

METODE DE APRECIERE A REZISTENȚEI MECANICE A ȚESĂTURILOR DE PATRIMONIU REALIZATE DIN MĂTASE

Mirela Beguni

Aminoacizii recuperați în urma hidrolizei standard a mătăsii naturale sunt indicatori ai stării de conservare a acestora și permit aprecierea rezistenței mecanice a țesăturilor vechi prin aplicarea unei metode rapide. Utilizându-se mostre în cantități extrem de reduse (1 μg), se pot obține informații referitoare la proprietățile mecanice ale materialelor studiate fără a fi necesară prelevarea de probe de mari dimensiuni, pe care studiile tensometrice o impun dar deontologia restaurării nu o permite. Metodele au fost elaborate ca rezultat al studiilor realizate asupra mătăsurilor de diferite proveniențe și vechimi, evidențiindu-se și efectele unor modalități de păstrare asupra longevității lor.

*

Menținerea bunurilor culturale într-o stare cât mai apropiată de cea inițială este un obiectiv permanent al conservatorului în lupta lui cu timpul¹. Spre deosebire de multe materiale moderne realizate din polimeri sintetici, polimerii naturali ca mătasea, bumbacul, lâna sunt ușor biodegradabili².

Mătasea naturală este o secreție glandulară întărită a larvei fluturului *Bombix mori* denumită popular vierme de mătase care, în procesul de metamorfozare în pupă (crisalidă), formează un cocon de protecție care este gogoșa de mătase.

Sistemul glandular al larvei produce două proteine³ sub formă de soluții vâscoase, fibroina⁴ și sericina, ce nu difuzează din cauza concentrației ridicate a soluțiilor și a maselor moleculare mari ale acestor proteine. Soluțiile vâscoase curg lent spre două orificii cu rol de filiere, determinând orientarea paralelă a catenelor polipeptidice. Cele două filamente constituite dintr-un miez de fibroină și un înveliș de sericină se unesc la ieșirea din orificiile de filare, rezultând o fibră moale și plastică ce conține două filamente de fibroină într-un strat de sericină gelatinoasă. În urma contactului acesteia cu secreția acidă a glandei *Filippi* se realizează solidificarea rapidă a ambelor soluții proteice aflate încă în stare semilichidă, probabil printr-un proces de coagulare.

Structurarea filamentului nefiind foarte rapidă, permite etirarea lui (alungirea tensionată) prin întinderea sub acțiunea capului viermelui, ceea ce duce la o înaltă ordonare a catenelor din fibroină, spre deosebire de cele din sericină ce rămân la structura denaturată de ghem⁵. Într-o perioadă de 24-72 de ore larva secretă și întinde între 350 și 3000 de metri de filament dublu cu o grosime de circa 65 μm și finețea de 1,75-4 den⁶, de culoare albă, galbenă sau gri, în funcție de pigmentii din sericină. Acesta conține până la 72% fibroină, 25-30% sericină, 1-1,7% săruri minerale, 0,5% grăsimi și 1,5-2,5% diferite fracții⁷.

Alanina⁸, glicina⁹ și serina¹⁰ reprezintă peste 80% din cantitatea de aminoacizi¹¹ ai fibroinei, reticularea fiind aproape nulă în absența punților cistinice, iar conținutul ridicat de serină al sericinei îi conferă acesteia o mare hidrofilie și posibilitatea solubilizării în apă¹².

În fibroină, ponderea mare a aminoacizilor cu rest alifatic mic în catena laterală, glicina și alanina, a sugerat o structură primară cu stereotipii de alternare în catena polipeptidică, prin scindări hidrolitice verificându-se frecvența mare a alternanțelor Ala-Gli, Gli-Ala, Ala-Gli-Tir. Secvența înalt repetitivă este:

Gli-Ala-Gli-Ala-Gli-Ser-Gli-Ala-Ala-Gli-[Ser-Gli-(Ala-Gli)]_n-Tir, unde n este de obicei 2.

Conținutul în aminoacizi al mătăsii naturale¹³

Aminoacidul		Fibroină(%)	Sericină(%)
Glicină	Gli	42,8	1,1
Fenilalanină	Phe	3,4	2,7
Serină	Ser	16,2	33,9
Cisteină	Cis	0,2	2
Treonină	Thr	1,6	-
Tirozină	Tir	12,9	3,8
Acid aspartic	Asp	2,8	9,0
Acid glutamic	Glu	2,2	2,5
Arginină	Arg	1,0	3,7
Lizină	Lis	0,7	1,9
Histidină	His	0,4	1,0
Prolină	Pro	0,7	2,2
Triptofan	Trp	0,6	1,0

Dimensiunile reduse ale catenelor laterale ale resturilor de glicină, alanină și serină permit împachetarea strânsă a moleculelor de polimer și formarea unor structuri cu o cristalinitate mai ridicată decât cea a fibroinei, fapt evidențiat prin difracția razelor X^{14,15}. S-a concluzionat că în fibroină există zone cristaline constituite din resturi nepolare de aminoacizi cu volum mic (Gli, Ala, Ser), legate între ele prin ample zone amorfe în care se concentrează majoritatea aminoacizilor cu grupe polare sau ionice în catenele laterale sau cu catene laterale voluminoase, dispunerea resturilor polare și voluminoase fiind aleatorie și, deci, nepermițând o structurare ordonată a acestora.

