

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

**Charakterizace olejových pojiv maleb pomocí iontové
mobility s hmotnostní spektrometrií**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Matěj Rousek
Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Karel Lemr Ph.D.
Konzultant:	M.Sc. Marianna Nytko
Rok:	2023

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Matěj Rousek

Název práce: Charakterizace olejových pojiv maleb pomocí iontové mobility s hmotnostní spektrometrií

Typ práce: bakalářská

Pracoviště: Katedra analytické chemie

Vedoucí práce: prof. RNDr. Karel Lemr, Ph.D.

Konzultant: M.Sc. Marianna Nytko

Rok odevzdání práce: 2023

Anotace:

Pigmenty a pojiva lidstvo doprovází již od pravěku a je to důležitá součást našeho každodenního života. Pojiva jsou jednou ze základních složek barvy ovlivňují například její kryvost, světlostalost a index lomu. Již od středověku existovala jakási paleta tří základních druhů pojiv a to proteinová, polysacharidová pojiva a vysychavé oleje, jejichž analýze se věnuje předkládaná práce.

Teoretická část práce se věnuje obecné analýze pojiv s přehledem užívaných metod, následovaným literární rešerší zaměřenou na užívání iontové mobility (IMS) s hmotnostní spektrometrií (MS) v analýze olejových pojiv.

Pro měření bylo vybráno 19 různých olejů, celkem z šesti druhů rostlin – lněné, ořechové (z vlašských ořechů), makové, saflorové a po jednom vzorku z olivového a konopného oleje. Vzorky byly kromě samotných IM a MS měření též podrobeny izolaci triacylglycerolů (TAG) s následnou separací, což umožnilo vyšší rozlišovací schopnost analýz. Výsledky předkládané práce ukazují na možné spojení iontové mobility a hmotnostní spektrometrie pro odlišení různých olejů.

Klíčová slova: pojiva, olejová pojiva, rostlinné oleje, iontová mobilita s hmotnostní spektrometrií, umělecká díla, obrazy

Počet stran: 83

Počet příloh: 2

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Name and surname of the author: Matěj Rousek

Title of thesis: Characterization of oil binders of paintings using ion mobility with mass spectrometry

Type of thesis: bachelor's

Department: Institute of Analytical Chemistry

Supervisor: prof. RNDr Karel Lemr, Ph.D.

Consultant: M.Sc. Marianna Nytko

The year of submission: 2023

Annotation:

Pigments and binders have accompanied mankind since prehistoric times and are an important part of our everyday life. Binders are one of the basic components of paint, they affect, for example, its coverage, light fastness and refractive index. Since the Middle Ages, there has been a variety of three basic types of binders: protein, polysaccharide binders and drying oils, the analysis of which is devoted to the present work. The theoretical part of the work is devoted to the general analysis of binders with an overview of the methods used, followed by a research focused on the use of ion mobility (IMS) with mass spectrometry (MS) in the analysis of oil binders.

19 different oils were selected for measurement, from a total of six types of plants – linseed, walnut (from walnuts), poppy, safflower and one sample each from olive and hemp oil. In addition to the IM and MS measurements, the samples were also subjected to the isolation of triacylglycerols (TAG) with subsequent separation, which enabled a higher resolution of the analyses. The results of the presented work indicate a possible combination of ion mobility and mass spectrometry for differentiating different oils.

Keywords: binders, oil binders, vegetable oils, ion mobility with mass spectrometry, artwork, paintings

Number of pages: 83

Number of attachments: 2

Language: Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu své bakalářské práce, prof. RNDr. Karlu Lemrovi, Ph. D., za odborné vedení mé práce, za jeho trpělivost, četné rady a všechny čas, který mi věnoval. Také chci poděkovat M.Sc. Marianně Nytko za její pomoc při provádění experimentů.

V neposlední řadě bych také rád poděkoval svým rodičům za podporu během bakalářského studia.

Obsah

Obsah.....	6
Seznam použitých zkratk:	7
Úvod	8
Teoretická část	9
Materiálová analýza uměleckých předmětů	9
Studium materiálů uměleckých děl	9
Neinvasivní metody.....	11
Invasivní metody.....	15
Analýza poživ	16
Olejová poжив	20
Analýza olejů spojením iontové mobility a hmotnostní spektrometrie	25
Princip IMS.....	25
Hmotnostní spektroskopie a iontová mobilita v analýze olejů	26
Kombinace iontové mobility a hmotnostní spektroskopie v analýze olejů	27
Experimentální část	29
Přístroje a pomůcky	29
Použité chemikálie.....	30
Pracovní postup:	32
Výsledky a diskuse.....	33
Hmotnostní spektra studovaných olejů	33
Mobilogramy studovaných olejů	45
Detailnější pohled na profily triacylglycerolů studovaných olejů	48
Závěr.....	50
Literatura.....	51
Přílohy	57
Mobilogramy	57
Mobilogramy a spektra pro oblast triacylglyceridů.....	64

Seznam použitých zkratk:

IM – iontová mobilita

MS – hmotnostní spektrometrie

CZE – kapilární zónová elektroforéza

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

DTA – diferenční termická analýza

DTMS – direct temperature mass spectrometry

TOF-MS – hmotnostní spektroskopie doby letu

TG – termogravimetrie

EVOO – extra panenský olivový olej

VOO – panenský olivový olej

LOO – lampantový olivový olej

APCI – chemická ionizace za atmosférického tlaku

FAME – methylestery mastných kyselin

DEMS – diferenciální hmotnostní spektrometrie

MALDI – matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace

ICP-MC – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

UHPSFC – superkritická fluidní chromatografie

Úvod

Kromě svého širokého uplatnění kupříkladu v průmyslu, medicíně a farmacii, zemědělství a mnoha dalších odvětví, má analytická chemie též nezastupitelnou roli při zkoumání historických artefaktů a materiálů používaných pro jejich tvorbu napříč dějinami – od přírodních pigmentů, obsažených v nástěnných malbách, po syntetické polymery, užívané v moderním umění. Kvůli rozsahu analyzovaných materiálů, které jsou součástí uměleckých děl je též zapotřebí velká škála analytických metod, každá více, či méně vhodná pro dané typy materiálů a vzorků. Protože nám znalosti o jednotlivých složkách poskytují vzácné informace nejen o stavu daného předmětu, ale též o technikách použitých daným umělcem, je analýza pojiv, které jsou podstatnou součástí maleb, velmi významnou oblastí. K významným pojivům patří rostlinné oleje, jejichž analýze spojením iontové mobility s hmotnostní spektrometrií je věnována předkládaná práce.

Teoretická část

Materiálová analýza uměleckých předmětů

Studium materiálů uměleckých děl

Materiálová analýza uměleckých děl zahrnuje širokou paletu různých technik, neboť zkoumá široké spektrum artefaktů – od obrazů, textilií, a kovových předmětů až po rozsáhlé systémy nástěnných maleb v jihoamerických pralesích¹. Množství technik je dáno také širokou paletou analyzovaných látek (materiálů) a také tím, že se metody materiálové analýzy neustále vyvíjejí, ať už mezioborovou spoluprací při tvorbě nových technik, či zdokonalováním technik stávajících.

Význam analytické chemie spočívá v poznání materiálového složení uměleckého díla, což je důležitá podmínka pro jeho ochranu a správnou péči, která jej pomůže zachovat do budoucna. Ochrana a péče o kulturní dědictví pak spočívá v odhalování degradačních procesů a v předcházení těmto procesům správnou konzervací a umístěním artefaktů, neboť tyto procesy většinou probíhají mezi původními látkami a okolním prostředím daného artefaktu.

Analytické metody lze užít též k získání informací o použitých materiálech, což je možné využít při odhalování padělků na základě studia barviv např. na základě studia složení barev. Jako příklad lze uvést průzkum mauricijských poštovních známek Ramanovou mikroskopií, která od sebe dovedla odlišit originály z roku 1847 a falza z let 1858-1862 na základě rozdílnosti užitých pigmentů².

Z pohledu používaných materiálů jsou umělecká díla tvořena barvivy, pigmenty, pojivy a dalšími složkami. Tato díla jsou naší významnou kulturní součástí již od pravěku. Pravěcí lidé malovali na zdi jeskyní, na vlastní těla, či pod svou kůži během aplikace tetování – nejstarší zdokumentovaná tetování lze nalézt na ledovcovém muži Ötzim, který zemřel zhruba 3300 př. n. l. s desítkami tetováními. U jeskynních maleb se používaly různé pigmenty jako rozličné hlinky, dřevěné uhlí a uhlí z kostí, kalcit, limonit a hematit. Poslední zmíněné minerály chodili pravěcí lidé těžít dlouhé kilometry na osvědčená naleziště. Pigmenty byly smíseny s pojivem z rozličných tekutin, které byly tehdy k dispozici. Například zvířecí tuk, sliny, krev, vaječný bílek, v rostlinné

šťávy. Tehdy šlo ale o poměrně jednoduchý proces barvení, který vykazoval omezenou barevnou stálost. Jeho pozůstatky byly nalezeny pouze ve velmi vzácných případech³.

Pravděpodobně nejstarším používaným přírodním barvivem je indigo⁴. Po úpravě močí a následné fermentaci rostliny *Indigofera tinctoria*, se barvení provádělo tak, že se vlákna (například oblečení) ponořila do bezbarvé barvivové lázně. Po vyjmutí se sušila na slunci a získala požadované modré zbarvení tvorbou nerozpustné modré barvy na povrchu vláken.

Když začala vznikat rozsáhlá centra obchodu s mnohými komoditami, včetně barviv a pigmentů, například ve Fénicii, na východních březích Středozemního moře – ve městech Týr a Sidón, začaly starověké civilizace rozvíjet technologické postupy pro přípravu barviv a pigmentů. Pravděpodobně nejznámějším barvivem v této lokaci byl týrský nach (v angličtině Tyrian purple, Phoenician red, Phoenician purple), získávaný z mukózního sekretu hypobranchiální žlázy jednoho z několika druhů mořského mlže *Murex brandaris Linnaeus*⁵.

Zhruba před 250 lety, pravděpodobně omylem, vytvořil William Henry Perkin první syntetické organické barvivo – mauveine⁶ smísením anilinu, p-toluidinu a o-toluidinu v poměru 1:1:2 v kyselině sírové a vodě (nutno přidat i dichroman draselný).

Pravděpodobně první lidmi uměle vyráběný pigment na světě však pochází ze starověkého Egypta. Popsal jej chemik Sir Humphry Davy⁷ při analýze jednoho z hrnců původem z Pompejí. Jednalo se o Egyptskou modř ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), vyvinutou za účelem podstatného snížení ceny modré barvy, která byla v té době velmi drahá (protože se vyráběla z tehdy těžko dostupného lazuritu). Egyptská modř byla vyráběna z pouštního písku ze specifických oblastí, drceného vápence, natronu a úlomků bronzu nebo mědi, které byly zahřívány a roztaveny při teplotách mezi 850 °C a 1000 °C a výsledný materiál se rozemlel na prášek⁸.

Při analýze uměleckých děl se téměř výlučně jedná o pevné vzorky, což do jisté míry předurčuje volbu analytických metod a postupů.

Existují různá dělení analytických metod pro materiálovou analýzu⁹, nejvhodnější však je dělení na neinvasivní/invasivní a nedestruktivní/destruktivní.

Metody jsou děleny v závislosti na tom, zda je třeba odebrat vzorek. Pokud ano, jedná se o metody invazivní, pokud ne, jsou neinvazivní. Dále lze metody invazivní rozdělit na destruktivní a nedestruktivní. Pokud samotnou analýzou odebraný vzorek

zničíme, jde o metody destruktivní. Pokud je vzorek zachován a je možné na něm po použití provést další analýzu, jedná se o metody nedestruktivní.

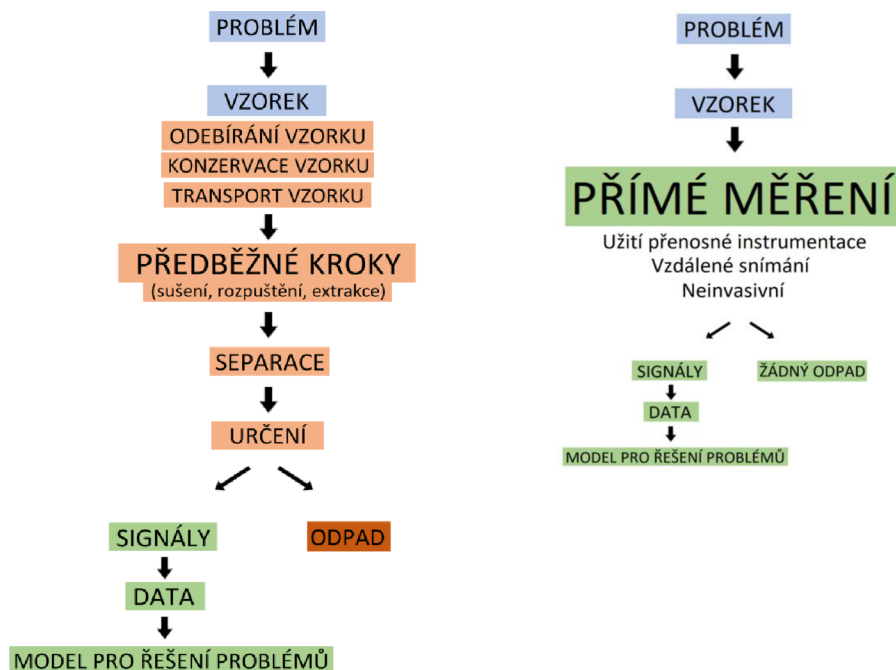
V praxi probíhá analýza nejčastěji tak, že je pro prvotní analýzu užito neinvasivních metod. Výsledky mohou mimo jiné určit i vhodná místa pro odběr vzorku. Měření neinvasivními metodami jsou poté následována metodami nedestruktivními a nakonec destruktivními.

Neinvasivní metody

Neinvasivní metody jsou dnes upřednostňovány. Invasivní metody, destruktivní, či nedestruktivní však mohou poskytnout informace o studovaném díle, které nelze získat metodami neinvasivními. Ty bývají často využité v prvním sledu před kaskádou invasivních metod – je-li to pro zamýšlený účel potřebné, a především přijatelné pro ochranu zkoumaného díla.

Kromě respektu k samotnému dílu hrála roli v rozšíření neinvasivních metod i zelená analytická chemie (GAC). Neinvasivní metodou obecně snižujeme zátěž životního prostředí, neboť je vynechána předpříprava vzorku¹⁰.

Mezi další výhody neinvasivních metod patří zlevnění pracovních postupů¹¹ tím, že není třeba zmíněná předpříprava vzorku k analýze, ale také rozvojem možnosti analýzy přímo v terénu. Snižuje se rovněž riziko kontaminace nebo ztráty analytu. Na obrázku č. 1 lze vidět výhody přímé (neinvasivní) analýzy oproti analýze nepřímé (invasivní).



Obrázek č. 1: Výhody přímé (neinvasivní) analýzy oproti invazivní, převzato a přeloženo z cit. ¹³

Mezi neinvasivní metody patří například přenosné verze Ramanovy spektrometrie, UV-Vis spektrometrie a fluorimetrie, rentgenové fluorescence, vibrační spektrometrie (blízká infračervená (NIRS), střední infračervená (MIRS)), nukleární magnetická resonance (NMR) a další.

Ramanovu spektrometrii uměleckých děl pomocí přenosných přístrojů (obrázek č. 2) lze provádět v terénu, například přímo na freskách a jiných objektech, ze kterých není možné (není přípustné) odebrat vzorek.



Obrázek č. 2: Přenosný Ramanův spektrometr firmy Bruker, převzato z cit.¹²

Ramanova spektrometrie se v oblasti analýzy uměleckých předmětů užívá kratší dobu než některé jiné metody (např. FT-IR) a nemá proto tak rozsáhlou databázi komparativních spekter¹³. Přesto je však užívána v archeologické a uměnovědní praxi, vzhledem ke své praktičnosti, citlivosti k drobným strukturním změnám, úzkým píkům a vysokému povrchovému rozlišení Ramanovy mikroskopie¹⁴. Kvůli složitosti svého instrumentálního uspořádání (např. oproti IR spektroskopii) se Ramanova spektroskopie mimo laboratoře začala používat až poměrně pozdě¹⁴.

V oblasti analýzy hydratovaných archeologických nálezů, jako jsou různé bavlněné a lněné oblečení, či lidské ostatky je upřednostňována Ramanova spektrometrie oproti IR spektrometrii, neboť analýzu neruší přítomnost vody (poměrně malá intenzita rozptylu vody a hydroxylových skupin v Ramanově efektu oproti silné absorpci v infračerveném spektru)¹³. Konkrétně byla Ramanova spektrometrie v archeologii užita například při analýze nejstaršího nalezeného mozku (přes 2600 let) z Heslingtonu, nebo 4000 let starých ostatků muže z Gristhorpe. Důvod pro její oblíbenost při zkoumání obrazů je ale jiný. Vzhledem k přístupnosti oblastí nižších vlnočtů (méně než 500 cm^{-1}) je možné lépe a snáze než jinými metodami analyzovat nejrůznější anorganické pigmenty¹³.

V souvislosti s tím, že byla Ramanova spektroskopie uvedena později než některé jiné spektrální metody, je vhodné zmínit, že úplně poprvé došlo k použití přenosného Ramanova spektrometru k in situ měření skalních maleb jen několik let zpět, a to, když v roce 2017 zkoumal tým jihoamerických vědců jeskynní malby v argentinské Patagonii¹. Skalní malby jsou, kvůli své nepřenositelnosti, dřív, při jejichž analýze je potřeba přenosných analytických přístrojů nejvyšší. Přenosný Ramanův spektrometr byl úspěšně využit k charakterizaci substrátů, inkrustací, produktů degradace a velké většiny pigmentů, které byly součástí maleb¹.

Dobře přenositelné přístroje jsou také k dispozici pro měření rentgenové fluorescence. Přes některé zápory má tato technika mnoho předností¹⁵, například to, že rentgenové paprsky dovolují analyzovat i vrstvy pod povrchem, krátkou dobu analýzy a relativní finanční dostupnost vybavení. Mezi nevýhody patří nižší rozlišení oproti nepřenosné verzi, nebo skutečnost, že s pomocí XRF prakticky nelze získat kvantitativní informace obrazech¹⁶.

Přestože nukleární magnetická resonance obecně nepatří mezi nejčastěji užívané metody neinvazivní analýzy, lze na příkladu zkoumání obrazu Guilia Turcata z roku 1965 dobře demonstrovat prolínání jednotlivých variant NMR.

Moderní materiály, užívané od minulého století, mohou být podstatně náchylnější k degradaci než materiály používané v dávnějších dobách. Přírodní materiály, jako je zlato, bronz, některé přírodní pigmenty, stříbro, kámen atd. se obvykle do budoucna uchovají mnohem jednodušeji než materiály moderní¹⁷.

Mnoho materiálů, dnes využívaných pro umění, je tvořeno polymerními řetězci, a právě pro studium polymerních řetězců je NMR jedna z nejvhodnějších metod¹⁸.

Při zkoumání Turcatova obrazu se uplatnily čtyři různé přístupy (přenosná NMR, NMR v pevné fázi, NMR v roztoku a NMR s rotací vzorku pod magickým úhlem)¹⁷. Nejprve bylo kromě materiálu třeba určit i stav degradace obrazu. Přenosná NMR na obraze odlišila oblasti s vyšším a nižším relaxačním časem, které byly později detekovány jako tvrdá fáze (polyuretan, obsahující toluen diisokyanát) a měkká fáze (blokový kopolymer – polypropylenglykol zakončený polyethylenglykolem). Tvrdá fáze byla identifikována technikou NMR v pevné fázi, zatímco pro určení mikrostruktury měkké fáze byla vhodnější NMR v roztoku.

Invasivní metody

Mezi často užívané nedestruktivní metody patří například IČ, Ramanova spektrometrie, rentgenová fluorescence, či metoda barvení průřezů. K destruktivním se řadí mimo jiné tyto metody: chromatografie, elektroforéza a hmotnostní spektrometrie. Kromě spojení separační techniky a hmotnostní spektrometrie se využívá přímá ionizace vzorku bez předchozí separace jako je DEMS (Diferenciální hmotnostní spektrometrie), MALDI-MS (Matricí asistovaná laserová desorpce/ionizace) a ToF-SIMS (hmotnostní spektroskopie doby letu), které zaznamenaly v poslední době strmý nárůst popularity¹⁹.

Jednou z významných metod zkoumání struktury vzorků barvy, je studium jejich souvrství (nábrusu). Zkoumat se dá různě, od mikroskopie a barvení až po použití laserové ablace-ICP-MS (laserová ablace-hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), MALDI-MS, rentgenové elektronové spektroskopie a jiných technik. Barvení souvrství s optickou mikroskopií patří k nejstarším metodám analýzy uměleckých děl. Oproti ostatním metodám nabízí několik výhod, jako je například možnost pozorovat jednotlivé vrstvy zvláště nebo jednoduchost bez nároků na složitou instrumentaci²⁰. Mezi její nevýhody patří to, že se jedná o metodu invazivní, byť jen v malém rozsahu a náročnost na přípravu vzorku.

Stejně jako u všech jiných analytických metod je potřeba velká dávka preciznosti, související s nutností fixovat vzorek ve vhodném médiu a pečlivě jej vyhladit tak, aby byl naprosto plochý. Jako médium se používají syntetické pryskyřice jako polyestery, kyanoakryláty, silikony, vosky a další²¹. Pro samotnou analýzu průřezu je pak nejčastěji využíváno optických mikroskopů, přičemž se předmět pozoruje v oblasti viditelného záření nebo při osvětlení UV zářením, byť lze užít i složitějších technik.

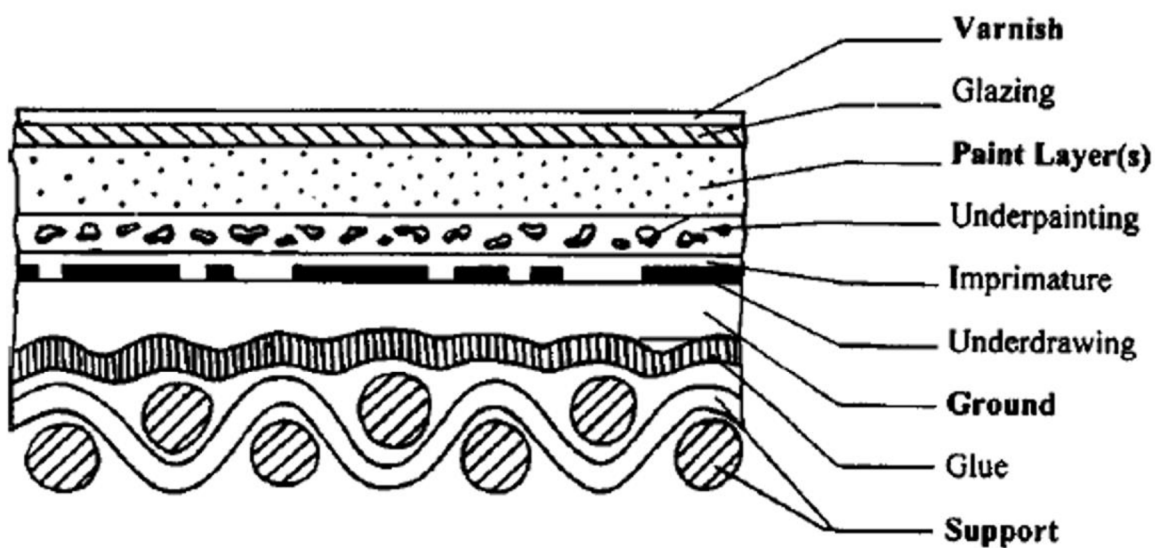
Výhoda této metody je dle J. Plesterse – jednoho z jejích průkopníků – dvojitá. 1) Lze získat z malého vzorku (v té době zhruba 1x1mm, dnes se již pohybujeme v řádu nižších desítek, až jednotek, mikrometrů) důležité informace o vzorku. 2) Vzhledem k malé velikosti vzorku lze na vzorcích testovat efekty rozličných reakčních činidel, pokud například hledáme vhodné činidlo pro odstranění svrchní vrstvy barvy, nebo laku²². Naproti tomu vyjmenovává Plesters následující dva omezující faktory. Zaprvé to, že existuje riziko, spočívající v tom, analýza pouze malého vzorku z celého obrazu

nebude věrně reprezentovat celkovou strukturu obrazu. A to i navzdory tomu, že výsledky z historicky hodnotných obrazů byly velice konzistentní. Za druhé zkoumání umělcova stylu a techniky jistě vyžaduje mnoho vzorků a jejich dostupnost může být omezena. Některé galerie například poskytují takové vzorky pouze při restaurování a péči o obrazy.

Mikroskopická analýza souvrství stále patří k základním metodám průzkumu uměleckých děl, ale k významným nástrojům takového průzkumu se též řadí široká paleta instrumentálních analytických metod, včetně metod chromatografických. Ty dokonce patří mezi nejužívanější metody identifikace přírodních pojiv.²³ (viz strany 21-22)

Analýza pojiv

Alespoň co se maleb týče, mají umělecké předměty jednotlivé vrstvy, jsou stratifikované. Odkrytí jednotlivých vrstev nám může říci mnohé o autorovi a jeho technice malby. Malby se většinou skládají ze základní, podpůrné vrstvy (plátno, papír, dřevo atd.), poté zpravidla následuje vrstva primárního nátěru (priming), na kterou je nanesena jedna, či vícero vrstev, ve kterých je daný pigment nanesen v daném pojivu, tím je poté dosaženo příslušné barevnosti²⁴. Na vrstvy pigmentu je poté možné aplikovat množství laků a glazování. Případně uvádí Schreiner a kol. i jiné vrstvy²⁵ (obrázek č. 3).



Obrázek č. 3: Stratifikace maleb, převzato z cit.³⁰

Již od starověku se snažili malíři vyzkoušet řadu organických materiálů jakožto pojiva a dali tím tak základ pro tvorbu jakési palety přírodně dostupných pojiv. V Evropě se tak užívala proteinová, polysacharidická pojiva a vysychavé oleje (siccative oils)²⁶.

Bílkovinná pojiva, a to především kolagenní lepidla extrahovaná ze zvířecích kůží, spolu s pojivy z kostí, vajec, či mléka, byla používána především v technice zvané tempera²⁴. Tato pojiva lze samozřejmě smíchat též s pojivy na olejové bázi, ona technika se je poté nazývána tempera grassa. Nejčastěji byly jako bílkovinná pojiva pro svou dostupnost užívána vejce, ale lze nalézt i mnoho příkladů použití pojiv na bázi kaseinu. Například kaseinát amonný byl užíván hlavně jako pojivo v nástěnných malbách²⁴, zatímco použití kaseinátu vápenatého tkvělo v restaurování maleb a obrazů.

Během identifikace nejenom těchto pojiv, ale i organických složek barvy lze narazit na několikero obtíží²⁴:

- Denaturace starších proteinů a jejich obtížná rozpustnost ve vodě a organických rozpouštědlech;
- Přítomnost několika organických látek v jedné vrstvě;
- Přítomnost produktů degradace původních složek, především v důsledku stárnutí;

- Fakt, že v menších heterogenních vzorcích barvy (<<1 mg) lze zpravidla nalézt jen poměrně nízké obsahy proteinů (nanejvýš 0,1 mg proteinu)

Většinu výše zmíněných problémů lze vyřešit užitím chromatografických technik, často se užívá ale i množství jiných postupů: metody barvení průřezů, CZE (kapilární zónová elektroforéza), spektroskopické metody, jako je FTIR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací), DTA (diferenční termická analýza) a hmotnostní spektrometrie DTMS (Direct temperature mass spectrometry), TOF-MS, či analýza imunochemickými metodami, která má však v analýze uměleckých děl jen poměrně krátkou historii ²⁷.

Mezi přírodní zdroje polysacharidických pojiv patří především rostlinné gummy, typicky arabská guma, tragant a ovocné gummy.

Je zvláštní, že i přes jejich rozsáhlé a dobře dokumentované použití byly polysacharidy identifikovány jen v poměrně malém množství uměleckých předmětů²⁸, a to například ve starověkém Řecku, Egyptě, Afganistánu, či Indii.

Ve vzorcích malby se často objevuje vícero druhů pojiv a kontaminantů. Nejčastěji užívaná pojiva jsou ta na bázi proteinů, proto Anna Lluveras-Tenorio a kol.²⁹ zkoumali profily sacharidů, které lze získat, pokud jsou ve vzorku kromě sacharidů též pojiva proteinová. Výsledkem této studie bylo, že proteiny, rostlinná pletiva (jako například dřevo, přítomné především v podpůrné vrstvě obrazu) a anorganické materiály v průběhu let ovlivňují výsledné profily sacharidů, a to jak kvantitativně, tak kvalitativně (viz tabulku č. 1). Konkrétní vybrané výsledky jsou následující²⁹:

- Arabinosa, fukosa, galaktosa, xylosa a mannososa jsou relativně stabilní, byť se jejich obsah může proměňovat v závislosti na obsahu pigmentu a době stárnutí.
- Xylosa může být přítomná ve vyšších množstvích v rostlinných pletivech, a to může mít za následek kontaminaci obrazu – poté již nelze užít její analýzu k rozeznání arabské gummy od gummy z ovocných stromů a tragantu. Mannosu též nelze užít jakožto marker gummy z ovocných stromů.

Na základě těchto poznatků byl vyvinut nový model pro analýzu sacharidových pojiv, který je až o 45% efektivnější v rozeznávání zdrojů sacharidů (52% pozitivní identifikace zdroje konkrétního sacharidu oproti předchozím 7 %)²⁹.

gum	proteinaceous material	sugar profile	xylose	arabinose	rhamnose	fucose	galacturonic acid	glucuronic acid	glucose	mannose	galactose
arabic	egg	theoretical	0.0	23.5	11.4	0.0	0.0	10.6	1.8	7.2	45.5
		experimental	0.0	31.3	14.8	0.0	0.0	10.6	0.5	2.0	40.8
	animal glue	theoretical	0.0	25.9	12.5	0.0	0.0	11.6	0.6	0.0	49.4
		experimental	0.0	35.6	15.2	0.0	0.0	11.6	0.1	0.2	35.2
	milk	theoretical	0.0	22.4	10.8	0.0	0.0	10.1	5.7	0.5	50.6
		experimental	0.0	30.5	14.3	0.0	0.0	10.8	8.7	0.0	35.7
tragacanth	egg	theoretical	16.5	28.5	1.9	6.0	12.0	0.7	12.4	10.5	11.6
		experimental	20.7	33.1	1.1	4.0	2.0	0.6	12.1	16.8	9.8
	animal glue	theoretical	18.9	32.6	2.1	6.9	13.7	0.9	12.0	0.0	12.9
		experimental	22.0	37.4	1.8	6.3	3.0	0.5	12.6	0.1	16.3
	milk	theoretical	15.3	26.4	1.7	5.6	11.1	0.7	17.0	0.7	21.5
		experimental	3.8	6.2	0.2	1.1	1.4	0.5	46.2	0.4	40.2
fruit tree	egg	theoretical	6.5	37.9	1.8	0.0	0.0	4.4	2.1	10.4	37.0
		experimental	15.5	45.3	1.2	0.0	0.0	5.2	1.4	6.5	25.1
	animal glue	theoretical	7.2	42.1	2.0	0.0	0.0	4.9	0.7	2.3	40.8
		experimental	14.7	45.2	1.7	0.0	0.0	5.7	1.4	2.3	29.2
	milk	theoretical	6.1	35.8	1.7	0.0	0.0	4.2	6.4	2.2	43.6
		experimental	5.8	21.0	0.5	0.0	0.2	2.7	21.7	1.3	46.9

Tabulka č. 1: Porovnání teoretického a experimentálního zastoupení (v %) cukrů ze směsi pojiv na bázi sacharidů a bílkovin 1:1, převzato z cit. ²⁹

Jednou z nejvhodnějších technik pro analýzu organických látek obsažených v uměleckých předmětech a jejich degradačních produktů je spojení hmotnostní spektrometrie a plynové chromatografie, především díky své vysoké citlivosti³⁰. Proto se tato technika často používá též při analýze sacharidových pojiv, s tím, že specifikum této analýzy je větší množství kroků pro přípravu vzorku oproti jiným technikám³¹. Kroky přípravy vzorku jsou následující: chemolýza (hydrolyza), derivatizace a purifikace pro odstranění pigmentů a plniv.

