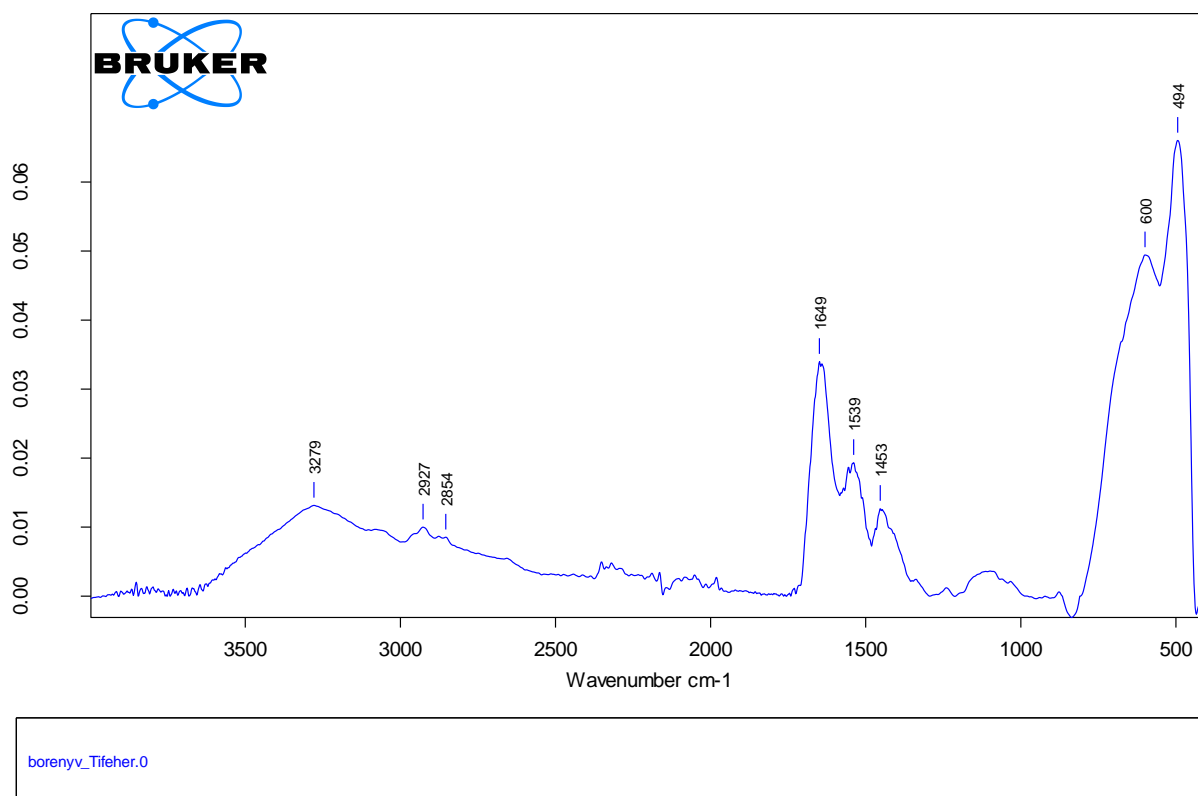
81. kép: Az A 6.6 jelű minta spektruma

A zselatin és titánfehér keverékéből álló réteg spektrumán szintén megfigyelhetjük az O-H rezgések csúcsát 3278 cm<sup>-1</sup> –nél, a metilén csoportok sávjai (2925 és 2850 körül) viszont kevésbé hangsúlyosak. Az Amid I-III rezgések nagyon intenzívek 1640, 1535 és 1444 cm<sup>-1</sup> –nél, a többi fehérjére utaló csúcs kevésbé kivehető.

A zselatinnal kevert titánfehér festékrétegnél tehát a fehérje kötőanyag jól meghatározható az infravörös spektrumon.



### A 7.6: bőrenyv + titánfehér festékréteg

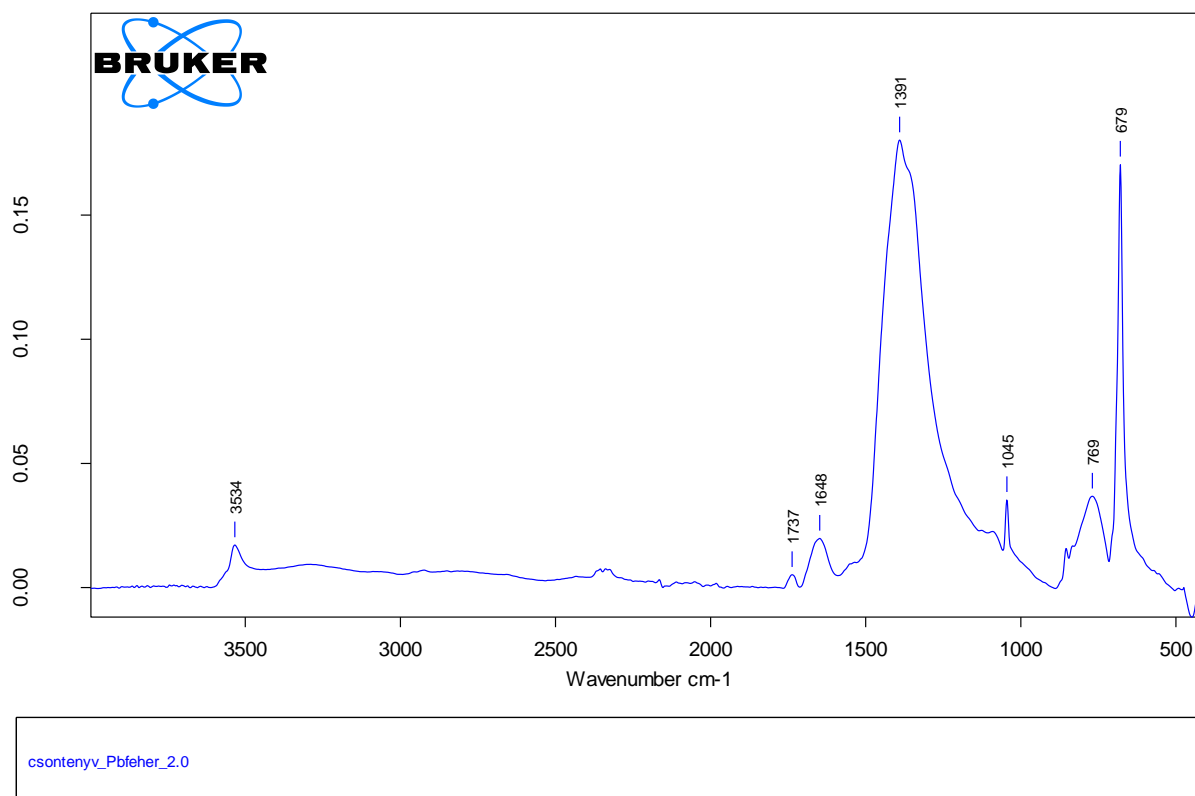


82. kép: Az A 7.6 jelű minta spektruma

A bőrenyvvvel kevert titánfehér spektruma nagyon hasonlít a zselatinnal készített rétegéhez. A vízre utaló széles O-H rezgés 3279  $\text{cm}^{-1}$ -nél, és a kevésbé intenzív metilén csoport rezgések (2927 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ -nél) mellett az erős amid I-III kötés rezgései (1649, 1539 és 1453  $\text{cm}^{-1}$ ) láthatóak a spektrumon.

A bőrenyv és titánfehér keverékből álló festékrétegben is jól azonosítható a fehérje kötőanyag.

## A 8.6: csontenyv + ólomfehér festékréteg

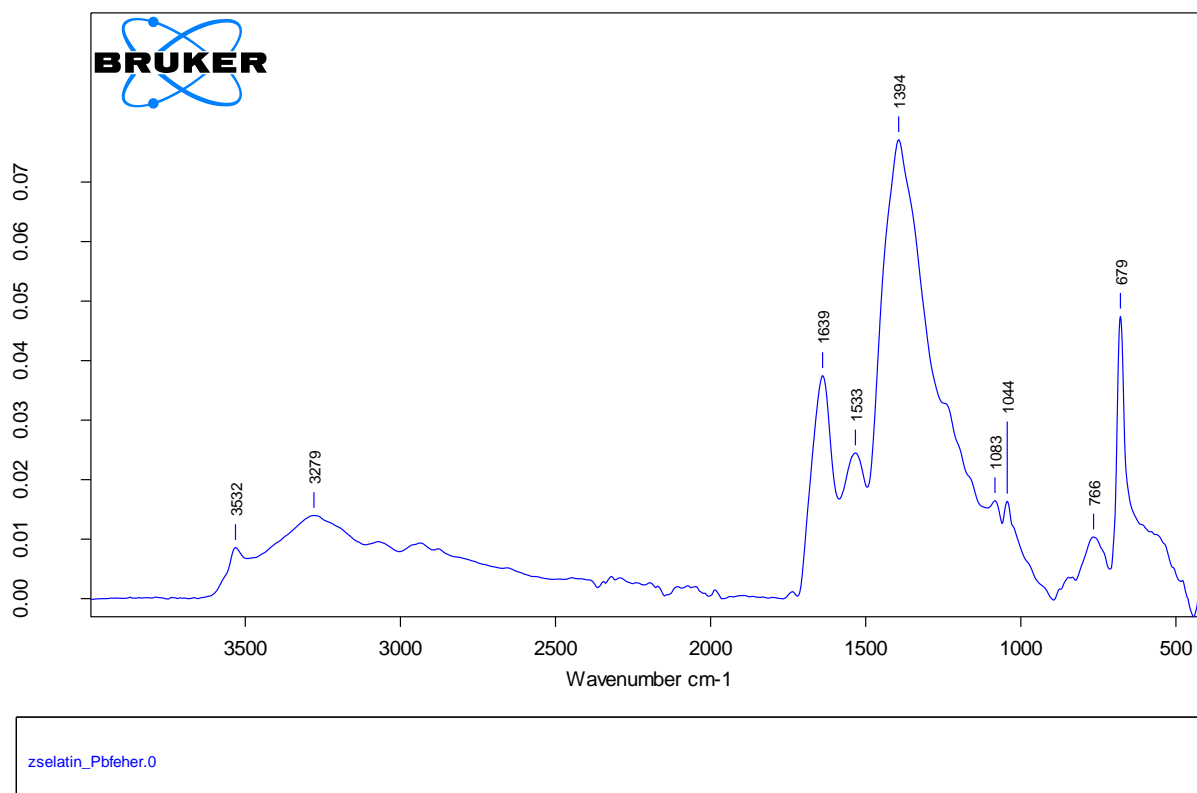


83. kép: Az A 8.6 jelű minta spektruma

A csontenyvvel kevert ólomfehér spektrumát az ólomfehér sávjai határozzák meg. A  $3534\text{ cm}^{-1}$ -nél látható csúcs a pigmenthez tartozik, nem a minta víztartalmát jelzi. A szerves anyagra utaló metilén csoportok ( $2920$  és  $2850$  körül) ezen a spektrumon nem láthatóak. Az ólomfehérnek gyenge csúcsa található  $1737\text{ cm}^{-1}$ -nél, ami az olaj karbonil rezgésének sávjával ( $1740\text{ cm}^{-1}$  körül) egybe eshet, ezért félreértelmezésekhez vezethet. Az amid I kötés sávját látjuk  $1648\text{ cm}^{-1}$ -nél, de az amid II-III csúcsokat elfedi a pigment intenzív sávja  $1391\text{ cm}^{-1}$ -nél. Ez az ólomfehérenél nagyon erősen jelentkező csúcs nem összetévesztendő a fehérjékre jellemző gyenge  $1350\text{ cm}^{-1}$  körüli metilén abszorpcióval: a szerves anyag sávja széles burkológörbét hoz létre, míg a fehérje csúcsa nagyon kicsi, és általában nem különül el keverék anyagok esetén. Az  $1045\text{ cm}^{-1}$ -nél és  $679\text{ cm}^{-1}$ -nél látható abszorpciók szintén a pigmenthez tartoznak.

Az ólomfehérral kevert csontenyv spektruma nem olyan egyértelmű, mint ugyanennek a kötőanyagnak a titánfehérral keverté. A fehérje csúcsok közül egyedül az amid I csúcs látható, és a pigment  $1740\text{ cm}^{-1}$  körüli csúcsa is félreértésekhez vezethet. A biztos kötőanyag meghatározáshoz további mérések, vagy más technikával végzett vizsgálatok lennének szükségesek (pl. GC-MS).

## A 9.6: zselatin + ólomfehér festékréteg

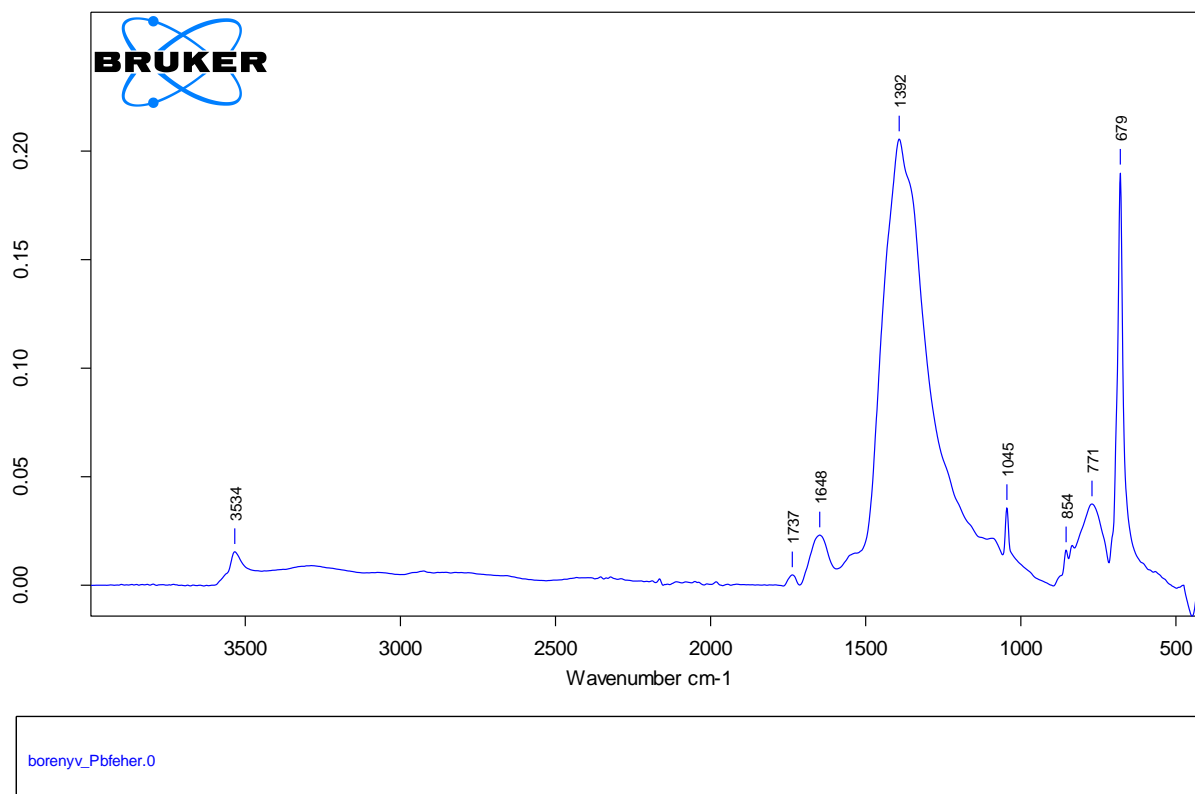


84. kép: Az A 9.6 jelű minta spektruma

A zselatinból és ólomfehérből álló réteg spektrumán is hangsúlyosak a pigment csúcsai ( $3252\text{ cm}^{-1}$ ,  $1394\text{ cm}^{-1}$ ,  $679\text{ cm}^{-1}$ ), de a fehérje amid I és amid II sávjai is láthatóak  $1639$  és  $1533\text{ cm}^{-1}$ -nél. Az amid III csúcsot  $1450\text{ cm}^{-1}$ -nél és a metilén sávot  $1350\text{ cm}^{-1}$  körül átfedi az ólomfehér intenzív sávja  $1394\text{ cm}^{-1}$ -nél. Szintén az enyvekre jellemző a gyengébb abszorpció  $1080$  körül, ami ezen a spektrumon elkülöníthető. A szerves anyagot jelző metilén csoportokat ( $2920$  és  $2850\text{ cm}^{-1}$  körül) csak nagyon kicsi, ellaposodó csúcsok jelzik.

A spektrum alapján a fehérje kötőanyag elég nagy valószínűséggel megállapítható a mintában.

## A 10.6: bőrenyv + ólomfehér festékréteg



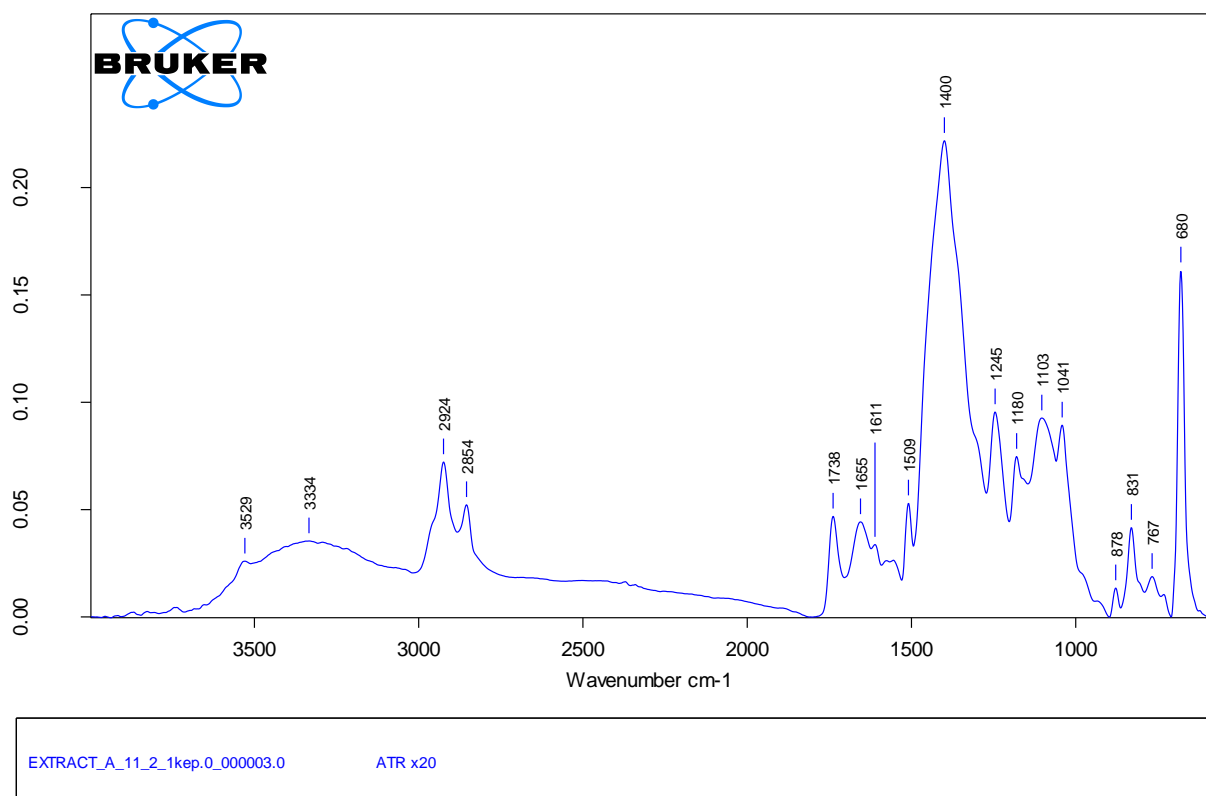
85. kép: Az A 10.6 jelű minta spektruma

A bőrenyv és titánfehér keverékből készült réteg spektrumát az  $1648\text{ cm}^{-1}$ -nél látható amid I kötés rezgésétől eltekintve kizárólag az ólomfehér csúcsai uralják. A széles, intenzív görbét adó rezgés  $1392\text{ cm}^{-1}$ -nél a további amid abszorpciókat kitakarja, a csúcs  $1550\text{ cm}^{-1}$  körüli apró vállát talán az amid II kötés okozza.  $1737\text{ cm}^{-1}$ -nél ismét láthatjuk a pigment gyenge sávját, a többi csúcs szintén az ólomfehérhez tartozik. A szerves anyagot jelző metilén rezgések sávjai ( $2920$  és  $2850\text{ cm}^{-1}$  körül) teljesen hiányoznak a spektrumból.

A fent látható spektrum alapján nem lehet teljesen biztosan kijelenteni, hogy a réteg fehérjét tartalmaz. Ennek megerősítésére további mérések lennének szükségesek a mintából, előfordulhat ugyanis, hogy a szerves anyag mennyisége a mért kaparékbán rendkívül alacsony, így egy újabb próbálkozással elképzelhető, hogy intenzívebb csúcsokat kapnánk. Ha erre nincs mód, más technikával végzett vizsgálatok (pl. GC-MS) is célravezetők lehetnek.

A következő spektrumokat (A 11.6 – A 18.6) epoxi műgyantába ágyazott keresztmetszet csiszolatokon mértük. A festett rétegek alapozója minden esetben bőrenyvből és krétából állt, szigetelésként bőrenyvet használtunk a rétegek alatt.

A 11.6: lenolaj + ólomfehér festékréteg

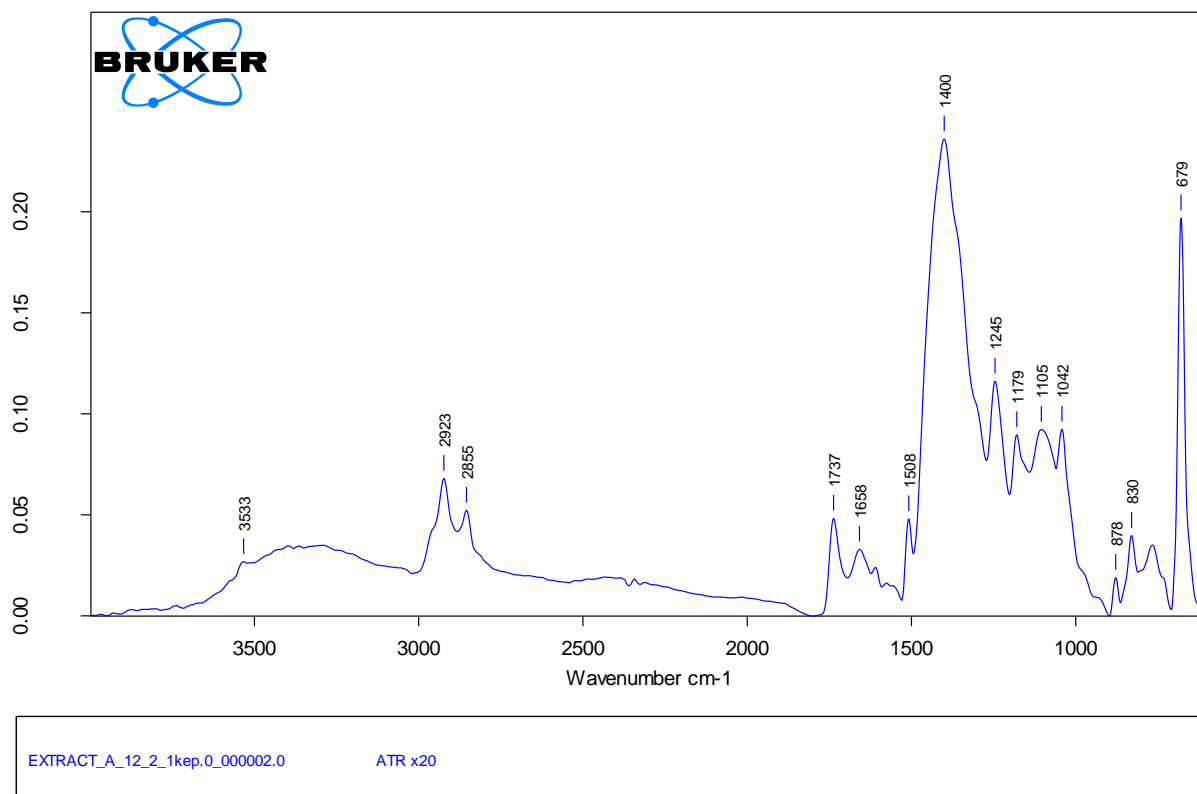


86. kép: Az A 11.6 jelű minta spektruma

A lenolaj és ólomfehér keverékéből álló réteg spektrumán a szerves anyagra jellemző metilén csoport sávjai intenzíven, jól kivehetően jelentkeznek. A széles, ellaposodó görbe 3334  $\text{cm}^{-1}$ -nél feltehetően az epoxihoz tartozik, csakúgy, mint az abszorpciók 1611, 1509, 1245, 1180, 830 és 767  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Az ólomfehér karakterisztikus csúcsai 3529, 1041, 680  $\text{cm}^{-1}$ -nél találhatóak. Az 1738  $\text{cm}^{-1}$  körüli csúcs a pigmenthez és az olaj kötőanyaghoz is köthető, mivel elég intenzív, valószínű, hogy összeadódott a szerves és a szervetlen anyag okozta rezgés. 1655  $\text{cm}^{-1}$ -nél szintén látunk egy elég hangsúlyos sávot, ami feltehetően az enyves kréta alapozó kötőanyaga okoz.

A spektrum alapján a réteg kötőanyagának típusa biztosan nem határozható meg. A felfestett anyag valószínűleg túl vékony volt, esetleg a műszer pontatlansága és korlátai okán, a berendezés az alapozó kötőanyagát és a beágyazó epoxi műgyantát is „belemérte” a spektrumba. Így az olajra és a fehérjére is jellemző sávok figyelhetők meg. Az ólomfehér gyenge sávja 1740  $\text{cm}^{-1}$  körül szintén befolyásolhatja az olaj kötőanyag meghatározását.

## A 12.6: lenolajkence + ólomfehér festékréteg

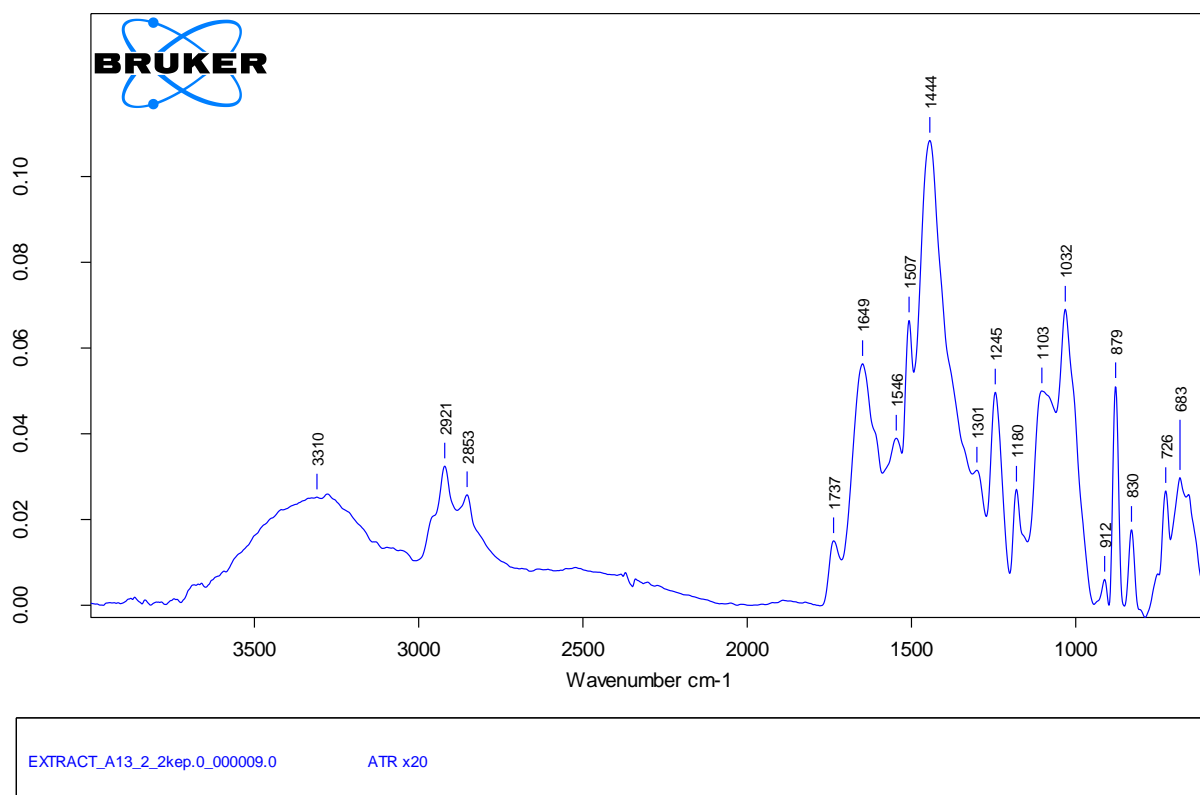


87. kép: Az A 12.6 jelű minta spektruma

A lenolajkence és ólomfehér spektruma a nagyon nagy hasonlóságot mutat az előző mérés eredményéhez. A szerves anyaghoz társítható sávok a 2923, 2855 cm<sup>-1</sup>-nél (metilén csoport), 1737 cm<sup>-1</sup>-nél (olaj) és 1658 cm<sup>-1</sup>-nél (fehérje) jelentkező abszorpciók. Az epoxi és az ólomfehér csúcsai mellett egy további szervetlen anyag, valószínűleg gipsz rezgései is láthatóak az alapozóból 3533, 1105 és 878 cm<sup>-1</sup>-nél.

Akárcsak az A 11.6-os mintánál, a lenolajkence és ólomfehér réteg spektrumán is bizonytalan a réteg kötőanyaga. A pontosabb eredményhez további mérések, más minta előkészítés (kaparék vizsgálata vagy infravörösben áttetsző beágyazó anyag), esetleg további műszeres tesztek (pl. GC-MS) vezethetnének.

### A 13.6: lenolaj + titánfehér festékréteg

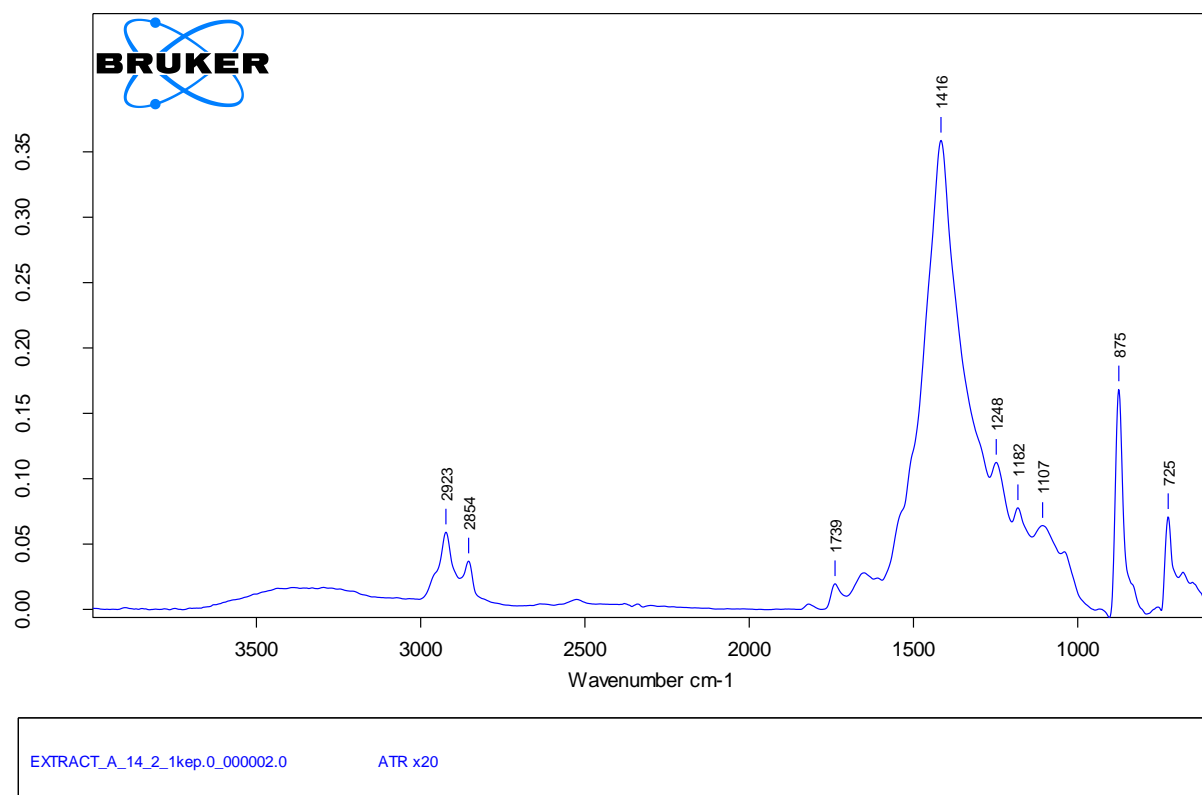


88. kép: Az A 13.6 jelű minta spektruma

A titánfehérrel kevert lenolaj réteg spektrumában a szerves anyag és epoxi csúcsok mellett gipsz sávok (1444, 1103, 879  $\text{cm}^{-1}$ -nél) jelentkeznek, ami az alapozóból származhat. A metilén rezgések 2921 és 2853  $\text{cm}^{-1}$ -nél jól kivehetőek, csakúgy, mint a karbonil sáv 1737  $\text{cm}^{-1}$ -nél, ami a titánfehér pigment mellett biztosan a lenolajhoz tartozik. A fehérje erős amid I csúcsa 1649  $\text{cm}^{-1}$ -nél, és amid II rezgése 1546  $\text{cm}^{-1}$ -nél szintén megjelenik, ami az alapozó kötőanyaga okoz. A spektrum további sávjait az epoxi adja.

Bár a titánfehérnek nincsenek sávjai a középső infravörösben, így a lenolaj karakterisztikus sávját ez a pigment nem befolyásolja 1737  $\text{cm}^{-1}$ -nél, kizárólag a spektrum alapján nem lehetne kijelenteni, hogy a réteg csak olaj kötőanyagú. Az alapozó fehérje tartalma ezen a spektrumon még határozottabban látható, mint az előzőeken, ezért ismeretlen minta esetén akár keverék kötőanyagot (olaj és fehérje) is feltételezhetnénk.

#### A 14.6: lenolajkence + titánfehér festékréteg



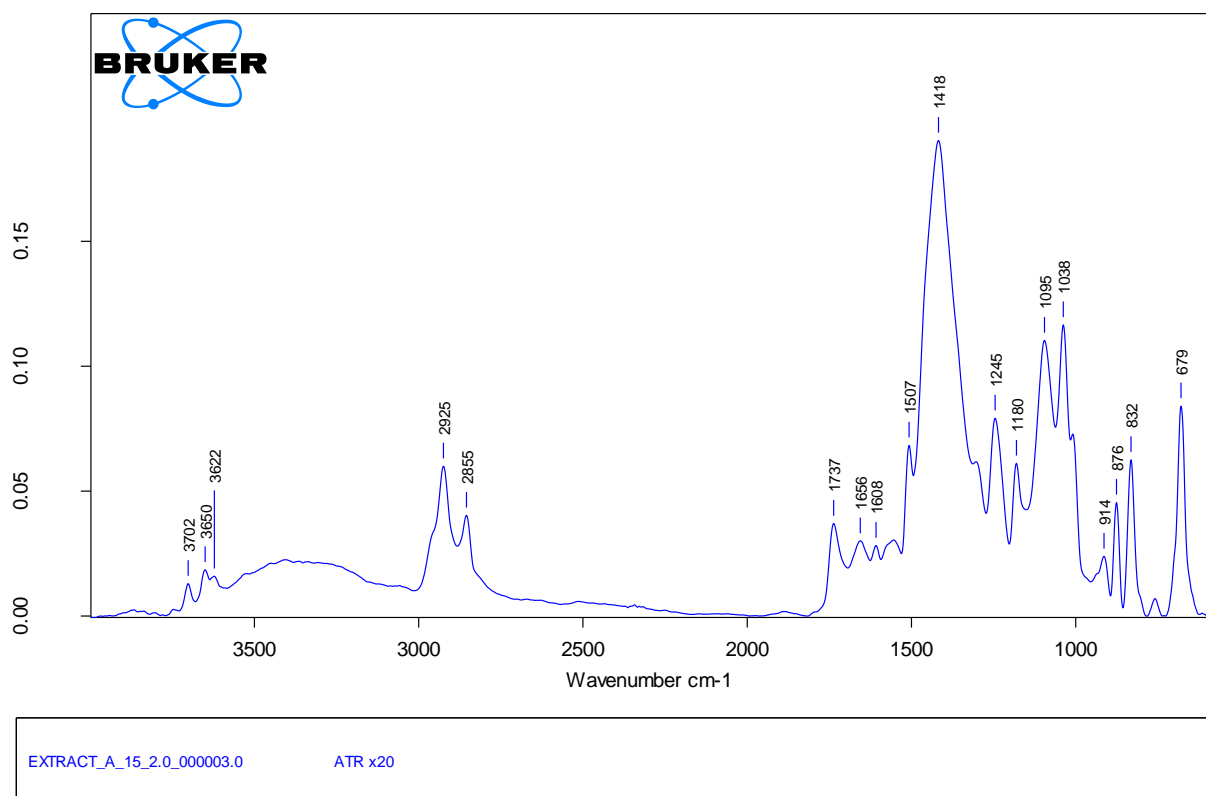
89. kép: Az A 14.6 jelű minta spektruma

A lenolajkence és titánfehér festékréteg spektrumán a legintenzívebb sávokat 1416 és 875 cm<sup>-1</sup>-nél láthatjuk, amelyek szervetlen anyag rezgései lehetnek. A szerves anyagra jellemző metilén csúcsok 2923 és 2854 cm<sup>-1</sup>-nél szintén hangsúlyosak, a karbonil sáv is megjelenik 1739 cm<sup>-1</sup>-nél, bár kevésbé erősen. Mellette 1650 cm<sup>-1</sup> körül valószínűleg ismét az alapozó fehérjének amid I rezgését láthatjuk. A további csúcsok (1248, 1182 cm<sup>-1</sup>) az epoxihoz tartoznak.

A spektrum alapján ebben az esetben sem jelenthetjük ki, hogy a réteg kötőanyaga kizárólag olaj.



**A 15.6:** lenolajkence + velencei terpentín + ólomfehér festékréteg

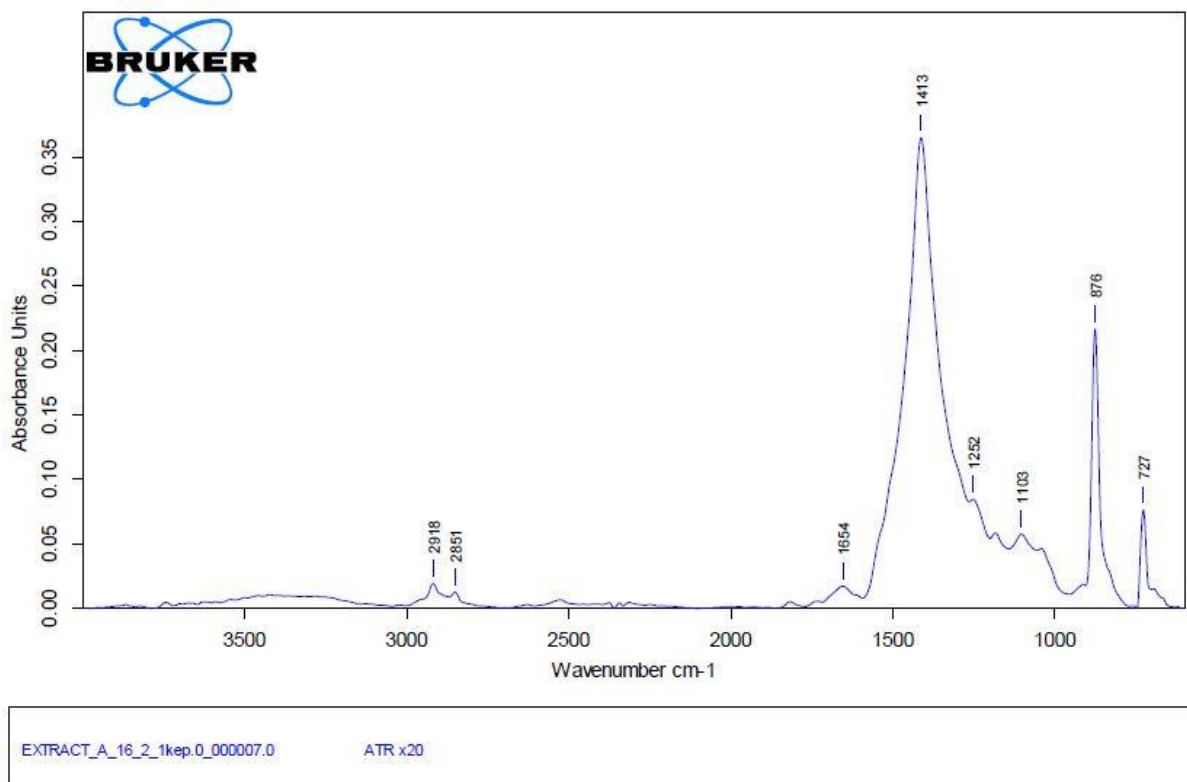


90. kép: Az A 15.6 jelű minta spektruma

A lenolajkence, velencei terpentín és ólomfehér keverékéből álló réteg spektrumán a szerves anyagot jelző metilén rezgések ( $2925$  és  $2855\text{ cm}^{-1}$ ) intenzívek, a karbonil sáv  $1737\text{ cm}^{-1}$ -nél szintén hangsúlyos. Utóbbi ennél a rétegnél a lenolajhoz és a velencei terpentínhez is tartozhat, ugyanis a gyantáknak szintén erős a karbonil kötés abszorpciójuk. Gyengébben, de itt is láthatjuk  $1656\text{ cm}^{-1}$  körül a fehérje amid I rezgés csúcsát, ami egyes szeretlen sávokkal ( $1418$ ,  $1095$ ,  $879\text{ cm}^{-1}$ ) az alapozóból származhat. Az epoxi csúcsai ( $1608$ ,  $1507$ ,  $1245$ ,  $1180$ ,  $1038$ ,  $832\text{ cm}^{-1}$ ) ezen a spektrumon is szerepelnek. A gyanta tartalomra további csúcsok nem utalnak a felvételen.

A kötőanyag típusnak biztos meghatározásához a spektrum nem elégséges. Az alapozó kötőanyagának csúcsai, az epoxi abszorpciói és a szeretlen anyag sávjai mind megjelennek.

