

Badanie degradacji kwasu karminowego jako naturalnego barwnika tkanin



Julia Ciechocińska,

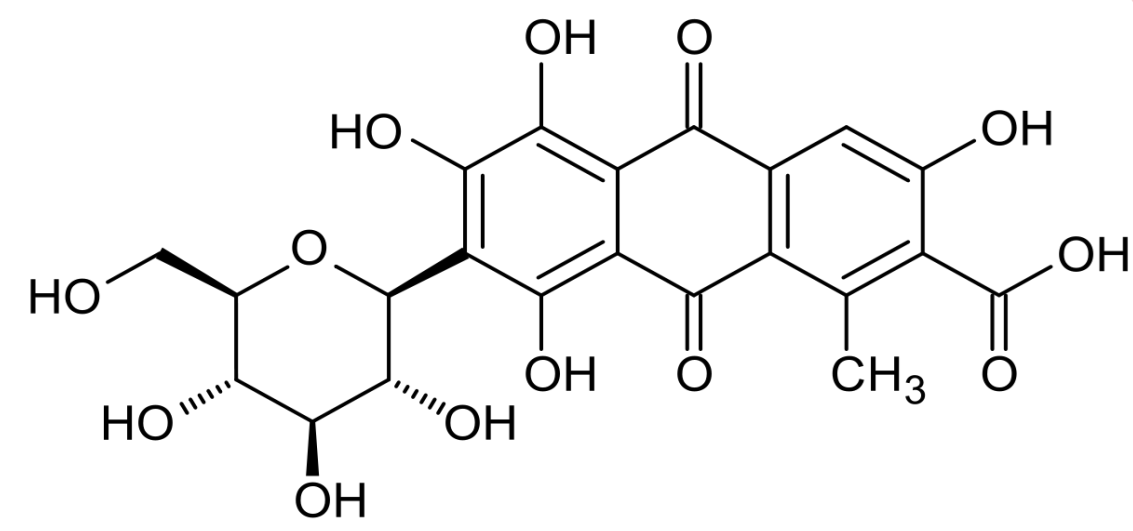
Kierownik pracy: dr hab. Magdalena Biesaga

Pracownia Chromatografii i Analityki Środowiska



WSTĘP

Kwas karminowy jest związkem z grupy C-glikozydów, będącym pochodną antrachinonów. Jest otrzymywany jako ekstrakt z suszonych ciał samic owadów łuskowatych z gatunku *Dactylopius coccus*, które żerują na kaktusach *Opuntia spp.* w Ameryce Południowej. W Europie kwas karminowy był pozyskiwany z owadów *Porphyra polonica L.* żerujących na korzeniach czerwca trwałego. Wzór cząsteczkowy to $C_{22}H_{20}O_{13}$, a masa monoizotopowa wynosi 492,09046 Da. Kwas karminowy od starożytności jest stosowany jako czerwony barwnik tekstylny. Jest to barwnik zaprawowy, który daje szkarłatne zabarwienie z zaprawą zawierającą jony glinu.