Dále lze pro analýzu sacharidových pojiv použít CZE, DTA-TG-MS (propojení diferenční termické analýzy, termogravimetrie a hmotnostní spektrometrie) a kromě plynové chromatografie také další chromatografické metody, jako například UHPSFC (superkritická fluidní chromatografie).

Olejová pojiva

Kořeny olejových pojiv sahají až do 15. století, kdy začaly vytlačovat techniku zvanou tempera, z důvodů technických i uměleckých. Mezi tyto faktory patří především to, že se s rychle usychající temperou nedá dosáhnout tak jemných přechodů jako s pomaleji schnoucími olejovými barvami. Tyto přechody byly žádoucí pro trojrozměrný efekt maleb³² (obrázek č. 4).



Obrázek č. 4: Rozdíl v temperě a olejomalbě: Nalevo Martiniho Gabriel namalovaný temperou, po pravé straně Campinova olejomalba, převzato z cit.³²

Pokud má daný olej jodové číslo (ukazatel nenasycenosti) nad 130, je definován jako „vysychavý“, při 115-130 se jedná o „semi-vysychavé“ oleje, a oleje s jodovým číslem pod 115 jsou „nevysychavé“³³. Při styku se vzduchem a světlem tvoří oleje pevný film. Důvodem této postupné přeměny kapalného oleje na pevnou a elastickou vrstvu je kaskáda radikálových reakcí. Tato přeměna sestává prakticky ze dvou fází – oxidace a polymerace. Po počátečním působení přírodních antioxidantů totiž absorbuje olej velká množství kyslíku a tím se začnou tvořit peroxidové sloučeniny. Protože se oxidace odehrává především na dvojných vazbách, jedná se tak v první fázi vysoušení konkrétně o hydrogenperoxydy, či cyklické peroxydy³⁴. Samotnou polymeraci potom tvoří intermolekulární spojování radikálů, vzniklých dekompozicí relativně nestabilních peroxidových skupin.

Čím více linolenové kyseliny daný vysychavý olej obsahuje, tím spíše byl v minulosti využíván jako pojivo, protože se rychleji vysoušel³⁵. Tabulka č. 2 uvádí obsah kyseliny linolenové v přírodních olejích.

Fatty acid compositions of some drying oils (wt%) [4]

Oil	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic
Linseed	6–7	3–6	14–24	14–19	48–60
Walnut	3–7	0.5–3	9–30	57–76	2–16
Poppseed	10	2	11	72	5
Tung ^a	3	2	11	15	3

^a The main component is elaeostearic acid (59%).

Tabulka č. 2: Procentuální obsah mastných kyselin v některých vysychavých olejích, převzato z cit.³⁵

V uměnovědní a archeologické praxi existuje mnoho různých kategorií lipidů, se kterými je možné se setkat. (tabulka č. 3)

Kategorie	Materiály	Použití
Rostlinné oleje	Len, vlašský ořech, vlčí mák sója, palmový olej, ricinový olej řepka, kokosový olej	Pojiva, laky, jídlo, přísady do kosmetických, farmaceutických a rituálních přípravků
Alkydové pryskyřice	Polyestery z polyolů a rostlinné oleje	Pojiva a laky
Zvířecí tuky	Vepřové, lůj, kraví a kozí mléko, vaječný bílek	Jídlo, Pojiva, lepidla, nátěry, přísady do kosmetických a farmaceutických přípravků

Tabulka č. 3: Rozdělení olejů v archeologické a uměnovědní praxi, převzato z cit.³⁶

Chromatografické metody analýzy patří mezi nejužívanější metody k identifikaci přírodních pojiv²³, jsou tak velmi často využívány i pro analýzu olejových pojiv.

Tradiční metodou vhodnou pro analýzu pojiv v malbách je spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Vzhledem k chemickému charakteru pojiv

je nutné provádět hydrolýzu a následnou derivatizaci s cílem získat dostatečně těkavé produkty vhodné pro plynovou chromatografii. Pro olejová pojiva je často využívána alkalická hydrolýza a následná esterifikace³⁶. Získávají se informace o zastoupení mastných kyselin a oxidačních produktů, které mohou napomoci při identifikaci konkrétního olejového pojiva a vyhodnocení jeho změn v průběhu stárnutí materiálu. Je dosahováno potřebných limitů detekce a kvantifikace, aby spotřeba vzorku byla přijatelná s ohledem na nutnost jeho odběru ze studovaných uměleckých děl. Zjednodušit zpracování vzorku umožňuje pyrolýzní plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií³⁶.

Pro GC analýzy je nejčastěji užíváno plynové chromatografie spolu s hmotnostním spektrometrem, jakožto detektorem. Nejběžnější metodou je samotná GC/MS a pyrolýzní GC/MS, případně je možno užít též plynovou chromatografii za vysokých teplot (HTGC-MS)³⁶.

Jak již bylo zmíněno výše, GC/MS následuje po předúpravě vzorku, kterou u olejů tvoří zpravidla alkalická hydrolýza esterových vazeb a následná derivatizace polárních karboxylových, či hydroxylových skupin, nebo transesterifikační reakce vedoucí ke zvýšení těkavosti analytu. Je dobré mít na paměti, že pro množství různých aplikací GC/MS, existuje též i množství různých předúprav³⁷. Poměrně nízké meze detekce dovolují metodě GC/MS analyzovat i velmi malé množství lipidů ze vzorku³⁸.

Na rozdíl od GC/MS (spojení plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie) využití HPLC/MS (spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie a hmotnostní spektroskopie) nejen přípravu vzorku zjednodušuje, ale rovněž poskytuje informaci o lipidovém profilu³⁶. Nedochozí k dekompozici triacylglycerolů, jejichž zastoupení může být charakteristické pro analyzované pojivo, a lze sledovat jejich změny v souvislosti se stárnutím zkoumaného materiálu (malby).

Zároveň je vhodné zmínit, že některé oleje tvoří na povrchu díla pevnou vrstvu, a proto může být pro HPLC-MS metody náročné je analyzovat.

I přes množství jiných možných detektorů bývá kapalinová chromatografie, stejně jako plynová, spojována s hmotnostní spektrometrií.

Obecně, nejen v uměnovědní praxi, je z chromatografických metod pro separaci a analýzu jednotlivých acylglycerolů v olejích a tuku pravděpodobně nejvhodnější

HPLC s obrácenou fází³⁶. Vzhledem k možnosti rozdělit jednotlivé acylglyceroly se dnes již používá i k analýze uměleckých děl. ESI zdroj, spolu s tandemovou hmotnostní spektrometrií se ukazuje jako nejlepší kombinace pro studium chemické struktury vzorku³⁹.

Zároveň zaznamenal Witkovski a kol.⁴⁰ velmi vysokou selektivitu a sensitivitu analýzy v systému hydrofilní interakční chromatografie ZIC-HILIC, opět za použití tandemové MS a ionizace elektrosprejem.

Jak již bylo zmíněno výše, hlavní využití hmotnostní spektroskopie v analýze poživ a olejů spočívá především v komplementaritě s jinou analytickou metodou. Mezi tyto metody patří mimo jiné: různé varianty GC-MS, TOF-MS a LC-MS/MS⁴¹.

Protože hmotnostní spektroskopie využívá množství rozdílných ionizačních technik⁴², je uplatnitelná v různých analýzách (obrázek č. 5).

Obrázek č. 5: Přehled některých ionizačních technik hmotnostní spektrometrie, přeloženo převzato z cit. 42

Metoda	Analyzované sloučeniny	Typické povrchové rozlišení	Sensitivita	Možné aplikace
ESI MS	50-100.000		Vysoká	Proteiny, peptidy, lipidy, organické molekuly
MALDI TOF	500-500.000	75 µm (Bowman et al. 2020; Martin. Lorenzo et al., 2014; Smith et al. 2019)	Vysoká	Proteiny, peptidy, polymery
AP MALDI	500-500.000	30 µm (Guenther et al. 2011; Jackson et al., 2018, Keller et al. 2018)	Vysoká	Proteiny, peptidy
TOF SIMS	0-1000 Da	<1 µm (Carado et al., 2008; Gunnarsson et al., 2010; Long et al., 2020)	Vysoká	Aminokyseliny, malé organické molekuly
ICP	10-250		Střední	Prvky, kromě organického uhlíku a prvků ve vzduchu (kyslík, dusík, argon atd.)
DART	50-1000 Da	1000 µm (Ynl et al., 2021)	Střední	Malé organické molekuly, analýza papíru, inkoust
PAPA	50-500 Da	100 µm (Shelley et al., 2005)	Střední	Malé organické molekuly, aminokyseliny
DESI	0-1000 Da	100 µm (Kertesz & Van Berkel, 2008)	Střední	Malé organické molekuly, lipidy, peptidy
GC MS	20-1000 Da		Vysoká	Malé organické molekuly
PyOC MS	20-1000 Da		Vysoká	Malé organické molekuly

V analýze olejových poživ je též možno užít i kapilární zónovou elektroforézu (CZE).

CZE je možná alternativa k HPLC-MS, mající oproti chromatografickým metodám výhodu spočívající především v její větší finanční dostupnosti²³

I přes některé nevýhody, jako je nízká citlivost detekce, způsobená velmi malým objemem separační kapiláry²³, je s ní tak možné efektivně analyzovat olejová pojiva (stejně tak i proteinová a sacharidová), jak bylo demonstrováno na analýze poživ ze vzorků barviva z varhan a sochy svatého, pocházejících ze 17. a 18. století²³. Případně práce na vzorcích z ceremoniální masky z Papui Nové Guineje či práce Surowiece a kol. na olejomalbách z 19. století⁴³.

Analýza olejů spojením iontové mobility a hmotnostní spektrometrie

Princip IMS

Iontová spektroskopie separuje ionty v plynné fázi, v prostředí driftového plynu.

Počátky využívání IMS sahají až do sedmdesátých let minulého století, kdy ji americká a britská vláda využívaly pro detekci severovietnamských aktivit ve vietnamských džunglích⁴⁴. Později se jí zpočátku osmdesátých let začalo věnovat několik univerzit, amerických vládních organizací a menších společností, kvůli jejím nízkým detekčním limitům, robustnosti, rozumné selektivitě a v neposlední řadě pro potenciál její miniaturního stavu, což se později ukázalo jako správný odhad⁴⁴.

IMS má velmi rozsáhlé využití, jak píše Cumeras a kol.⁴⁵: kontrola kvality ovzduší, detekce explozivních látek, monitoring chemických zbraní, kontrola kvality jídla, bezpečnost na letišti, environmentální analýza, diagnostika v medicíně, proteomické analýzy, biologické a klinické analýzy, detekce drog, forenzní vyšetřování a další.

Dnes se iontová mobilita často spojuje s MS⁴⁴.

Hmotnostní spektroskopie a iontová mobilita v analýze olejů

Pro analýzu olejů je možné užít hmotnostní spektroskopii samostatně či v kombinaci s jinými metodami. Nejčastěji bývá ale spojována s GC, nebo LC⁴⁵. Samotné fyzikálně chemické a nutriční vlastnosti olejů a tuků (lipidů) určují molekuly TAG⁴⁶, které se mohou lišit a) celkovým uhlíkovým číslem (CN – carbon number); b) délkou řetězce a stereospecifickými pozicemi na glycerolové struktuře; c) stupni nenasyčenosti (DB – double bond number); a d) umístěním a konfigurací dvojných vazeb¹³⁶.

Příkladem užití hmotnostní spektrometrie bez dalších spojených metod je práce Maoyin Li a kol.⁴⁷, kde byl vytvořen postup, díky kterému se týmu podařilo úspěšně kvantifikovat různé druhy TAG v semenech sóji pomocí ESI-MS/MS⁴⁷. K tomu bylo zapotřebí mnoha korekcí pomocí vnitřních standardů a přímé infuze vzorku⁴⁷. Též je možné analyzovat oleje pomocí MS³ (triple-stage MS)⁴⁸.

Také samotnou iontovou mobilitu lze využít k analýze olejů, a to v jednoduchém provedení, bez dalších spojených technik, nebo spolu s komplementárními metodami⁴⁹.

IMS v jednoduchém provedení byla použita například pro analýzu těkavých látek rostlinných olejů. V plynné fázi bylo nalezeno celkem 24 sloučenin a 12 z nich bylo úspěšně identifikováno pomocí IMS. Celkově se tak podařilo od sebe odlišit jednotlivé oleje a pro slunečnicový olej odlišit též olej lisovaný a extrahovaný⁵⁰.

Spolu s dalšími metodami byla IMS nejčastěji užita v kombinaci s chromatografií, především pak s GC⁵¹.

Velmi důležitým olejem je kaméliový olej, získávaný především ze dvou druhů kamélií *c. oleifera* a *c. chekiangoleosa*, pěstovaných hlavně v jižních oblastech Číny. Jeho významnost spočívá především v tom, že jsou profily jeho mastných kyselin a fyzikálně chemické vlastnosti velmi podobné oleji olivovému. Mají totiž extrémně podobné profily mastných kyselin⁵². Kaméliový olej též obsahuje velké množství přírodních antioxidantů, vitamínů a dalších zdraví prospěšných látek. Pro jeho odlišení od olivového oleje se velmi hodí právě IMS.

Kombinace iontové mobility a hmotnostní spektroskopie v analýze olejů

Především pro své kladné účinky na lidské zdraví je olivový olej nejoceňovanější rostlinný olej na světě. Dle způsobu výroby a od toho se odvíjejících nutričních kvalit a ceny je dělen do tří kategorií: extra panenský olivový olej (EVOO), panenský olivový olej (VOO) a lampantový olivový olej (LOO). ESI-IMS-MS je velmi vhodným nástrojem pro identifikaci jednotlivých jakostí olivového oleje a kontrolu jejich kvality⁵³. Je založený na detekci těkavých a netěkavých látek poměrně krátkou analýzou. Analýza byla prováděna na 30 vzorcích se dvěma možnostmi předpřípravy vzorků – extrakce kapalina-kapalina (LLE) a zředěním vzorků, kde byly LOO oleje odlišeny s 89 %, respektive 67% úspěšností. Při kombinaci obou metod předpřípravy se ale podařilo odlišit EVOO od olejů nižších kvalit (LOO a VOO) ve 100 % případech.

Kontrola kvality olejů se věnoval též C. M. Potter a kol.⁵⁴, kteří analyzovali 37 methylesterů mastných kyselin (FAME) metodou GC-APCI (atmospheric pressure chemical ionisation)-IMS-TOF-MS. Týmu se podařilo od sebe úspěšně oddělit 36 ze 37 FAME. Použití GC-APCI-IMS-TOF-MS je velmi vhodné uspořádání pro studium původu jídla, pravosti jídla (především pak určení jakosti) a pro výzkum týkající se nemocí souvisejících s mastnými kyselinami.

S určením kvality EVOO souvisí též metoda LC-TIMS-HRMS. Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením (HRMS) se ukazuje jako velmi dobrý nástroj pro detekci a identifikaci fenolických sloučenin v olivovém oleji⁵⁵. Sama o sobě však není schopná vždy odseparovat isomerní látky (např. ligstroside aglycone a oleuropein aglykon). Proto je v této práci spojena s TIMS (trapped ion mobility), poměrně mladou technikou, poprvé představenou v roce 2011, která je velmi slibná právě pro identifikaci isomerů v komplexních maticích.

Za pozornost stojí též kombinace samostatně užitých MS a IMS metod zároveň na analýzu jednoho vzorku. Pro analýzu olivového oleje tak byla byto užito jako primární metody spojené laserové desorpce a plynové chromatografie s IMS. Pokud však byly identifikovány neznámé signály (dosud neuvedené v GC/IMS databázi), bylo nutno je analyzovat dalším měřením pomocí tepelné desorpce, plynové chromatografie a hmotnostní spektroskopie (TD-GC-MS)⁵⁶.

Iontová mobilita (iontová mobilitní spektroskopie) spojená s hmotnostní spektroskopií, dle literární rešerše, dosud nebyla použita k analýze olejových pojiv. Jediná publikovaná práce příbuzná k tomuto tématu byla práce doktora Pauka a kol.⁵⁷, týkající se analýzy pigmentu indiga z různých přírodních zdrojů. Tento pigment byl vložený do různých pojiv pro simulaci proteinových nástěnných maleb a právě olejomaleb. Šlo však o analýzu pigmentu v olejovém pojivu, nikoli pojiva.

V následující části bakalářské práce jsou popsány experimenty související s analýzou rostlinných olejů, využívaných jako pojiva, pomocí iontové mobility spojené s hmotnostní spektroskopií.

Experimentální část

Přístroje a pomůcky

Pro měření vzorku olejů byl použit přístroj SELECT SERIES Cyclic IMS (Waters, Wilmslow, UK). Byla využita ionizace elektrosprejem (ESI) v kladném módu. Parametry měření byly následující (tabulka č. 4):

Parametr (jednotka)	Hodnota parametru
Průtok pomocného plynu kónusem (l/h)	30
Sprejovací napětí (kV)	2
Průtok desolvatačního plynu (l/h)	600
Teplota desolvatačního plynu (°C)	280
Průtok zmlžujícího plynu (PSI)	6
Teplota zdroje (°C)	100
Napětí na kónusu (V)	10
Průtok helia (ml/min)	120
Průtok driftového plynu (dusíku) (ml/min)	40
Výška vlny v IMS cele (V)	15
Rychlost vlny v IMS cele (m/s)	375

Tabulka č. 4: Parametry přístroje SELECT SERIES Cyclic IMS zvolené pro kladný mód

K vyhodnocení naměřených dat byl využit software MassLynx v 4.2 (Waters, Wilmslow, UK).

Navazování vzorků olejů bylo prováděno na vahách Mettler Toledo XSE205 Dual Range (Mettler-Toledo, Praha, České republiky).

Použité chemikálie

Byl použit propan-2-ol, dodávaný firmou Biosolve (Dieuze, Francie). Dále methanol LC/MS Grade a voda LC/MS Grade, dodávané firmou dodávané Fisher Scientific (Hampton, USA).

Použito bylo též následujících 19 olejů (tabulka č. 5)

Číslo vzorku	Číslo oleje v databázi	Olej	Výrobce
1	a27/e	Bělený lněný olej	Lukas
2	a26/d	Za studena lisovaný lněný olej	Rublev colours
3	a26/e	Za studena lisovaný lněný olej	Schmincke
4	a27/f	Bělený lněný olej	Winsor & Newton
5	a26/c	Za studena lisovaný lněný olej	Kremer Pigmente
6	a27/c	Bělený lněný olej	Aurelio
7	a27/d	Bělený lněný olej	Rublev colours
8	a166/b	Ořechový olej ztužený na slunci	Kremer
9	a166/c	Ořechový olej ztužený na slunci	Rublev colours
10	a182	Ořechový olej	Solio
11	a28/c	Makový olej	Umton
12	a28/e	Makový olej	Schmincke
13	a28/f	Makový olej	Sennelier
14	a28/d	Makový olej	Solio
15	a169/b	Olivový olej	Sigma
16	a33/b	Saflorový olej	Gama a. s.
17	a33/c	Saflorový olej	Umton

18	a33/e	Saflorový olej	Sennelier
19	a183	Konopný olej	Solio

Tabulka č. 5: Přehled analyzovaných vzorků olejů

Pracovní postup:

Nejprve bylo naváženo 10mg daného oleje, ten byl poté rozpuštěn v 10ml propan-2-olu. Po rozpuštění oleje byl 1 μ l roztoku oleje (o koncentraci 1 mg/ml) smíchán s 999 μ l roztoku methanol:voda (80:20, v/v), výsledná koncentrace vzorků tak byla 1 μ g/ml.

Výsledky a diskuse

Hmotnostní spektra studovaných olejů

Typickými složkami olejů jsou TAG (triacylglyceroly), případně menší množství DAG (diacylglyceroly). V hmotnostních spektrech olejů můžeme při ionizaci elektrosprejem pro tyto látky pozorovat protonované molekuly a adukty se sodnými kationty.

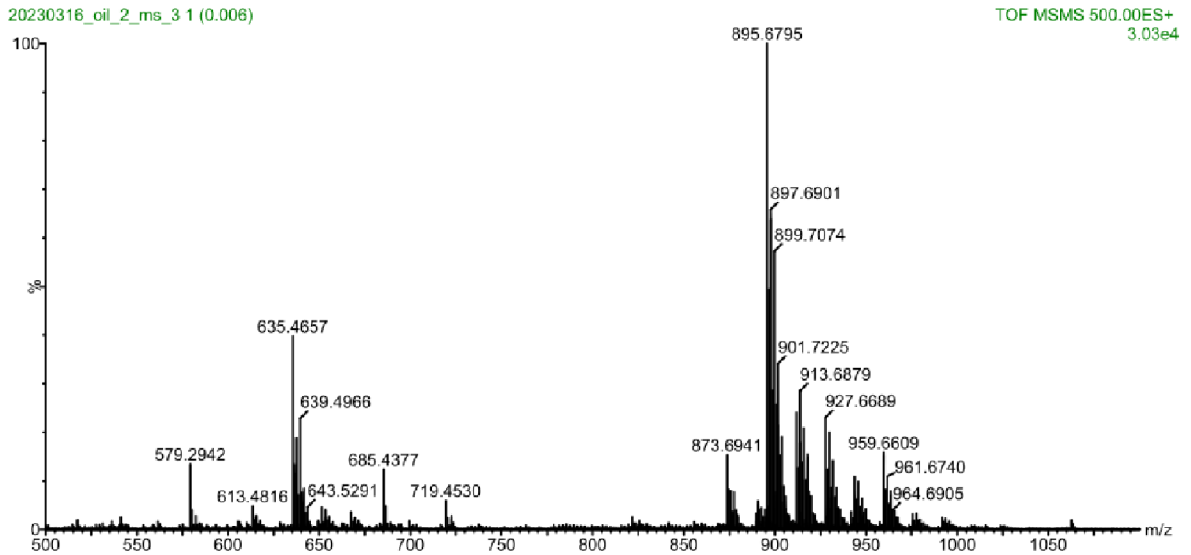
Je třeba poznamenat, že signály DAG mohou mít původ ve fragmentaci TAG. Nárůst hmotnosti v oblasti TAG (popřípadě DAG) lze přisoudit oxidaci těchto látek.

Oblast diacylglycerolů je zhruba kolem m/z 640, triacylglycerolů okolo m/z 890 a oblast oxidovaných triacylglycerolů při hodnotách m/z zhruba 915-970)⁵⁷

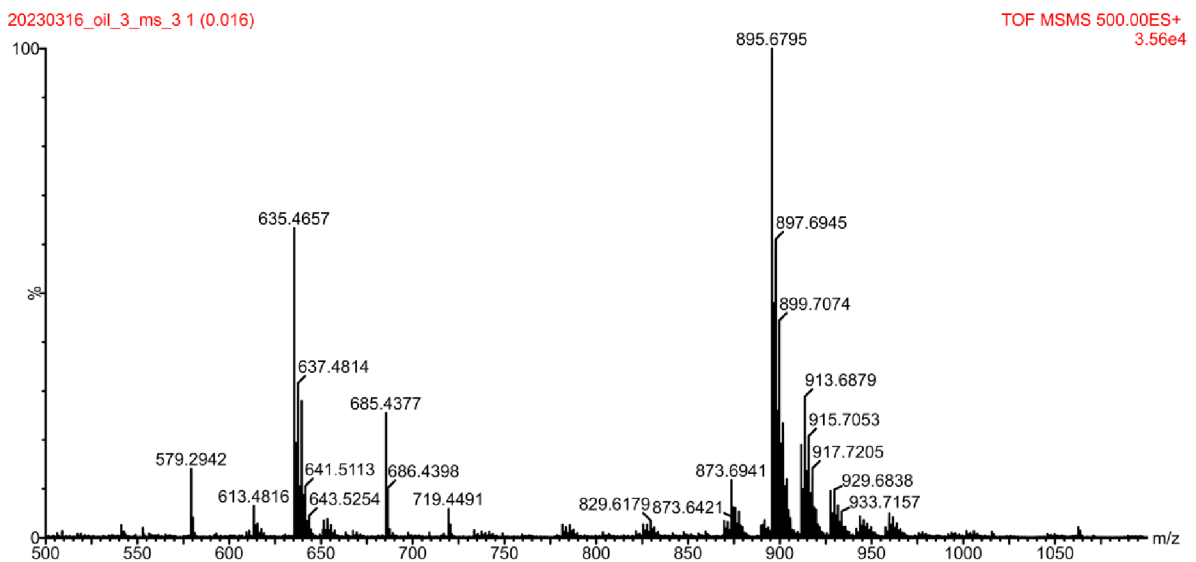
Lněný olej obsahuje triacylglyceroly se třemi acyly nenasycených mastných kyselin nebo se dvěma acyly nenasycených a jedním acylem nasycené mastné kyseliny. Uváděné zastoupení mastných kyselin je následující⁵⁷: nenasycené mastné kyseliny α -linolenová (51,9–55,2 %), linolová (14,2–17 %) a nasycené kyseliny palmitová (asi 7 %) a stearová (3,4–4,6 %).

Hmotnostní spektrum zastudena lisovaných lněných olejů (obr. č. 6-7) vykazují základní pík při m/z 895,68. Tento ion lze přisuzovat aduktu trilinoleninu se sodíkem, nesoucím jeden kladný náboj. V oblasti DAG je dominantní ion m/z 635,47. Vzájemný poměr těchto iontů se však pro jednotlivé vzorky lněného oleje lisovaného za studena lišil. U analyzovaných vzorků relativní intenzita iontu m/z 635,47 klesala s rostoucím zastoupením oxidovaných TAG reprezentovaných např. ionty v oblasti nad m/z 915 (viz obr. č. 6 versus 7). U vzorků bělených lněných olejů byly rovněž významné signály pro ionty m/z 895,68 a 635,47 (obrázek č. 9), ale spektra vykazují vzájemně značné odlišnosti. Vzorky a27/e a a27/c se svými spektry velmi podobají vzorků lněného oleje lisovaného za studena. Výrazně odlišný vzhled spektra byl zjištěn pro vzorky bělených olejů a27/d (obrázek č. 9) a a27/f (obrázek č. 10). U obou vzorků základní pík odpovídá iontu m/z 635,47. Je také patrné významně vyšší zastoupení oxidovaných TAG, a to jak v porovnání se vzorky olejů lisovaných za studena, tak se dvěma vzorky bělených olejů (a27/e a a27/c). Vyšší obsah oxidovaných forem může být dán způsobem přípravy, ale také stářím daného oleje. Z pohledu porovnání lněných olejů lisovaných za studena

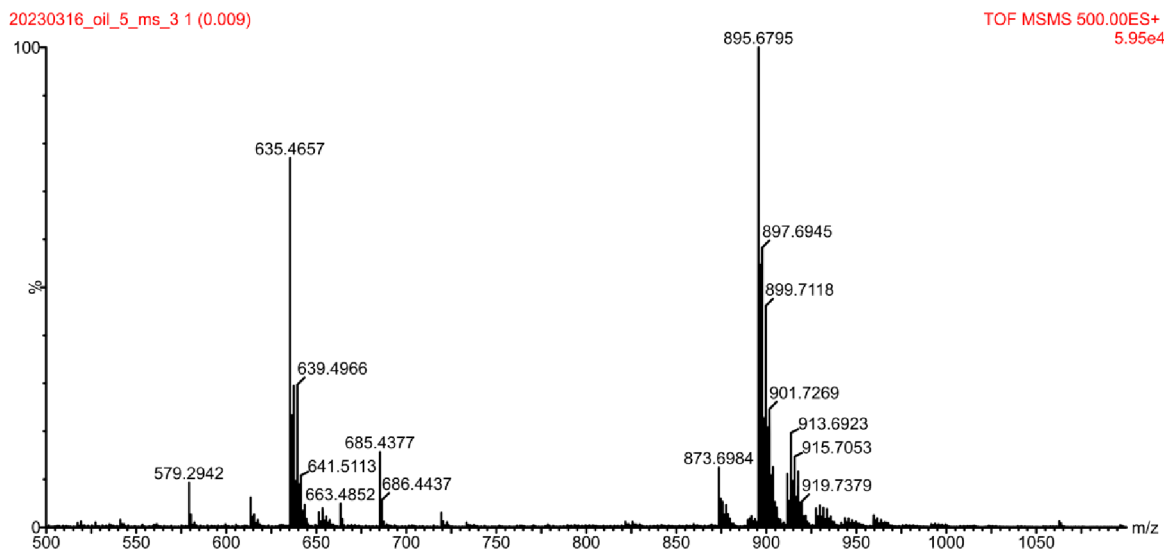
oproti běleným se ukazuje, že více zoxidované vzorky sice lze odlišit, ale to nenastává pro všechny bělené oleje. Méně oxidované vzorky jsou velmi podobné olejům lisovaným neběleným.



