

Identyfikacja barwników w arrasach

Badania dzieł sztuki nie ograniczają się obecnie do analizy historycznej bądź artystycznej wartości dzieła.

**DR INŻ. KATARZYNA LECH
PROF. DR HAB. INŻ.
MACIEJ JAROSZ**

Politechnika Warszawska,
Wydział Chemiczny

Rozwój nauk przyrodniczych oraz nowych technik badawczych pozwolił na głębsze wniknięcie w strukturę przedmiotu i na poznanie jego fizycznej natury.

Ponad 100 lat temu w Warszawie Michaił Cwiet opracował sposób rozdzielania barwników roślinnych i nazwał go chromatografią. Mimo upływu lat oraz ewolucji jakiej uległa chromatografia, zagadnienie analizy związków barwiących jest nadal aktualne, choć zapewne Cwiet nie przypuszczał, że jego odkrycie zostanie zaprzęgnięte w służbę historyków czy konserwatorów sztuki i będzie wykorzy-

canych. To właśnie ich kompozycja, a także sposób w jaki są one aplikowane na włókno (i w jaki się z nim wiąże) decydują o finalnym kolorze wybarwienia. Dlatego też, by móc prawidłowo zidentyfikować wszystkie związki barwiące należy rozdzielić poszczególne składniki wchodzące w skład mieszaniny. Ze względu na wartość obiektu (zarówno historyczną, jak i materialną), a często także stan jego zachowania, próbka do analizy chromatograficznej musi być ograniczona do niezbędnego minimum. Fakt ten wymusza stosowanie w połączeniu z chromatografią czułych i selektywnych detektorów, które są w stanie dostarczyć pełnej informacji na temat rozdzielonych związków.

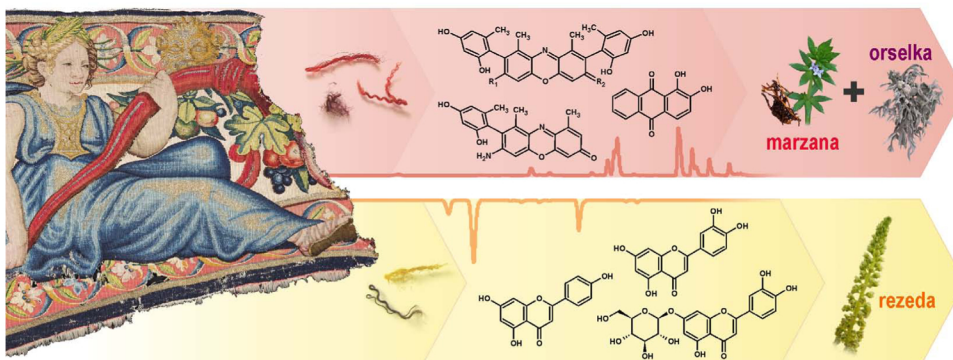
Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) pozwala rozdzielić różnego typu związki barwiące w zależ-

nością do identyfikacji użytych barwników.

Mimo szerokiej gamy kolorystycznej nici, barwniki, które zostały w nich zidentyfikowane, można podzielić zasadniczo na cztery grupy: żółte, czerwone, niebieskie i fioletowe. Barwniki te służyły też do uzyskiwania wszystkich kolorów pośrednich, często w wyniku ich mieszania.

W większości przypadków do barwienia nici żółtych użyto preparatów roślinnych, w których główne substancje barwiące stanowią flawonoidy. Mimo iż barwniki te wykazywały znaczne podobieństwo pod względem składu chemicznego, badania pozwoliły wyróżnić dwa podstawowe profile związków determinujące żółty kolor włókien. Pierwszy z nich jest charakterystyczny dla janowca barwierskiego, barwnika rodzimego dla Europy, znanego i stosowanego od czasów starożytnych. Zidentyfikowano go jednak wyłącznie w niciach (nie tylko żółtych, ale również w zielonych) pobranych z jednej tkaniny: arrasu przedstawiającego fantastyczne drapieżniki i małpy.

Drugi profil, odnotowany we wszystkich pozostałych niciach, był typowy dla rezedy żółtej, najważniejszego i najbardziej popularnego w Europie preparatu barwiącego na żółto. Co więcej, ten sam barwnik został użyty również do uzyskania szerokiej gamy odcieni brązu, a nawet czerni. Te różnorodne „możliwości kolorystyczne” rezedy, podobnie jak wszystkich barwników flawonoidowych, wynikają ze stosowania podczas barwienia różnych zapraw, czyli różnych kationów metali, które dodawane w postaci minerałów tworzyły różnobarwne kompleksy z zawartymi w rezedzie



związkami barwiącymi, a dodatkowo wiązały je z włóknem. Wprowadzenie kationów cyny, glinu, żelaza, miedzi czy chromu znajdowało odbicie w zmianie koloru barwionego włókna od jaskrawożółtej, przez jasnobrazową, oliwkową, po ciemnobrazową, a nawet czarną.

Jednak nie tylko barwniki zaprawowe były stosowane do uzyskania jasnobrazowych wybarwień włókien. W dwóch niciach pochodzących z arrasów nadokiennych wykryto obecność karotenoidów występujących w szafranie czy owocach gardenii jaśminowej, przy czym użycie tej drугiej w tym przypadku nie jest prawdopodobne, gdyż nigdy nie została wprowadzona do użytku na rynek europejski.