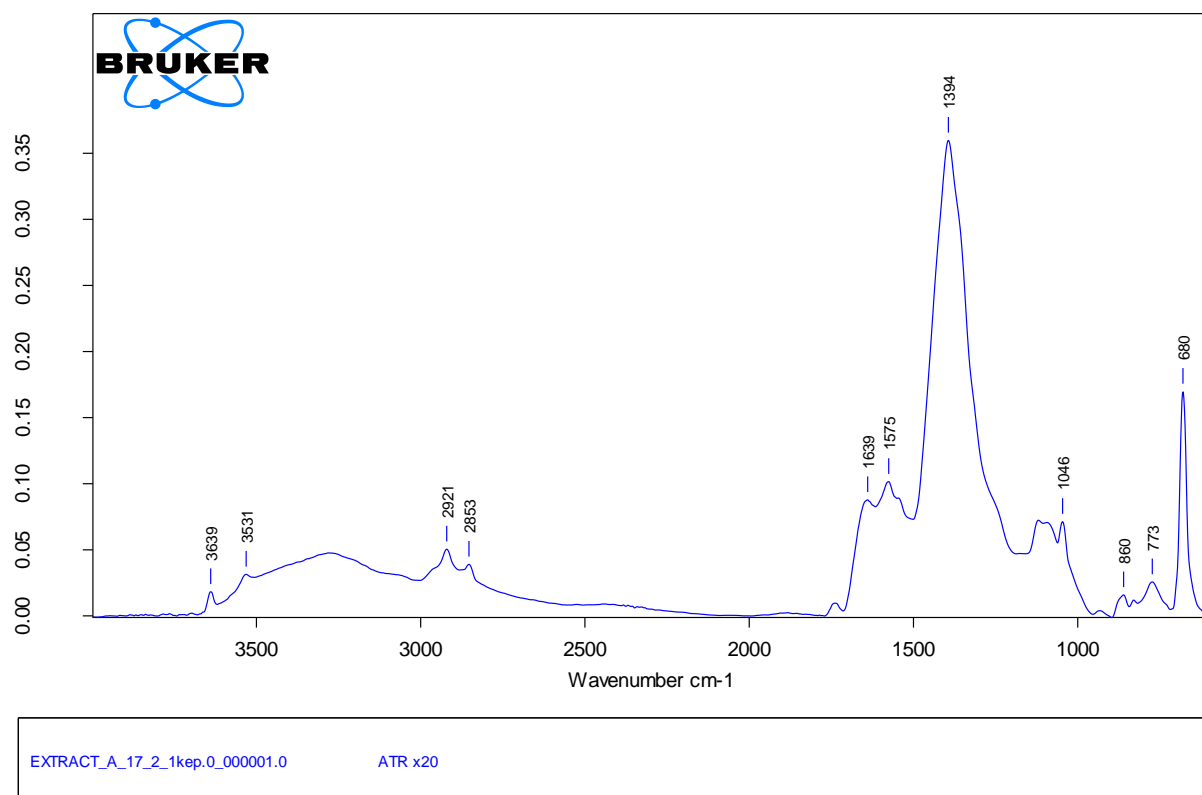
**A 16.6:** lenolajkence + velencei terpentín + titánfehér festékréteg



91. kép: Az A 16.6 jelű minta spektruma

A lenolajkence, velencei terpentín és titánfehér keverékéből álló réteg spektrumán egy nagyon intenzív szerves rezgést láthatunk  $1413 \text{ cm}^{-1}$ -nél, ami a hozzá tartozó rezgésekkel  $876$  és  $727 \text{ cm}^{-1}$ -nél karbonátra, vagyis az alapozóréteg töltőanyagára utal. A szerves anyagra a gyenge metilén csúcsok  $2918$  és  $2851 \text{ cm}^{-1}$ -nél utalnak, illetve az  $1650 \text{ cm}^{-1}$  körüli sáv valószínűleg az alapozóban található fehérje amid I kötésére. A spektrumon nem találunk az olajra vagy gyantára jellemző sávokat, valószínűleg a műszer optikai beállításának pontatlansága, vagy a megméréendő réteg vékonysága miatt volt sikertelen a mérés.

### A 17.6: mész kazein + ólomfehér festékréteg

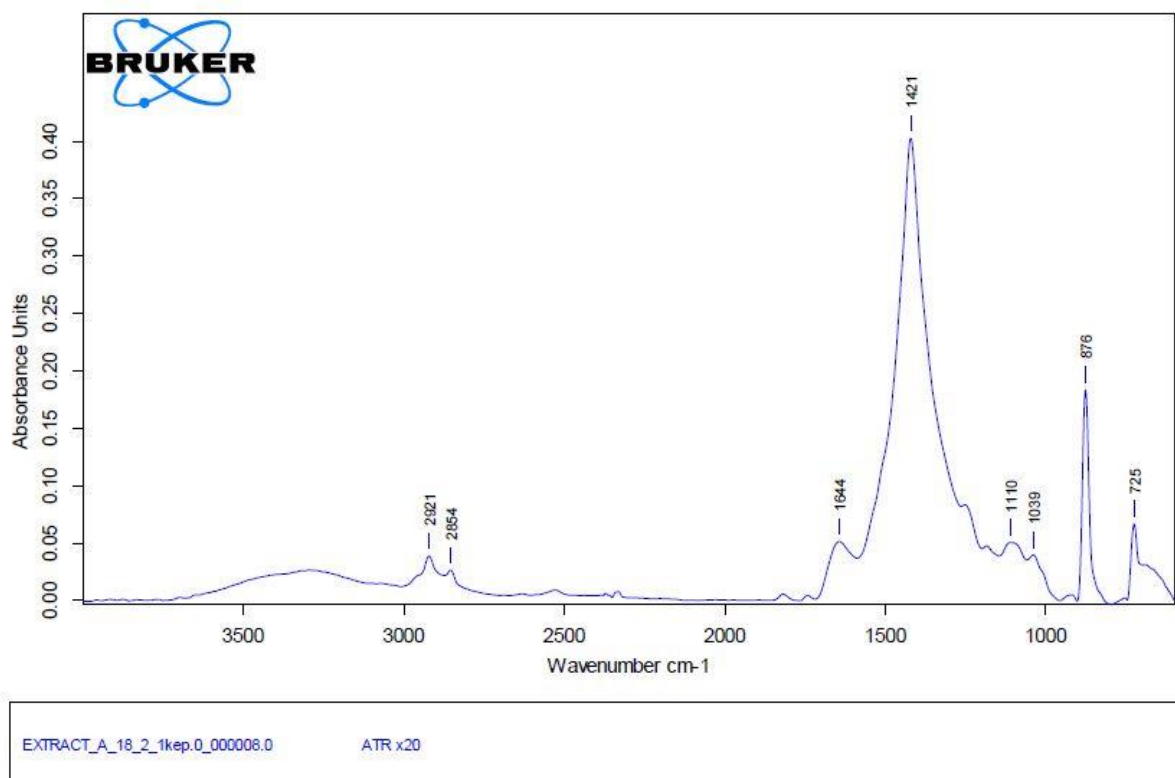


92. kép: Az A 17.6 jelű minta spektruma

A mész kazein és ólomfehér keverékéből álló réteg spektrumán a szerves anyagot jelző metilén sávok (2921 és 2853  $\text{cm}^{-1}$ -nél) kevésbé intenzívek, mint a lenolaj tartalmú rétegek esetében. A fehérje tartalmra az amid I kötés rezgése 1639  $\text{cm}^{-1}$ -nél utal. Az 1575  $\text{cm}^{-1}$ -nél található sávot nem valószínű, hogy az amid II kötés rezgése okozza, inkább a csúcs jobb oldali válla tartozhat ehhez az abszorpcióhoz. Az ólomfehér intenzív 1394  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező csúcsa a többi fehérje sávot kitakarja.

A spektrum alapján valószínűsíthető, hogy a réteg kötőanyag fehérje, de ennek megerősítésére további mérések, vagy más technikák szükségesek lennének.

**A 18.6:** mész kazein + titánfehér festékréteg



93. kép: Az A 18.6 jelű minta spektruma

A mész kazein és titánfehér keverékének spektrumán a metilén sávok (2921 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) gyengén jelentkeznek. Az ujjlenyomat tartományban 1421  $\text{cm}^{-1}$ -nél egy nagyon intenzív csúcs található, ami valószínűleg az alapozóréteg egy szervesetlen összetevőjéhez tartozik, mivel a titánfehér nem aktív a középső infravörösben. A fehérje tartalmat csak az 1644  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható csúcs jelezheti, az amid II-III és a további karakterisztikus csúcsokat kitakarja a szervesetlen összetevő.

## Az „A” jelű sorozat spektrumai, az eredmények összegzése

Az „A” jelű sorozat mintáinak felét beágyazatlanul, kaparék mintaként (A 1.6 – A 10.6 és A 17.6, A 18.6), másik felét (A 11.6 – A 16.6) epoxi műgyantába ágyazva, keresztmetszetként mértük meg. A beágyazott minták esetében az epoxi csúcsok minden esetben jelentkeztek, csakúgy, mint az alapozó kötő- és töltőanyag sávjai. Ezt okozhatta, hogy a vizsgált rétegek túl vékonyak voltak (a műszer 10 mikron körüli átmérőjű területet mér), illetve a berendezés működéséből adódó pontatlanságok is szerepet játszhattak (a centrálás tökéletlensége), vagy a beágyazás során a gyanta átítatta a rétegeket. A beágyazatlan mintákon kizárólag a festékrétegek összetevőjéhez tartozó sávokat láthattuk.

A fehérje kötőanyagú minták titánfehérrel keverve könnyen értelmezhető spektrumot adtak. Mivel a pigmentnek nincsenek sávjai a középső infravörösben, a fehérje karakterisztikus csúcsai jól azonosíthatóak. Az ólomfehérrel kevert rétegeknél problémásabb a kötőanyag meghatározása: a pigment intenzív abszorpciója  $1400\text{ cm}^{-1}$  körül kitakarja az amid II-III, és  $1300\text{ cm}^{-1}$  körüli fehérje sávokat. Ráadásul az ólomfehér gyenge csúcsa megjelenhet  $1740\text{ cm}^{-1}$  körül, amit tévesen olaj tartalomra utaló karbonil sávként is lehet értelmezni. A fehérje kötőanyagú spektrumokon a metilén csoportok rezgései  $2920$  és  $2850\text{ cm}^{-1}$  körül jellemzőbben kisebbek, mint az olajjal készült rétegeknél. A fehérje tartalmat erősíti még a néhány spektrumon látható O-H rezgés  $3280\text{ cm}^{-1}$  körül.

Az olaj kötőanyagú és ólomfehér tartalmú festékrétegeknél átfedés lehet az  $1740\text{ cm}^{-1}$  körüli csúcsnál, ahogy azt már említettük. Az olaj tartalmat az intenzív metilén abszorpciók is jelezhetik, de az epoxi is rendelkezik ezekkel a sávokkal. A keresztmetszeteknél minden esetben megjelent a fehérjét jelző amid I rezgés csúcsa is. A gyanta tartalmat (velencei terpentinnel kevert olajréteg) a vizsgálatokhoz használt beállításokkal és minta előkészítéssel nem tudtuk kimutatni. A titánfehér az olaj kötőanyagú mintáknál sem befolyásolta a spektrumokat. Az epoxi mellett minden esetben látható a karbonil ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) és az amid I ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) sáv, vagyis a műgyanta ezeket a csúcsokat nem takarta ki.

Összegezve elmondhatjuk, hogy a beágyazatlan minták esetében egyértelműbb eredményeket kaptunk, de a pigment típusa, vagy a kaparékba kerülő szerves anyag mennyisége nagyban befolyásolja ezt a mérési módot is. A beágyazott mintáknál a vizsgált réteg vastagsága, a műszer beállításai, esetleges pontatlansága, és a beágyazó közeg is befolyásolják az eredményeket.

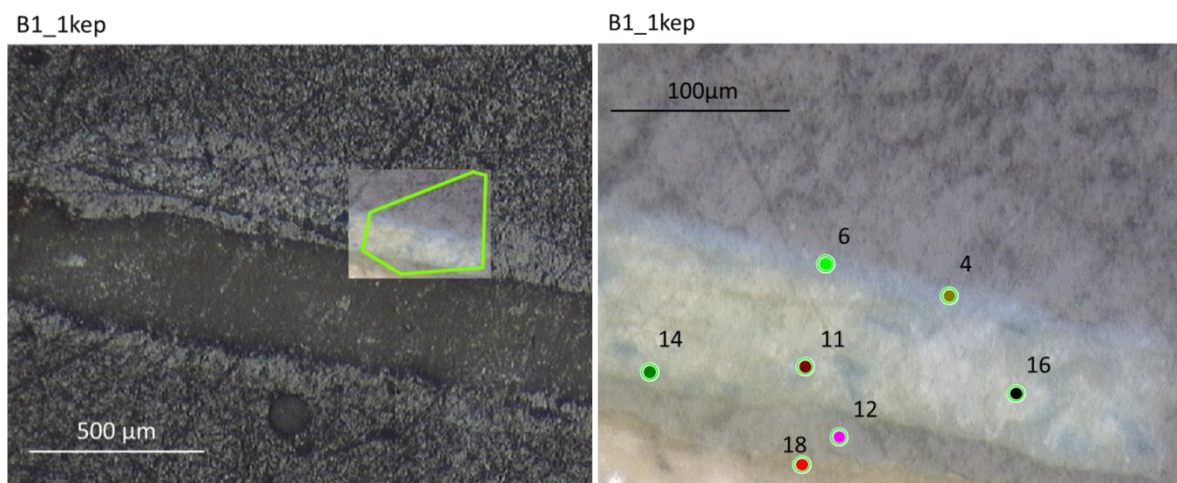
### V.2.3.2 Ismeretlen összetételű minták színezési eredményei

Minden mintát epoxi műgyantába ágyazott keresztmetszet csiszolatként vizsgáltunk, ATR objektívvel. A mért területek 10 mikron körüli átmérőjű pontok, de a műszer pontatlansága miatt, vékony rétegek esetén a szomszédos rétegek anyagai is megjelenhetnek a spektrumban.

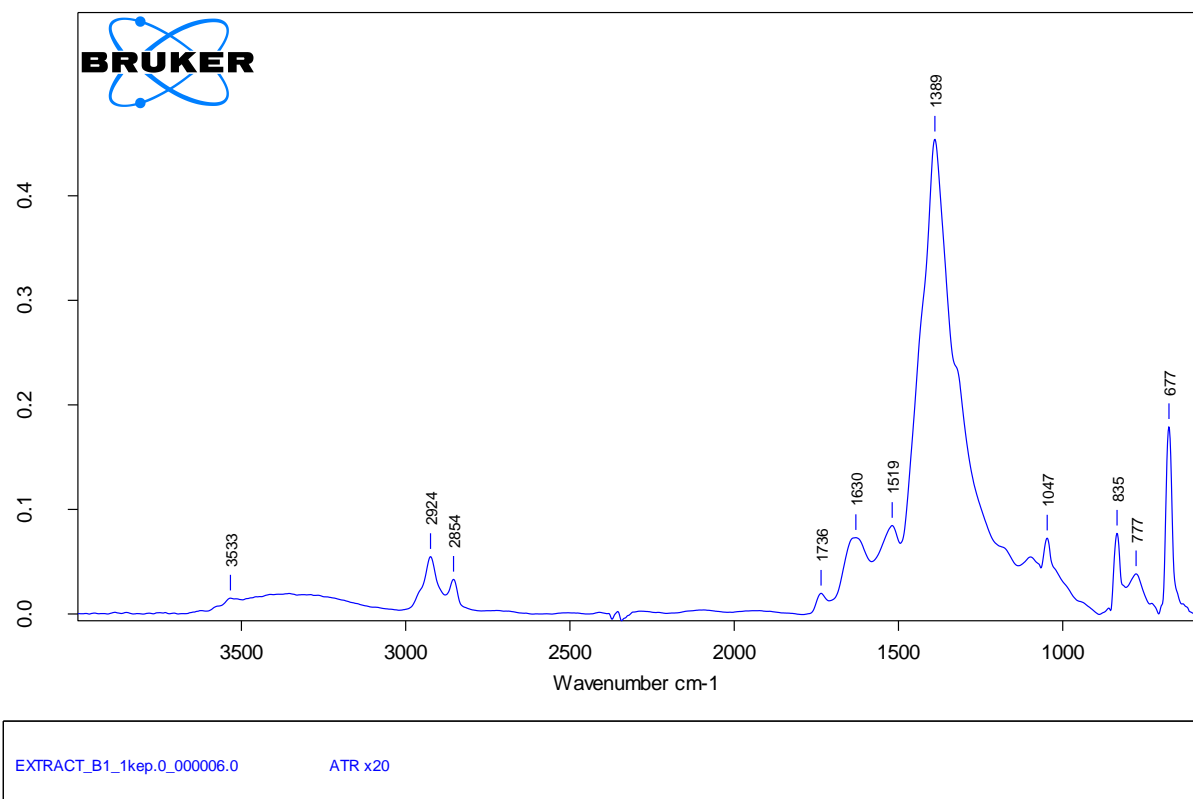
#### B1

**Antonio Boltraffio: Mária gyermekével, Keresztelő Szent Jánossal, Szent Sebestyénnel és Bassiano Da Ponte donátorral ("Lodi Madonna"); 1508 körül; fa, tempera (és olaj)**

KL vizsgálata alapján: eredeti réteg: ólomfehér, azurit (XRD)

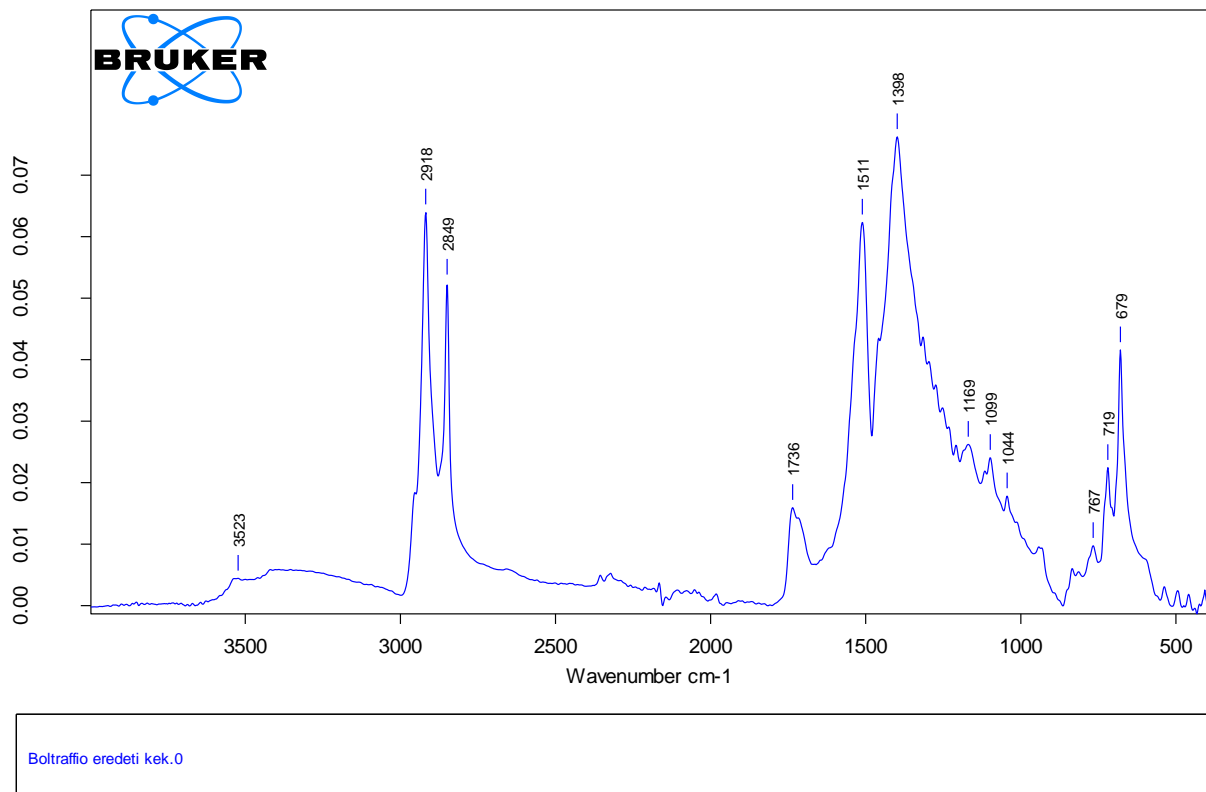


94. kép: A B1 jelű minta mérési pontjai



95. kép: A B1 jelű minta 6-os spektruma

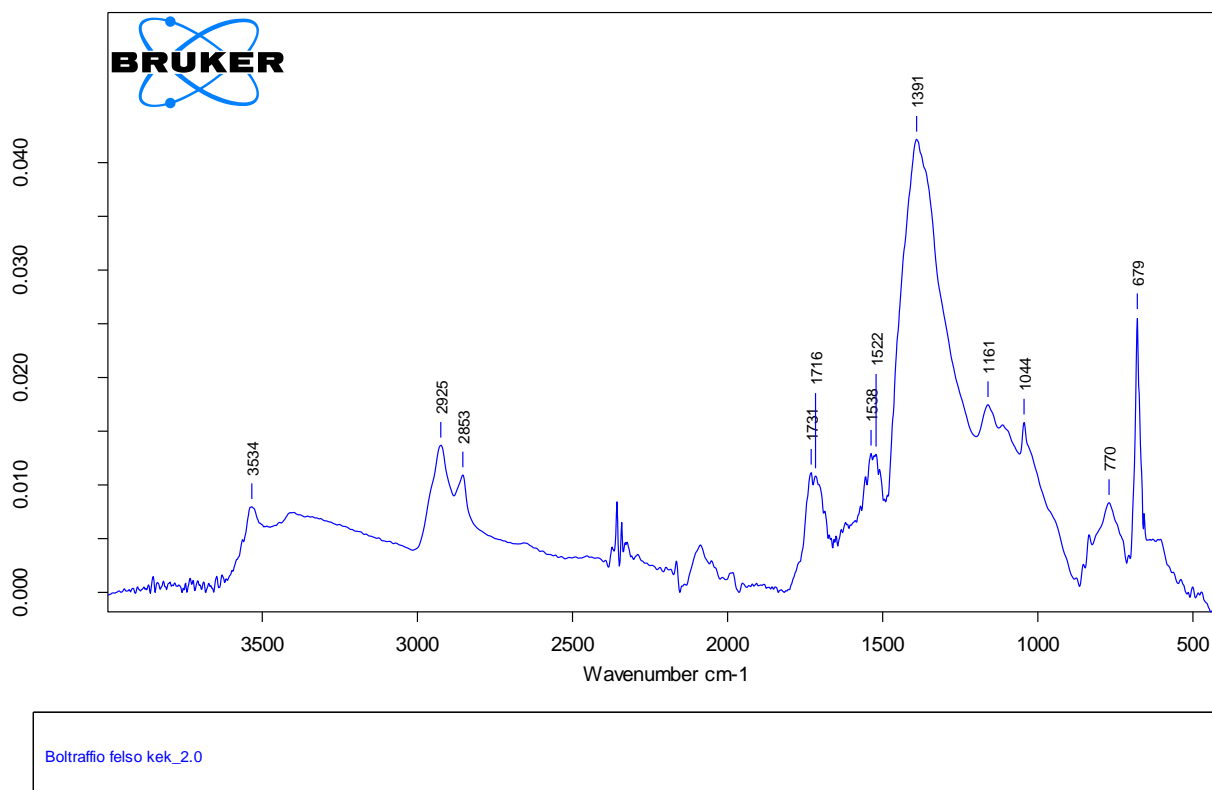
Az átfestés rétegből mért 6-os spektrumon nagyrészt ólomfehérre jellemző sávokat láthatunk (3533, 1389, 1047  $\text{cm}^{-1}$ ). A pigmentnek gyenge abszorpciója van 1737  $\text{cm}^{-1}$  körül, de az olaj tartalmat is jelezheti az 1736  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható sáv. A szerves anyag tartalomra utal a két metilén csúcs 2924 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Az 1630  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező sáv a fehérje amid I abszorpciója is lehet, de további amid rezgéseket nem látunk, mert a szervetlen anyag karbonát rezgése (1389  $\text{cm}^{-1}$ ) és a beágyazó gyanta sávja (1519  $\text{cm}^{-1}$ -nél) átfedi ezt a tartományt.



96. kép: A B1 jelű minta 11-es spektruma

Az eredeti festékréteg spektrumán szerves anyagra utalnak a nagyon erős sávok 2918 és 2849  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Az olajra jellemző csúcs intenzíven jelentkezik 1736  $\text{cm}^{-1}$ -nél, de mivel a réteg ólomfehéret tartalmaz (3523, 1398, 1044, 679  $\text{cm}^{-1}$ ) ebben a sávban a pigment abszorpciója is szerepelhet (*Melinuas et al. 1990*). Az epoxi 1511  $\text{cm}^{-1}$ -nél található rezgése szintén nagyon hangsúlyos, vagyis a beágyazó gyanta sávjai is szerepelhetnek a metilén csúcsokban. A spektrumban fehérjére utaló sáv nem látható.





97. kép: A B1 jelű minta 4-es spektruma

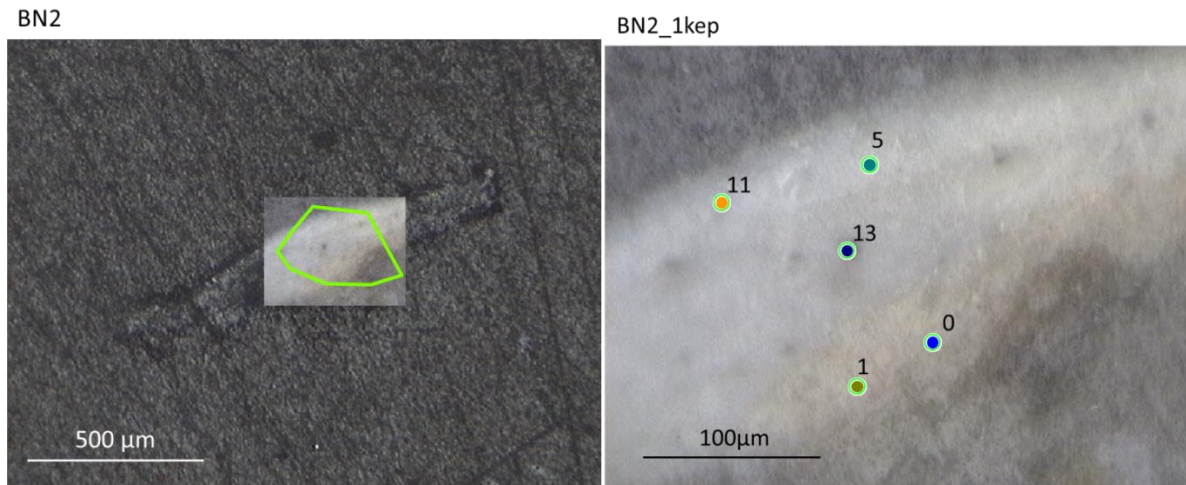
Az árfestés 2-es számú spektrumán az ólomfehér csúcsok mellett (3534, 1391, 1044  $\text{cm}^{-1}$ ), az epoxihoz (1522  $\text{cm}^{-1}$ ) és szerves anyaghoz tartozó metilén sávok (2925, 2853  $\text{cm}^{-1}$ ) is láthatóak. Az 1730  $\text{cm}^{-1}$  körüli sáv kétfelé hasad, amit okozhat az olaj és ólomfehér tartalom. Valószínűleg a beágyazó gyanta abszorpciója látható 1530  $\text{cm}^{-1}$  körül, de a kettős csúcs utalhat öregedett olaj és ólom tartalmú pigment esetén fémszappanra is (*Melinuas et al. 1990*). Az 1161  $\text{cm}^{-1}$ -nél található sáv utalhat még olaj tartalomra a rétegben.

A spektrumok alapján a „B” jelű minta alsó, eredeti festékrétege valószínűleg tartalmaz olajat. A mérések szerint az átfestés rétegben az olaj mellett fehérje is előfordulhat, de ennek alátámasztására más típusú vizsgálatok is szükségesek lennének (pl. GC-MS). Mindkét rétegben jelentkeztek a beágyazó anyag sávjai, és az ólomfehéré, amelyek átfedhetnek a kötőanyagok egyes jellemző sávjaival. A mintán végzett további mérések során kapott spektrumokon több esetben gipszre utaló sávok jelentek meg, amelyek teljesen kitakarták a kötőanyagok abszorpcióit.

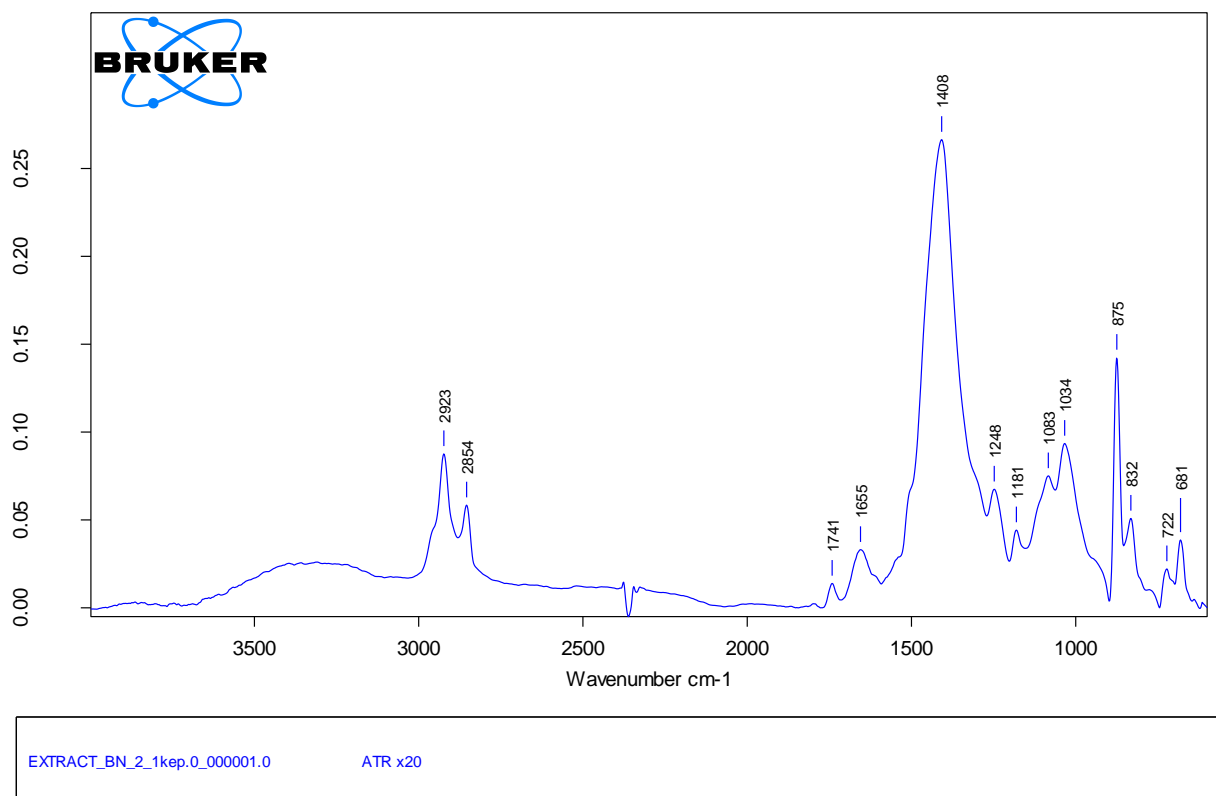
## BN 2

Györgyi (Giergl) Alajos: Báró Bajzáth Valéria portréja; 1862; vászon, olaj

BN vizsgálatai alapján: szürkésfehér festékrétegek: ólomfehér (mikrokémiai teszt)



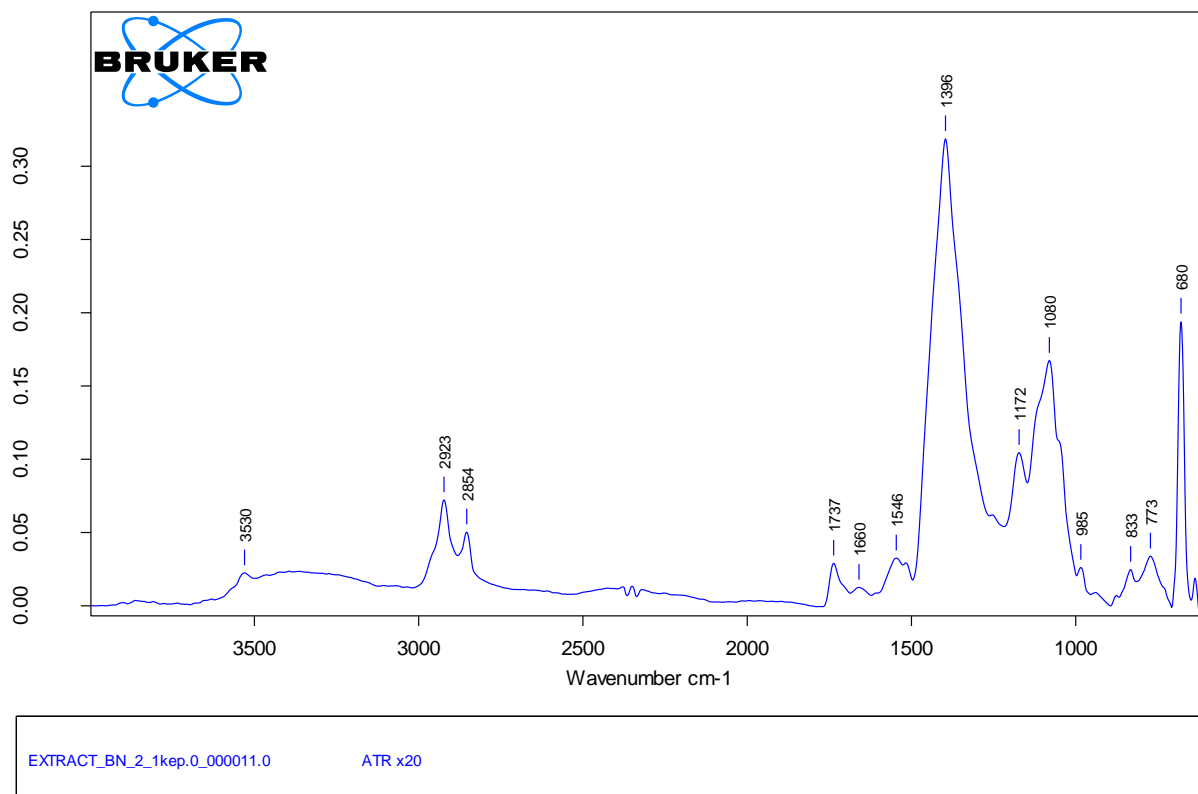
98. kép: A BN2 jelű minta mérési pontjai



99. kép: A BN2 jelű minta 1-es spektruma

Az 1-es spektrumot a minta alapozójáról vettük fel. A szerves anyagot jelző metilén csoportok 2923 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ -nél jól láthatóak, 741  $\text{cm}^{-1}$ -nél az olajra utaló rezgés abszorpciója jelentkezik. A spektrumon intenzív szervetlen anyag csúcsok jelennek meg

(1408, 1083, 875, 722 és 681  $\text{cm}^{-1}$ ), amelyek alapján valószínűleg ólomfehér és kalcium-karbonát található a rétegben. Ólomfehér esetén a pigment gyenge csúcsa 1740  $\text{cm}^{-1}$  körül átfedhet az olaj tartalmat jelző sávval (1740  $\text{cm}^{-1}$  körül). 1655  $\text{cm}^{-1}$ -nél valószínűleg az amid I kötés rezgése látható, de az 1408  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező intenzív szervesetlen csúcs kitakarja a tartományt, ahol a többi fehérje karakterisztikus csúcs jelentkezhethetne. Az epoxi rezgései 1248, 1034 és 832  $\text{cm}^{-1}$ -nél láthatóak.



100. kép: A BN2 jelű minta 11-es spektruma

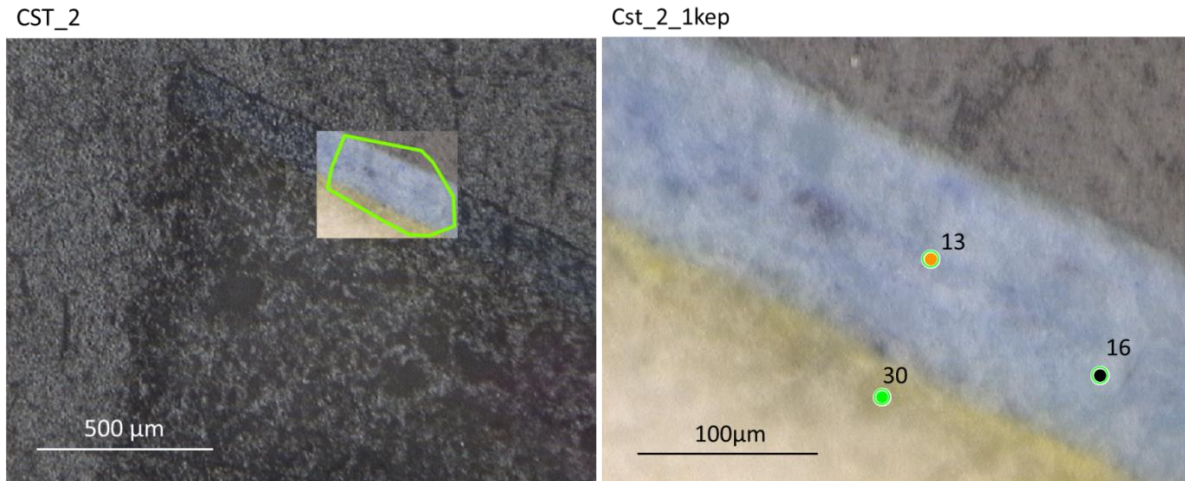
A 11-es spektrumot a felső szürkésfehér festékrétegről vettük fel.  $3530\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenik az ólomfehér csúcsa, amihez két nagyon erős sáv is társul:  $1396$  és  $680\text{ cm}^{-1}$ -nél. Az  $1737\text{ cm}^{-1}$ -nél látható abszorpcióban valószínűleg a pigment csúcsa is megjelenik, de az intenzitása, és a határozott metilén sávok miatt  $2923$  és  $2854\text{ cm}^{-1}$ -nél valószínűleg olaj is van a mintában. Az  $1660\text{ cm}^{-1}$ -nél látható csúcs utalhat fehérjére, de az  $1546\text{ cm}^{-1}$ -nél található sáv jóval erősebb tőle – vagyis valószínűtlen, hogy ez az amid II kötéshez tartozna. Az abszorpció jelezheti a rétegben található fémszappanokat (*Melinuas et al. 1990*), amelyek ólom tartalmú pigment és száradó olaj használata esetén alakulnak ki az oxidációs folyamatok során. Az ólomtartalmú olaj kötőanyagú festékréteg öregedésével az  $1740\text{ cm}^{-1}$  körüli csúcs ellaposodik, és  $1620$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$  körül új csúcsok jelennek meg, amelyek a fémszappanokra utalnak. Az  $1510\text{ cm}^{-1}$  körüli váll valószínűleg a beágyazó gyantához tartozik, csakúgy, mint az abszorpciók  $1172$ ,  $1080$ ,  $833$  és  $773\text{ cm}^{-1}$ -nél.

A „BN” jelű minta spektrumai nagyon hasonlóak egymáshoz. A szerves anyagokat jelző metilén rezgések minden felvételen megjelennek (2920 és 2850  $\text{cm}^{-1}$  körül). A beágyazó gyanta sávjai szintén jól azonosíthatóak. A minta ólomfehér tartalmát alátámasztják a mérések. 1740  $\text{cm}^{-1}$  körül láthatóak sávok, amelyek tartozhatnak az olajhoz, de az ólomfehér tartalom miatt a pigment sávja átfedhet vele. Fehérjére jellemző sávok is találhatóak a spektrumokban, ami az 1-es felvétel esetében az alapozónál indokolt, a szürke festékrétegben viszont kérdéses: a festmény kora és megjelenése alapján olajfestmény lehet. Elképzelhető az ATR fej „szennyeződése” a mérés során, vagyis puha anyag esetén a kristály fején visszamaradhat anyag (ebben az esetben az alapozóból), aminek a sávjai a következő spektrumban is láthatóak lesznek (*Eva Svobodová szóbeli közlése*). A 11-es felvételen az 1540  $\text{cm}^{-1}$  körüli sáv fémszappan tartalomra utalhat (*Melinuas et al. 1990*), ami megerősíti, hogy a réteg száradó olaj kötőanyagú. A kérdés tisztázásához azonban további vizsgálatok lennének szükségesek (pl. GC-MS).

