В.П. Бурый, Н.Л. Борисова, Е.Л. Водовозова, Д.С. Третьякова

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОБЛЕМУ УКРЕПЛЕНИЯ СТЕНОПИСЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЖЕЛТКОМ

Статья посвящена вопросам укрепления древних стенописей модифицированным яичным желтком. Приведены данные по способу обработки природного желтка, рекомендованного разработчиками. Анализируется авторская версия химизма процессов модификации, указывается на ее противоречия, обусловленные недостаточной химико-аналитической проработкой вопроса. Приведены данные лабораторных исследований этой проблемы в лаборатории химии липидов в Институте биоорганической химии РАН. Сделан анализ результатов этих исследований и выводы по ним.

The article is devoted to the issues of strengthening the ancient records with modified egg yolk. The data on the method of processing of natural yolk, recommended by the developers. Analyzes the author's version of the chemism of the processes of modification, points to the contradictions resulting from the lack of chemical – analytical study of the issue. The data of laboratory studies of this problem in the laboratory of lipid chemistry at the Institute of Bioorganic chemistry of RAS are presented. The analysis of the results of these studies and conclusions on them.

Ключевые слова: древние стенописи, модифицированный желток, фракционное разделение, химизм процесса, упрощённые трактовки, химико-аналитические исследования, новые (обоснованные) трактовки преобразований в желтке.

Keywords: ancient murals, modified egg yolk, fractional division, the chemistry, simplified interpretation of chemical-analytical studies, a new (reasonable) interpretation of the transformations in the yolk.

Как видно из предыдущей статьи (В.П. Бурого), разработчики модифицированной желтковой эмульсии, которая предназначалась для укрепления красочного слоя древних росписей [1; 2], несколько упростили картину явлений, сопровождающих разделение желтка на две фракции, — назовем их так: «хорошую» и «плохую». Изложим все по порядку.

Получение модифицированного желтка

Само разделение делается так: желток разбавляется водой (0,5– 1 л), туда добавляется этиловый спирт (до 2–3 % концентрации); первое осаждение происходит через 5–12 часов; осадок сохраняют, а «воду сливают». Промывку водой повторяют еще дважды, после чего осадок выкладывают на фильтровальную бумагу для удаления остатков воды. Далее авторы объясняют, как можно хранить полученный осадок: «высушенная фракция желтка представляет собой массу, напоминающую воск или пластилин. В таком состоянии это вещество может долго храниться и без холодильника. Его можно заготовить заранее в лаборатории, чтоб не тратить время на приготовление при работе на памятнике» [2].

Перед употреблением сохраненная желтковая фракция разводится «водой в соотношении 1:1», затем в полученную дисперсию добавляют «равный объём известковой воды и состав доводится до щёлочности pH не более 8,5–9». После этого состав разбавляют до рабочей концентрации от 1:16 (по-видимому, в расчете на желток) [2].

Об авторской версии химизма процесса модификации желтка

Разработчики так трактуют перемены, происходящие с желтком. Во время промывок из желтка «убирают водорастворимые компоненты — белки и углеводы, которые являются питательной средой для плесени»; эти же компоненты, взаимодействуя между собой, в дальнейшем могли бы привести к потемнению желтка [2]. Таким образом, по мнению разработчиков, желтковая эмульсия избавляется от «плохих» компонентов.

«Хорошие» компоненты, выпавшие в осадок, — это липиды. «К ним относятся жиры, воски, липо-фосфаты, стеролы, стероиды. Липиды желтка куриного яйца — это лецитины и яичное масло» [2]. На основе своего упрощенного истолкования происходящих процессов

авторы далее делают решительный вывод: «Промыв желток от белков и углеводов, мы повышаем его биостойкость и исключаем возможность потемнения материала при старении».

Особенно проявлена подобная исследовательская манера при трактовке процессов химического взаимодействия известковой воды и липидов. «При добавлении известковой воды происходит растворение липидов, состав превращается из суспензии в раствор». По мнению авторов, образуются «кальциевые соли липидов (жирных кислот)». В статье Бурого В.П., предваряющей данную статью, уже отмечались многие нестыковки в объяснениях авторов, которые касаются цепи химических событий, следующих за добавлением известковой воды. Вот пример: для того, чтобы образовались кальциевые соли жирных кислот, такого низкоконцентрированного щелочного компонента будет недостаточно (вспомним, растворимость $Ca(OH)^2$ в воде всего 0,16 %. Стоит также заметить, что в аналитической химии гидролиз жиров и липидов производят в 2,5 н NaOH, то есть в 9 % растворе NaOH [3, с. 203; 4, с. 154]). Гидроксид кальция, конечно, воздействует на весь этот комплекс веществ, но совсем по-другому. Если «состав превращается из суспензии в раствор», то совсем не потому, что образовались кальциевые соли жирных кислот, так как последние — внимание! — в воде нерастворимы.

