

KARLOVA UNIVERZITA V PRAZE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA
KATEDRA CHEMIE A DIDAKTIKY CHEMIE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Kosatcová zeleň a přírodní organická barviva

Vypracovala:

Kateřina Menclová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Mgr. Štěpánka Kučková, Ph.D.

Studijní obor:

Biologie, geologie a env. – Chemie

V Unhošti dne 6.4. 2010

Tato bakalářské práce byla vytvořena na Katedře chemie a didaktiky chemie Pedagogické fakulty Univerzity Karlovy v Praze pod vedením Ing. Mgr. Štěpánky Kučkové, Ph.D., které patří velké poděkování za odbornou pomoc při mé práci.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně, s pomocí vedoucí práce Ing. Mgr. Štěpánkou Kučkovou, Ph.D. a všechny použité prameny jsou řádně uvedeny. Souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byla jsem seznámena se skutečností, že na mou bakalářskou práci se vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Unhošti dne 6.4. 2010

.....
Podpis

SOUHRN

Cílem této bakalářské práce bylo zpracovat dostupné informace o zelených organických barvivech přírodního původu. Tato konkrétní skupina barviv není sama o sobě příliš obsáhlá, a proto byly do práce zahrnuty i další skupiny přírodních barviv spolu s jejich způsoby zařazení do skupin podle chemické struktury, jejich přírodních zdrojů a historickým využitím.

Práce je zaměřena na přípravu přírodního organického barviva s názvem kosatcová zeleň podle středověké receptury. Toto barvivo bylo získáno z modrých květů kosatců a posléze jím bylo obarveno bílé textilní vlákno.

Přínosem této práce je shrnutí informací o přírodních barvivech a také příprava kosatcové zeleně, která bude dále sloužit jako referenční vzorek k budoucímu zpracování při identifikaci barviv.

SUMMARY

The goal of this thesis was to summarize available information about natural green organic dyes. This specific group of dyes is not too deep by itself; therefore other groups of natural dyes with a description of their chemical structures, natural resources and historical utilization, were also added.

The work is aimed for preparation of organic dye that is called iridaceous green according to medieval recipes. This green dye was prepared from blue iris blows and than white linen was dyed by the plant extract. The dye together with the linen serve as a reference samples for future identification of natural organic dyes.

OBSAH

1. ÚVOD	9
2. TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1 Schopnost lidského oka vnímat barvy	10
2.2 Definice barviv	12
2.3 Skupiny přírodních barviv z chemického hlediska	12
2.3.1 Polyenová barviva (karotenoidy)	13
2.3.1.1 Karoteny	13
2.3.1.2 Xanthofyly	13
2.3.2 Chinonová barviva	14
2.3.2.1 Skupiny chinonových barviv	15
2.3.3 Pyranová barviva	16
2.3.3.1 Xanthonová barviva	17
2.3.3.2 Flavony a isoflavony	17
2.3.3.3 Flavonoly	18
2.3.3.4 Anthokyaniny	18
2.3.4 Pyrrolová barviva	19
2.3.4.1 Porfyrinová barviva	19
2.3.4.2 Žlučová barviva	20
2.3.5 Indolová barviva	20
2.3.6 Pteriny	21
2.4 Skupiny přírodních barviv podle způsobu barvení	22
2.4.1 Přímá barviva	22
2.4.2 Kypová barviva	22
2.4.3 Mořidlová barviva	22
2.5 Historie barvířství	23
2.5.1 Významná data	23
2.5.2 Historický vývoj barvení a používání barviv	24
2.5.3 Barvířské rostliny starověku a středověku	25
2.6 Textilní vlákna	26
2.6.1 Struktura vlákna	26

2.6.2 Přehled nejdůležitějších vláken.....	26
2.6.2.1 Celulosová vlákna.....	26
2.6.2.2 Vlákná živočišného původu.....	27
2.7 Kosatcová zeleň.....	27
2.7.1 Květy kosatců.....	27
2.8 Kamenec ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).....	28
2.8.1 Historická příprava kamence.....	28
2.8.2 Moderní klasifikace kamence.....	28
2.9 Identifikace barviv.....	29
2.9.1 Mikrochemické stanovení.....	29
2.9.2 Spektrometrické stanovení.....	29
2.9.3 Chromatografické stanovení.....	29
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	30
3.1 Použité materiály.....	30
3.2 Příprava barviva.....	30
3.3 Barvení textilního vlákna kosatcovou zelení.....	31
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
5. ZÁVĚR.....	35
6. LITERATURA.....	36
7. POUŽITÉ ZKRATKY.....	37

1. ÚVOD

Historie přírodních barviv je velmi bohatá a sahá přibližně až do roku 14 000 před naším letopočtem, kde jsou první zmínky o jejich použití v nástěnných malbách ve španělské Altamiře. Přírodní barviva se postupem času stala nejpoužívanějšími látkami pro barvení tkanin. Získávají byly především z rostlin a to z jejich různých částí, například kořenů, listů, nebo květů. V dnešní době jsou ve velké míře nahrazena barvivy syntetickými.

Cílem této práce bylo vypracovat rešerši na téma zelená přírodní barviva. Po vyhledání potřebných zdrojů byl vypracován přehledný souhrn všech přírodních barviv z různých hledisek, jejich historického využití a použití k barvení vláken.

V řadě literárních pramenů je uvedeno mnoho receptů na použití přírodnin jako zdroje barviv. V knize D.V. Thomsona, *Materiály středověké malby* [1], je v jednom odstavci zmínka o kosatcové zeleni. Další informace k tomuto konkrétnímu barvivu se nepodařilo nalézt, a proto bylo rozhodnuto jej vyrobit z květů kosatců a pokusit se jej použít k obarvení textilních vláken.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Schopnost lidského oka vnímat barvy

Lidské oko je schopno registrovat elektromagnetické vlnění v rozpětí 400 až 800 nm. Toto rozpětí je jediné, které dokáže oko rozpoznat, a proto jej označujeme jako viditelnou oblast.

Podle vlnových délek světla, dopadajících na sítnici, rozlišujeme řadu barev, které oko vnímá (tab. I). Pokud na sítnici dopadne svazek všech vlnových délek viditelné oblasti s přibližně stejnou intenzitou, potom tento svazek vnímáme jako normální „bílé“ světlo. Tak jsme schopni vnímat například světlo z elektrické žárovky nebo sluneční svit. Když na sítnici nedopadá žádné záření, nedojde k dopadu světla na sítnici, nedojde k podráždění očního nervu a člověk vnímá tmu. Ke vnímání tmy dojde také ve chvíli, kdy na sítnici dopadají paprsky o vlnové délce jiné, než je oblast viditelná. Může to tedy být například rentgenové záření, infračervené záření, nebo ultrafialové záření. [2,3]

Tabulka I. Vlnové délky elektromagnetického záření ve viditelné oblasti s příslušnou barvou paprsku. [2]