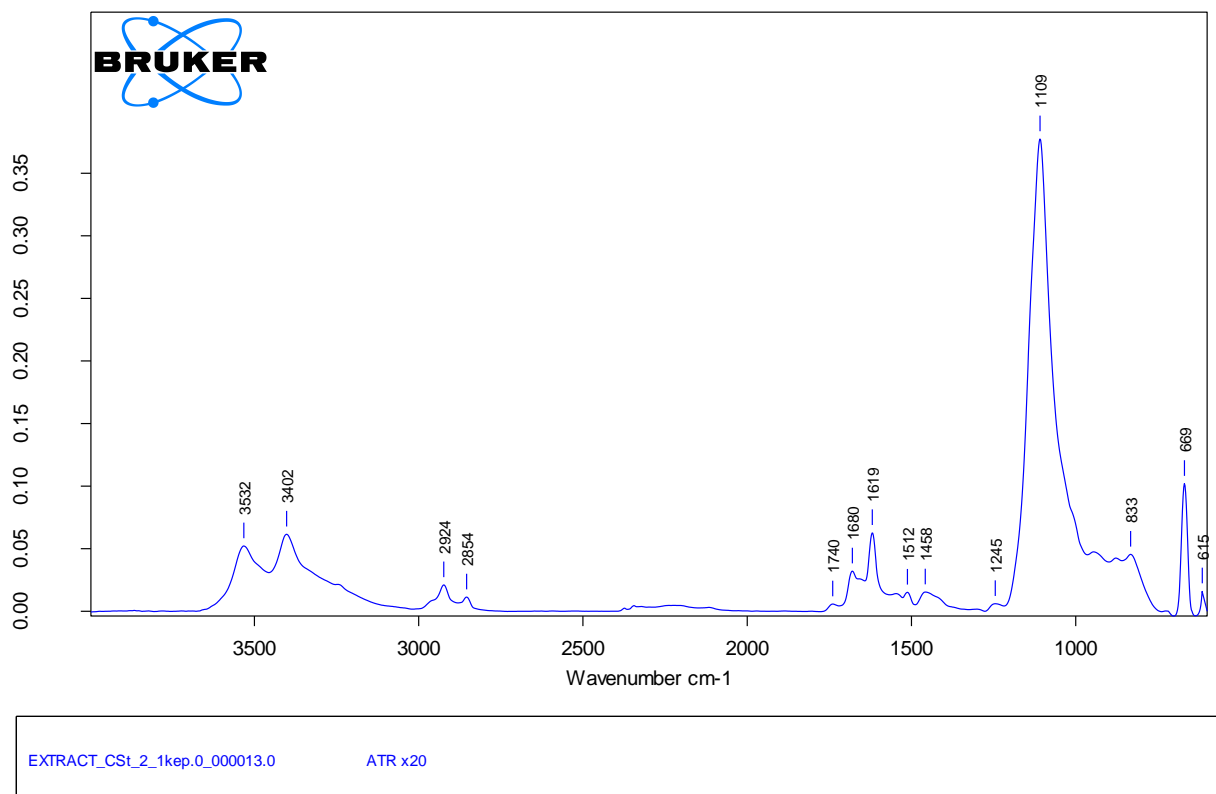
## Cst 2

**Ismeretlen orosz festő: Istenszülő ikon; 19. sz. vége, fatábla, olaj (?)**

SZCS vizsgálata alapján; alapozó: gipsz, kék festékrétegek: ultramarin, poroszkék



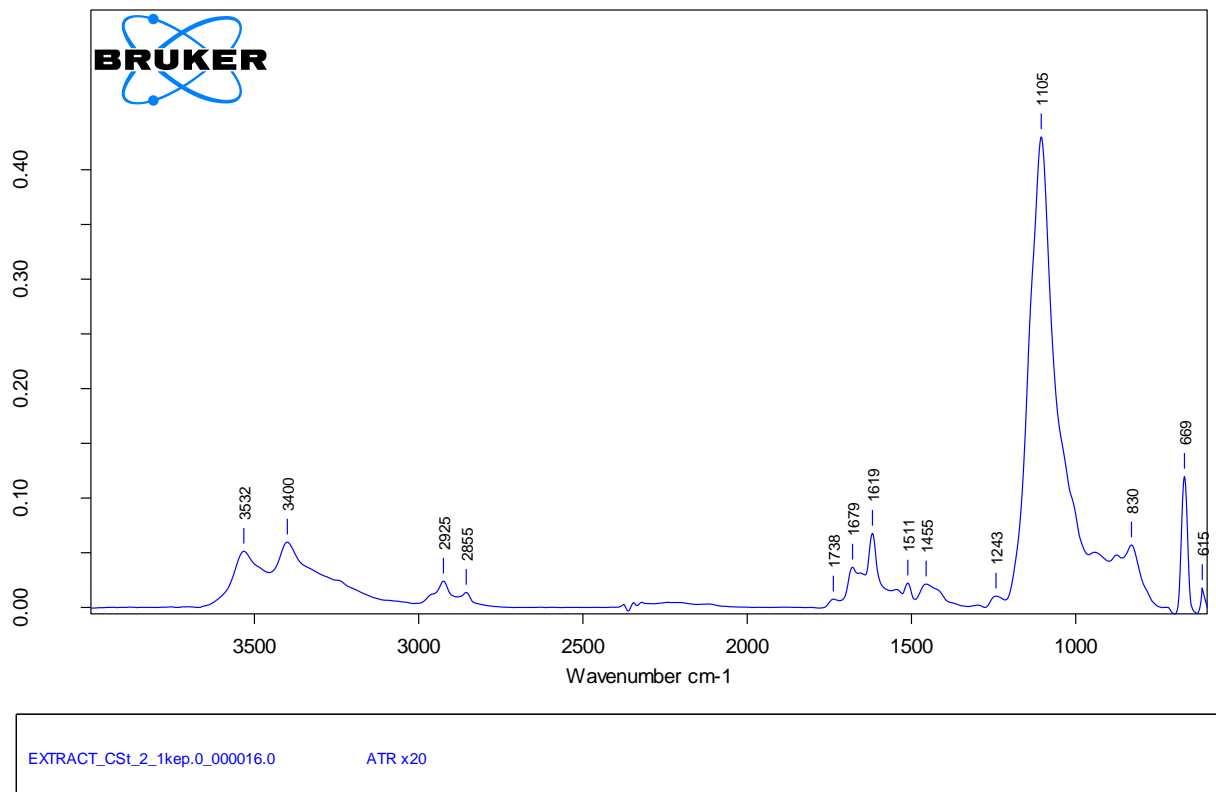
101. kép: A Cst2 jelű minta mérési pontjai



102. kép: A Cst2 jelű minta 13-as spektruma

A 13-as felvételen főleg ólomfehér (3532, 669  $\text{cm}^{-1}$ ) és gipsz csúcsok (3402, 1680, 1619, 1458, 1109  $\text{cm}^{-1}$ ) láthatóak. Az epoxi sávjai (1512, 1245, 833  $\text{cm}^{-1}$ ) gyengén jelennek meg. A szerves anyagot jelző metilén csoport rezgések kevésbé erősek, az 1740  $\text{cm}^{-1}$ -nél

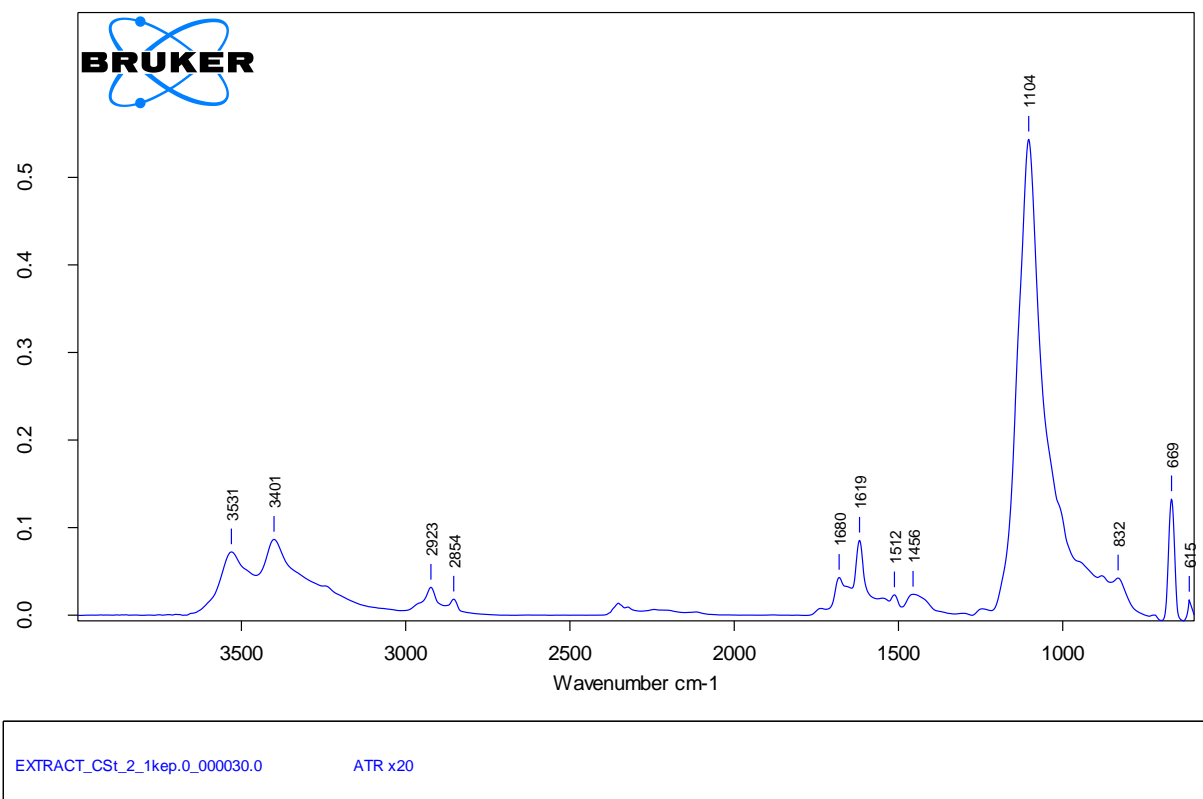
látható sáv igen kicsi – ez vagy az ólomfehér abszorpciója, vagy olaj kötőanyagra utal. 1680 és 1619  $\text{cm}^{-1}$ -nél a gipsz csúcsai láthatóak, az esetleges további, szerves anyagra jellemző rezgéseket ebben a régióban kitakarják.



103. kép: A Cst2 jelű minta 16-os spektruma

A 16-os számú spektrumon is az ólomfehér (3532, 669  $\text{cm}^{-1}$ ) és gipsz sávok (3400, 1679, 1619, 1455, 1105  $\text{cm}^{-1}$ ) dominálnak. A szerves anyagra utaló metilén sávok (2925 és 2855  $\text{cm}^{-1}$ ) itt is gyengén jelentkeznek, az ujjlenyomat régióban a szervesetlen és epoxi csúcsok kitakarják a kötőanyag rezgéseket, egyedül az 1738  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező kis sáv utalhat olaj tartalomra, de az ólomfehérhez is tartozhat.





104. kép: A Cst2 jelű minta 30-as spektruma

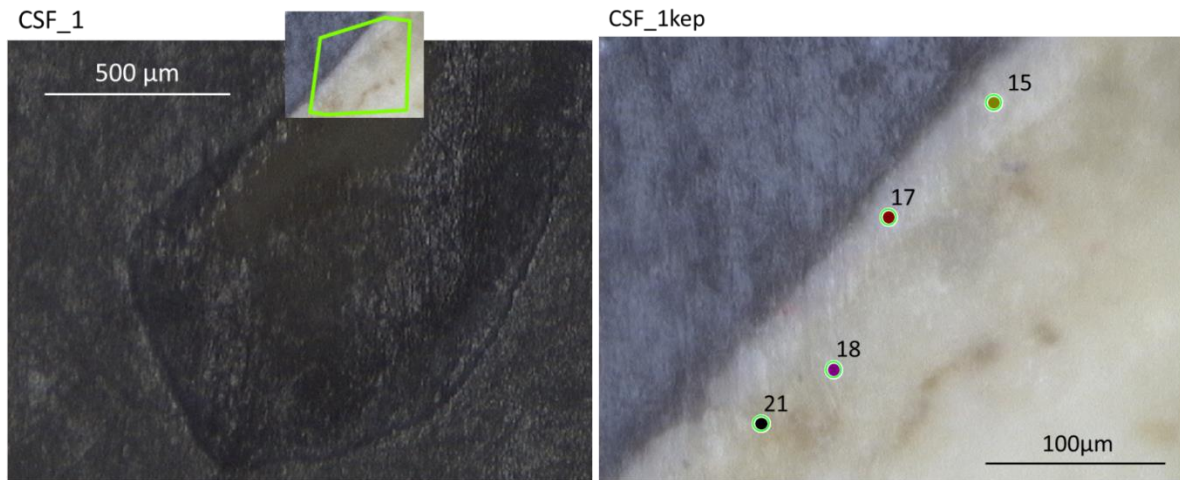
A 30-as spektrumon szintén ólomfehér (3531, 669  $\text{cm}^{-1}$ ) és gipsz sávok (3401, 1680, 1619, 1456, 1104  $\text{cm}^{-1}$ ) jelennek meg intenzíven, néhány műgyantához tartozó csúccsal (1512, 832  $\text{cm}^{-1}$ ). A szerves anyaghoz tartozó metilén csoport rezgései (2923 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) gyengén, de kivehetőek, az ujjlenyomat régióban látható csúcsok a gipszhez és az epoxihoz köthetők. Olaj vagy fehérje karakterisztikus sávokat nem láthatunk a spektrumon.

A mintáról készült mérések alapján nem lehet egyértelműen kijelenteni, hogy a festékréteg tartalmaz-e olajat, az alapozó pedig fehérjét. Bár 1740  $\text{cm}^{-1}$  körül jelentkezik az olajra jellemző csúcs a festékrétegek spektrumaiban, de nagyon gyengén, és az ólomfehér abszorpciójával átfedhet. Az alapozás spektrumán a gipsz takarja ki a szerves anyag csúcsokat. A kötőanyag biztos meghatározásához más típusú vizsgálatokra (pl. GC-MS) lenne szükség.

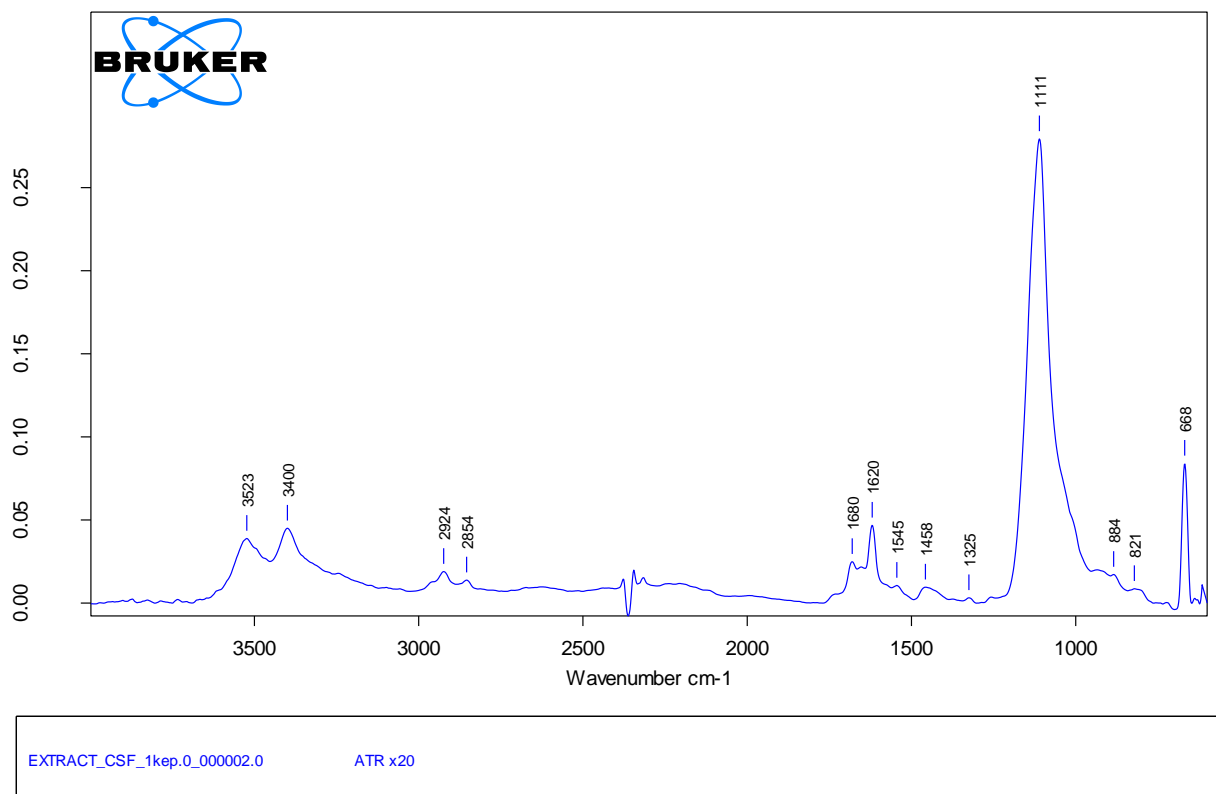
## CSF 1

Ismeretlen itáliai (?) festő: Rózsafüzér királynéja; 18. sz. eleje (?); fatábla, olaj (?)

CSF vizsgálatai alapján; alapozó: gipsz, festékréteg: ólomfehér



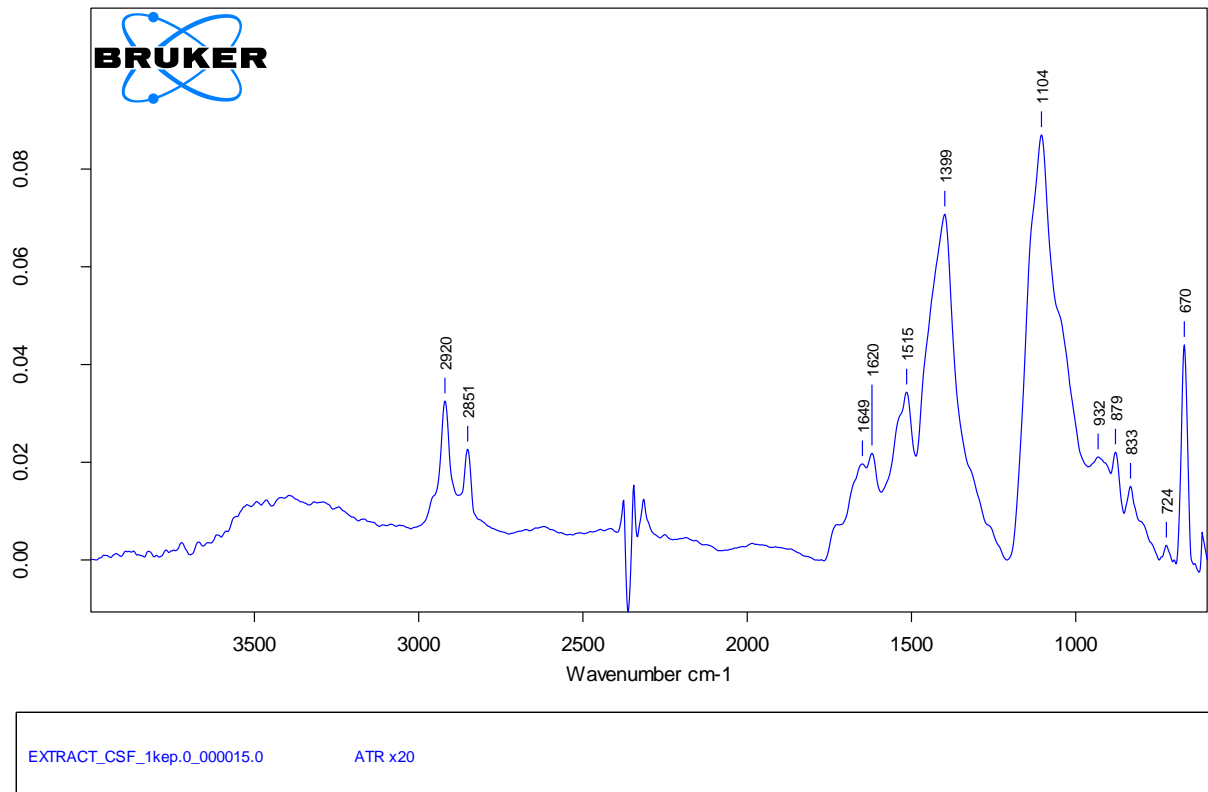
105. kép: A CSF1 jelű minta mérési pontjai



106. kép: A CSF1 jelű minta 2-es spektruma

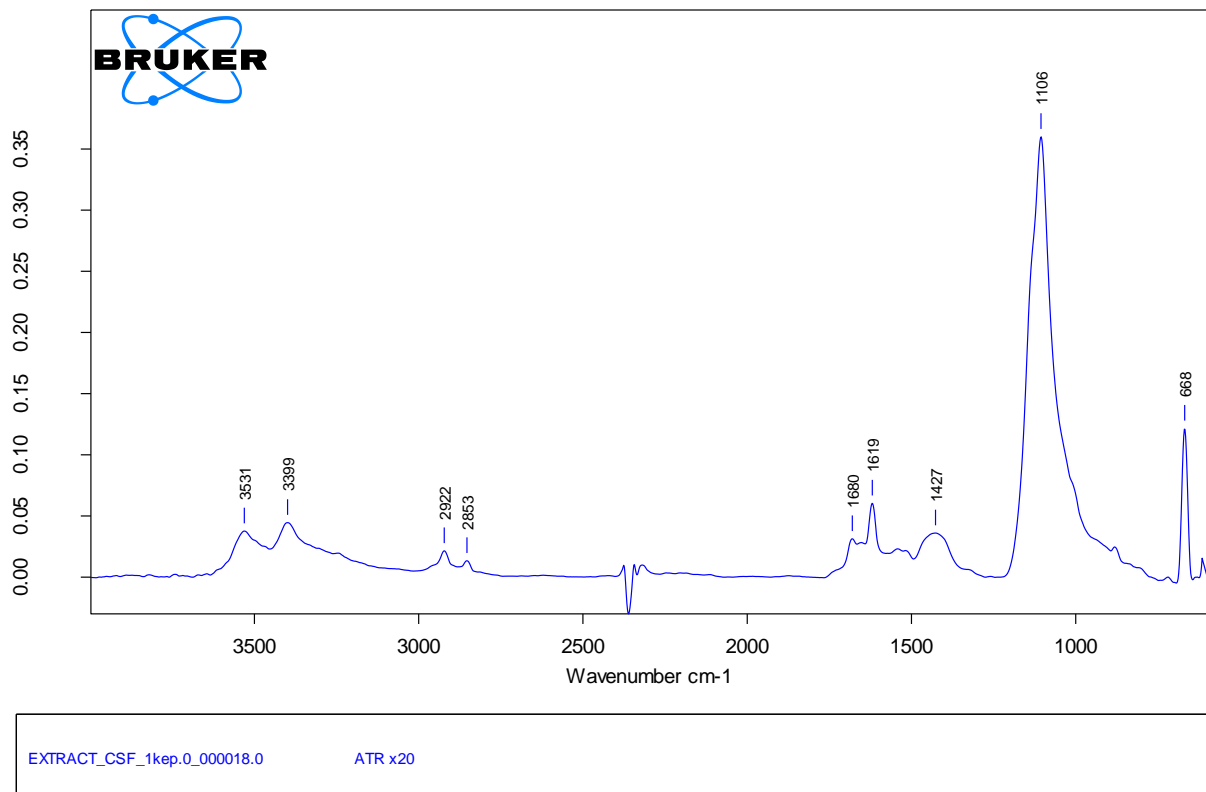
A spektrumon a legintenzívebb csúcsok a gipszhez ( $3400$ ,  $1680$ ,  $1620$ ,  $1104$   $\text{cm}^{-1}$ ) köthetők. A metilén csúcsok ( $2924$  és  $2854$   $\text{cm}^{-1}$ ) gyengén jelennek meg, az ujjlenyomat régióban a  $1680$  és  $1620$   $\text{cm}^{-1}$ -nél látható sávok a gipszhez tartoznak. Az  $1545$ ,  $1458$  és  $1325$

$\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező nagyon gyenge abszorpciók utalhatnak fehérjére, de a legintenzívebb amid I csúcsot ( $1650 \text{ cm}^{-1}$  körül) az erős szervesen rezgések átfedik.



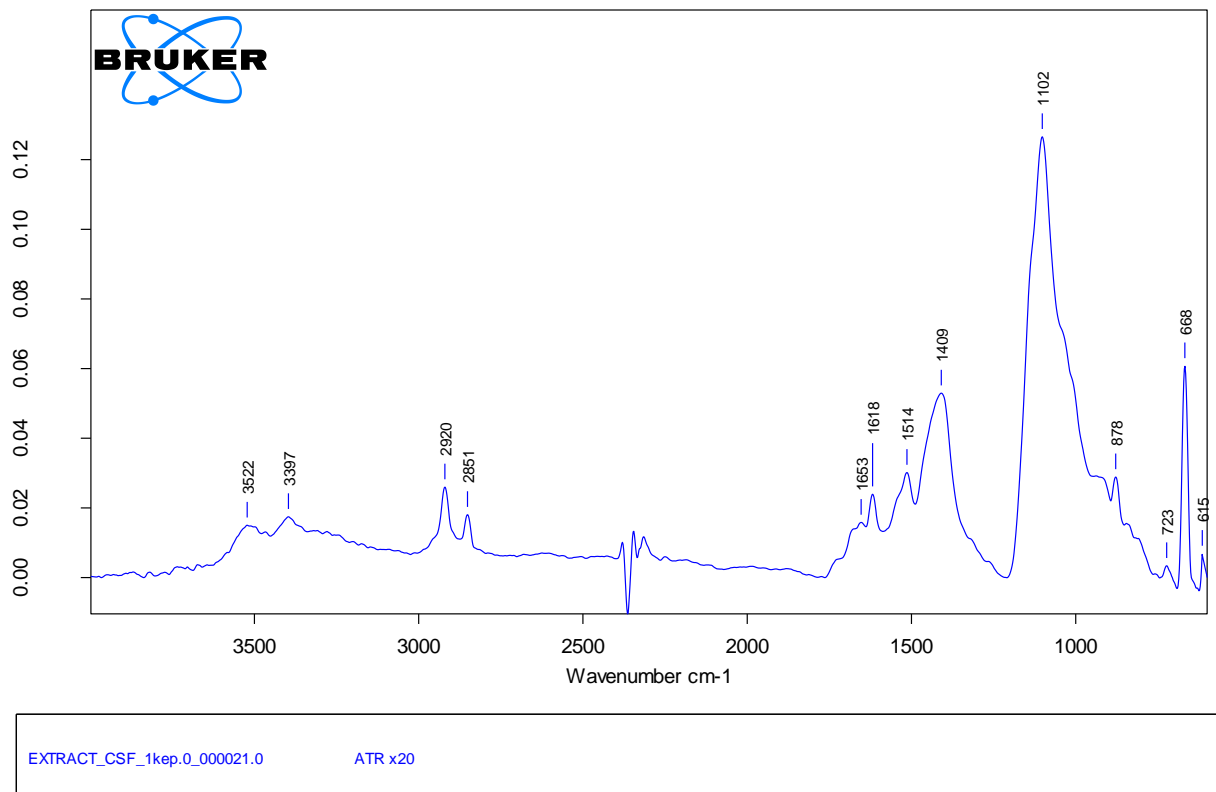
107. kép: A CSF1 jelű minta 15-ös spektruma

A festékrétegből felvett 15-ös spektrumon elég intenzíven jelentkeznek a szerves anyagra utaló metilén csúcsok ( $2920$  és  $2851 \text{ cm}^{-1}$ ), de az ujjlenyomat régióban a szervesen összetevőkhöz (gipsz  $1620$ ,  $1104 \text{ cm}^{-1}$  és karbonát  $1399 \text{ cm}^{-1}$ ) tartozó abszorpciók, és az epoxi sávjai ( $1515 \text{ cm}^{-1}$ ) dominálnak. A gipsz  $1620 \text{ cm}^{-1}$ -nél látható sávja mellett  $1649 \text{ cm}^{-1}$ -nél (amid I) található váll utalhat fehérjére, de az esetleges további amid sávokat kitakarják a gipsz és a műgyanta sávjai.



108. kép: A CSF1 jelű minta 18-as spektruma

Az alapozóról felvett 18-as spektrumon a gyengén jelentkező metilén csúcsokat (2922 és 2853  $\text{cm}^{-1}$ ) kivéve nem láthatunk szerves anyagot jelző sávokat. Az ujjlenyomat régióban a gipsz (1680, 1619, 1106  $\text{cm}^{-1}$ ) és valószínűleg egy karbonátos összetevő (1427  $\text{cm}^{-1}$ ) abszorpciói jelennek meg.



109. kép: A CSF1 jelű minta 21-es spektruma

A szintén az alapozóról készített 21-es felvételen gipszre (3397, 1618, 1102  $\text{cm}^{-1}$ ), ólomfehérre (3522, 1409, 668  $\text{cm}^{-1}$ ) és karbonátos anyagra jellemző sávok (1409, 723  $\text{cm}^{-1}$ ) dominálnak. A szerves anyagokat jelző metilén rezgések (2920 és 2851  $\text{cm}^{-1}$ ) mellett az 1653  $\text{cm}^{-1}$ -nél található abszorpció a fehérje tartalomra utalhat, de az 1620  $\text{cm}^{-1}$  alatti régióban már csak a szervesetlen összetevők és a beágyazó gyanta (1514  $\text{cm}^{-1}$ ) rezgései láthatóak, további amid csúcsok nem.

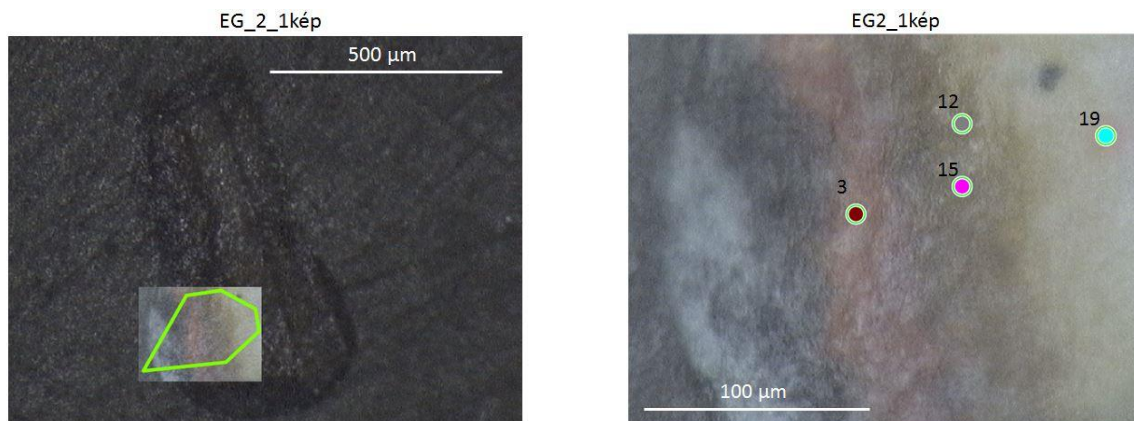
A mérések alapján a minta alapozójában a fehérje tartalmat feltételezhetjük, de a gipsz és karbonát abszorpciók a legtöbb karakterisztikus csúcsot kitakarják. A festékrétegről készített spektrumokon a szervesetlen anyagok szintén kitakarták a kötőanyag sávokat, a fehérjére ebben az esetben is egyetlen sáv utal. Az eredmények megerősítéséhez más típusú vizsgálatok (pl. GC-MS) lennének szükségesek.

## EG1

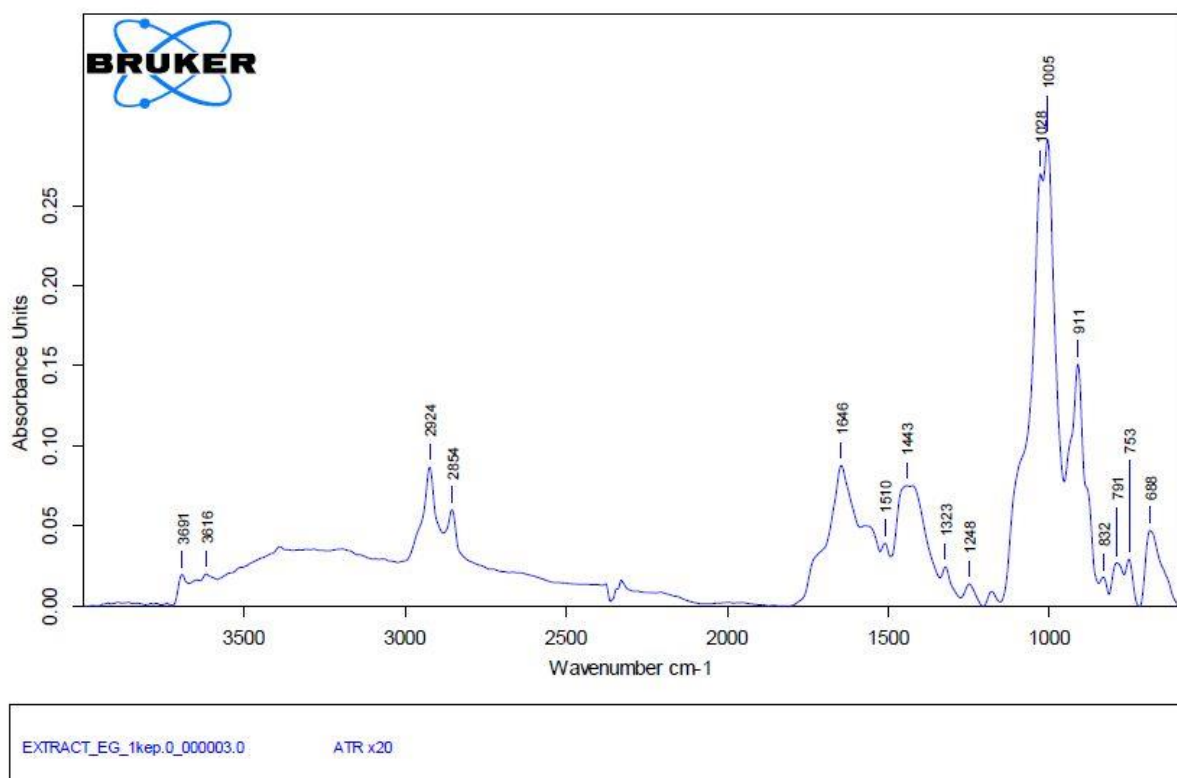
**Josef Hauzinger: Mária Terézia, 1773, vászon, olaj**

EG és FD vizsgálatai alapján; alapozó: olaj (?), fehér pigment az 1-3. festék rétegben:

ólomfehér, 4. festékréteg: cinkfehér

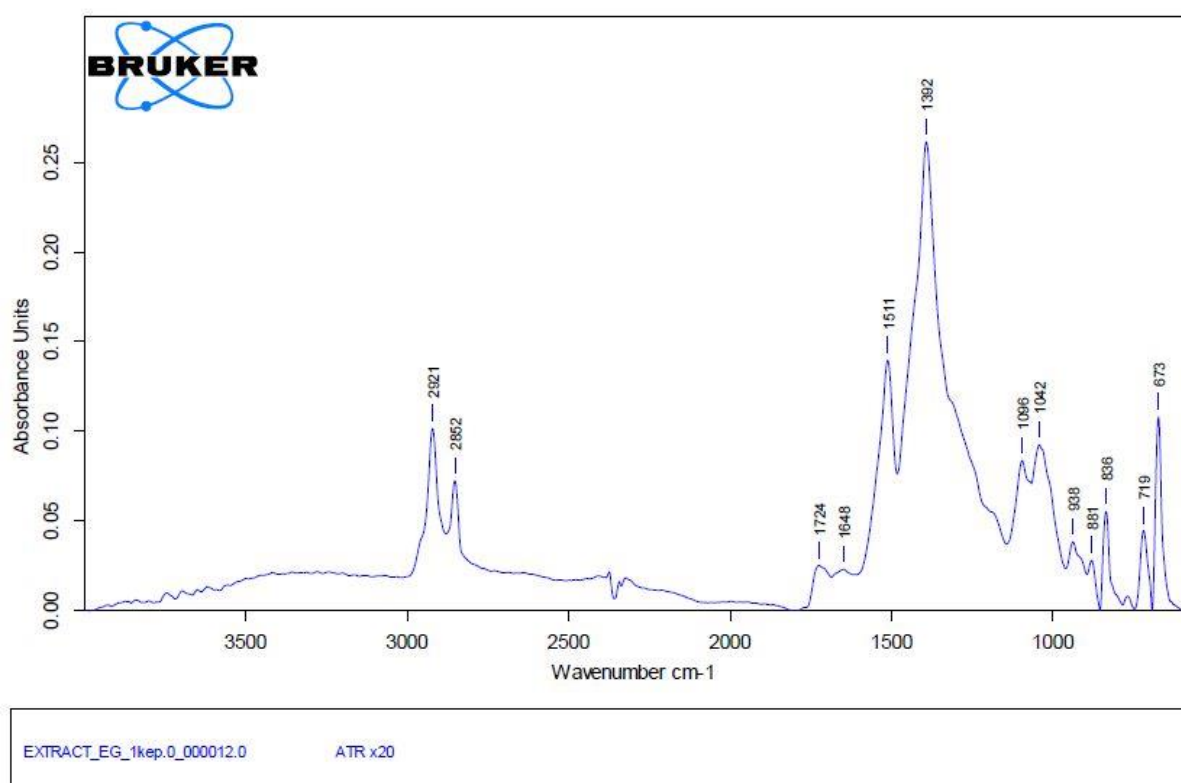


110. kép: Az EG1 jelű minta mérési pontjai



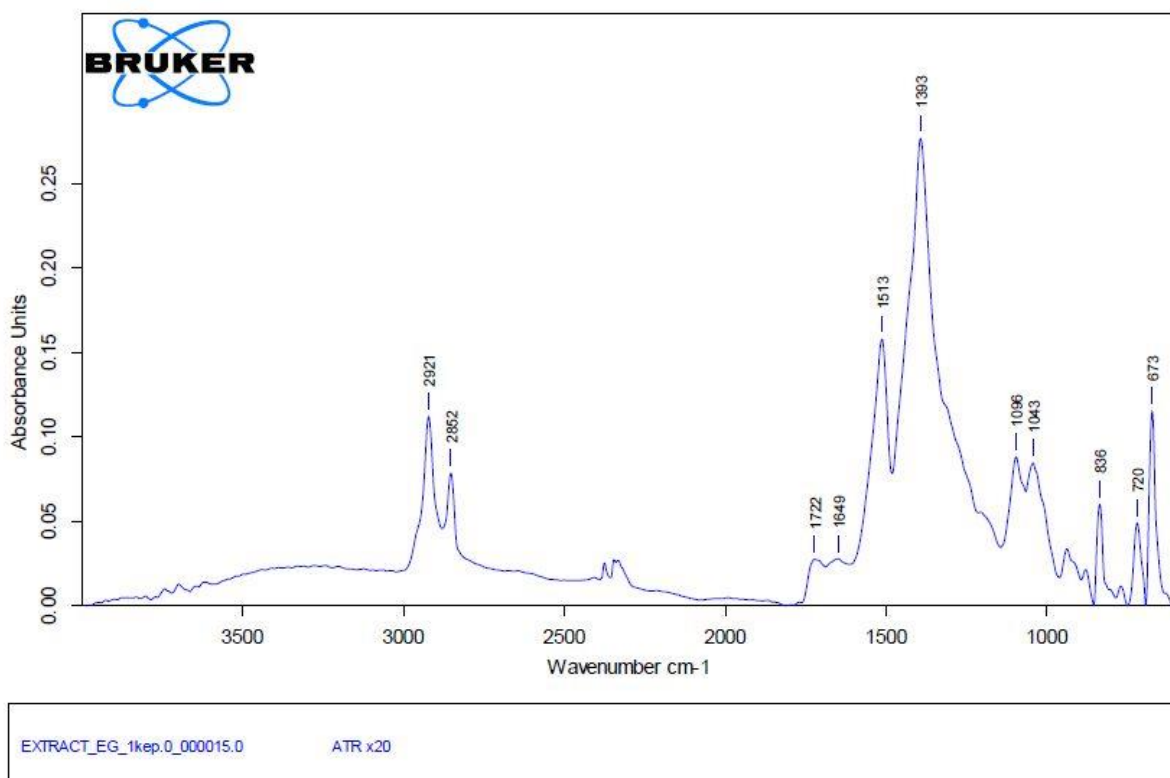
111. kép: Az EG1 jelű minta 3-as spektruma

A 3-as spektrumon elég erősen jelentkeznek a metilén sávok (2924 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ ), az 1646 és  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható csúcsok utalhatnak fehérjére. Az epoxi csúcsai (1510, 1248, 832  $\text{cm}^{-1}$ ) mellett szervesetlen anyag sávok jelentkeznek, a legintenzívebb abszorpciók talán gipszhez (1443 (?)  $\text{cm}^{-1}$ ) tartozhatnak, de valószínűleg valamilyen szilikát vegyület, például kaolinit (1028, 1005 (?), 911, 791, 753  $\text{cm}^{-1}$ ) is található a rétegben. Az esetleges fehérje tartalomra az 1646  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható csúcs utal, de a további sávokat a szervesetlen anyagok rezgései kitakarják.



112. kép: Az EG1 jelű minta 12-es spektruma

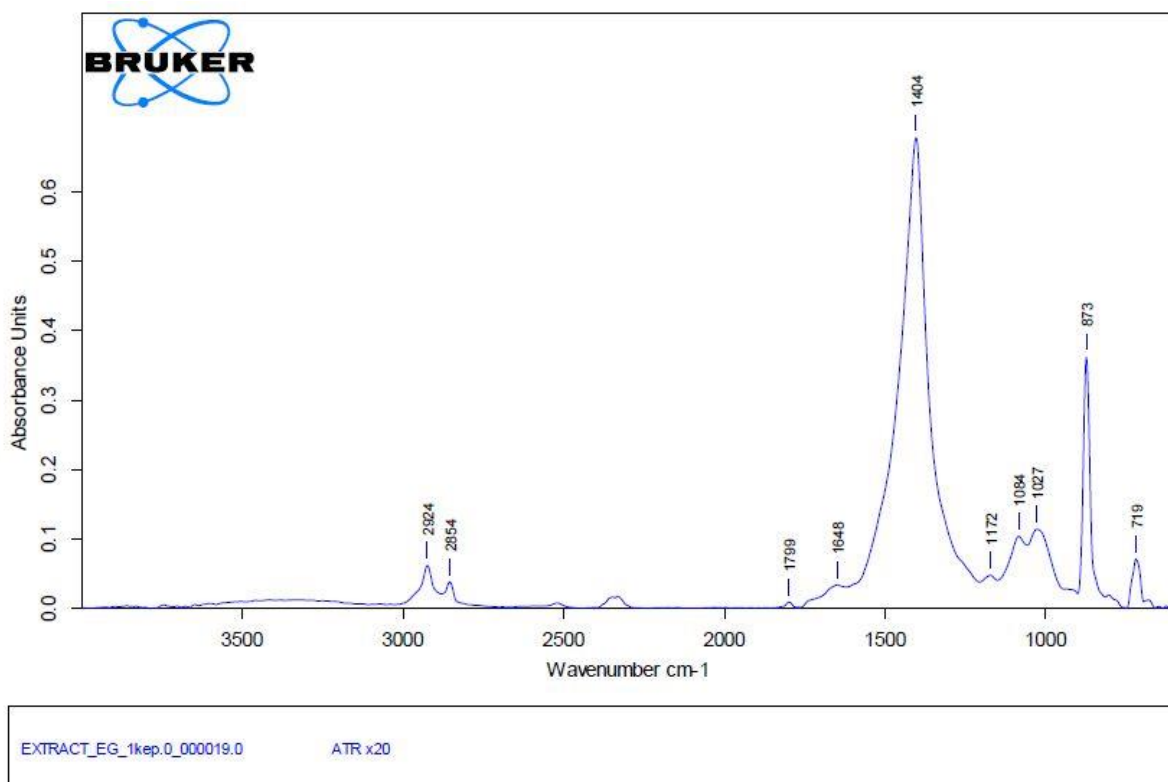
A 12-es spektrumon erősen jelentkeznek a metilén csúcsok (2921 és 2852  $\text{cm}^{-1}$ ), a kötőanyagra az 1724  $\text{cm}^{-1}$  (olaj) és 1648  $\text{cm}^{-1}$ -nél (fehérje) látható gyenge sávok utalhatnak. Az 1511  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható intenzív csúcs a beágyazó anyaghoz tartozhat, az 1392  $\text{cm}^{-1}$ -nél és 673  $\text{cm}^{-1}$ -nél található abszorpció valószínűleg ólomfehéret jelez. Elképzelhető, hogy a réteg valamilyen szilikátot is tartalmaz (1096, 1042  $\text{cm}^{-1}$ ). A szervesetlen alkotórészek és az epoxi miatt az ujjlenyomat régióban további kötőanyag sávok nem láthatóak.



