

Συγκριτική μελέτη των οργανικών χρωστικών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε εικόνες και υφάσματα της βυζαντινής και μεταβυζαντινής περιόδου στον μεσογειακό χώρο

I. Karapanagiotis, Sister Daniilia

ORMYLIA Art Diagnosis Centre, Sacred Convent of the Annunciation, Ormylia, Chalkidiki, Greece

Το χρώμα αποτελεί το απαραίτητο στοιχείο μέσω του οποίου το σχέδιο μετατρέπεται σε ζωγραφικό έργο. Το μήνυμα του δημιουργού το οποίο αντιλαμβάνεται (δέχεται) ο θεατής ενός ζωγραφικού έργου αποτελεί βέβαια συνδυασμό του σχεδίου και της χρωματικής παλέτας. Η τελευταία ωστόσο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα αυτόνομο μέσο επικοινωνίας του δημιουργού-καλλιτέχνη με το θεατή, καθώς η επιλογή των χρωμάτων από μόνη της μπορεί να αποτελέσει μέσο διοχέτευσης συναισθημάτων και μηνυμάτων. Παρά το γεγονός ότι η ανθρώπινη αντίδραση σε ένα συγκεκριμένο χρώμα είναι σχετική, καθώς καθορίζεται εν πολλοίς από την ιδιοσυγκρασία του θεατή, η χρήση συγκεκριμένου χρώματος πολλές φορές υποδηλώνει ένα συμβολισμό. Στη λατρευτική βυζαντινή εικονογραφία η «γλώσσα» του χρώματος έχει τους δικούς της συμβολισμούς που υποβοηθούν την ψυχή του θεατή στη λήψη των μηνυμάτων που επιθυμεί ο δημιουργός. Για παράδειγμα, η χρήση του πορφυρού χρώματος συμβολίζει κατά κανόνα «ισχύ/εξουσία», ενώ οι κόκκινες αποχρώσεις πολλές φορές παραπέμπουν στην αγάπη του Θείου.

Η αποσαφήνιση των συμβολισμών της χρωματικής παλέτας της βυζαντινής και μεταβυζαντινής αιογραφίας επιτυγχάνεται κατά ένα μεγάλο βαθμό μέσω της εμπειρίας και της ιστορικής και θρησκευτικής γνώσης που έχουν συσσωρευτεί με την πάροδο των αιώνων, από τη μελέτη εκατοντάδων έργων. Ωστόσο σημαντική συμβολή προς αυτή την κατεύθυνση μπορεί να προσδώσει και η χημική ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών που έχουν χρησιμοποιηθεί για να αποδοθεί το επιδιωκόμενο αισθητικό (χρωματικό) αποτέλεσμα. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι η απόδοση των πολλαπλών αποχρώσεων του κόκκινου χρώματος μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση διαφορετικών χρωστικών ουσιών. Η (χημική) ταυτοποίηση των ουσιών που χρησιμοποιούνται για την απόδοση της κάθε απόχρωσης μπορεί να συμβάλει στην συσχέτιση της κάθε ουσίας με το επιδιωκόμενο αισθητικό αποτέλεσμα, που προφανώς αλληλοσυνδέεται με το θρησκευτικό συναίσθημα που επιθυμεί

να προσδώσει ο δημιουργός. Επιπλέον, η ανάλυση των χρωμοφόρων συστατικών μιας εικόνας και γενικότερα ενός έργου τέχνης της πολιτιστικής κληρονομιάς, συμβάλλει στη βελτιστοποίηση των εφαρμοζόμενων μεθόδων συντήρησης ή/και αποκατάστασης του έργου αλλά και ενδεχόμενα στην ανάδειξη σημαντικών ιστορικών στοιχείων αναφορικά με την προέλευση του έργου και την τεχνολογία βαφής που έχει χρησιμοποιηθεί από το δημιουργό. Παρά το γεγονός ότι πολλές φασματοσκοπικές τεχνικές (FTIR, Raman) έχουν χρησιμοποιηθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια με εξαιρετική επιτυχία για την ταυτοποίηση των ανόργανων χρωστικών ουσιών, όσον αφορά τις οργανικές χρωστικές (βαφές) τα αποτελέσματα είναι σχετικά περιορισμένα. Στην περίπτωση αυτή οι χρωματογραφικές τεχνικές και ιδιαίτερα η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα επιτυχής τόσο λόγω της διαχωριστικής ικανότητας που έχει να αναλύει τις βαφές στα χρωμοφόρα συστατικά τους, όσο και εξαιτίας της εξαιρετικής ανιχνευτικής ικανότητας. Η τεχνική HPLC ωστόσο έχει χρησιμοποιηθεί κατά κύριο λόγο για την ταυτοποίηση οργανικών χρωστικών σε μικροδείγματα προερχόμενα από υφάσματα, ενώ ελάχιστα έχει δοκιμαστεί η αποτελεσματικότητά της σε μικρο-δείγματα εξαγόμενα από εικόνες [1-3]. Ακόμη πιο μικρός είναι ο αντίστοιχος αριθμός ερευνητικών εργασιών που έχουν ασχοληθεί με την ταυτοποίηση βαφών σε βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες με χρήση HPLC [4].