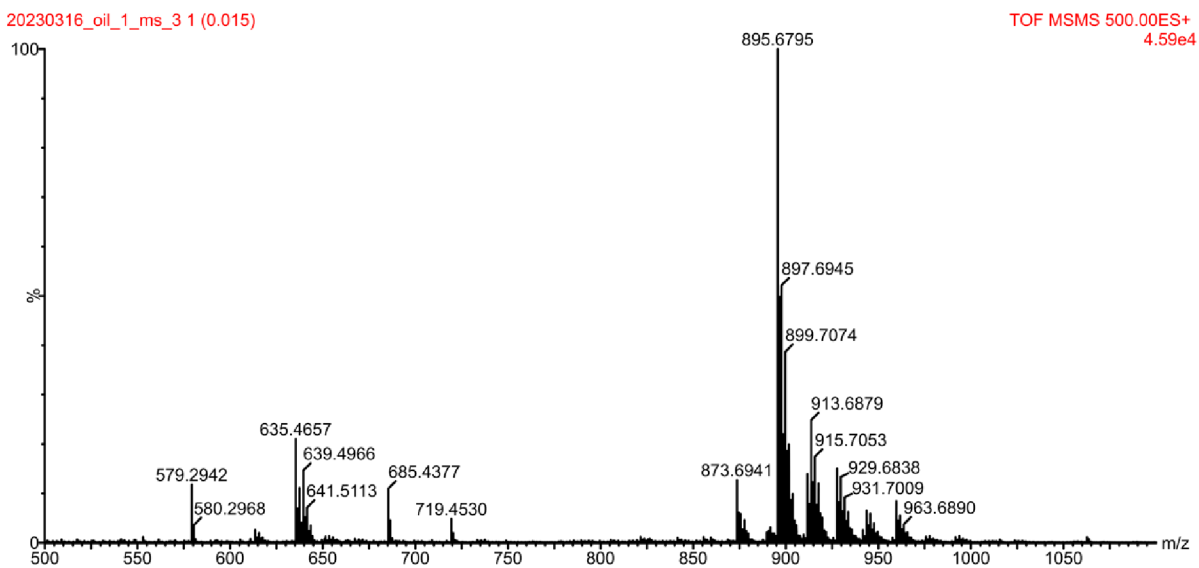
Obrázek č. 6 – MS spektrum lněného oleje lisovaného za studena a26/d



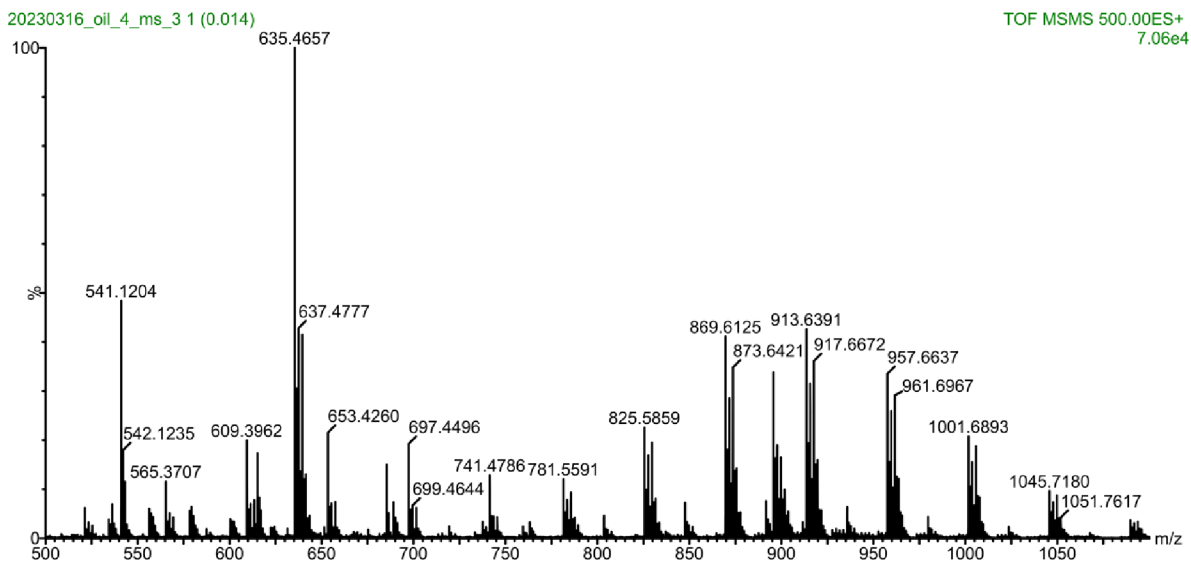
Obrázek č. 7 – MS spektrum lněného oleje lisovaného za studena a26/e



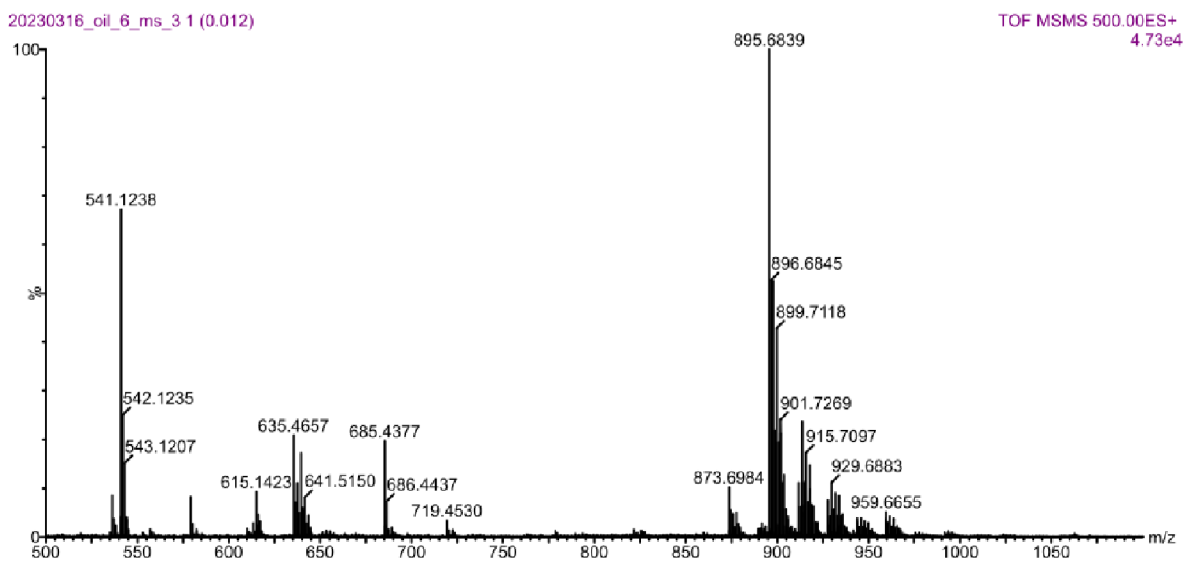
Obrázek č. 8 – MS spektrum lněného oleje lisovaného za studena a26/c



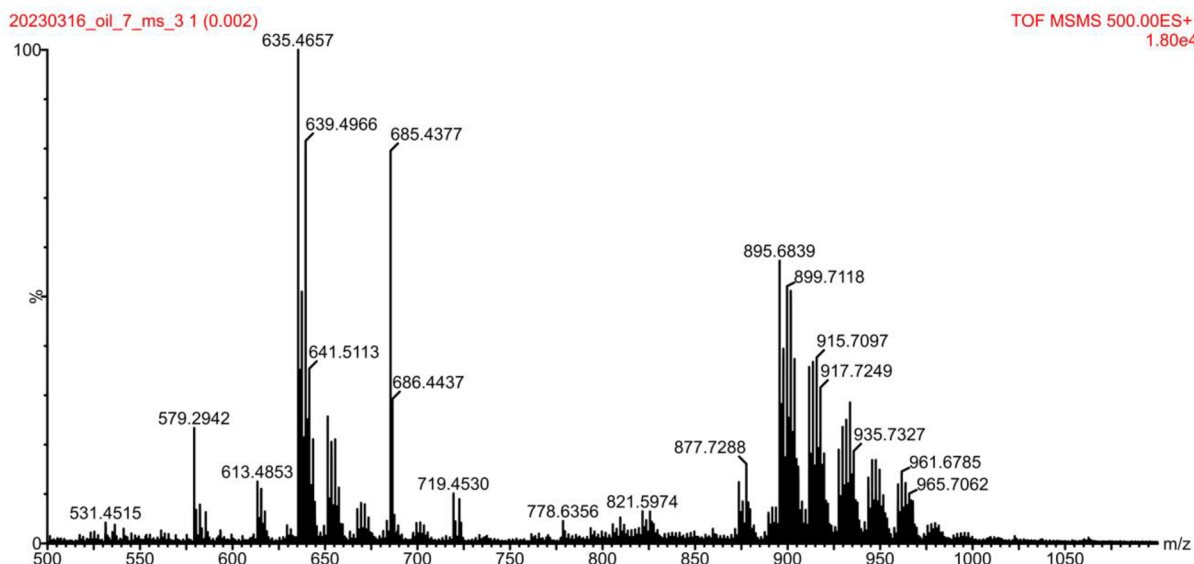
Obrázek č. 9 – MS spektrum lněného běleného oleje a27/e



Obrázek č. 10 – MS spektrum lněného běleného oleje a27/f



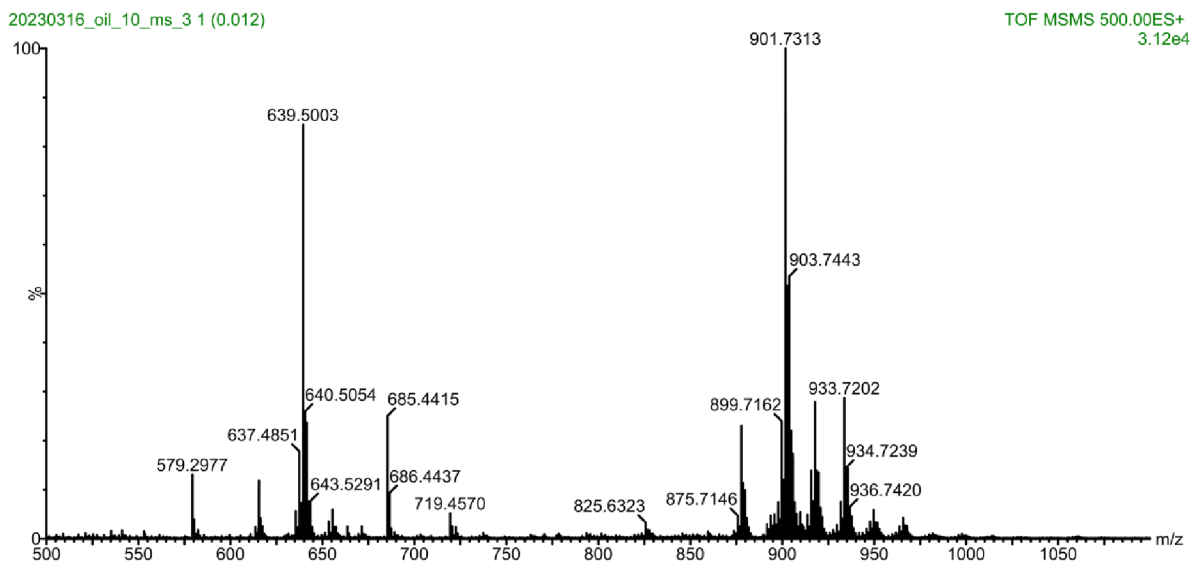
Obrázek č. 11 – MS spektrum lněného běleného oleje a27/c



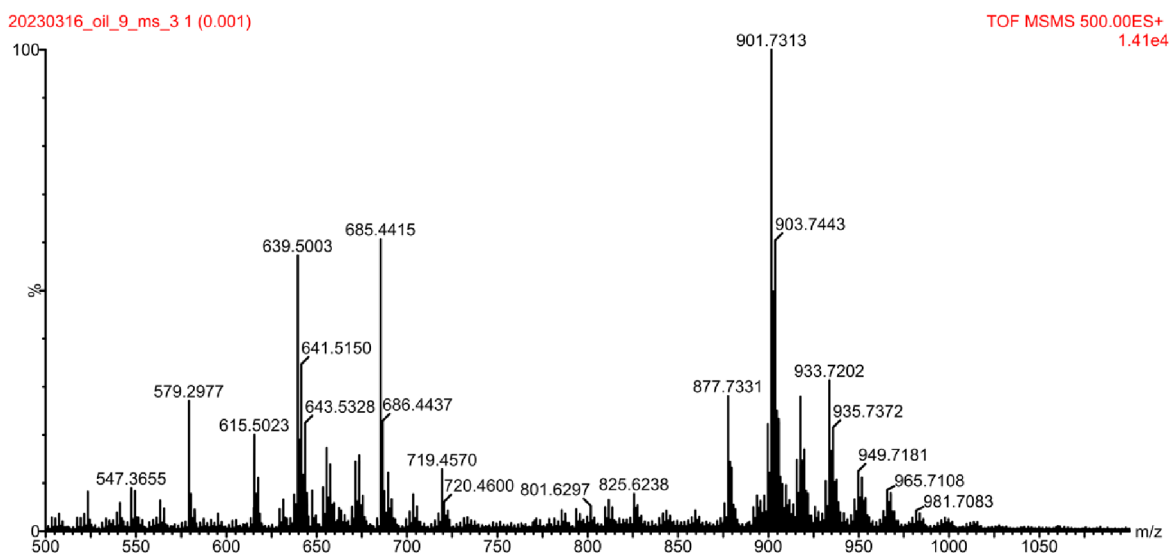
Obrázek č. 12 – MS spektrum lněného běleného oleje a27/d

Pro ořechový olej, který je vyráběn z vlašských ořechů, je uváděno následující zastoupení mastných kyselin⁵⁹: kyselina linolová (60,42-65,77 %), kyselina olejová (13,21-19,94 %), kyselina linolenová (7,61-13 %).

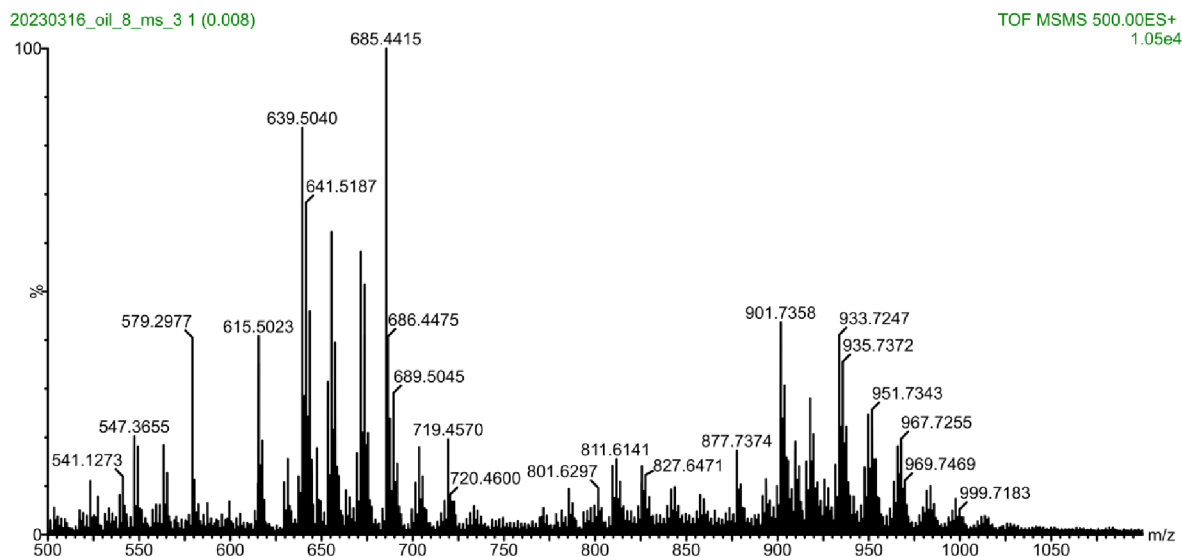
Hmotnostní spektra ořechových olejů vykazují základní pík při m/z 901,73 oproti 895,67 u spekter lněných olejů. Jedná se o posun o šest hmotnostních jednotek, což lze přisuzovat šesti atomům vodíku v TAG. Tato skutečnost je v souladu s větším zastoupením kyseliny linolové, jejíž molekula obsahuje o dva vodíky více než molekula kyseliny linolenové (ta je více zastoupena u lněných olejů). Mohlo by se tedy jednat o TAG, které se liší ve třech acylech, které odpovídají uvedeným kyselinám. V oblasti DAG je dominantní ion m/z 639,50 oproti 635,47 u spekter lněných olejů, což by odpovídalo záměně dvou acylů výše zmíněných kyselin. Vzájemný poměr těchto iontů se pro jednotlivé vzorky ořechových olejů lišil podobně jako pro oleje lněné. U analyzovaných vzorků relativní intenzita iontu m/z 639,50 též klesala s rostoucím zastoupením oxidovaných TAG reprezentovaných např. ionty v oblasti nad m/z 920 (viz obrázek č. 13 versus 14). Spektrum ořechového oleje ztuženého na slunci a166/b je ale odlišné, vykazuje základní pík při m/z 685,44 a množství oxidovaných TAG.



Obrázek č. 13 – MS spektrum ořechového oleje a182



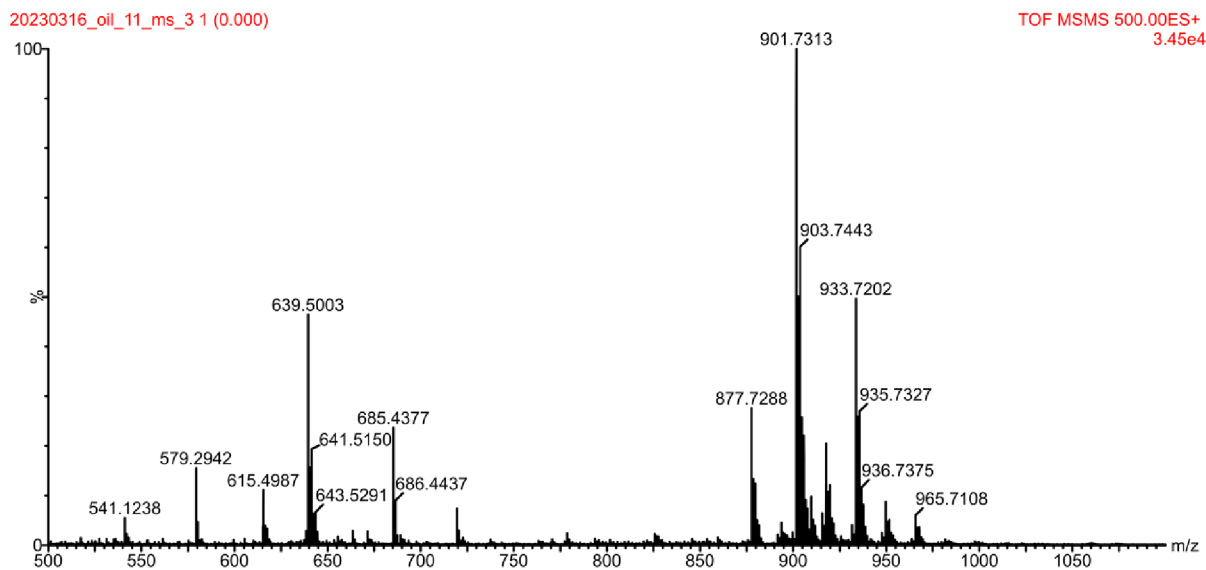
Obrázek č. 14 – MS spektrum ořechového oleje ztuženého na slunci a166/c



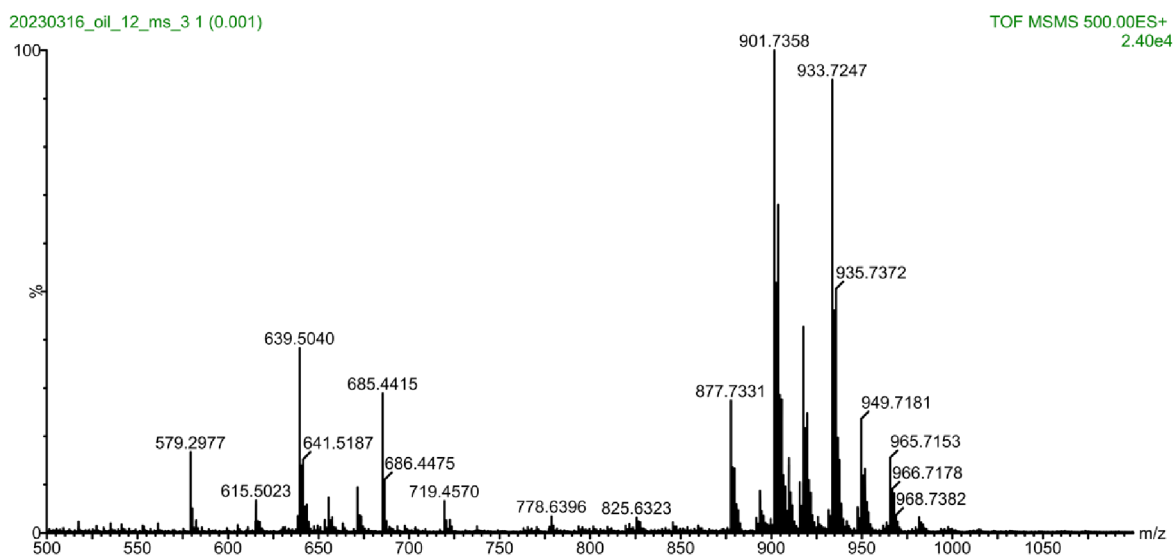
Obrázek č. 15 – MS spektrum ořechového oleje ztuženého na slunci a166/b

Uváděné zastoupení mastných kyselin v makovém oleji je následující⁶⁰: kyselina linolová (71,41–74,02 %), kyselina olejová (12,35–15,51 %) a kyselina palmitová (8,95–10,29 %).

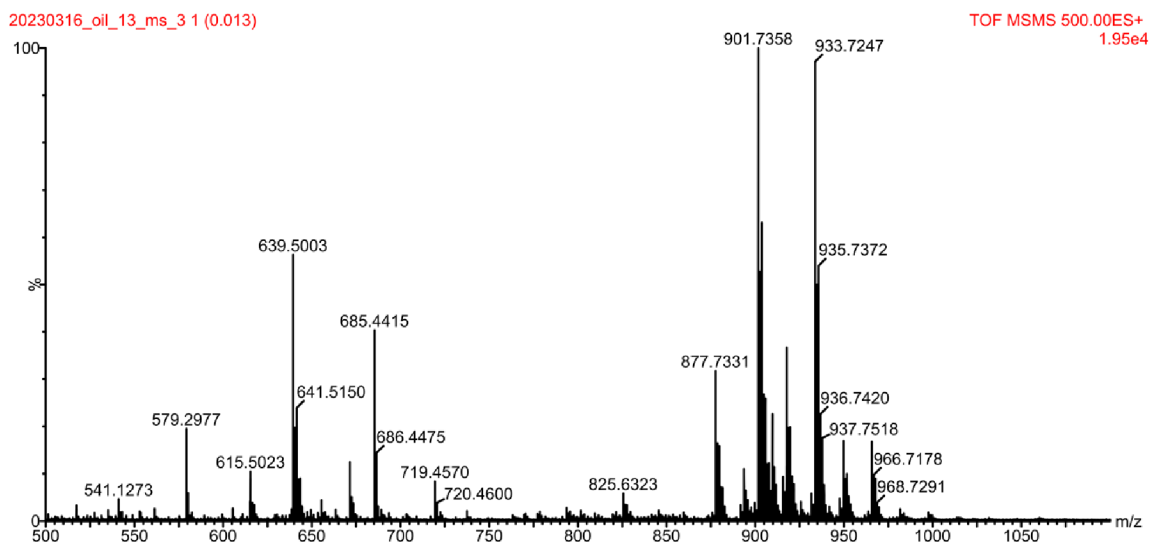
Hmotnostní spektra všech analyzovaných makových olejů vykazují základní pík v oblasti triacylglycerolů při m/z 901,73, což je hodnota shodná se základním píkem spekter ořechových olejů a odpovídá sodnému aduktu trilinoleinu. Též dominantní pík v oblasti DAG o m/z 639,50 je shodný. Markantním rozdílem mezi spektry makových olejů je intenzita píku v oblasti oxidovaných TAG při m/z 933,72. Pro makový olej a28/c (obr. č. 16) má pík 933,72 zhruba poloviční intenzitu základního píku, zatímco pro oleje a28/e a a28/f (obrázky č. 17 a 18) jsou intenzity pro oba píky téměř shodné a pro olej a28/d dokonce platí, že má pík 933,72 zhruba o polovinu větší intenzitu než pík 901,73.



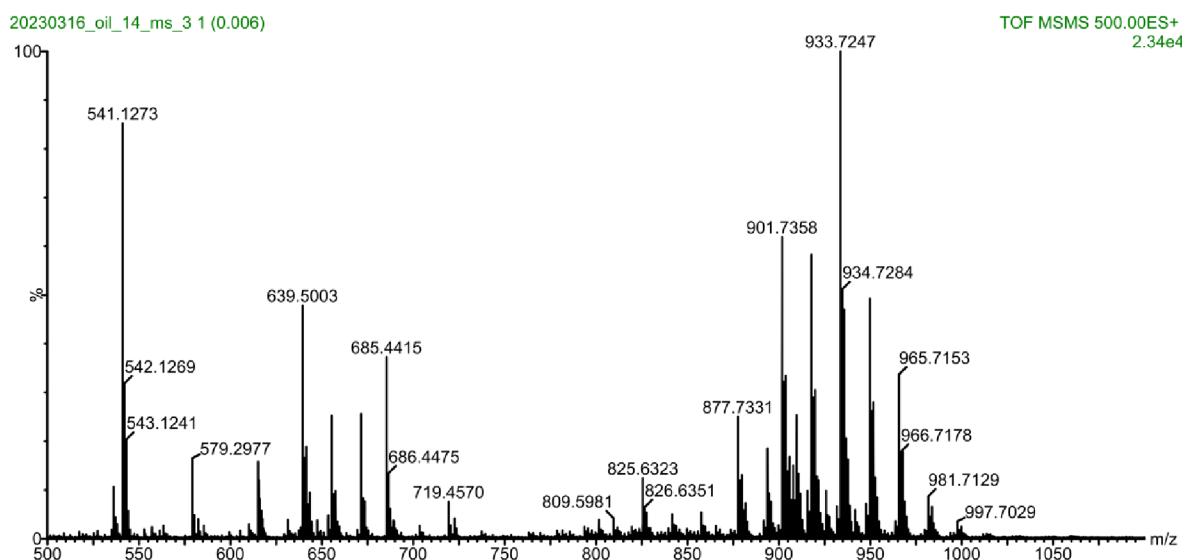
Obrázek č. 16 – MS spektrum makového oleje a28/c



Obrázek č. 17 – MS spektrum makového oleje a28/e



Obrázek č. 18 – MS spektrum makového oleje a28/f

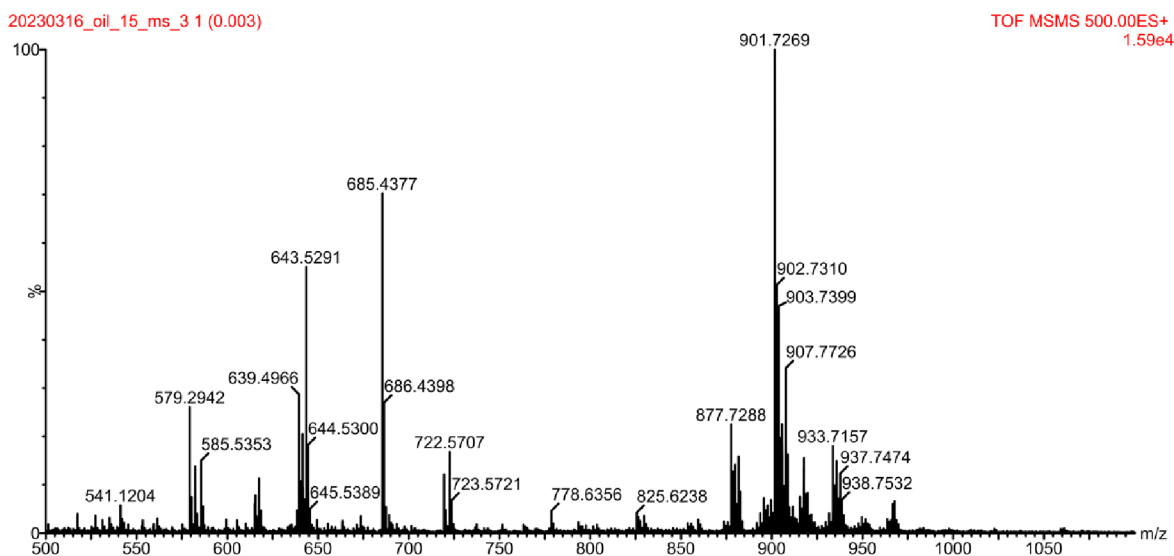


Obrázek č. 19 – MS spektrum makového oleje a28/d

Uváděné zastoupení mastných kyselin v olivovém oleji je následující⁶¹: kyselina olejová (55,0 až 83,0 %), kyselina palmitová (7,5 až 20,0 %) a kyselina linolová (3,5 až 21,0 %).

Hmotnostní spektrum olivového oleje a169/b (obrázek č. 20) vykazuje v oblasti DAG pík při m/z 639,50, shodně jako pro spektra makových olejů. Následuje jej intenzivnější pík m/z 643,53, u kterého lze předpokládat, že se jedná o diacylglycerol,

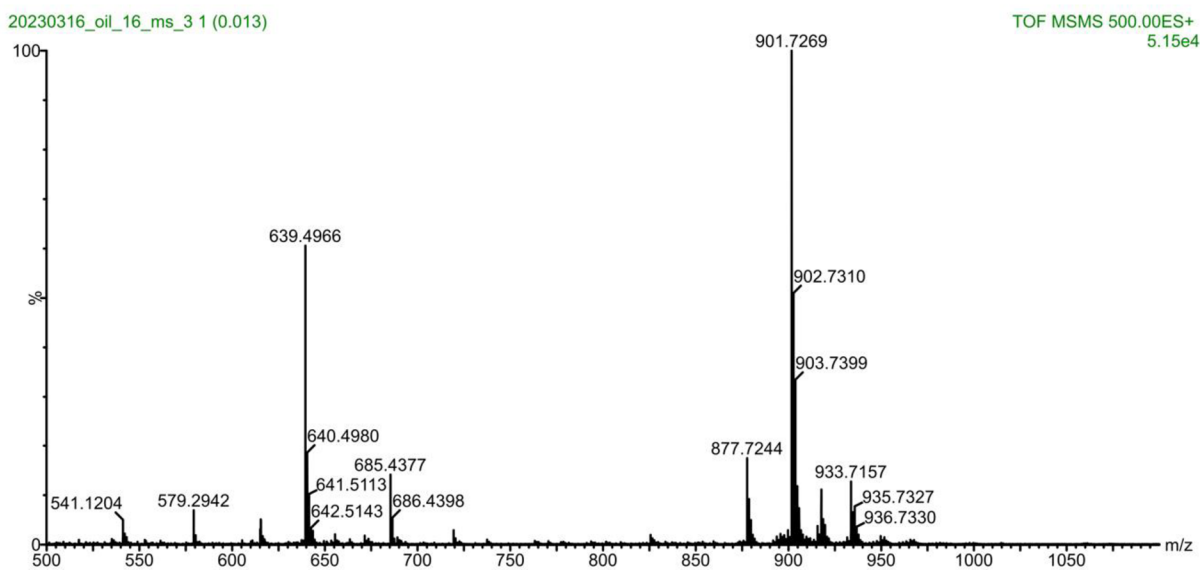
tvorěný dvěma řetězci kyseliny olejové. Kyselina olejová má totiž o dva atomy vodíku více než kyselina linolová. V oblasti TAG by vyššímu zastoupení kyseliny olejové odpovídal signál při m/z 907,77 (obrázek č. 20), dominantním píkem je signál při m/z 901,73, shodně s makovými oleji.



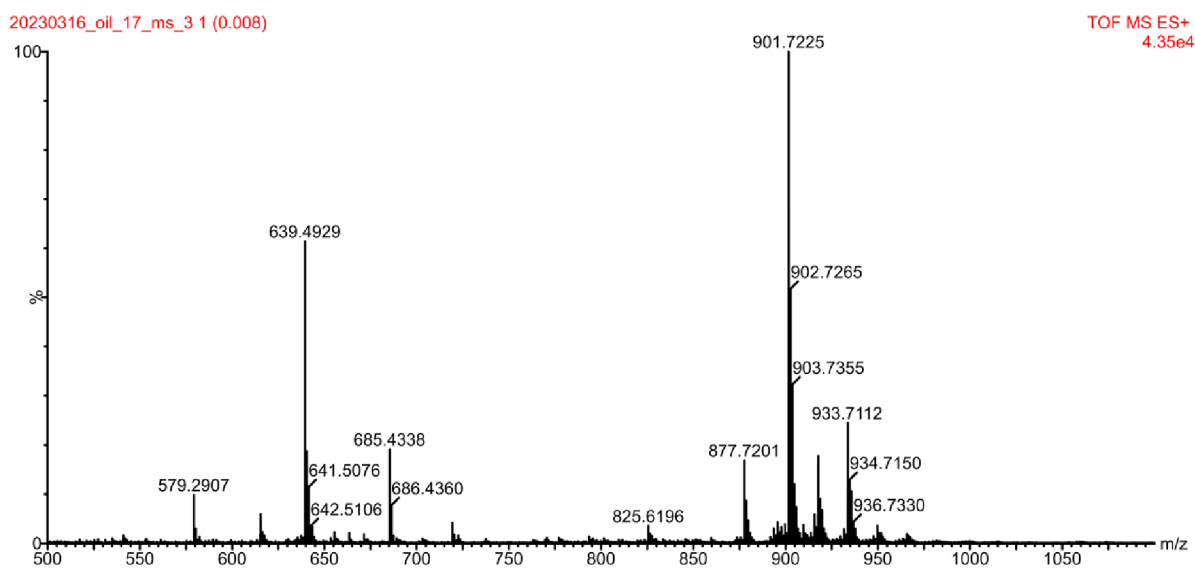
Obrázek č. 20 – MS spektrum olivového oleje a169/b

Uváděné zastoupení mastných kyselin v saflorovém oleji je následující⁶²: kyselina linolová (63-72 %), kyselina olejová (16-25%) a kyselina linolenová (1-6%).