113. kép: Az EG1 jelű minta 15-ös spektruma

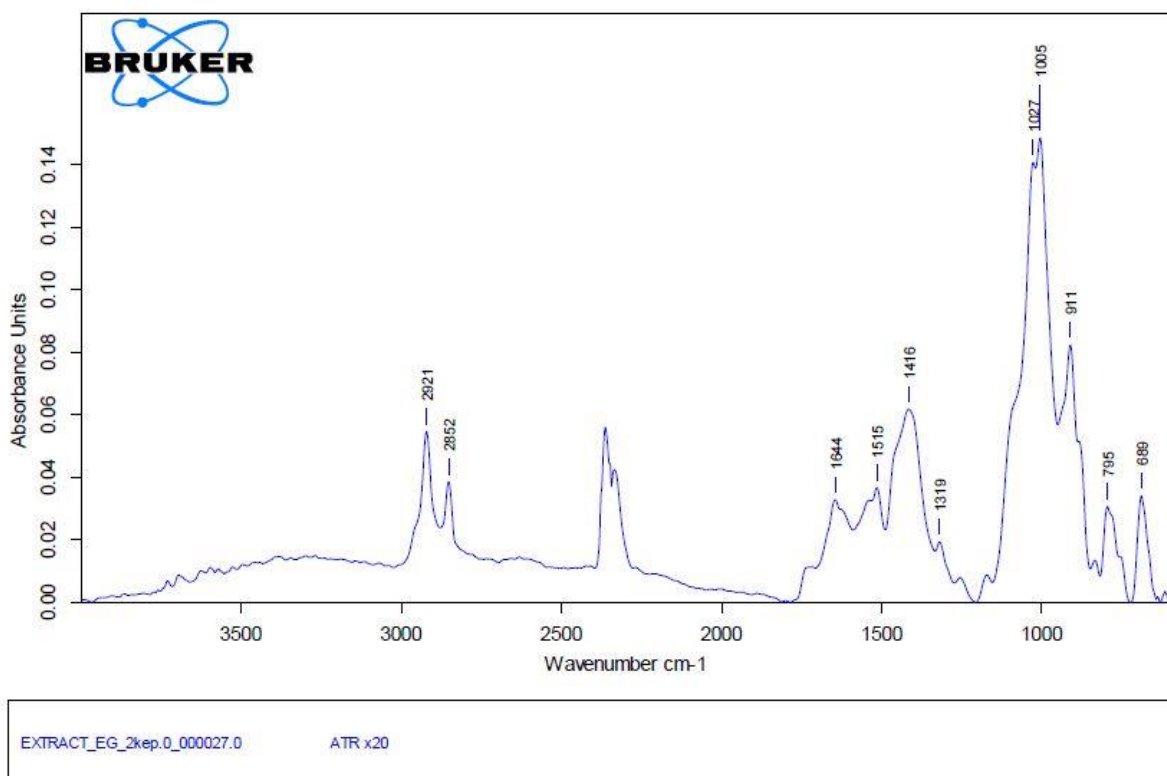
A 15-ös spektrumon olaj ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) és fehérje ( $1649\text{ cm}^{-1}$ ) tartalomra utaló két sáv jelentkezik a nagyon intenzív epoxi ( $1513\text{ cm}^{-1}$ ,  $836\text{ cm}^{-1}$ ) és szervesetlen abszorpciók mellett. A töltőanyag ólomfehér ( $1393$ ,  $673\text{ cm}^{-1}$ ) és valamilyen szilikát ( $1096$  és  $1043\text{ cm}^{-1}$ ) lehet.





114. kép: Az EG1 jelű minta 19-es spektruma

A 19-es spektrumon a szerves összetevőkre a metilén sávok utalnak (2924 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ -nél). Az 1799  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható nagyon gyenge csúcs a karbonáthoz tartozhat, aminek további sávjai erőteljesen jelennek meg (1404, 1027, 873  $\text{cm}^{-1}$ ). Az 1648  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező váll talán fehérjére utal, de a nagyon intenzív karbonát csúcs (1404  $\text{cm}^{-1}$ ) kitakarja a további kötőanyag sávokat. A rétegben valamilyen szilikátra utalhat a két csúcs 1084 és 1027  $\text{cm}^{-1}$ -nél.



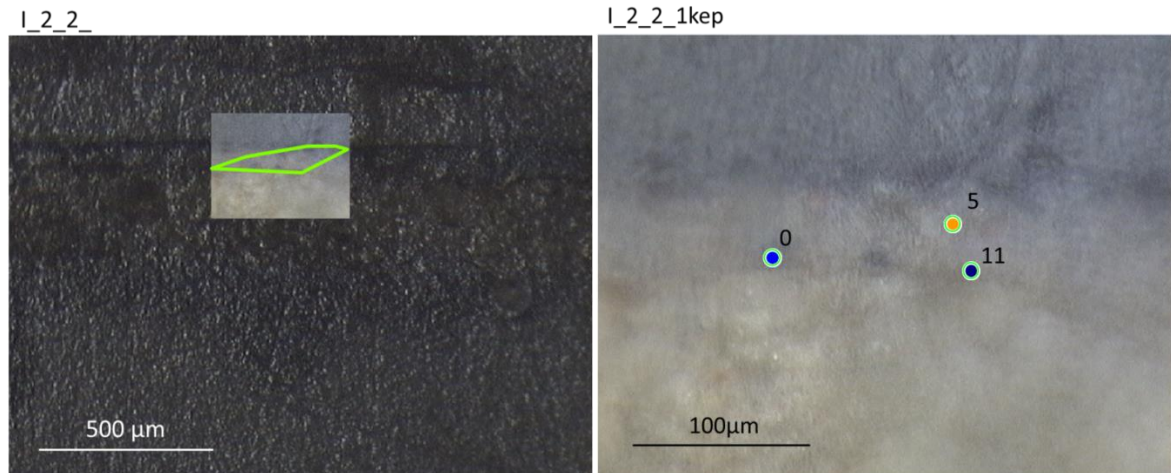
115. kép: Az EG1 jelű minta 27-es spektruma

A 27-es spektrumon a metilén csúcsok ( $2921$  és  $2852\text{ cm}^{-1}$ ) intenzíven jelentkeznek, a kötőanyagra az  $1644\text{ cm}^{-1}$ -nél (fehérje) jelentkező abszorpció utalhat, az  $1710\text{ cm}^{-1}$  (olaj) körüli vállal. Az epoxihoz tartozhat az  $1515\text{ cm}^{-1}$ -nél látható sáv, amelynek kis válla  $1540$  felé az amid II (fehérje) kötés rezgésére utalhat. Az esetleges fehérje tartalmat az  $1319\text{ cm}^{-1}$ -nél látható csúcs is megerősíti. A rétegben valószínűleg ólomfehér ( $1416, 689\text{ cm}^{-1}$ ) és szilikát (kaolinit (?))  $1027, 1005, 911\text{ cm}^{-1}$ ) vegyületek is találhatóak.

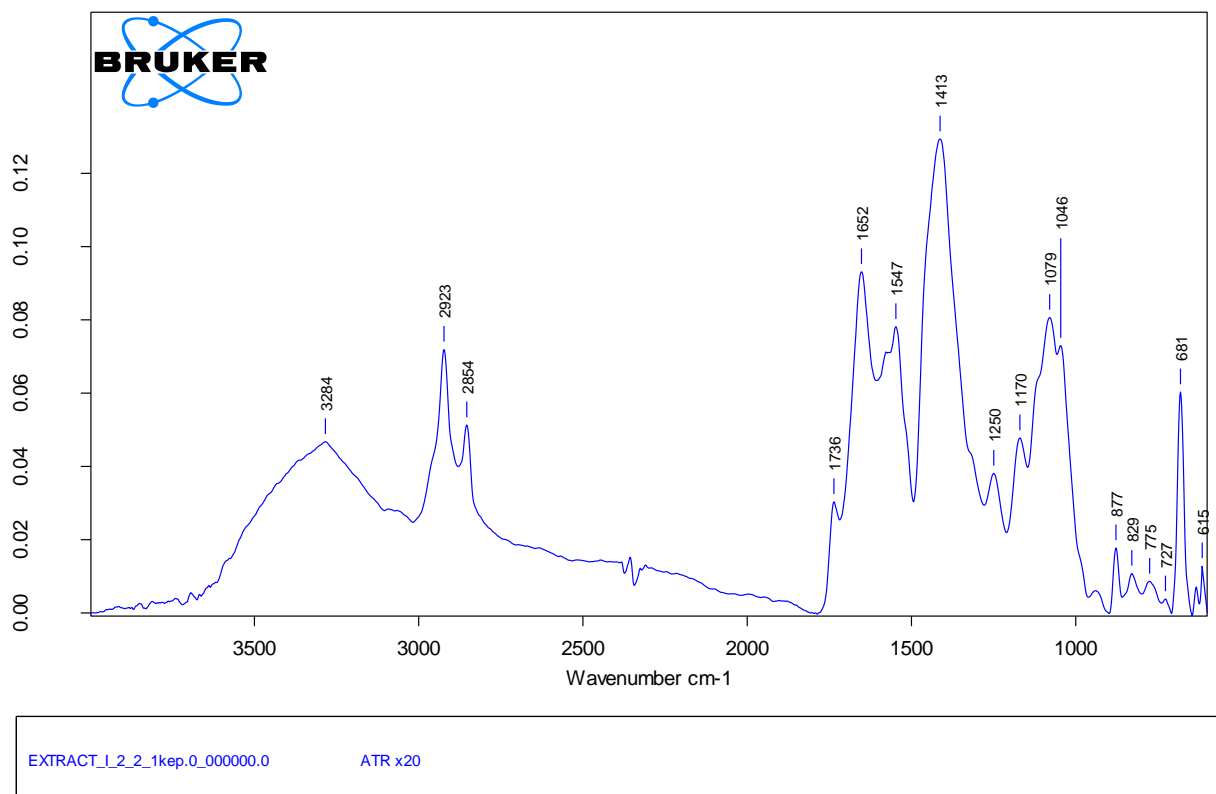
## I 2.2

Zsivkovits Mihály: Istenszülő; 1815, fatábla, tempera (?)

VT vizsgálatai alapján: alapozó: kréta, fehér pigment: ólomfehér, bárium-szulfát (?), fekete (szén?), sárga (vas tartalmú?)



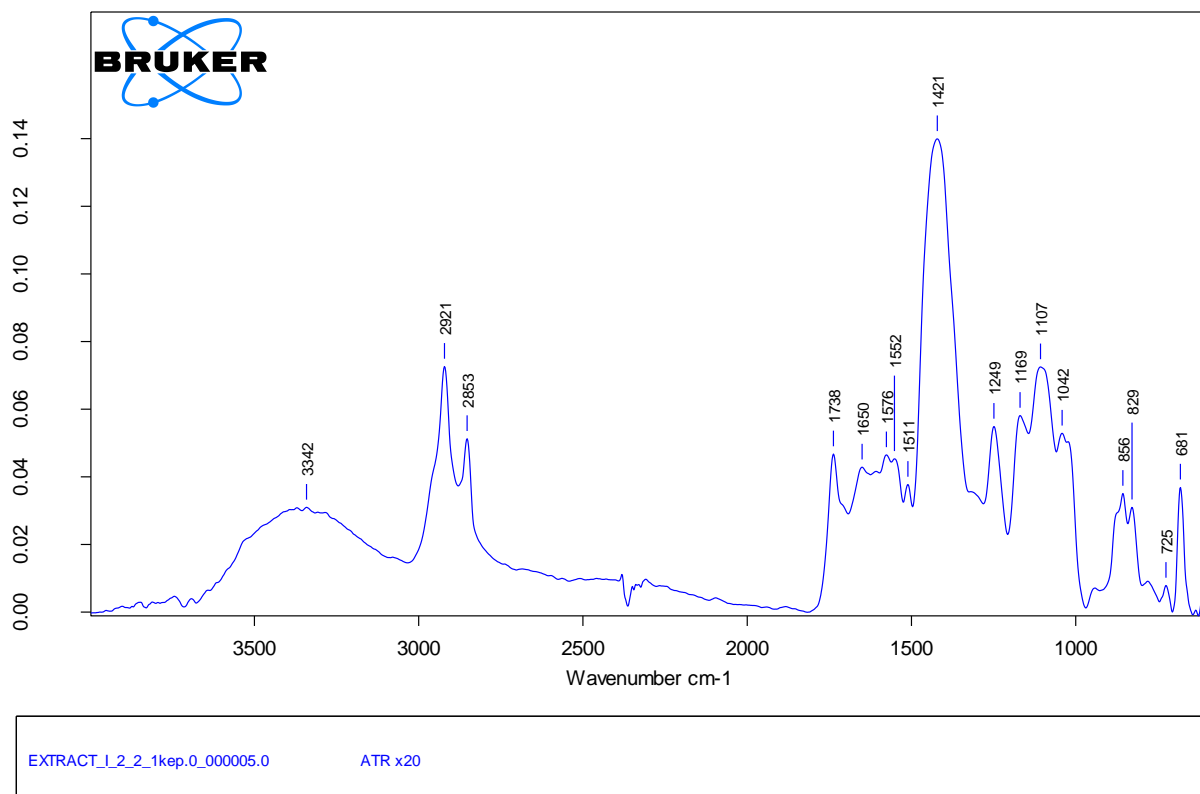
116. kép: Az I 2.2 jelű minta mérési pontjai



117. kép: Az I 2.2 jelű minta „0” jelű spektruma

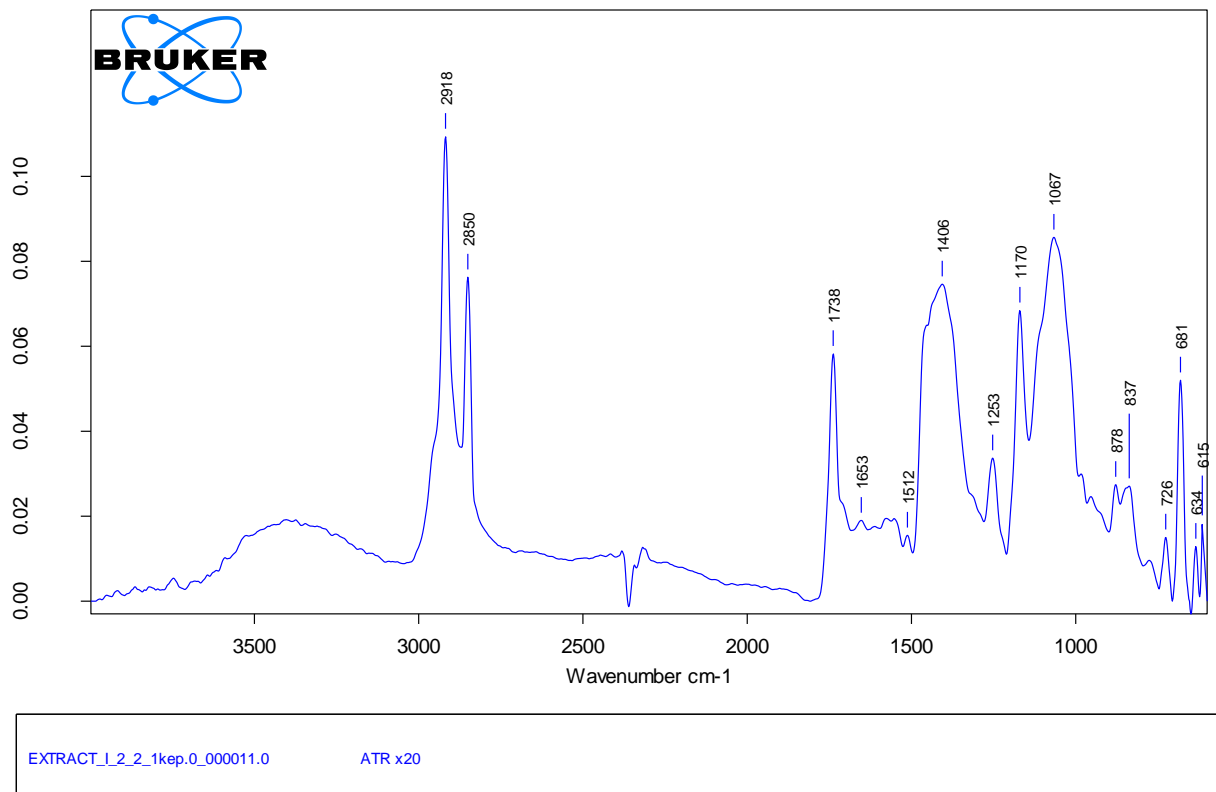
A spektrumon a 3284  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható abszorpció fehérje tartalomra utalhat, ezt megerősítik az 1652  $\text{cm}^{-1}$ -nél és 1547  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávok. Az 1736  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható

csúcs olajat jelezhet, az erős metilén abszorpciók (2923 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ -nél) is alátámasztják ezt. A rétegben ólomfehérre (1413, 1045, 681  $\text{cm}^{-1}$ ) és szilikátra (1070, 775, 615  $\text{cm}^{-1}$ ) utaló sávok is láthatóak, de a pontos szeretlen összetétel meghatározásához egyéb (SEM-EDS) vizsgálat lenne szükséges. Néhány epoxi csúcs (1250, 829  $\text{cm}^{-1}$ ) szintén megjelenik.



118. kép: Az I 2.2 jelű minta 5-ös spektruma

A festékrétegről készített spektrumon a metilén csoportok ( $2921$  és  $2853\text{ cm}^{-1}$ ) mellett a az olajra utaló sáv ( $1738\text{ cm}^{-1}$ ) is intenzíven jelentkezik. A fehérjére utaló csúcsok is láthatóak  $1650$  és  $1552\text{ cm}^{-1}$ -nél, valószínűleg az amid I és amid II abszorpciók jelennek meg. A spektrum további csúcsai karbonát (ólomfehér  $1421$ ,  $681\text{ cm}^{-1}$ ) és szilikát ( $1069\text{ cm}^{-1}$ ) összetevőkre utalhatnak, de egyéb vizsgálatokkal lehetne a szervesetlen összetevőket (SEM-EDS) pontosan meghatározni. A beágyazó gyanta sávjai is megjelennek  $1511$ ,  $1249$  és  $829\text{ cm}^{-1}$ -nél.



119. kép: Az I 2.2 jelű minta 11-es spektruma

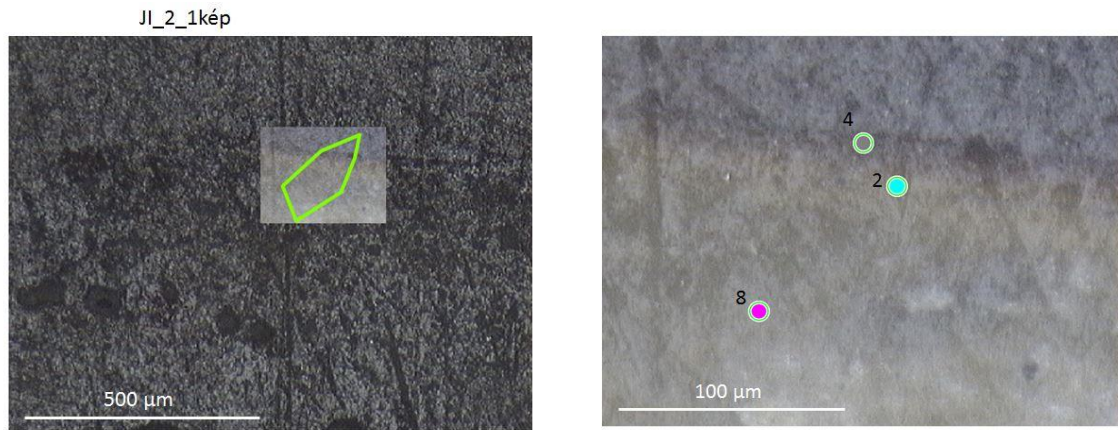
A 11-es spektrumon nagyon erősek a metilén ( $2918$  és  $2850\text{ cm}^{-1}$ ) csúcsok, és az olaj tartalomra utaló csúcs  $1739\text{ cm}^{-1}$ -nél. A beágyazó gyanta sávjai is megjelennek  $1512$  és  $1253\text{ cm}^{-1}$ -nél.  $1650$  és  $1550\text{ cm}^{-1}$  körül gyenge abszorpciók láthatóak, amelyek jelezhetnek fehérjét. A további csúcsok karbonát és szilikát vegyületekre utalnak, de a pontosabb anyag meghatározáshoz egyéb műszeres vizsgálatokra (pl. SEM-EDS) is szükség lenne.

A festményről készített spektrumok szerint az alapozóban a fehérje mellett valószínűleg kisebb mennyiségű olaj is található, a festékréteg kötőanyaga pedig nagyrészt olaj, esetleg kevés fehérjével. Mivel a mért pontok a szomszédos rétegekhez közel esnek, az is elképzelhető, hogy az alapozóban látható olaj és a festékrétegben látható fehérje tartalom oka a műszer beállításának pontatlanságából, vagy az ATR fej szennyeződéséből adódik a mérés közben. Az egyértelmű anyag meghatározáshoz más típusú vizsgálatok (pl. GC-MS) lennének szükségesek.

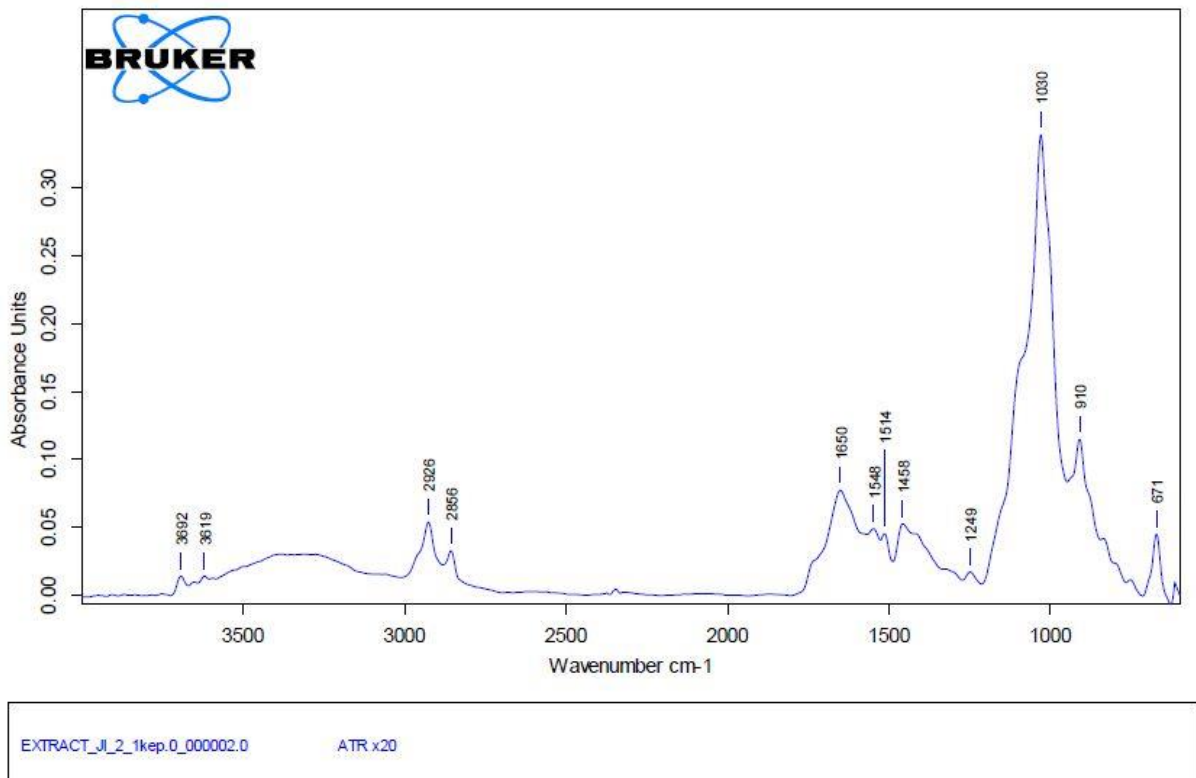
## Ji 2

**Ismeretlen nyugat-ukrán vagy szerb ikonfestő: Naptárikon (május hónap), 18. sz. vége/19. sz. eleje, fatábla,**

DJNY vizsgálata alapján: alapozó: gipsz



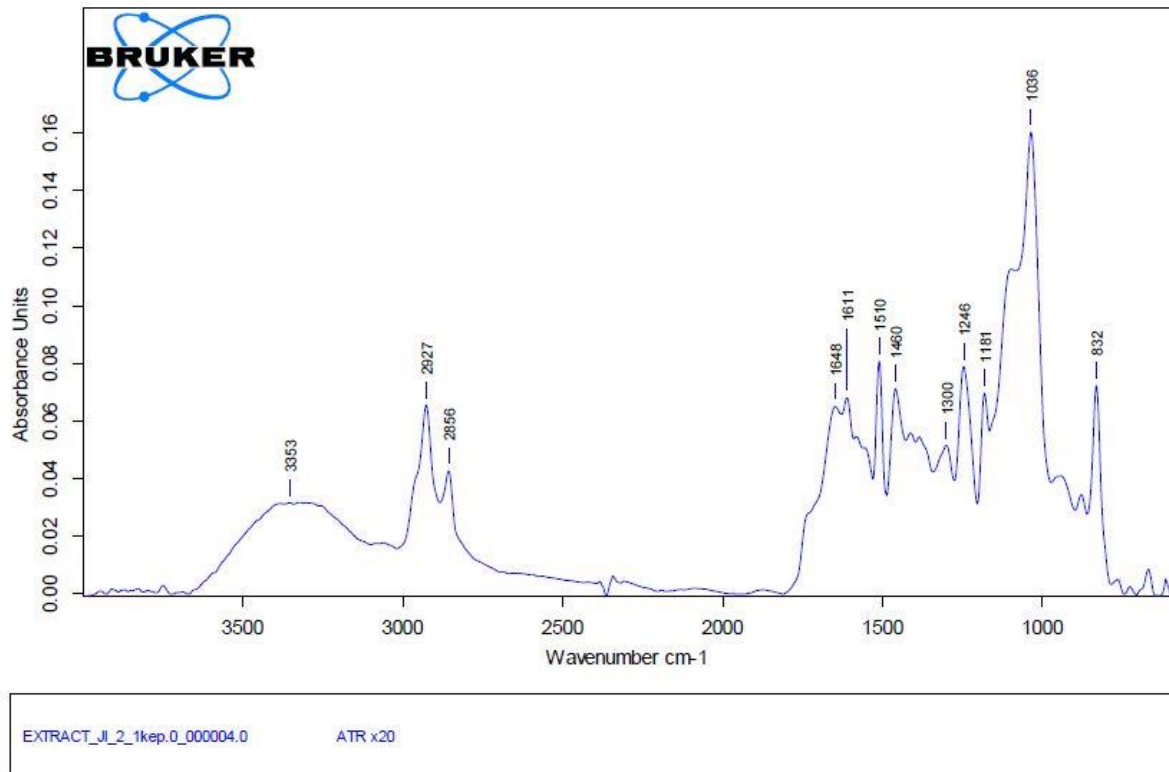
120. kép: A Ji 2 jelű minta mérési pontjai



121. kép: A Ji 2 jelű minta 2-es spektruma

A 2-es spektrumon 3692 és 3619 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező gyenge abszorpciók agyagásvány jelenlétére utalhatnak, ezt megerősítik az éles sávok 1030 és 910 cm<sup>-1</sup>-nél (esetleg kaolinit?).

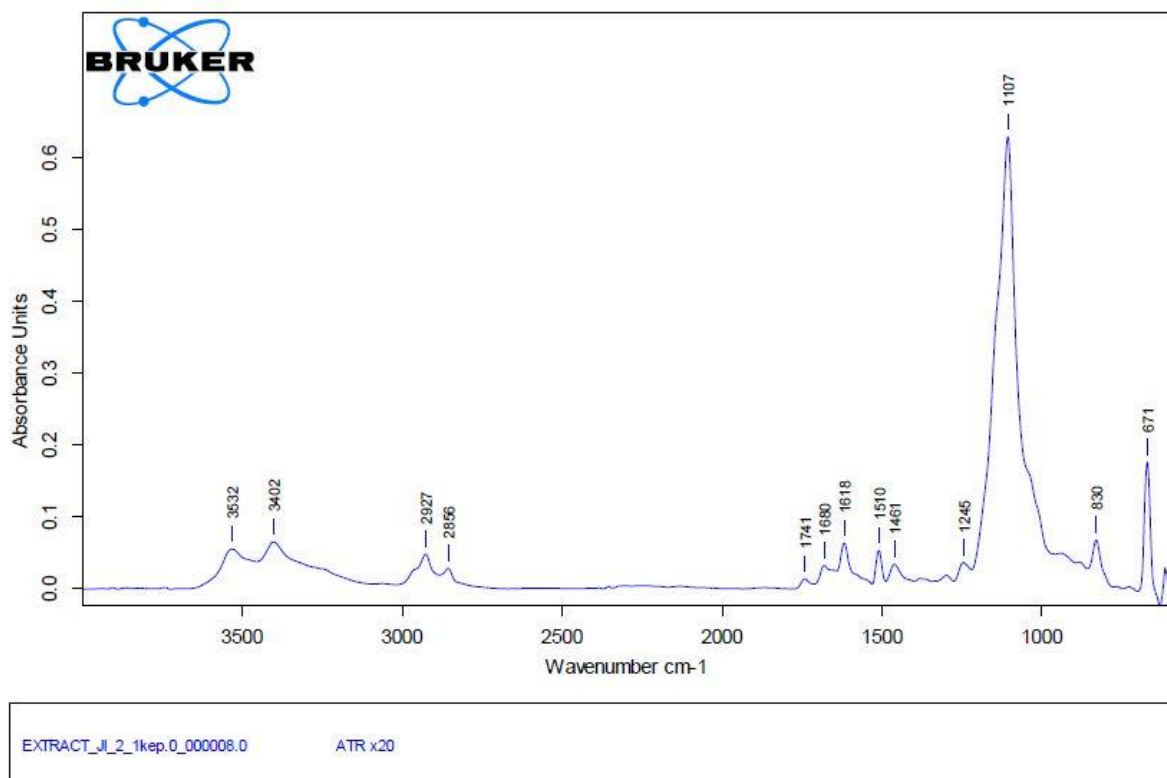
A szerves összetevőket a kevésbé intenzív metilén csúcsok jelzik 2926 és 2856  $\text{cm}^{-1}$ -nél, valamint a 1650 és 1548  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható rezgések, amelyek valószínűleg a fehérjék amid I és II kötéseihöz tartoznak. 1514 és 1249  $\text{cm}^{-1}$ -nél a műgyanta sávjai jelennek meg, 1458  $\text{cm}^{-1}$ -nél vagy a fehérje karakterisztikus sávja, vagy egy szervesetlen összetevő csúcsa jelenik meg.



122. kép: A Ji 2 jelű minta 4-es spektruma

A 4-es spektrumon az 1648 és 1550  $\text{cm}^{-1}$  körül található vállak kivételével az összes csúcs a beágyazó gyantához tartozik. Az említett abszorpciók fehérje jelenlétére utalhatnak.





123. kép: A Ji 2 jelű minta 6-os spektruma

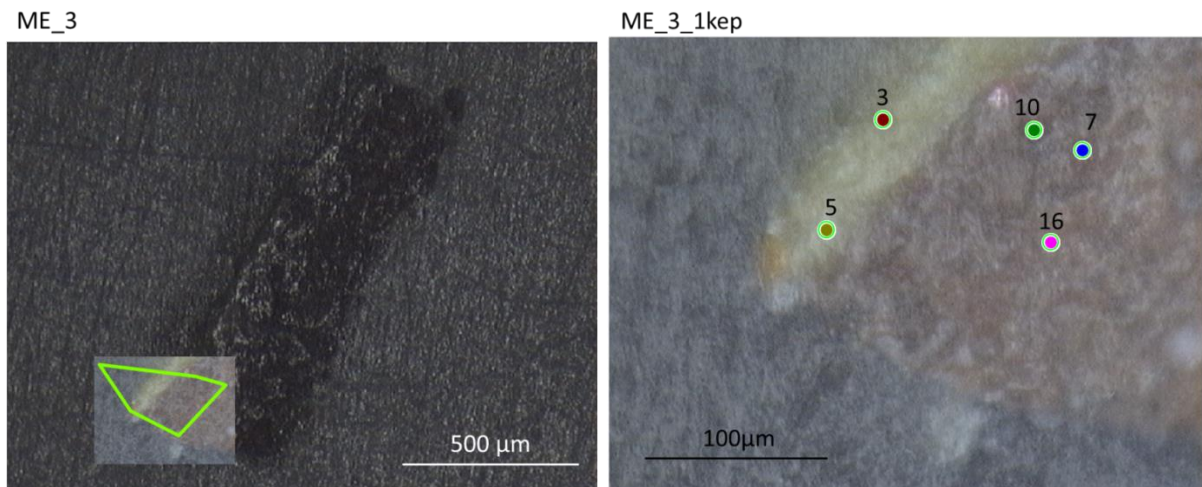
A 8-as spektrumon a gipsz ( $3532, 3402, 1680, 1618, 1107 \text{ cm}^{-1}$ ) csúcsok mellett az epoxi sávok ( $1510, 1461, 1245, 830 \text{ cm}^{-1}$ ) dominálnak.  $1741 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezik a gyenge abszorpció, ami az olaj tartalomra utalhat.

A minta 2-es spektrumán az agyagásvány és epoxi sávok mellett fehérje kötőanyagra jellemző csúcsok találhatóak. A 4-es felvételen az epoxi mellett amid I és II kötés rezgések jelennek meg (fehérje), a 8-ason pedig nagyon gyenge olaj tartalomra utaló sáv. A biztos eredményekhez további mérések vagy más típusú tesztek (GC-MS) is szükségesek lennének.

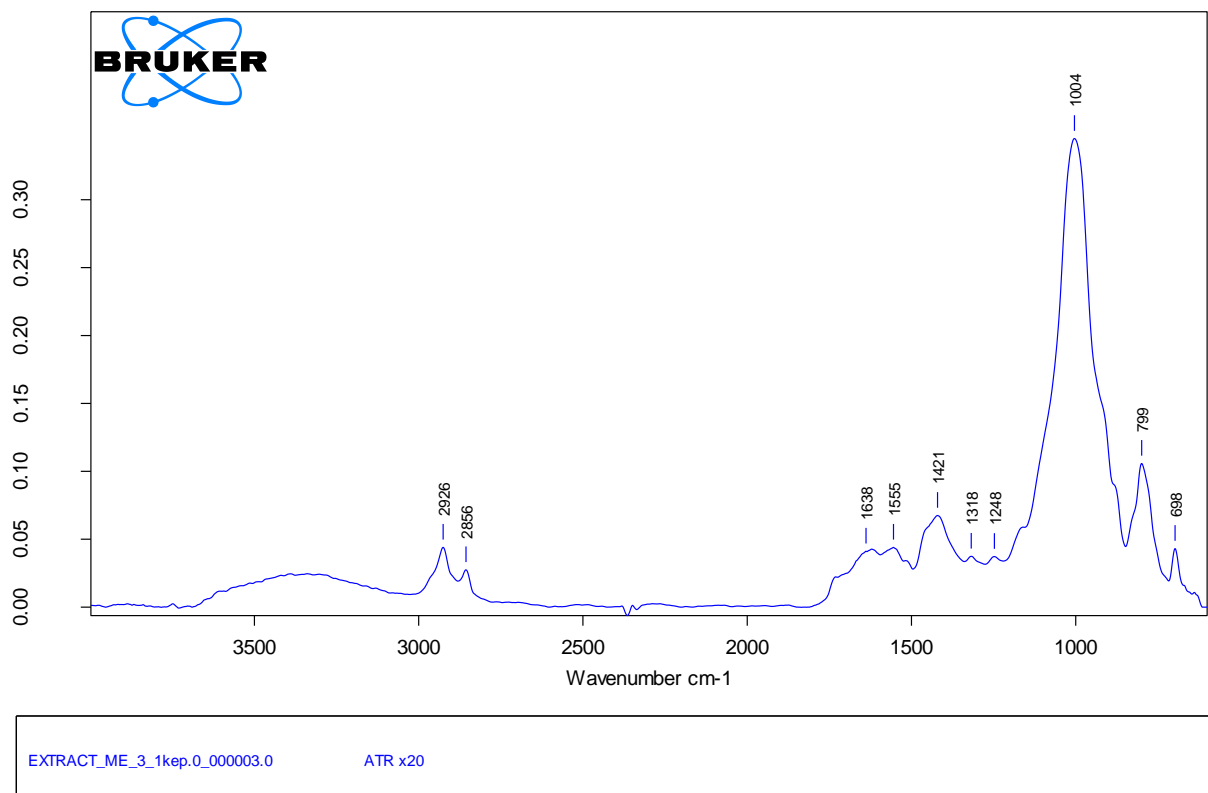
## ME 3

Ismeretlen festő: Ismeretlen próféta, 18. sz. vászon, olaj (?)

ME vizsgálatai alapján: festékrétegekben: ólomfehér, ólom tartalmú sárga (?)



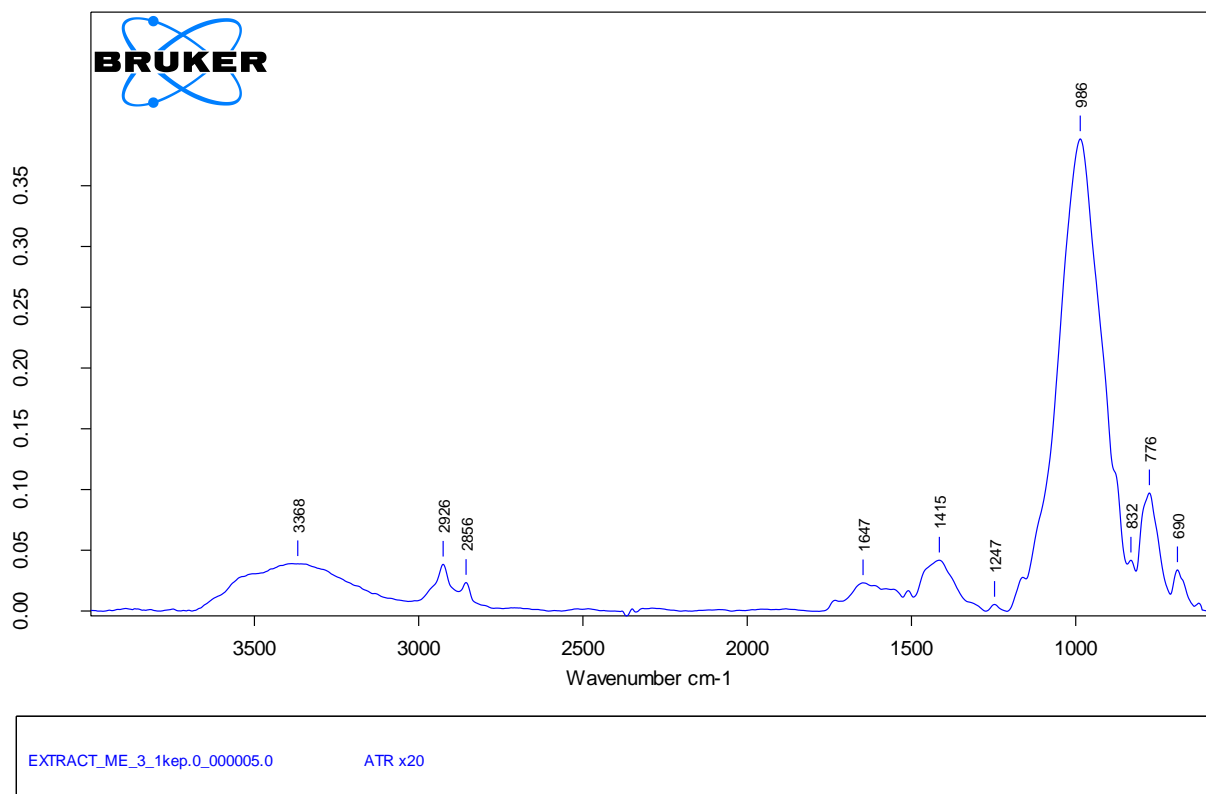
124. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének mérési pontjai



125. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 3-as spektruma

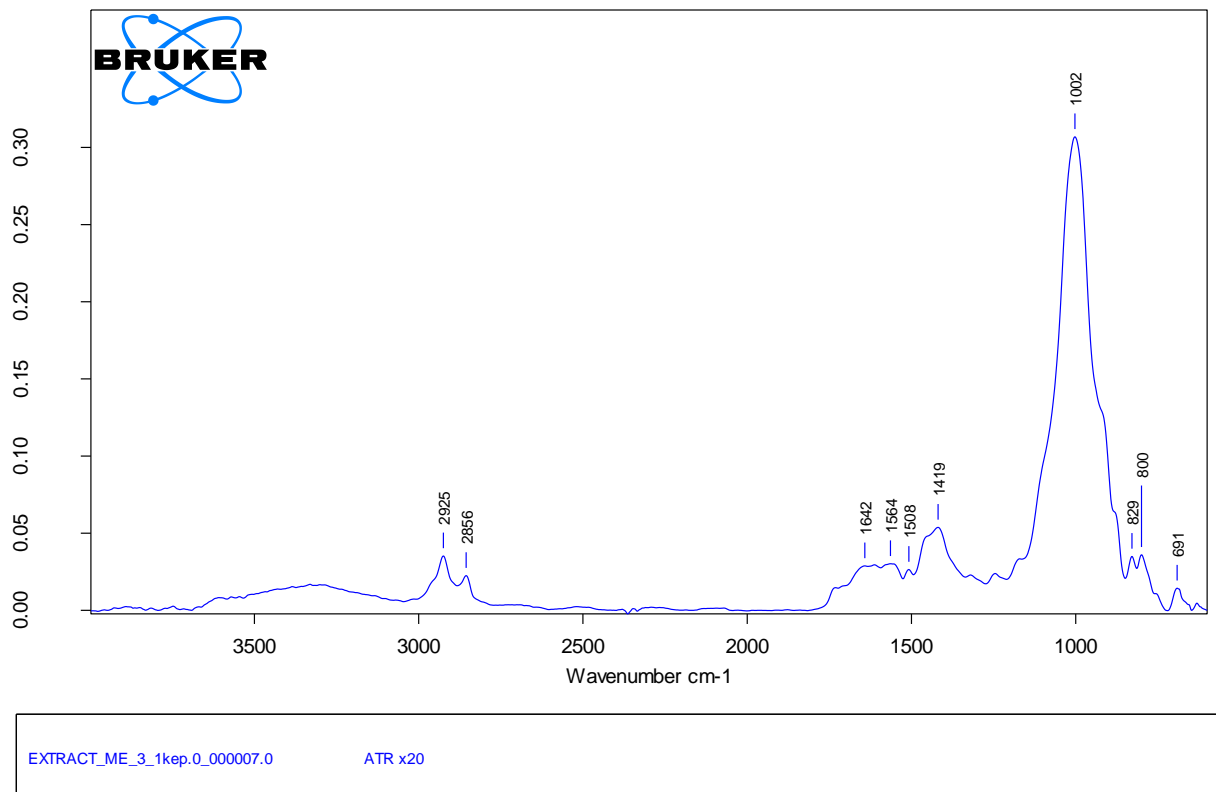
A minta festékrétegeről felvett 3-as spektrumon a metilén sávok ( $2926$  és  $2856\text{ cm}^{-1}$ ) szerves anyag tartalmat jeleznek, a gyenge csúcsok  $1638$ ,  $1555$  és  $1318\text{ cm}^{-1}$ -nél utalhatnak fehérje kötőanyagra. Az  $1421\text{ cm}^{-1}$  körüli erősebb abszorpció karbonátos anyagra jellemzők,

az intenzív 1004 és 799  $\text{cm}^{-1}$  körüli sávok pedig szilikát összetevőt jelezhetnek. Az epoxi 1248  $\text{cm}^{-1}$ -nél található sávja szintén megjelenik.



