

IDENTIFIKACE PŘÍRODNÍCH BARVIV EXTRAHOVANÝCH Z ARCHEOLOGICKÝCH TEXTILIÍ POMOCÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE S HMOTNOSTNÍ DETEKČÍ

DAVID KOHOUT^{a,c}, IVAN VÍDEN^a, JOSEF
CHUDOBA^b a HELENA BŘEZINOVÁ^c

^a Ústav analytické chemie, ^b Laboratoř hmotnostní spektrometrie, Centrální laboratoře VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^c Oddělení záchranných výzkumů, Restaurátorské laboratoře, Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 123/4, 118 01 Praha 1
videni@vscht.cz

Došlo 16.7.16, přijato 31.8.16.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: textilní barviva, archeologické textilie, extrakce barviv, hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením, přírodní zdroje barviv

Obsah

1. Úvod
2. Extrakce
3. Chromatografická separace
4. Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením
5. Analytika barviv archeologického textilu
 - 5.1. Měření standardů přírodních barviv
 - 5.2. Analýzy přírodních zdrojů barviv
 - 5.3. Analýzy reálných archeologických vzorků
6. Závěry z měření barviv v neznámých textilních vzorcích

1. Úvod

Počátky barvení textilu se datují na více než 4000 let před naším letopočtem^{1–3}. V dřívějších dobách měly barvené textilie cenu podobnou cenám zlata a stříbra, a byly tedy známkou bohatství a společenského postavení jejich nositele. V dobách Římské říše mohli kupříkladu nosit purpurově zbarvený šat pouze císař a vysocí kněží, ve středověku pak karmínově zbarvené šatstvo pouze nejvyšší duchovní⁴. Cena barvených textilií byla vysoká díky obtížnosti získávání přírodních barviv, největší náklady způsobovala extrakce z rostlinných a živočišných zdrojů^{5,6} a dále díky nedostatku těchto zdrojů. V posledních zhruba

150 letech textilní barviva prudce zlevnila, neboť byla zčásti nahrazena syntetickými pigmenty a barvivými.

Chemická struktura barvicí molekuly je rozdělena na dvě části – konjugovaný systém dvojných vazeb (chromofor) a funkční skupina na chromoforu (auxochromy). Obecně chromofor určuje vlastnosti barvy a světlostálosti barviva, auxochromy pozměňují světlostálost a barevnost podobně jako mořící ionty kovů. Z hlediska chemické struktury můžeme přírodní barviva dělit na polyenová (bixin, krocetin, karthamin, saflomin A a B, kurkumin), chinonová barviva [hydrochinonová, naftochinonová (juglon, lawson), antrachinonová barviva (alizarin, purpurin, lucidin, rubiadin, kyseliny karmínová, kermesová, ruberytrová, flavokermesová a lacaová A, B, C, D a E)], indolová barviva (indigotin, indirubin, 6,6'-dibromoindigotin, 6,6'-dibromoindirubin), pyranová barviva [flavonová (apigenin, luteonin a chrysin), flavonolová (kempferol, morin, kvercetin, fisetin a myricetin), isoflavonová (genistein), xanthenová (eosin)] a isochinolinová barviva (berberin a sanguinarin).

Analytika historických i současných barviv je však stále stejně obtížná a nákladná, podobně jako jejich výroba před stoletími. Pro analýzu textilních barviv historického původu existují dobré důvody: jednak pro účely restaurátorů a konzervátorů, kteří by bez těchto znalostí těžko mohli navrhnout správný postup sanace starých tkanin, dále pro možnost určení doby vzniku obarvené tkaniny a hlubší poznání středověké barviřské technologie.