Wzór strukturalny kwasu karminowego



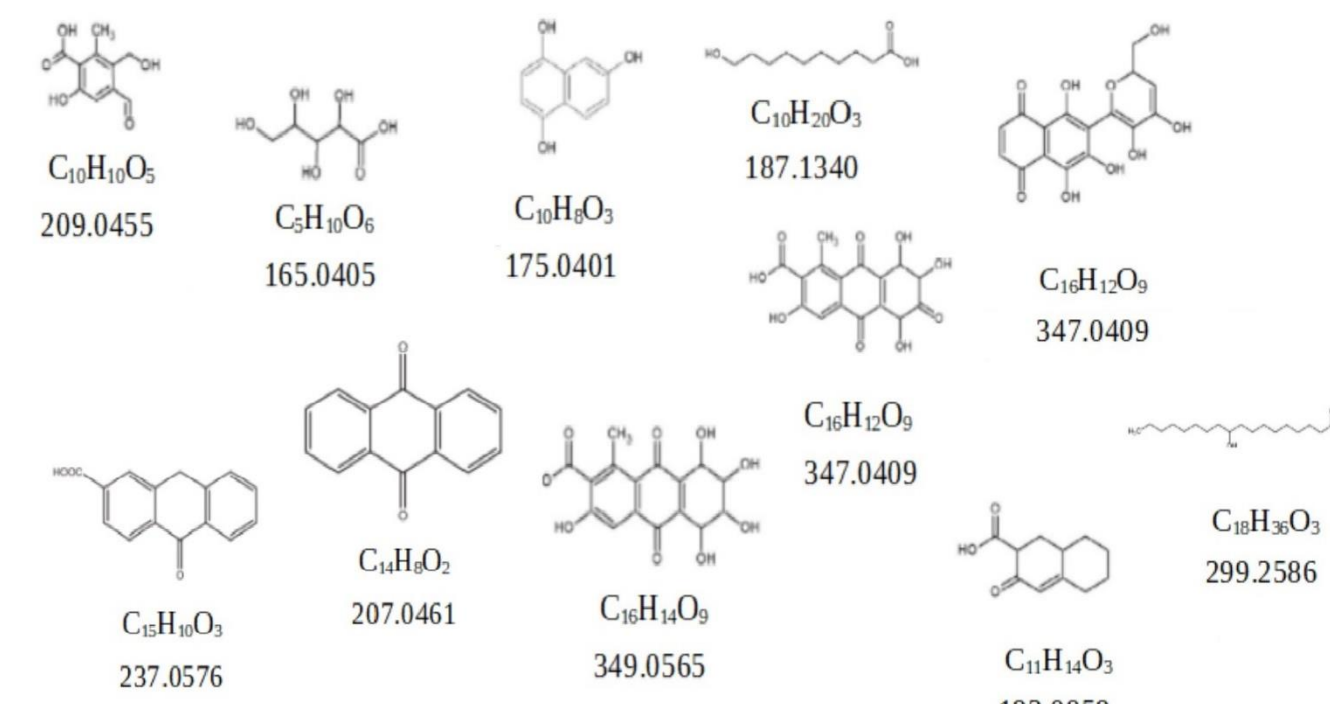
Suszony czerwiec polski i koszenila

CEL BADAŃ

Głównym celem pracy magisterskiej było zidentyfikowanie produktów degradacji kwasu karminowego w barwionych tym kwasem próbkach wełny i jedwabiu pod wpływem promieniowania UV.

WNIOSKI

- Środowisko chemiczne barwnika i warunki otoczenia mają istotny wpływ na przebieg degradacji kwasu karminowego. Na podstawie danych eksperymentalnych obliczono stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu oraz okres połowicznego rozpadu kwasu karminowego (Tabela 2)
- W próbkach zidentyfikowano 11 produktów degradacji kwasu karminowego, ale ich występowanie w naświetlanych seriach różniło się w zależności od rodzaju włókna i obecności wody w otoczeniu reakcji.
- Identyfikacja barwników i ich produktów degradacji w obiektach dziedzictwa kulturowego umożliwia określenie wieku i pochodzenia dzieła. Poznanie użytych barwników dostarcza konserwatorom i historykom sztuki istotnych informacji dotyczących zastosowanej techniki barwierskiej, co umożliwi prawidłowe przeprowadzenie renowacji obiektu.



Struktury produktów degradacji kwasu karminowego

Tabela 2: Stałe szybkości reakcji i okres połowicznego rozpadu.

	Stać szybkości reakcji [1/h]	Okres połowicznego zaniku [h]
Kwas karminowy w roztworze	0,730	0,950 (57 minut)
Kwas karminowy z zaprawą w roztworze	1,29	0,541 (32 minuty)
Barwiona wełna	0,338	2,05
Barwiona wełna w kropli wody	0,222	3,12
Barwiony jedwab	0,452	1,53
Barwiony jedwab w kropli wody	0,314	2,2