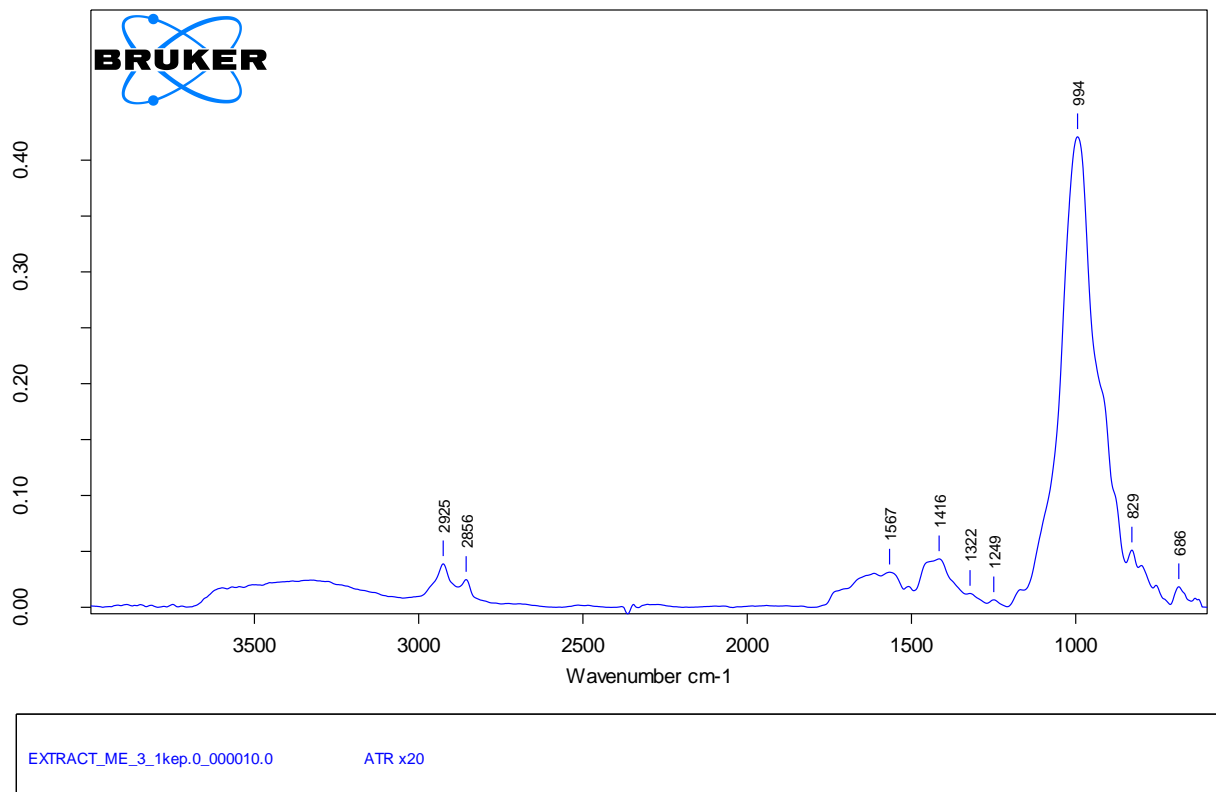
126. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 5-ös spektruma

A szintén a festékrétegről készített 5-ös spektrumon a legerősebb abszorpciók (986, 776  $\text{cm}^{-1}$ ) ebben az esetben is valamilyen szilikátos anyaghoz társulnak. Karbonátokra jellemző sáv található 1415  $\text{cm}^{-1}$  körül, az epoxi néhány csúcsa (1247, 832  $\text{cm}^{-1}$ ) szintén megjelenik. A metilén csúcsok 2926 és 2856  $\text{cm}^{-1}$ -nél kevésbé élesek, az 1647  $\text{cm}^{-1}$  körül látható gyenge abszorpció utalhat fehérje tartalomra.



127. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 7-es spektruma

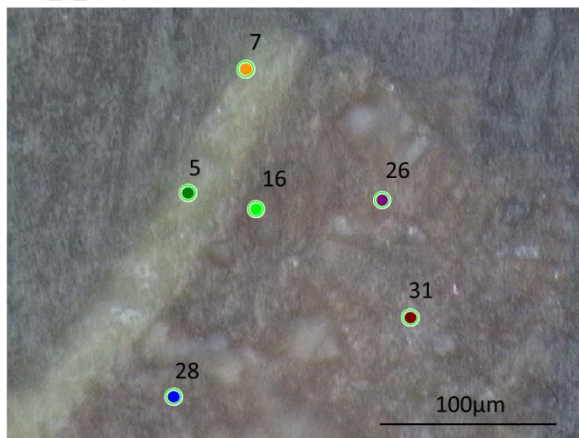
Az alapozóról felvett 7-es spektrumon a karbonát (1419, 691 cm<sup>-1</sup>) és szilikát (1002, 800 cm<sup>-1</sup>) összetevők mellett a szerves anyagokra a metilén csoportok (2925 és 2856 cm<sup>-1</sup>) és az 1642, 1564 cm<sup>-1</sup> (fehérje) körüli csúcsok utalnak. Az epoxi két sávja (1508 és 829 cm<sup>-1</sup>) szintén látható a felvételen.



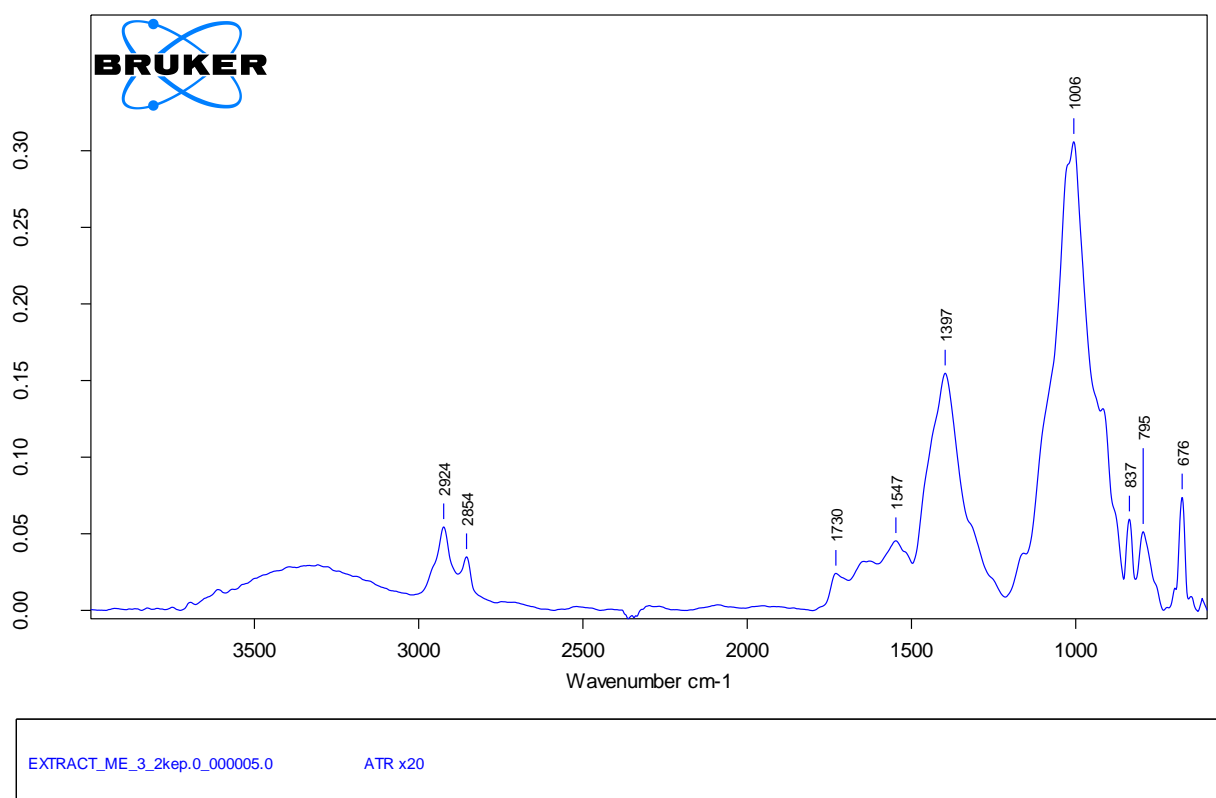
128. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 10-es spektruma

Szintén az alapozóról készült a 10-es spektrum, amelyen a metilén abszorpciók gyengén jelentkeznek (2925 és 2856 cm<sup>-1</sup>), az epoxi két sávja 1249 és 829 cm<sup>-1</sup> körül megjelenik. Az 1416 és 686 cm<sup>-1</sup> körüli csúcs karbonátra (ólomfehérre?), a 994 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező pedig talán szilikátra utal. Fehérje tartalmat jelezhet a gyenge abszorpció 1567 és 1322 cm<sup>-1</sup> körül.

ME\_3\_2kep

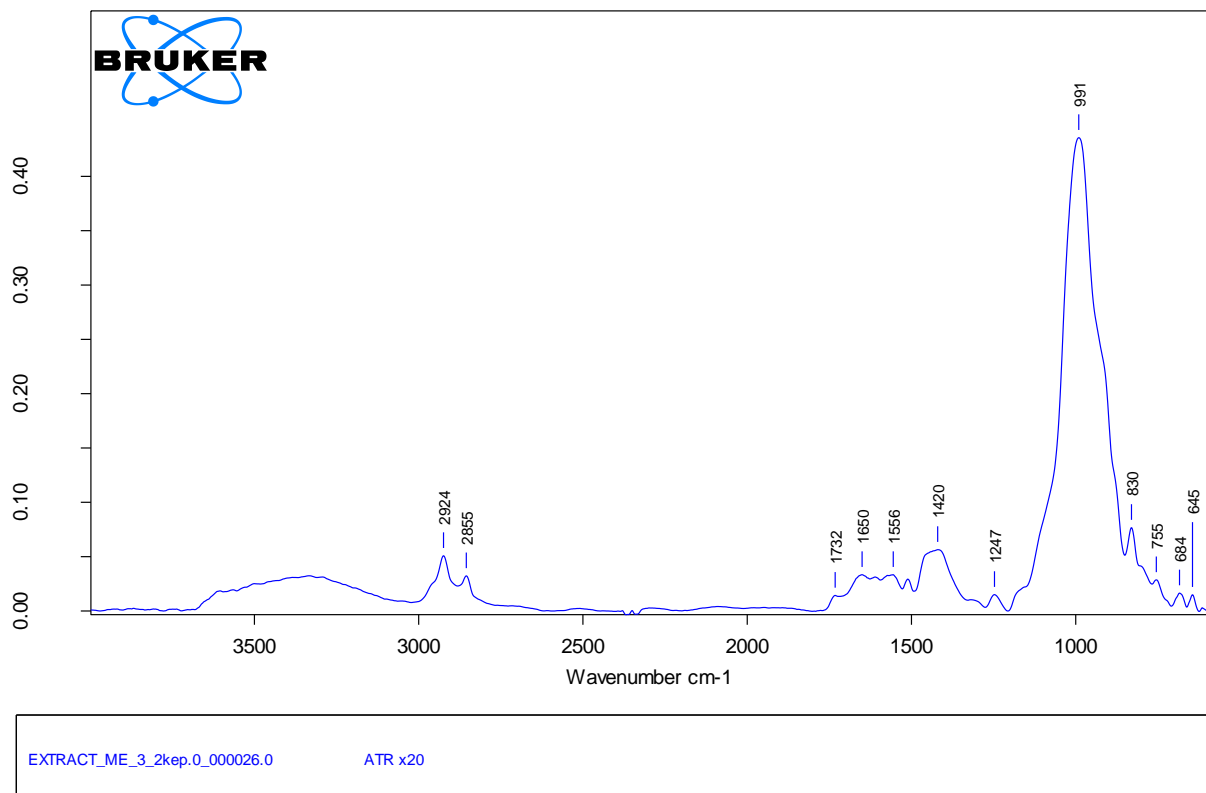


129. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének mérési pontjai



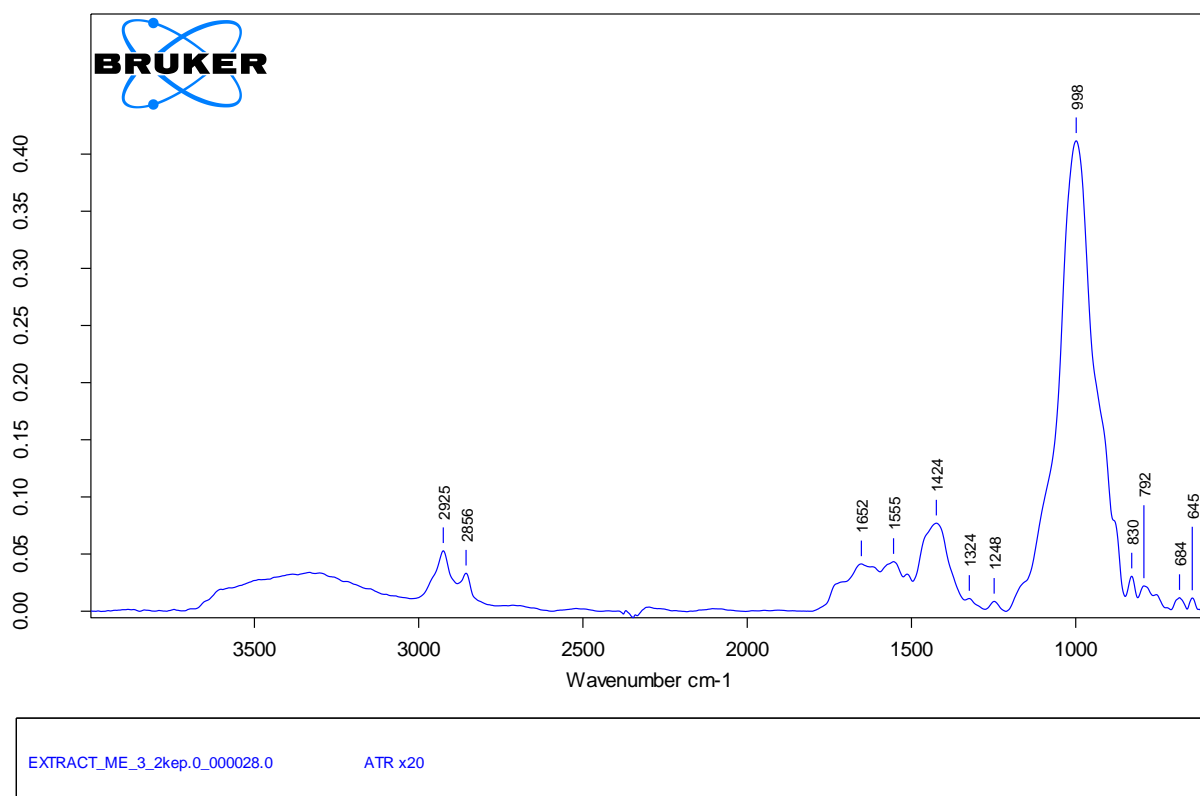
130. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének 5-ös spektruma

A mintáról egy második sorozat mérés is készült. A festékrétegről felvett 5-ös spektrumon az ólomfehérre (1397, 676 cm<sup>-1</sup>) és szilikátra (1006 cm<sup>-1</sup>) jellemző csúcsok mellett viszonylag erősek a metilén abszorpciók (2924 és 2854 cm<sup>-1</sup>). Az olajat jelző sávon (1730 cm<sup>-1</sup>) kívül 1547 cm<sup>-1</sup>-nél is megjelenik egy csúcs, ami ólom tartalmú pigment és öregedett száradó olaj esetén fémszappanra is utalhat a festékrétegben. Az 1730 cm<sup>-1</sup> körüli csúcsnál a szerves anyag és az ólomfehér abszorpciója átfedhet.



131. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének 26-os spektruma

A 26-os spektrum a minta alapozórétegről készült. A szilikátra ( $991\text{ cm}^{-1}$ ) és ólomfehérre ( $1420, 684\text{ cm}^{-1}$ ) jellemző sávok mellett néhány epoxi csúcs ( $1247, 830\text{ cm}^{-1}$ ) is jelentkezik. A szerves anyagokra a metilén csúcsok ( $2924$  és  $2855\text{ cm}^{-1}$ ) és az ujjenyomat régióban  $1732\text{ cm}^{-1}$ -nél látható nagyon gyenge abszorpció (olaj?), és az  $1650, 1556\text{ cm}^{-1}$  körüli kötésrezgések (fehérje?) utalnak. Az ólomfehér gyenge sávja  $1730\text{ cm}^{-1}$  körül átfedhet az olajhoz tartozó csúccsal.



132. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének 28-as spektruma

A 28-as spektrum szintén az alapozóról készült. Hasonlóan a 26-os spektrumhoz szilikátra ( $998\text{ cm}^{-1}$ ) és ólomfehérre ( $1424, 684\text{ cm}^{-1}$ ) jellemző szeretlen csúcsok mellett a beágyazó anyag sávjai láthatóak  $1248$  és  $830\text{ cm}^{-1}$ -nél. A kötőanyagra a metilén csúcsok ( $2925$  és  $2856\text{ cm}^{-1}$ ) és az  $1652, 1555, 1324\text{ cm}^{-1}$  (fehérje?) körül látható gyenge abszorpciók utalnak.

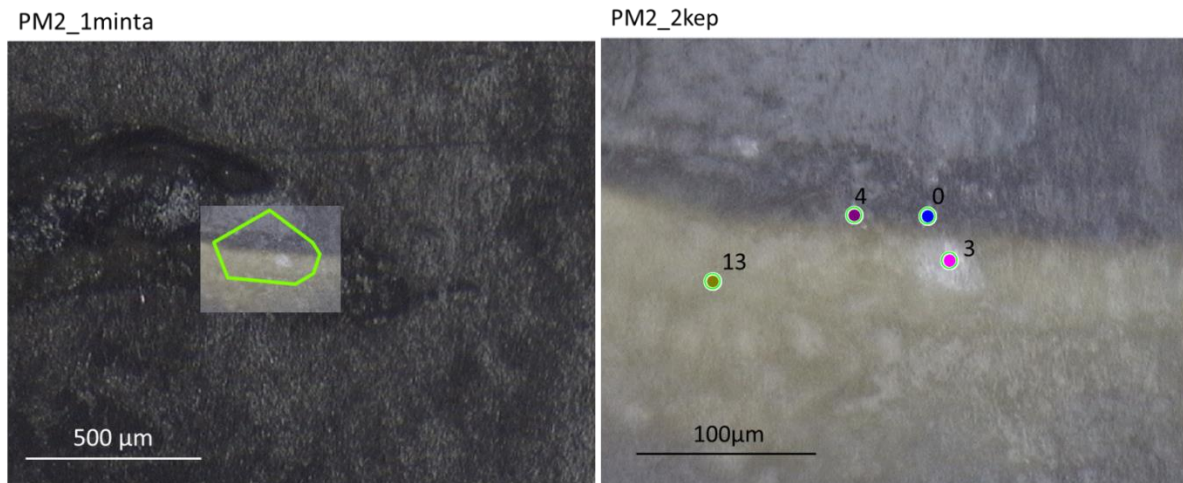
A minta alapozó rétegében fehérjére utaló sávok találhatóak, de a karbonátos és szilikátos szeretlen sávok miatt gyengén jelentkeznek a szerves alkotórészek abszorpciói. A festékrétegben az olaj tartalomra nagyon gyenge csúcsok utalnak, amelyek átfedhetnek az ólomfehér abszorpciójával. Néhány festékrétegről készített spektrumon fehérjére jellemző sávok is találhatóak. Mivel a festmény kora és megjelenése alapján olajfestmény lehet, ezért felmerül a műszer beállításának pontatlansága, vagy az ATR fej szennyeződése mérés közben. A 2. kép 5-ös spektrumán elképzelhető, hogy fémszappant jelző csúcs található, ami megerősíti a száradó olaj használatát a festékrétegben. A beágyazó anyag sávjai az összes felvételen megjelennek. A pontosabb eredményekhez kiegészítő vizsgálatok (pl. GC-MS) lennének szükségesek.



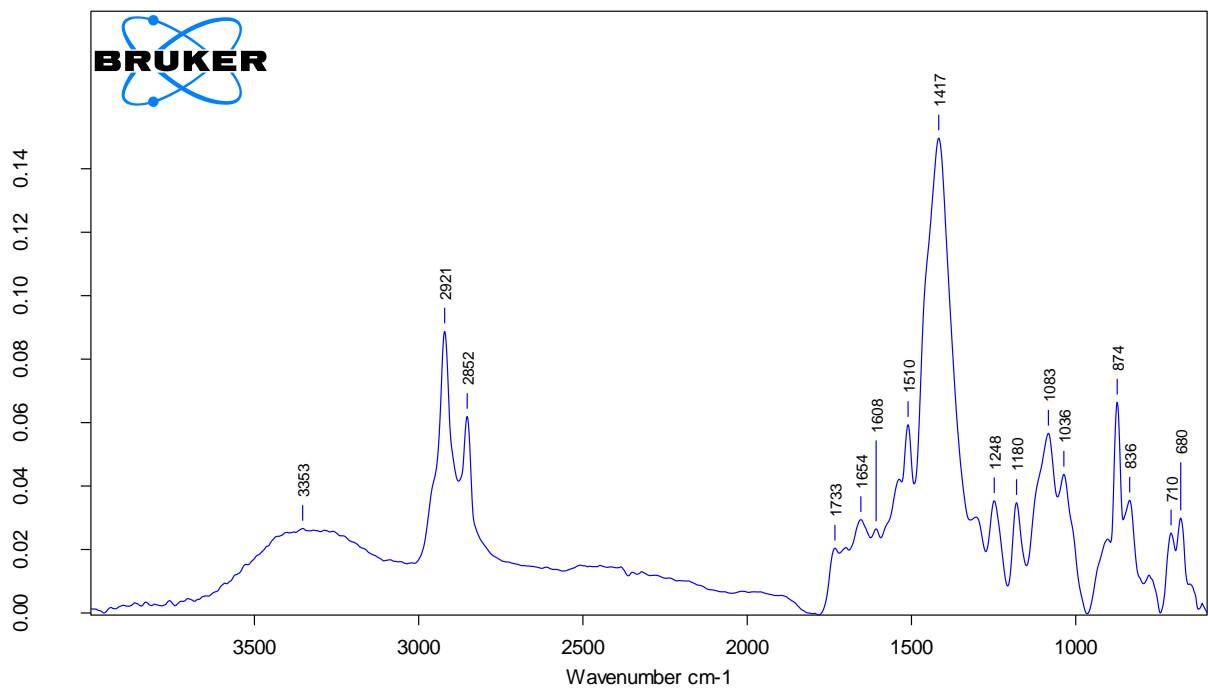
## PM

Ismeretlen festő: Fiatal nő arcképe, 1845 körül, vászon, olaj (?)

PM vizsgálatai alapján: alapozó: ólomfehér (?), festékréteg: poroszkék (?)



133. kép: Az PM 2 jelű minta mérési pontjai

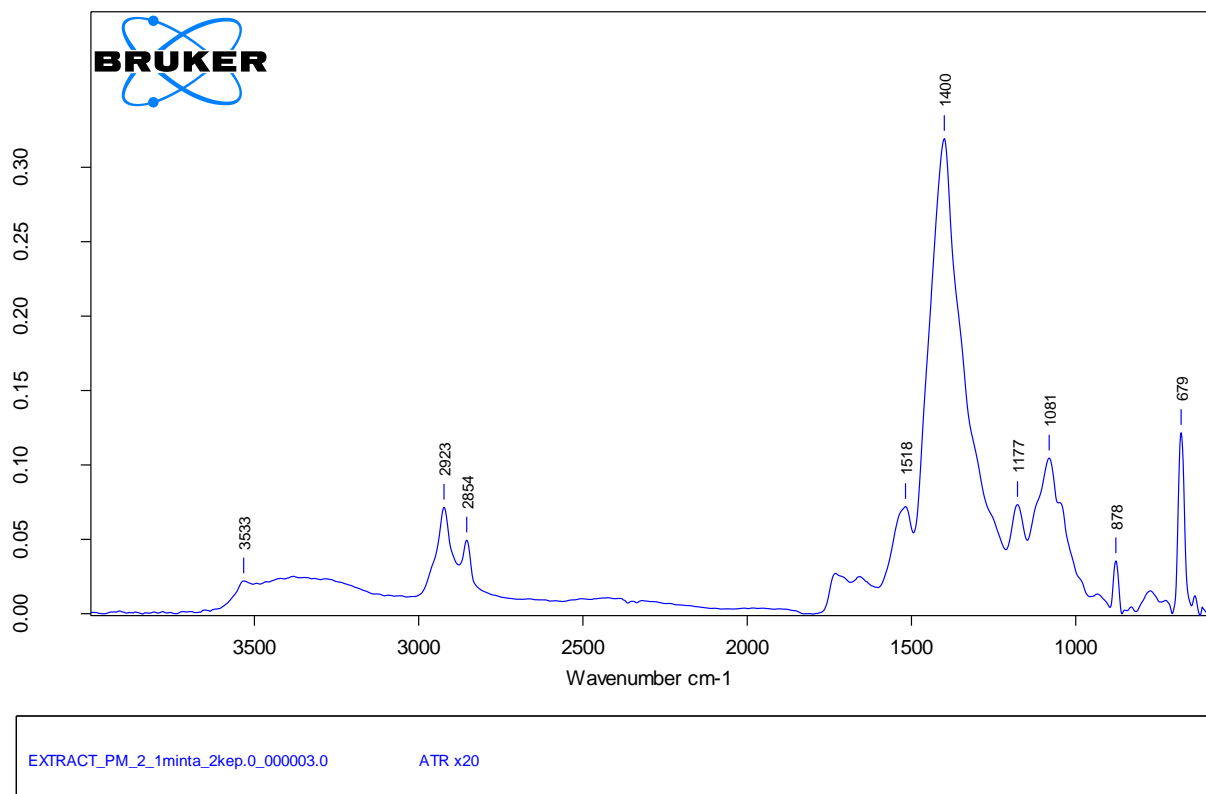


EXTRACT\_PM\_2\_1minta\_2kep.0\_000000.0

ATR x20

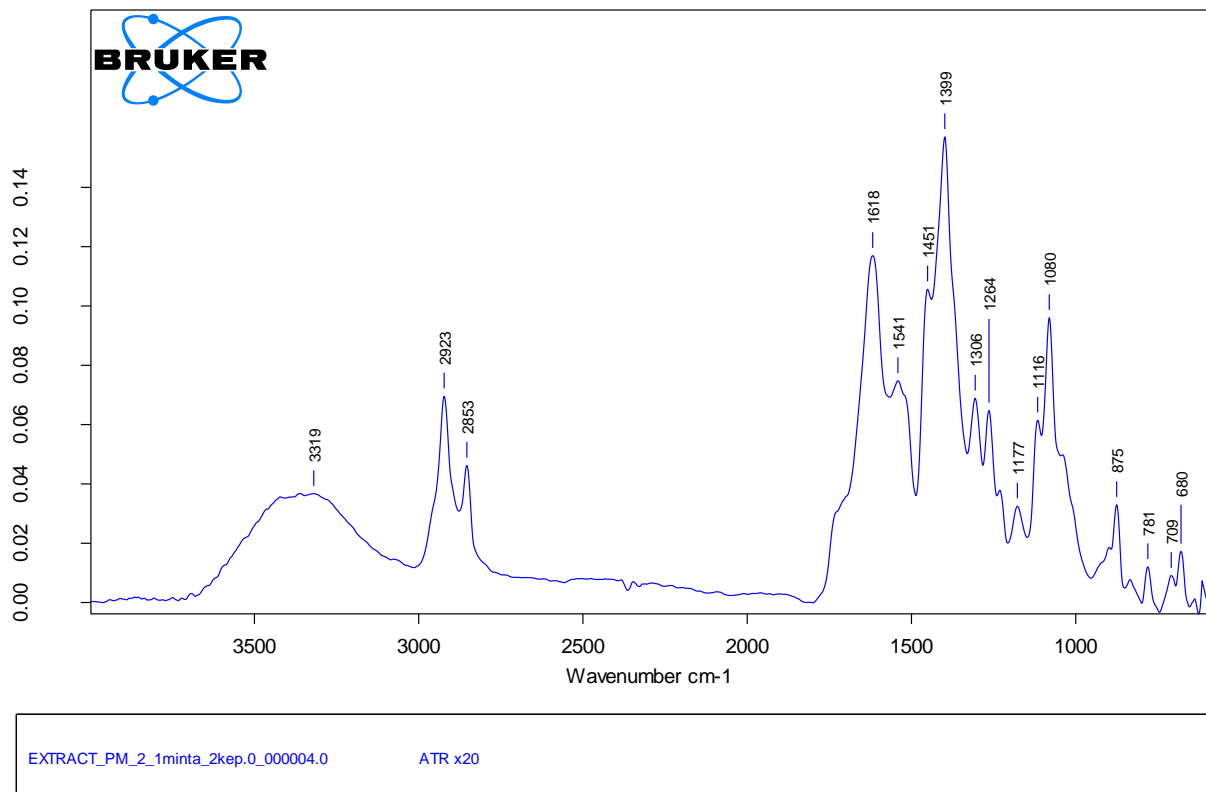
134. kép: Az PM 2 jelű minta „0” jelű spektruma

A festékrétegről készített spektrumon nagyon intenzívek a metilén csúcsok (2921 és 2852  $\text{cm}^{-1}$ ), valamint a beágyazó anyag sávjai (1608, 1510, 1248, 1180, 1036, 836  $\text{cm}^{-1}$ ). Karbonátokat (ólomfehér(?)) 1417, 680  $\text{cm}^{-1}$  és kalcium karbonát(?) 1083, 874, 710  $\text{cm}^{-1}$ ) jelző csúcsok mellett 1654  $\text{cm}^{-1}$ -nél fehérjére utaló sáv jelenik meg, és 1733  $\text{cm}^{-1}$ -nél nagyon gyenge abszorpció, amit az olaj tartalom vagy az ólomfehér okozhat.



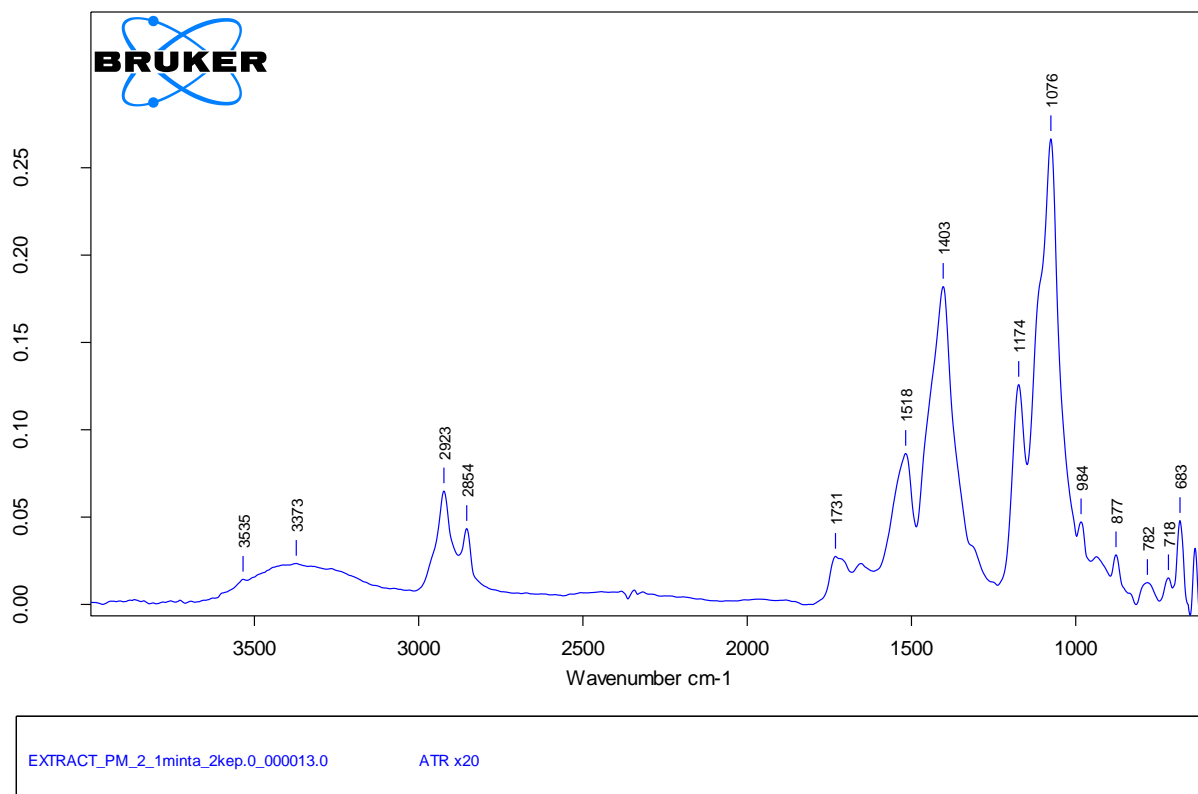
135. kép: Az PM 2 jelű minta 3-as spektruma

A 3-as spektrum az alapozóról készült, amelyen ólomfehérre (3533, 1400, 679  $\text{cm}^{-1}$ ) és egyéb karbonátra (1081, 878  $\text{cm}^{-1}$ ) jellemző sávokon kívül az epoxihoz (1518  $\text{cm}^{-1}$ ) tartozó csúcs különíthető el. A szerves anyagokra a metilén abszorpciók (2923 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) utalnak, 1700 és 1650  $\text{cm}^{-1}$  körül nagyon gyenge csúcsok jelentkeznek.



136. kép: Az PM 2 jelű minta 4-es spektruma

A festékrétegről készült a 4-es spektrum. Az intenzív szervesetlen összetevők karbonátok ( $1399, 1080, 875, 709, 680 \text{ cm}^{-1}$ ) lehetnek, talán gipsszel keverve ( $1618, 1116 \text{ cm}^{-1}$ ). Az epoxi csúcsok ( $1306, 1246, 1177 \text{ cm}^{-1}$ ) is erősen jelentkeznek. Az  $1541 \text{ cm}^{-1}$ -nél látható csúcs fehérje, esetleg fémszappan tartalomra utalhat.



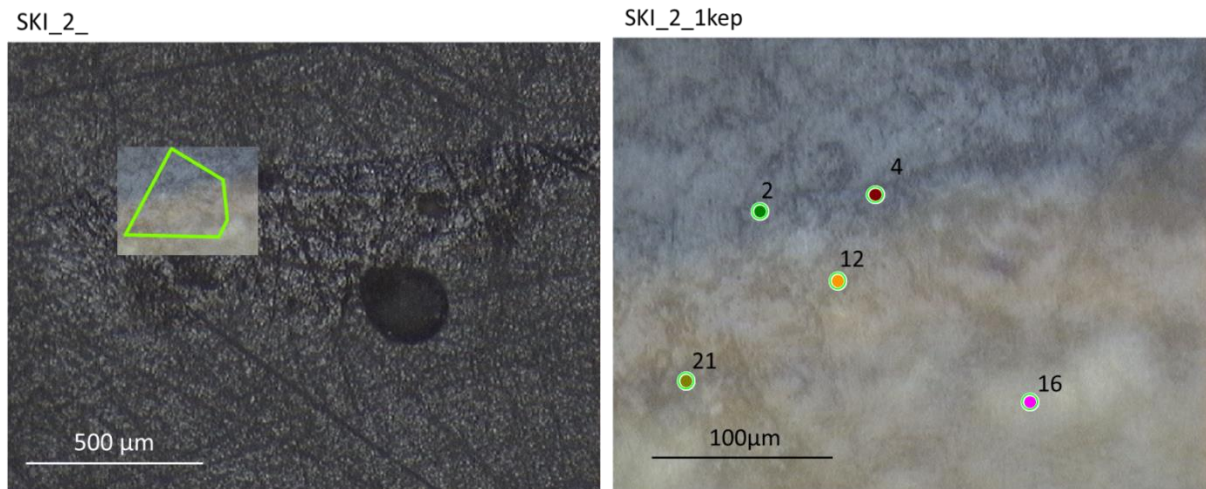
137. kép: Az PM 2 jelű minta 13-as spektruma

A 13-as spektrum szintén az alapozóról készült. A karbonátokra (ólomfehér (?)) 3535, 1403, 683 és kalcium-karbonát (?) 875, 718) jellemző szeretlen sávokon kívül a beágyazó gyanta csúcsai (1518, 1174  $\text{cm}^{-1}$ ) is intenzíven jelentkeznek. Valamilyen egyéb szeretlen anyag (talán szilikát) is található a mintában, de ennek tisztázásához kiegészítő vizsgálatok (SEM-EDS) lennének szükségesek. 1731  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható az olaj tartalomra utaló sáv, a szerves anyag jelenlétét (olaj, beágyazó gyanta) a metilén csúcsok (2923 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) is alátámasztják.

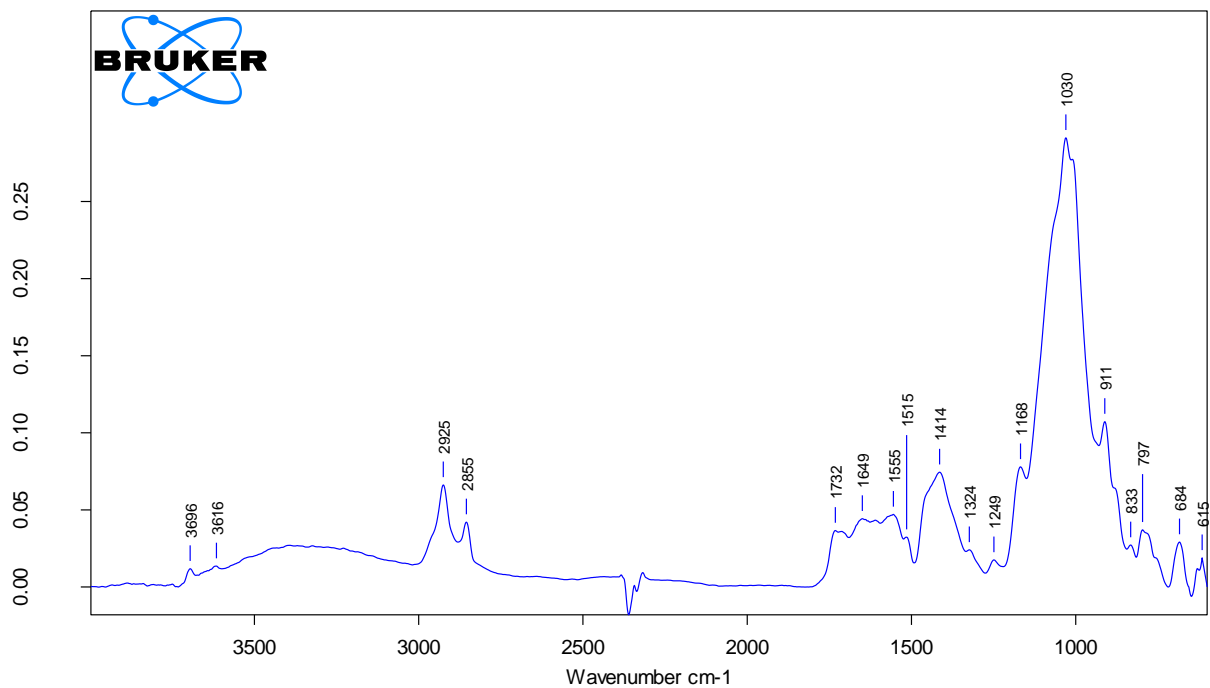
A minta festékrétegében nagyon gyengén jelentkeznek az olaj kötőanyagra utaló sávok, és a rétegben (vagy az alapozóban) található ólomfehér csúcsa átfedhet vele. Az alapozóban a felvett spektrumok alapján nem egyértelmű sem az olaj, sem a fehérje tartalom, felvételenként egy-egy csúcs jelenik meg, amelyek feltételezik a kötőanyag típusát. A pontos eredményekhez további mérések vagy kiegészítő vizsgálatok (GC-MS) lennének szükségesek.