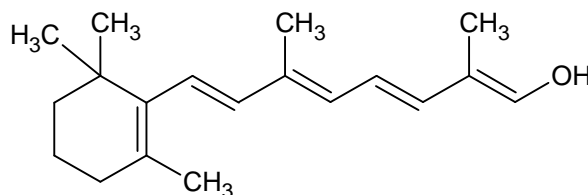
Vlnová délka (nm)	Barva paprsku
400	Fialová
480	Modrá
530	Zelená
580	Žlutá
610	Oranžová
660	Červená
720	Tmavě červená

Vnímání světla je podmíněno složitými fyziologickými procesy, které probíhají v sítnici lidského oka. Na těchto fyziologických procesech se podílejí deriváty vitamínu A, které

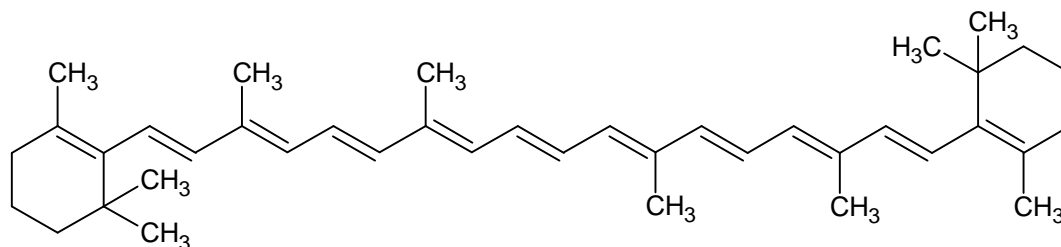
patří mezi terpeny. Terpeny jsou přírodní sloučeniny vyskytující se v rostlinách, jejichž molekula je tvořená ze dvou nebo více molekul isoprenu. Podle počtu uhlíkových atomů můžeme vitamin A zařadit mezi diterpeny (C₂₀), konkrétně vitamin A (obr. 1) je primární nenasyčený diterpenický alkohol, který se v přírodě vyskytuje ve formě esterů a mastných kyselin jako součást tuku ryb. [2,3]

Další klíčovou látku vidění je beta-karoten (obr. 2), který se oxidací za přítomnosti enzymů, které jsou přítomny v játrech, přeměňuje na vitamin A. Po další oxidaci dojde k přeměně na aldehyd *all-trans*-retinal. Díky isomeraci dvojné vazby C11-C12 vznikne *11-cis*-retinal.

Lidské oko se skládá ze dvou typů buněk, které jsou citlivé na světlo. Jsou to tyčinky a čípky. V buňkách tyčinek dochází k přeměně *11-cis*-retinalu na rhodopsin. Rhodopsin je látka citlivá na světlo, která vzniká z již uvedeného *11-cis*-retinalu a bílkoviny opsinu. Když dojde k dopadu světla na tyčinku, dochází k isomeraci dvojné vazby C11-C12 a vzniká *trans*-rhodopsin, kterému se říká metarhodopsin II. K tomuto procesu je nezbytná přítomnost světla. Pokud by nedošlo k působení světla, pak by isomerace probíhala přibližně 1100 roků. Za přítomnosti světla isomerace trvá pouhých 2×10^{-11} sekundy. [4,5]



Obr. 1. Strukturální vzorec vitaminu A.

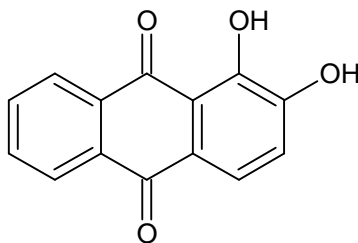


Obr. 2. Strukturální vzorec beta-karotenu.

2.2 Definice barviv

Z chemického hlediska jsou barviva látky, které mají schopnost pohlcovat určitou složku dopadajícího světla. Z organických sloučenin jsou to nejčastěji ty sloučeniny, které obsahují některé z těchto konjugovaných vazeb: C=C, C=O, C=N nebo N=N. Vazby mohou být konjugovány vzájemně nebo s připojenými aromatickými cykly. Jako příklad vzájemné konjugace lze uvést systém konjugovaných vazeb C=C v karotenoidech (kap. 2.3.1). Jako příklad konjugace s aromatickými kruhy lze uvést alizarin (1,2-dihydroxyantrachinon, obr. 3), patřící mezi chinonová barviva (kap. 2.3.2).

Molekula barviva se skládá z několika částí. Jednou částí je chromofor, což je část molekuly obsahující skupiny, které způsobují absorpci světla. Další částí jsou auxochromy, což jsou skupiny, které absorpci světla prohlubují a dodávají na větší intenzitě absorpce. Konkrétním příkladem pro vysvětlení je molekula již zmíněného alizarinu (obr. 3). V tomto případě chromofory představují karbonylové skupiny. Samotné karbonylové skupiny však nejsou schopné absorpce. Potřebují k tomu benzenová jádra, se kterými musí být v konjugaci. Auxochromy představují hydroxylové skupiny, které ale také samy o sobě absorpci nezpůsobují, pouze jí prohlubují a zintenzivňují. [2,3]



Obr. 3. Strukturní vzorec alizarinu.

2.3 Skupiny přírodních barviv z chemického hlediska

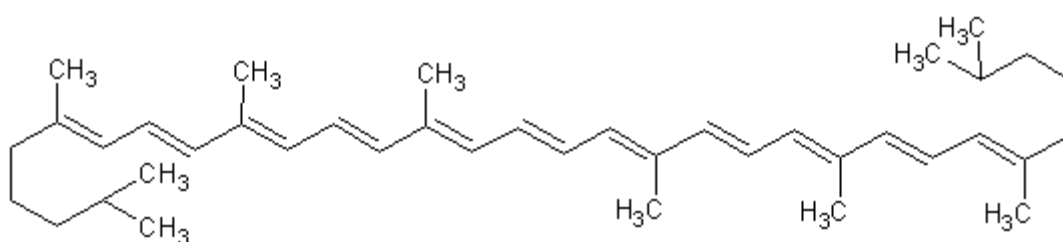
Přírodní barviva lze rozdělit do několika skupin podle jejich struktury, protože nejsou chemicky jednotná. Dělit je můžeme například na karotenoidy (kap. 2.3.1), chinonová barviva (kap. 2.3.2), pyranová barviva (kap. 2.3.3), pyrrolová barviva (kap. 2.3.4), indolová barviva (kap. 2.3.5) a pteriny (kap. 2.3.6). [2,3,6]

2.3.1. Polyenová barviva (karotenoidy)

Z hlediska chemické struktury můžeme polyenová barviva neboli karotenoidy zařadit mezi tetraterpeny. Konkrétním příkladem tetraterpeny je již zmiňovaný beta karoten (obr. 2). Tuto skupinu barviv můžeme rozdělit dále na karoteny (kap. 2.3.1.1) a xantofyly (kap. 2.3.1.2). Obě tyto skupiny můžeme nalézt jak u rostlin, tak i u živočichů. [2,6–8]