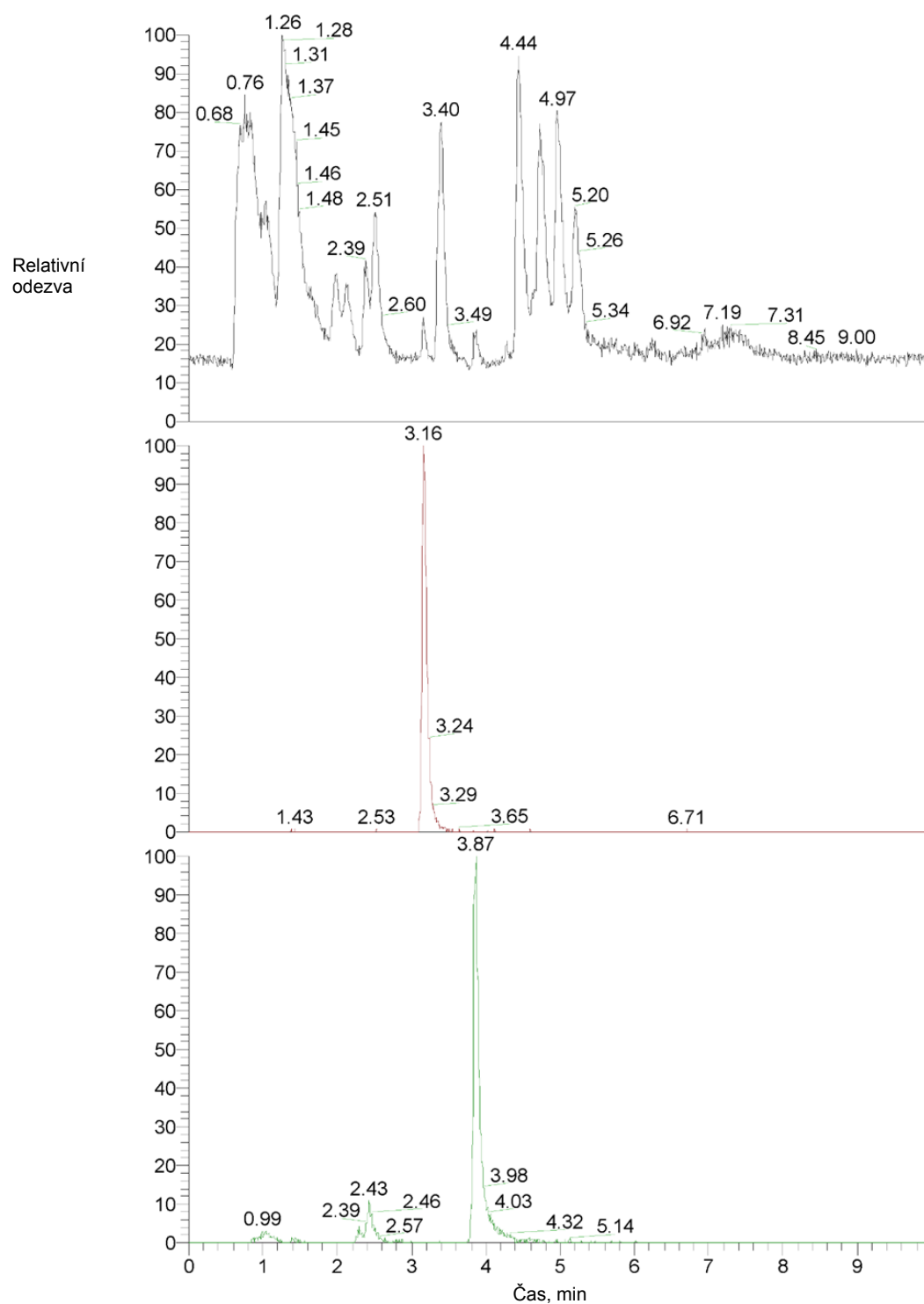
Pokud nelze odebrat textilní materiál a převést jej do laboratoře, je třeba použít *in situ* metody, z nichž nejvíce šancí mají spektroskopické metody, zejména pak Ramanova spektroskopie. Žádná z těchto metod však není pro dané účely specifická, odhlédnouc od faktu, že u přírodních barviv se často jedná o vícesložkovou směs. Proto zřejmě jedinou schůdnou kvalitativní metodou je použití chromatografie, a to buď tenkovrstvé (TLC) či kapalinové (HPLC) chromatografie⁷. Schůdnou cestou je spojení HPLC s hmotnostně-spektrometrickou koncovkou^{8,9}. Technika HPLC-MS je dnes již rutinní analytickou metodou, pro analýzu historických organických barviv však stále převládá spojení HPLC s detekcí diodového pole (PDA)¹⁰.

