

Analiza naturalnych barwników w próbkach archeologicznych za pomocą metod chromatograficznych połączonych ze spektrometrią mas

Opiekunowie:

prof. Helena Hryszko

Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ul. Wybrzeże Kościuszkowskie 37, 00-379 Warszawa,
telefon: +48 (22) 625-12-51,
e-mail: helena.hryszko@asp.waw.pl

dr hab. Tomasz Gierczak

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, 02-089 Warszawa, ul. Żwirki i Wigury 101,
telefon +48 (22) 552-65-44,
e-mail: gierczak@chem.uw.edu.pl

Ochrona dziedzictwa narodowego oraz zachowanie go dla przyszłych pokoleń jest niezwykle ważnym zadaniem. Konserwacja i restauracja obiektów o dużej wartości historycznej wymaga jednak rozległych badań oraz współpracy naukowców z różnych dziedzin nauki. W przypadku obiektów archeologicznych niezbędne jest określenie ich pochodzenia, techniki wykonania, wieku oraz miejsca i czasu powstania. W celu przeprowadzenia prac konserwatorskich konieczne jest także ustalenie oryginalnych materiałów, jakimi posłużył się artysta, takich jak np. naturalne barwniki użyte do barwienia tkanin lub spoiwa i werniksy w przypadku obrazów.¹

Poniższy projekt dotyczyć będzie badania barwników naturalnych w próbkach zabytkowych tkanin. Podczas prac konserwatorskich oraz restauratorskich tkanin zabytkowych analizie często poddawane są bardzo niewielkie ilości (~ 0.1- 0.5 mg) silnie zdegradowanych próbek.^{2,3} Wraz z upływem czasu barwniki naturalne tracą oryginalne kolory, co bardzo utrudnia identyfikację wykorzystanego materiału a przez to dobór odpowiedniej metody restauracji tkaniny. Analiza barwników naturalnych za pomocą nowoczesnych metod analizy instrumentalnej jest, zatem zadaniem bardzo skomplikowanym, wymagającym optymalizacji dużej liczby parametrów oraz analizy dużej ilości wzorców.¹

Celem badań jest opracowanie nowatorskiej metody analitycznej pozwalającej na identyfikację barwników naturalnych w próbkach archeologicznych oraz w próbkach pochodzących z dzieł sztuki. W celu identyfikacji naturalnych substancji barwiących wykorzystane zostaną przede wszystkim metody chromatograficzne: wysokosprawna chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas (*liquid chromatography mass spectrometry*, LC/MS) oraz chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią

mas (*gas chromatography mass spectrometry*, GC/MS). Obydwie techniki pozwalają na rozdzielenie oraz identyfikację składników badanej próbki, przez co możliwe jest uzyskanie takich informacji jak rodzaj i pochodzenie wykorzystanego barwnika naturalnego a także stopień jego degradacji.

Ze względu na budowę, barwniki pochodzenia naturalnego można podzielić na następujące grupy: indygotyny, barwniki flawonowe, barwniki antrachinonowe, taniny, karotenoidy oraz kurkuminę.¹ Barwniki te były do tej pory analizowane przede wszystkim za pomocą LC/MS.^{4,13} W celu uzyskania wiarygodnych informacji konieczne jest ciągle doskonalenie obecnie wykorzystywanych metod. LC/MS z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI) oraz jonizacją chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym (APCI) są obecnie najbardziej popularnymi metodami analizy barwników naturalnych.^{1,5,14,15} LC/MS posiada jednak pewne ograniczenia, takie jak możliwość analizy jedynie polarnych związków.¹⁶ Możliwe jest, więc iż część informacji na temat np. składu naturalnych substancji barwiących lub/i produktów ich degradacji zostaje utracona w wyniku selektywnej jonizacji niektórych tylko składników próbki.

W ramach projektu planujemy ocenić przydatność GC/MS do analizy barwników naturalnych. Obecnie dostępne są bardzo nieliczne doniesienia literaturowe na temat wykorzystania GC/MS w analizie barwników naturalnych.^{2,3} Konieczne jest szczegółowe porównanie możliwości analizy barwników naturalnych z pomocą GC/MS oraz LC/MS w celu oceny która metoda może dostarczyć pełniejszej informacji na temat analizowanego materiału. Wyniki badań wstępnych przeprowadzonych w naszym laboratorium wskazują, iż możliwe jest np. przeanalizowanie indygotyny oraz jej analogów za pomocą GC/MS po przerodzeniu w odpowiednią pochodną. Konieczna jest jednak optymalizacja wielu kluczowych parametrów metody, takich jak np. warunki reakcji derywatywacji. Istotnym problemem, jest także analiza kilku rodzajów barwników obecnych w próbce jednocześnie, co często ma miejsce w przypadku próbek pochodzących z zabytkowych tkanin.⁵ W celu uzyskania wiarygodnych danych konieczne jest opracowanie metody selektywnej analizy wybranego rodzaju barwników naturalnych przez np. selektywną derywatyzację tylko jednego rodzaju związków chemicznych lub ekstrakcję wybranych barwników w zależności od ich polarności.¹

W próbkach pochodzących z zabytkowych tkanin substancje barwiące niezwykle rzadko zachowane są w swojej oryginalnej postaci.^{2,3,17} Barwniki naturalne są substancjami ulegającymi degradacji w wyniku oddziaływania czynników takich jak wilgoć, światło oraz czynniki biologiczne.^{15,17} Wyznaczenie struktur poszczególnych produktów degradacji umożliwia późniejsze zaproponowanie mechanizmu ich powstawania, a w konsekwencji mechanizmu degradacji barwnika.^{2,3,15} Bardzo prawdopodobne jest, iż analiza za pomocą GC/MS możliwe będzie uzyskanie nowych danych na temat mechanizmu degradacji barwników naturalnych.