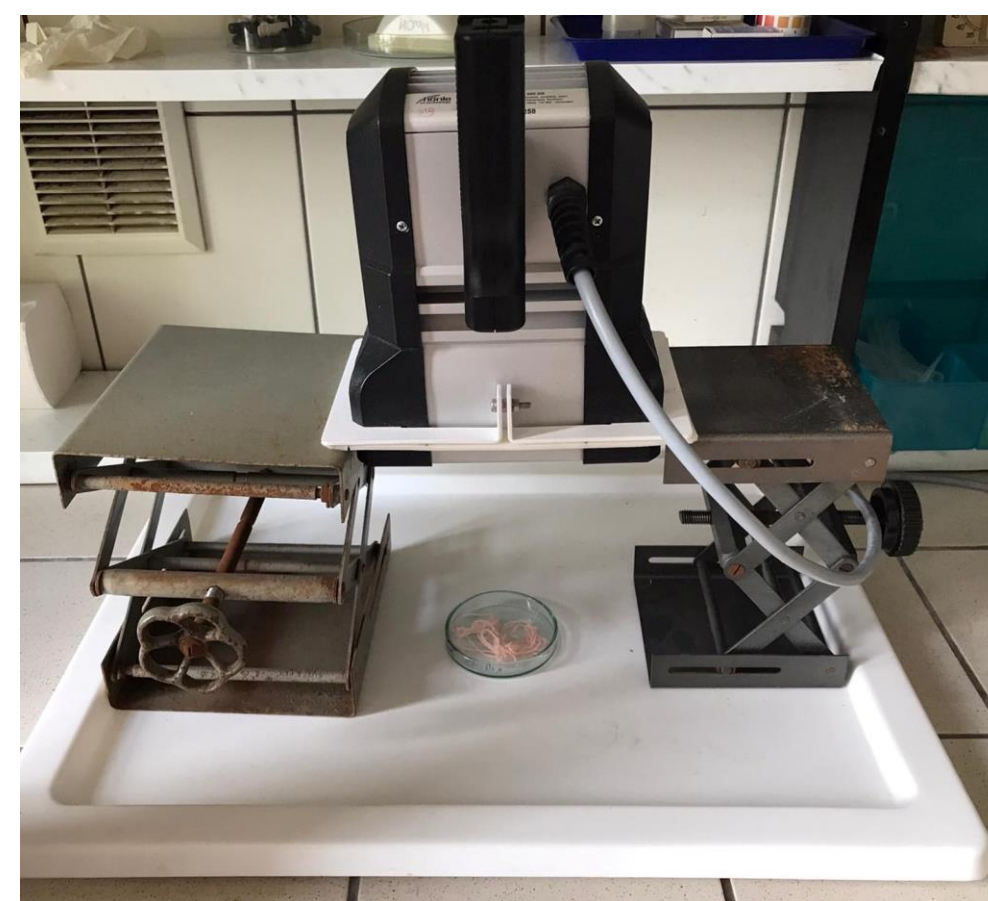
BARWIENIE I NAŚWIETLANIE PRÓBEK WEŁNY I JEDWABIU