Кроме того, если даже последовать за авторами и посчитать, что гидролиз липидов происходит, то в результате будет образовываться еще и глицерин, а такой омыленный комплекс веществ вряд ли нужен в красочном слое.

Идя далее по пути химических превращений желтка, мы наталкиваемся на другой пример. «Укрепление красочного слоя происходит за счёт взаимодействия липидных и известковых компонентов, дегидратации и полимеризации. При этом частицы пигмента связываются между собой и с известковым основанием живописи, то есть в результате омыления получается нерастворимое вещество — кальциевое мыло» [2]. Но ведь омыление липидов и образование кальциевого мыла, по версии авторов, уже произошло — еще при добавлении известковой воды; вновь реагировать с известковыми (то есть кальцитными) компонентами живописного

слоя они не смогут (да и вообще, Са CO^3 не способен к таким взаимодействиям). Что касается полимеризации липидов, то авторы, превратив их в мыла, сделали этот процесс невозможным.

На самом деле, растворение осадка и закрепление красочного слоя образовавшимся раствором происходит (как мы предположили это ранее), благодаря белкам и углеводам, сохранившимся в смеси (а не удаленных с отстоем и при промывках, как утверждают авторы).

Химико-аналитическая проверка компонентов модифицированного желтка

Приведенные обрывочные представления о процессах, проистекающих при «модификации» желтка, свидетельствуют, что на сегодня нет удовлетворительных объяснений этим явлениям. А раз так, то и нет обоснованных прогнозов на дальнейшую судьбу стенописей, укрепленных этим материалом.

На кафедре реставрации монументально-декоративной живописи МГХПА им. С.Г.Строганова нам неоднократно приходилось бывать в затруднении, пытаясь объяснить студентам феномен модифицированного желтка. Противоречия, скрытые в неисследованном и недостаточно осмысленном явлении, выходили наружу при любой попытке истолкования процессов реставрации, выполненных этим материалом.

Мы сочли необходимым обратиться за помощью в лабораторию химии липидов ФГБУН Института биоорганической химии РАН имени акад. М.М.Шемякина и Ю.А.Овчинникова. Желтковый состав готовили сотрудники кафедры РМДЖ (был использован один желток), разделяя его на две фракции в соответствии с методикой, описанной разработчиками [2]. Лабораторному исследованию были подвергнуты раздельно осадок, образовавшийся после разрушения дисперсионной системы и дважды промытый кипяченой водой, и жидкая фаза, выделенная при разделении желтковой эмульсии.

Липиды экстрагировали смесью хлороформ-метанол (по Фолчу), фосфатидилхолин определяли спектрофотометрически (комплексы с роданидом Fe), полуколичественное определение липидов ТСХ с обнаружением фосфорномолибденовой кислотой, гетерополикислотами, нингидрином. Белок определяли по Лоури (модифицированный метод). Результаты анализов сведены в таблицу.

Образец	Липиды					Нелипидная фракция	
	Суммарный вес, г	фосфатид холин, %	фосфатидилэтаноламин, %	триглицериды и эфиры жирных кислот, %	холестерин	белок г,	полярные компоненты: сложные углеводы и гликопротеины, г
осадок	1,12	31	10	ок. 60	следы	1.5	1
фильтрат (смывы)*	6,5	16	5	ок. 80	следы	2.4	0,74

*пересчет на 700 г смывов

Таблица 1

Выводы по лабораторным исследованиям

1. Белковая часть анализируемого желткового материала составляет 33 % от общего количества органики в желтке, что соответствует природному составу яичного желтка.

2. Липидные и нелипидные (белковые, углеводные) компоненты содержатся как в осадке (то есть в модифицированном желтке), так и в жидкой (удаляемой) фракции.

3. Липидов в осадке остается только 14,5 % от всех липидов желтка; их основная часть вымывается (и выбрасывается) при разделении желтка на две фракции.

4. Белки также вымываются при фракционном разделении желтка, но в гораздо меньшей степени; в осажденной части (то есть в модифицированном желтке) их остается почти 40 % от общего количества белка, содержащегося в желтке.