Zkoumané textilní nálezy pocházejí z archeologických výzkumů vstupních šachet kolektorů na Novém Městě pražském z let 2004–2008, a to konkrétně v oblasti křížení ulic Vodičkova, Jungmannova, Školská. Výzkum zajišťoval Národní památkový ústav, územní odborné pracoviště v Praze, pod vedením M. Selmi Wallisové. Vlhké prostředí dřívějšího močálu umožnilo dochování mnoha předmětů z organických materiálů (cca 1500 textilních fragmentů), souvisejících s každodenním životem místních obyvatel ve 14. a 15. století. Po založení Nového Města pražského Karlem IV. v roce 1348 byl prostor tzv. „Jámy“ využíván jako smetiště pro domovní odpad z blízkých parcel a pro vývoz stavebních sutí při přestavbách domů.

Tabulka I

Monitorovaná barviva (Analyt), elementární složení (Sumární vzorec), kvasimolekulární ion použitý v reálných interpretacích, retenční čas na koloně HypersilGoldC18 a přírodní zdroj barviva

Analyt	Sumární vzorec	[M-H] [amu]	RT [min]	Přírodní zdroj
Alkanin	C ₁₆ H ₁₆ O ₅	287,0925	4,3	kamejník barvířský
Alizarin	C ₁₄ H ₈ O ₄	239,0350	3,2	mořena barvířská a jiné mořenovité
Alizarin <i>O</i> -primeverosid	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₃	533,1301	1,5	mořena barvířská a jiné mořenovité
Apigenin	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	269,0455	2,5	rýt, srpice a kručinka barvířská
Apigenin <i>O</i> -glukosid	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431,1008	1,2	rýt, srpice a kručinka barvířská
Brazilein	C ₁₆ H ₁₂ O ₅	283,0612	0,8	sappan obecný
Brazilin	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	285,0768	0,8	sappan obecný
Bromindigotin	C ₁₆ H ₉ BrN ₂ O ₂	340,9754	4,6	purpuroví mlži
Dibromindigotin	C ₁₆ H ₈ Br ₂ N ₂ O ₂	418,8859	5,2	purpuroví mlži
Digalloylglukosid	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	483,0780	0,7	duběnky, kůry stromů, ořešák
Fustin	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	287,0561	1,5	ruj vlasatá
Galloylglukosid	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	331,0671	0,7	duběnky, kůry stromů, ořešák
Indigotin	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	261,0670	3,3	boryt, indigovník a rdesno barvířské
Indirubin	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	261,0670	3,9	boryt, indigovník a rdesno barvířské
Juglon	C ₁₀ H ₆ O ₃	173,0244	1,0	ořešák královský a černý
Kaempferol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	285,0405	1,7	škumpa a další
Krocetin	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	327,1602	4,1	šafrán
Krocín	C ₄₄ H ₆₄ O ₂₄	975,3715	2,0	šafrán
Kurkumin I	C ₂₁ H ₂₀ O ₆	367,1187	3,3	kurkuma
Kurkumin II	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	337,1081	3,4	kurkuma
Kurkumin III	C ₁₉ H ₁₆ O ₄	307,0976	3,4	kurkuma
Kvercetin	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	301,0354	1,7	škumpa a další
Kvercetin <i>O</i> -rhamnosid	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447,0933	0,9	škumpa a další
Kvercitrin	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447,0933	0,9	škumpa a další
Kys. elagová	C ₁₄ H ₆ O ₈	300,9990	1,0	duběnky, kůry stromů, ořešák
Kys. flavokermesová	C ₁₆ H ₁₀ O ₇	313,0354	2,5	karmínoví červci
Kys. galová	C ₇ H ₆ O ₅	169,0142	0,7	duběnky, kůry stromů, ořešák
Kys. karmínová	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	491,0831	0,8	karmínoví červci
Kys. kermesová	C ₁₆ H ₁₀ O ₈	329,0303	2,5	karmínoví červci
Kys. lacaová A	C ₂₆ H ₁₉ NO ₁₂	536,0834	0,9	červec lakový
Kys. lacaová B	C ₂₄ H ₁₆ O ₁₂	495,0569	1,0	červec lakový
Kys. lacaová C	C ₂₅ H ₁₇ NO ₁₃	538,0627	0,9	červec lakový
Lawson	C ₁₀ H ₆ O ₃	173,0244	1,0	henna
Luteolin	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	285,0405	1,9	rýt, srpice a kručinka barvířská
Luteolin <i>O</i> -glukosid	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447,0933	1,4	rýt, srpice a kručinka barvířská
Pentagalloylglukosid	C ₄₁ H ₃₂ O ₂₆	939,1154	0,7	duběnky, kůry stromů, ořešák
Purpurin	C ₁₄ H ₈ O ₅	255,0299	3,9	mořena barvířská a jiné mořenovité
Rubiadin	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	253,0506	4,4	mořena barvířská a jiné mořenovité
Rutin	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	609,1461	0,8	světlice barvířská
Safflomin A	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₆	611,1618	0,8	světlice barvířská
Tetragalloylglukosid	C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	787,0999	0,7	duběnky, kůry stromů, ořešák
Trigalloylglukosid	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	635,0890	0,7	duběnky, kůry stromů, ořešák