Kąpiel barwierska



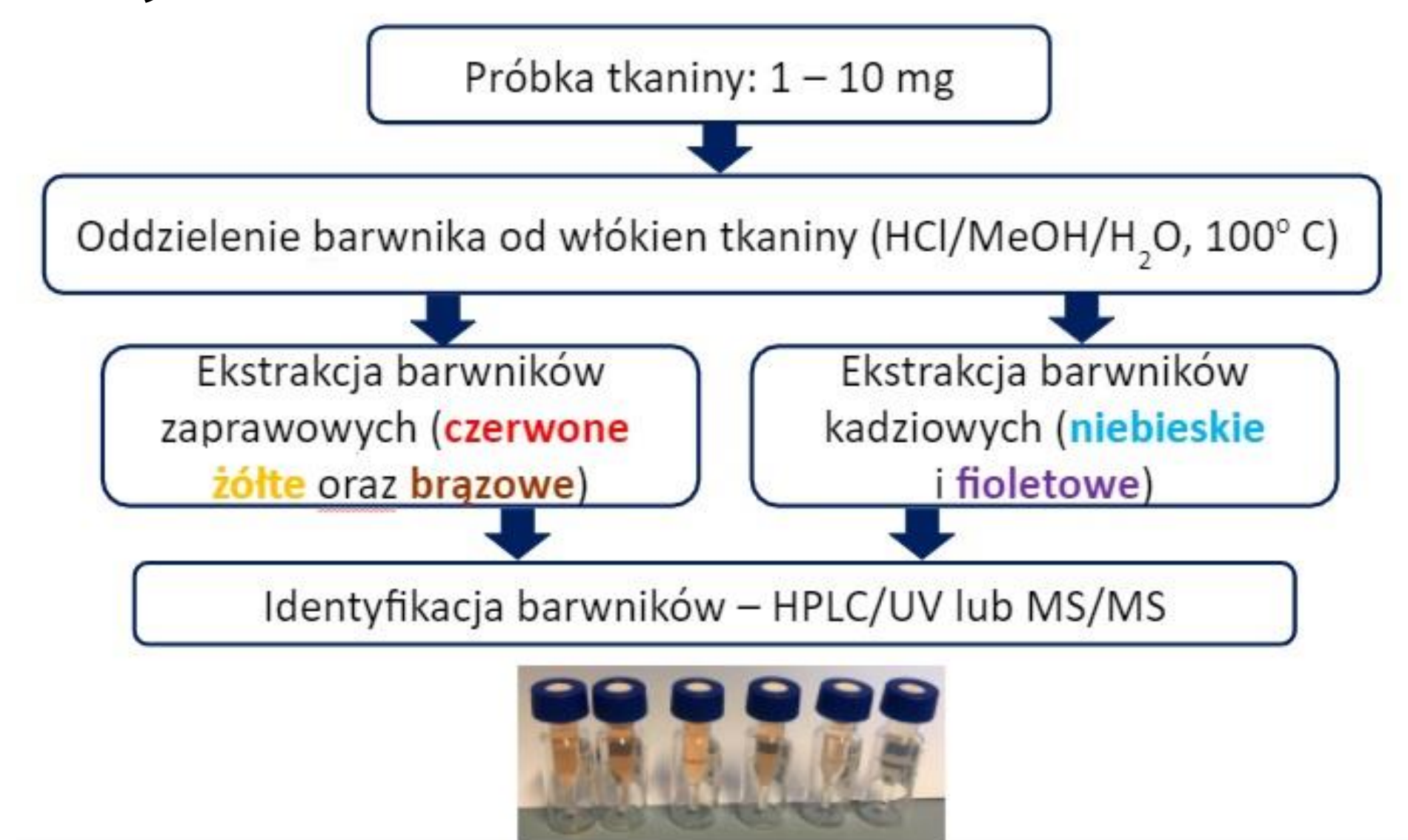
Barwione włókna



Naświetlanie próbek



Próbki przed i po naświetlaniu



Proces barwienia tkanin przeprowadzono według średniowiecznej metody opisanej przez Helmuta Schweppe [1]. Przygotowano roztwór zaprawy glinowej przez rozpuszczenie ałunu i kwaśnego winianu sodowego w wodzie. Nitki umieszczono w roztworze zaprawy. Zawartość naczynia podgrzano do temperatury 90°C i gotowano przez godzinę. Następnie dodano roztworu kwasu i ponownie gotowano przez kolejną godzinę. Włókna pozostawiono na noc w kąpeli, a następnego dnia dokładnie wypłukano. Próbki barwionej wełny i jedwabiu naświetlano lampą UV w dwóch seriach (na sucho i w kropli wody) przez 24 godziny. Przed przeprowadzeniem analizy LC-MS/MS przygotowano próbki według procedury, obejmującej ekstrakcję barwników z włókna.