## Ski 2

Alkotó: nincs adat, Cím: nincs adat, Keletkezés ideje: nincs adat, fatáblára festett ikon



138. kép: Az Ski 2 jelű minta mérési pontjai



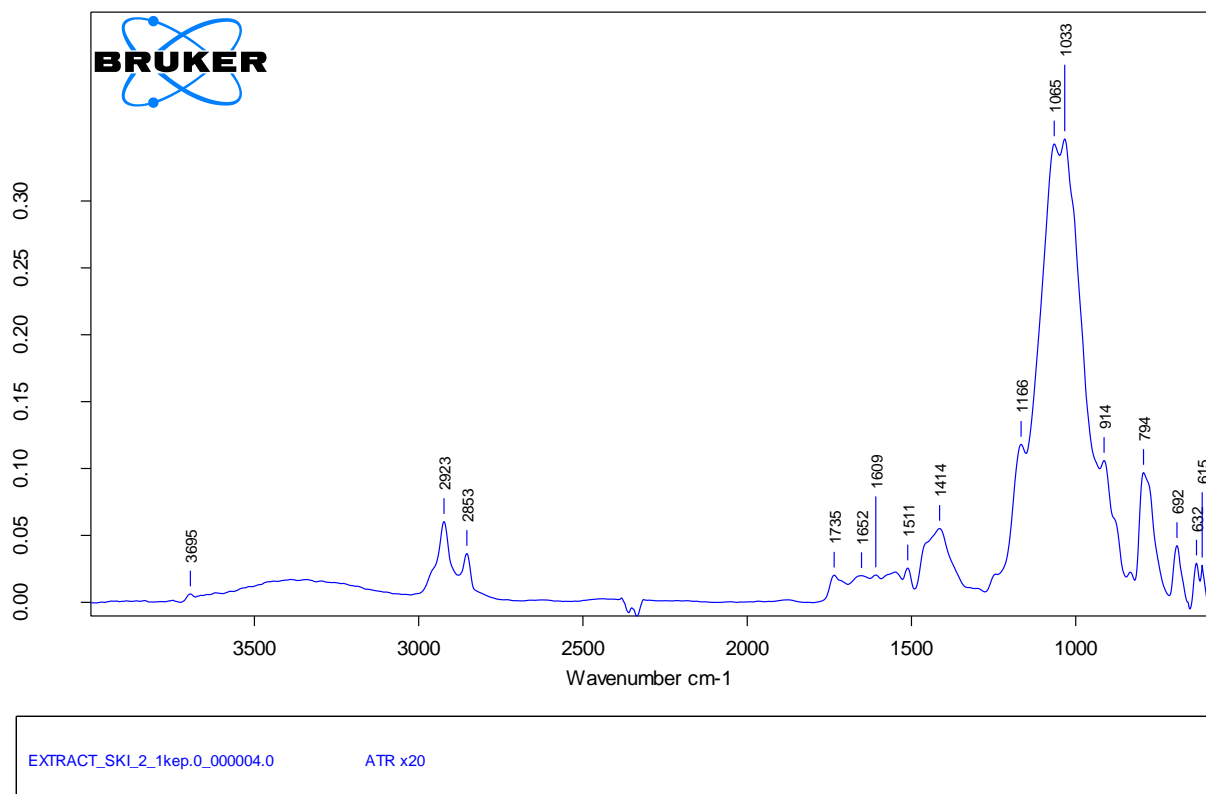
EXTRACT\_SKI\_2\_1kep.0\_000002.0

ATR x20

139. kép: Az Ski 2 jelű minta 2-es spektruma

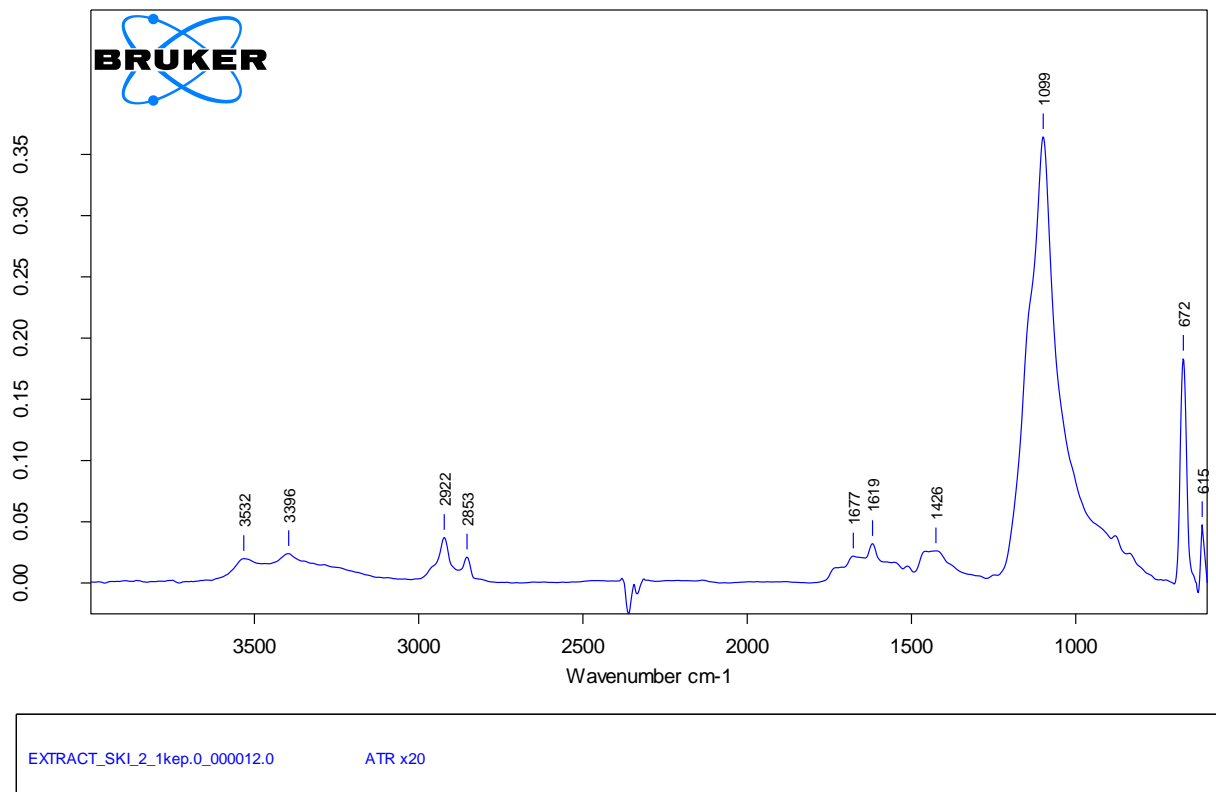
A festékrétegről készített 2-es spektrumon a szeretlen összetevők között karbonátokra (1414, 684  $\text{cm}^{-1}$  ólomfehér?) és szilikátokra (3696, 3616, 1030, 911, 615  $\text{cm}^{-1}$ ) jellemző csúcsokat láthatunk. A szerves sávok a metilén csoportok (2925, 2855  $\text{cm}^{-1}$ ), az epoxihoz

tartozó rezgések ( $1515$ ,  $1249$ ,  $833\text{ cm}^{-1}$ ), a karbonil abszorpció  $1732\text{ cm}^{-1}$ -nél (olaj), és  $1649$ ,  $1555\text{ cm}^{-1}$ -nél a fehérjére utaló amid I-II csoport vibrációi.



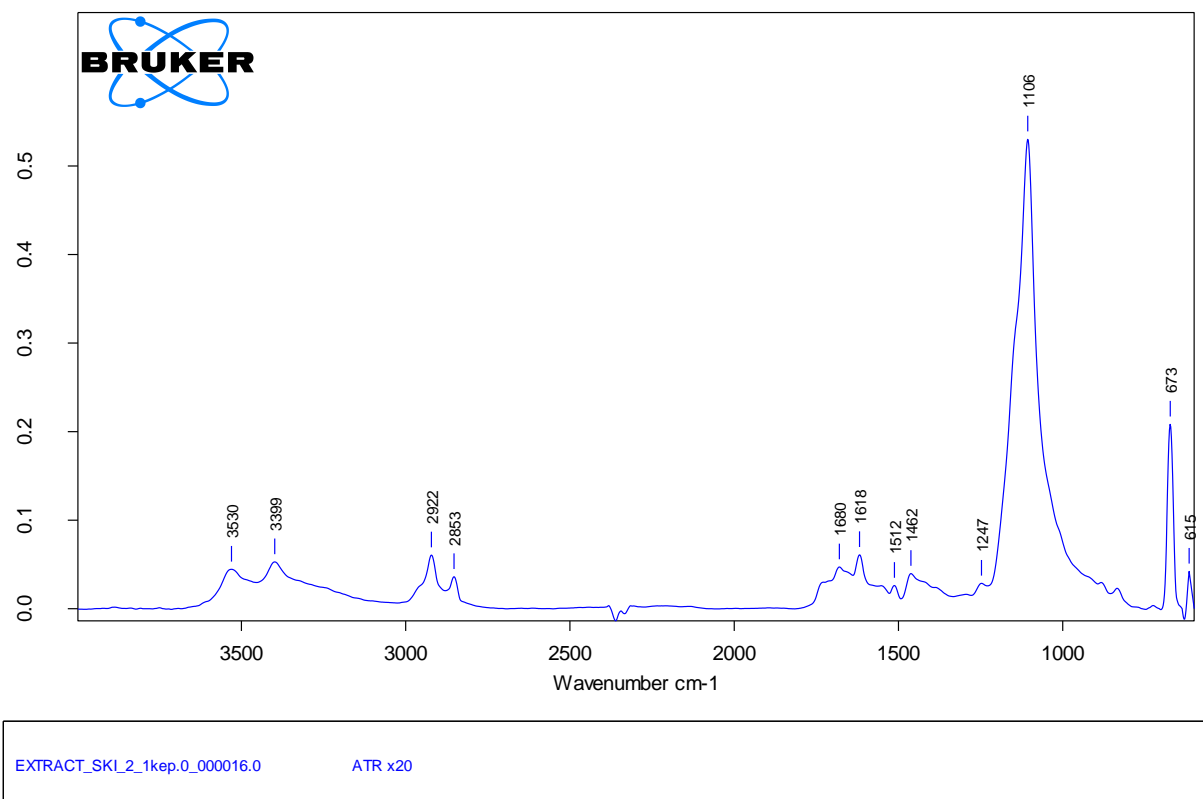
140. kép: Az Ski 2 jelű minta 4-es spektruma

A 4-es spektrumot szintén a sötét festékrétegről vettük fel. A szerves csúcsok szintén karbonátra ( $1414\text{ cm}^{-1}$ ) és szilikátra ( $3695$ ,  $1166$ ,  $1065$ ,  $1033$ ,  $914$ ,  $615\text{ cm}^{-1}$ ) jellemzőek. Az epoxi néhány sávja szintén megjelenik ( $1609$ ,  $1511\text{ cm}^{-1}$ ). Olaj tartalomra utal a karbonil sáv  $1735\text{ cm}^{-1}$ -nél, a gyenge abszorpció  $1652\text{ cm}^{-1}$  körül esetleg fehérjére.



141. kép: Az Ski 2 jelű minta 12-es spektruma

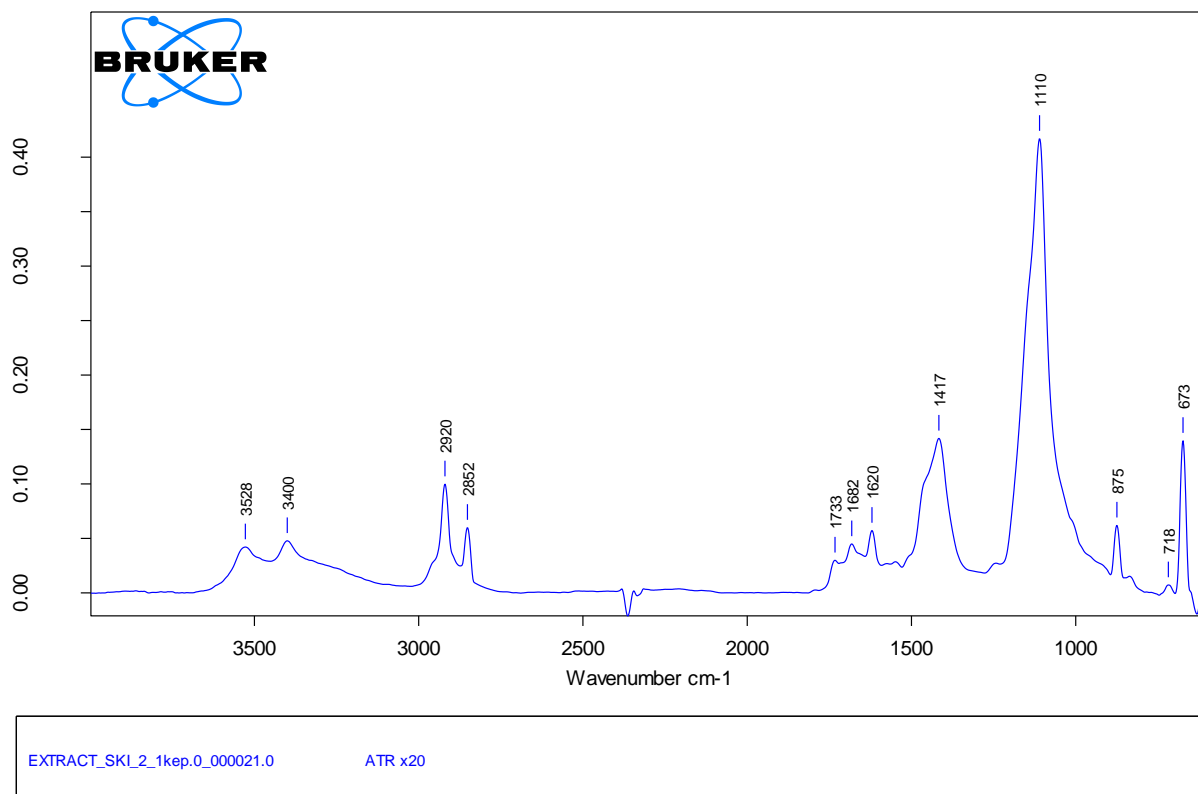
A 12-es spektrum a sárga rétegről készült. A spektrumon olajra vagy fehérjére utaló sáv nem látható, 1677 és 1619  $\text{cm}^{-1}$ -nél a gipsz csúcsai jelentkeznek (3396 és 3532, 1099  $\text{cm}^{-1}$ -nél is). A 1426  $\text{cm}^{-1}$  körüli sáv karbonátos anyagra jellemző. A metilén abszorpciók (2922 és 2853  $\text{cm}^{-1}$ ) kevésbé intenzívek.



142. kép: Az Ski 2 jelű minta 16-os spektruma

A 16-os alapozóról készült spektrumon a gipsz (3530, 3399, 1680, 1618, 1106, 673  $\text{cm}^{-1}$ ) csúcsokon kívül két epoxi sávot (1512, 1247  $\text{cm}^{-1}$ ) és a metilén rezgések abszorpcióit (2922 és 2853  $\text{cm}^{-1}$ ) látjuk. A kötőanyaghoz tartozó karakterisztikus csúcsokat kitakarják a szervetlen és epoxi görbék.





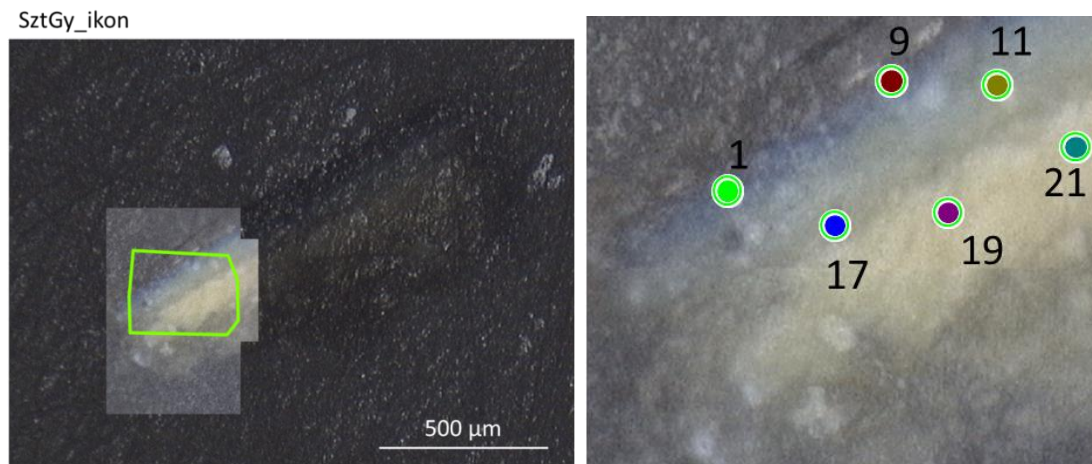
143. kép: Az Ski 2 jelű minta 21-es spektruma

A 21-es spektrum szintén az alapozóról készült. A gipsz sávok (3528, 3400, 1682, 1620, 1110  $\text{cm}^{-1}$ ) mellett karbonát csúcsok (1417, 875, 673  $\text{cm}^{-1}$ ) jelentkeznek. A szerves anyagot a metilén csoport rezgései (2920 és 2852  $\text{cm}^{-1}$ ) jelzik, valamint a gyenge abszorpció 1733  $\text{cm}^{-1}$ , ami talán olaj tartalmat jelez. Az esetleges fehérje sávokat a gipsz csúcsai kitakarják.

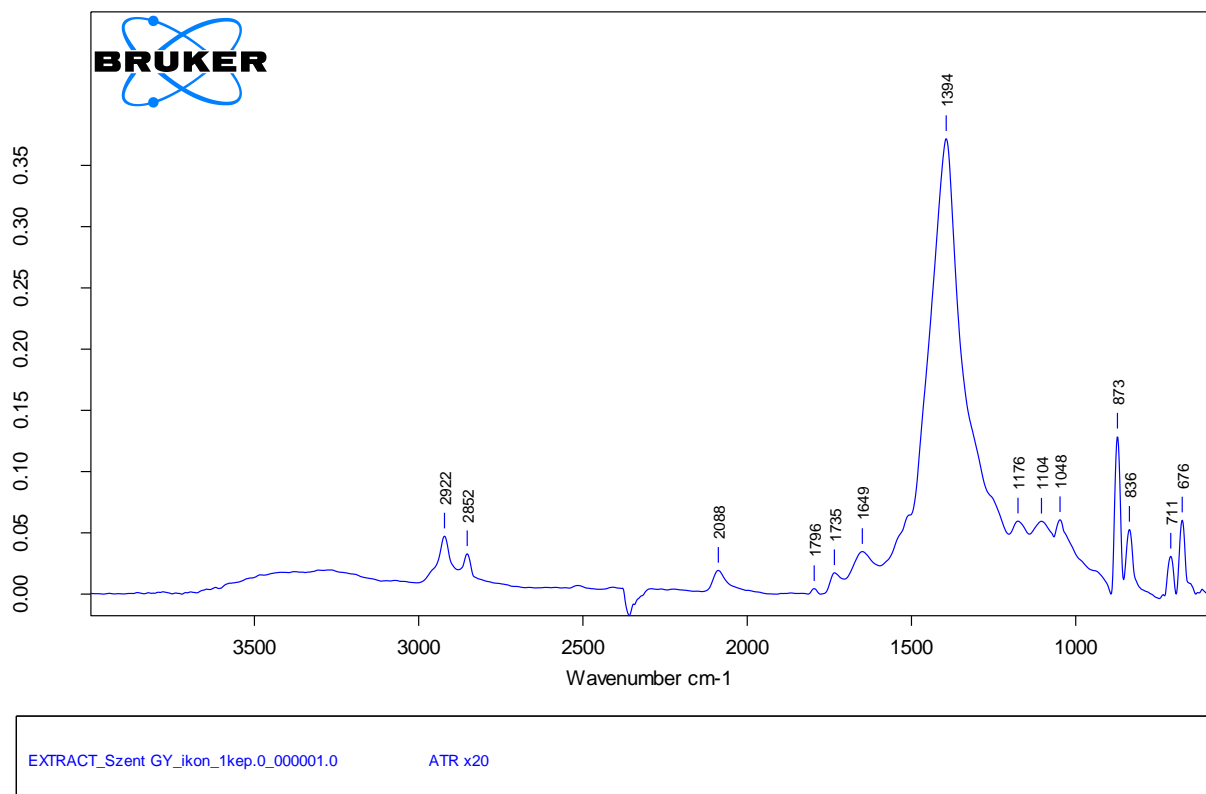
A minta alapozója gipsz töltőanyagú, az esetleges fehérje csúcsokat a nagyon erős szervetlen sávok minden spektrumon kitakarták, egy esetben olajra utaló csúcsot figyelhettünk meg. A festékréteg valószínűleg olajat tartalmaz, és elképzelhető, hogy fehérjét is, de a szerves anyag sávok nagyon gyengék. A sárga rétegről készített spektrumon csak a gipsz csúcsai láthatóak.

## Szi 1

**Ismeretlen görög ikonfestő: Sárkányölő Szent György, 1700-as évek eleje, fatábla, olaj**  
TA vizsgálatai alapján; alapozó: gipsz (?)



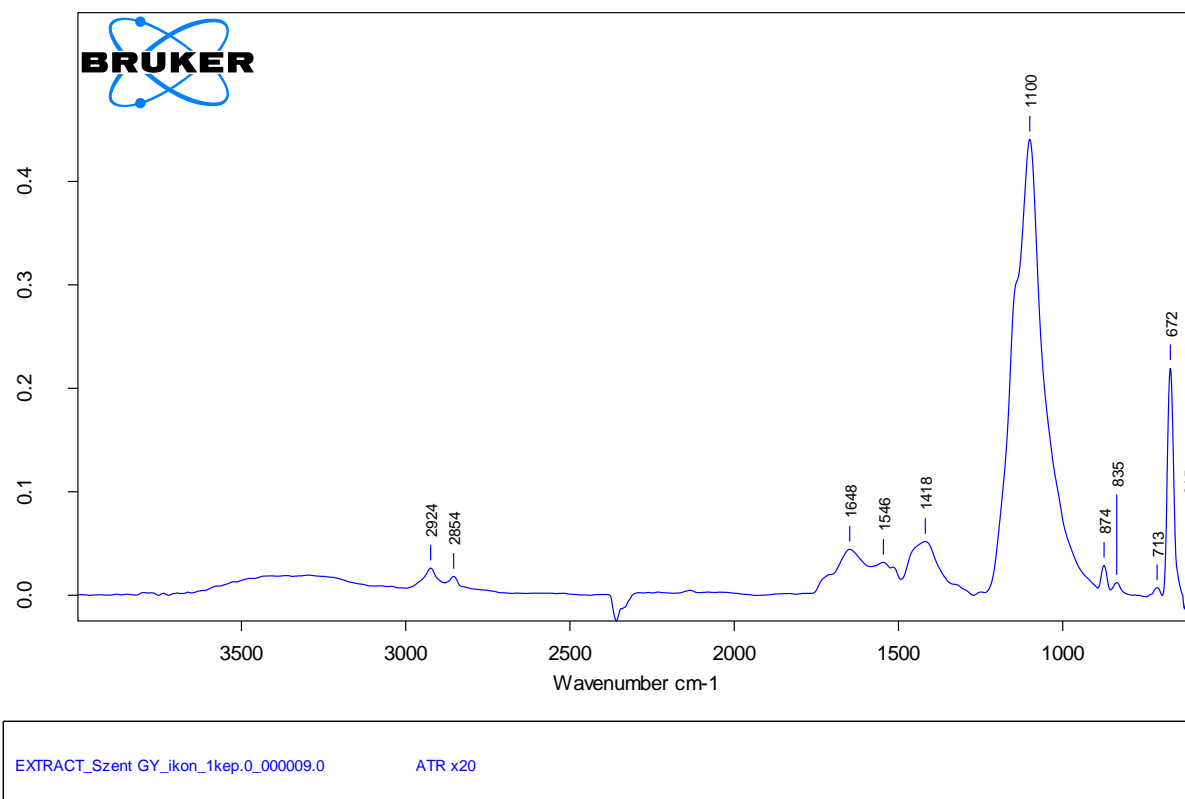
144. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének mérési pontjai



145. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 1-es spektruma

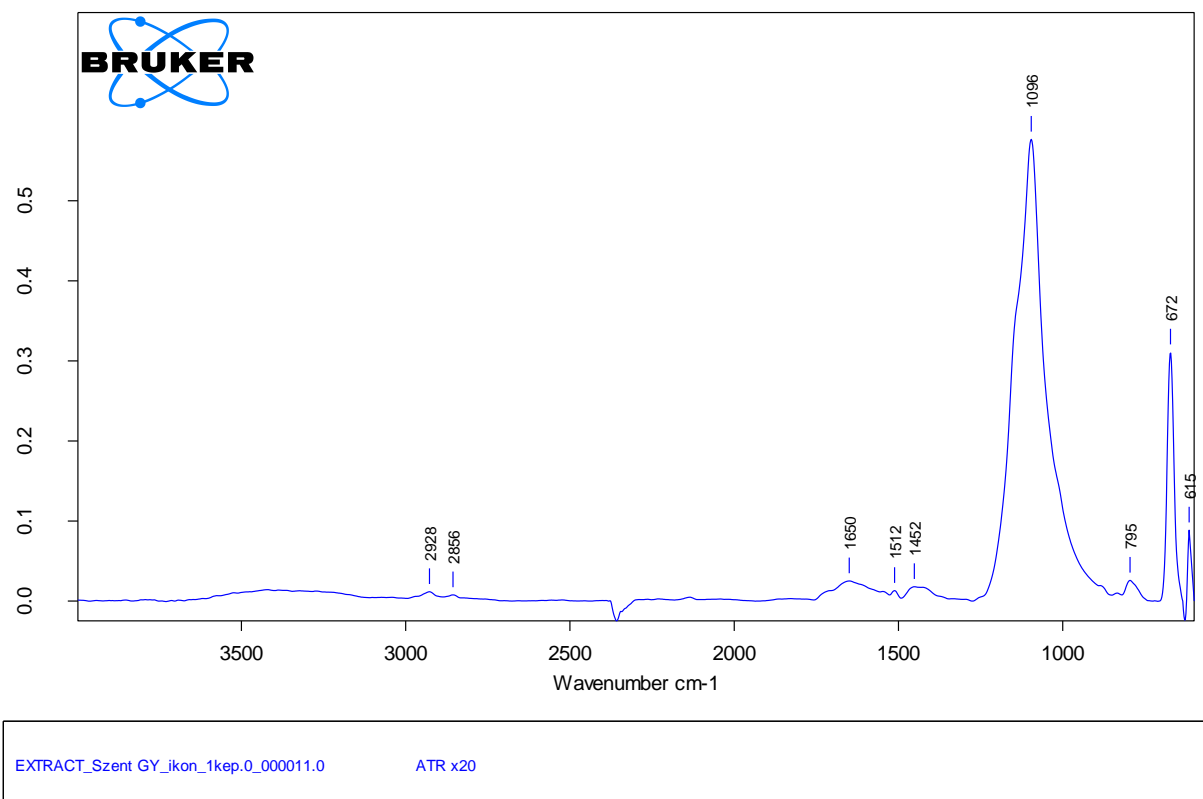
Az 1-es spektrum a legfelső, sötétkék festékrétegről készült. A  $2088\text{ cm}^{-1}$ -nél látható csúcs a pigment cianát rezgéséhez társítható a poroszkék pigmentben. A további szerves csúcsok nagyrészt karbonátos anyagokra (ólomfehér (?))  $1795$ ,  $1394$ ,  $873$ ,  $711$ ,  $676\text{ cm}^{-1}$ ) jellemzőek. A szerves összetevőket a metilén abszorpciók ( $2922$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$ ), a gyenge sáv

1735  $\text{cm}^{-1}$ -nél, és az 1649  $\text{cm}^{-1}$  körüli (fehérje?) csúcs jelzi. Az 1735  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható sáv az ólomfehér pigmentre és olaj kötőanyagra is utalhat.



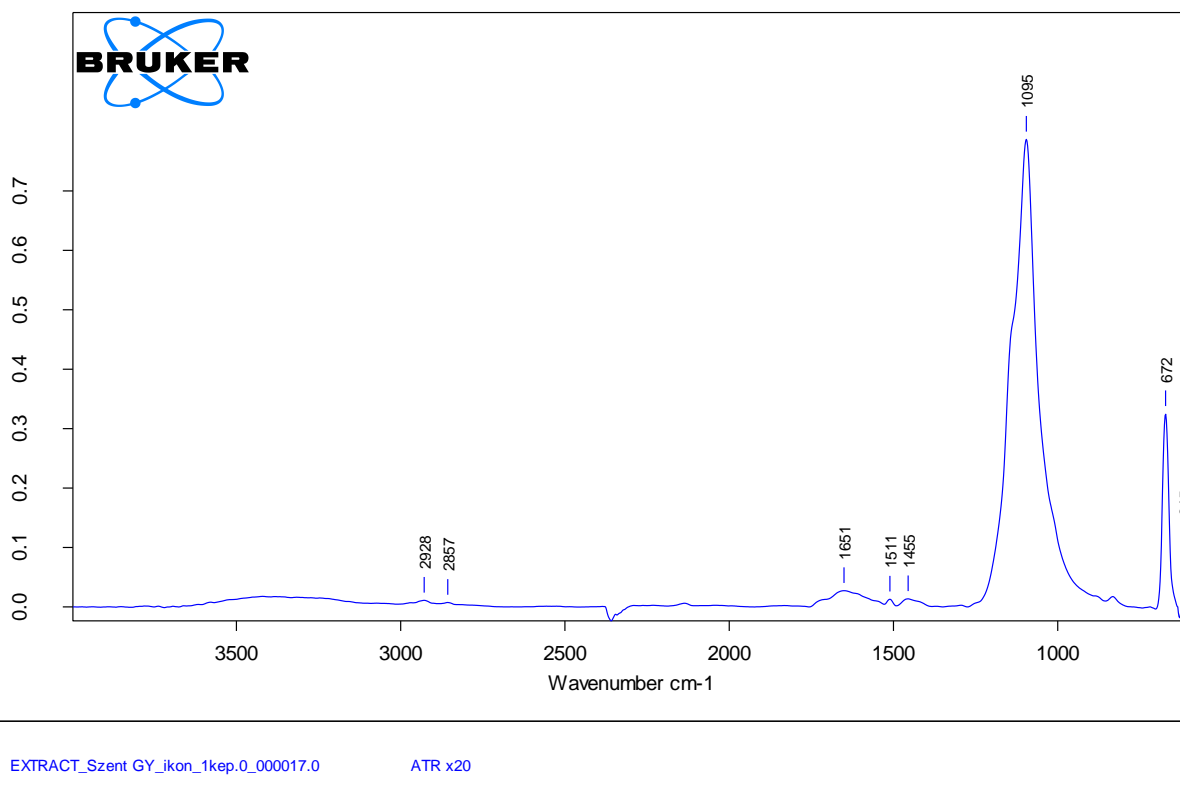
146. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 9-es spektruma

Szintén a felső sötétkék festékrétegről készült a 9-es spektrum. A szerves csúcsok karbonátokhoz (ólomfehér (?)) 1418, 672  $\text{cm}^{-1}$ ) és gipszhez (1100, 874) tartozhatnak. A szerves alkotórészekhez a metilén csoport rezgései (2924, 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) és az 1648, 1546  $\text{cm}^{-1}$  (fehérje?) körüli abszorpciók társulnak.



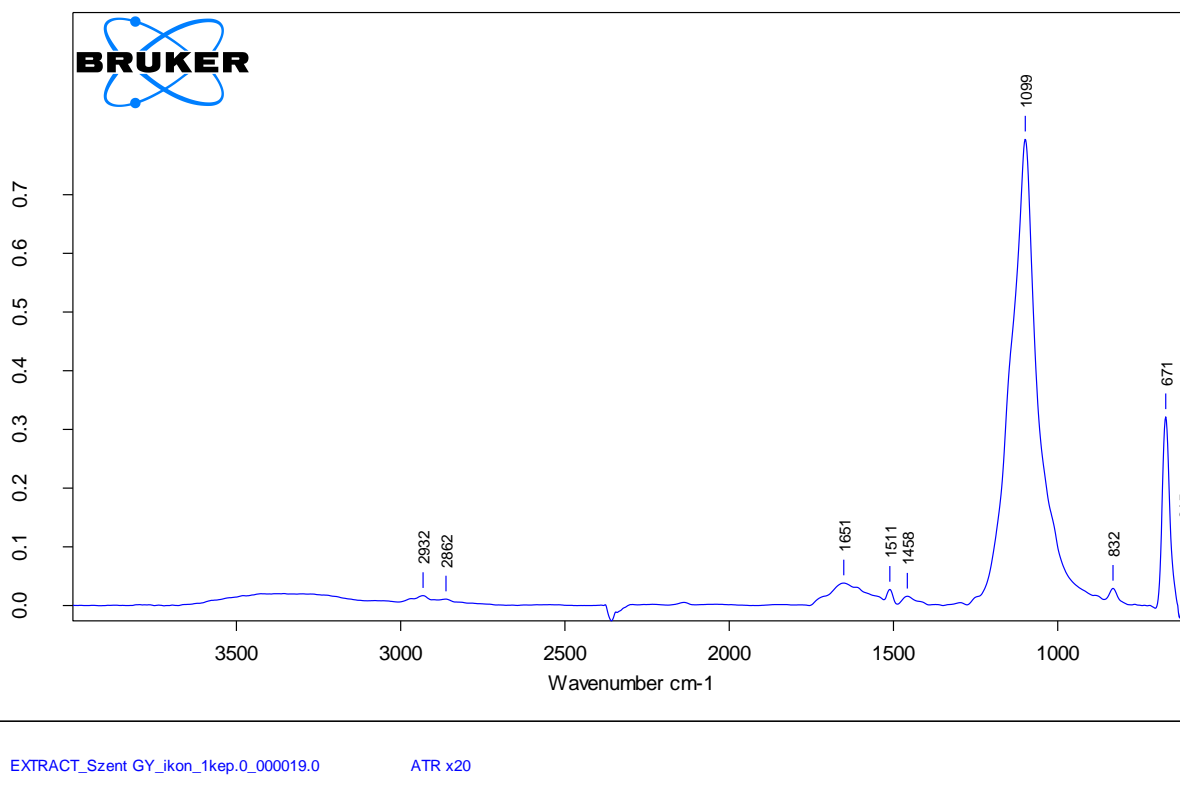
147. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 11-es spektruma

A 11-es spektrum az alsó, világosabb kék festékrétegről készült. A metilén (2928, 2856  $\text{cm}^{-1}$ ) és valószínűleg amid I (1650  $\text{cm}^{-1}$ ) abszorpciók nagyon gyengén jelennek meg. Karbonátos anyag (1452  $\text{cm}^{-1}$ ) és talán gipsz vagy szilikát (1096, 672  $\text{cm}^{-1}$ ) sávok jelentkeznek a spektrumon. Az epoxi egy csúcsa 1512  $\text{cm}^{-1}$ -nél szintén megtalálható.



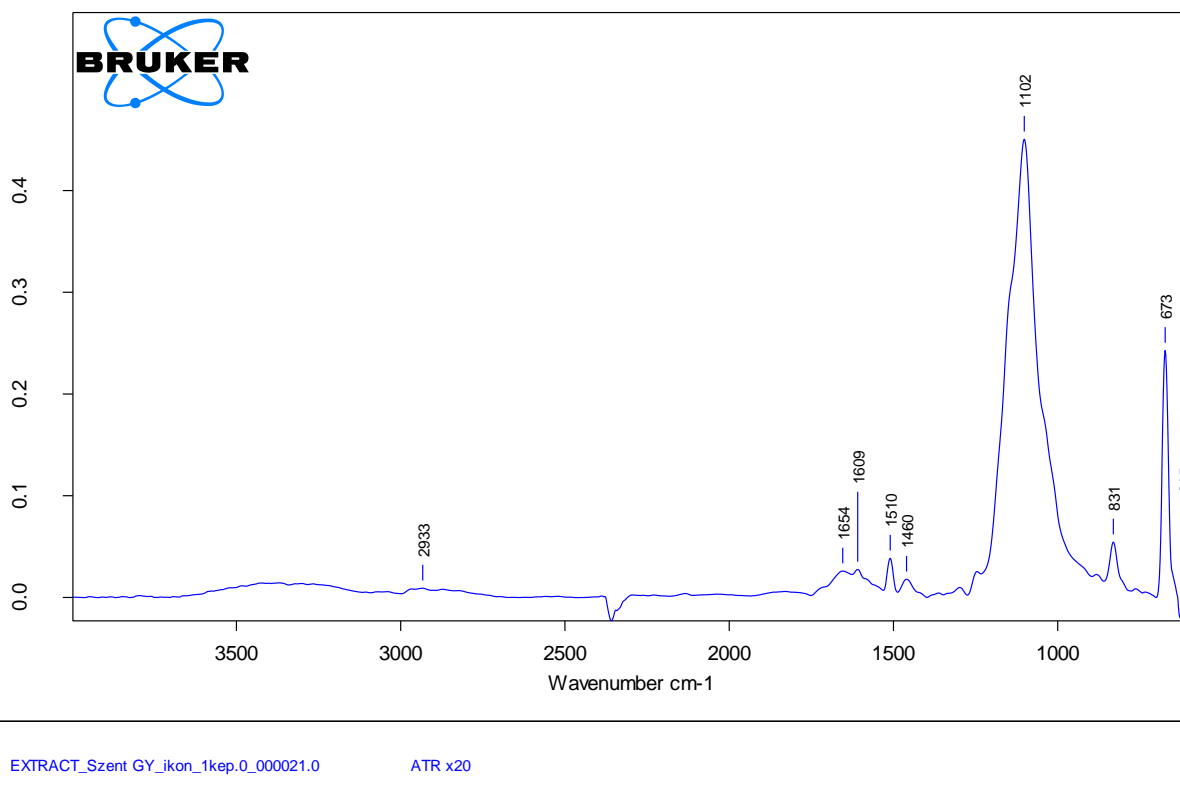
148. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 17-es spektruma

A 17-es spektrum szintén az alsó, világosabb festékrétegről készült. A szerves anyag csúcsok alig érzékelhetőek (metilén: 2928, 2857  $\text{cm}^{-1}$ , fehérje: 1651  $\text{cm}^{-1}$ ). A spektrumot a szervetlen összetevő csúcsok határozzák meg 1095 és 672  $\text{cm}^{-1}$ -nél (gipsz (?) szilikát (?)).



149. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 19-es spektruma

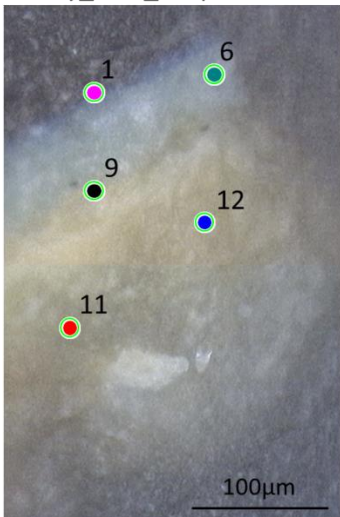
A 19-es spektrum nagyon hasonlít az előző két felvételhez (11, 17). A szerves anyagokat jelző sávok alig érzékelhetőek (metilén 2932, 2862 cm<sup>-1</sup> és amid I 1651 cm<sup>-1</sup>). A meghatározó csúcsok szerves anyaghoz (gipsz/szilikát (?)) tartoznak 1099 és 671 cm<sup>-1</sup>-nél. 1511 cm<sup>-1</sup>-nél a beágyazó anyag egy sávja is látható.



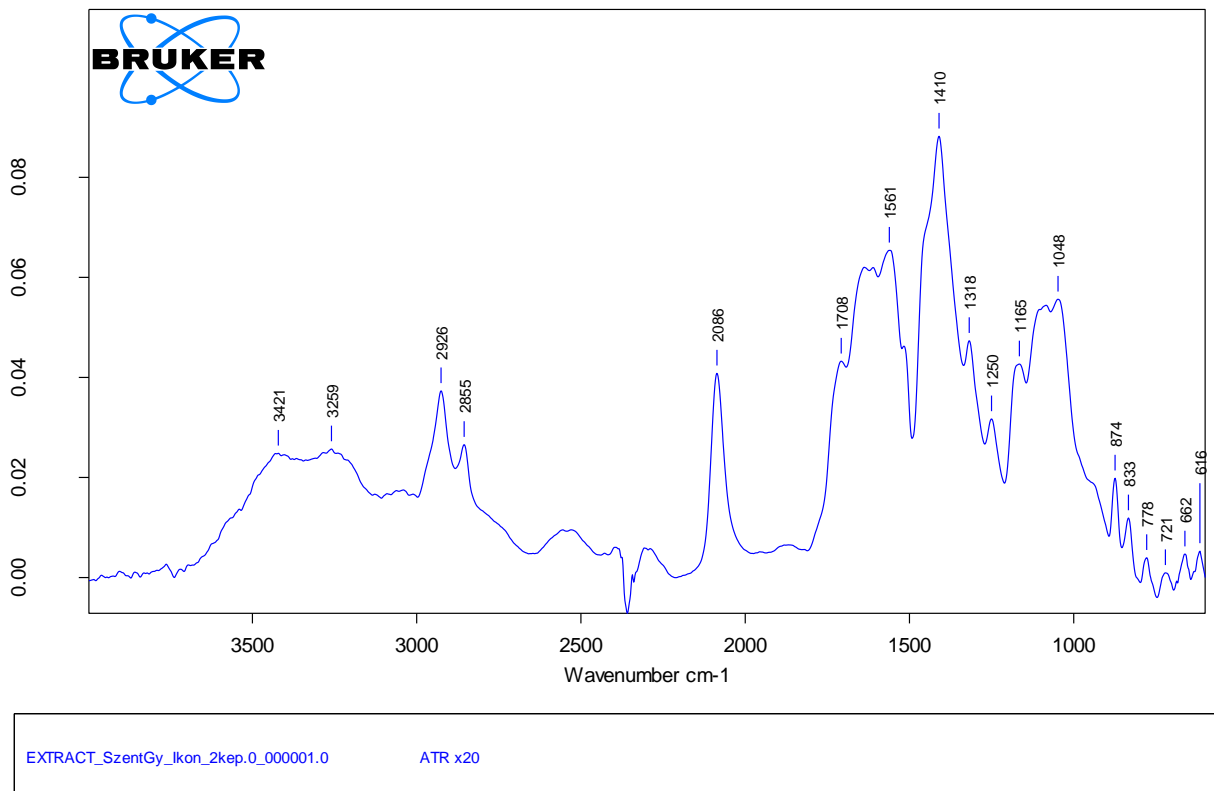
150. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 21-es spektruma

Szintén az alapozóról készült a 21-es spektrum. Az előző négy felvételhez nagyon hasonló, egy szervesetlen összetevő adja a legerősebb sávokat 1102 és 673  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Az epoxinak három csúcsa jelenik meg 1609, 1510 és 831  $\text{cm}^{-1}$ -nél. Egy nagyon gyenge abszorpció 1654  $\text{cm}^{-1}$ -nél talán utalhat fehérjére. A metilén csoport rezgése közül csak a 2933  $\text{cm}^{-1}$ -nél található látjuk.