Η παρούσα εργασία έχει καταρχήν ως στόχο την ταυτοποίηση των οργανικών χρωστικών, που βρίσκονται σε βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες της περιοχής της Χαλκιδικής, συμπεριλαμβανομένου και του Αγίου Όρους. Μελετήθηκαν οκτώ τέτοιες εικόνες με την παλαιότερη να χρονολογείται το 14^ο αιώνα και την πιο πρόσφατη στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Επιπλέον, στην παρούσα εργασία συμπεριλήφθηκε και η *Βάπτιση του Χριστού*, του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου. Το έργο αυτό εμπίπτει στη χρονική περίοδο (16^{ος} αιώνας) των υπόλοιπων εικόνων, αλλά προφανώς δεν προέρχεται από την ίδια γεωγραφική περιοχή [5]. Στα σχήματα 1 και 2 παρατίθενται δύο από τις εικόνες που μελετήθηκαν. Σημειώνεται επίσης ότι ένας ακόμη στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση των αναλυτικών αποτελεσμάτων των εικόνων με αντίστοιχα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν μετά από μελέτη εκκλησιαστικών σάκκων, προερχόμενων από την ίδια ιστορική περίοδο και γεωγραφική περιοχή (Άγιο Όρος, Χαλκιδική) [6]. Η σύγκριση αναφέρεται στις χρησιμοποιούμενες οργανικές χρωστικές.

Μικροδείγματα που ελήφθησαν από τις εικόνες εγκιβωτίστηκαν σε διάφανη πολυεστερική ρητίνη και στη συνέχεια λειάνθηκαν και στιλβώθηκαν στη συσκευή Struers Planopol-V. Οι κάθετες στρωματογραφικές τομές μελετήθηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο Zeiss AxioTech 100 HD, εξοπλισμένο με σύστημα λευκού ανακλώμενου φωτός και υπεριώδη πηγή υδραργύρου (100 W). Στα περισσότερα δείγματα βρέθηκαν ανόργανες χρωστικές. Ωστόσο, σε κάποιες περιπτώσεις εντοπίστηκε η παρουσία κόκκινων και μπλε οργανικών λακών, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν με τρεις διαφορετικές τεχνικές: (i) σε μίγματα με ανόργανες χρωστικές, (ii) σε καθαρή μορφή (χωρίς ανόργανες χρωστικές) και (iii) σε μορφή λαζούρας απλωμένης πάνω από τα χρωματικά στρώματα, τα οποία περιέχουν ανόργανες χρωστικές. Όπου εντοπίστηκαν οργανικές χρωστικές, έγινε εξαγωγή μίας επιπλέον μικροποσότητας (~1mg) δείγματος, προκειμένου να επιτευχθεί η ταυτοποίηση της χρωστικής με τη μέθοδο HPLC.

Οι χρωματογραφικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (HPLC-DAD) του οίκου ThermoQuest corp. (Η.Π.Α), το οποίο περιλαμβάνει αντλία βαθμωτής έκλουσης Spectra System P4000, συσκευή απαέρωσης διαλυτών με κενό SCM 3000, αυτόματο δειγματολήπτη AS3000 με θερμοστάτη στήλης και ανιχνευτή συστοιχίας διόδων UV6000LP. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη, C18 5μm 250 x 3.2mm, προερχόμενη από την εταιρεία Alltech. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός επιτεύχθηκε με βαθμωτή έκλυση των συστατικών του δείγματος με σύστημα δύο διαλυτών: Διαλύτης Α: H₂O - 0,1%TFA και διαλύτης Β: CH₃CN - 0,1%TFA (TFA, τριφθοροοξικό οξύ). Η διαδικασία κατεργασίας των μικροδειγμάτων πριν την εισαγωγή τους στη χρωματογραφική διάταξη περιελάμβανε θέρμανση στους 100°C σε λουτρό HCl:CH₃OH:H₂O σε αναλογία 2:1:1, εξάτμιση με ήπια ροή αζώτου και επαναδιάλυση σε μίγμα CH₃OH:H₂O σε αναλογία 1:1. Η διαδικασία επεξεργασίας περιγράφεται αναλυτικά σε άλλες σχετικές εργασίες [7,8].