Sericina are caracter amorf și este ușor de eliminat prin degomare, catena polipeptidică având o structură de ghem asemănătoare celei a proteinelor globulare și fiind solubilă în apă la cald¹⁶.

Cele aproximativ 400 de varietăți ale speciei *Bombix mori* produc fibroină cu o compoziție aminoacidică foarte apropiată din punct de vedere cantitativ și calitativ, astfel încât toate mătásurile produse de speciile domestice sunt echivalente din punct de vedere compozițional.

Sericicultura are o istorie ajungând în China până în mileniul al IV-lea î.d.Hr¹⁷, condițiile favorabile cum ar fi cele oferite de mormintele nedeschise ducând la păstrarea în bune condiții a unor mătásuri antice¹⁸. Multe dintre obiectele de mătase sunt prezervate cu o grijă ritualică de către japonezi, aceștia respectând reguli stricte de împăturire și depozitare¹⁹. Cu toate că astfel de măsuri au avut ca efect creșterea longevității unui mare număr de bunuri culturale, există totuși un volum important de obiecte din mătase a căror structură este atât de friabilă încât există riscul pierderii lor, situația întâlnindu-se frecvent în cazul expunerii îndelungate și manipulării excesive a acestora în muzee.

În ciuda măsurilor de control al microclimatului, este dificil de anticipat cum va răspunde unui anumit mediu un obiect a cărui stare de conservare nu este cunoscută căci, deși uneori nu se pot depista la o examinare vizuală modificări ale aspectului unui material, la nivel molecular pot avea loc reacții ce duc la degradări substanțiale²⁰.

Mătasea a fost subiectul multor investigații, mai ales datorită importanței economice a acesteia în țări precum China și Japonia. Studiile asupra degradării sale au evidențiat faptul că regiunile amorfe sunt alterate primele²¹, iar difracția razelor X utilizând probe de vechimi foarte

diferite a indicat doar o ușoară reducere a cristalinității mătăsii odată cu trecerea timpului (5,3% după 1000 de ani)²².

Experiențele biochimice au arătat o descreștere semnificativă a cantității de tirozină²³ recuperată în urma hidrolizei standard a fibroinei degradate artificial, ca rezultat al expunerii prelungite și al procentului ridicat de radiație UV, spre deosebire de cantitatea celorlalți aminoacizi. Datorită fotosensibilității tirozinei, nivelurile de tirozină și serină sunt indicatori efectivi ai stării de conservare²⁴ a mătăsurilor și ai prezenței sericinei la multe dintre cele de proveniență occidentală, părând să le confere acestora o anumită protecție împotriva degradărilor cauzate de acțiunea luminii²⁵.

A fost verificată ipoteza conform căreia aminoacizii recuperați după hidroliza standard a mostrelor de diferite proveniențe și vechimi pot oferi informații referitoare la starea de conservare. Deși starea inițială a unei țesături poate fi evaluată numai la momentul manufacturării, prin compararea unei mostre cu trecut necunoscut cu altele bine caracterizate, îmbătrânite natural și artificial, se poate aprecia starea de conservare a celei slab caracterizate.

S-a încercat găsirea unei corelații între rezultatele analizelor cantitative și calitative ale aminoacizilor recuperați după hidroliza standard a fiecărei microprobe și rezultatele măsurătorilor tensometrice realizate asupra unor probe de aceeași proveniență, dar având dimensiunile impuse de astfel de teste. A fost posibilă prelevarea unor probe de dimensiuni mai mari datorită accesului cercetătorilor la o colecție destinată studiului, toate probele provenind din regiuni neexpușe la lumină și bine conservate.

Micromostrele precântărite au fost inițial introduse într-o soluție de uree pentru extragerea produșilor de degradare solubili, toate suferind o pierdere procentuală în greutate direct proporțională cu vechimea și cu starea de conservare²⁶. La o serie de probe provenind din țesături de mătase îmbătrânite artificial prin expunere la lumină solară simulată, pierderea în greutate a crescut odată cu creșterea intensității radiației luminoase și a energiei acesteia²⁷. După îndepărtarea ureei, purificare și liofilizare²⁸, mostrele au fost supuse hidrolizei acide standard iar apoi, pentru determinarea compoziției aminoacidice, produșii de degradare au fost analizați prin cromatografie lichidă de înaltă performanță prin schimbători de ioni²⁹.