5. Белков в модифицированном желтке содержится заметно больше, чем липидов (1,5 г против 1,12 г).

6. Суммарно белков и углеводов содержится в модифицированном желтке более чем в два раза больше, чем липидов (2,5 г против 1,12 г).

7. Триглицериды и эфиры жирных кислот содержатся, в основном, в жидкой (удаляемой) фазе: в модифицированном желтке (то есть в осадке) — 0,67 г, в жидкой фазе — 5,2 г. Это означает, что из всего желтка только 11,4 % таких липидных компонентов перешло в модифицированный желток.

Обсуждение выводов

Аналитические данные свидетельствуют, что при разделении желтка куриного яйца (так называемой модификации) не происходит его разделения на «плохую» (белки + углеводы) и «хорошую» фракции (липиды). Как раз наоборот, осажденная фракция становится преимущественно белково-углеводной, а липидная часть в основном выбрасывается. Следовательно, не подтверждается и вывод разработчиков о повышенной биостойкости «усовершенствованного» консолиданта. Как следует из приведенных лабораторных данных, биостойкость модифицированного желтка должна, наоборот, снижаться (данный вывод не учитывает временное присутствие в рабочем составе гидроксида кальция).

Также существенно, что удаление из желтка (при его разделении) основной части триглицеридов и эфиров высших жирных кислот делает почти невозможным дальнейшее нарастание прочности в модифицированной желтковой пленке в результате процессов ее окислительной полимеризации. Но, с другой стороны, это делает укрепляющий состав (преимущественно белково-углеводный) более стабильным во времени (если исключить из рассмотрения биологические факторы).

Разработчики модифицированного яичного желтка указывают, что цвето-тональные изменения, которые со временем отмечаются в росписях, укрепленных природной желтковой эмульсией, происходят из-за «взаимодействия в процессе старения белков и углеводов» [2]. Действительно, одной из причин приобретения плёнками желтка коричневого цвета является взаимодействие между белками и углеводами (реакция Майяра). Но покоричневение в желтковых пленках может происходить и в результате того, что продукты окисления липидов могут реагировать с белками [3, с. 197–201]. По результатам исследований видно, что все предпосылки для протекания таких процессов сохранились и в модифицированном желтке: там присутствуют и белки, и углеводы, и липиды. Возможно, конечно, что желтковый материал в таком укороченном виде будет не в состоянии пройти через подобные многоступенчатые реакции или пройдет их в другом направлении, но установить это могут лишь специальные исследования.

И еще заметим: из лабораторных данных следует, что говорить

(как это делают разработчики) о какой либо существенной роли омыленных эфиров жирных кислот («кальциевых солей липидов», «кальциевых мыл») не следует, так как реакция омыления в подобных условиях, на наш взгляд, невозможна, да и продуктов омыления, будь они действительно получены, было бы, во-первых очень мало (0,3–0,4 г на один желток), а во-вторых, они бы выпали в осадок и были бы не способны к «взаимодействию с известковыми компонентами красочного слоя, к дегидратации и полимеризации» [2].

Заключение

Компонентный состав яичного желтка сложен и многообразен. Кроме того, многие его составляющие соединены в субъединицы, которые, в свою очередь, образуют сложные компоненты, например, агрегаты, состоящие из нескольких белков, липидов, углеводов. Вполне прояснить все нюансы бесчисленных процессов, происходящих в желтке, использованном для укрепления росписей, — задача неподъемная, тем более для скромных возможностей реставрационного научно-исследовательского учреждения. Однако и упрощать все эти процессы до версий, удобных и привлекательных, не следует. А следует наконец-то прояснить (подтвердив или опровергнув представленные нами данные), каким материалом мы работаем на самом деле и что можно ожидать от него в будущем.

Библиография:

1. *Кукс Ю., Тихомиров А., Филатов С.* Способ приготовления композиции для укрепления красочного слоя темперной и клеевой монументальной живописи. Авторское свидетельство № 1636254. — М., 1990 г.

2. *Филатов С.В., Кукс Ю.* Опыт использования модифицированного желтка и принципы выбора материалов для укрепления красочного слоя // Технологические проблемы реставрации монументальной живописи. Экспресс-информация. — М., Информкультура, 1995. — С. 18–26.

3. Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи / под ред. Ю.И.Гренберга. — М.: Изобразительное искусство,1987.

4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1967.