Badania barwników zostaną przeprowadzone z wykorzystaniem próbek tkanin pochodzących z trumien z dwóch krypt z bazyliki na Jasnej Górze. Zespół tekstyliów wydobyto w 2009 roku trakcie kompleksowych prac archeologicznych. Odkryty wówczas materiał archeologiczny, poczynając od szczątków kostnych, drewnianych trumien, poprzez wydobyte tekstylia, materiał roślinny, aż po drobne artefakty archeologiczne, jest nadal przedmiotem interdyscyplinarnych prac badawczych. Celem tych badań jest precyzyjne datowanie wszystkich pochówków oraz uzyskanie jak najwięcej informacji o pochowanych tam osobach. Najcenniejszym źródłem wiedzy pozwalającym na datowanie pochówku są ubiory i wzorzyste tkaniny. Analiza stylistyczna wzoru często pozwala precyzyjnie określić czas powstania oraz proveniencję tkaniny. W przypadku ubiorów noszonych za życia podstawą przy datowaniu może być jego krój. Także barwa tkanin, związana z modą, w tym względzie jest przydatna. Wydobyte tkaniny od 2010 roku są sukcesywnie poddawane pracom konserwatorskim i restauratorskim w Katedrze Konserwacji i Restauracji Tkanin Zabytkowych. Są to fragmenty dwóch sukni kobiecych, trzech ubiorów męskich, damskich i męskich nakryć głowy, fragmenty zewnętrznych obić trumiennych oraz pozostałości innych tkanin. Ubiory w większości są sporządzone z tkanin jedwabnych, wyjątek stanowi jeden ubiór męski uszyty z wełnianego sukna, wśród obić trumien występują zarówno tkaniny jedwabne, jak i wełniane. Wszystkie tkaniny uległy nieodwracalnym przeobrażeniom, ich kolorystyka zmieniła się całkowicie. W przypadku wydobytych tkanin brak informacji o ich barwie jest istotnym mankamentem kompleksowych prac badawczych. W ramach prac restauratorskich przewidziane jest także wykonanie rekonstrukcji czterech ubiorów. Bez informacji o barwie tkanin wykorzystanych w ubiorze nie będzie to możliwe. Barwa, bowiem jest niezwykle istotną cechą decydującą o wyglądzie całego ubioru.

Badania będą więc miały duże znaczenie praktyczne, gdyż uzyskane informacje zostaną wykorzystane podczas prac konserwatorskich i restauratorskich cennych obiektów archeologicznych. W ramach współpracy Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z Wydziałem Konserwacji i Restauracji Dziej Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie zostanie przygotowana nowatorska metoda analityczna. Próbkę o znanym składzie dostarczone przez Wydział Konserwacji i Restauracji Dziej Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie zostaną wykorzystane w celu sprawdzenia poprawności uzyskanych wyników. Analiza wzorców (barwników naturalnych) oraz tkanin zabarwionych znanymi barwnikami jest niezwykle ważna dla sprawdzenia wiarygodności opracowanej metody.

Literatura

- (1) *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*; Colombini, M. P.; Modugno, F., Eds.; John Wiley & Sons, 2009, pp 508.
- (2) Poulin, J. *Journal of the Canadian Association for Conservation* **2007**, *32*, 48.

- (3) Colombini, M. P.; Andreotti, A.; Baraldi, C.; Degano, I.; Łucejko, J. J. *Microchemical Journal* **2007**, *85*, 174.
- (4) Zou, P.; Koh, H. L. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2007**, *21*, 1239.
- (5) Serrano, A.; van Bommel, M.; Hallett, J. *Journal of Chromatography A* **2013**, *1318*, 102.
- (6) Erdemir, U. S.; Izgi, B.; Gucer, S. *Analytical Methods* **2013**, *5*, 1790.
- (7) Feng, F.; Zhao, Y.; Yong, W.; Sun, L.; Jiang, G.; Chu, X. *Journal of Chromatography B* **2011**, *879*, 1813.
- (8) Surowiec, I.; Quye, A.; Trojanowicz, M. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1112*, 209.
- (9) Karapanagiotis, I.; Daniilia, s.; Tsakalof, A.; Chryssoulakis, Y. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2005**, *28*, 739.
- (10) Puchalska, M.; Połec-Pawlak, K.; Zadrożna, I.; Hryszko, H.; Jarosz, M. *Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *39*, 1441.
- (11) Orska-Gawryś, J.; Surowiec, I.; Kehl, J.; Rejniak, H.; Urbaniak-Walczak, K.; Trojanowicz, M. *Journal of Chromatography A* **2003**, *989*, 239.
- (12) Ackacha, M. A.; Połec-Pawlak, K.; Jarosz, M. *Journal of Separation Science* **2003**, *26*, 1028.
- (13) Balakina, G. G.; Vasiliev, V. G.; Karpova, E. V.; Mamatyuk, V. I. *Dyes and Pigments* **2006**, *71*, 54.
- (14) Rafaëlly, L.; Héron, S.; Nowik, W.; Tchaplà, A. *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 191.
- (15) Degano, I.; Biesaga, M.; Colombini, M. P.; Trojanowicz, M. *Journal of Chromatography A* **2011**, *1218*, 5837.
- (16) Kostianen, R.; Kauppila, T. J. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 685.
- (17) Khan, R.; Bhawana, P.; Fulekar, M. H. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2013**, *12*, 75.