Rezultatele analizelor au indicat diferențe între cantitățile de aminoacizi cu caracter acid recuperați din fiecare mostră (treonină, serină, acid aspartic și acid glutamic), spre deosebire de cantitățile de aminoacizi neutri (glicină și alanină), glicina fiind cel mai stabil aminoacid al mătăsii. De asemenea, spre deosebire de probele de proveniență orientală, la cele de proveniență occidentală era indicată o puternică prezență a sericinei, demonstrând faptul că acestea au fost supuse unui tratament de degomare.

Regiunea în care s-au produs scindări ale legăturilor peptidice ale lanțurilor macromoleculare al fibroinei a fost apreciată în funcție de raportul dintre cantitatea de aminoacizi neutri extrasă (glicină și alanină) și cea de aminoacizi cu caracter acid. Datorită faptului că glicina și alanina sunt componentele majoritare ale zonelor cristaline iar degradările se produc mult mai ușor în zonele amorse, o cantitate ridicată a acestor aminoacizi , respectiv o valoare mare a raportului neutru / acid, semnifică existența distrugerilor și în zonele cristaline. La unele dintre mătăsurile îmbătrânite artificial raportul are valori subunitare, indicând faptul că degradările s-au produs în zona amorfă, valorile mai mari ale acestuia relevând existența scindărilor și la nivelul zonelor cristaline, într-un raport direct proporțional.

Pentru testări tensometrice au fost prelevate, din zone neexpușe la lumină și la solicitări mecanice, fire individuale de urzeală și bătătură de aceeași proveniență cu cea a microprobelor a căror compoziție aminoacidică a fost analizată, determinându-se rezistența la alungire și alungirea relativă și constatându-se o reducere direct proporțională a acestora cu vechimea mostrelor. Rezultatele au fost comparate cu cele obținute în urma realizării aceluiași teste pe fibre noi de mătase, comparația indicând o descreștere în timp a rezistenței la alungire și arătând că această descreștere poate fi aproximată cu ajutorul ecuației³⁰:

$$F=F_0(1-0,007t),$$

în care F este rezistența firului, F_0 este rezistența lui inițială, iar t este timpul exprimat în ani.

A fost realizată și comparația între rezultatele testelor tensometrice și cele ale testelor fizico-chimice prezentate anterior, evidențiindu-se relația existentă între rezistența la alungire a firelor și raportul neutru / acid (cantitatea de glicină și alanină/cantitatea de treonină, serină, acid aspartic și acid glutamic), această relație fiind aproximată cu ajutorul ecuației³¹:

$$F=3,9686-7,5106lg(x),$$

în care F este rezistența la alungire, iar x este raportul neutru/acid.

Se observă că raportul $x=3,38$, calculat pentru o valoare $F=0$ a rezistenței, poate fi considerat un indicator efectiv în a decide în ce măsură o țesătură de mătase a suferit degradări esențiale și dacă poate fi manipulată.

Studiul arată că analiza aminoacidică a materialului proteic extras dintr-o microprobă de mătase oferă posibilitatea aprecierii stării de conservare a acesteia, permițând plasarea sa într-o matrice de proprietăți fizice și chimice cunoscute³². Compararea rezultatelor analizelor efectuate asupra țesăturilor occidentale și orientale relevă faptul că mătăsuri de aceeași vârstă dar de proveniențe diferite au o stare de conservare diferită, mai bună fiind cea celor orientale. Constatarea duce la concluzia că un rol esențial în buna conservare a acestora l-a avut grija deosebită ce le-a fost acordată, atrăgând în același timp atenția asupra importanței asupra cunoașterii și respectării măsurilor de preservare a bunurilor culturale³³.

METHODS FOR ESTIMATE THE BREAKING STRENGTH OF OLD SILK FABRICS

Summary

Amino acids recovered after standard hydrolysis are predictive indicators of the state of preservation of silk and provide a rapid method that can be applied to extremely small sample size. The chemical and physical data from old silk fabrics are used to illustrate the connection between information gained from a microgram of sample required for amino acids analysis and the state of preservation. Comparison of the Japanese and the occidental silk fabrics also provides insight into the effects that different methods of caring for silk objects have on their longevity.

NOTE

¹ Corina Nicolescu, *Muzeologie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975, p. 7; Radu Florescu, *Bazele muzeologiei*, Ed. Univ. Independente "Dimitrie Cantemir", București, 1993, p.127; Comisia Națională a Monumentelor Istorice, *Instrucțiuni privind monumentele istorice și de artă religioasă*, Ed. Trinitas, Iași, 1996, pp. 5,6.