SztGy\_ikon\_2kep



151. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének mérési pontjai

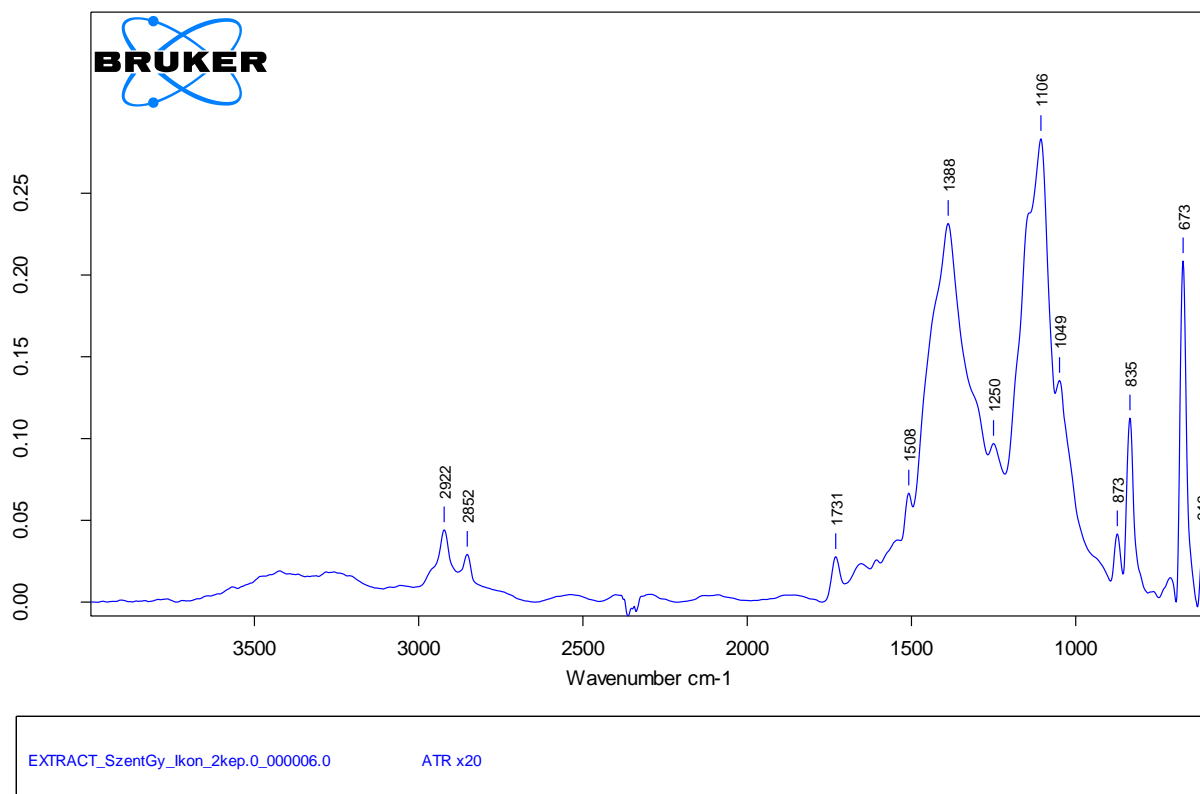


152. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 1-es spektruma

A festményről egy második sorozat mérés is készült. Az 1-es spektrumot a sötétebb felső festékrétegről vettük fel. A szerves sávok nagyrészt karbonátokra (ólomfehér (?)) 1388, 1049, 673 cm<sup>-1</sup>) jellemzőek, de valószínűleg gipsz, vagy valamilyen szilikát (3421, 3259, 1165, 874 cm<sup>-1</sup>) is található benne. A poroszkék cianát csúcsa 2086 cm<sup>-1</sup>-nél intenzíven jelentkezik. Néhány epoxi sáv is látható (1250, 833 cm<sup>-1</sup>). A szerves anyagra a metilén

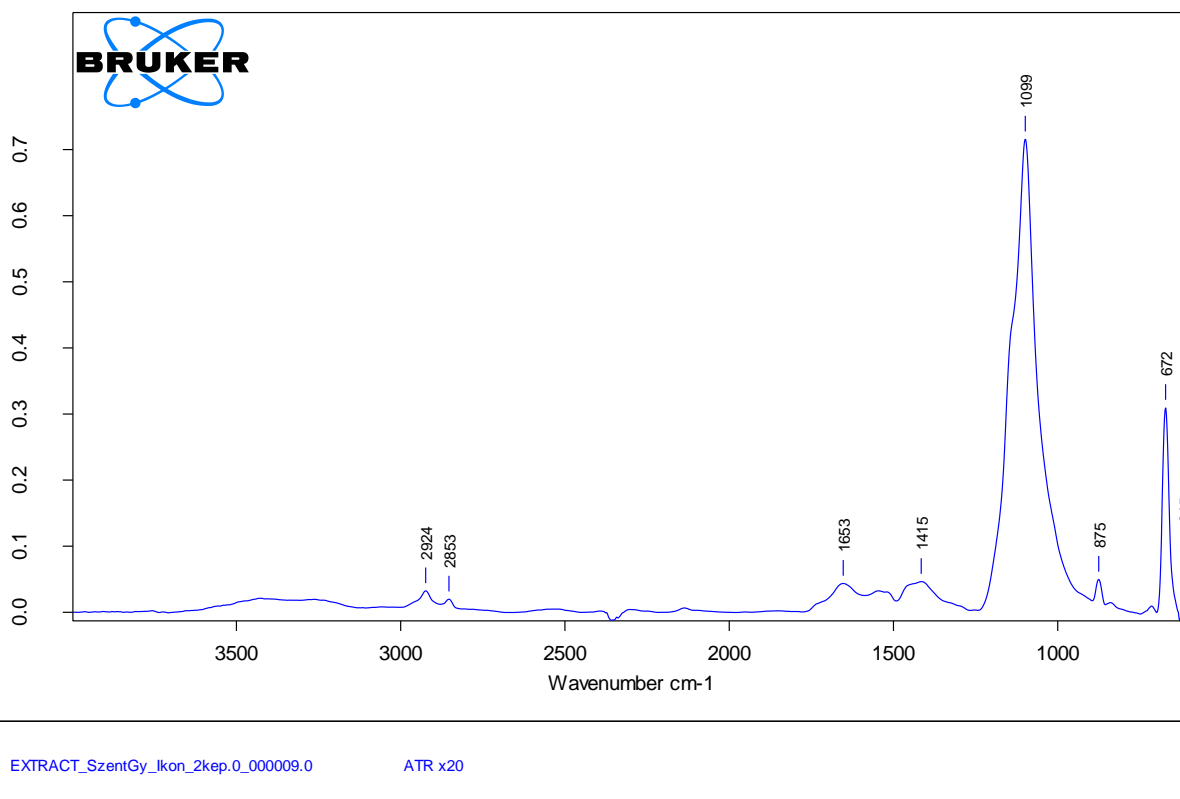


csúcsok (2926, 2855  $\text{cm}^{-1}$ ) mellett 1708  $\text{cm}^{-1}$ -nél egy (olaj?) abszorpció utal, illetve az 1561  $\text{cm}^{-1}$ -nél található rezgés (fehérje?) sávja.



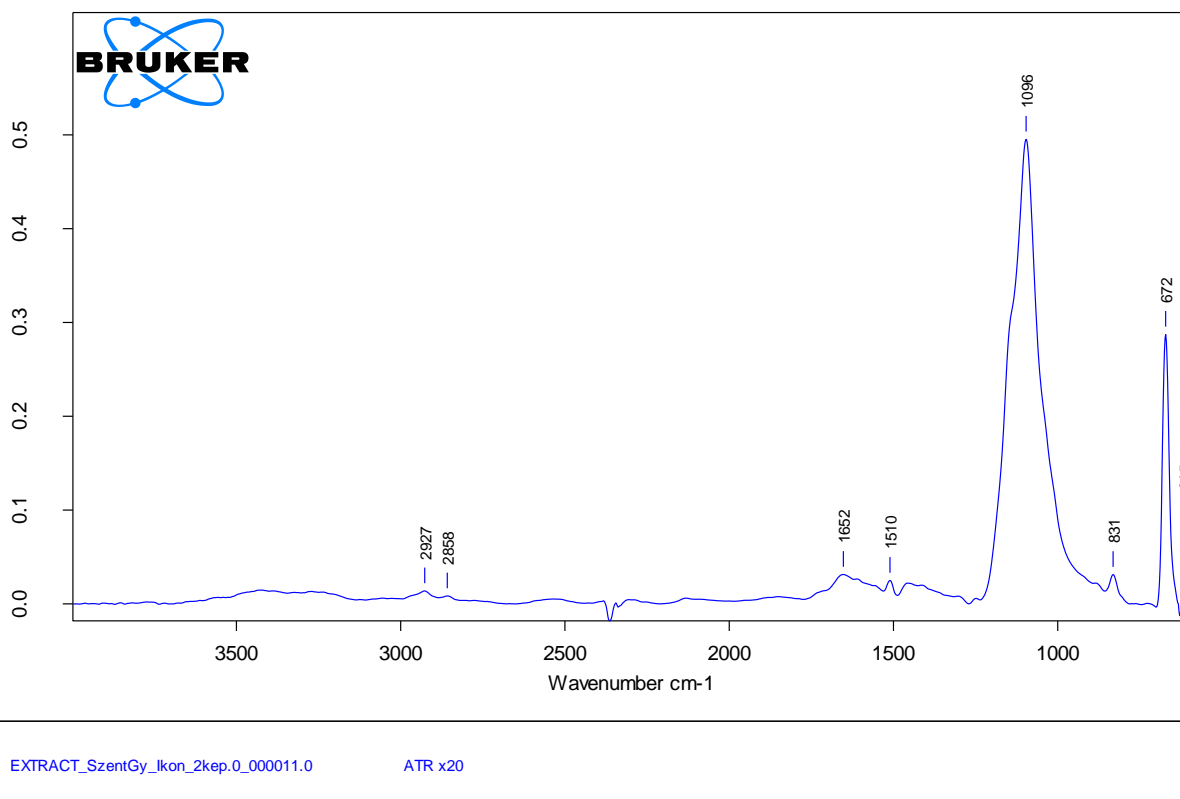
153. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 6-os spektruma

A 6-os spektrumot az alsó, világosabb festékrétegről készítettük. A szerves anyagok sávjai az előző mintához hasonlóan karbonátra (ólomfehér (?)) 1388, 1049, 673  $\text{cm}^{-1}$ ) és gipszre jellemzőek (1106, 873  $\text{cm}^{-1}$ ). Néhány epoxi sáv mellett (1508, 1250, 835  $\text{cm}^{-1}$ ) a szerves anyagra a metilén csúcsok (2922, 2852  $\text{cm}^{-1}$ ) és 1731  $\text{cm}^{-1}$ -nél egy (olaj) abszorpció utal. Ólomfehér tartalom esetén az utóbbi sávnál a pigmentnek is lehet gyenge sávja, ami átfed a kötőanyaggal.



154. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 9-es spektruma

A 9-es spektrum az alsó festékréteg és az alapozó határán készült. A szerves anyagra a metilén csoportok rezgései (2924 és 2853 cm<sup>-1</sup>) és egy gyenge abszorpció 1653 cm<sup>-1</sup>-nél utalhat, de gipsz tartalom esetén ez bizonytalan. A további sávok karbonátos anyagra (1415, 672 cm<sup>-1</sup>) és gipszre (1099, 875 cm<sup>-1</sup>) jellemzőek.



155. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 11-es spektruma

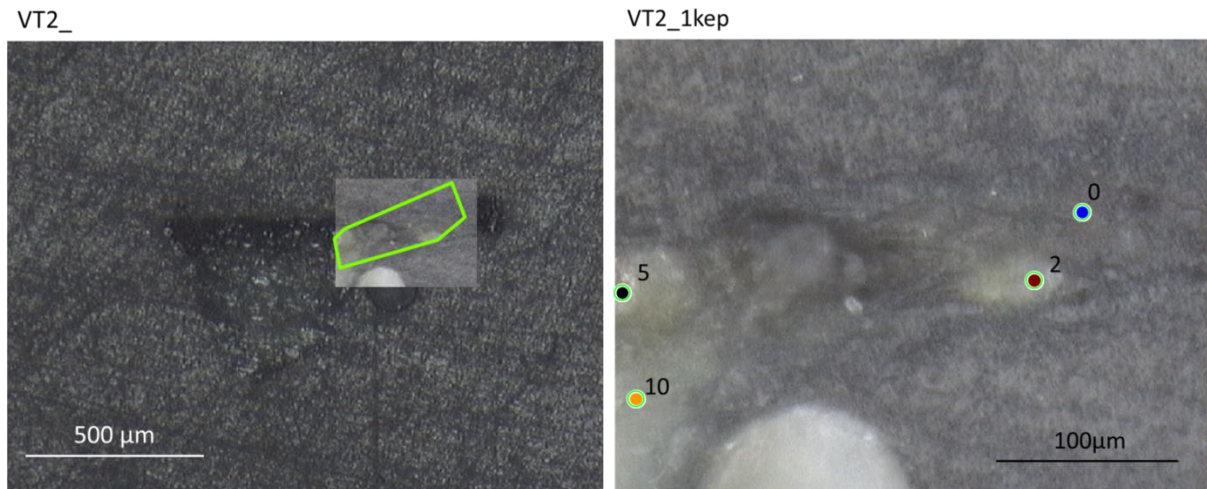
Az alapozóról készített 11-es spektrumon (csakúgy, mint az első mérés sorozat alapozóról felvett görbéin) a szerves anyag csúcsok nagyon gyengén jelentkeznek. A metilén csoport rezgései 2972 és 2858  $\text{cm}^{-1}$ -nél alig láthatóak, a fehérjére jellemző rezgések közül 1652  $\text{cm}^{-1}$  körül talán az amid I látható, de a gipsz tartalom miatt ez kérdéses. Az epoxi sávjai találhatóak 1510 és 831  $\text{cm}^{-1}$ -nél. A szervesen töltőanyag valószínűleg gipsz (1096, 672  $\text{cm}^{-1}$ ).

A legfelső, sötétebb kék festékrétegben igazolható a poroszkék tartalom a cianát csoport rezgésével. Az alsó, világosabb rétegről készített egyik spektrumon ez az abszorpció nem jelenik meg. A festékrétegeknél megjelenik az olajra utaló csúcs, néhol pedig mellette gyenge sávok az amid I kötés régiójában (1650  $\text{cm}^{-1}$  körül). Az alapozó kötőanyaga valószínűleg fehérje, de a gipsz töltőanyag, és a nagyon gyenge abszorpciók miatt 1650  $\text{cm}^{-1}$  körül ez nem egyértelműen kijelenthető.

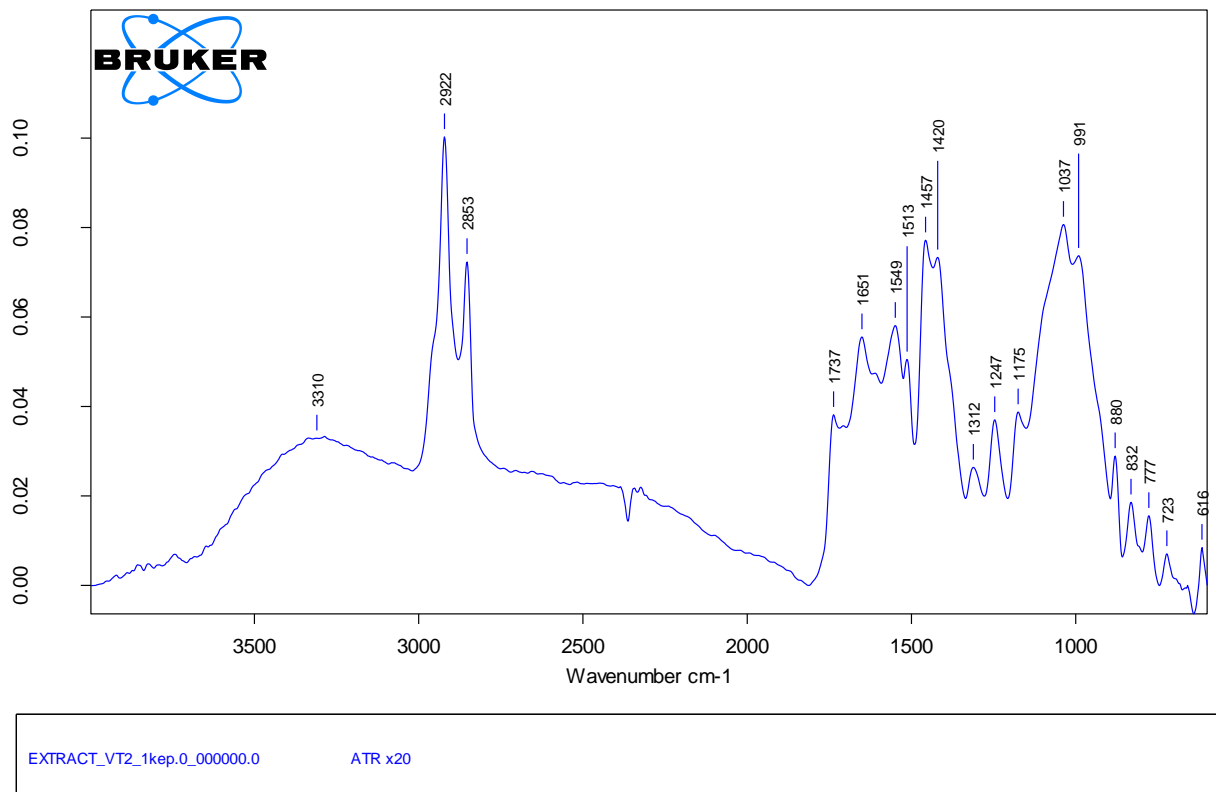
## VT 2

**Horváth I.: Szent István vértanú, 1880, vászon, olaj**

VT vizsgálatai alapján; alapozó: ólomfehér tartalmú



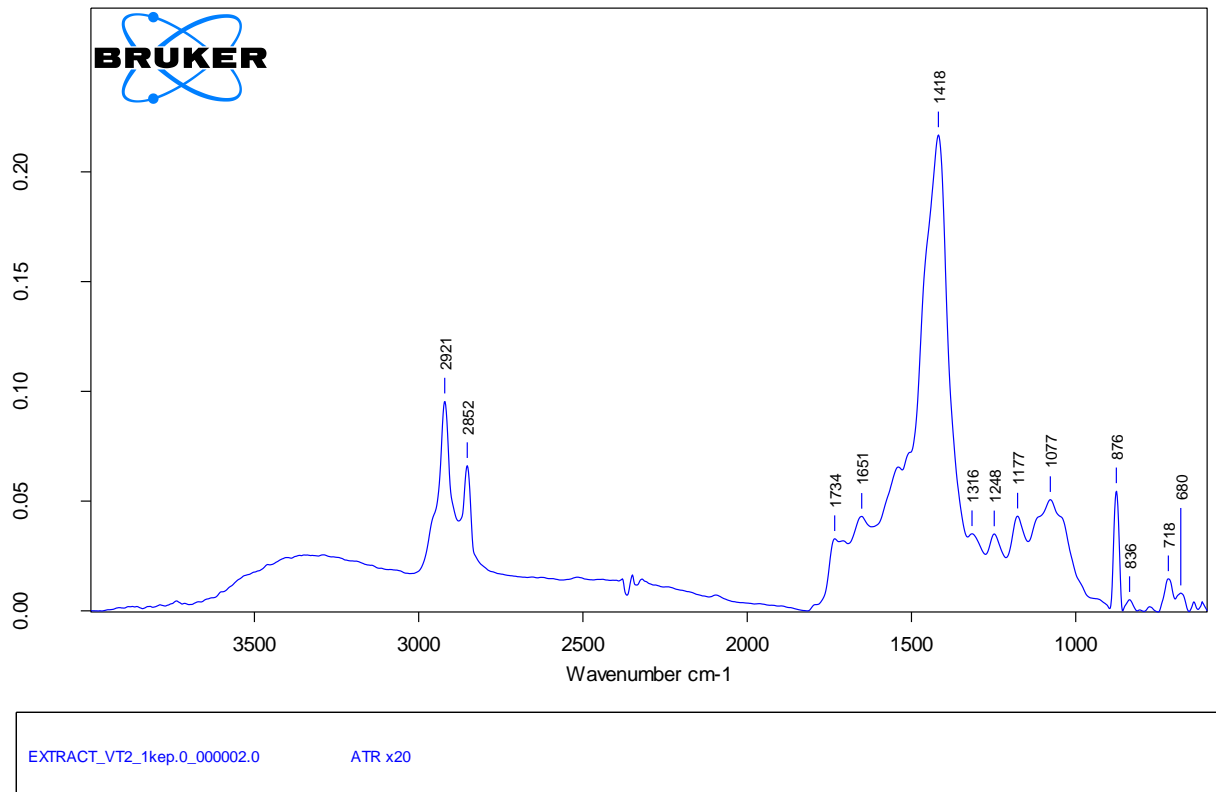
156. kép: A VT 2 jelű minta mérési pontjai



157. kép: A VT 2 jelű minta „0” jelű spektruma

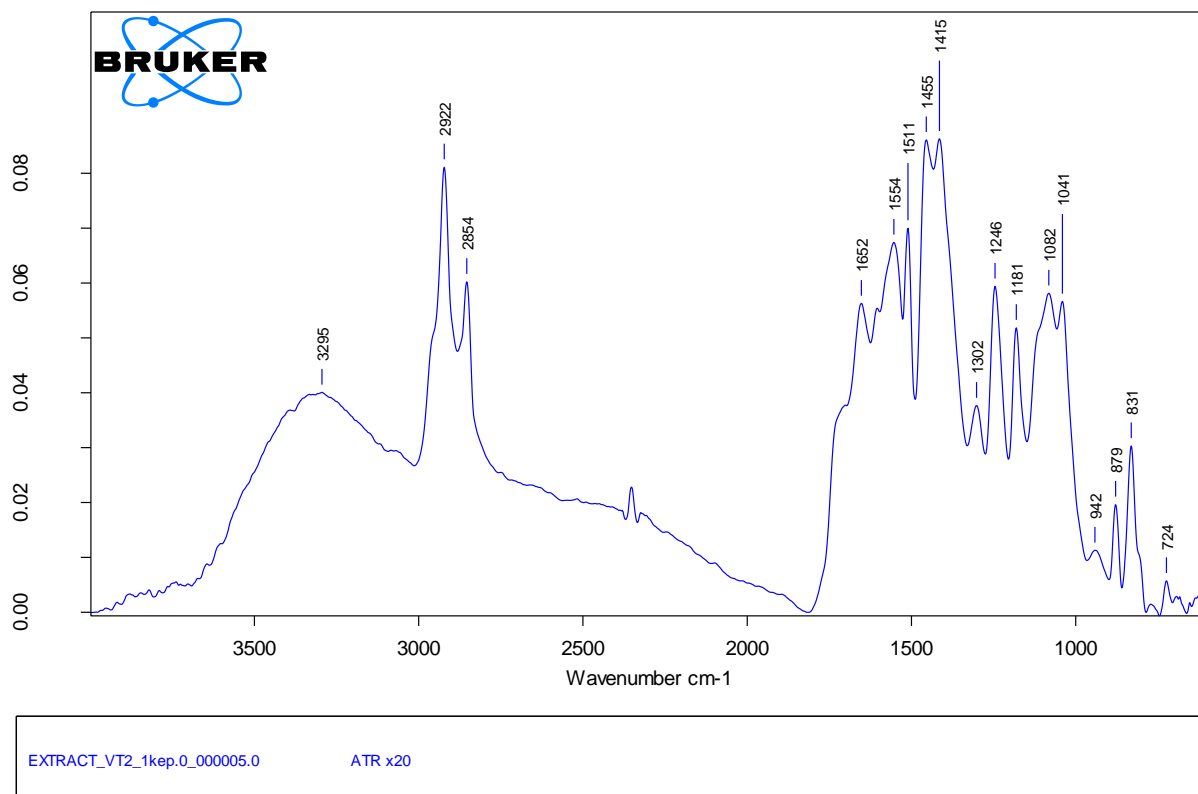
A „0” jelű spektrum a festékrétegről készült. A metilén ( $2922, 2853 \text{ cm}^{-1}$ ) és epoxi csúcsok ( $1513, 1457, 1247, 832 \text{ cm}^{-1}$ ) nagyon intenzíven jelentkeznek.  $1737 \text{ cm}^{-1}$ -nél olaj tartalomra utaló karbonil csúcs található,  $1651$  és  $1549 \text{ cm}^{-1}$ -nél pedig fehérjére jellemző

sávok. A szerves összetevők karbonátos ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ) vagy szilikátos ( $1037, 991\text{ cm}^{-1}$ ) anyagok lehetnek.



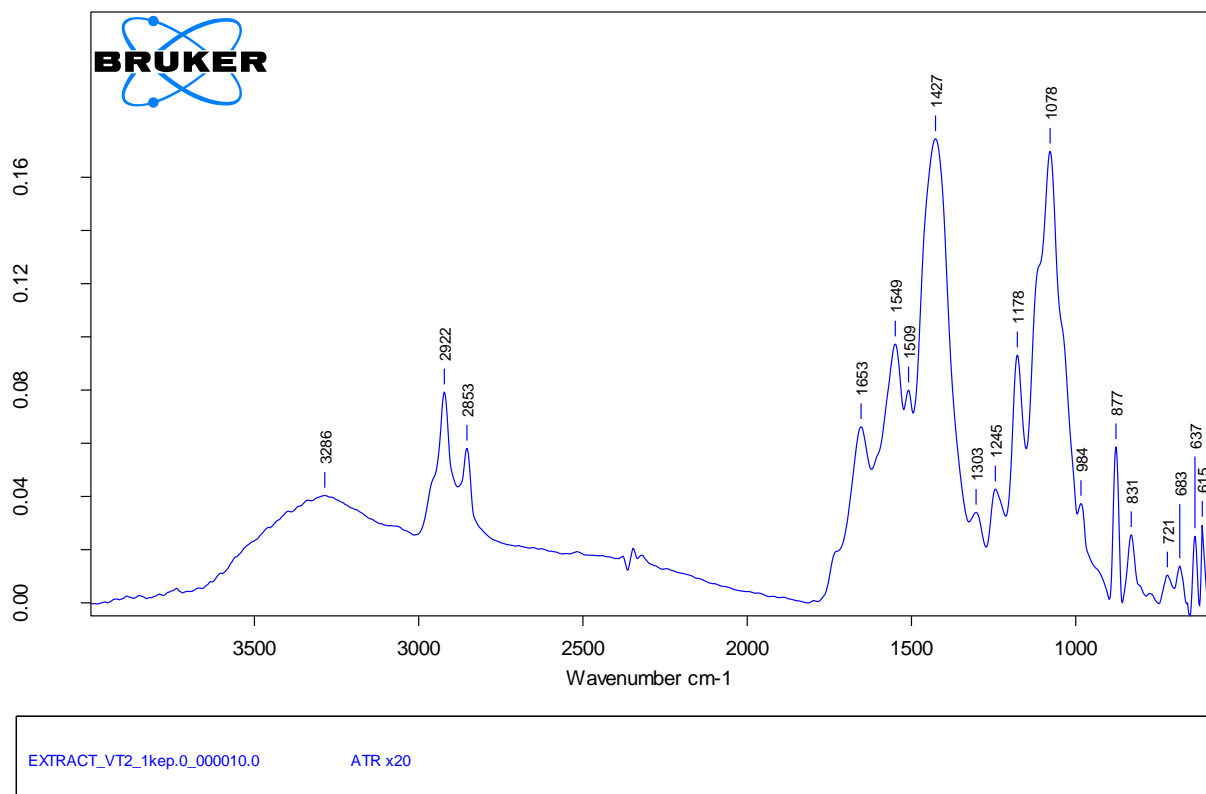
158. kép: A VT 2 jelű minta 2-es spektruma

A 2-es spektrum az alapozó és festékréteg határán készült. A szerves csúcsok nagyrészt karbonátra jellemzőek ( $1418, 1077, 718\text{ cm}^{-1}$ ). Az epoxi sávjai láthatóak  $1248$  és  $836\text{ cm}^{-1}$ -nél. A szerves anyagokat az intenzív metilén csúcsok ( $2921$  és  $2852\text{ cm}^{-1}$ ) jelzik,  $1734\text{ cm}^{-1}$ -nél egy abszorpció olaj tartalomra utal,  $1651\text{ cm}^{-1}$ -nél pedig egy másik valószínűleg fehérjére.



159. kép: A VT 2 jelű minta 6-os spektruma

Az 5-ös spektrumot szintén az alapozó és a festékréteg határán vettük fel. A nagyon éles epoxi csúcsok (1511, 1455, 1246, 1182, 831  $\text{cm}^{-1}$ ) mellett 1652 körül fehérjét jelző sáv is látható, az 1554-nél látható sáv az intenzitása miatt bizonytalan, hogy szerves anyagot jelez-e. Az O-H rezgés abszorpciója 3925  $\text{cm}^{-1}$  körüli csúccsal talán szintén a fehérjéhez köthető. A metilén csoport rezgései is nagyon élesen jelentkeznek (2922 és 2854  $\text{cm}^{-1}$ ), valószínűleg a műgyanta átfedés miatt. A szervetlen anyag valószínűleg karbonátos (ólomfehér? 1415, 1041  $\text{cm}^{-1}$ ).



160. kép: A VT 2 jelű minta 10-es spektruma

A 10-es spektrumot az alapozóról készítettük. A legerősebb abszorpciók a szervesetlen összetevőkhöz kapcsolódnak (karbonátok  $1427$ ,  $1078$ ,  $721$ ,  $683$   $\text{cm}^{-1}$ ), de a metilén csoport sávjai ( $2922$  és  $2853$   $\text{cm}^{-1}$ ) is nagyon intenzívek, valamint az epoxi csúcsai ( $1509$ ,  $1245$ ,  $1178$ ,  $831$   $\text{cm}^{-1}$ ). Valószínűleg fehérjére utal a csúcs  $1653$   $\text{cm}^{-1}$ -nél, az  $1549$   $\text{cm}^{-1}$ -nél található sáv az intenzitása miatt kérdéses, hogy amid II sáv-e.

A minta alapozójában valószínűleg fehérje található, de erre spektrumonként csak egy-egy sáv utal. A festékrétegben valószínűleg olaj a kötőanyag, de ólomfehér tartalomra utaló abszorpciók is megjelennek, így az olaj karakterisztikus sávjánál  $1740$   $\text{cm}^{-1}$  körül lehetnek átfedések a szerves és szervesetlen anyagok között.

## **A FTIR mérések eredményeinek összefoglalása a dolgozatban szereplő ismeretlen összetételű minták esetében**

A keresztmetszetek vizsgálatának előnye, hogy rétegenként tudjuk a mintát elemezni. Ugyanakkor a műszer beállításának esetleges pontatlansága (a mérési hely bizonytalansága), az ATR fej esetleges szennyeződése (a puha rétegekből a kristályra „tapadhat” anyag), vagy a túl vékony rétegek (5 mikron körül) a mérések megbízhatóságát befolyásolhatják.

Az epoxi beágyazó anyag aktív a közepső infravörösben, vagyis vannak sávjai, amelyek átfedhetnek, vagy befolyásolhatják az olaj vagy fehérje kötőanyag csúcsokat. A metilén (CH<sub>2</sub>) csoport a műgyanta esetében is megjelenik, akár csak az olaj és fehérje esetében, de 1510 és 1245 cm<sup>-1</sup> körüli csúcsai a fehérje 1550 és 1320 cm<sup>-1</sup> körüli abszorpcióira is hatással lehetnek. Olajtartalomnál a karbonil (1740 cm<sup>-1</sup>) sávon kívül a metilén csoportok rezgése meghatározó lehet, de ha a beágyazó gyanta is rendelkezik itt abszorpciókkal, az értékelés bizonytalanná válik.

Az O-H kötések rezgéseit 3280 cm<sup>-1</sup> körül a kötőanyaghoz (fehérje) társíthatjuk, de az epoxi, gipsz, ólomfehér, vagy agyagásványok (szilikátok) csúcsai szintén megjelenhetnek ebben a régióban. A széles, lapos görbék egyesülhetnek, és a legintenzívebb sáv csúcsa lesz látható.

A szerves anyagok sávjai minden esetben intenzívebben jelennek meg a spektrumokon, mint a szerves összetevőké. Ennek egyik oka, hogy nagyobb mennyiségben találhatóak meg a rétegekben (kb. 1:3 arányban). Az alapozókban gyakran használt gipsz, karbonát és a festékrétegekre jellemző ólomfehér is befolyásolhatják a kötőanyag csúcsokat. A gipsz 1680 és 1620 cm<sup>-1</sup> körüli csúcsai a fehérjék amid I sávjaival átfedhetnek, a karbonátok nagyon erős abszorpciójuk található 1400-1420 cm<sup>-1</sup> körüli csúccsal, ami az amid III és az 1320 cm<sup>-1</sup> körüli fehérje rezgést takarhatja ki. Az ólomfehér gyenge csúcsa 1737 cm<sup>-1</sup> körül átfedhet az olaj karbonil (1740 cm<sup>-1</sup>) sávjával, ugyanakkor öregedett réteg esetén fémszappanokat jelző csúcsok is keletkezhetnek, amelyek megerősíthetik a száradó olaj használatát.

Összegezve kijelenthetjük, hogy a dolgozathoz minden megmért mintában rétegenként átlagosan egy, esetleg kettő csúcs utalhat a kötőanyagra. A sávok általában gyengén jelentkeznek, és a szerves töltőanyag csúcsok valamilyen mértékben átfedik vagy befolyásolják azokat. A mérési eredményeket ezért a pontosabb következtetésekhez célszerű kiegészíteni egyéb tesztekkel (pl. oldhatósági vizsgálat, GC-MS, ELISA a szerves összetevőkre, SEM-EDS, XRD a szerves anyagokra stb.). A FTIR mérések hozzájárulnak



a műtárgyak kötőanyagainak megismeréséhez, de egy vizsgálat sor részeként alkalmazva lehetnek a leghasznosabbak.

## VI. A KÉT ELJÁRÁS EREDMÉNYEINEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA (FTIR MÉRÉSEK ÉS FLUORESZECENS SZÍNEZÉSEK)

A dolgozatban szereplő ismeretlen összetételű mintákkal kapott eredmények alapján

### Értékelési szempontok

*A FTIR mérési eredmények és a színezésekkel kapott eredmények összehasonlítása*

- *teljesen egyezik:* a vizsgált réteg színezéssel kapott eredménye egyértelmű, és teljesen egyezik a mérés eredményével
- *részben egyezik:* a vizsgált réteg színezéssel kapott eredménye nem egyértelmű, de a mérések szerint a kötőanyag egyezik, vagy a mérések szerint keverék a kötőanyag és a színezés eredménye pozitív
- *egyezik valamilyen mértékben:* a színezésekkel kapott eredmények részben vagy teljesen egyeznek a mérési eredményekkel
- *nem egyezik:* a színezés szerint nem a méréssel megállapított kötőanyagot tartalmazza a réteg
- *nem értékelhető:* vagy a mérési eredményekből vagy a színezéses tesztből nem tudunk a kötőanyagra következtetni

### **RHODAMINE B**

A táblázat csak az ismeretlen összetételű mintáknak azokat a rétegeit tartalmazza, amelyekről FTIR mérés és színezéses teszt is készült (a Rhodamine B-vel ismeretlen összetételű minták megszínezéséről készített táblázat alapján)

	<b>mérés és színezés 1</b>	<b>mérés és színezés 2</b>
<i>Számszerű eredmények</i>		
egyezik	4	2
részben egyezik	14	16
<b>egyezik valamilyen mértékben</b>	<b>18</b>	<b>18</b>
nem egyezik	4	4
nem értékelhető	5	5
<i>Összes vizsgált (megmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>27</b>	<b>27</b>
<i>Százalékos eredmények</i>		
egyezik	14,8%	8,6%

részben egyezik	51,8%	59,2%
<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>66,6%</b>	<b>66,6%</b>
nem egyezik	14,8%	14,8%
nem értékelhető	18,5%	18,5%
<i>Összes vizsgált (megmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

41. táblázat: A Rhodamine B reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése

A vízmentes színezések 14,8%-a, a víz hozzáadásával végzett teszteknek 8,6%-a egyezik teljesen a mérési eredményekkel.

A víz nélküli színezések 51,8%-a, a víz hozzáadásával kivitelezett teszteknek pedig az 59,2%-a egyezik részben a mérésekkel.

A víz hozzáadásával végzett és a vízmentes színezések egyaránt 66,6%-a szerint tartalmazzák a rétegek a mérésekkel megállapított kötőanyagot (kizárólag azt, vagy más kötőanyag mellett).

A víz hozzáadásával végzett színezéseknek és a víz nélküli teszteknek egyaránt a 14,8%-a nem egyezik a mérési eredmények szerinti kötőanyaggal.

Az összes réteg 18,5%-ánál nem tudunk a kötőanyagra következtetni.

## Összegzés

A színezéseket és a méréseket összevetve viszonylag alacsony a teljesen megegyező eredmények (egyértelmű pozitív elszíneződés és kizárólag olaj tartalom méréssel) száma, ez 10-15% körüli. Ezzel szemben a bizonytalan, vagy részben egyező adatok 50-60%-ot tesznek ki. Összességében a színezések kb. 66%-a egyezik valamilyen mértékben az FTIR mérések eredményével.

Tehát a Rhodamine B-vel végzett színezések eredményei a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú mintáknál kb. 66%-ban egyeznek az FTIR mérések eredményeivel.

## DICHLOROFLUORESCEIN

A táblázat csak a mintáknak azokat a rétegeit tartalmazza, amelyekről FTIR mérés és színezéses teszt is készült (a Dichlorofluorescein-nel ismeretlen összetételű minták megszínezéséről készített táblázat alapján)

	mérés és színezés 1	mérés és színezés 2
<b>Számszerű eredmények</b>		
egyezik	3	3
részben egyezik	9	10
<b>egyezik valamilyen mértékben</b>	12	13
nem egyezik	5	4
nem értékelhető	-	-
<i>Összes vizsgált (mégmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>17</b>	<b>17</b>
<b>Százalékos eredmények</b>		
egyezik	17,6%	17,6%
részben egyezik	52,9%	58,8%
<b>egyezik valamilyen mértékben</b>	<b>70,5%</b>	<b>76,4%</b>
nem egyezik	29,4%	23,5%
nem értékelhető	-	-
<i>Összes vizsgált (mégmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

42. táblázat: A 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése

A vízmentes és a víz hozzáadásával végzett teszteknek egyaránt 17,6%-a egyezik teljesen a mérési eredményekkel.

A víz hozzáadásával kivitelezett tesztek 58,8%-a, a víz nélküli színezések 52,9%-a egyezik részben a mérésekkel.

A víz hozzáadásával végzett színezések 76,4%-a, a víz hozzáadása nélküli színezések 70,5%-a szerint tartalmazzák a rétegek a mérésekkel megállapított kötőanyagot.

A víz hozzáadásával végzett színezéseknek a 23,5%-a nem egyezik a mérési eredmények szerinti kötőanyaggal, a víz nélküli teszteknek pedig a 29,4%-a.

Minden vizsgált réteget értékelni tudtunk.

## Összegzés

A színezéseket és a méréseket összevetve viszonylag alacsony a teljesen megegyező eredmények (egyértelmű pozitív elszíneződés és kizárólag olaj tartalom méréssel) száma, vagyis 18% körüli. Ezzel szemben a bizonytalan, vagy részben egyező adatok 50-60% közöttiek. Összességében a színezések kb. 70-76%-a egyezik valamilyen mértékben az FTIR mérések eredményével.

Tehát a 2,7 Dichlorofluorescein-nel végzett színezések eredményei a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú mintáknál 73%-ban egyeznek az FTIR mérések eredményeivel.

### *A Rhodamine B és a Dichlorofluorescein eredményeinek összehasonlítása a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú minták esetében az FTIR mérésekkel*

		mérés és színezés 1	mérés és színezés 2
<b>RHOD</b>	egyeznek	14,8%	8,6%
	részben egyeznek	51,8%	59,2%
	<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>66,6%</b>	<b>66,6%</b>
	nem egyeznek	14,8%	14,8%
	nem értékelhető	18,5%	18,5%
<b>DIC</b>	egyeznek	17,6%	17,6%
	részben egyeznek	52,9%	58,8%
	<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>70,5%</b>	<b>76,4%</b>
	nem egyeznek	29,4%	23,5%
	nem értékelhető	-	-

43. táblázat: A Rhodamine B és a Dichlorofluorescein eredményeinek összehasonlítása a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú minták esetében az FTIR mérésekkel

A Rhodamine B-vel végzett színezések mindkét módon kb. 66%-ban egyeztek valamilyen mértékben az FTIR mérések eredményeivel, ugyanez az adat a Dichlorofluorescein esetében 70-75% körüli.

## FLUORESCAMINE

A táblázat csak a mintáknak azokat a rétegeit tartalmazza, amelyekről FTIR mérés és színezéses teszt is készült (a *Fluorescamine*-nal ismeretlen összetételű minták megszínezéséről készített táblázat alapján)

	mérés és színezés 1	mérés és színezés 2
<b><i>Számszerű eredmények</i></b>		
egyeznek	8	4
részben egyeznek	8	9
<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>16</b>	<b>13</b>
nem egyeznek	10	8
nem értékelhető	7	12
<i>Összes vizsgált (mégmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>33</b>	<b>33</b>
<b><i>Százalékos eredmények</i></b>		
egyeznek	24,2%	12,1%
részben egyeznek	24,2%	27,2%
<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>55%</b>	<b>39,3%</b>
nem egyeznek	30,3%	24,2%
nem értékelhető	21,2%	36,3%
<i>Összes vizsgált (mégmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

44. táblázat: A Fluorescamine reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése

Az előkezelés nélküli tesztek 24,2%-a, előkezelést követő színezések 12,1%-a egyezik teljesen a mérési eredményekkel.

Az előkezelést követő tesztek 27,2%-a, az előkezelés nélküli színezések 24,2%-a egyezik részben a mérésekkel.

Az előkezelés nélküli tesztek 55%-a, az előkezeléssel végzett színezések 39,3%-a szerint tartalmazzák a rétegek a mérésekkel megállapított kötőanyagot.

Az előkezeléssel végzett színezéseknek a 24,2%-a nem egyezik a mérési eredmények szerinti kötőanyaggal, az előkezelés nélküli teszteknek pedig a 30,3%-a.

Az előkezelés nélküli tesztek 21,2%-ánál, az előkezelést követő színezések 36,3%-ánál nem tudunk a kötőanyagra következtetni.

## Összegzés

A színezéseket és a méréseket összevetve a teljesen megegyező eredmények (egyértelmű pozitív elszíneződés és kizárólag olaj tartalom méréssel) száma 12-24% körüli. A bizonytalan, vagy részben egyező adatok száma előkezelés hatására kismértékben nőtt. Összességében a színezések kb. 40-55%-a egyezik valamilyen mértékben az FTIR mérések eredményével.

Tehát a Fluorescamine-nal végzett színezések eredményei a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú mintáknál kb. 40-55%-ban egyeznek az FTIR mérések eredményeivel.

## TRITC

A táblázat csak a mintáknak azokat a rétegeit tartalmazza, amelyekről FTIR mérés és színezéses teszt is készült (*a Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate-tal ismeretlen összetételű minták megszínezéséről készített táblázat alapján*)

	<b>mérés és színezés 1</b>	<b>mérés és színezés 2</b>
<b><i>Számszerű eredmények</i></b>		
egyezik	3	2
részben egyezik	12	10
<b>egyezik valamilyen mértékben</b>	<b>15</b>	<b>12</b>
nem egyezik	7	9
nem értékelhető	8	9
<i>Összes vizsgált (megmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>30</b>	<b>30</b>
<b><i>Százalékos eredmények</i></b>		
egyezik	10%	6,6%
részben egyezik	40%	33,3%

<b>egyezik valamilyen mértékben</b>	<b>50%</b>	<b>40%</b>
nem egyezik	23,3%	30%
nem értékelhető	26,6%	30%
<i>Összes vizsgált (megmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

45. táblázat: A Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése a feltételezett kötőanyaggal

Az előkezelés nélküli tesztek 10%-a, előkezelést követő színezések 6,6%-a egyezik teljesen a mérési eredményekkel.

Az előkezelés nélküli színezések 40%-a, az előkezelést követő tesztek 33,3%-a egyezik részben a mérésekkel.

Az előkezelés nélküli tesztek 50%-a, az előkezeléssel végzett színezések 40%-a szerint tartalmazzák a rétegek a mérésekkel megállapított kötőanyagot.