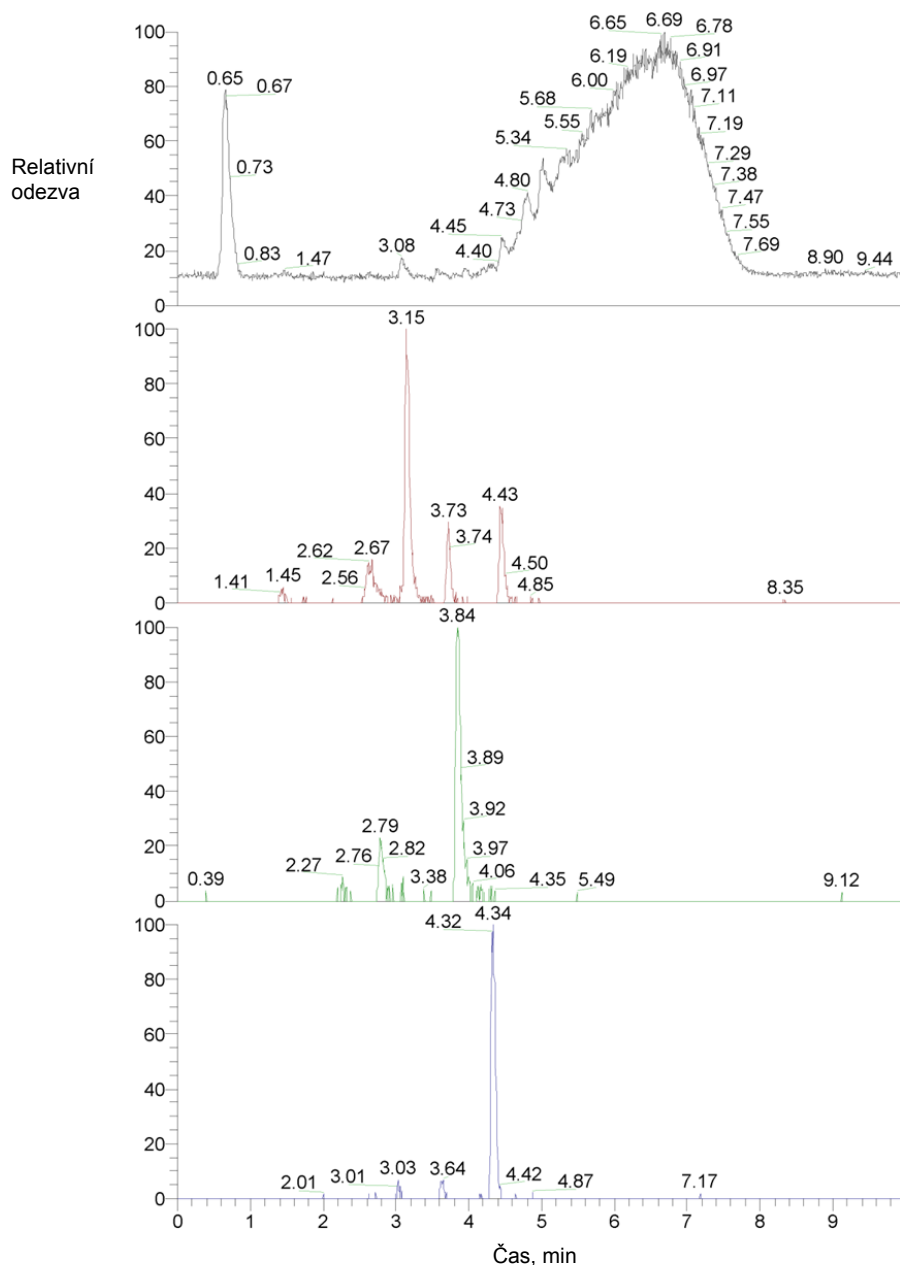


Obr. 1. Ukázka analýzy směsi standardů (kys. galová, rutin, kys. elagová, apigenin-*O*-glukosid, luteolin-*O*-glukosid, fustin, luteolin, apigenin, krocín, alizarin, kurkumin III, purpurin, krocetín, rubiadin, bromindigotin, dibromindigotin). V horní části obrázku – TIC; v dalších dvou dolních sekcích obrázku RIC 239 m/z – alizarin; RIC 255 m/z – purpurin

2. Extrakce

Způsob extrakce barviv si můžeme představit jako opačný proces k barvení textilu v barvířské lázni¹¹. Důležitě je pochopení způsobu barvení přírodními barvivy^{12,13}. Rozlišujeme barviva přímá, mořidlová a kypová. Na extrakci přímých barviv stačí použít pouze polární rozpouštědlo, např. MeOH či EtOH. Mořidlová barviva vyžadují rozrušení komplexní vazby mezi anorganickým mořidlem