² Maria Mustață, *Insecte dăunătoare bunurilor de patrimoniu*, Ed. Univ. "Al. I. Cuza", Iași, 1998, p. 90; N. Stoia, A. Bârcă, *Biodeteriorarea în contextul conservării*, Revista Muzeelor nr. 4/1972, pp. 303,305; V. G. Iuga, *Conservarea bunurilor muzeale*, Revista Muzeelor nr.2/1968, pp. 154,156.

³ *** *Dicționar de chimie*, Ed. Tehnică, București, 1964, pp. 535,536

⁴ *Ibidem*, p. 301

⁵ C. Dăescu, *Materiale fibroase naturale*, Ed. Helicon, Timișoara, 1996, pp. 216,217.

⁶ *Ibidem*, p.32.

⁷ *Ibidem*, p.218.

⁸ *** *Dicționar de chimie*, Ed. Tehnică, București, 1964, p. 62.

⁹ *Ibidem*, pp.20,334.

¹⁰ *Ibidem*, p.580.

¹¹ *Ibidem*, p.86.

- ¹² C. Dăescu, *op. cit.*, Timișoara, 1996, p.218.
- ¹³ *Ibidem*, p.218.
- ¹⁴ *** *Dicționar de chimie*, București, 1964, p. 245; J. C. Manea, *Cercetarea fizico-chimică în studierea operelor de artă*, Revista muzeelor nr.2/1973, p. 107.
- ¹⁵ C. Dăescu, *op. cit.*, pp. 218,219; M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 27.
- ¹⁶ C. Dăescu, *op. cit.*, p. 219.
- ¹⁷ M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 27.
- ¹⁸ *Ibidem*, p. 27; Corina Nicolescu, *op. cit.*, pp. 45,84,87,88.
- ¹⁹ M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, pp. 27,35.
- ²⁰ Maria Mustăță, *op. cit.*, p. 84-87; M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 27; C. Marian, *Probleme ridicate de conservarea și restaurarea unei piese textile arheologice*, Revista Muzeelor nr. 7/1984, p. 25, 26.
- ²¹ C. Dăescu, *op. cit.*, p. 219; M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, pp. 34, 35.
- ²² M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 28.
- ²³ *** *Dicționar de chimie*, Ed. Tehnică, București, 1964, p. 627.
- ²⁴ M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 28.
- ²⁵ D. Biro, *Restituirea, prin activitatea de restaurare, a unui manuscris de mătase, din secolul al XVII-lea*, Revista muzeelor nr. 9/1986, p. 41-42; M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 28.
- ²⁶ M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, pp. 28-35.
- ²⁷ F. Gheorghiță, *Efecte deteriorante ale luminii și metode de protecție*, Revista Muzeelor nr. 5/1968, pp. 412-414; R. L. Feller, *Controle des effets deteriorants de la lumière sur les objets de musée*, Museum, vol. XVII, nr 2/1964; M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 31.
- ²⁸ *** *Dicționar de chimie*, Ed. Tehnică, București, 1964, p. 416.
- ²⁹ M. Rusanovschi, A. Dragnea, *Analiza chimică textilă*, Ed. Tehnică, București, 1980; *** *Dicționar de chimie*, Ed. Tehnică, București, 1964, pp. 219, 576.
- ³⁰ M. A. Becker, Y. Magoshi, T. Sakai, N. C. Turos, *op. cit.*, p. 32.
- ³¹ *Ibidem*, p. 34.
- ³² V. Slădescu, *Restaurarea unui veșmânt de copil*, Revista muzeelor nr. 4/1983, pp.26,27.
- ³³ Maria Mustăță, *op. cit.*, p. 95, 96; Comisia Națională a Monumentelor Istorice, *Instrucțiuni privind monumentele istorice și de artă religioasă*, Ed. Trinitas, Iași, 1996, pp. 46-67; Radu Florescu, *Bazele muzeologiei*, Ed. Univ. Independente "Dimitrie Cantemir", București, 1993, pp. 164-168; V. G. Iuga, *Conservarea bunurilor muzeale*, Revista Muzeelor nr. 2/1968, pp. 154-156; F. Gheorghiță, *Lumina în muzee*, Revista muzeelor nr. 4/1968, pp. 322,324; nr. 5/1968, pp.412-414; nr. 5/1967, pp. 328-333; M. Mihalcu, *Considerații asupra curățirii obiectelor textile din colecțiile muzeale*, Revista Muzeelor nr. 5/1968, p. 415, 416; nr. 6/1968, pp. 512-516;