2.3.1.1. Karoteny

Mezi nejznámější barviva karotenoidů patří karoteny obsažené v mrkvi, které mají červenou barvu. Skupina karotenů obsahuje alfa, beta a gama karoteny. V již zmíněné mrkvi je obsažen v největší míře beta karoten. Pro lidský organismus je beta karoten důležitý jako zdroj vitamínu A. Dále mezi karoteny patří lykopen (obr. 4), což je konjugovaný polyen, který dodává červenou barvu např. rajským jablkům. U živočichů můžeme karoteny nalézt v peří papoušků nebo krovkách sluněčka sedmítečného. [2,6-8]

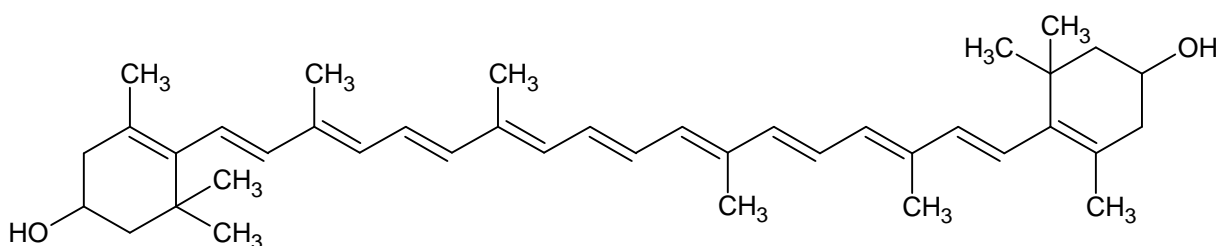


Obr. 4. Strukturní vzorec lykopenu.

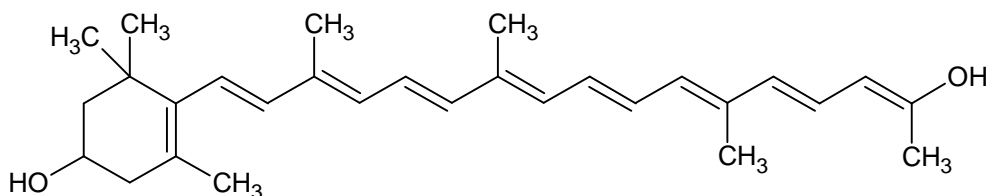
2.3.1.2 Xantofyly

Xantofyly jsou kyslíkaté deriváty karotenů. Mezi nejznámější xantofyly patří lutein (obr. 5), což je žluté barvivo, které můžeme chemicky vyjádřit jako dihydroxyderivát alfa karotenu. Lutein můžeme najít v zelených částech rostlin, kde je spolu s chlorofylem, který patří mezi pyrrolová barviva (kap. 2.3.4). Přítomnost luteinu v listech rostlin se nejvíce projeví na podzim, když z listů zmizí chlorofyl. Způsobuje totiž ono charakteristické

žlutooranžové zbarvení podzimních listů. Dále můžeme lutein nalézt například v květech pampelišky nebo ve vaječných žloutcích. Mezi xantofyly patří také barvivo bixin, které je obsaženo v semenech rostliny *Bixa orellana*, a který se používá k přibarvování sýrů a másla. Mezi xanthofyly můžeme také zařadit skupinu, které se říká apokarotenoidy. Příkladem je beta-citraurin (obr. 6) obsažený v citrusových plodech.[2-6,8]



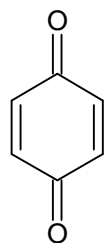
Obr. 5. Strukturní vzorec luteinu.



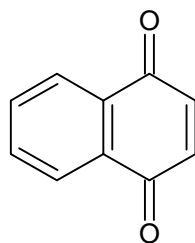
Obr. 6. Strukturní vzorec beta-citraurinu.

2.3.2 Chinonová barviva

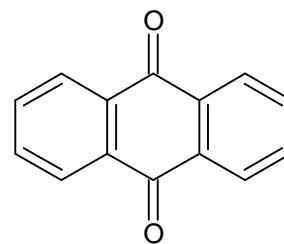
Chinonová barviva můžeme nalézt především v kořenech rostlin. Chinony vznikají z fenolů jako různě substituované deriváty benzochinonů (obr. 7a), naftochinonů (obr. 7b) a antrachinonů (obr. 7c).



Obr. 7a. Benzochinon.



Obr. 7b. Naftochinon.



Obr. 7c. Antrachinon.

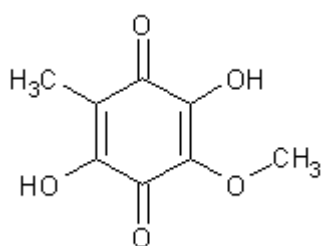
2.3.2.1. Skupiny chinonových barviv

Chinonová barviva zahrnují tři hlavní skupiny. První skupinou jsou deriváty *p*-benzochinonu, mezi které patří především barviva obsažená v houbách. Jako příklad můžeme uvést hnědé barvivo hub, fumigatin, nebo bronzově purpurové barvivo z *Penicillium spinulosum* spinulosin (obr. 8).

Druhou skupinou chinonových barviv jsou deriváty 1,4-naftochinonu. Mezi tato barviva můžeme zařadit juglon nebo hennu. Juglon je hnědé barvivo obsažené ve slupkách ořešáku královského (*Juglans regia*). Henna je barvivo obsažené v listech lawsonie bílé. Toto barvivo slouží v kosmetickém průmyslu k barvení vlasů.

Třetí skupinou jsou deriváty antrachinonu. Mezi nejznámější barvivo této skupiny patří jednoznačně alizarin (obr. 3, kap. 2.2), který můžeme chemicky vyjádřit jako 1,2-dihydroxyantrachinon. Antrachinon a jeho substituční deriváty jsou výchozí látky pro přípravu alizarinových barviv. Reakce začíná kondenzací benzenu s anhydridem kyseliny ftalové. Touto reakcí vzniká kyselina *o*-benzoylbenzoová. Ta se cyklizuje pomocí kyseliny sírové na deriváty antrachinonu, čím vzniká zmíněný alizarin. Alizarin je červené antrachinonové barvivo, které se dnes vyrábí synteticky. Dříve se ale získávalo z kořenů mořeny barvířské (*Rubia tinctorum*, obr. 9) a dodnes se používá k barvení textilu. Chinonová barviva se také podílí na pestrém zbarvení hmyzu.

K chinonovým barvivům můžeme zařadit i melaniny. Melanin je kožní barvivo v pokožce, které je schopné ochránit buňky tkání před škodlivým ultrafialovým zářením. Vzniká enzymatickou oxidací tyrosinu. [2-8]



Obr. 8. Strukturní vzorec spinulosinu.

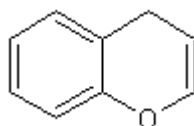


Obr. 9. *Rubia tinctorum*. [19]

2.3.3 Pyranová barviva

Pyranová barviva jsou typická pro květy a plody rostlin. Všechna pyranová barviva jsou odvozena od chromenu (obr. 10). Můžeme mezi ně zařadit xanthonová barviva (kap. 2.3.3.1), flavony a isoflavony (kap. 2.3.3.2), flavonoly (kap. 2.3.3.3) a anthokyaniny (kap. 2.3.3.4). Názvy těchto barviv jsou odvozené od základního skeletonu jednotlivých sloučenin. Všechny uvedené skupiny můžeme zařadit mezi glykosidy.