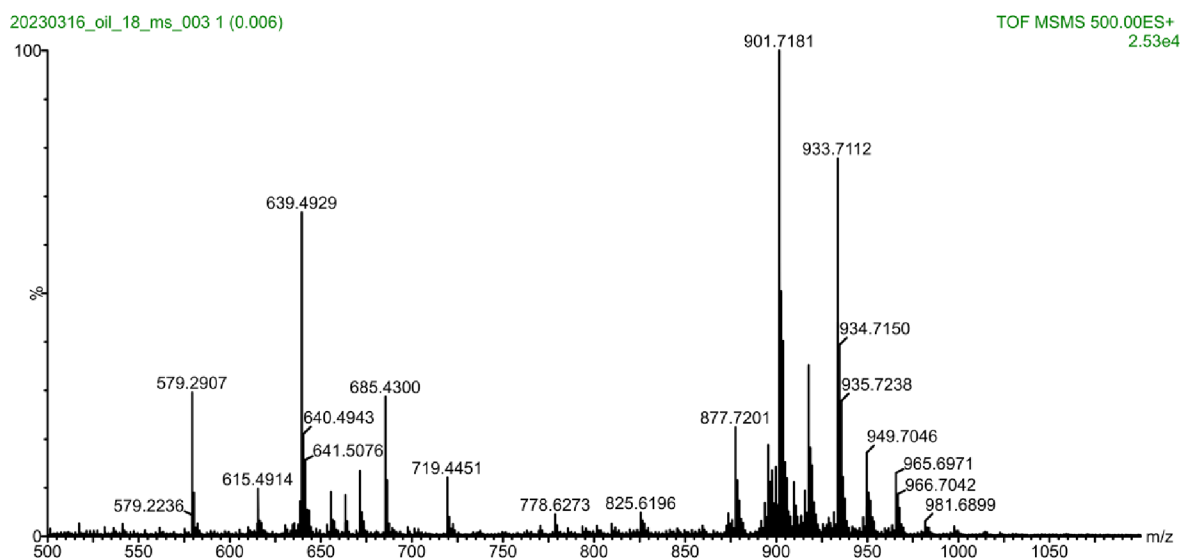
Hmotnostní spektra saflorových olejů jsou podobná spektrům ořechovým a makovým olejům. Hlavní rozdíl je v tom, že oproti makovým obsahují výrazně méně oxidovaných triacylglycerolů, což ale neplatí pro saflorový olej a33/e (obrázek č. 23)



Obrázek č. 21 – MS spektrum saflorového oleje a33/b



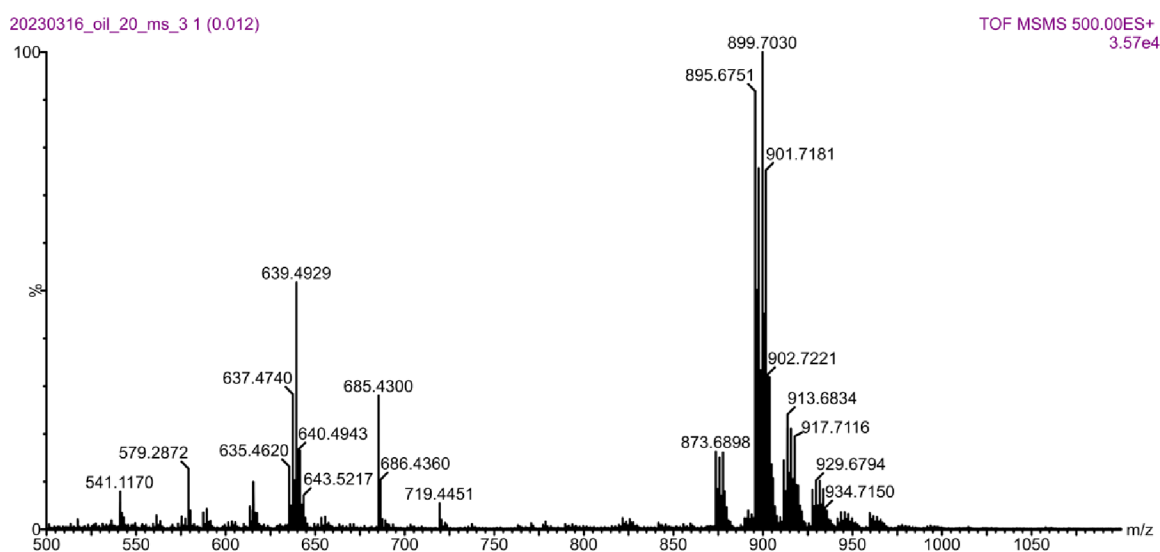
Obrázek č. 22 – MS spektrum saflorového oleje a33/c



Obrázek č. 23 – MS spektrum saflorového oleje a33/e

Uváděné zastoupení majoritních mastných kyselin v konopném oleji je⁶³: kyselina linolová (54 %) a kyselina α -linolenová (17%).

Konopný olej (obrázek č. 24) se od ostatních odlišuje množstvím intenzivních píků v okolí m/z 895-900, například 895,68 a 899,70. Pík 899,70 by mohl odpovídat TAG se dvěma řetězci kyseliny linolové a jedním řetězce kyseliny α -linolenová, zatímco pík 895,68 by byl v souladu s výhradním zastoupením kyseliny α -linolenová v TAG.



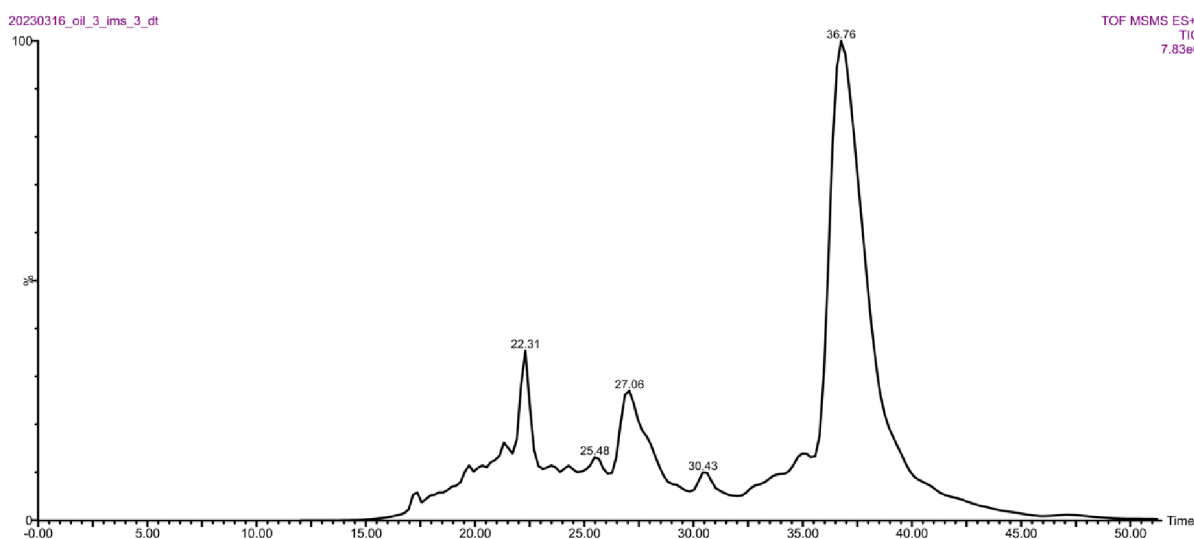
Obrázek č. 24 – MS spektrum konopného oleje a183

Získaná hmotnostní spektra olejů odrážejí očekávané zastoupení mastných kyselin a ukazují na rozdíly, které by mohly sloužit k odlišení olejů. Větší rozdíly však může způsobovat rovněž oxidace oleje, kdy jsou spektra olejů stejného rostlinného původu velmi odlišná (např. viz obrázek č. 8 a č. 9). K charakterizaci či odlišení olejů by mohla dále přispět iontová mobilita.

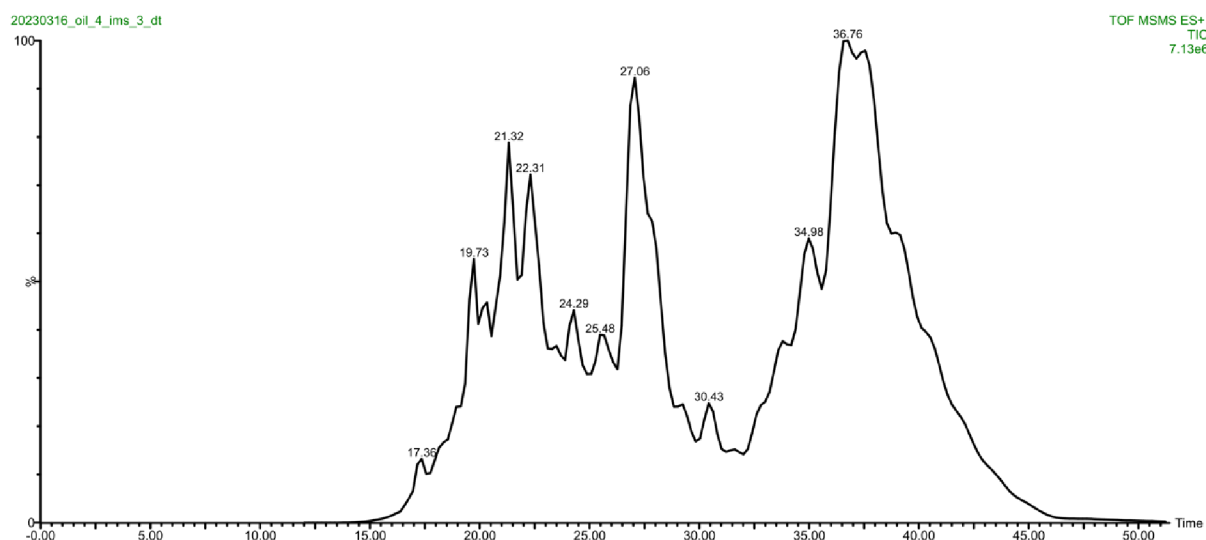
Mobilogramy studovaných olejů

Profily mobilogramů zobrazených pro celkový iontový proud ukazují podobné souvislosti jako hmotnostní spektra diskutovaná v předchozí kapitole. Je například vidět významný rozdíl mezi vzorky lněného oleje lisovaného za studena (a26/e) (obrázek č. 1) a běleného lněného oleje (a27/f) (obrázek č. 26) s významným podílem produktů oxidace v oblasti TAG (driftového času kolem 37 ms, viz obrázek č. 26). Menší, ale stále patrné rozdíly lze pozorovat také pro vzorky, které se nelišily v hmotnostních spektrech tak výrazně jako dva uvedené lněné oleje. Například mobilogramy saflorových olejů (obrázky č. 27-29) vykazují odlišnost kolem driftového času 34 ms (a33/b, a33/c versus a33/e). Obrázky ostatních mobilogramů jsou k prohlédnutí v příloze (obrázky č. A1-A15).

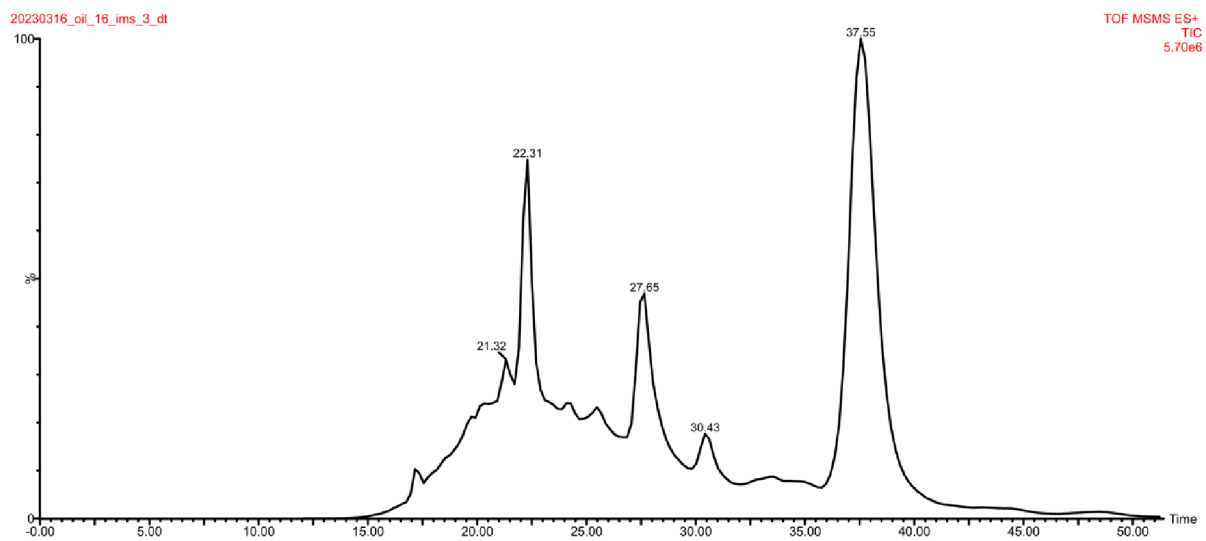
Porovnávat lze také oblast DAG (kolem 27 ms). Rovněž v této oblasti se uvedené vzorky lněných olejů významně liší. Výsledky nejsou překvapivé, neboť se jedná o projev stejných složek vzorku, které byly diskutovány v předchozí kapitole.



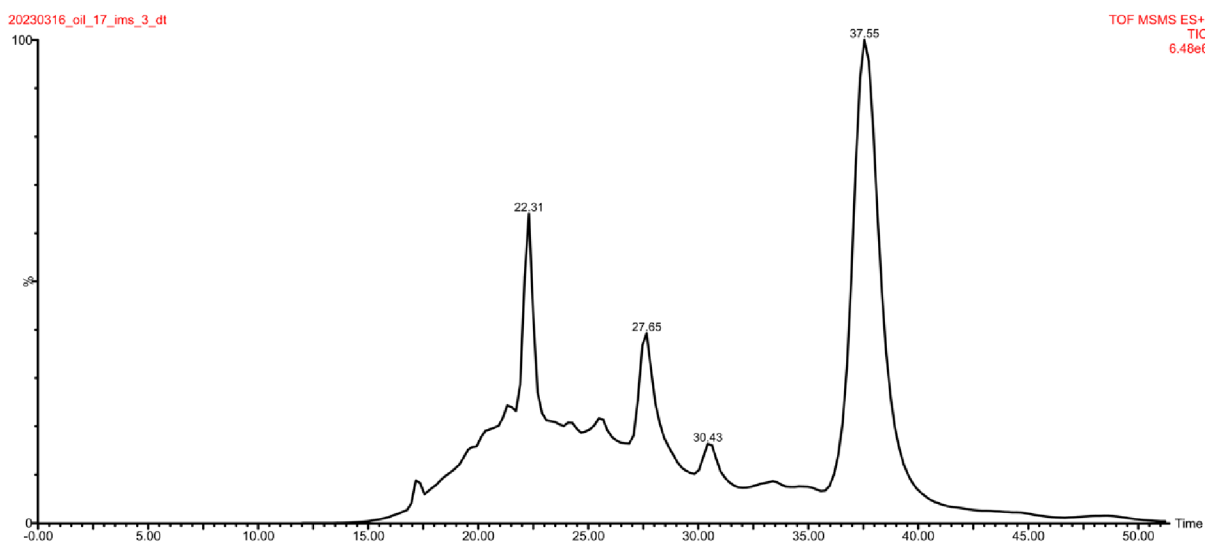
Obrázek č. 25 – Mobilogram lněného oleje lisovaného za studena a26/e



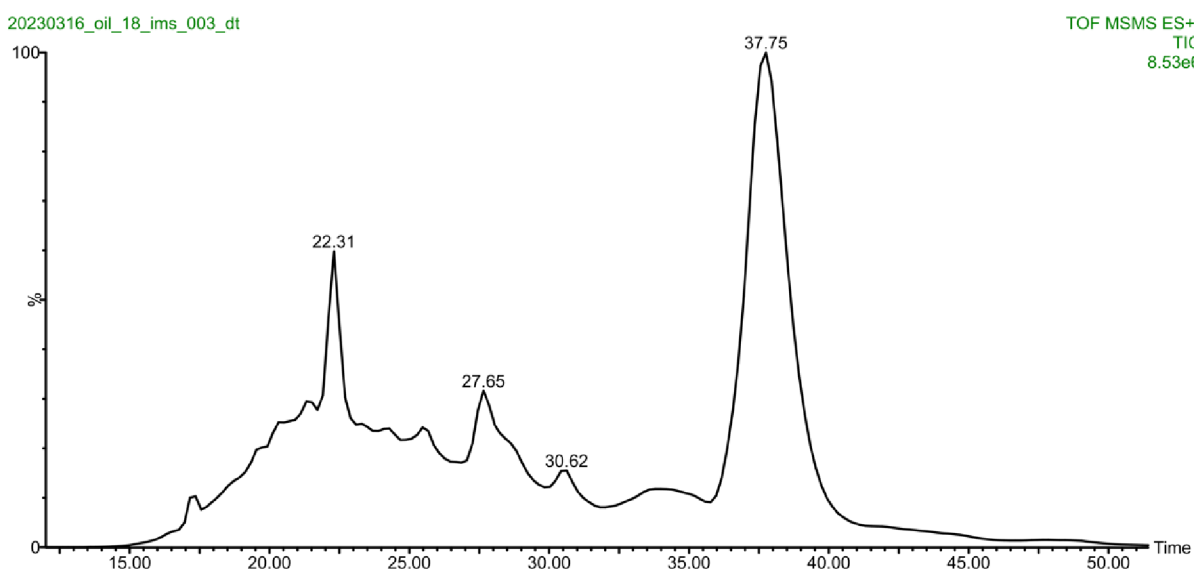
Obrázek č. 26 – Mobilogram saflorového oleje a27/f



Obrázek č. 27 – Mobilogram saflorového oleje a33/b



Obrázek č. 28 – Mobilogram saflorového oleje a33/c



Obrázek č. 29 – Mobilogram saflorového oleje a33/e

Mobilogramy odpovídají celkovému složení analyzovaných roztoků a je v nich patrný i signál iontů pozadí (např. m/z 441, cca 22 ms). Tyto ionty byly i v hmotnostních spektrech, která jsou však pro přehlednost zobrazena pouze od hodnoty m/z 500. Mobilogramy tak, jak byly naměřeny, nepřinesly dodatečné informace, a proto byla testována izolace a separace triacylglycerolů iontovou mobilitou, o čemž pojednává následující kapitola.

Detailnější pohled na profily triacylglycerolů studovaných olejů

Další experiment nabízí podrobnější pohled na složení triacylglycerolů. TAG v něm byly po jednom cyklu iontově mobilní separace izolovány a proběhla další separace ve třech cyklech. Profily mobilogramů odráží rozdíly popsané v části věnované hmotnostním spektrům.

Detailnější analýzou dat byly zjišťovány konkrétní driftové časy pro jednotlivé signály, a to při m/z : 685,44; 895,68; 901,73; 933,72 a 915,71. První čtyři píky měly shodné driftové časy v následujících intervalech:

144,67 – 144,87 s (pro m/z 685,44)

143,68 – 143,88 s (pro m/z 895,68)

146,65 – 146,85 s (pro m/z 901,73)

147,64 – 147,84 s (pro m/z 933,72)

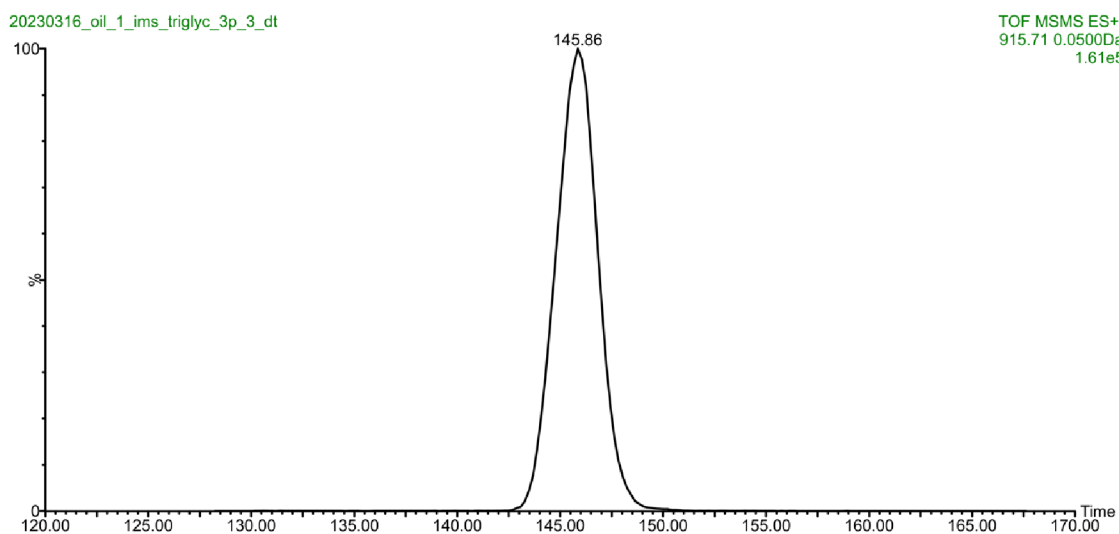
Nebylo tak prokázáno více rozdílných struktur se stejnou hodnotou m/z .

Ale u píky při m/z 915,71 byly pozorovány celkem dvě různé hodnoty driftových časů, rozdělující vzorky na dvě téměř shodné poloviny. Pro první část vzorků se driftový čas pohyboval v rozmezí 145,86-146,05 s (obrázek č. 30). Jednalo se o tyto oleje: lněné oleje a27/e, a26/d, a26/e, a27/f, a26/c, a27/c, a27/d, ořechový olej a182 a konopný olej a183. Pro druhou část vzorků se interval driftových časů pohyboval v rozmezí 146,45-146,85 s (obrázek č. 31). Do druhé části vzorků patřily tyto oleje: ořechové oleje ztužené na slunci a166/b a a166/c, makové oleje a28/c, a28/e, a28/f, a28/d, olivový olej a169/b a saflorové oleje a33/b, a33/c a a33/e. To ukazuje na rozdílné prostorové uspořádání jednotlivých TAG se stejnou hodnotou m/z . V tabulce č. 6 jsou některé možné struktury látky s píkem při m/z 915,71, s tím, že jako nejpravděpodobnější se jeví první možnost C57H96O7Na. Jednalo by se tak o oxidovaný sodíkový adukt C57H96O6Na (C57H96O6Na vykazuje pík při m/z 899,7105).

Hodnota m/z	Sumární vzorec
915.7054	C57 H96 O7 Na
915.7078	C59 H95 O7
915.7112	C50 H100 O12 Na
915.6984	C48 H99 O15
915.7137	C52 H99 O12

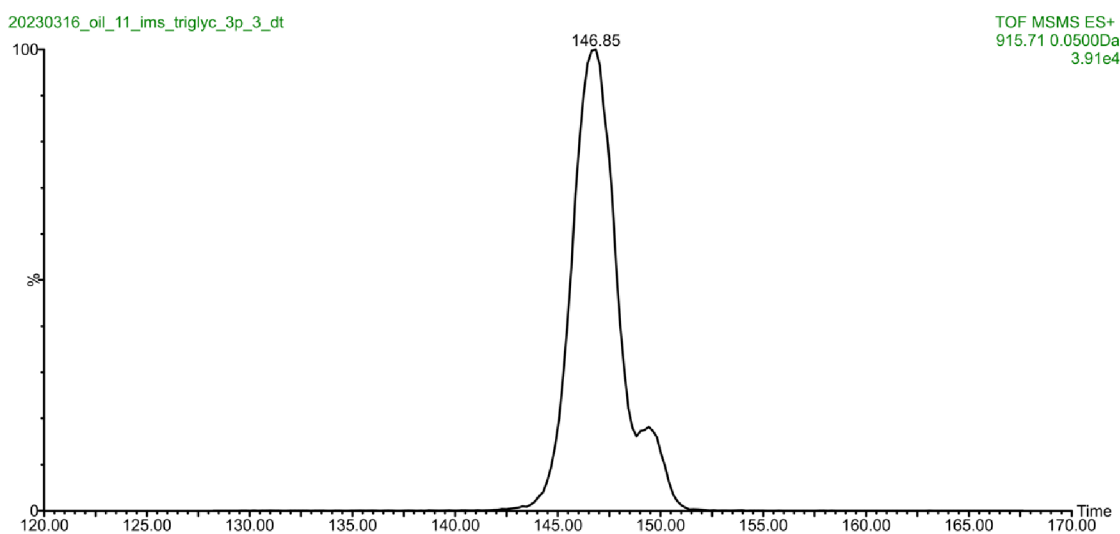
Tabulka č. 6: Možné sumární vzorce pro pík při m/z 915,71

Obrázky ostatních mobilogramů a hmotnostních spekter pro TAG jsou



k prohlédnutí v příloze (obrázky č. B1-B38)

Obrázek č. 30 – Mobilogram piku při m/z 915,71 lněného běleného oleje a27/e



Závěr

Identifikace a analýza pojiv je velice důležitá pro ochranu a péči o naše kulturní dědictví. Díky zkoumání pojiv a dalších součástí maleb je možné odhalit a předejít degradačním procesům, například správným uchováváním uměleckého předmětu.

V předkládané práci byly, dle literární rešerše poprvé, analyzovány rostlinné oleje používané jako pojiva IMS a MS. Hmotnostní spektra prokázala rozdíly ve složení jednotlivých druhů olejů. Mobilogramy ukázaly mezi některými oleji, které se příliš nelišily hmotnostními spektry, menší, ale stále patrné rozdíly. To platí například pro odlišení lněného oleje lisovaného za studena a26/c a lněného běleného oleje a27/e (obrázek č. A2 versus č. A3).

V poslední části experimentu byly pomocí iontové mobility izolovány triacylglyceroly a následně separovány s vyšší rozlišovací schopností, což umožnilo detailnější zkoumání signálů těchto látek. Ačkoli u většiny vybraných iontů (685,44; 895,68; 901,73 a 933,72) nebyly iontovou mobilitou prokázány různé struktury, pro ion m/z 915,71 byly pomocí iontové mobility zaznamenány dva různé driftové časy v rozmezí 145,86-146,05 s a 146,45-146,85 s. Uvedený ion dle sumárního vzorce náleží oxidovanému TAG a odlišnosti v driftových časech naznačují různé struktury produktů oxidace.

Získané výsledky naznačují možnosti spojení iontové mobility a hmotnostní spektrometrie při odlišení různých olejů. Pozornost by si v budoucnu zasloužilo komplexnější vyhodnocení dat například pomocí analýzy hlavních komponent.

Literatura

- [1] ROUSAKI, Anastasia, Cristina VÁZQUEZ, Verónica ALDAZÁBAL, et al. The first use of portable Raman instrumentation for the in situ study of prehistoric rock paintings in Patagonian sites. *Journal of Raman Spectroscopy* ,2017, 48(11), 1459-1467.
- [2] DE CASTRO, M.D. Luque a A. JURADO-LÓPEZ. The role of analytical chemists in the research on the cultural heritage. *Talanta* ,2019, 205.
- [3] MUSSAK, Rita A. M. a Thomas BECHTOLD. Natural Colorants in Textile Dyeing. In: BECHTOLD, Thomas a Rita MUSSAK, ed. *Handbook of Natural Colorants*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2009, s. 315-337.
- [4] ARORA, Jyoti, Purna AGARWAL a Gunjan GUPTA. Rainbow of Natural Dyes on Textiles Using Plants Extracts: Sustainable and Eco-Friendly Processes. *Green and Sustainable Chemistry* ,2017, 07(01), 35-47.
- [5] ZIDERMAN, I Irving. Purple Dyes Made from Shellfish in Antiquity. *Review of Progress in Coloration and Related Topics* ,1986, 16(1).
- [6] GÜRSES, Ahmet, Metin AÇIKYILDIZ, Kübra GÜNEŞ a M. Sadi GÜRSES. *Dyes and Pigments*, Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [7] Egyptian blue | Resource | RSC Education. Education | Royal Society of Chemistry, Copyright © The Trustees of the British Museum [cit. 04.05.2023]. Dostupné z: <https://edu.rsc.org/resources/egyptian-blue/1625.article>
- [8] RONDÃO, R., J. Seixas DE MELO, F. A. SCHABERLE a G. VOSS. Excited state characterization of a polymeric indigo. *Phys. Chem. Chem. Phys* ,2012, 14(5), 1778-1783.
- [9] LAHANIER, Christian. Scientific methods applied to the study of art objects. *Mikrochimica Acta* ,1991, 104(1-6), 245-254.
- [10] GARRIGUES, Salvador a Miguel DE LA GUARDIA. Non-invasive analysis of solid samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* ,2013, 43, 161-173.
- [11] ZHU, Xiaoqin, Tao XU, Qingyu LIN a Yixiang DUAN. Technical Development of Raman Spectroscopy: From Instrumental to Advanced Combined Technologies. *Applied Spectroscopy Reviews* ,2013, 49(1), 64-82.
- [12] Spectromètres Raman | Bruker. 301 Moved Permanently, Copyright © Copyright Bruker 2023 [cit. 04.05.2023]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers.html>.
- [13] EDWARDS, H.G.M. IR and Raman Spectroscopies, The Study of Art Works. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, 2017, 2017, s. 378-393.
- [14] BAERT, Kitty, Wendy MEULEBROECK, Andrea CEGLIA, et al. The potential of Raman spectroscopy in glass studies, In: 2012-11-7, 842207.
- [15] NAMOWICZ, C., K. TRENTELMAN a C. MCGLINCHEY. Erratum: XRF of cultural heritage materials. *Powder Diffraction* ,2009, 24(3), 272-272.

- [16] UFFELMAN, Erich Stuart, Elizabeth COURT, John MARCIARI, Alexis MILLER a Lauren COX. Handheld XRF Analyses of Two Veronese Paintings. In: LANG, Patricia L. a Ruth Ann ARMITAGE, ed. Collaborative Endeavors in the Chemical Analysis of Art and Cultural Heritage Materials, Washington, DC: American Chemical Society, 2012, 2012-01-10, s. 51-73.
- [17] PROIETTI, Noemi, Valeria DI TULLIO, Donatella CAPITANI, Roberta TOMASSINI a Marcella GUIISO. Nuclear magnetic resonance in contemporary art: the case of “Moon Surface” by Turcato. *Applied Physics A* ,2013, 113(4), 1009-1017.
- [18] KENNEDY, J. F. a R. N. PATHIRANA. NMR spectroscopy and polymer microstructure: The conformational connection. A. E. Tonelli, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989. pp. x + 252, price DM 154.00/£56.00. ISBN 0-89573-737-X. *Polymer International* ,1991, 24(1), 61-61.
- [19] DEGANO, I., E. RIBECHINI, F. MODUGNO a M. P. COLOMBINI. Analytical Methods for the Characterization of Organic Dyes in Artworks and in Historical Textiles. *Applied Spectroscopy Reviews* ,2009, 44(5), 363-410.
- [20] SANDU, Irina Crina Anca, Stephan SCHÄFER, Donata MAGRINI, Susanna BRACCI a Cecilia A. ROQUE. Cross-Section and Staining-Based Techniques for Investigating Organic Materials in Painted and Polychrome Works of Art: A Review. *Microscopy and Microanalysis* ,2012, 18(4), 860-875.
- [21] DERRICK, Michele, Luiz SOUZA, Tanya KIESLICH, Henry FLORSHEIM a Dusan STULIK. Embedding Paint Cross-Section Samples in Polyester Resins: Problems and Solutions. *Journal of the American Institute for Conservation* ,1994, 33(3).
- [22] PLESTERS, Joyce. Cross-Sections and Chemical Analysis of Paint Samples. *Studies in Conservation* ,1956, 2(3).
- [23] MAZANEK, Michael, Isabella KAML a Ernst KENNDLER. Capillary Electrophoresis: An Alternative to Chromatography for Analysis of Natural Organic Binders. *Studies in Conservation* ,2013, 51(2), 139-151.
- [24] COLOMBINI, Maria Perla a Francesca MODUGNO. Characterisation of proteinaceous binders in artistic paintings by chromatographic techniques. *Journal of Separation Science* ,2004, 27(3), 147-160.
- [25] SCHREINER, M., B. FRÜHMANN, D. JEMBRIH-SIMBÜRGER a R. LINKE. X-rays in art and archaeology: An overview. *Powder Diffraction* ,2004, 19(1), 3-11 [cit. 2023-05-04]. ISSN 0885-7156.
- [26] RAWLINS, F. IAN G. Painting Materials: a Short Encyclopedia. *Nature* ,1943, 151(3827), 262-263.
- [27] CARTECHINI, Laura, Melissa PALMIERI, Manuela VAGNINI a Lucia PITZURRA. Immunochemical Methods Applied to Art-Historical Materials: Identification and Localization of Proteins by ELISA and IFM. *Topics in Current Chemistry* ,2016, 374(1).