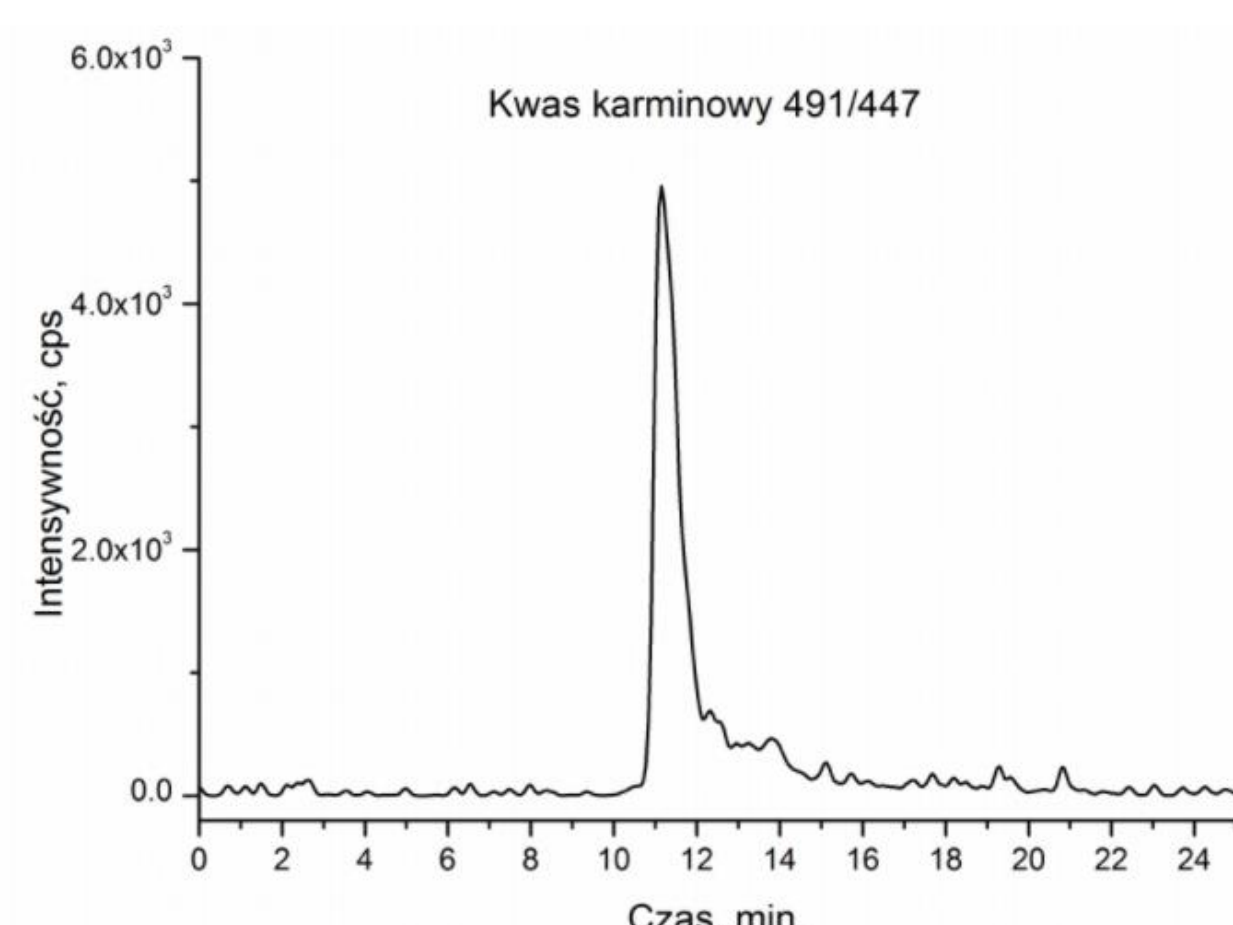
ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

Techniką analityczną wykorzystaną do identyfikacji produktów degradacji kwasu karminowego była wysokosprawna chromatografia cieczowa połączona z kwadrupolowym spektrometrem mas (LC-MS/MS). W Tabeli 1 zawarte zostały warunki chromatograficzne zastosowane do oznaczania kwasu karminowego.

Zastosowanie jako detektora spektrometru mas umożliwia zidentyfikowanie produktów degradacji barwnika. Do analizy w trybie SRM po optymalizacji zostały wybrane jony fragmentacyjne kwasu karminowego o m/z 447 i 357. Warunki pracy komory zderzeń zostały stawione w taki sposób, by wytworzyć najwięcej jonu fragmentacyjnego o wartości m/z 447 lub 357. Poniżej przedstawiono chromatogram otrzymany dla kwasu karminowego w trybie SRM.