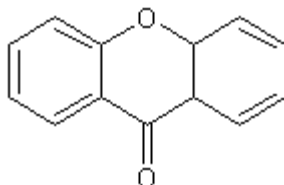
Glykosidy jsou acetaly sacharidů. Acetaly vznikají působením alkoholů na hemiacetaly za přítomnosti kyselých katalyzátorů. Hydrolýzou glykosid poskytne cukr a barevný aglykon, který u anthokyaninů nazýváme anthokyanid. Glykosidy jsou stálé ve vodě a v alkalických roztocích. Mezi známe glykosidy patří digitoxin. Ten lze získat z náprstníku vlnatého (*Digitalis lanata*) a používá se k léčbě srdečních onemocnění.[2,5-8]



Obr. 10. Strukturní vzorec chromenu.

2.3.3.1 Xanthonová barviva

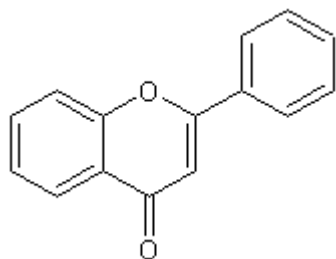
Xanthonová barviva jsou odvozená od xanthonu (obr. 11). Hlavním zástupcem této skupiny barviv je gentistin, což je žluté barvivo obsažené v kořenech hořců.



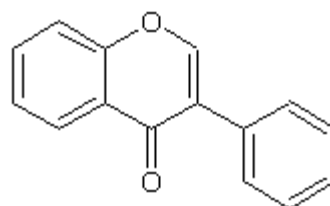
Obr. 11. Strukturální vzorec xanthonu.

2.3.3.2 Flavony a isoflavony

Flavony a isoflavony jsou hydroxyderiváty flavonu (obr. 11a) a isoflavonu (obr. 11b). Jsou to převážně žlutá barviva. Mezi nejznámější patří genistin, který můžeme najít ve větvičkách a listech kručinky barvířské (*Genista tinctoria*). Jako další příklady lze uvést například chrysin.



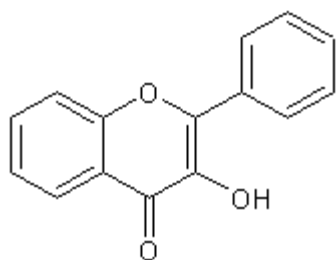
Obr. 11a. Flavon.



Obr. 11b. Isoflavon.

2.3.3.3 Flavonoly

Flavonolová barviva jsou odvozená od flavonolu (obr. 12). Mezi nejznámější zástupce patří hnědavé barvivo kvercetin, které je obsaženo v kůře dubu barvířského (*Quercus tinctoria*, obr. 13).

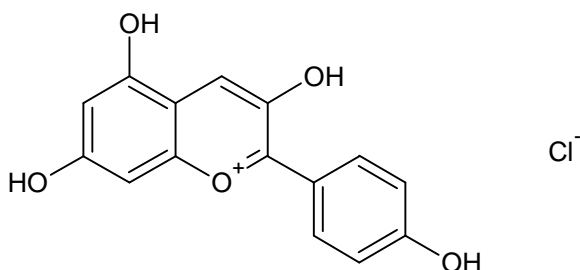


Obr. 12. Strukturální vzorec flavonolu.

Obr. 13. List dubu barvířského (*Quercus tinctoria*). [20]

2.3.3.4 Anthokyaniny

Mezi anthokyaniny můžeme zařadit zejména barviva květů rostlin. V pelargoních se jedná o červené barvivo pelargonidin (obr. 14), v chrpách o modré barvivo kyanin a v pivoňkách o růžové barvivo peonin. Je zajímavé, že se barva anthokyaninů mění se změnou pH. [2,5-8]



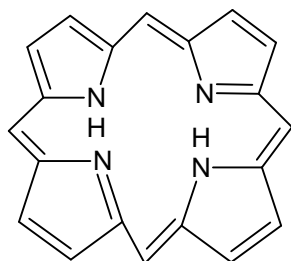
Obr. 14. Strukturální vzorec chloridové soli pelargonidinu.

2.3.4 Pyrrolová barviva

Všechna barviva této skupiny mají společný strukturní základ. Ten tvoří čtyři pyrrolová jádra, která jsou spojená methionovými skupinami. Pyrrolová jádra mohou být uskupená do cyklu (porfyrinová barviva, kap. 2.3.4.1) nebo za sebou (žlučová barviva, kap. 2.3.4.2).

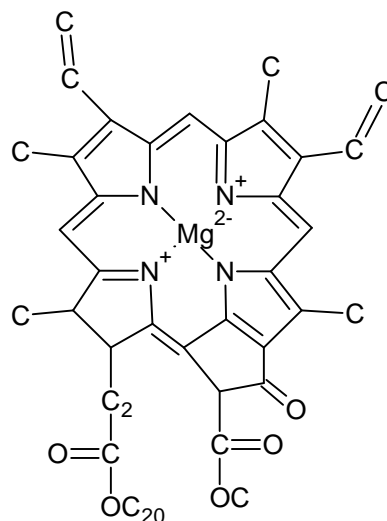
2.3.4.1 Porfyrinová barviva

Důsledkem cyklizace u porfyrinových barviv dochází ke vzniku aromatické sloučeniny, které se říká porfin (obr. 15). Substituované deriváty porfinu jsou porfyriny.



Obr. 15. Strukturní vzorec porfinu.

Například molekula krevního barviva hemoglobinu se skládá z hemu a bílkoviny. A právě onu nebílkovinnou část hemoglobinu můžeme zařadit k porfyrinovým barvivům. Dále do této skupiny barviv můžeme zařadit chlorofyl (obr. 16). Chlorofyl můžeme rozdělit na chlorofyl a a chlorofyl b. V chlorofylu b dochází k záměně jedné methylové skupiny skupinou aldehydickou. Jako první získal čistý chlorofyl pomocí sloupcové chromatografie ruský botanik Cvět v roce 1906. [2,5-9]



Obr. 16. Strukturní vzorec chlorofylu.