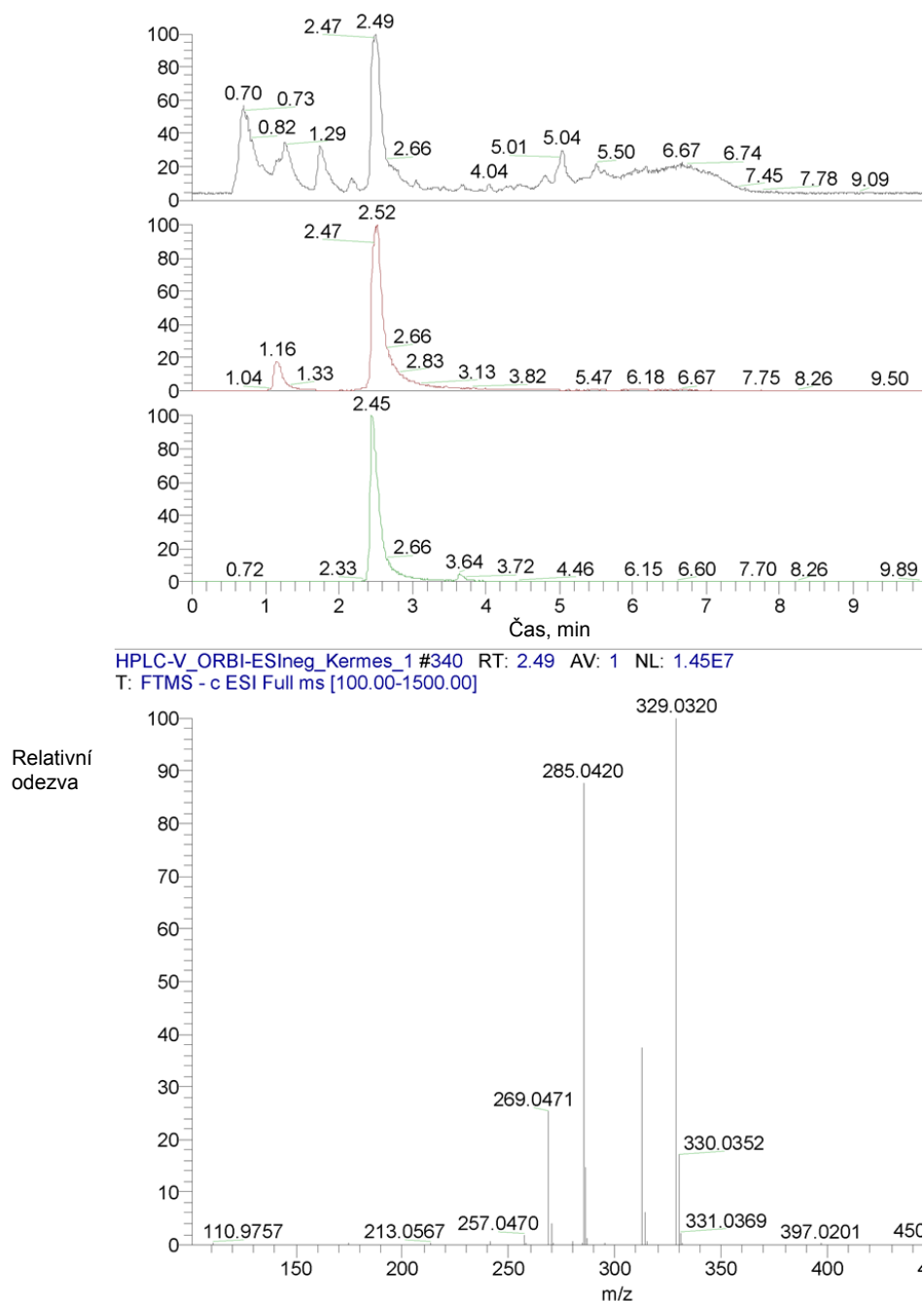
a organickým barvivem, z toho důvodu se do organického rozpouštědla přidávají kyseliny či zásady. Nejčastěji využívanou kyselinou na extrakce je HCl ve směsi s methanolem v poměru MeOH : HCl (2:1). HCl není kompatibilní s hmotnostním detektorem a také hydrolyzuje glykosylované aglykony, takže se začaly využívat jemné extrakční metody¹⁴, např. s kyselinou mravenčí, ve směsi MeOH : HCOOH (95:5). Kypová barviva jsou nepolární organická barviva a pro jejich vyextrahování je potřeba



Obr. 2. Analýza extraktu mořeny barvířské. V horní části obrázku – TIC; v dalších třech dolních sekcích obrázku RIC 239 m/z – alizarin; RIC 255 m/z – purpurin; RIC 253 m/z – rubiadin

přidat nepolární rozpouštědlo^{15,16}, např. dichlormethan (CH_2Cl_2), dimethylformamid a dimethylsulfoxid či pyridin. Výsledná použitá extrakční směs u neznámých vzorků, kde je potřeba zvažovat všechny tři typy barviv, může vypadat např. $\text{MeOH} : \text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{HCOOH} (70:25:5)$, tato směs byla použita u analýz archeologických textilií. Množ-