- [28] VALLANCE, Sarah L. Critical Review Applications of Chromatography in Art Conservation: Techniques Used for the Analysis and Identification of Proteinaceous and Gum Binding Media. *The Analyst* ,122(6), 75R-81R.
- [29] LLUVERAS-TENORIO, Anna, Joy MAZUREK, Annalaura RESTIVO, Maria Perla COLOMBINI, Ilaria BONADUCE a Nuno M. NEVES. The Development of a New Analytical Model for the Identification of Saccharide Binders in Paint Samples. *PLoS ONE* ,2012, 7(11).
- [30] COLOMBINI, Maria Perla, Alessia ANDREOTTI, Ilaria BONADUCE, Francesca MODUGNO a Erika RIBECHINI. Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Accounts of Chemical Research* ,2010, 43(6), 715-727.
- [31] RUIZ-MATUTE, A.I., O. HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, S. RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, M.L. SANZ a I. MARTÍNEZ-CASTRO. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses. *Journal of Chromatography B* ,2011, 879(17-18).
- [32] History Of Art JANSON: Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive. Internet Archive: Digital Library of Free & Borrowable Books, Movies, Music & Wayback Machine, Dostupné z: <https://archive.org/details/history-of-art-janson/page/478/mode/2up>.
- [33] PORTER, Ned A., Sarah E. CALDWELL a Karen A. MILLS. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids* ,1995, 30(4), 277-290.
- [34] WEXLER, Herman. Polymerization of Drying Oils. *Chemical Reviews* ,1964, 64(6), 591-611.
- [35] LAZZARI, Massimo a Oscar CHIANTORE. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* ,1999, 65(2), 303-313.
- [36] LA NASA, Jacopo, Francesca MODUGNO a Ilaria DEGANO. Liquid chromatography and mass spectrometry for the analysis of acylglycerols in art and archeology. *Mass Spectrometry Reviews* ,2021, 40(4), 381-407.
- [37] KALUZNA-CZAPLINSKA J, Rosiak A, Kwapińska M, Kwapiński W. 2016. Different analytical procedures for the study of organic residues in archeological ceramic samples with the use of gas chromatography-mass spectrometry. *Crit Rev Anal Chem* 46:67–81.
- [38] COLOMBINI MP, Andreotti A, Bonaduce I, Modugno F, Ribechini E. 2010. Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry. *Acc Chem Res* 43:715–727.
- [39] LAAKSO P, Voutilainen P. 1996. Analysis of triacylglycerols by silver-ion high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Lipids* 31:1311–1322.
- [40] WITKOVSKI B, Duchnowicz A, Ganeczko M, Laudy A, Gierczak T, Biesaga M. 2018. Identification of proteins, drying oils, waxes and resins in the works of art micro-samples by chromatographic and mass spectrometric techniques. *J Sep Sci* 41:630–638.

- [41] CHAMBERY A, Di Maro A, Sanges C, Severino V, Tarantino M, et al. (2009) Improved procedure for protein binder analysis in mural painting by LC-ESI/ Q-q-TOF mass spectrometry: detection of different milk species by casein proteotypic peptides. *Anal Bioanal Chem* 395: 2281-2291.
- [42] SMOLUCH, Marek, Joanna SOBCZYK, Ireneusz SZEWCZYK, Pawel KARASZKIEWICZ a Jerzy SILBERRING. Mass spectrometry in art conservation— With focus on paintings. *Mass Spectrometry Reviews*.
- [43] SUROWIEC, Izabella, Isabella KAML a Ernst KENNDLER. Analysis of drying oils used as binding media for objects of art by capillary electrophoresis with indirect UV and conductivity detection. *Journal of Chromatography A* ,2004, 1024(1-2), 245-254.
- [45] XU, Shu-ling, Fang WEI, Ya XIE, Xin LV, Xu-yan DONG a Hong CHEN. Research advances based on mass spectrometry for profiling of triacylglycerols in oils and fats and their applications. *ELECTROPHORESIS* ,2018, 39(13), 1558-1568.
- [46] LÍSA, Miroslav a Michal HOLČAPEK. Characterization of Triacylglycerol Enantiomers Using Chiral HPLC/APCI-MS and Synthesis of Enantiomeric Triacylglycerols. *Analytical Chemistry* ,2013, 85(3), 1852-1859.
- [47] LI, Maoyin, Emily BUTKA a Xuemin WANG. Comprehensive Quantification of Triacylglycerols in Soybean Seeds by Electrospray Ionization Mass Spectrometry with Multiple Neutral Loss Scans. *Scientific Reports* ,2014, 4(1).
- [48] LOUVELIER-BOURHIS, Corinne, Ornella ZIVI, Laurence LECAMP, Claude BUNEL a Catherine M. LANGE. Contribution of two approaches using electrospray ionization with multi-stage mass spectrometry for the characterization of linseed oil. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* ,2009, 23(23), 3743-3752.
- [49] LEE, Dong-Sun, Ching WU a Herbert H. HILL. Detection of carbohydrates by electrospray ionization-ion mobility spectrometry following microbore high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* ,1998, 822(1), 1-9.
- [50] KRISILOVA, E. V., A. M. LEVINA a V. A. MAKARENKO. Determination of the volatile compounds of vegetable oils using an ion-mobility spectrometer. *Journal of Analytical Chemistry* ,2014, 69(4), 371-376.
- [51] RODRÍGUEZ-MAECKER, Roman, Eduardo VYHMEISTER, Stefan MEISEN, Antonio ROSALES MARTINEZ, Andriy KUKLYA a Ursula TELGHEDER. Identification of terpenes and essential oils by means of static headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* ,2017, 409(28), 6595-6603.
- [52] SHI, Ting, Gangcheng WU, Qingzhe JIN a Xingguo WANG. Camellia oil authentication: A comparative analysis and recent analytical techniques developed for its assessment. A review. *Trends in Food Science & Technology* ,2020, 97, 88-99.
- [53] PIÑERO, María-Ysabel, Mario AMO-GONZÁLEZ, Rafael Delgado BALLESTEROS, Leticia Ruiz PÉREZ, Gonzalo Fernández DE LA MORA a Lourdes ARCE. Chemical Fingerprinting of Olive Oils by Electrospray Ionization-Differential

Mobility Analysis-Mass Spectrometry: A New Alternative to Food Authenticity Testing. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* ,2020, 31(3), 527-537.

[54] POTTER, Colin M., Gareth Rhys JONES, Simon BARNES a David L. JONES. Quantitative and qualitative analysis of edible oils using HRAM MS with an atmospheric pressure chemical ionisation (APCI) source. *Journal of Food Composition and Analysis* ,2021, 96.

[55] DRAKOPOULOU, Sofia K., Dimitrios E. DAMALAS, Carsten BAESSMANN a Nikolaos S. THOMAIDIS. Trapped Ion Mobility Incorporated in LC–HRMS Workflows as an Integral Analytical Platform of High Sensitivity: Targeted and Untargeted 4D-Metabolomics in Extra Virgin Olive Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* ,2021, 69(51).

[56] LIEDTKE, Sascha, Luzia SEIFERT, Norman AHLMANN, Chandrasekhara HARIHARAN, Joachim FRANZKE a Wolfgang VAUTZ. Coupling laser desorption with gas chromatography and ion mobility spectrometry for improved olive oil characterisation. *Food Chemistry* ,2018, 255, 323-331.

[57] TIRAT, Sophie, Ilaria DEGANO, Jean-Philippe ECHARD, Agnès LATTUATI-DERIEUX, Anna LLUVERAS-TENORIO, Arul MARIE, Stéphane SERFATY a Jean-Yves LE HUEROU. Historical linseed oil/colophony varnishes formulations: Study of their molecular composition with micro-chemical chromatographic techniques. *Microchemical Journal* ,2016, 126, 200-213.

[58] VERESHCHAGIN, A. G. a Galina V. NOVITSKAYA. The triglyceride composition of linseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* ,1965, 42(11), 970-974.

[59] BOUABDALLAH, I., I. BOUALI, E. MARTINEZ-FORCE, A. ALBOUCHI, M.C. PEREZ CAMINO a S. BOUKHCHINA. Composition of fatty acids, triacylglycerols and polar compounds of different walnut varieties (*Juglans regia* L.) from Tunisia. *Natural Product Research* ,2014, 28(21), 1826-1833.

[60] SATRANSKÝ, Matěj, Adéla FRAŇKOVÁ, Perla KUČTOVÁ, Kateřina PAZDERŮ a Ivana CAPOUCHOVÁ. Oil content and fatty acid profile of selected poppy (*Papaver somniferum* L.) landraces and modern cultivars. *Plant, Soil and Environment* ,2021, 67(10), 579-587.

[61] DA COSTA, Milton S., Luciana ALBUQUERQUE, M. Fernanda NOBRE a Robin WAIT. The Identification of Fatty Acids in Bacteria. In: *Taxonomy of Prokaryotes*, Elsevier, 2011, 2011, s. 183-196.

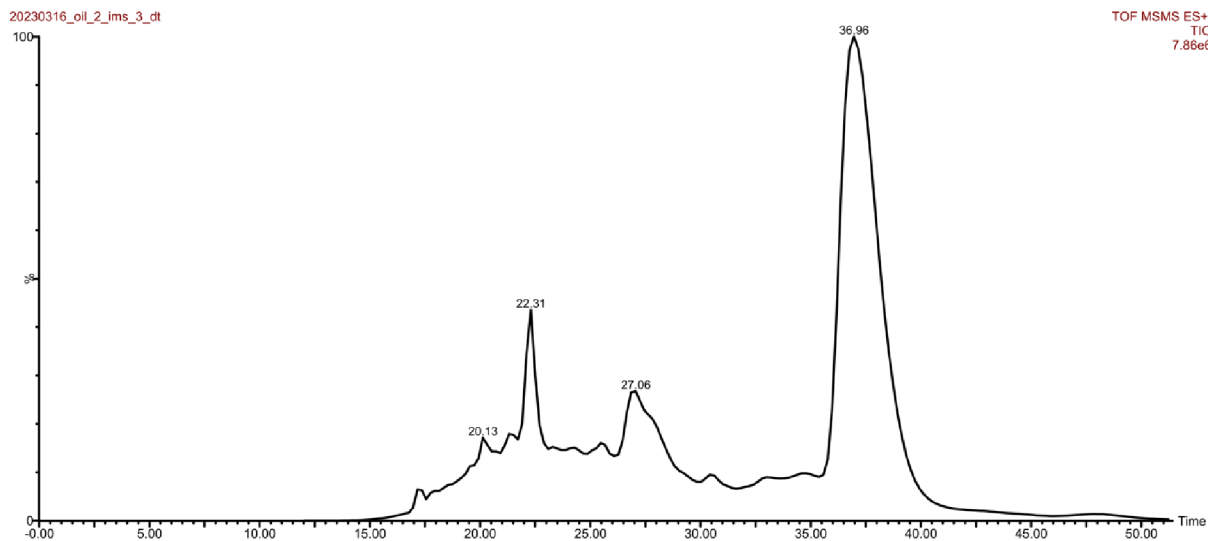
[62] GHAREEB, S.A., S.S. HASAN, S.H.S. ALI a N.S. AHMAD. COMPARATIVE ANALYSIS OF SAFFLOWER (*CARTHAMUS TINCTORIUS* L.) GENOTYPES BASED ON SEED AND OIL CHARACTERISTICS. *Applied Ecology and Environmental Research* ,2020, 18(6), 7587-7605.

[63] CERINO, Pellegrino, Carlo BUONERBA, Giuseppe CANNAZZA, et al. A Review of Hemp as Food and Nutritional Supplement. *Cannabis and Cannabinoid Research* ,2021, 6(1), 19-27 [cit. 2023-05-05]. ISSN 2578-5125.

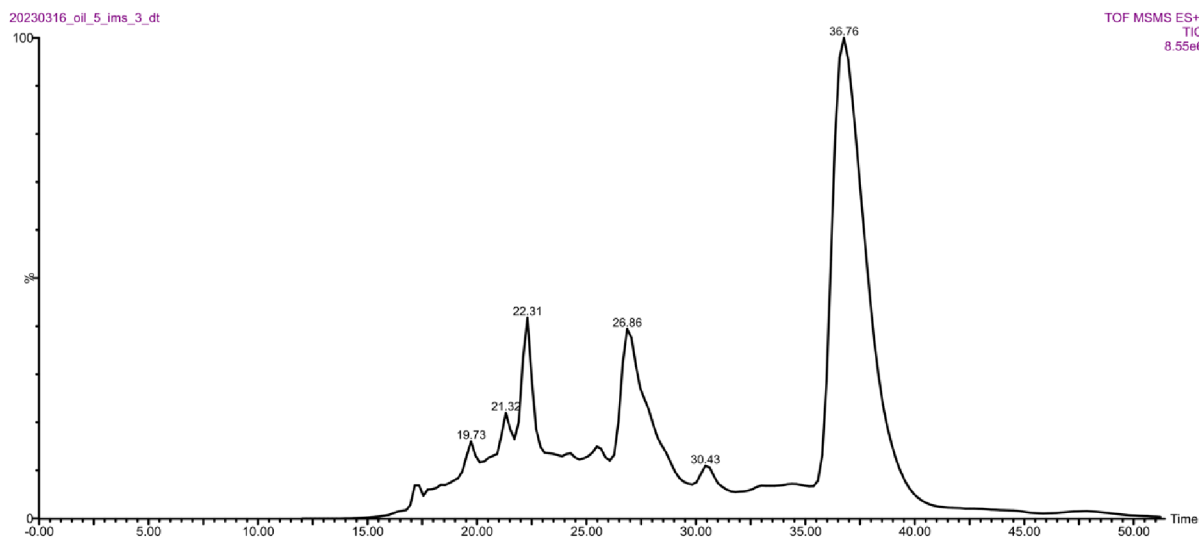
[64] PAUK, Volodymyr, Jana MICHALČÁKOVÁ, Klára JAGOŠOVÁ a Karel LEMR. Origin of indigo colorants revealed by ion mobility spectrometry coupled to mass spectrometry followed by supervised classification. *Dyes and Pigments* ,2022 197.

Přílohy

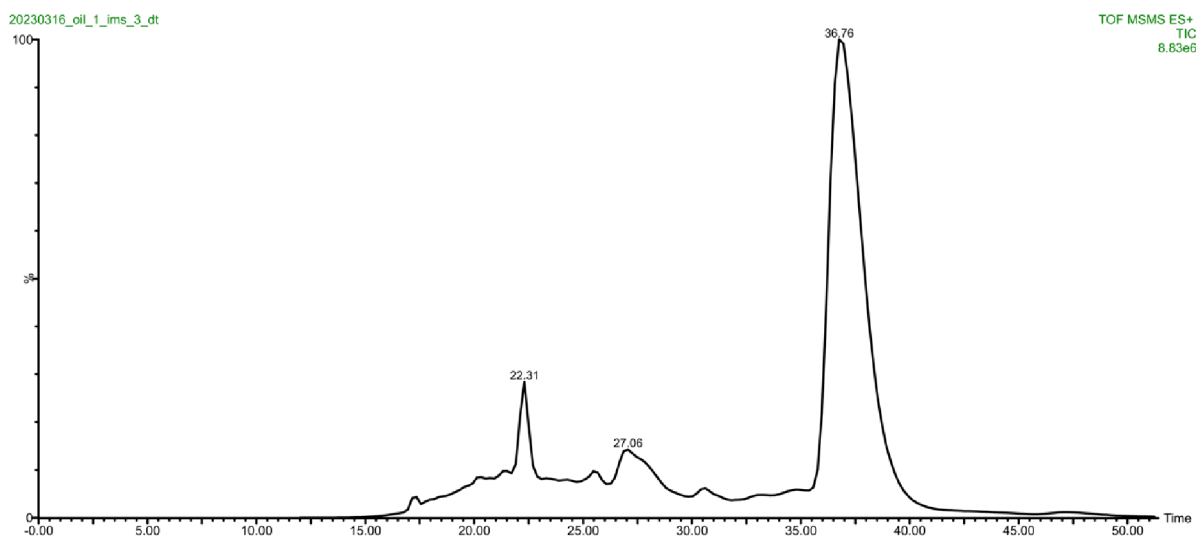
Mobilogramy



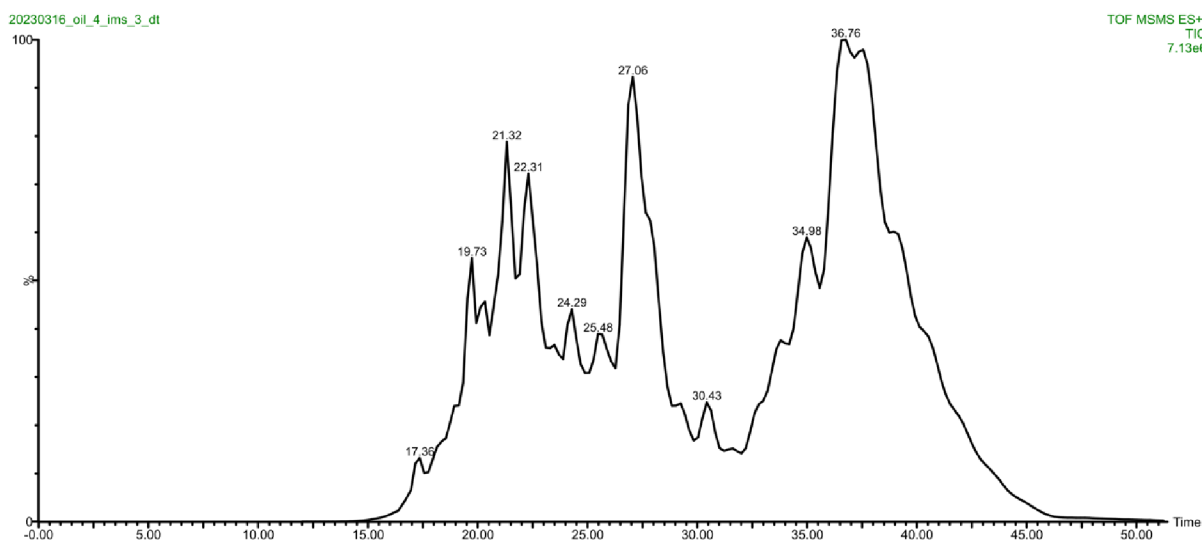
Obrázek č. A1 – Mobilogram lněného oleje lisovaného za studena a26/d



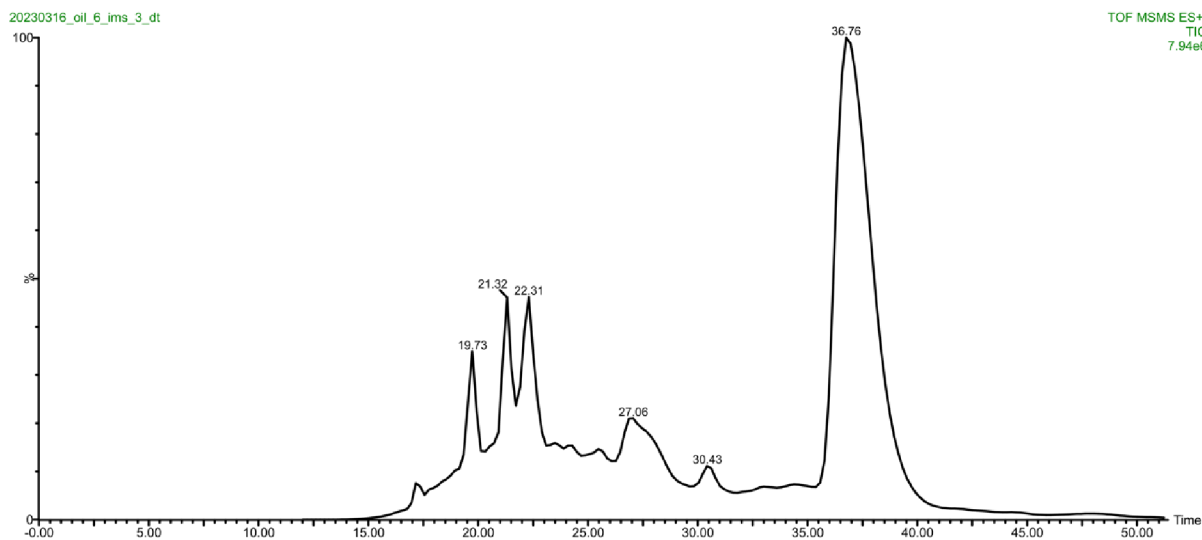
Obrázek č. A2 – Mobilogram lněného oleje lisovaného za studena a26/c



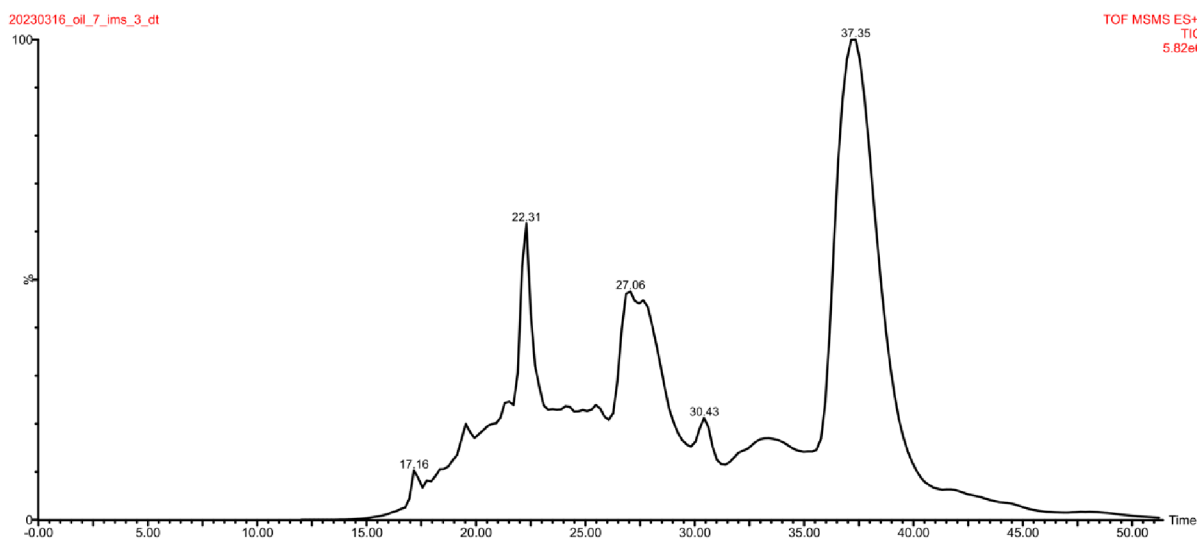
Obrázek č. A3 – Mobilogram lněného běleného oleje a27/e



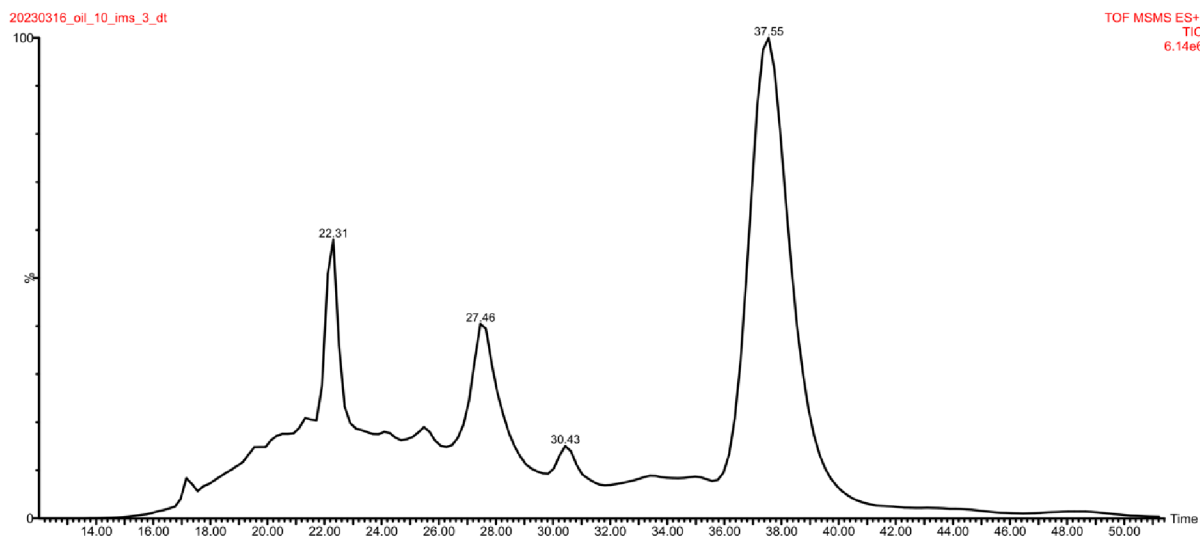
Obrázek č. A4 – Mobilogram lněného běleného oleje a27/f



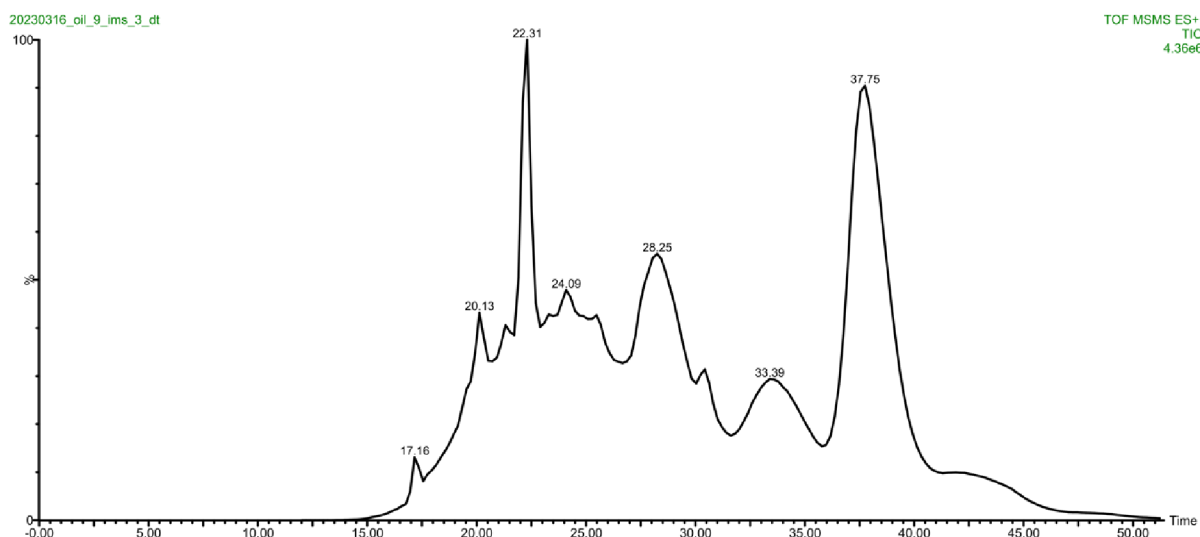
Obrázek č. A5 – Mobilogram lněného běleného oleje a27/c



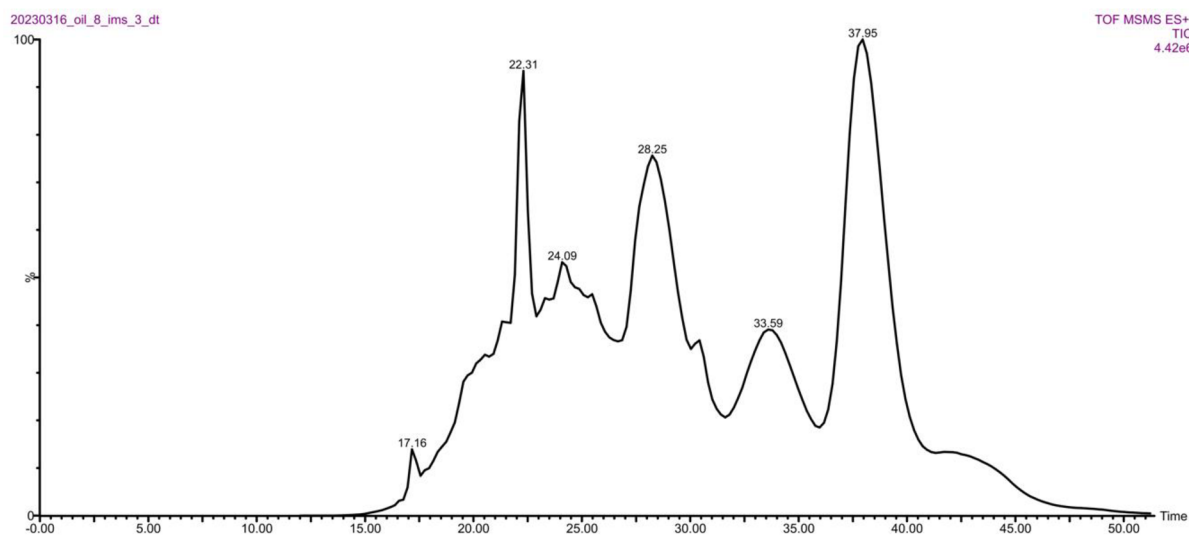
Obrázek č. A6 – Mobilogram lněného běleného oleje a27/d



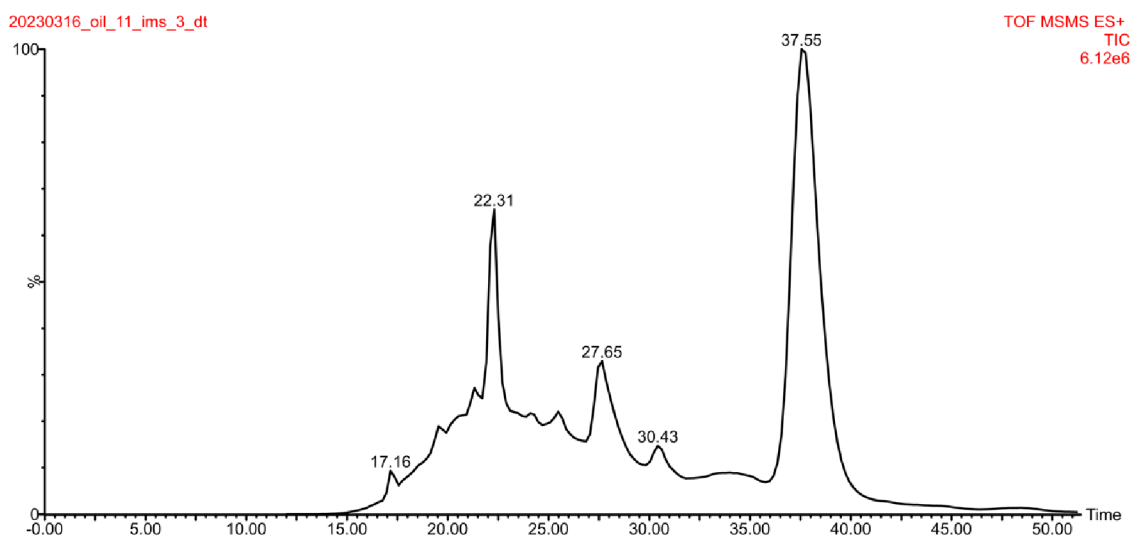
Obrázek č. A7 – Mobilogram vlašského oleje a182