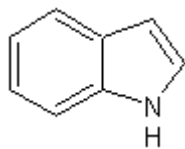
2.3.4.2 Žlučová barviva

Mezi žlučová barviva můžeme zařadit bilirubin a urobilin. Bilirubin má otevřený systém pyrrolových jader. Obě tyto barviva vznikají v játrech rozštěpením hemu. [2,5-9]

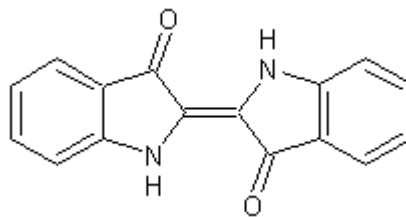
2.3.5 Indolová barviva

Indolová barviva jsou odvozená od indolu (obr. 17) a jsou příbuzná s pyrrolovými barvivy, protože indol je derivát pyrrolu. Indol tvoří základ alkaloidů a glykosidů. Deriváty indolu mohou vznikat při hnilobných procesech bílkovin nebo při hydrolýze. Indol lze připravit tak, že z fenyldiazoniu kyseliny pyrohroznové se připraví kyselina 2-indolkarboxylová. Ta se zahřátím dekarboxyluje na indol. Mezi historicky nejvýznamnější sloučeninami indolu patří indigo (obr. 18), které bylo již od starověku používáno jako modré barvivo. V dnešní době je přírodní indigo používáno méně často, protože bylo nahrazeno indanthrenovými barvivy. Jako zdroj indiga sloužily rostliny druhu *indigofera*, které byly pěstovány v oblasti dnešní Indonésie.

Další barvivo této skupiny je antický purpur. Antický purpur je dibromderivát indiga (6,6-dibromindigo). Získával se z mořských plžů, především z ostranky jaderské (*Bolinus brandaris*, obr. 19) alkalickou extrakcí. Jednalo se o jedno z nejdražších barviv starověku, protože na obarvení jednoho roucha bylo zapotřebí až 10 000 plžů. [2,5-10]



Obr. 17. Strukturní vzorec indolu.



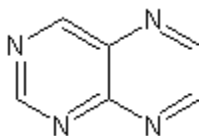
Obr. 18. Strukturní vzorec indiga.



Obr. 19. Plíž ostranka jaderská (*Bolinus brandaris*). [21]

2.3.6 Pteriny

Pteriny jsou bicyklické heterocykly pteridinu (obr. 20). Tato barviva byla izolována hlavně z křídel motýlů a šupin ryb. Konkrétním příkladem může být barvivo leukopterin, obsažené v křídlech běláška zelného (*Pieris brassicae*) nebo xanthopterin způsobující žluté zbarvení vos. [2,8,10]



Obr. 20. Strukturní vzorec pterinu.

2.4 Skupiny přírodních barviv podle způsobu barvení

Podle způsobu barvení textilních vláken můžeme přírodní barviva rozdělit do tří skupin. A to na barviva přímá (kap. 2.4.1), barviva kypová (kap.2.4.2) a barviva mořidlová (kap. 2.4.3).

2.4.1 Přímá barviva

Přímá barviva jsou schopna obarvit vlákno přímo a to z připraveného roztoku. Nejčastěji přímým ponořením do připravené lázně z barviva. Mezi barvivy přímými můžeme rozlišit barviva s kyselým charakterem, zásaditým charakterem a barviva substantivní. Právě kyselá a zásaditá barviva slouží především k barvení vláken živočišného původu. Pro barvení vlny jsou vhodná kyselá barviva, pro hedvábí zásaditá. Kyselá barviva obsahují ve své struktuře karboxylové skupiny, zásaditá barviva obsahují skupiny aminové. Vlákna obarvená tímto způsobem mají obecně menší stálost, pokud jsou ponechána na přímém světle. [7,11]

2.4.2 Kypová barviva

Pro barvení vlákna kypovým barvivem musíme mít nejprve připravenou kypu. Kypa je roztok, který lze připravit zredukováním nerozpustného barviva na rozpustnou leukosloučeninu. Tato rozpustná leukosloučenina se na vlákno poutá adsorpčními silami a vodíkovými můstky. Po nabarvení vlákna touto sloučeninou se rozpustná leukosloučenina procesem oxidace mění zpět na nerozpustnou formu. Mezi kypová barviva můžeme zařadit například barviva, která v sobě obsahují indigotin a antický (tyrský) purpur. [11]

2.4.3 Mořidlová barviva

Mezi mořidlová barviva můžeme zařadit většinu přírodních barviv. Barviva této skupiny jsou pomocí mořidel převedena na své nerozpustné formy, které označujeme jako laky. Mořidlem pro kyselá barviva jsou ve většině případů soli vícemocných kovů. Nejčastěji soli hlinité, železité a chromité. Pro zásaditá barviva je jako mořidlo používán ketanol.

Ketanol je produkt tavení fenolů se sírou.

Vlákno určené k barvení se nejprve namoří vhodným mořidlem, aby měla větší stálost na světle i při působení vlhkosti. Poté je barveno vlastním barvivem. Po kontaktu mořidla s barvivem vznikají nerozpustné komplexy barvivo – mořidlo, čímž vzniká zmíněná větší odolnost barveného vlákna. [7,11]

2.5 Historie barvířství

2.5.1 Významná data

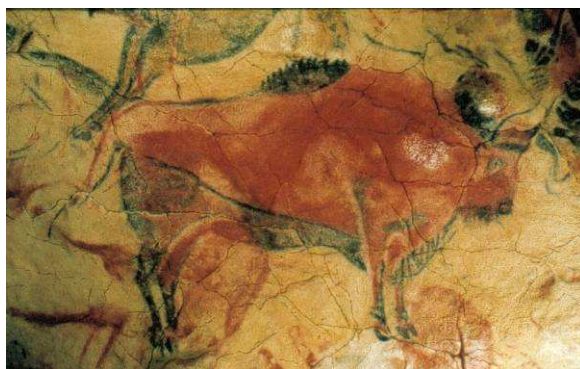
Z archeologických nálezů je patrné, že se používání barviv datuje až do doby 14 000 let před naším letopočtem. V této době vznikly jeskynní malby ve španělské Altamiře (obr. 21) Dalším mezníkem je přibližně rok 2 600 před naším letopočtem. Z tohoto období jsou dochovány nejstarší písemné zmínky o barvení z Číny. Kolem roku 700 našeho letopočtu je v Číně popsána batika.

Dochovaly se také zmínky o zakládání barvířských cechů. V roce 925 byl například založen cech barvířů v Německu a v roce 1185 v Londýně.

Dalším významným datem je rok 1464, kdy papež Pavel II. kodifikoval kardinálskou červeň jako jednotnou barvu používanou pro zhotovení oděvů vysokých církevních hodnostářů. Toto barvivo bylo připravováno z hálek dubu kermesového (*Quercus coccifera*).

Roku 1520 bylo v oblasti Latinské Ameriky objevenou červené barvivo (košenilový karmín), které se získává z červce nopálového (*Coccus cacti*).

Přibližně do roku 1856 můžeme mluvit pouze o přírodních barvivech. Následně došlo k prvnímu objevu syntetického barviva mauveinu. Za jeho syntézou stojí W.H. Perkin. Od této doby dochází k postupnému nahrazování přírodních barviv barvivy syntetickými. Syntézou začíná řada dalších objevů - fuchsínu, anilinové černi a mnoha dalších. [12,13]



Obr. 21. Ukázka nástěnné malby ve španělské Altamire. [22]

2.5.2 Historický vývoj barvení a používání barviv

Nejprve se používala barviva z hlinek, uhlíků a sazí, která sloužila ke zdobení těla a vytváření maleb v jeskynních. K prvnímu objevu barvení tkaniny se vztahu pověst, ve které se hovoří o psu, který si u moře hrál s mušlemi. Jednu z mušlí (měkkýši rodu *Murex*) rozkousal a obarvil si tlamu červeně. Féničanka touto barvou obarvila kus látky a skryté tajemství antického neboli tyrského purpuru (kap. 2.3.5) tak bylo objeveno. V počátcích barvení tkanin bylo použití přírodních barviv velmi vzácné. Barvily se pouze látky, ze kterých byly šity oděvy, které byly používány k náboženským obřadům.