Tab. 1. Warunki chromatograficzne zastosowane do oznaczania barwników

Warunki chromatograficzne	
Kolumna	Luna C8 (150mm x 4,6mm; 3µm)
Faza ruchoma	ACN : HCOOH
Przepływ	0,2 mL/min
Elucja	Gradientowa (stężenie ACN od 10 do 50%)
Detekcja	MS/MS



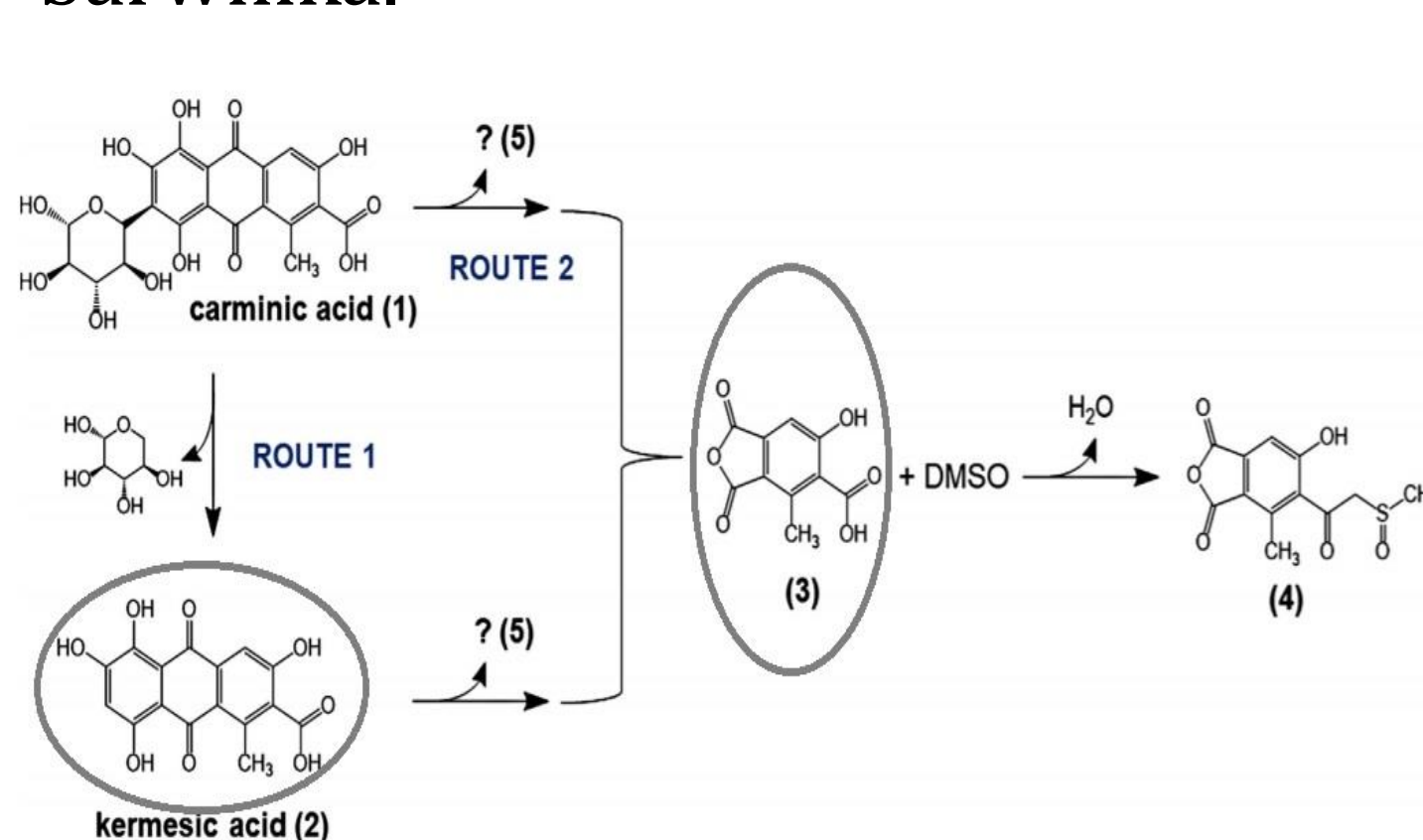
Chromatogram otrzymany dla kwasu karminowego w trybie SRM.