Az előkezelés nélküli tesztek 23,3%-a nem egyezik a mérési eredmények szerinti kötőanyaggal, az előkezeléssel végzetteknek pedig a 30%-a.

Az előkezelés nélküli tesztek 26,6%-ánál, az előkezelést követő színezések 30%-ánál nem tudunk a kötőanyagra következtetni.

### **Összegzés**

A színezéseket és a méréseket összevetve a teljesen megegyező eredmények (egyértelmű pozitív elszíneződés és kizárólag olaj tartalom méréssel) száma 6-10% körüli. A bizonytalan, vagy részben egyező adatok száma előkezelés hatására csökkent, de nőtt a nem egyező és nem értékelhetőek száma is. Összességében a színezések kb. 40-50%-a egyezik valamilyen mértékben az FTIR mérések eredményével.

Tehát a TRITC-vel végzett színezések eredményei a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú mintáknál kb. 40-50%-ban egyeznek az FTIR mérések eredményeivel.

### **LISSA**

A táblázat csak a mintáknak azokat a rétegeit tartalmazza, amelyekről FTIR mérés és színezéses teszt is készült (a *Lissamine Rhodamine sulfonyl chloride*-dal ismeretlen összetételű minták megszínezéséről készített táblázat alapján)



	<b>mérés és színezés 1</b>	<b>mérés és színezés 2</b>
<b><i>Számszerű adatok</i></b>		
egyeznek	3	4
részben egyeznek	12	13
<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
nem egyeznek	8	6
nem értékelhető	7	7
<i>Összes vizsgált (mégmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>30</b>	<b>30</b>
<b><i>Százalékos eredmények</i></b>		
egyeznek	10%	13,3%
részben egyeznek	40%	43,3%
<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>50%</b>	<b>56,6%</b>
nem egyeznek	26,6%	20%
nem értékelhető	23,3%	23,3%
<i>Összes vizsgált (mégmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

46. táblázat: A Lissamine Rhodamine sulfonil chloride reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése a feltételezett kötőanyaggal

Az előkezelést követő színezések 13,3%-a, az előkezelés nélküliek 10%-a egyezik teljesen a mérési eredményekkel.

Az előkezelést követő tesztek 43,3%-a, az előkezelés nélküliek 40%-a egyezik részben a mérésekkel.

Az előkezeléssel végzett színezések 56,6%-a, az előkezelés nélküli tesztek 50%-a szerint tartalmazzák a rétegek a mérések szerinti kötőanyagot.

Az előkezelés nélküli tesztek 26,6%-a nem egyezik a mérési eredmények szerinti kötőanyaggal, az előkezeléssel végzetteknek pedig a 20%-a.

Az összes réteg 23,3%-ánál nem tudunk a kötőanyagra következtetni.

## Összegzés

A színezéseket és a méréseket összevetve a teljesen megegyező eredmények (egyértelmű pozitív elszíneződés és kizárólag olaj tartalom méréssel) száma 10-13% körüli. A bizonytalan, vagy részben egyező adatok száma előkezelés nélkül és előkezeléssel is közel ugyanannyi (40-43%). A nem egyező eredmények száma az előkezelést követő színezésekkel valamivel alacsonyabb (27-20%). Összességében a színezések kb. 50-57%-a egyezik valamilyen mértékben az FTIR mérések eredményével.

Tehát a LISSA-val végzett színezések eredményei a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú mintáknál 50-56%-ban egyeznek az FTIR mérések eredményeivel.

### *A Fluorescamine, Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate és Lissamine Rhodamine sulfonil chloride eredményeinek összehasonlítása a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú minták esetében az FTIR mérésekkel*

		mérés és színezés 1	mérés és színezés 2
FLUR	egyeznek	24,2%	12,1%
	részben egyeznek	24,2%	27,2%
	<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>55%</b>	<b>39,3%</b>
	nem egyeznek	30,3%	24,2%
	nem értékelhető	21,2%	36,3%
	<i>Összes vizsgált (megmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>
TRITC	egyeznek	10%	6,6%
	részben egyeznek	40%	33,3%
	<b>egyeznek valamilyen mértékben</b>	<b>50%</b>	<b>40%</b>
	nem egyeznek	23,3%	30%
	nem értékelhető	26,6%	30%
	<i>Összes vizsgált (megmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

LISSA	egyezik	10%	13,3%
	részben egyezik	40%	43,3%
	<b>egyezik valamilyen mértékben</b>	<b>50%</b>	<b>56,6%</b>
	nem egyezik	26,6%	20%
	nem értékelhető	23,3%	23,3%
	<i>Összes vizsgált (megmért és megszínezett) réteg száma</i>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

47. táblázat: A Fluorescamine, Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate és Lissamine Rhodamine sulfonyl chloride eredményeinek összehasonlítása a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú minták esetében az FTIR mérésekkel

Mindhárom reagens, mindkét módon kivitelezve kb. 40-55%-ban egyezett valamilyen mértékben az FTIR mérések eredményeivel.

## VII. ÖSSZEGZÉS

A színezékek közül a FLUR és TRITC fehérje reagensekkel kaptunk pontosabb eredményeket az ismert összetételű standard mintákon (50%-os igaz-hamis arány a FLUR és a TRITC esetében). Az olaj kimutatására használt DIC és RHOD B, illetve a szintén fehérje azonosítására ajánlott LISSA esetében sokkal magasabb volt a hibás reakciók száma (87,5%-90%-100%). Összegezve még az 50-50%-os arány sem tekinthető elég specifikusnak az anyag meghatározás céljából.

A szakirodalmi forrásokban javasolt módosításoknak köszönhetően csupán egy színezéknél (DIC) javult az igaz-hamis eredmények aránya, de nem olyan mértékben, hogy a reagens jól működőnek tekinthető legyen.

Az ismert összetételű minták FTIR mérései igazolták, hogy amennyiben a réteg pigmentje vagy töltőanyaga aktív a közepső infravörösben (pl. ólomfehér) a kötőanyagra átlagosan csupán egy-egy csúcs utal a spektrumokon. Sokkal megbízhatóbb információkhoz jutunk a szerves anyagokra vonatkozóan azokban az esetekben, ha a réteg szervesetlen összetevői inaktívak a vizsgált régióban (pl. titánfehér).

Az epoxi műgyantába ágyazott keresztmetszet csiszolatok spektrumain a műgyanta csúcsok szinte minden esetben megjelentek, de mellettük láthatóak voltak a rétegek kötőanyag sávjai is. A túl vékony réteg mérése viszont bizonytalanabb eredményeket adott, a szomszédos szigetelő- vagy alapozó rétegek sávjai gyakran megjelentek a spektrumokon.

Az ismeretlen összetételű minták FTIR mérési és színezési eredményeit összehasonlítva a standardokon tapasztaltaktól eltérő adatokat kaptunk. A DIC reagens módosított változata egyezett a legnagyobb arányban a műszeres mérés adataival (76%), majd a RHOD B (66%). A fehérje reagensek közül a LISSA és a FLUR tesztjei közel azonos (56-55%) százalékban volt az FTIR vizsgálatokkal összhangban, a legrosszabb arányt a TRITC (50%) adta.

A RHOD B és a DIC olaj színezékek az ismeretlen összetételű, öregedett mintákon megbízhatóbbnak tűnnek, mint a néhány éves standardokon. A fehérje színezékek közül a LISSA sokkal jobb eredményeket adott, mint az ismert összetételű mintákon, FLUR és a TRITC a műtárgyakból vett mintákon is 50% körüli pontossággal működött.

Az ismeretlen összetételű műtárgyak esetében a feltételezett kötőanyagokat a színezési tesztek eredményei nem (vagy nagyon rossz arányban), az FTIR mérések viszont alátámasztották, ezért a reagensek kötőanyag meghatározására történő használata megkérdőjelezhető.

A fentiek alapján kijelenthetjük, hogy a fluoreszcens színezéses eljárások nem adnak elég megbízható eredményeket a kötőanyag típusára vonatkozóan, az irodalomban javasolt módosításokat alkalmazva sem. Ezért a kötőanyagok meghatározására önmagukban, egyedüli tesztként nem használhatóak, legfeljebb kezdő, tájékozódó lépésként végezhetőek el, amit más típusú vizsgálatok kell, hogy kövessenek. Mivel kizárólag a színezésekkel, különösen az olaj reagensek esetében, hamis következtetéseket is levonhatunk, talán javasolható, hogy elsősorban a fehérje reagenseket alkalmazzuk, és azok negatív eredménye után az olajszínezékeket. Viszont újra kiemelendő, hogy a reagensekkel kapott eredményeket csak előzetes tájékozódás céljából használjuk, további tesztekkel vagy műszeres módszerekkel mindképpen tovább kell vizsgálni a kötőanyagokat.

Az FTIR mérésekkel annak ellenére is sokkal megbízhatóbb információkhoz jutottunk a kötőanyagra vonatkozóan, hogy a technikának is vannak bizonyos korlátai. A mérési eredmények viszont pont ezek miatt szintén nem tekinthetőek tökéletes pontosságú, végleges megállapításoknak. Az így kapott adatok csak a rétegek kiértékelésének pontos leírásával együtt, a festett rétegek összes komponensének figyelembe vételével használhatóak.

## VIII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Galambos Évának, ösztönzéséért és támogatásáért. Kriston Lászlónak a konzultációkért, és a hasznos észrevételekért. Az MTA CSFK Geokémiai Kutatóintézet munkatársainak, akik lehetővé tették számomra a műszeres vizsgálatokat, és segítségemre voltak az eredmények értelmezésében: Bajnóczi Bernadettnek, Judik Katalinnak, Kesjár Dórának és Tóth Máriának. A mestermunka elkészítésének lehetőségéért, és a vizsgálatok kivitelezésében nyújtott útmutatásokért Karol Bayer-nak, és a Pardubice Egyetem (Univerzita Pardubice) Restaurátor Tanszékének laborjában dolgozóknak. A dolgozat lektorálásáért hálával tartozom Sándorné Kovács Juditnak. Továbbá minden kollégámnak, és egyetemi hallgatóknak, akik mintákkal, irodalommal, jó tanáccsal segítették a munkámat.

## IX. KÉPJEGYZÉK

1. kép: Pentóz jelenlétének kimutatása Bial's reagenssel – a zöld szín növényi gumi alkalmazására utal *A szerző felvétele*

2. kép: Szövetteni metszet PAS festése *László et al Szövetteni és sejtbiológiai vizsgálómódszerek*

[https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/20110073\\_szovettani\\_sejttani\\_vizsgalo\\_modszerek/ch02s06.html#id522846](https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/20110073_szovettani_sejttani_vizsgalo_modszerek/ch02s06.html#id522846)

3. kép: Hibás pozitív eredmény (balra) olaj színezéssel (RHOD B) fehérje tartalmú anyagokon, és hibás negatív eredmény (jobbra) olaj színezéssel (DIC) olaj tartalmú festékrétegen *A szerző felvétele*

4. kép: A szövettani metszeten jól elkülönülő sejtek és szövetek, a festett rétegek keresztmetszetén a kötő- és töltőanyag nem elkülöníthető *László et al Szövetteni és sejtbiológiai vizsgálómódszerek és a szerző saját felvétele*

[https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/20110073\\_szovettani\\_sejttani\\_vizsgalo\\_modszerek/ch02s06.html#id522846](https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/20110073_szovettani_sejttani_vizsgalo_modszerek/ch02s06.html#id522846)

5. kép: A festékrétegen a polírozás okozta karcolásokba beülő reagens *A szerző felvétele*

6. kép Fehérje alapú anyagok színezésének folyamata savas színezéssel

7. kép: Savas fukszinnal (balra) és Ponceau S-sel (jobbra) megszínezett keresztmetszet *A szerző felvétele*

8. kép: Szudán feketével (balra) és Oil red O-val (jobbra) keresztmetszetek *A szerző felvétele*

9. kép: FITC-vel megszínezett szövet

<https://www.thermofisher.com/hu/en/home/life-science/cell-analysis/fluorophores/fluorescein.html>

10. kép: Fluorokróm abszorpciója és emissziója a fluoreszkálás közben <http://flowbook.denovosoftware.com/chapter-3-fluorescence-fluorochromes>

11. kép: Egy fluoreszcens színezék emissziós és abszorpciós spektrumainak átfedése <https://www.chroma.com/knowledge-resources/about-fluorescence/introduction-to-fluorescence/fluorochrome-spectra>

12. kép: A szűrőblokkok működési elve

<http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/fluorescence.html>

13. kép: A fotoelhalványulás jelensége

<https://www.thermofisher.com/content/dam/LifeTech/global/life-sciences/cellanalysis/Images/1014/photobleaching.jpg>

14. kép: FLUR-ral (balra) és TRITC-vel (jobbra) megszínezett keresztmetszetek *A szerző felvétele*

15. kép: RHOD B-vel (balra) és DIC-vel (jobbra) megszínezett keresztmetszet *A szerző felvétele*

1. kép: Az antitestek és antigének kötése

<https://courses.lumenlearning.com/boundless-biology/chapter/adaptive-immune-response/>

2. kép: A monoklonális és poliklonális antitestek működése

<http://ruo.mbl.co.jp/bio/e/support/method/images/polymono-ketsugou.png>

18. kép: Kármin pigment tojásfehérjével keverve, kazeines alapon, FITC-vel megszínezve *Ramírez-Barat, de la Vina, Studies in Conservation, 2001*

19. kép: Hematit és tojástempera festékréteg megszínezése IFM technikával *Pinna et al. Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservators-restorers, 2010*

20. kép: Az ELISA működése festészeti mintán (balra) és az ELISA tálca [http://www.getty.edu/conservation/our\\_projects/science/antibody/index.html](http://www.getty.edu/conservation/our_projects/science/antibody/index.html)

21. kép: A Szent János szobor, mintái és az ELISA teszt eredménye *Schultz et al., The Metropolitan Museum of Art Bulletin, 2009*

22. kép: Kees van Dongen: Reclining nude, és az ELISA vizsgálat eredményei *Albertson et al., e-Preservation Science, 2009*

23. kép: Giovanni Bevilacqua: Maria, das kind anbetend című képe, és az ELISA valamint GC-MS vizsgálatok eredményei *Herm et al. ZKK, 2008*



24. kép: Gázkromatográffal kapcsolt tömegspektrométer képe és vázlatos rajza  
<https://orgspectroscopyint.blogspot.com/2014/11/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc.html>

25. kép: Cimabue egy festményén végzett GC-MS vizsgálat kromatogramja és eredményei  
*Pinna et al. Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservators-restorers, 2010*

3. kép: Pompeo Mariani festményéből vett minta kromatogramja és eredményei  
*Pinna et al. Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservators-restorers, 2010*

27. kép: Mark Rothko: Number 7 című alkotása (balra) és a vizsgálata során kapott kromatogramok, *kromatogramok: Shibayama et al 1999*  
foto a festményről: [https://imgcs.artprintimages.com/img/print/print/mark-rothko-no-7-or-no-11-1949\\_a-l-13393304-0.jpg](https://imgcs.artprintimages.com/img/print/print/mark-rothko-no-7-or-no-11-1949_a-l-13393304-0.jpg)

28. kép: RAMAN mikrospektroszkóp és egy hordozható RAMAN  
<https://chem.uiowa.edu/grassian-research-group/raman-microspectroscopy>  
hordozható RAMAN képe: Colombari, Mancini 2013 <https://www.mdpi.com/2076-0752/2/3/111/htm>

29. kép: Zsírsavakat tartalmazó (balra) és fehérje jellegű (jobbra) anyagok RAMAN spektrumai  
Vandenabeele et al. 15th World Conference on Nondestructive Testing Roma, 2010 <https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn164/idn164.htm>

30. kép: Master of the Litoměřice Altarpiece, St Catherine Altarpiece – St Catherine before the Emperor Maxentius c. festményéből vett minták RAMAN spektrumai  
*Sefcu et al., Heritage Science Journal, 2015*

31. kép: Az elektromágneses spektrum  
[https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0012\\_eghajlatvaltozas/ch02s02.html](https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0012_eghajlatvaltozas/ch02s02.html)

32. kép: Az infravörös spektrum  
<http://www.lotusgemology.com/images/library/articles/gemologyarticles/ftir-intrigue/infrared-spectrum.jpg>

33. kép: FTIR spektroszkóp és a hozzá tartozó mikroszkóp  
<https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-microscopes-raman-microscopes/hyperion/overview.html>
34. kép: Az FTIR működési vázlatja *Mink, Pannon Egyetem, jegyzet, 2016*
35. kép: A sugárzás útja a mintában transzmissziós módban *Derrick et al., Infrared Spectroscopy in Conservation Science, 1999*
36. kép: Kálium-bromid pasztillák, a készítéséhez szükséges eszközökkel  
<http://spectrochemistry.blogspot.com/2017/04/sample-preparation-ir-spectroscopy.html>
37. kép: Gyémánt cellák <https://lot-qd.de/en/products/spectroscopy/ftir-accessories-gas-solid-cells/product/diamond-compression-cell-beam-condensor/>
38. kép: A sugárzás útja a diffúz és a belső reflexiós módokban *Derrick et al., Infrared Spectroscopy in Conservation Science, 1999*
39. kép: Beágyazatlan kaparéék (por) minta mérése  
<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6106>
40. kép: ATR objektív fotója (balra) és sematikus rajza (jobbra)  
<https://www.es.utoronto.ca/magmatic/wp-content/uploads/2015/10/ATR.png>  
<https://shimadzu.com.au>
41. kép: Lenolaj transzmissziós (fent) és abszorpciós (lent) módban felvett spektruma  
transzmissziós spektrum: [http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/paint/binders/linseed-oil/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/linseed-oil/)  
abszorpciós spektrum: *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
42. kép: Alapvonal korrekció az Opus programban  
[https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/1-Products/Infrared\\_Spectroscopy/OPUS/1\\_Baseline2.jpg](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/1-Products/Infrared_Spectroscopy/OPUS/1_Baseline2.jpg)
43. kép: A spektrális régiókra jellemző kötés rezgések  
<https://www.masterorganicchemistry.com/wp-content/uploads/2016/11/Table-of-IR-absorptions-e1479497782852.png>
44. kép: Körülbelül 20 éves, megszáradt lenolaj minta spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

45. kép: Körülbelül 20 éves nyúlböreynv minta spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

46. kép: Körülbelül 20 éves dammár minta spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

47. kép: Körülbelül 20 éves sellak minta spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

48. kép: Körülbelül 20 éves gumiarábikum spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

49. kép: Körülbelül 20 éves fehéritett méhviasz spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

50. kép: Epoxi műgyanta spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

51. kép: Kalcium-karbonát ( $\text{CaCO}_3$ ) spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel: MTA-CSFK*

52. kép: Ólomfehér ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ) spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

53. kép: Gipsz ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

54. kép: Okker pigment spektruma, kaolinit és goethit keveréke *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

55. kép: Hegyi kréta és enyv keverékének spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

56. kép: Hegyi kréta, enyv és lenolaj keverékének spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

57. kép: a Rhodamine B molekulaszervezete

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/rhodamineb479018188911?lang=hu&region=HU>

58. kép: A Rhodamine B színezési folyamata *Wolbers, Cleaning painted surfaces (Aqueous methods) 2000*
59. kép: A Dichlorofluorescein molekulaszervezete  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d6665?lang=hu&region=HU>
60. kép: A Fluorescamine molekulaszervezete  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/fluorescamine278263818312911?lang=hu&region=HU>
61. kép: A Fluorescamine színezési folyamata *Wolbers, Cleaning painted surfaces (Aqueous methods) 2000*
62. kép: A Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate molekulaszervezete  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/87918?lang=hu&region=HU>
63. kép: A Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate színezési folyamata *Wolbers, Cleaning painted surfaces (Aqueous methods) 2000*
64. kép: A Lissamine Rhodamine Sulfonyl Chloride molekulaszervezete  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/86186?lang=hu&region=HU>
65. kép: A Lissamine Rhodamine Sulfonyl Chloride színezési folyamata *Wolbers, Cleaning painted surfaces (Aqueous methods) 2000*
66. kép: A titánfehér transzmissziós módban felvett spektruma, középső infravörös tartomány  
[http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/paint/pigments/titanium-white/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/pigments/titanium-white/)
67. kép: A titánfehér transzmissziós módban felvett spektruma, távoli infravörös tartomány  
[http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/paint/pigments/titanium-white/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/pigments/titanium-white/)
68. kép: Ólomfehér spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
69. kép: Lenolaj spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
70. kép: Bőrenyv spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
71. kép: Csontenyv spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
72. kép: Zselatin spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

73. kép: Kazein spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
74. kép: Tojássárgája transzmissziós módban felvett spektruma  
[http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/paint/binders/egg-yolk/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/egg-yolk/)
75. kép: Tojásfehérje transzmissziós módban felvett spektruma  
[http://lisa.chem.ut.ee/IR\\_spectra/paint/binders/egg-white/](http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/egg-white/)
76. kép: Az A 1.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
77. kép: Az A 2.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
78. kép: Az A 3.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
79. kép: Az A 4.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
80. kép: Az A 5.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
81. kép: Az A 6.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
82. kép: Az A 7.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
83. kép: Az A 8.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
84. kép: Az A 9.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
85. kép: Az A 10.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
86. kép: Az A 11.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
87. kép: Az A 12.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
88. kép: Az A 13.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
89. kép: Az A 14.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
90. kép: Az A 15.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
91. kép: Az A 16.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
92. kép: Az A 17.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*
93. kép: Az A 18.6 jelű minta spektruma *A szerző által készített minta, felvétel:MTA-CSFK*

94. kép: A B1 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
95. kép: A B1 jelű minta 6-os spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
96. kép: A B1 jelű minta 11-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
97. kép: A B1 jelű minta 4-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
98. kép: A BN2 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
99. kép: A BN2 jelű minta 1-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
100. kép: A BN2 jelű minta 11-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
101. kép: A Cst2 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
102. kép: A Cst2 jelű minta 13-as spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
103. kép: A Cst2 jelű minta 16-os spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
104. kép: A Cst2 jelű minta 30-as spektruma
105. kép: A CSF1 jelű minta mérési pontjai
106. kép: A CSF1 jelű minta 2-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
107. kép: A CSF1 jelű minta 15-ös spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

108. kép: A CSF1 jelű minta 18-as spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
109. kép: A CSF1 jelű minta 21-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
110. kép: Az EG1 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
111. kép: Az EG1 jelű minta 3-as spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
112. kép: Az EG1 jelű minta 12-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
113. kép: Az EG1 jelű minta 15-ös spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
114. kép: Az EG1 jelű minta 19-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
115. kép: Az EG1 jelű minta 27-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
116. kép: Az I 2.2 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
117. kép: Az I 2.2 jelű minta „0” jelű spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
118. kép: Az I 2.2 jelű minta 5-ös spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
119. kép: Az I 2.2 jelű minta 11-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
120. kép: A Ji2 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

121. kép: A Ji 2 jelű minta 2-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
122. kép: A Ji 2 jelű minta 4-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
123. kép: A Ji 2 jelű minta 6-os spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
124. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
125. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 3-as spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
126. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 5-ös spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
127. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 7-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
128. kép: Az ME 3 jelű minta 1. felvételének 10-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
129. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
130. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének 5-ös spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
131. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének 26-os spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
132. kép: Az ME 3 jelű minta 2. felvételének 28-as spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
133. kép: Az PM 2 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*



134. kép: Az PM 2 jelű minta „0” jelű spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

135. kép: Az PM 2 jelű minta 3-as spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

136. kép: Az PM 2 jelű minta 4-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

137. kép: Az PM 2 jelű minta 13-as spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

138. kép: Az Ski 2 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

139. kép: Az Ski 2 jelű minta 2-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

140. kép: Az Ski 2 jelű minta 4-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

141. kép: Az Ski 2 jelű minta 12-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

142. kép: Az Ski 2 jelű minta 16-os spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

143. kép: Az Ski 2 jelű minta 21-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

144. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

145. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 1-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

146. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 9-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

147. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 11-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
148. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 17-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
149. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 19-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
150. kép: Az Szi 1 jelű minta 1. felvételének 21-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
151. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
152. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 1-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
153. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 6-os spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
154. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 9-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
155. kép: Az Szi 1 jelű minta 2. felvételének 11-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
156. kép: A VT 2 jelű minta mérési pontjai *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
157. kép: A VT 2 jelű minta „0” jelű spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
158. kép: A VT 2 jelű minta 2-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*
159. kép: A VT 2 jelű minta 6-os spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

160. kép: A VT 2 jelű minta 10-es spektruma *A szerző rendelkezésére bocsátott minta, felvétel:MTA-CSFK*

## X. TÁBLÁZATOK

1. táblázat: Az infravörös spektrum felosztása *Német, PTE TTK jegyzet 2018*
2. táblázat: A molekulán belüli rezgések típusai *Derrick et al. 1999 és Kissné 1974 alapján készítette a szerző*
3. táblázat: A funkciós csoportok jellemző hullámszámainak összesítő ábra. A pontos elhelyezkedésüket a fizikai állapotuk és a molekuláris környezetük határozza meg *Derrick et al., Infrared Spectroscopy in Conservation Science, 1999*
4. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Rhodamine B reagenssel *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
5. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes Rhodamine B reagenssel megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
6. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat víztartalmú Rhodamine B reagenssel megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
7. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes és víztartalmú Rhodamine B reagenssel megszínezett mintáinak összesítő eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
8. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
9. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
10. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat víztartalmú 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
11. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat vízmentes és víztartalmú 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett mintáinak összesítő eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
12. táblázat: Igaz és hamis eredmények az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin az olaj (RHOD B és 2,7 DIC) színezékek esetében, víz hozzáadása nélkül, és víz (5%) hozzáadásával *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

13. táblázat: Igaz és hamis eredmények %-os arányai az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin az olaj (RHOD B és 2,7 DIC) színezékek esetében, víz hozzáadása nélkül, és víz (5%) hozzáadásával *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
14. táblázat: A kizárólag fehérjét tartalmazó rétegek (28/24) igaz-hamis eredményeinek arányai az „A” jelű mintákon, az olaj színezékekkel (RHOD B, DIC) *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
15. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Fluorescamine reagenssel *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
16. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Fluorescamine reagenssel, előkezelés nélkül megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
17. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Fluorescamine reagenssel, előkezelést követően megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
18. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Fluorescamine reagenssel előkezelés nélkül és előkezelést követően megszínezett mintáinak összesítő eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
19. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Tetrarhodamine isothyocianate reagenssel *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
20. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Tetrarhodamine isothyocianate reagenssel, előkezelés nélkül megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
21. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Tetrarhodamine isothyocianate reagenssel, előkezelést követően megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
22. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Tetrarhodamine isothyocianate reagenssel előkezelés nélkül és előkezelést követően megszínezett mintáinak összesítő eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*
23. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat megszínezése Lissamine rhodamine sulfonil chloride reagenssel *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

24. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel, előkezelés nélkül megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

25. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel, előkezelést követően megszínezett mintáinak eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

26. táblázat: Ismert összetételű, „A” jelű sorozat Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel előkezelés nélkül és előkezelést követően megszínezett mintáinak összesítő eredményei *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

27. táblázat: Igaz és hamis eredmények az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin a fehérje színezékek (FLUR, TRITC, LISSA) esetében, előkezelés nélkül és előkezelést követően színezve *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

28. táblázat: Igaz és hamis eredmények %-os arányai az ismert összetételű, „A” jelű sorozat mintáin a fehérje színezékek (FLUR, TRITC, LISSA) esetében, előkezelés nélkül és előkezelést követően színezve *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

29. táblázat: A fehérjét nem tartalmazó rétegek (6) igaz-hamis eredményeinek arányai az „A” jelű mintákon, a fehérje színezékekkel (FLUR, TRITC, LISSA) *A mintákat és a táblázatot készítette a szerző*

30. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Rhodamine B reagenssel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

31. táblázat: Rhodamine B reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

32. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

33. táblázat: 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

34. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Fluorescamine reagenssel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
35. táblázat: Fluorescamine reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
36. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Tetrahydroamine isothiocyanate reagenssel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
37. táblázat: Tetrahydroamine isothiocyanate reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
38. táblázat: Ismeretlen összetételű minták megszínezése Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
39. táblázat: Lissamine rhodamine sulfonyl chloride reagenssel megszínezett, ismeretlen összetételű minták eredményeinek összegzése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
40. táblázat: Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták színezési eredményeinek összehasonlító értékelése, FLUR, LISSA és TRITC reagensekkel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
41. táblázat: A Rhodamine B reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
42. táblázat: A 2,7 Dichlorofluorescein reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*
43. táblázat: A Rhodamine B és a Dichlorofluorescein eredményeinek összehasonlítása a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú minták esetében az FTIR mérésekkel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

44. táblázat: A Fluorescamine reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

45. táblázat: A Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

46. táblázat: A Lissamine Rhodamine sulfonyl chloride reagenssel megszínezett ismeretlen összetételű minták és az FTIR mérések eredményeinek összehasonlító értékelése *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*

47. táblázat: A Fluorescamine, Tetramethyl Rhodamine Isothiocyanate és Lissamine Rhodamine sulfonyl chloride eredményeinek összehasonlítása a dolgozatban szereplő, ismeretlen kötőanyagú minták esetében az FTIR mérésekkel *A szerző rendelkezésére bocsátott minták, a táblázatot készítette a szerző*



## XI. BIBLIOGRÁFIA

**ALBERTSON, R. P, KLAUSMEYER, P. A., SCHMIDT, M.R., WOODLAND R. T., BLEWETT M.:** Analysis and treatment of a painting by Kees van Dongen: FTIR and ELISA as complementary techniques in the analysis of art materials, paper based on IRUG presentation, Austria 2008, e-Preservation Science 2009

**ANTUS, S., MÁTYUS, P.:** Szerves kémia, Digitális Tankönyvtár, Nemzedékek Tudása Tankönyvkiadó, 2014

[https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011\\_0001\\_519.../index.html](https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011_0001_519.../index.html) 2017.11.12.

**ARSLANOGLU, J., SCHULTZ, J., TAVZES, C., PETERSEN, K.:** Immunological Techniques: A Different Approach for the Analysis of Proteins in Cultural Heritage. ZKK, 23 Jg 2009, Heft 1, S129-139

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

**BAYER, K., BAYEROVÁ, T.:** Basics of binding media and pigment identification, (egyetemi jegyzet), 2018

**BOROS, B., BUFA, A., CSÓKA, B., DÖRNYEI, Á., FARKAS, N., FELINGER, A., KISS, I., KILÁR, A., KILÁR, F., LAMBERT, N., MAKSZIN, L., PÁGER, Cs., PETZ, A.:** Gyakorlati jegyzet BSc hallgatók számára, (internetes tananyag), Pécsi Tudományegyetem, 2010 <http://ttk.pte.hu/analitika/letoltesek/jegyzet/ch07.html> 2017. 03.10

**BOT, Gy.:** A szerves kémia alapjai, Budapest, Medicina könyvkiadó, 1980, pp. 142-145.

**BURGIO, L., CLARK, R.J.H.:** Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 1491-1521

**CENTENO, S. A., GUZMAN M. I., YAMAZAKI-KLEPS, A., VÉDOVA, C. O. D.:** Characterization by FTIR of the effect of lead white on some properties of proteinaceous binding media, JAIC 2004, Volume 43, Number 2, pp. 139-150

**COLOMBAN, P., MANCINI, D.:** Lacquerware Pigment Identification with Fixed and Mobile Raman Microspectrometers: A Potential Technique to Differentiate Original/Fake Artworks, Arts 2013, 2 (3), 111-123 <https://www.mdpi.com/2076-0752/2/3/111/html> 2017.04.24.

**DERRICK, M. R., STULIK, D., LANDRY, M, J.:** Infrared Spectroscopy in Conservation Science, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999

**HEGINBOTHAM, A., MILLAY, V., QUICK, M.,:** The Use of Immunofluorescence Microscopy (IFM) and Enzyme-linked Immunosorbent Assay (ELISA) as Complementary Techniques for Protein Identification in Artists' Materials, Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 45, No. 2 (Summer, 2006), pp. 89-105

**HERM, C., KRUG, S., MAZUREK, J., SCHILLING, M.:** Giovanni Ambrogio Bevilacqua: „Maria, das kind anbetend” – Painting Material Analysis, ZKK, Heft 1, 2008

**JOHNSON, Meryl, PACKARD, Elisabeth:** Methods used for the identification of the binding media in italian paintings of the fifteenth and sixteenth centuries, Studies in Conservation, 1971, Vol. 16., pp. 145-164.

**JONES, Peter, Lloyd:** Some observations on methods for identifying proteins in paint media, Studies in Conservation, 1962, Vol. 7., pp. 10-16

**KISSNÉ ERŐSS, K.:** Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1974

**KOCKAERT, GAUSSET, P, DUBI-RUCQUOY, M:** Detection of Ovalbumin in Paint Media by Immunofluorescence, Studies in Conservation, Vol. 34, No. 4 (Nov., 1989), pp. 183-188

**KRUTSAY, M.:** Szövettani technika, Medicina Könyvkiadó, Budapest 1980

**LÁSZLÓ L. (szerk.), CSIKÓS Gy, LÁSZLÓ L., KOVÁCS A. L., MOLNÁR K., PÁLFIA Zs., ZBORAY G.:** Szövettani és sejtbiológiai vizsgálómódszerek [http://tktamop.elte.hu/onlinetananyagok/szovettani\\_es\\_sejtbiologiai\\_vizsgalomodszerek/ch02s06.html#d0e2386](http://tktamop.elte.hu/onlinetananyagok/szovettani_es_sejtbiologiai_vizsgalomodszerek/ch02s06.html#d0e2386) 2017.03.20.

**LOW, M. J. D., BAER, N. S.:** Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to problems in conservation, Studies in Conservation, Volume 22, 1977, pp. 116-128

**MASON, WT (szerk.):** Fluorescent and luminescent probes for Biological activity, A practical guide to technology for quantitative real-time analysis, second edition, Biological techniques series, Academic press 1999

**MASSCHELEIN-KLEINER, L.:** Analysis of paint media, varnishes and adhesives, PACT, 1986, pp. 185-189.

**MASSCHELEIN-KLEINER, L.:** Contribution to the study of aged proteinaceous media, IIC Congress on Conservation of Paintings and the Graphic Arts, Lisbon, 1976, 84-88

**MAZUREK, J.:** Antibodies and Art: Characterization of albumen and gelatin on paper, International Preservation News, No. 50, May 2010, pp. 17-20

**MAZUREK, J., SVOBODA, M., MAISH, J., KAWAHARA, K., FUKAKUSA, S., NAKAZAW, T., TANIGUCHI, Y.:** Characterization of binding media in egyptian romano portraits using enzyme-linked immunosorbant assay and mass spectrometry, e-Preservation Science. (2014) 11, pp. 76-83

**MELIUNAS, R. J., BENTSEN J. G., STEINBERG A.:** Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy, Studies in Conservation Volume 35, 1990 pp. 33-51

**MILLS, J., WHITE, R.:** [Organic Mass-Spectrometry of Art Materials: Work in Progress](#), National Gallery Technical Bulletin Volume 6, 1982

**MILLS, J., WHITE, R.:** Analyses of paint media, National Gallery Technical Bulletin Volume 9, 1985

**MINK, J.:** Az infravörös és a Raman spektroszkópia alapjai (Vázlat), Pannon Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék, (egyetemi jegyzet), 2016

**NAGY, A.:** Az optikai mérés technika alapjai IV, Pécsi Tudományegyetem, (jegyzet) 2012  
[http://titan.physx.u-szeged.hu/tamop411c/public\\_html/HU%20-%20Optikai%20alpok%20az%20ELI-ALPS%20t%C3%BCkr%C3%A9ben%20I.%20-%20Msc%20\(e-learning\)/az\\_optikai\\_mrstechnika\\_alapjai\\_iv.html](http://titan.physx.u-szeged.hu/tamop411c/public_html/HU%20-%20Optikai%20alpok%20az%20ELI-ALPS%20t%C3%BCkr%C3%A9ben%20I.%20-%20Msc%20(e-learning)/az_optikai_mrstechnika_alapjai_iv.html) 2018.03.03.

**NÉMET, B.** Környezet diagnosztika fizikai módszerei-6; Infravörös spektroszkópia.; PTE FI-10; (jegyzet)

**NEUMÜLLER, O-A./RÖMPP, Hermann:** Vegyészeti lexikon, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981

**OXFORD - Kémiai kislexikon, szerkesztette: Sarkadi Livia,** Typotex Elektronikus kiadó Kft. 2007

<https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/oxford-typotex-kemiai/ch01s04.html> 2017.05.12.

**PALMIERI, M., VAGNINI, M., PIZURRA, L., BRUNETTI, BG., CARTECHINI, L.:** Identification of animal glue and hen-egg yolk in paintings by use of enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA). *Anal Bioanal Chem.* 2013 Jul; 405 (19):6365-71. doi: 10.1007/s00216-013-7045-4. Epub 2013 May 31.

**PILC, J., WHITE, R.:** The Application of FTIR-Microscopy to the Analysis of Paint Binders in Easel Paintings, *National Gallery Technical Bulletin*, 1995, volume 16, pp. 73-84

**PINNA, D., GALEOTTI, M., MAZZEO R.:** *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservators-restorers*, Centro Di, 2010, 168-172

**PLESTERS, J.:** Cross-sections and chemical analysis of paint samples, *Studies in Conservation*, 1956, Vol. 2., pp. 110-157.

**RAMÍREZ-BARAT, B., DE LA VINA, S.:** Characterization of Proteins in Paint Media by Immunofluorescence. A Note on Methodological Aspects, *Studies in Conservation*, Vol. 46, No. 4 (2001), pp. 282-288

**SANDU, I. C. A., ROQUE, A. C. A., KUCKOVA, S., SCHAEFER, S., CARREIRA R. J.:** The Biochemistry and Artistic studies: a novel integrated approach to the identification of proteinaceous binders in polychrome artifacts, *Estudos de conservação e restauro*, 2009

[https://www.researchgate.net/publication/276243659\\_The\\_Biochemistry\\_and\\_Artistic\\_studies\\_a\\_novel\\_integrated\\_approach\\_to\\_the\\_identification\\_of\\_proteinaceous\\_binders\\_in\\_polychrome\\_artifacts](https://www.researchgate.net/publication/276243659_The_Biochemistry_and_Artistic_studies_a_novel_integrated_approach_to_the_identification_of_proteinaceous_binders_in_polychrome_artifacts) 2018.04.10

**SANDU, I. C. A., ROQUE, A. C. A., MATTEINI, SCHAEFER, S., AGATI, G., CORREIA, C. R., FERNANDES J. F., VIANA P.:** Fluorescence Recognition of Proteinaceous Binders in Works of Art by a Novel Integrated System of Investigation, *Microscopy research and technique*, Volume 75, Issue 3, 2011

**SCHAEFER, S.:** 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

**SCHULTZ, J., ARSLANOGLU, J.:** Immunology and art: Using antibody-based techniques to identify proteins and gums in binding media and adhesives, *The Metropolitan Museum of Art Bulletin, New Series, Vol. 67, No. 1, Scientific Research in The Metropolitan Museum of Art (summer 2009)*, pp. 40-45

**ŠEFCU, R., CHLUMSKÁ, Š., HOSTAŠOVÁ, A.:** An investigation of the lead tin yellows type I and II and their use in Bohemian panel paintings from the Gothic period, *Heritage Science Journal*, 2015

**SHIBAYAMA, N., LOMAX, S.Q., SUTHERLAND, K., DE LA RIE, E. R.:** Atmospheric pressure chemical ionization liquid chromatography mass spectrometry and its application to conservation: analysis of triacylglycerols, *Studies in Conservation*, 1999, Vol. 44., pp. 253-267

**TÍMÁRNÉ, B., Á.:** Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása, *Magyar Nemzeti Múzeum*, 1993

**VANDENABEELE, P., MOENS, L., EDWARDS, H., DE REU, M., VAN HOOYDONK, G.:** Identification and Classification of Natural Organic Binding Media and Varnishes by Micro-Raman Spectroscopy, 15th World Conference on Nondestructive Testing Roma (Italy) 15-21 October 2000 <https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn164/idn164.htm> 2017.03.22.

**VARGA, T.:** Metszetszínezési eljárások Savas fukszin, Ponceau S, Oil red O, Amido Feketék, Titán sárga, szakdolgozat, 2012

**WEISS N. R., BIEMANN, K.:** Application of massspectrometric techniques to differentiation of paint media, IIC Congress on Conservation of Paintings and the Graphic Arts, Lisbon, 1976, 84-88

**WOLBERS, R., LANDREY, G.:** The Use of Direct Fluorescent Dyes for the Characterization of Binding Media in Cross Sectional Examinations, *AIC Preprints*, 1987, pp. 1-4.

**WOLBERS, R., MESSINGER II, J. M., WEST FITZHUGH, E.:** Letters to the editor, Ultraviolet fluorescence microscopy, *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 32, No. 1 (Spring, 1993), pp. 93-98.

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

*internetes oldalak:*

**SZEDEDI TUDOMÁNYEGYETEM, ORVOSI BIOLÓGIAI INTÉZET**

[http://web.med.u-szeged.hu/mdbio/hun/anyagok/2011-2012/I.felev/smgg/2/MIKROSZKOPIA\\_kieg.pdf](http://web.med.u-szeged.hu/mdbio/hun/anyagok/2011-2012/I.felev/smgg/2/MIKROSZKOPIA_kieg.pdf) 2017.04.10.

**SIGMA-ALDRICH**

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/rhodamineb479018188911?lang=hu&region=HU>

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d6665?lang=hu&region=HU>  
2017.06.01.

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/fluorescamine278263818312911?lang=hu&region=HU> 2017.06.01.

<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/87918?lang=hu&region=HU>  
2017.06.01.

[https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/86186?lang=hu&region=HU&gclid=Cj0KCQjw08XeBRC0ARIsAP\\_gaQCPsMkZO2CCfxNnj4MZwgtfE5VaBncNQfQNwXujgxQN8TUKNnTw5HgaAtWSEALw\\_wcB](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/86186?lang=hu&region=HU&gclid=Cj0KCQjw08XeBRC0ARIsAP_gaQCPsMkZO2CCfxNnj4MZwgtfE5VaBncNQfQNwXujgxQN8TUKNnTw5HgaAtWSEALw_wcB) 2017.06.01.

## **XII. MELLÉKLETEK**

Ismeretlen összetételű, műtárgyakból vett minták adatai és rétegrendje

Rhodamine B-vel (RHOD B) megszínezett keresztmetszet csiszolatok

2,7 Dichlorofluorescein-nel (DIOC) megszínezett keresztmetszet csiszolatok

Fluorescamine-nal (FLUR) megszínezett keresztmetszet csiszolatok

Tettrahodamine isothyocianate-tal (TRITC) megszínezett keresztmetszet csiszolatok

Lissamine rhodamine sulfonyl chloride-dal (LISSA) megszínezett keresztmetszet csiszolatok