V původních kulturách Egypta, Evropy, Asie a Ameriky byly již známy a dochovány postupy pro barvení vlny, hedvábí a bavlny. Nejčastěji se používaly extrakty z kořenů mořeny barvířské (*Rubia tinctorum*). Dále byly využívány extrakty z rostlin rodu *Indigofera*, tedy barvivo indigo (obr. 18, kap. 2.3.5). Dalším velmi rozšířeným barvivem byl antický purpur, získávaný ze středomořských měkkýšů (kap. 2.3.5).

V době Alexandra Velikého začalo být barvení látek relativně běžné. Za vlády římského krále Numy začaly v Římě vznikat barvířské cechy. Na počátku středověku se barvířství dařilo hlavně v Orientu, odkud se později dostalo do Evropy, hlavně do Holandska. Právě zde v 16. století zaznamenal velký úspěch Holanďan C. Prebbel, který objevil šarlatovou barvu, která je v lehce pozměněné formě používána dodnes. [12,13]

2.5.3 Barvířské rostliny starověku a středověku

Rostlin, z nichž můžeme získat červená barviva je několik. Mezi nejstarší rostlinné barvivo červené barvy patří červený alizarin (obr. 3), který můžeme nalézt v oddencích a kořenech mořeny barvířské (*Rubia tinctorum*, obr. 9). Barvivo této rostliny se používalo k barvení vlněných, a lněných tkanin a bavlny. V evropských barvárnách bylo populární červené barvivo získávané z lišejníků, konkrétně ze skalačky barvířské (*Rocella tinctoria*). Z dalších rostlin poskytující červené barvivo můžeme uvést například kamejku rolní (*Lithospermum arvense*), topolovku růžovou (*Alcea rosea*), černý bez (*Sambucus nigra*).

Žluté barvivo, které bylo známé již od starověku, poskytuje světlice barvířská (*Carthamus tinctorius*). Toto barvivo bylo k barvení látek používáno v Egyptě. V Evropě bylo žluté barvivo získáváno z rýtu barvířského neboli resedy barvířské (*Reseda luteola*). Další rostliny poskytující žluté barvivo jsou například henna pravá (*Lawsonia innermis*, obr. 22), kručinka barvířská (*Genista tinctoria*) nebo jalovec obecný (*Juniperus communis*).

Nejznámější barvivo používané k barvení na modro bylo indigo. Toto barvivo se získávalo z indigovníku, neboli modřilu srpatého (*Indigofera tinctoria*, obr. 23). Indigovník pochází z Indie. Další rostlina poskytující modré barvivo je boryt barvířský (*Isatis tinctoria*). Boryt je brukvovitá rostlina podobná řepce. Modré barvivo obsahují především listy ve formě borytové modři.

K barvení na zelenou barvu se používaly v přímořských oblastech barviva chalu (*Fucus*). Dále se používaly rozmanité druhy domácích bylin. [13]



Obr. 22. *Lawsonia innermis*. [23]



Obr. 23. *Indigofera tinctoria*. [24]

2.6 Textilní vlákna

2.6.1 Struktura vlákna

Textilní vlákno je složeno z řetězovitých makromolekul. V této makromolekule rozlišujeme části se zcela pravidelným uspořádáním a nepravidelným uspořádáním řetězců. Zcela pravidelné uspořádání je v částech vlákna, kterému se říká micely (krystality). Pokud se micely paralelně spojí, mohou vytvořit útvary, kterým se říká mikrofibrily.

Pokud je uspořádání nepravidelné, hovoříme o oblastech amorfních. Ve vlákně se amorfní oblasti a krystality nepravidelně střídají. Čím je ve vlákně více pravidelně uspořádaných částí (krystalitů), tím je vlákno pevnější. Množství těchto částí lze korigovat pouze v syntetickém vlákně. V přírodním vlákně nelze tento faktor ovlivnit.

Přírodní a syntetická vlákna se od sebe zásadně liší chováním ve vodném prostředí. Přírodní vlákna jsou hydrofilní, což znamená, že jsou schopna nasát velké množství vody do své struktury. To má vliv na snazší obarvení, protože stavební řetězce vlákna se od sebe oddalují a lépe naváží barvivo. Syntetická vlákna jsou hydrofobní, proto i jejich barvení je složitější.

2.6.2 Přehled nejdůležitějších vláken

2.6.2.1 Celulosová vlákna

Podle původu můžeme celulosová vlákna rozdělit na vlákna rostlinného původu a na vlákna syntetická na bázi celulosy. Věnovat se budeme pouze těm přírodním. Přírodní vlákna můžeme získat ze semen (bavlny, kokosu), z lodyhy, nebo listů (konopí, juty, lnu). Bavlna patří mezi nejrozšířenější přírodní vlákna.

2.6.2.2 Vlákna živočišného původu

Vlákna živočišného původu můžeme rozdělit na vlákna přírodní (vlna, pravé hedvábí, zvířecí srst) a na vlákna regenerovaná. Mezi nejdůležitější patří vlna a pravé hedvábí. Základem obou vláken je keratin. Z chemického hlediska se jedná o polyamidové řetězce aminokyselin, které jsou spojené peptidovými vazbami. Jednotlivé řetězce jsou mezi sebou propojené disulfidickými můstky. Právě disulfidické vazby jsou důvodem značné elasticity vlákna. [14]

2.7 Kosatcová zeleň

První zmínka o kosatcové zeleni se objevuje ve středověku a to v malbách středověkých rukopisů, kde postupně nahrazuje dříve používanou šťavní zeleň. Šťavní zeleň byla ve středověku hojně používaným barvivem, protože k jejímu použití nebyly potřeba žádná zahušťovadla. Získávala se z plodů různých druhů řešetláků (*Rhamnus*). Právě pro podobnou jednoduchost přípravy se začala připravovat šťáva z květů kosatce, která se pouze smíchala s roztokem kamence, tím vznikla kosatcová zeleň, která byla používána k barvení textilních vláken a malbě rukopisů především ve 14. a 15. století. [1]

2.7.1 Květy kosatců

Jako výchozí materiál pro přípravu kosatcové zeleně jsou potřebné květy z kosatců. Z taxonomického hlediska můžeme kosatec zařadit do čeledi kosatcovité. Přesné zařazení ukazuje tabulka II. Pro přípravu kosatcové zeleně byly použity čtyři barevné modifikace květů. Přesně určit se podařil pouze kosatec německý (*Iris germanica*) a to z důvodu, že existuje mnoho druhů, které se vzájemně kříží a jejich určení je tak složité. Zmíněný *Iris germanica* kvete nezaměnitelnou tmavě fialovou barvou (obr. 24). Dále byly použity květy kosatce žluté barvy, světle modré a žíhané (kombinace bílé a fialové barvy). [15,16]



Obr. 24. *Iris germanica* [25]

Tabulka II. Taxonomické zařazení kosatců.