WYNIKI

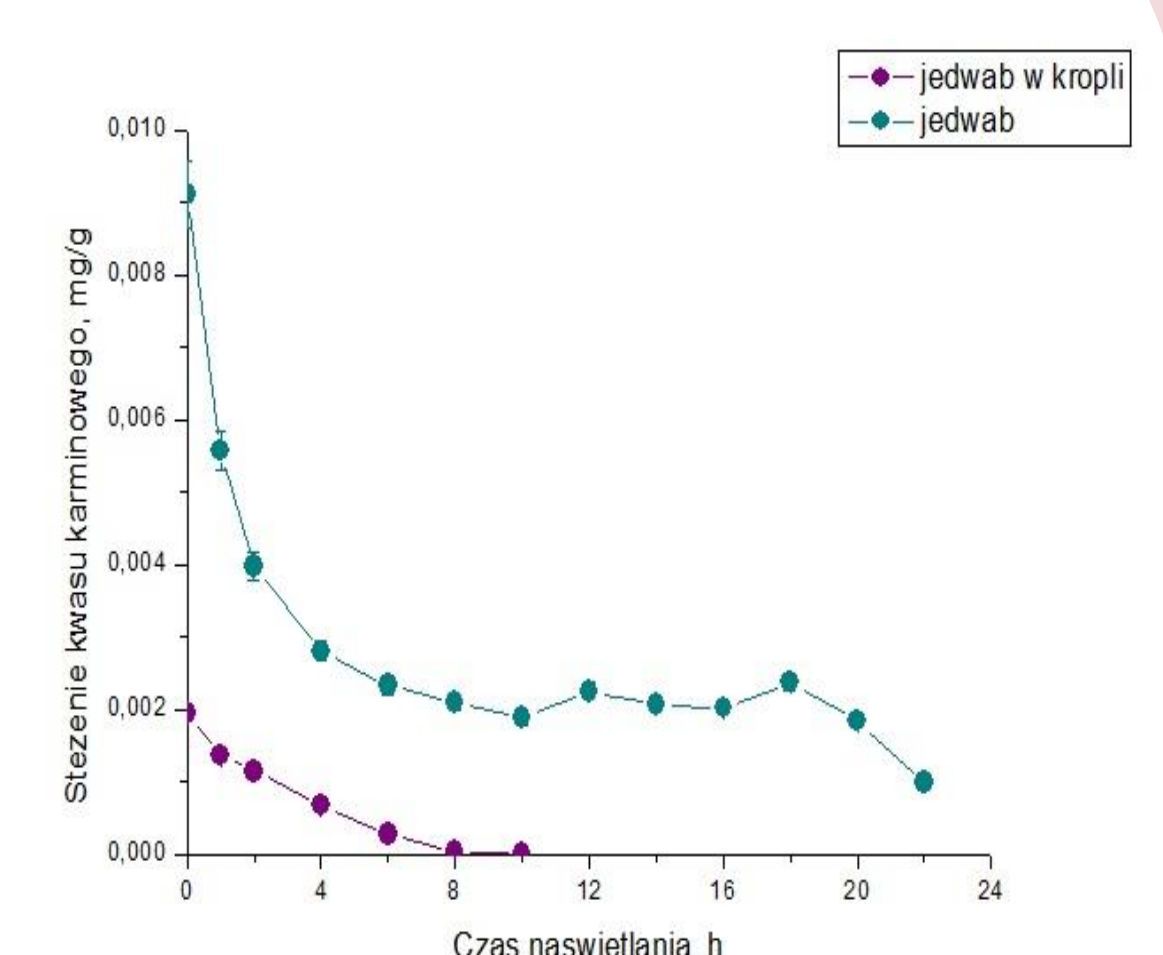
Na podstawie wyników analizy chromatograficznej wykreślono wykres zmiany stężenia kwasu karminowego w funkcji czasu naświetlania próbek włókna. Po przeprowadzeniu analizy LC-MS/MS i porównaniu z informacjami dostępnymi w literaturze zidentyfikowano produkty degradacji kwasu karminowego.

W próbkach barwionej wełny i jedwabiu, a także w próbkach zabytkowych tkanin udostępnionych przez ASP zaobserwowano sygnały pochodzące od kwasu karminowego i związku o masie 222 Da.