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα ενός δείγματος αναφοράς κογχινίλης. Η ύπαρξη της τελευταίας διαπιστώθηκε κατ' επανάληψη σε δείγματα προερχόμενα τόσο από εικόνες όσο και από σάκκους. Σημειώνεται ότι κογχινίλη βρέθηκε επίσης και στη *Βάπτιση του Χριστού*. Κατά συνέπεια μπορεί να εξαχθεί αβίαστα το συμπέρασμα ότι η ζωικής προέλευσης κογχινίλη κατείχε εξέχουσα θέση στην τεχνολογία βαφής των Βυζαντινών και Μεταβυζαντινών χρόνων στην ευρύτερη περιοχή της Χαλκιδικής, κατά αντιστοιχία με την

ιδιαίτερα διαδεδομένη χρήση της στο δυτικοευρωπαϊκό πολιτισμό. Παρόμοιο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί για τη χρήση των φυτικής προέλευσης κοκκινόξυλων (redwoods, *Caesalpinia trees*) καθώς και αυτά αναβρέθηκαν εκτεταμένα σε δείγματα προερχόμενα και από τις δύο συλλογές των έργων, εικόνες και σάκκοι. Και οι δύο χρωστικές κογχινίλη και κοκκινόξυλο (οποιοδήποτε είδος αυτού) έχουν κόκκινο χρώμα. Στα δείγματα που αναλύθηκαν βρέθηκαν συνήθως ανεξάρτητα. Ωστόσο σε αρκετές περιπτώσεις βρέθηκαν να συνυπάρχουν σε κοινά δείγματα.

Συνεχίζοντας τη συζήτηση σχετικά με τις κόκκινες χρωστικές βρέθηκε επίσης ριζάρι ως ακολούθως: στην περίπτωση των εικόνων σε ένα δείγμα που εμπεριείχε επίσης κογχινίλη και κοκκινόξυλο, ενώ στην περίπτωση των σάκκων βρέθηκε σε ένα επίσης δείγμα, αλλά ως μοναδική οργανική χρωστική. Τέλος, η ζωικής προέλευσης οργανική χρωστική λάκα (*Kerria lacca*) βρέθηκε σε δείγματα από σάκκους, αλλά όχι στην περίπτωση των εικόνων. Στο σχήμα 4 αποδίδεται γραφικά η συχνότητα με την οποία βρέθηκαν - ταυτοποιήθηκαν οι κόκκινες οργανικές χρωστικές σε δείγματα εξαγόμενα από τις εννέα συνολικά εικόνες της παρούσας μελέτης. Από το γράφημα του σχήματος 4 δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συνολικά συμπεράσματα για τη συχνότητα χρήσης των διαφόρων κόκκινων οργανικών χρωστικών στους Βυζαντινούς και Μεταβυζαντινούς χρόνους, καθώς βασίζεται σε σχετικά περιορισμένο αριθμό αποτελεσμάτων, τόσο αναφορικά με τον αριθμό των έργων που μελετήθηκαν (μόνο εννέα) όσο και σχετικά με τον αριθμό των εξαγόμενων δειγμάτων. Ωστόσο μπορεί να αποτελέσει ένδειξη, η οποία βέβαια προκειμένου να επιβεβαιωθεί απαιτεί την μελέτη πολύ περισσότερων έργων.

Ινδικό (*Indigofera tinctoria*) ή ίσατις (*Isatis tinctoria*) βρέθηκαν να έχουν χρησιμοποιηθεί για την απόδοση των μπλε αποχρώσεων στις εικόνες και στους σάκκους. Παρά το ότι οι δύο χρωστικές, ινδικό και ίσατις, προέρχονται από διαφορετικά είδη φυτών, ο σαφής διαχωρισμός τους με χημικές μεθόδους δεν έχει επιτευχθεί σε ικανοποιητικό βαθμό έως τώρα. Κατά συνέπεια δεν είναι δυνατό να καθορισθεί συγκεκριμένα ποια από τις δύο χρωστικές βρίσκεται στα δείγματα που αναλύθηκαν.

Τέλος, σημειώνεται ότι δεν βρέθηκε καμία κίτρινη οργανική χρωστική στην περίπτωση των εικόνων, σε αντίθεση με τα δείγματα των σάκκων στα οποία διαπιστώθηκε η πληθωρική χρήση κίτρινων φυτικών (οργανικών) υλικών. Στις εικόνες το κίτρινο χρώμα αποδίδεται με ανόργανες χρωστικές (πχ. κίτρινη ώχρα) ή με τη χρήση φύλλων χρυσού.

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος INCO CT 2005 015406 MED-COLOUR-TECH. Για περισσότερες πληροφορίες μπορείτε να απευθυνθείτε στο συντονιστή του προγράμματος, Δρ. Ιωάννη Καραπαναγιώτη. Επίσης οι συγγραφείς θέλουν να ευχαριστήσουν θερμά τον Δρ. Χρήστο Καρύδη για την παραχώρηση των δειγμάτων των σάκκων.