Indygo zostało zidentyfikowane w niebieskich i zielonych niciach pobranych ze wszystkich czterech arrasów, co nie jest zaskakujące, zważywszy, że w XVI-wiecznej Europie był to jedyny znany barwnik pozwalający uzyskać takie wybarwienia. W owym czasie otrzymywano go przede wszystkim z rodzimego urzetu, znacznie rzadziej był sprowadzany z Dalekiego Wschodu. Ustalenie proveniencji indygo w oparciu o badania chemiczne nie jest jednak możliwe, gdyż związki barwiące są syntezowane nie przez roślinę, lecz w procesie fermentacji obecnych w niej prekursorów, w związku z tym nie charakteryzują gatunku. Ponadto część zielonych wybarwień to jedynie efekt „żółknięcia” indygo pod wpływem promieniowania słonecznego, można więc przypuszczać, że zielony kolor nie był tym oryginalnym, z rozmysłem umiejscowionym w tkaninie.

Dużo większą różnorodność można odnaleźć wśród barw-

ników czerwonych. Chociaż znaczna część nici o tym kolorze była farbowana marzaną barwierską, a zatem kolejnym barwnikiem roślinnym, to jednak w jednym z arrasów nadokiennych rozpoznano również czerwony barwnik pochodzenia zwierzęcego otrzymywany z pluskwiaków. Koszeniła, bo o niej mowa, choć rodzima dla Ameryki Środkowej i Południowej, została sprowadzona do Europy po raz pierwszy w 1518 roku i na stałe zagościła w dużych ośrodkach farbiarskich. W niedługim czasie zastąpiła inne, lokalne barwniki, jednak wyłącznie te zwierzęce. Sztuka ta nigdy nie udała się jej z marzaną, która począwszy od VII wieku była szeroko stosowana na całym kontynencie.

Marzana, jako barwnik zaprawowy, była użyta do produkcji nie tylko wybarwień intensywnie czerwonych czy ceglastych, ale również brązowofioletowych. Współtworzyła też barwy mieszane. W połączeniu z rezedą dawała kolory pomarańczowe. Ponadto w niektórych intensywnie czerwonych niciach pobranych z obu arrasów nadokiennych zidentyfikowano zarówno marzanę, jak i orselkę. Ten ostatni barwnik zastosowano także pojedynczo do uzyskania fioletowych wybarwień. Co ciekawe, w połączeniu z indygo był użyty do wzmocnienia głębokiej, ciepłej, granatowej barwy jednej z badanych nici. Orselka nie była jednak barwnikiem wystarczająco odpornym na działanie promieni słonecznych. Choć w XVI wieku rozpowszechniła się w Niemczech, Holandii i Anglii, to jednak jej kariera była dość krótka i z końcem wieku zaczęto zakazywać jej stosowania.

Rozpatrując otrzymane wyniki nie tylko pod kątem poszczególnych grup kolorystycznych, ale również na tle badanych tkanin można zauważyć, że:

- marzana i indygo były stosowane do barwienia nici użytych we wszystkich tkaninach;
- występowanie janowca wyróżnia arras przedstawiający fantastyczne drapieżniki i małpy spośród reszty;
- nici żółte, zielone, brązowe i czarne występujące w pozostałych tkaninach były barwione żółcienią z rezedy;
- jedynie w jednym z arrasów nadokiennych odnotowano użycie koszenili – barwnika pochodzenia zwierzęcego;
- orselka była obecna wyłącznie w niciach pochodzących z arrasów nadokiennych;
- najbardziej zbliżone do siebie były kompozycje barwników zidentyfikowanych właśnie w tych dwóch tkaninach.

Identyfikacja wszystkich dotychczas opisanych barwników naturalnych była możliwa dzięki użyciu oryginalnej metody analitycznej uwzględniającej szeroką gamę związków barwiących, co jest kluczowe w tego typu badaniach. Jednakże zastosowanie tandemowego spektrometru mas (MS/MS) pozwoliło na bezwzorcową identyfikację kilku nieznanymi i nieujętych w metodzie związków. W ten sposób w jednej z pomarańczowych nici oprócz rezedy i marzany rozpoznano również barwnik syntetyczny, mieszaninę nitrokatecholu i nitrogwajakolu, którą nie ta prawdopodobnie była wtórnie barwiona. Było to możliwe dzięki zarejestrowanym widmom mas, które dla badanych związków stanowią swoisty odcisk palca i odzwierciedlają ich budowę strukturalną. ■

Preparaty do barwienia pozyskiwano z roślin, zwierząt, porostów i grzybów

stywane w badaniach zabytkowych tkanin. Współcześnie identyfikacja barwników organicznych pochodzenia naturalnego prowadzona jest głównie z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej z detekcją spektrofotometryczną, a coraz częściej także z detekcją z wykorzystaniem tandemowej spektrometrii mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (HPLC-UV-Vis-ESI MS/MS).

Stosowane do barwienia tkanin preparaty pochodzenia naturalnego były pozyskiwane zarówno z roślin, zwierząt, jak i z porostów czy grzybów. Zawierają one często od kilku do kilkunastu związków barwią-

ności od ich właściwości fizykochemicznych. Związki opuszczające kolejno kolumnę chromatograficzną są rejestrowane za pomocą detektora. W badaniach barwników najczęściej wykorzystuje się detektor spektrofotometryczny z zakresu UV-Vis, wykorzystujący zjawisko absorpcji światła przez cząsteczkę, i detektor spektrometrii mas (MS), który rozróżnia analizy w oparciu o ich masę cząsteczkową i ładunek elektryczny. Badania czterech arrasów ze zbiorów Zamku Królewskiego na Wawelu z zastosowaniem metody HPLC-UV-Vis-ESI MS/MS pozwoliły określić profile związków barwiących, co było