

mgr inż. Katarzyna Witkoś
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**Identyfikacja produktów degradacji barwników naturalnych za pomocą
wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z detektorem spektrometrii mas**

Promotor: prof. dr hab. inż. Maciej Jarosz

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Lech

Rozprawa doktorska „Identyfikacja produktów degradacji barwników naturalnych za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z detektorem spektrometrii mas” jest poświęcona opracowaniu postępowań analitycznych pozwalających na rozróżnienie barwników naturalnych na podstawie produktów ich degradacji.

Do połowy XIX wieku tkaniny farbowano jedynie za pomocą barwników pochodzenia naturalnego. Kolor oprócz walorów estetycznych posiadał szereg atrybutów funkcjonalnych – przekazywał informacje na temat pochodzenia lub statusu społecznego.

Z biegiem lat pod wpływem różnych czynników zewnętrznych, takich jak promieniowanie elektromagnetyczne, wilgotność oraz zanieczyszczenia powietrza, dzieła sztuki ulegają degradacji, co powoduje zmiany w ich wyglądzie. Poznanie mechanizmu degradacji barwników mogłoby pomóc w odtworzeniu oryginalnego wyglądu obiektu historycznego, jak i opracowaniu odpowiedniej metody konserwacji.

Celem badań było opracowanie metody analitycznej pozwalającej na rozróżnienie barwników naturalnych na podstawie ich produktów degradacji.

Przeprowadzono próby starzeniowe roztworów wzorcowych związków barwiących z grup antrachinonów, indygooidów, karotenoidów oraz kurkuminoidów. Produkty fotodegradacji powstające w różnym czasie ekspozycji związków na promieniowanie nadfioletowe rozdzielano za pomocą kapilarnej wysokosprawnej chromatografii cieczowej (μ HPLC) w odwróconym układzie faz. Chromatogramy zarejestrowano przy użyciu tandemowego spektrometru mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (ESI MS/MS). Detekcję prowadzono w trybie jonów dodatnich i ujemnych skanowania pełnego zakresu mas. Odtworzono widma mas dla obserwowanych pików, a sygnały o dużej intensywności wytypowano jako potencjalne jony pseudocząsteczkowe ($[M+H]^+$ i/lub $[M+Na]^+$ i/lub $[M-H]^-$). Zarejestrowano dla nich widma jonów potomnych przy różnym zaawansowaniu

fragmentacji. Ze względu na brak wzorców produktów degradacji propozycje struktur poszczególnych substancji barwiących wysunięto w oparciu o wartości m/z jonów pseudocząsteczkowych produktów degradacji oraz o charakterystyczne dla każdego związku widma jonów potomnych. Głównie obserwowano jony powstające przez oderwanie się małych cząsteczek takich jak: woda, tlenek węgla oraz dwutlenek węgla, świadczące o obecności grup karbonylowych.

Głównym mechanizmem degradacji wszystkich zbadanych związków było rozerwanie wiązania w cząsteczce oraz utlenienie terminalnych atomów węgla z utworzeniem grupy aldehydowej lub karboksylowej.

Opracowano czułą i selektywną metodę MRM (monitorowanie wybranych reakcji fragmentacji) przy użyciu μ HPLC ESI MS/MS dedykowaną do identyfikacji produktów degradacji, za pomocą, której zbadano 18 nici pobranych z 6 dzieł sztuki (kolekcja Muzeum Pałacu w Wilanowie). W ekstraktach zidentyfikowano szereg naturalnych związków barwiących, a także właściwe im produkty degradacji. Ich obecność potwierdza poprawność i skuteczność opracowanej metodyki, która może być stosowana w celu identyfikacji związków barwiących w wiekowych i zniszczonych tkaninach na podstawie ich produktów degradacji.

Warszawa, 08.06.2015r

Katarzyna Ułoi