Taxonomické zařazení kosatců	
Říše	Rostliny (<i>Plantae</i>)
Podříše	Cévnaté rostliny (<i>Tracheobionta</i>)
Oddělení	Krytosemenné (<i>Magnoliophyta</i>)
Třída	Jednoděložné (<i>Liliopsida</i>)
Řád	Kosatcotvaré (<i>Iridales</i>)
Čeleď	Kosatcovité (<i>Iridaceae</i>)

2.8 Kamenec ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)

2.8.1 Historická příprava kamence

V knize Georgiuse Agricoli s názvem *De re metallica libri XII* z roku 1556 je popsána výroba kamence velmi zajímavým způsobem. Kamenec byl vyráběn z rozpuštěného kamence ze zvláštní země nebo z některých kamenů, například pyritu. Získaná zemina se vložila do nádrže a louhovala se vodou. Pokud obsahovala skalici, přidávala se moč nedospělých hochů. Hmota byla mnohokrát za den míchána. Poté, co voda na sebe navázala kamenec, byla převedena do olověných čtverhranných pánví. Zde docházelo k odpařování vody. Po jejím odpaření zůstávala tučná a kamencovitá hmota. Kamenec se poté vysrážel na tyčích umístěných do vzniklé hmoty. Po vysrážení se kamenec vypaloval v pecích. [17]

2.8.2 Moderní klasifikace kamence

Tento síran je používán jako mořidlo při barvení vláken žlutými, žlutozelenými nebo zelenými barvivy. Kamenec je pevná, bílá látka bez zápachu. Bod tání je stanoven na 92 °C, hustota je 1740 kg/m³. Kamenec je podle směrnice 1999/45/ES klasifikován jako nebezpečný přípravek, při jehož nesprávném použití může dojít ke dráždění sliznic, očí a pokožky. [12,18]

2.9 Identifikace barviv

Barviva z textilních vláken jdou ve své podstatě identifikovat třemi způsoby. Mohou být stanovena mikrochemicky (kap. 2.9.1), spektrálně (kap. 2.9.2) nebo chromatograficky (2.9.3). Mikrochemické stanovení je však spíše orientační a výsledky často slouží jako doplnění chromatografického nebo spektrálního stanovení. [7]

2.9.1 Mikrochemické stanovení

Mikrochemické stanovení barviv je zařazeno mezi orientační zkoušky. Orientační zkoušky se provádějí běžnými chemikáliemi a používají se například ke zjišťování rozpustnosti barviva, např. v amoniaku, kyselině sírové nebo lihu. Pomocí mikrochemických reakcí lze konkrétně dokázat přítomnost například indiga. [7,11]

2.9.2 Spektrometrické stanovení

Mezi spektrometrické stanovení mohou být zařazeny tři hlavní metody, a to infračervenou (FTIR) a Ramanovu spektroskopii a UV/Vis spektrofotometrii. Pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie je možné analyzovat barviva přímo z textilie nebo na odebraném vzorku. Zatímco UV/Vis spektrofotometrie se používá k identifikaci barviv zejména v kapalném stavu, ale v současné době je již také možné ji využít i pro stanovování vzorků v pevném stavu. [7,11]

2.9.3 Chromatografické stanovení

Mezi chromatografické metody vhodné pro identifikaci barviv patří hlavně dvě metody: tenkovrstvá chromatografie (TLC) a vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). Těmito metodami lze separovat jednotlivé složky barviva a tím ulehčit následnou identifikaci. Nutným předpokladem pro identifikaci daného barviva je existence standardu, se kterým je možné vzorek porovnat. Pokud nejsou standardy k dispozici, potom tyto metody slouží pouze jako separační a identifikace je poté prováděna jinou metodou, například infračervenou spektroskopií. [7,11]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité materiály

Pro přípravu kosatcové zeleně jsou potřeba květy z kosatců – *Iris* (kap. 2.6), síran hlinito-draselný ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, neznámý původu, PedF UK) a pláténko ze 100% bavlny.

3.2 Příprava barviva

Pro získání kosatcové šťávy byly použity čtyři druhy kosatců. Každý druh byl odlišný svou barvou květu – žluté, světle modré, žíhané a tmavě fialové. Květy byly natrhány v době, kdy byly nejvíce rozkvetlé, tedy zhruba čtvrtý až šestý den od rozevření poupěte (podle množství slunečního svitu, které na květ dopadal).

Jednotlivé květy, bez listů, byly uloženy do sklenic. Jednalo se o velké množství kosatců, aby k uvolňování šťávy docházelo samovolně. Naplněné a uzavřené nádoby byly uloženy dva dny v lednici. Po této době byla vzniklá šťáva přelita do kádinky. Zbylé květy byly přendány do třecí misky s tloučkem a rozmělněny (obr. 25). Vzniklá šťáva byla opět přelita do kádinky k ostatní šťávě.



Obr. 25. Rozmělnování květů kosatce.

Tento proces byl proveden s každým odstínem kosatců zvlášť. Po prvním rozmělnění šťáva obsahovala větší množství pevných částí květů kosatců. Přes sítko bylo tedy provedeno několik přečištění, dokud šťáva nebyla čistá, tj. bez pevných částí květů. Celkem byly všechny roztoky přečištěny dvakrát. V odměrném válci bylo odměřeno množství šťávy, které se podařilo získat (tab. III).

Poté byl připraven nasycený roztok kamence (13 g /100 ml). Po přidání roztoku kamence ke kosatcové šťávě docházelo k postupné změně barvy až na výslednou zelenou barvu. Barevná změna byla patrná po přibližně třech dnech. Tabulka III ukazuje množství kosatcové šťávy a roztoku kamence, které bylo použito. Připravená barviva zůstala asi tři dny v lednici a poté bylo provedeno barvení textilních vláken.

Tabulka III. Množství použité kosatcové šťávy a roztoku kamence ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).

Barva květů kosatce	Množství šťávy (ml)	Množství roztoku kamence (ml)
Žluté kosatce	20	5
Světle modré kosatce	24	8
Žíhané kosatce	21	6
Tmavě fialové kosatce	73	18

3.3 Barvení textilního vlákna kosatcovou zelení.

Nejprve bylo připraveno bílé bavlněné pláténko, ze kterého bylo nastříháno celkem 20 malých obdélníků o rozměrech 7 cm x 3 cm (obr. 26). Pinzetou byl do každé roztoku s nadepsanou barvou květů ponořen jeden obdélník látky a byl ponechán v barvivo po dobu pěti minut. Poté z látky vykapalo přebytečné barvivo a látka byla přendána do sušárny a nechala se usušit při teplotě přibližně 80 °C. Takto byly postupně obarveny všechny připravené kusy látek.