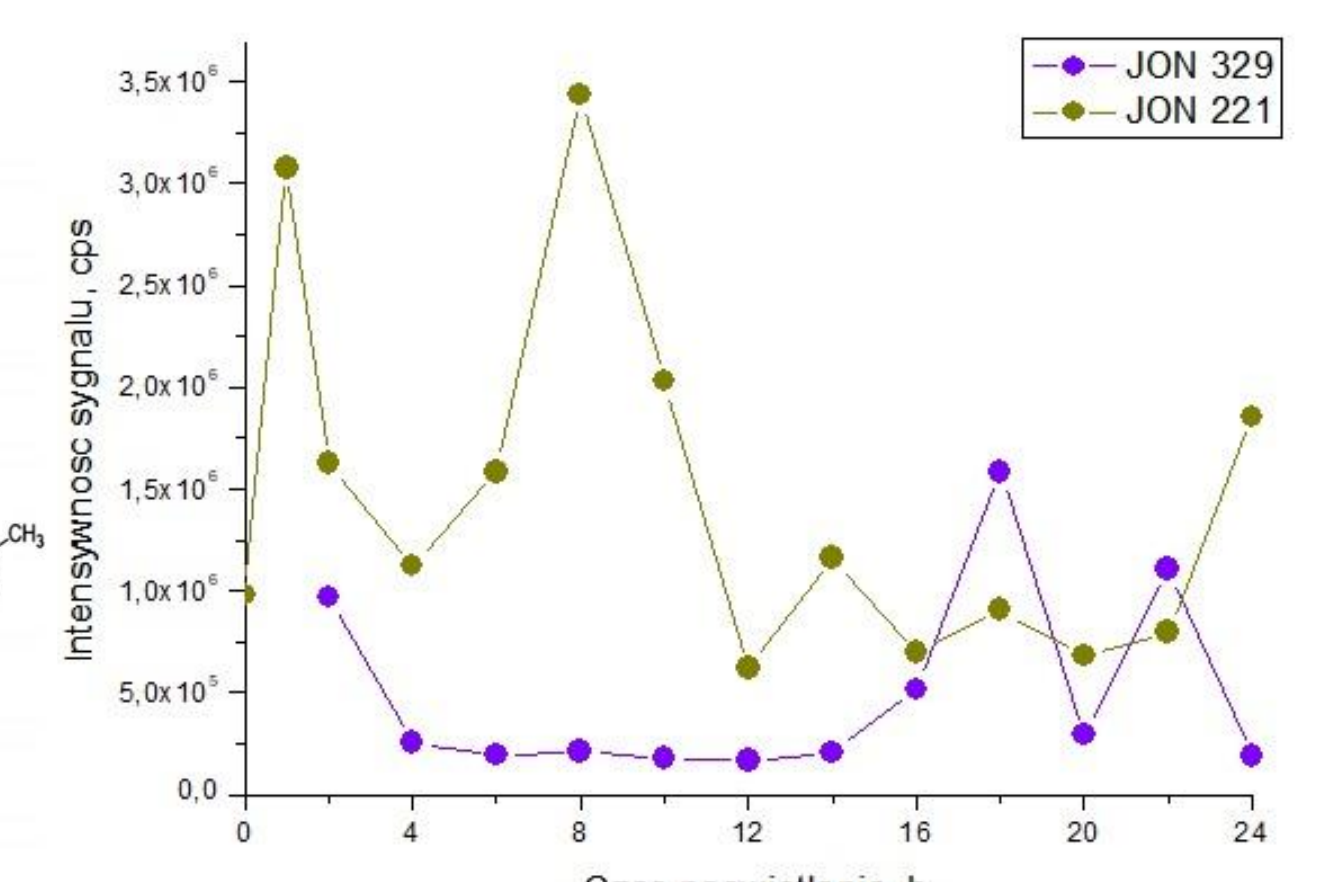
Według artykułu B.W.J. Piroka [2] wystąpienie tych sygnałów podczas analizy barwionych tkanin wskazuje na zastosowanie kwasu karminowego jako barwnika.



Przebieg degradacji kwasu karminowego do kwasu kermesowego i związku o masie 222 Da.



Zmiana stężenia CA w próbkach barwionego jedwabiu



Zmiany stężenia kwasu kermesowego i jonu m/z 221

[1] "Hanbuch der Naturfarbstoffe" Helmut Schweppe, (1993)

[2] "Mapping degradation pathways of natural and synthetic dyes with LC-MS" B.W.J. Pirok (2019), Journal of Cultural Heritage, Vol. 38, 29-36