ství použitého vzorku textilie se pohybuje v rozmezí od 0,1–10 mg v závislosti na dochovaném stavu vláken a stavu dochované barevnosti. Extrakce probíhá tím způsobem, že se vzorek v mikrozkumavce zalije extrakční směsí a ponoří se do vyhřáté ultrazvukové lázně cca na 30 minut.



Obr. 3. Analýza extraktu červce kermesového. V horní části obrázku – TIC; v dalších dvou dolních sekcích RIC 329 m/z – kyselina, kermesová; RIC 313 m/z – kyselina flavokermesová; ve spodní části obrázku ukázáno hmotnostní spektrum kyseliny kermesové

3. Chromatografická separace

Drtivá většina HPLC-separací barviv (v literatuře) probíhá na reverzních fázích^{17,18}. Jedním z nejvíce používaných typů kolon jsou kolony s modifikací oktaedecylolovaným silikátem (ODS C18)^{19,20}. V našem případě jsme používali kolonu Hypersil Gold C18 (50 × 2,1) s velikostí částic 1,9 μm vyhřívanou na 35 °C s předkolonou Thermo Hypersil Gold (10 × 2,1 mm) s velikostí částic 3 μm. Tato kolona po vyzkoušení dalších systémů poskytovala nejlepší výsledky.