Když byly stejným způsobem zbarvené všechny kusy látky, tak byl jeden kus látky odebrán a dále nebarven a zbývající čtyři byly opět na pět minut ponořeny do barvy a poté usušeny. Celý tento postup byl opakován stejným způsobem se všemi obdélníky látky (obr. 27).



Obr. 26. Obdélníky bavlněného plátna.



Obr. 27. Postupné barvení plátna.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Při přípravě kosatcové zeleni dochází k zásadní změně barvy. Kosatcová šťáva těsně po získání je zbarvena podobně jako květ kosatce, ze kterého byla získána, ale po určité době se změní na zelenou. Tato barevná změna trvala u nejtmařejších kosatců tři dny, u světlejších kosatců čtyři a pět dní. Šťáva ze žlutých kosatců ale nezezelenala ani po mnohem delší době (několik měsíců).

Změna barvy mohla být způsobena oxidací barviva, světlem, přítomností mikroorganismů nebo uvolněním nějaké další chemické látky z rozmělněných květů kosatců. Vzhledem k tomu, že šťáva ze žlutých kosatců se nezměnila na zelenou, je možné předpokládat, že tyto kosatce obsahují jiná barviva než ostatní kosatce tmavších barev.

Barvené textilie se v mokřém stavu zdály být také modřé a teprve po usušení byla patrná přítomnost zelené barvy, která po delším uskladnění získala na intenzitě. Na konci celého experimentu bylo tedy získáno pět barevných kusů látky obarvených různou intenzitou v jednotlivých odstínech kosatcové zeleni. Kus látky, který byl barven pětkrát je nejtmařejší a kus barvený pouze jednou je nejsvětlejší (obr. 28).



Obr. 28. Výsledná podoba barvených plátének.

Bezprostředně po obarvení byla textilní vlákna namodralá. Pláténka byla ponechána ve tmě v uzavřených igelitových sáčcích a změna jejich barvy na zelenou trvala přibližně

čtrnáct dní. Srovnáním rychlosti změny barvy u barviva v roztoku, které bylo ponecháno na světle a obarvených plátének, která byla uložena ve tmě, je možné usoudit, že právě působení světla a přístup vzdušného kyslíku urychlují změnu barvy z modré na zelenou.

Pouze textilie barvená barvivem ze žlutého kosatce nezískala zelenou barvu, ale zůstala, podobně jako květy kosatců, žluto-hnědá.

Otázkou, která ale stále přetrvává je, do jaké skupiny barviv by se kosatcová zeleň dala zařadit. V žádném z prostudovaných literárních zdrojů se totiž zařazení tohoto konkrétního barviva neuvádí.

5. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat přehled přírodních zelených barviv a připravit zelené barvivo podle středověké receptury. V teoretické části práce je uveden přehled všech skupin přírodních barviv a jejich zařazení do skupin z různých hledisek.

V experimentální části je uvedena příprava barviva s názvem kosatcová zeleň, jehož přesné složení a zařazení nebylo možné provést, a to z nedostatku informací o tomto konkrétním barvivu v dostupné literatuře.

Na přípravě kosatcové zeleně byla zajímavá změna barevnosti během několika dní po její přípravě. Z původně modrých nebo fialových květů kosatce bylo nakonec opravdu získáno zelené barvivo, kterým se bez větších problémů podařilo obarvit bavlněná vlákna. I obarvené textilie získaly po přibližně dvou týdnech zelenou barvu, a to v různé intenzitě podle původního odstínu kosatcové zeleně, respektive květů kosatců. Jedinou výjimkou byla plátina barvené ve šťávě ze žlutých kosatců, která zůstala hnědo-žlutá stejně jako původní šťáva.

Předpokládaným důvodem změny barvy z modré na zelenou je působení světla a reakce barviva se vzdušným kyslíkem. K samotné identifikaci barviva by ale bylo nutné použít některou ze sofistikovaných analytických metod.

6. LITERATURA

- [1] Thomson D.V.: Materiály středověké malby. Archiv AVU, Str. 73-75, (1994)
- [2] Pacák J.: Úvod do studia organické chemie. SNTL, Praha, Str. 173-177, (1982)
- [3] Pacák J.: Poznáváme organickou chemii. SNTL, Praha, Str. 236-237, (1989)
- [4] Červinka O.: Organická chemie. SNTL, Praha, (1969)
- [5] McMurry J.: Organická chemie. VITIUM, Brno (2007)
- [6] <http://referaty-seminarky.cz/prirodni-barviva/> [cit. 2010-03-12]
- [7] Kopecká I.: Přehled přírodních barviv. Státní restaurátorské ateliéry, Praha, (1990)
- [8] <http://www.vscht.cz/lam/new/bapl2003-01.pdf> [cit. 2010-03-05]
- [9] Rosypal S. a kol.: Nový přehled biologie. SCIENTIA, Praha, (2003)
- [10] Hrubý M.: Pdf prezentace: Barvy očima chemika
- [11] Škradlantová M., Kučerová L., Ohlídalová M.: v publikaci: Textil v muzeu, barvířské a tiskařské textilní techniky, Technické muzeum v Brně, (2008)
- [12] Bidlová V.: Barvení pomocí rostlin, GRADA, Praha, (2005)
- [13] Tichý L., Tichá I.: Barvy z rostlin, REZEKVIŤEK, Brno, (1998)
- [14] Zahradník M.: Barviva používaná v technické praxi, SNTL, (1986)
- [15] Skýbová J.: Vybrané kapitoly ze systému a ekologie vyšších semenných rostlin, Praha, (2007)
- [16] Kubát K.: Klíč ke květeně České republiky, ACADEMIA, Praha, (2002)
- [17] Hřebíčková B.A.: Recepty starých mistrů, komputer press a.s., Brno, (2006)
- [18] <http://www.proxim-pu.cz/bezplist/malospotr/kamenec.pdf> [cit. 2010-03-16]
- [19] http://www.biotox.cz/botanicus/index.php?id=bph_0255 [cit. 2010-03-20]
- [20] <http://wisplants.uwsp.edu/scripts/SearchResults.asp?Genus=Quercus> [cit. 2010-03-25]
- [21] <http://www.naturfoto.cz/ostranka-jaderska-fotografie-9955.html> [cit. 2010-03-25]
- [22] <http://www.lifestyler.sk/ActiveWeb/Article/3555/altamira.html> [cit. 2010-03-25]
- [23] <http://www.henriettesherbal.com/pictures/p08/pages/lawsonia-inermis.htm> [cit. 2010-03-26]
- [24] <http://sites.google.com/site/kateannelong/plant> [cit. 2010-03-26]
- [25] http://users.ca.astound.net/kenww/my_garden/bearded.htm [cit. 2010-03-26]

7. Použité zkratky

UV/Vis spektrofotometrie.....	spektrofotometrie ve viditelném a ultrafialovém záření
FTIR.....	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (infrared spectroscopy with Fourier transformation)
TLC.....	tenkovrstvá chromatografie (thin layer chromatography)
HPLC.....	vysokoučinná kapalinová chromatografie (high performance liquid chromatography)