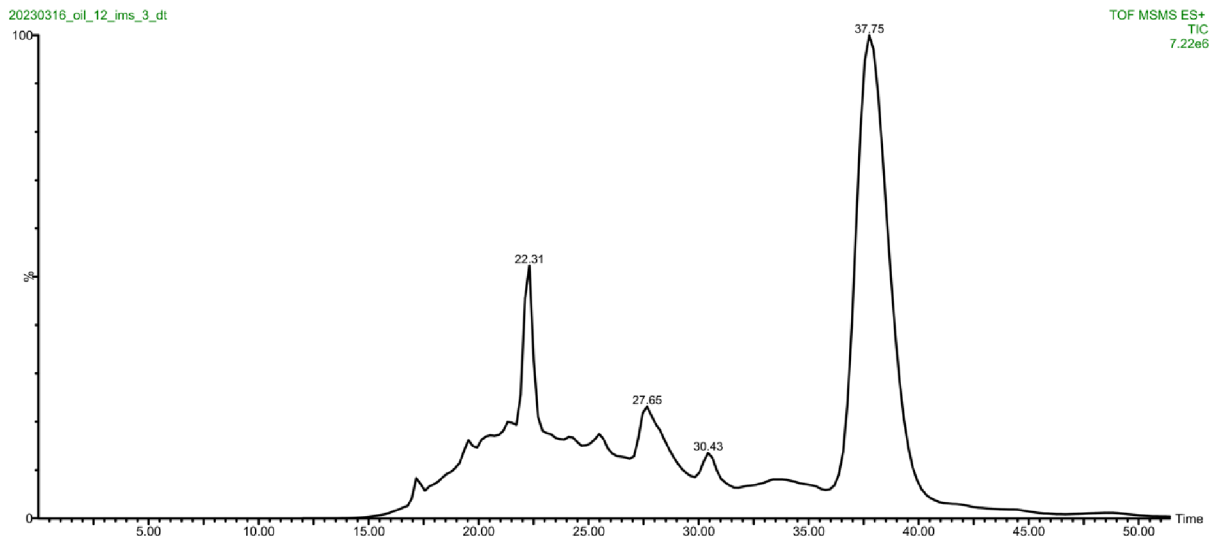
Obrázek č. A8 – Mobilogram vlašského oleje ztuženého na slunci a166/c



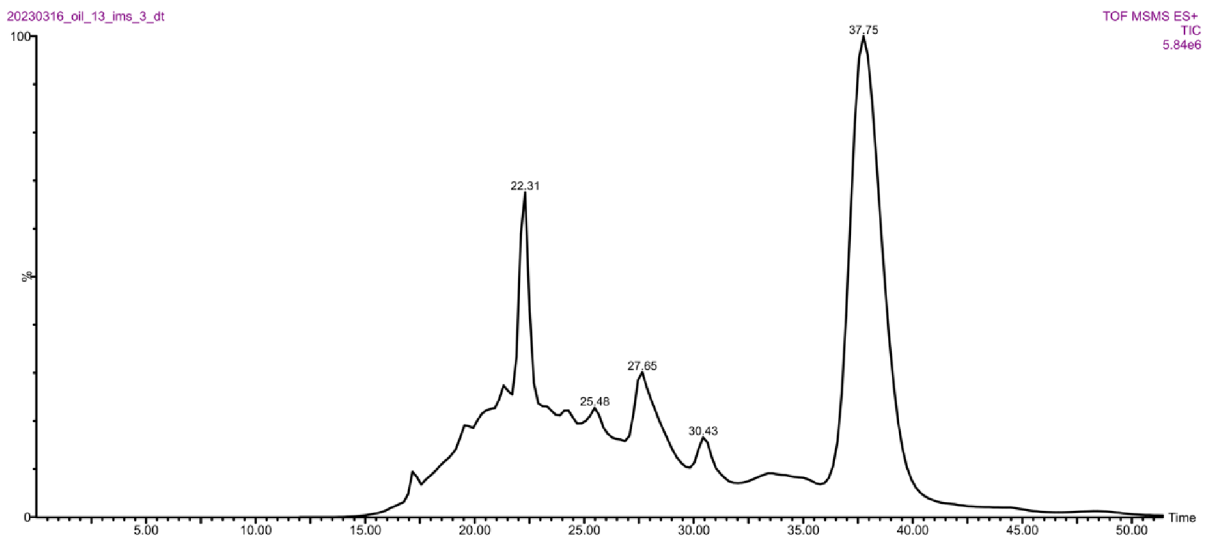
Obrázek č. A9 – Mobilogram vlašského oleje ztuženého na slunci a166/b



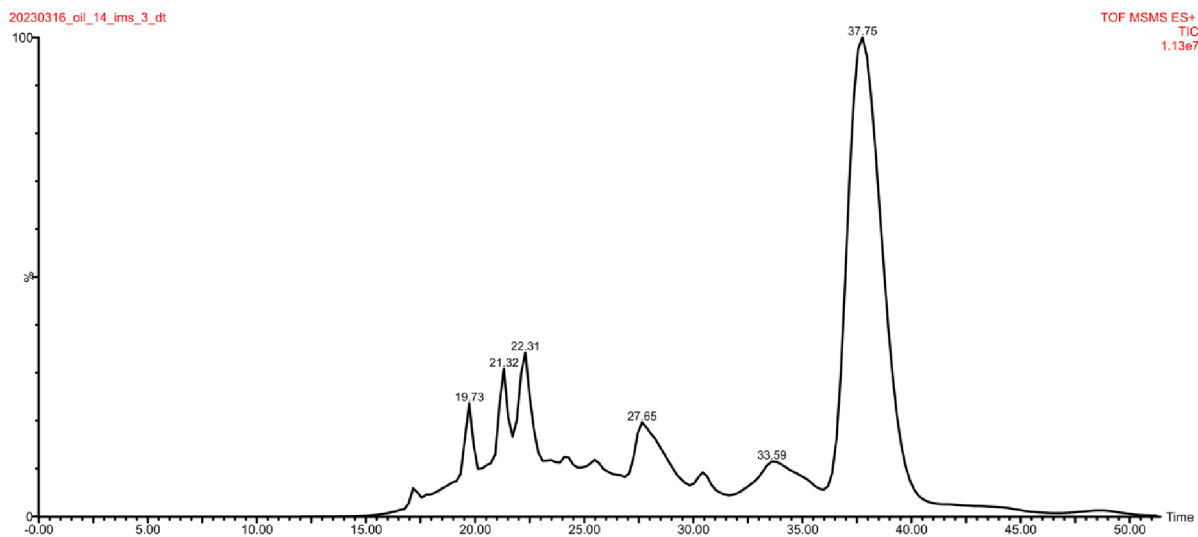
Obrázek č. A10 – Mobilogram makového oleje a28/c



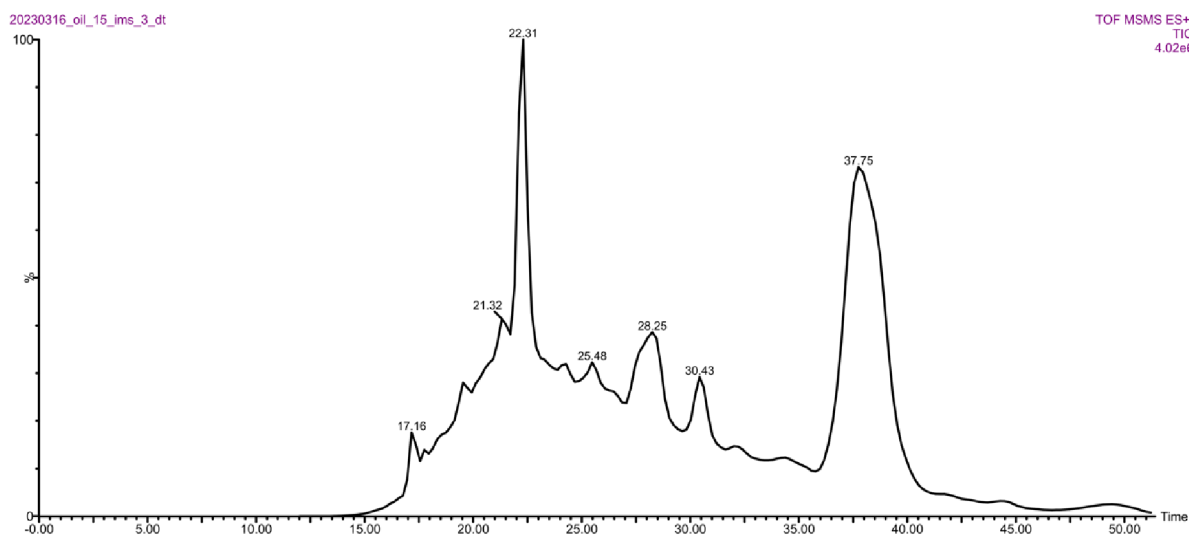
Obrázek č. A11 – Mobilogram makového oleje a28/e



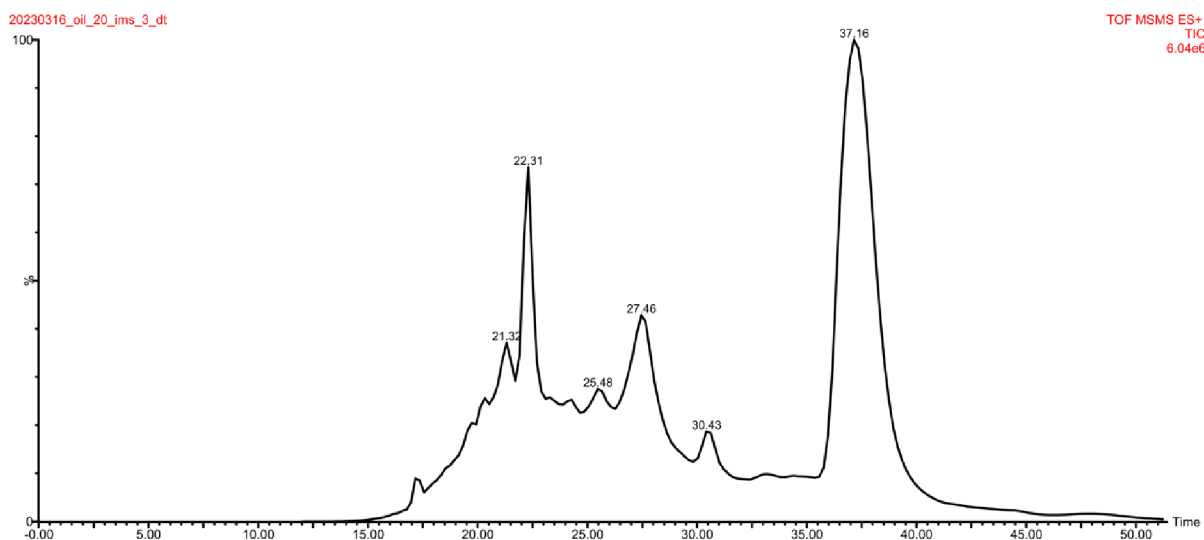
Obrázek č. A12 – Mobilogram makového oleje a28/f



Obrázek č. A13 – Mobilogram makového oleje a28/d

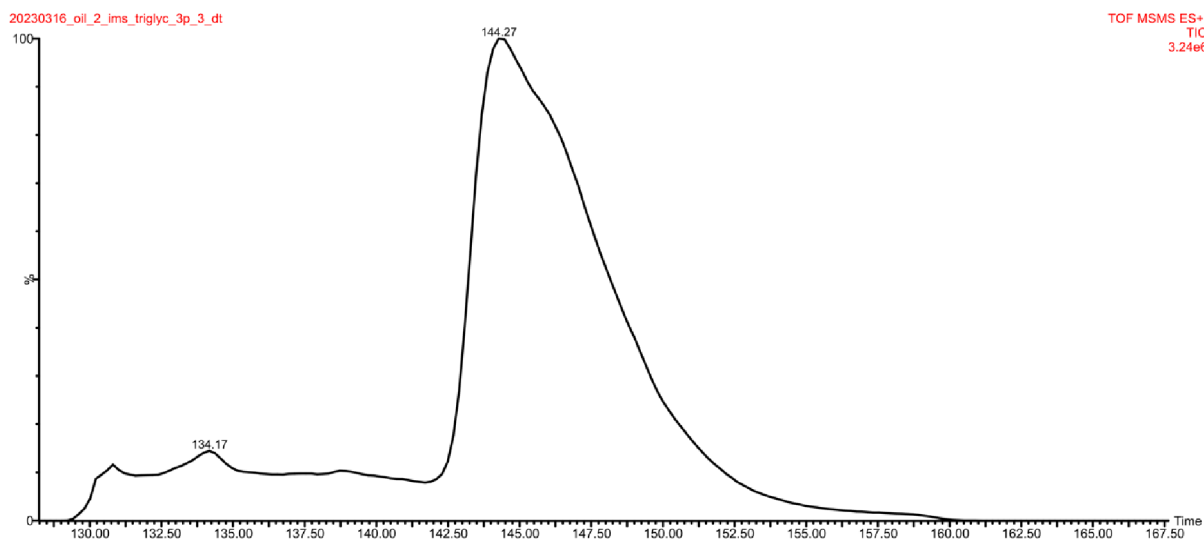


Obrázek č. A14 – Mobilogram olivového oleje a169/b

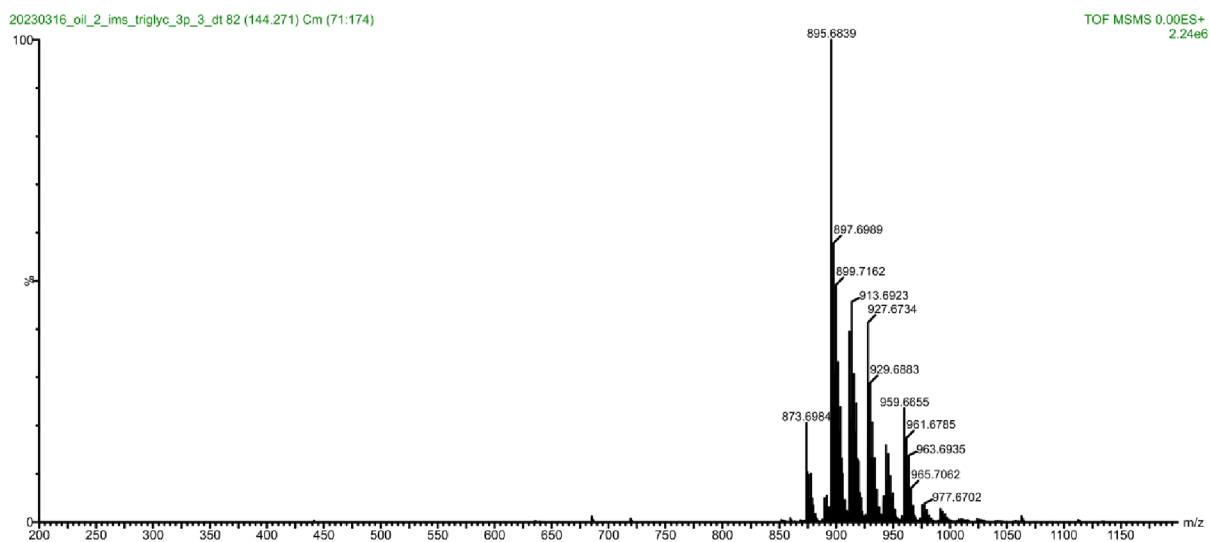


Obrázek č. A15 – Mobilogram konopného oleje a183

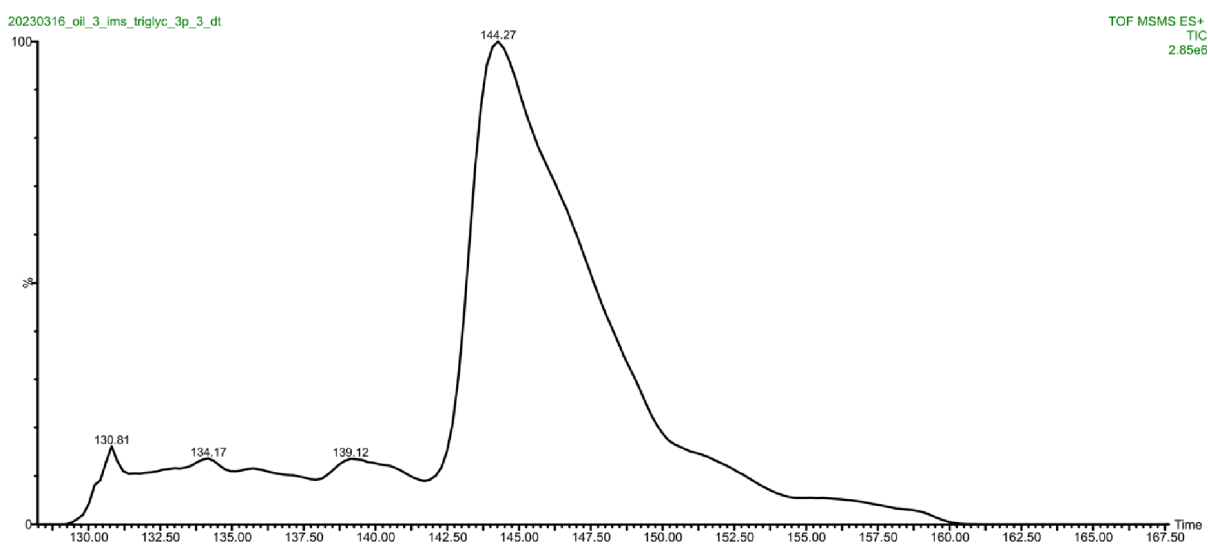
Mobilogramy a spektra pro oblast triacylglyceridů



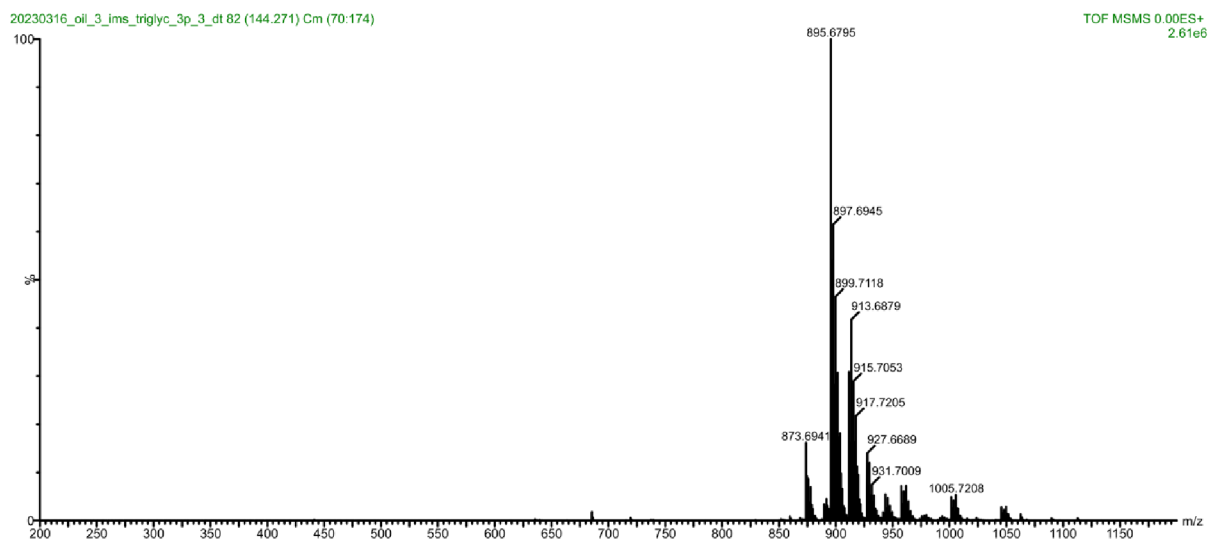
Obrázek č. B1 – Mobilogram TAG lněného oleje lisovaného za studena a26/d



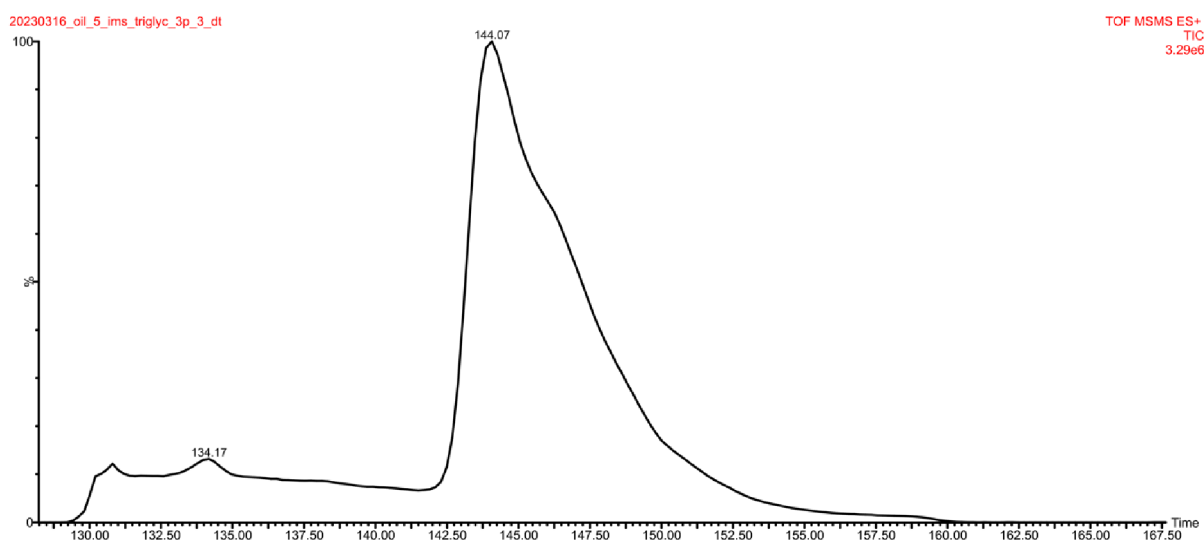
Obrázek č. B2 – MS spektrum lněného oleje lisovaného za studena a26/d



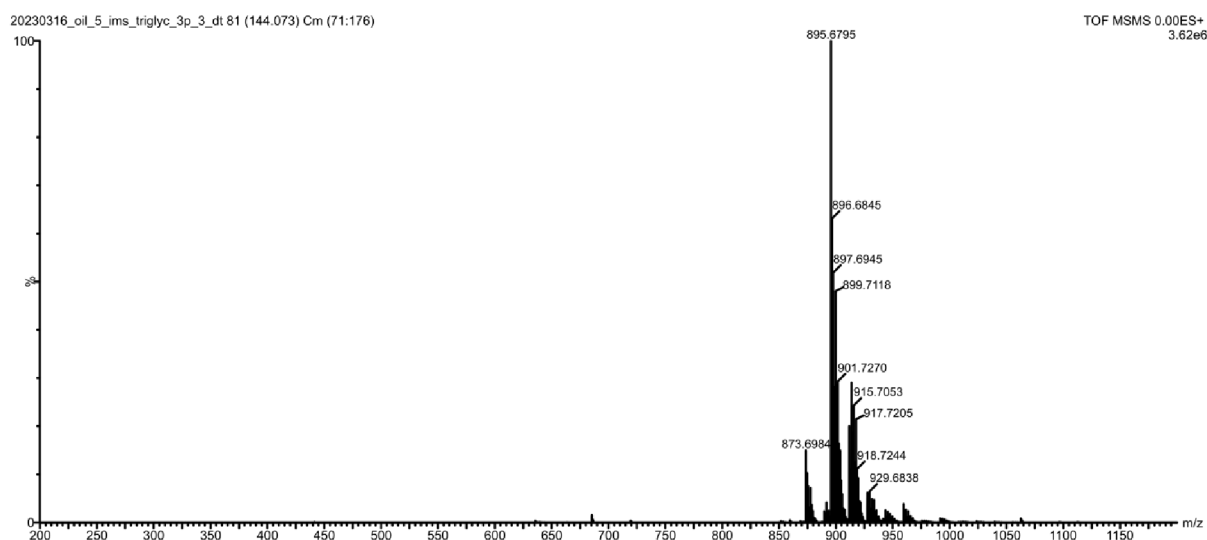
Obrázek č. B3 – Mobilogram TAG lněného oleje lisovaného za studena a26/e



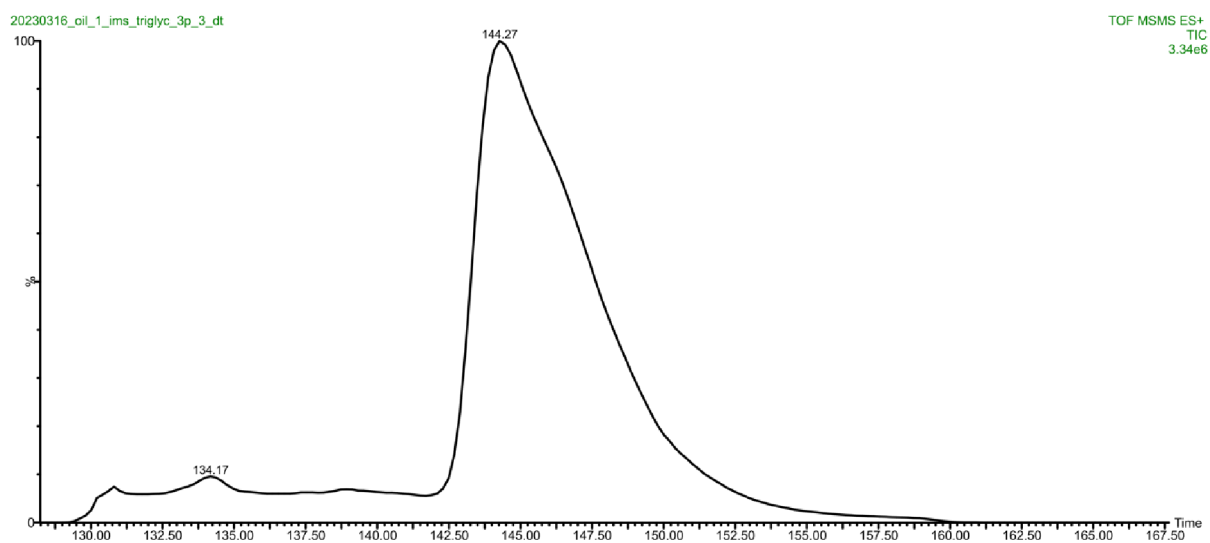
Obrázek č. B4 – MS spektrum TAG lněného oleje lisovaného za studena a26/e



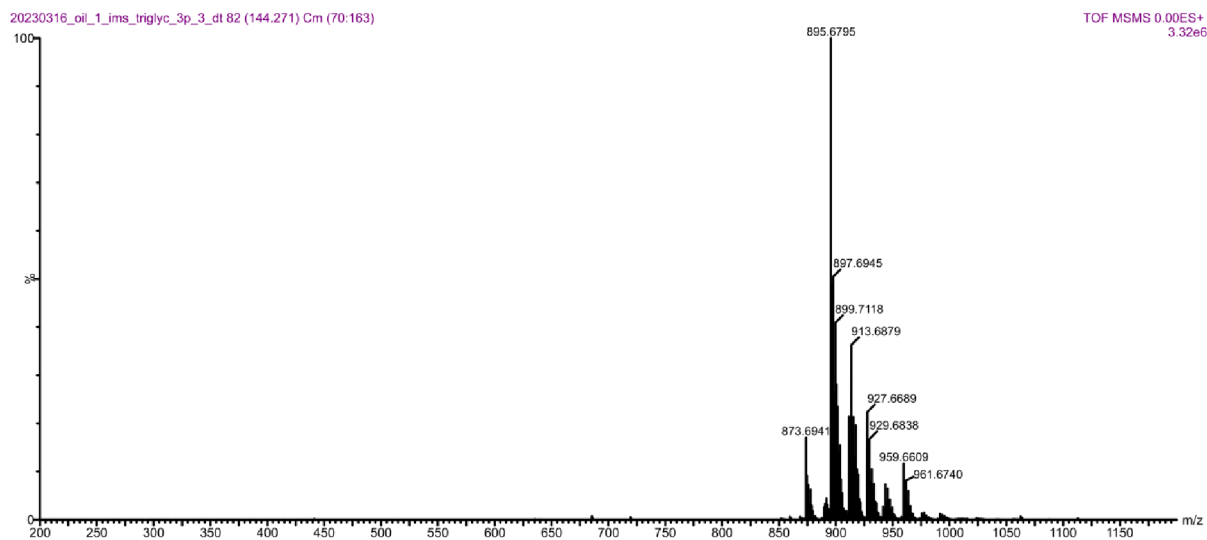
Obrázek č. B5 – Mobilogram TAG lněného oleje lisovaného za studena a26/c



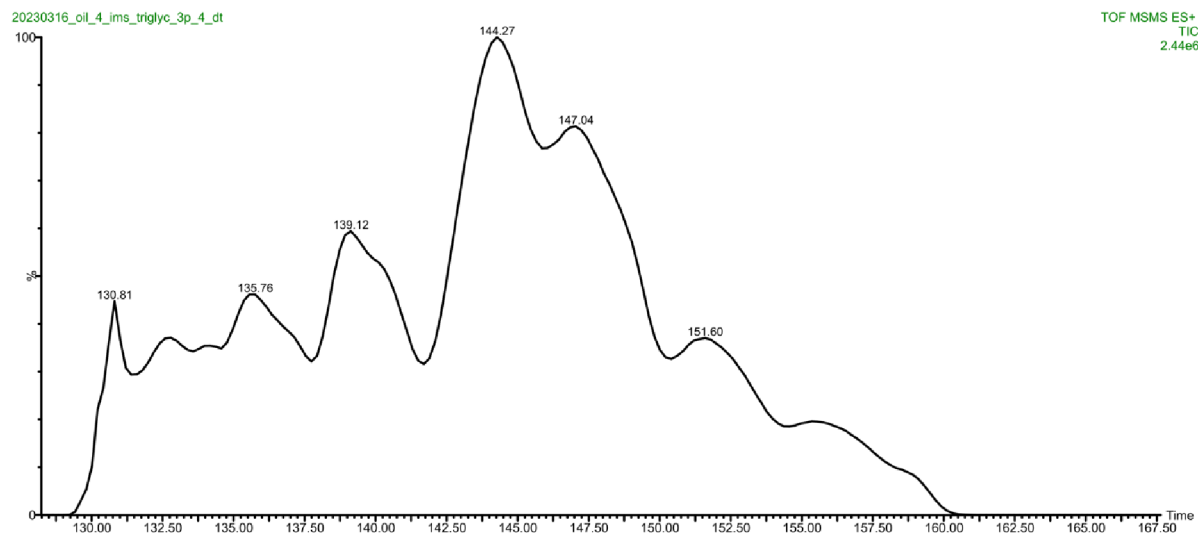
Obrázek č. B6 – MS spektrum TAG lněného oleje lisovaného za studena a26/c