Složení mobilní fáze bylo následující. A: H₂O s 0,1% HCOOH a B: MeOH s 0,1% HCOOH. Pro separaci vzorků byla užitá lineární gradientová eluce: 0 min 50 % A a 50 % B; 3–5 min 5 % A a 95 % B; 7–10 min 50 % A a 50 % B. Smyčkou bylo na kolonu dávkováno 20 μl vzorku. Tlak na počátku analýzy spojení s MS činil 250–260 baru.

4. Hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením

Je překvapující, že málo literárních odkazů se zabývá analytikou historických přírodních barviv použitých k barvení textilií pomocí LC-MS ve srovnání s detekcí pomocí diodového pole (PDA). Častěji je možné nalézt práce, které se pomocí LC-MS zabývají spíše identifikací přírodních barviv z výtvarných uměleckých děl. Důvodem může být vyšší cena detektoru, avšak zřejmě důležitý je fakt, že pomocí LC-MS při atmosférické ionizaci na rozdíl od GC-MS s elektronovou ionizací (kdy získáváme informaci i o struktuře látky) získáváme pouze informaci o kvasimolekulárním iontu a to ještě ne vždy za všech okolností^{21,22}. Použití plynově chromatografické separace je na druhou stranu limitováno zejména těkavostí (zplynitelností) vzorků, a částečně i dalšími faktory, např. špatnou separací některých kyselin.

Přestože získáváme informaci o přesné hodnotě *m/z* kvazimolekulárního iontu, a tudíž elementárního složení analyzované látky, neznáme nadále její strukturu. Tuto obtíž lze částečně řešit použitím MSⁿ, pokud je k dispozici^{23–25}. Přístroje tohoto druhu jsou ovšem značně nákladné a zejména vyžadují erudovaného hmotnostního spektrometristu.

V našem případě ionizace analytů probíhala vyhříváním elektrosprejem v negativním módu^{26–29}, vzniklé ionty [M-H]⁻ detegoval Orbitrap Velos s vysokým rozlišením 5 ppm (HRMS). Data byla zpracována v programu Xcalibur. Postupy vyhodnocení naměřených spekter byly provedeny následujícím způsobem. Od samotného chromatogramu bylo odečteno pozadí, kdy před analýzou reálného vzorku bylo nejdříve měřeno spektrem, kde v nástřiku bylo pouze rozpouštědlo bez extraktu ze vzorku, a byl vytvořen rekonstruovaný chromatogram. Stejná metoda byla použita pro všechny proměřované vzorky.

5. Analytika barviv archeologického textilu

5.1. Měření standardů přírodních barviv

Analytické standardy byly vybrány dle již zjištěných výsledků identifikovaných historických textilních přírodních barviv^{30–35}. Analyty byly vybrány z celé škály základních barviv, v knihovně jsou zastoupeny červené antrachinony, žlutá pyranová barviva, modrá indolová barviva a černé galotaniny a elagotaniny²³. Všechny standardy byly proměřeny pomocí LC-MS, jejich výsledky shrnuje tab. I. Na obr. 1 je ukázka LC-separace 13 standardů a rekonstruované chromatogramy zaměřené na alizarin a purpurin.

5.2. Analýzy přírodních zdrojů barviv

Molekuly barviv byly extrahovány z různých přírodních zdrojů (tab. I). Z rostlin byly použity kořeny mořeny barvířské (obr. 2)^{36,37}, okvětní lístky světlice barvířské, rýtu barvířského (obr. 4) a fermentované listy borytu barvířského. Ze stromů dřeva sapanu obecného a duběnek (háčky způsobené žlabatkou dubovou). Z hmyzu byly použity samičky červce kermesového, lakového a nopálového (obr. 3).