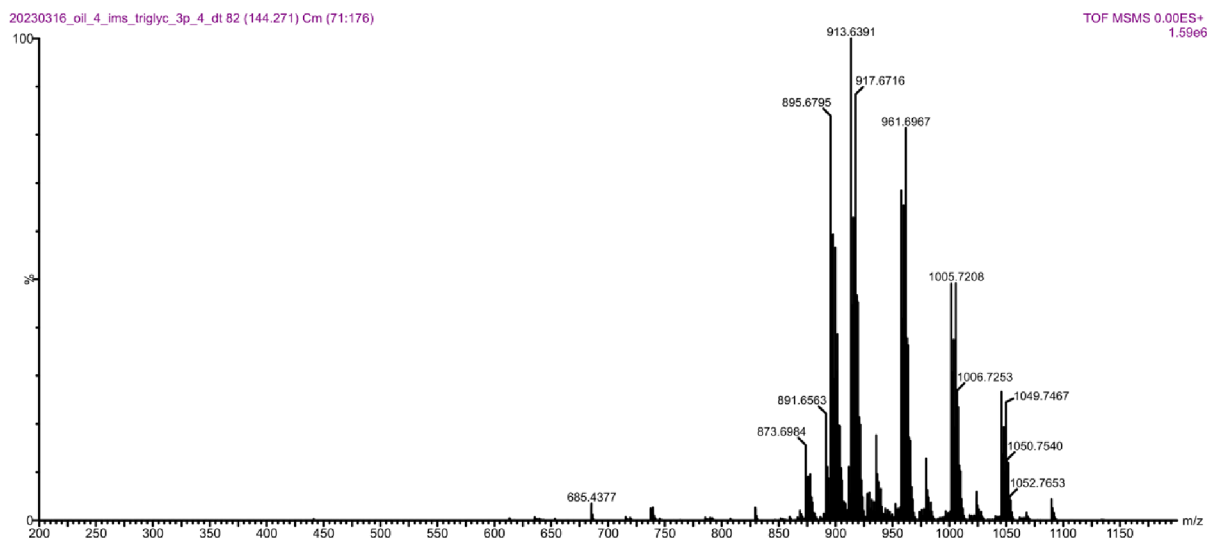
Obrázek č. B7 – Mobilogram TAG lněného běleného oleje a27/e



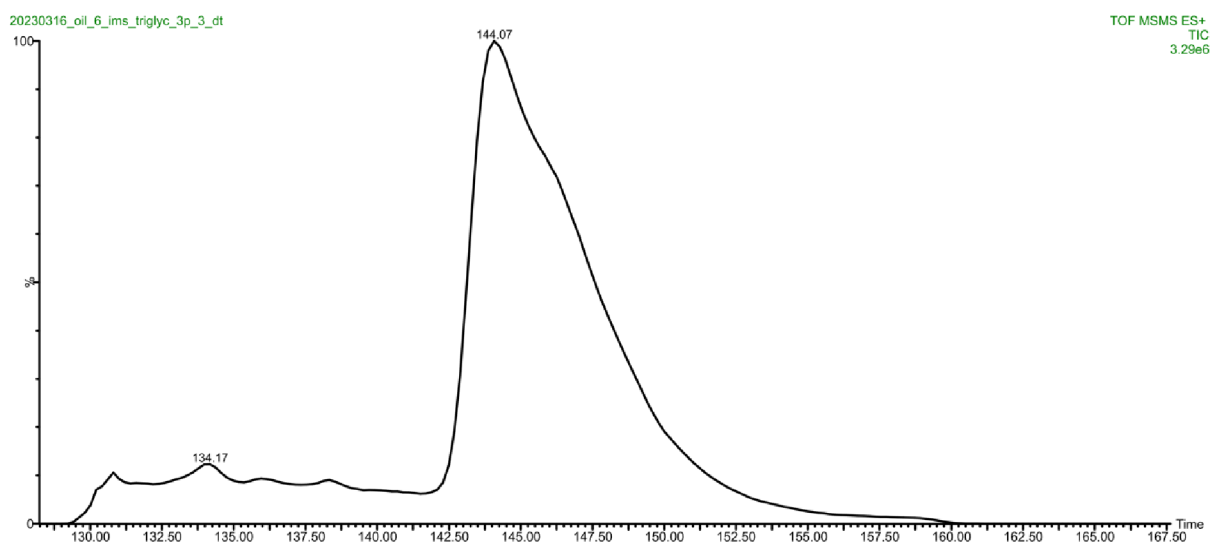
Obrázek č. B8 – MS spektrum TAG lněného běleného oleje a27/e



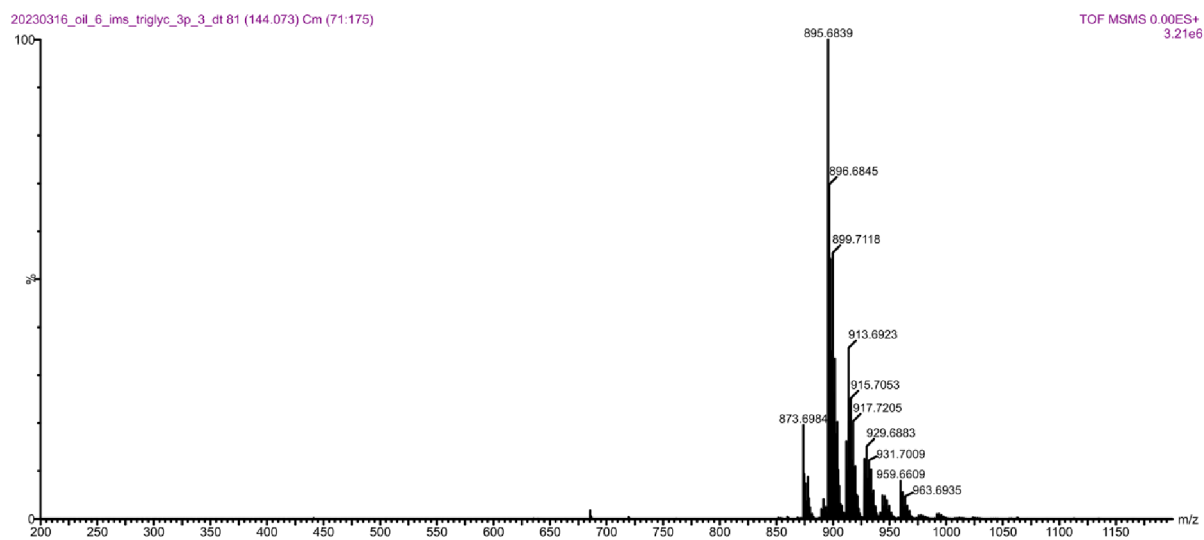
Obrázek č. B9 – Mobilogram TAG lněného běleného oleje a27/f



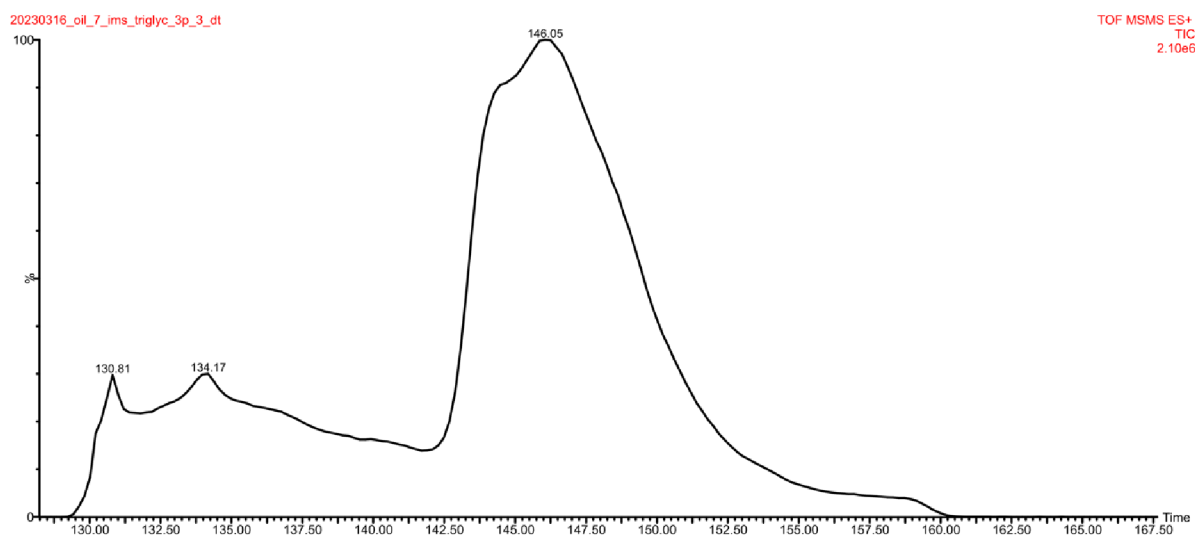
Obrázek č. B10 – MS spektrum TAG lněného běleného oleje a27/f



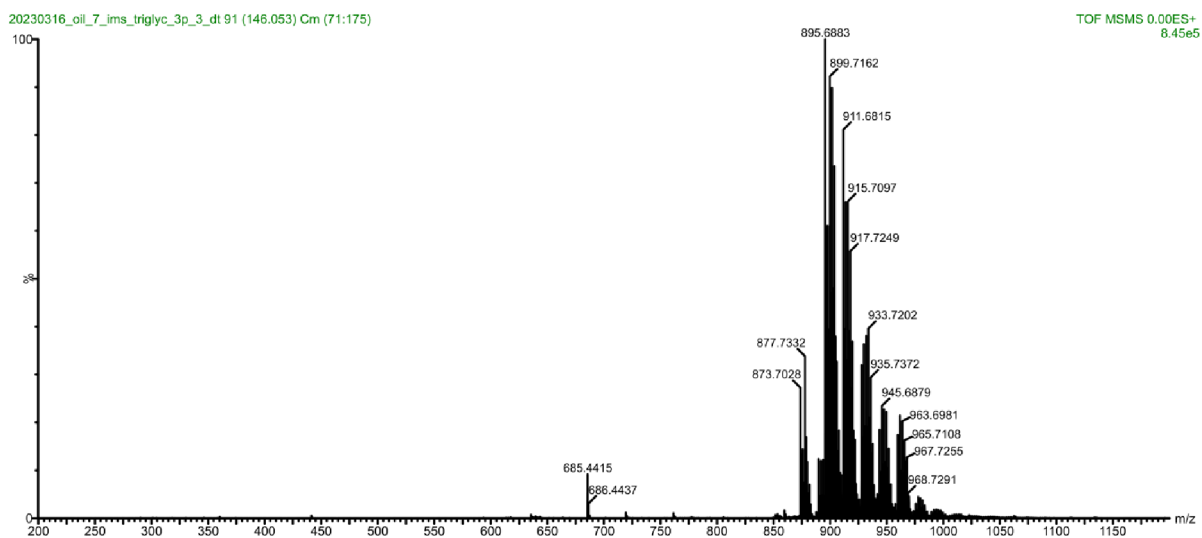
Obrázek č. B11 – Mobilogram TAG lněného běleného oleje a27/c



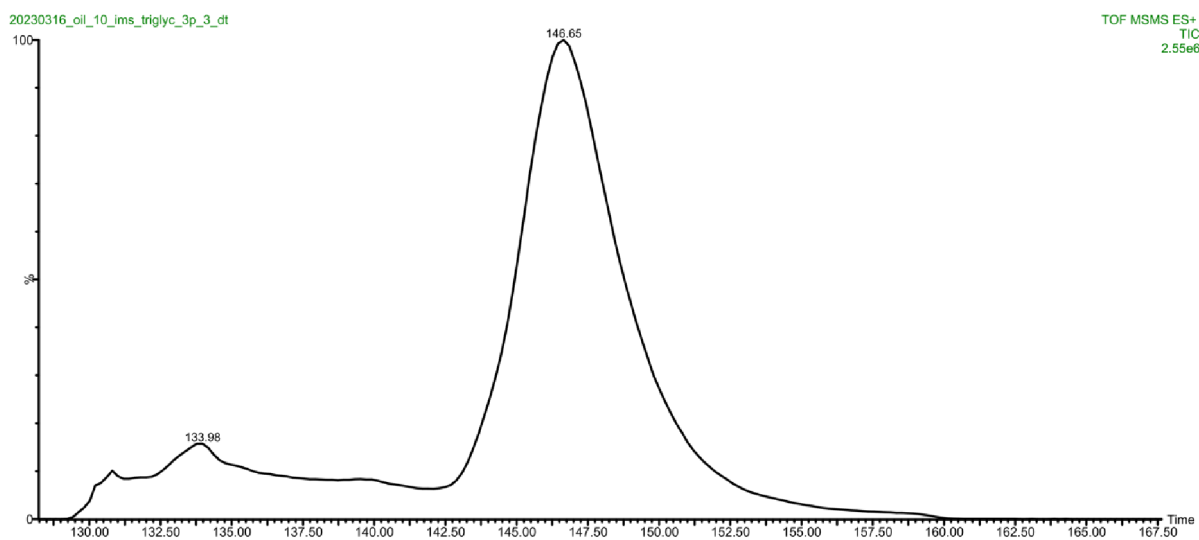
Obrázek č. B12 – MS spektrum TAG lněného běleného oleje a27/c



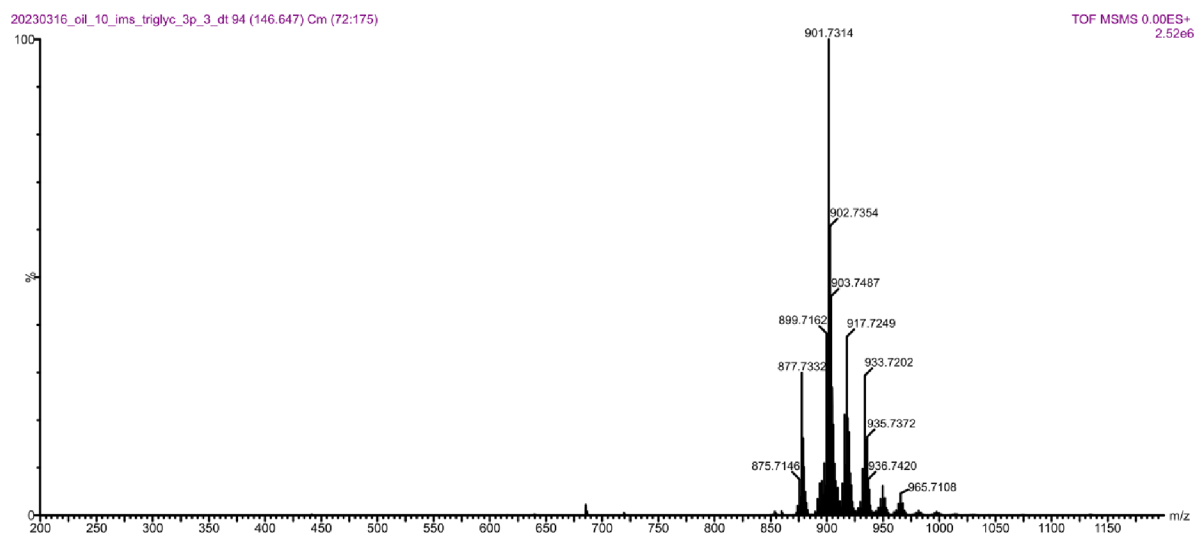
Obrázek č. B13 – Mobilogram TAG lněného běleného oleje a27/d



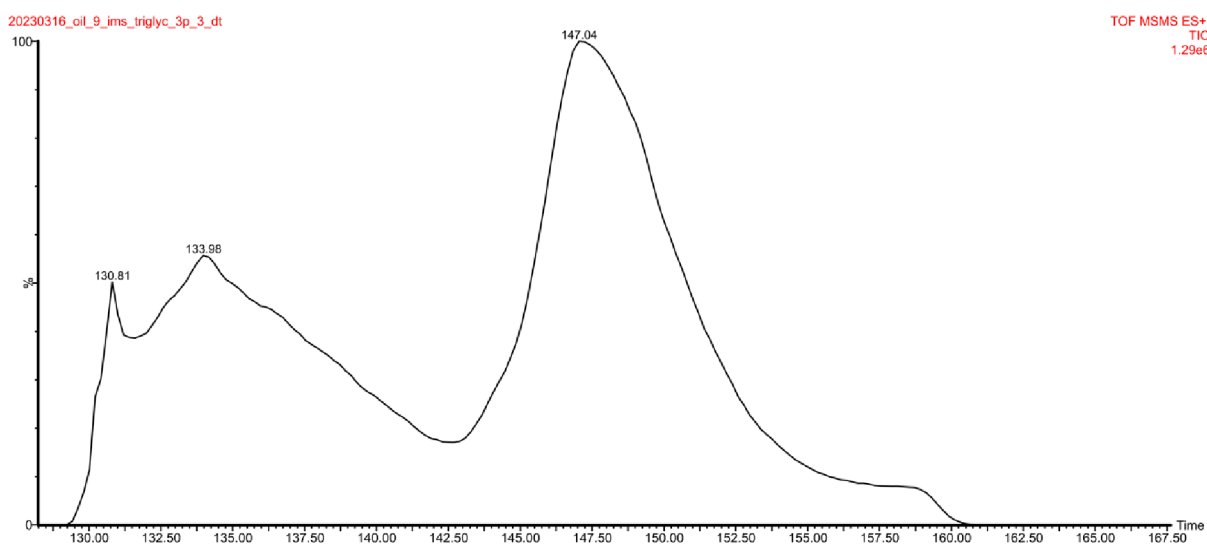
Obrázek č. B14 – MS spektrum TAG lněného bželeného oleje a27/d



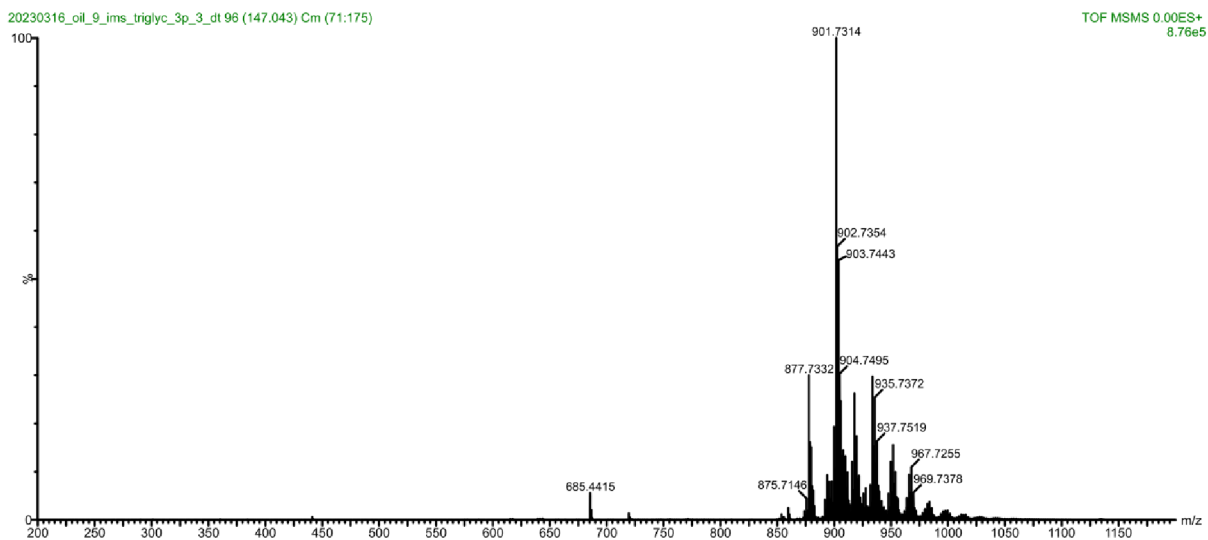
Obrázek č. B15 – Mobilogram TAG vlašského oleje a182



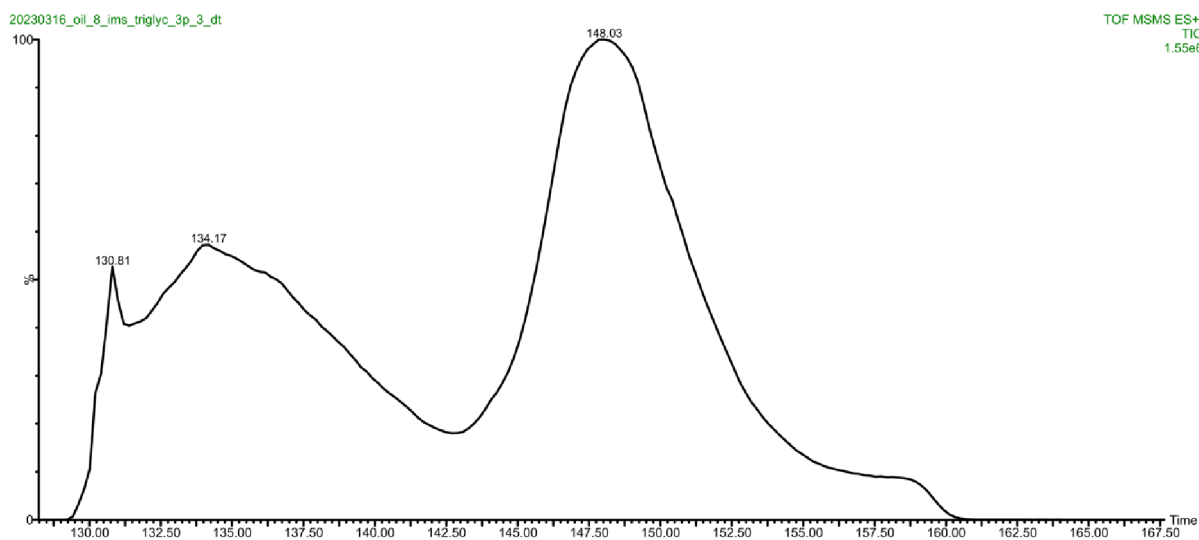
Obrázek č. B16 – MS spektrum TAG ořechového oleje a182



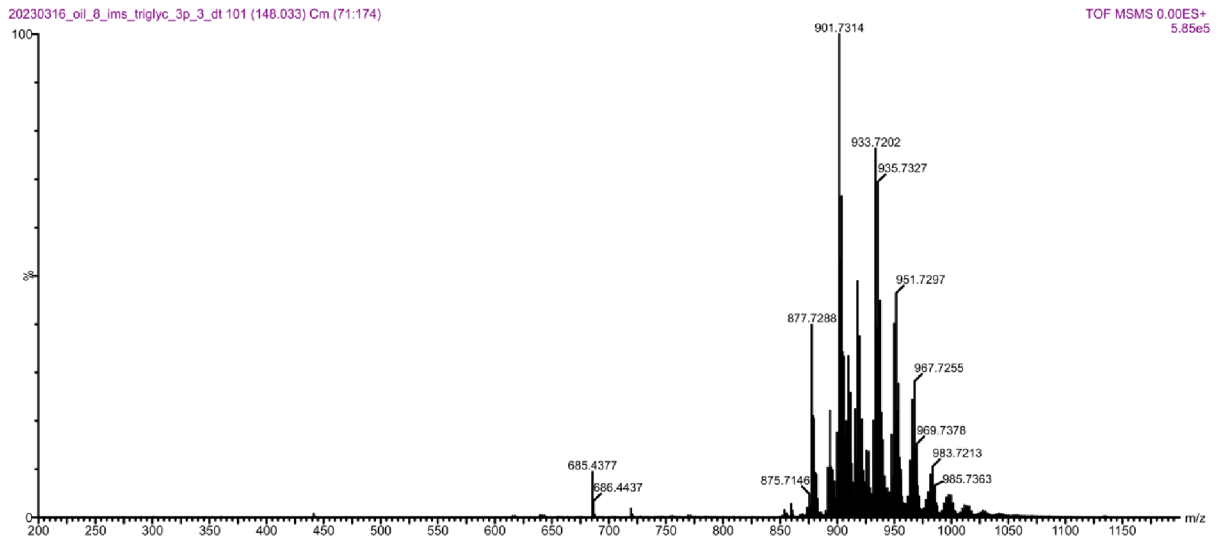
Obrázek č. B17 – Mobilogram TAG vlašského oleje ztuženého na slunci a166/c



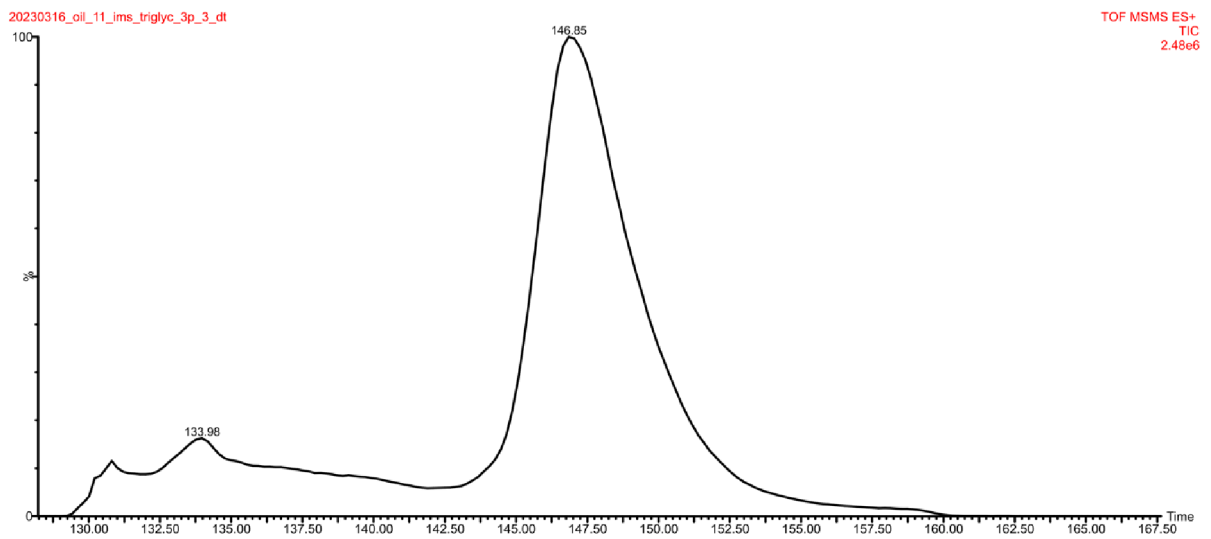
Obrázek č. B18 – MS spektrum TAG ořechového oleje ztuženého na slunci a166/c



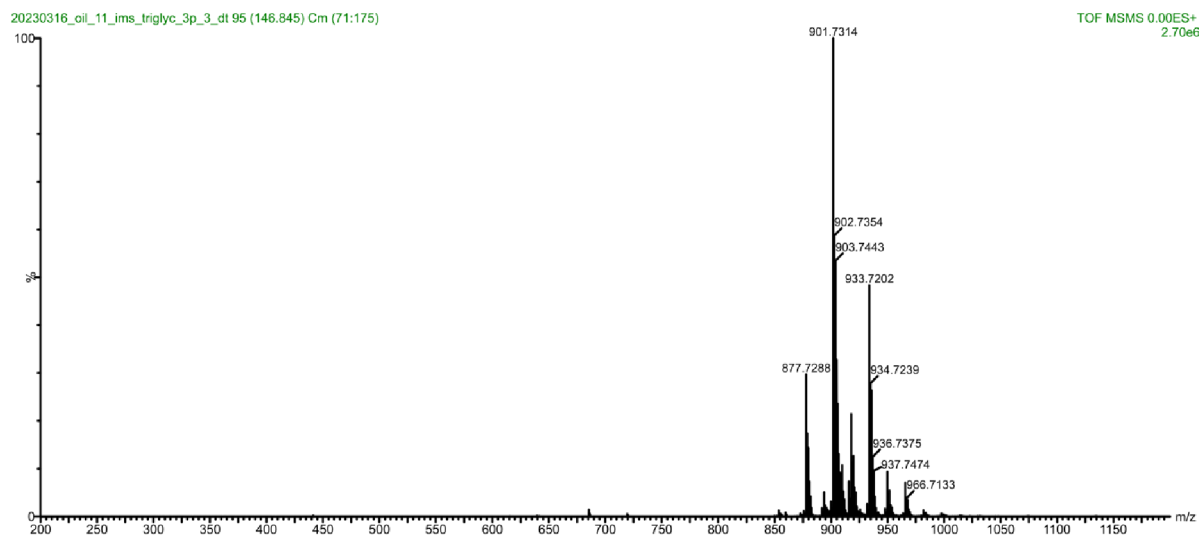
Obrázek č. B19 – Mobilogram TAG vlašského oleje ztuženého na slunci a166/b



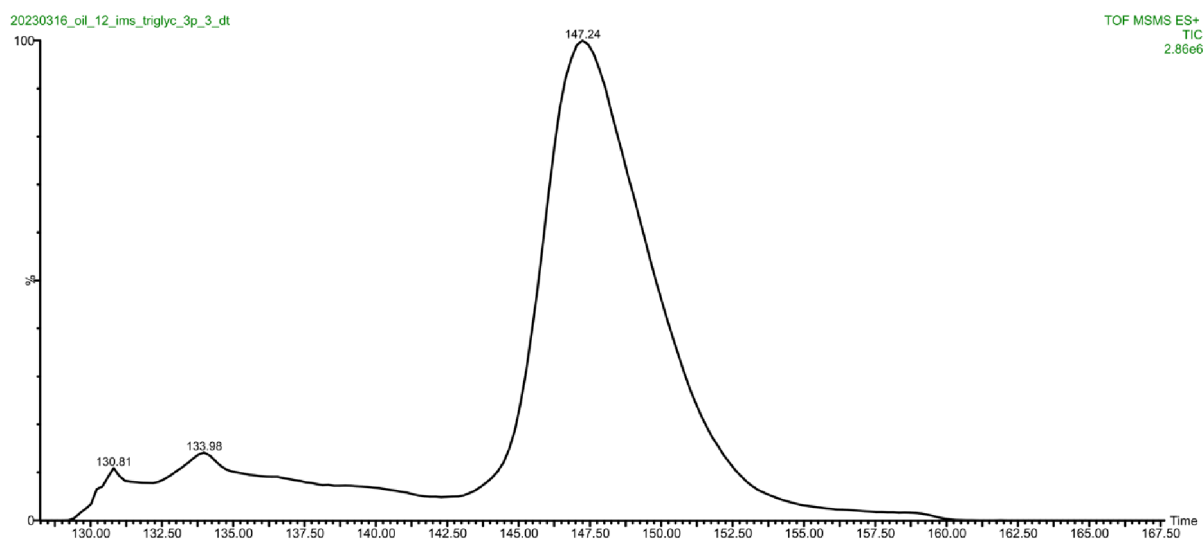
Obrázek č. B20 – MS spektrum TAG ořechového oleje ztuženého na slunci a166/b



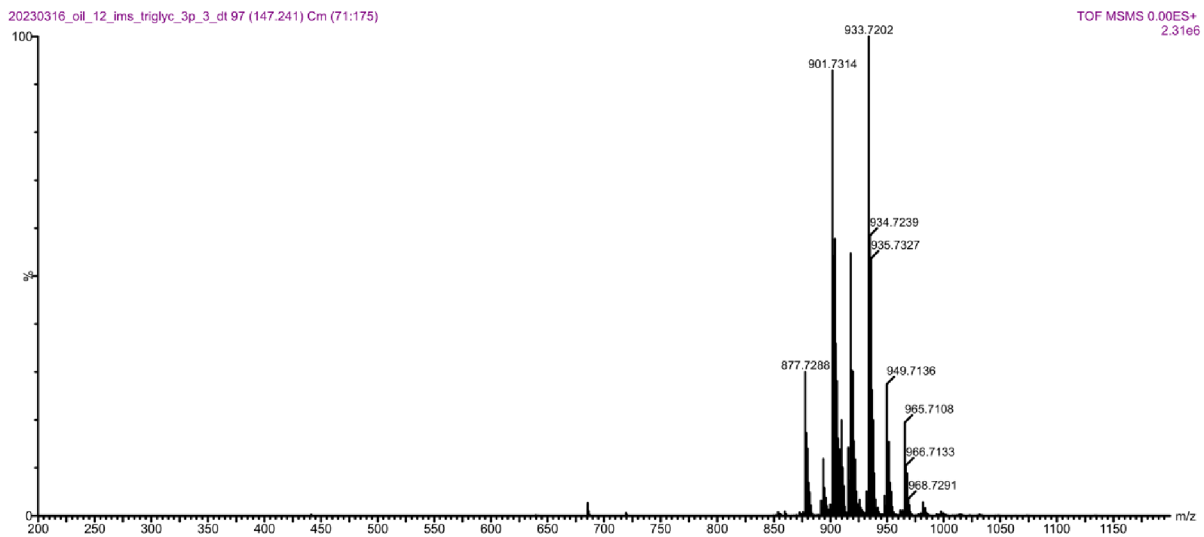
Obrázek č. B21 – Mobilogram pro TAG makového oleje a28/c



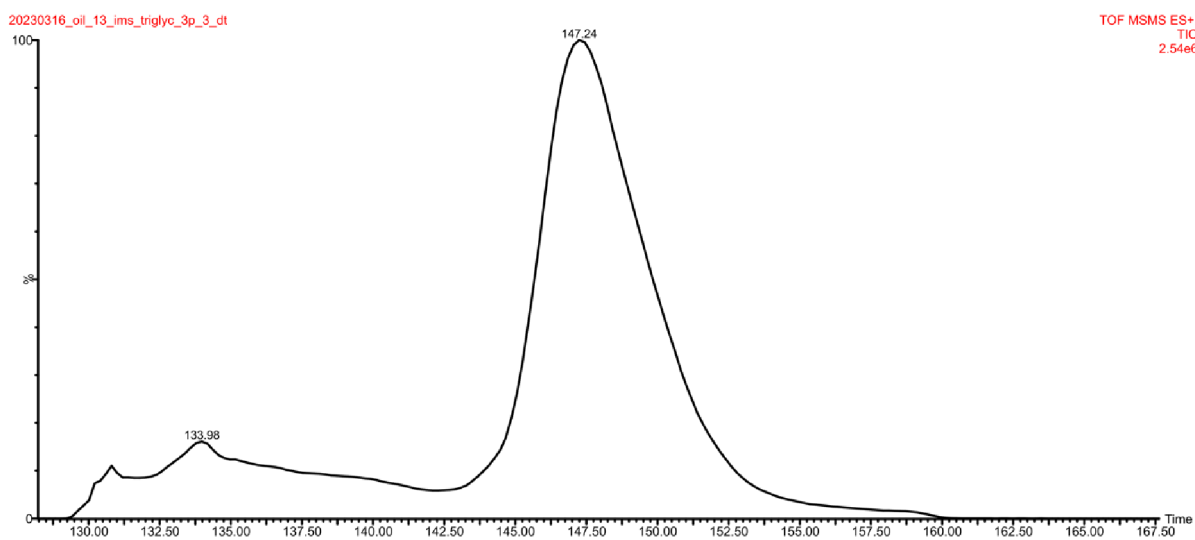
Obrázek č. B22 – MS spektrum pro TAG makového oleje a28/c



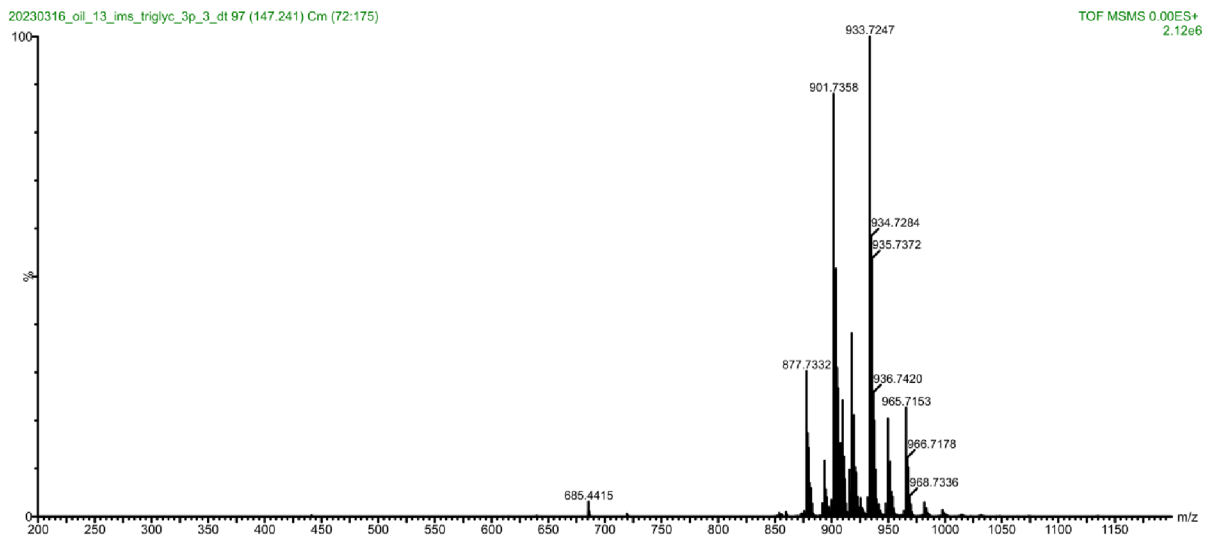
Obrázek č. B23 – Mobilogram TAG makového oleje a28/e



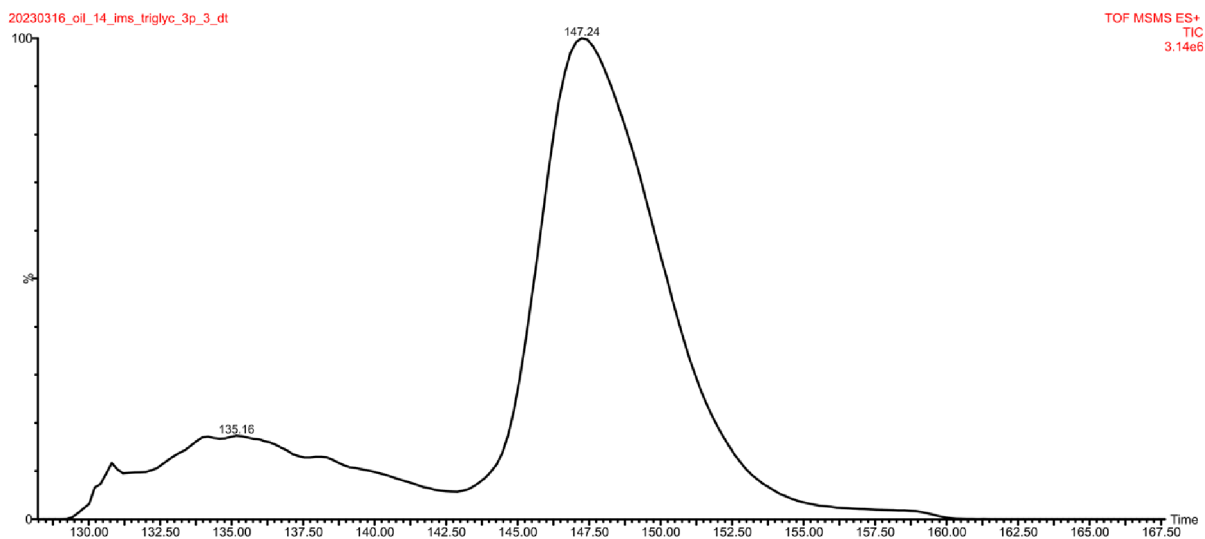
Obrázek č. B24 – MS spektrum TAG makového oleje a28/e



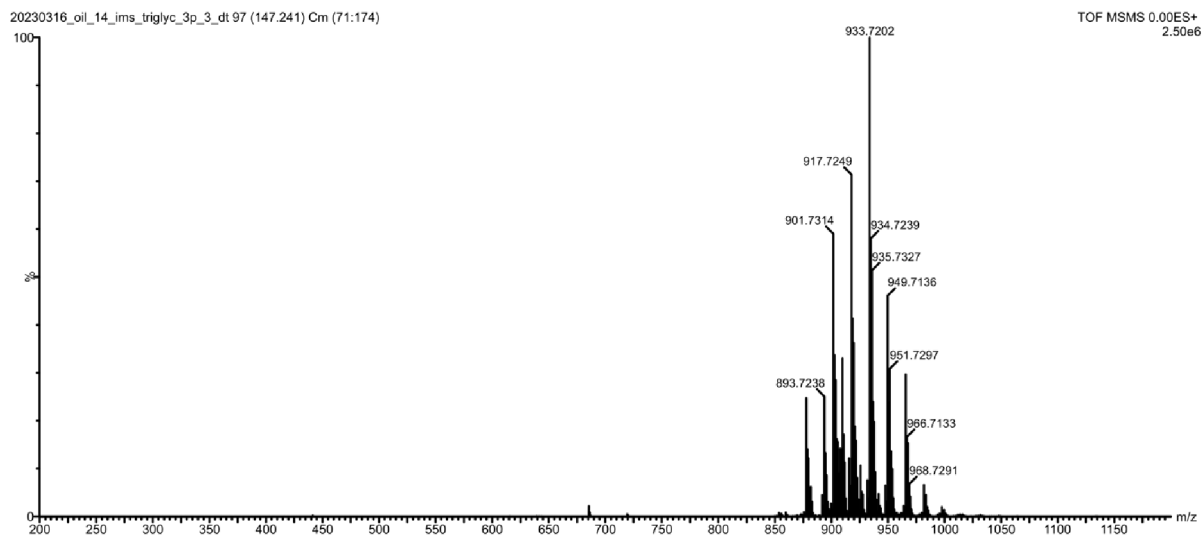
Obrázek č. B25 – Mobilogram TAG makového oleje a28/f



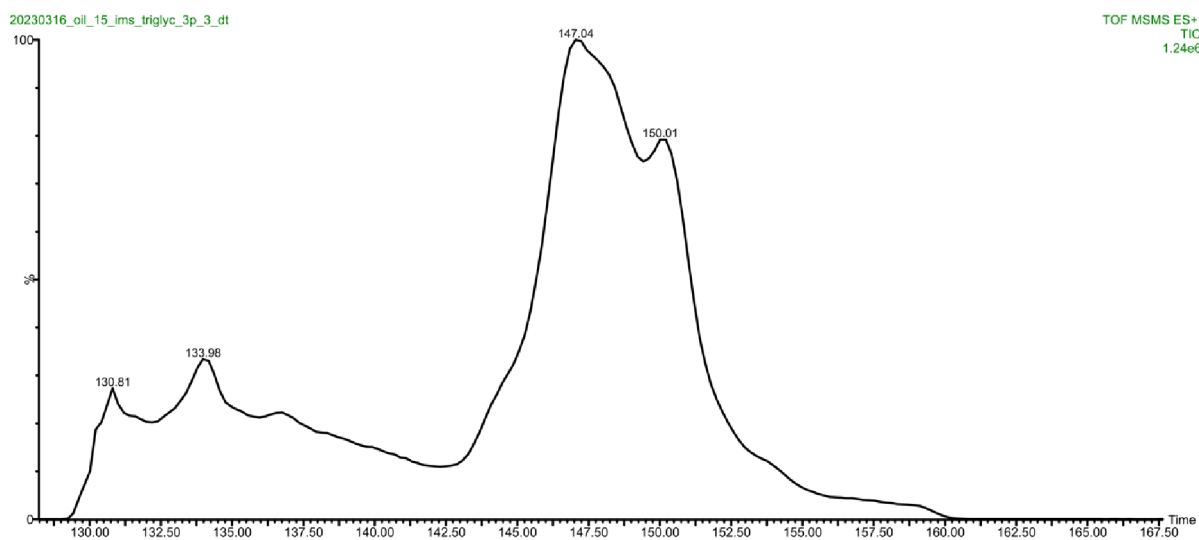
Obrázek č. B26 – MS spektrum TAG makového oleje a28/f



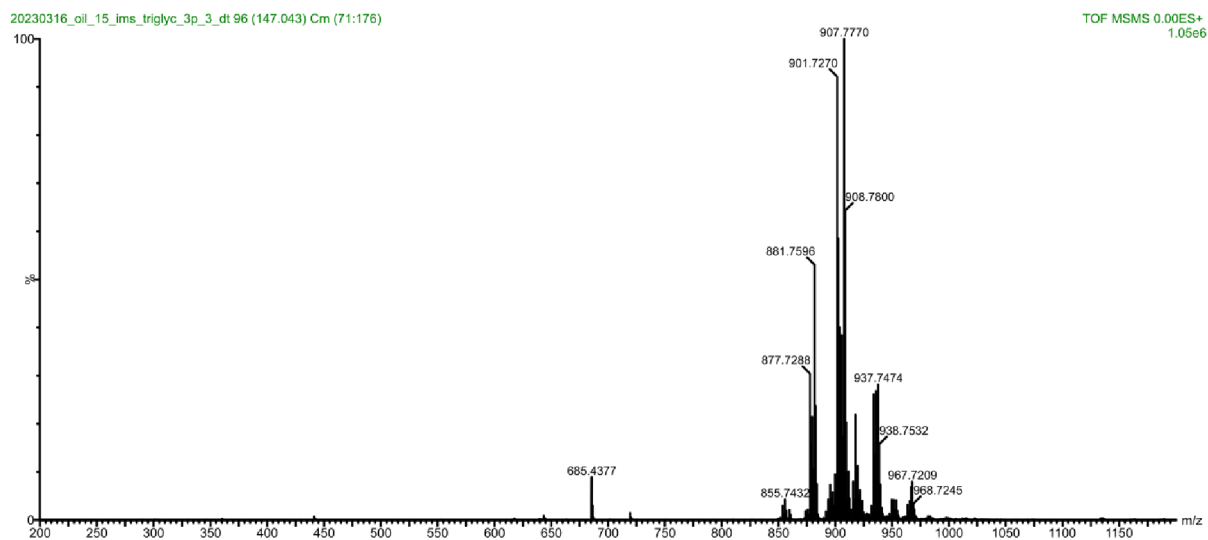
Obrázek č. B27 – Mobilogram TAG makového oleje a28/d



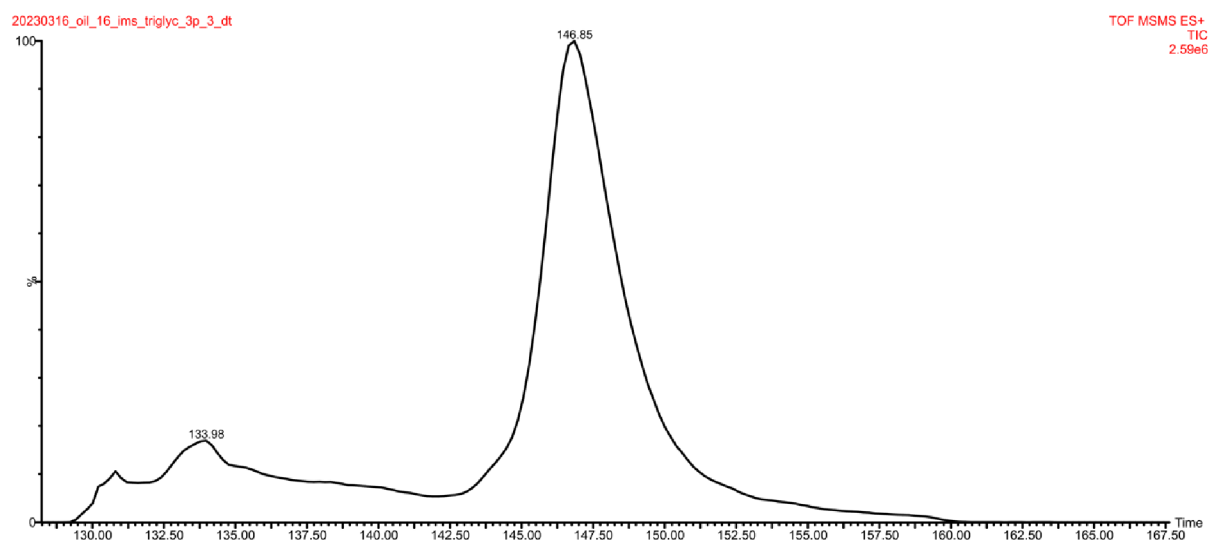
Obrázek č. B28 – MS spektrum TAG makového oleje a28/d



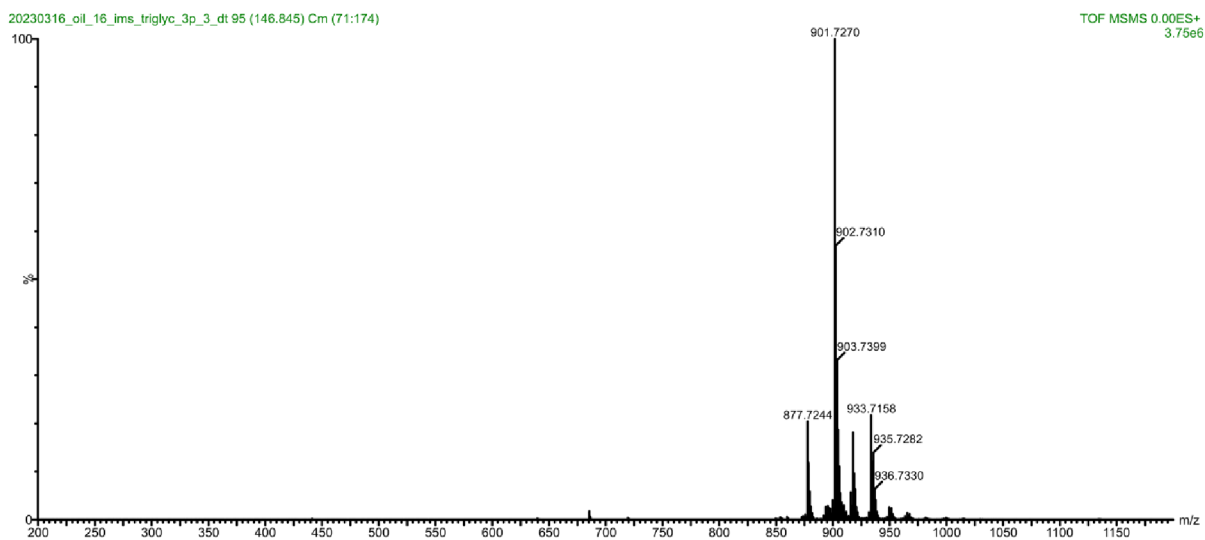
Obrázek č. B29 – Mobilogram TAG olivového oleje a169/b



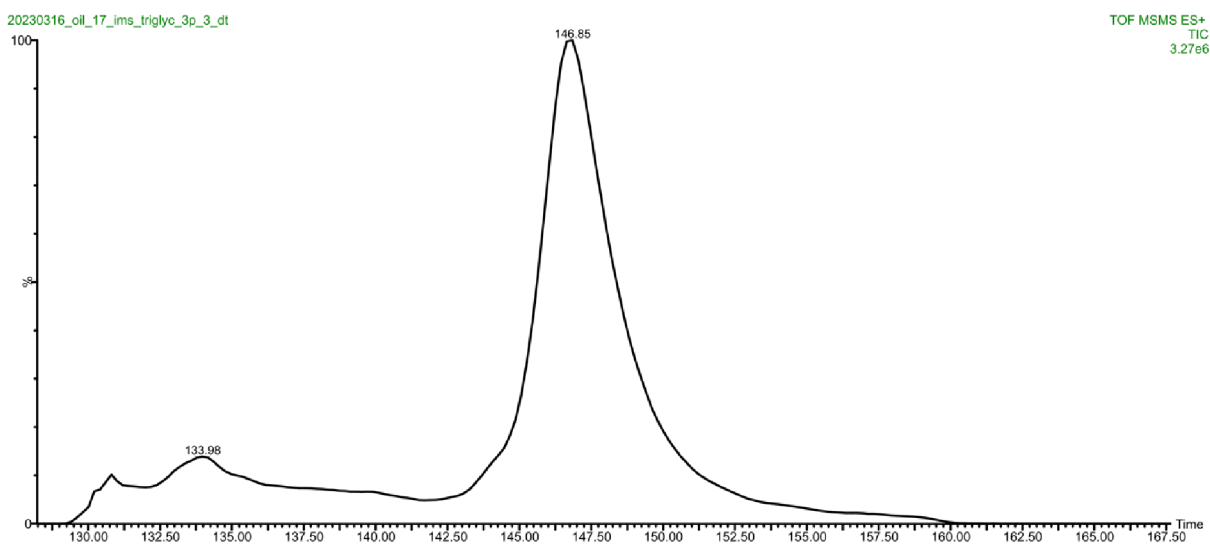
Obrázek č. B30 – MS spektrum TAG olivového oleje a169/b



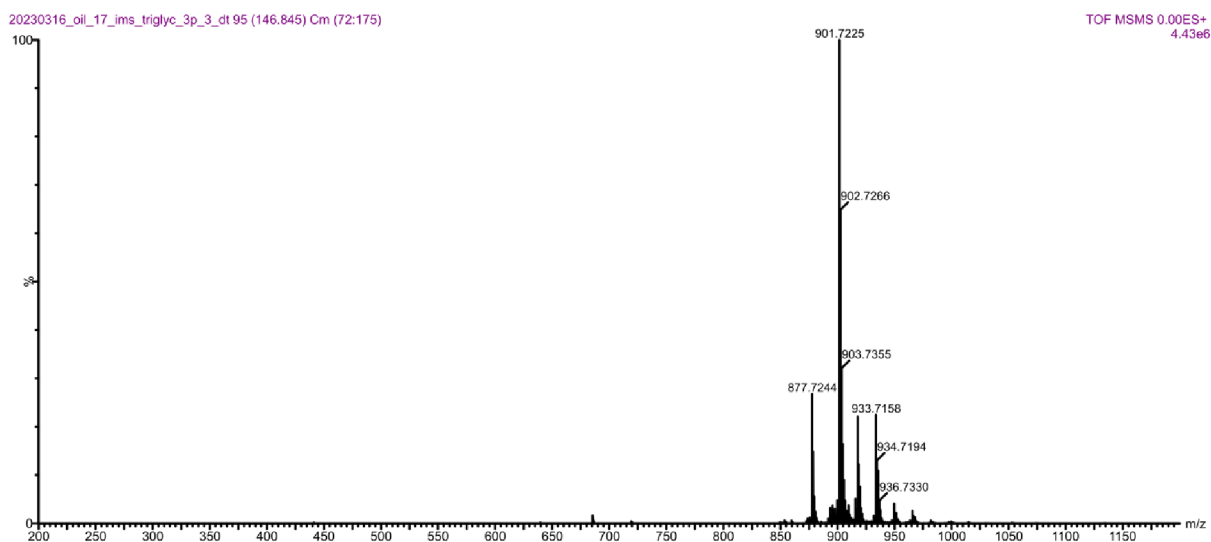
Obrázek č. B31 – Mobilogram TAG saflorového oleje a33/b



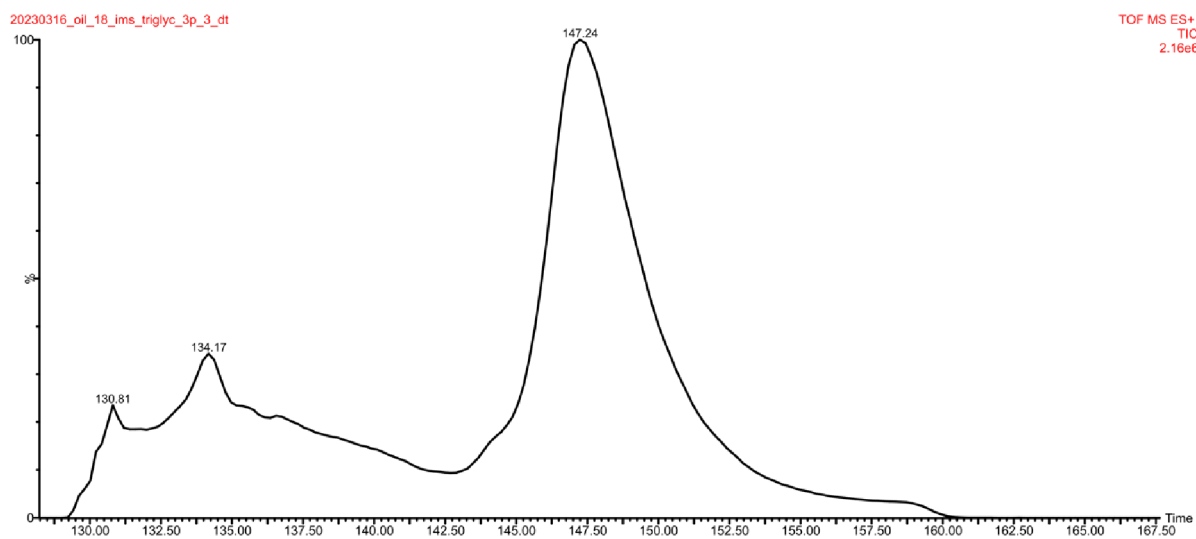
Obrázek č. B32 – MS spektrum TAG saflorového oleje a33/b



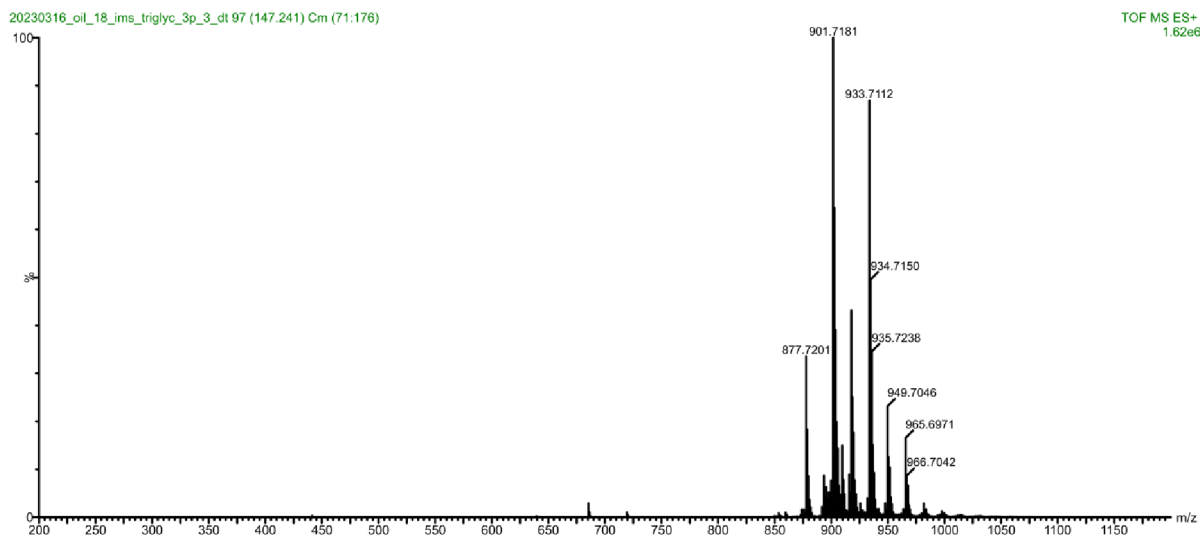
Obrázek č. B33 – Mobilogram TAG saflorového oleje a33/c



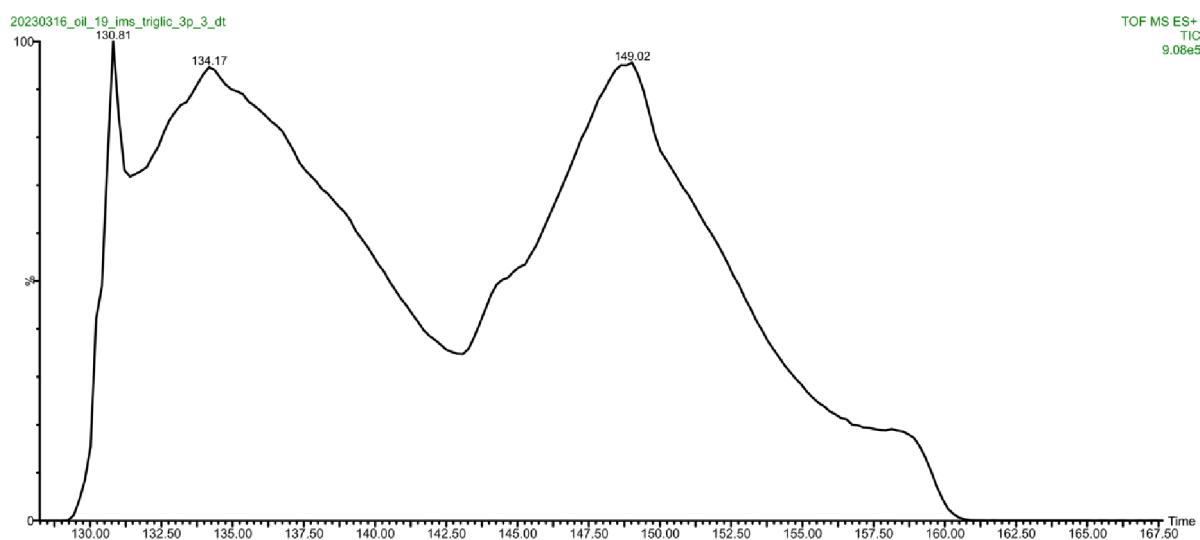
Obrázek č. B34 – MS spektrum TAG saflorového oleje a33/c



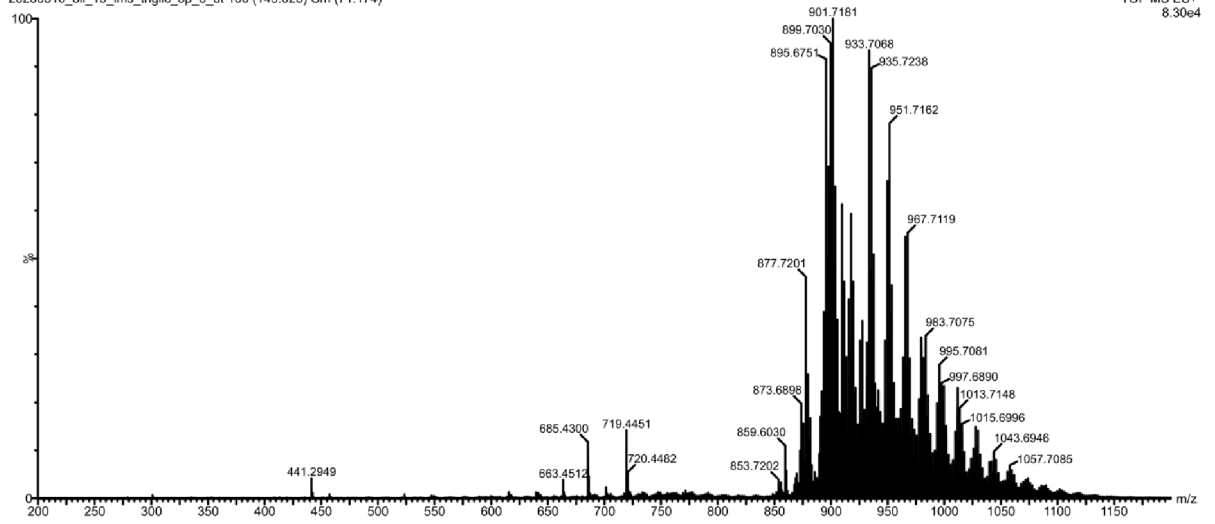
Obrázek č. B35 – Mobilogram TAG saflorového oleje a33/e



Obrázek č. B36 – MS spektrum TAG saflorového oleje a33/e



Obrázek č. B37 – Mobilogram TAG konopného oleje a183



Obrázek č. B38 – MS spektrum TAG konopného oleje a183