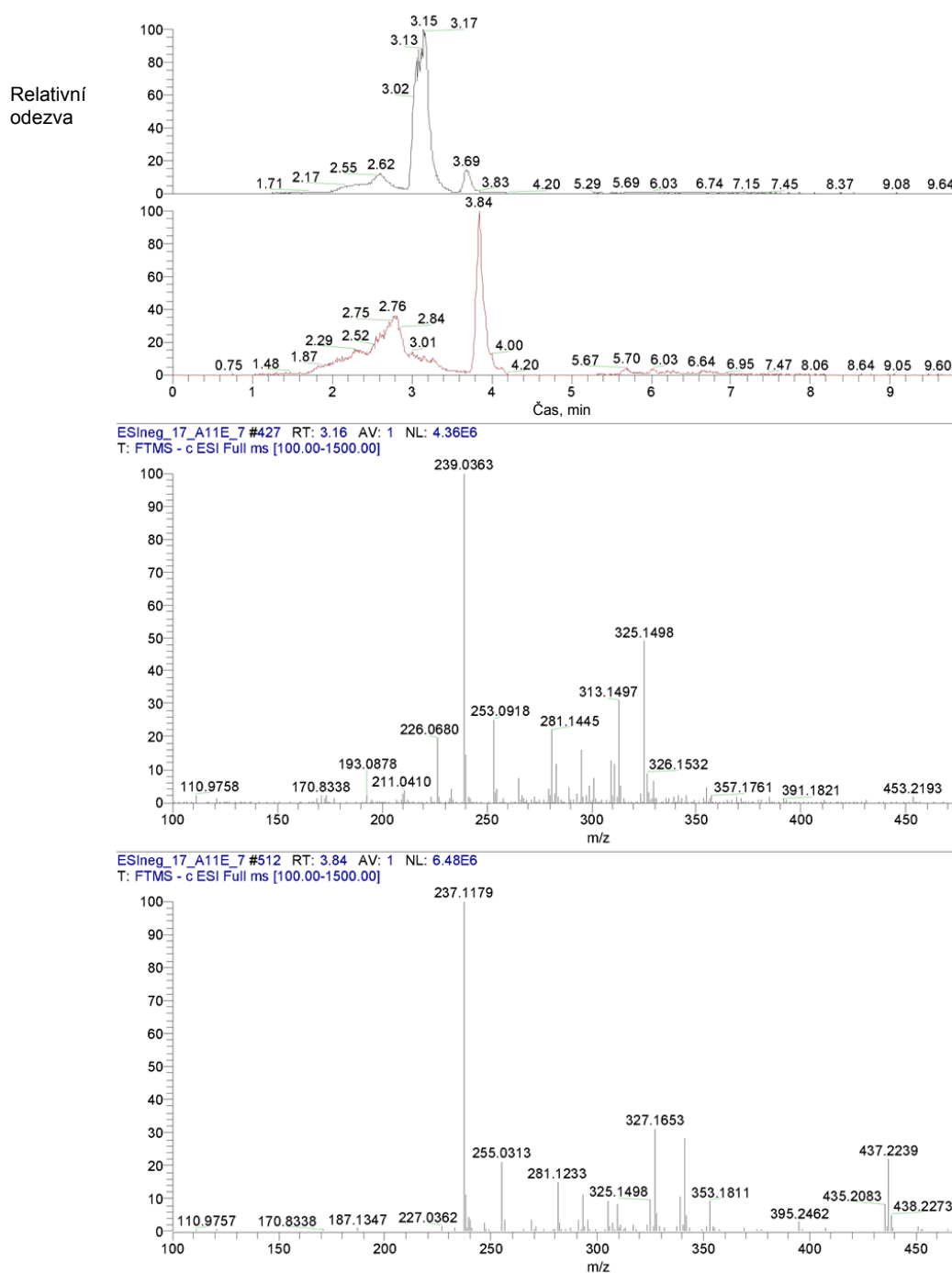
5.3. Analýzy reálných archeologických vzorků

Výsledky analýz barviv provedených u reprezentativního vzorku textilních vzorků ze souboru z Nového Města pražského potvrdily předpokládané technologické postupy středověkého barvířství, v němž se především kombinovaly základní barvy – červená, modrá, žlutá a černá. Jejich vzájemnou kombinací se pak získávaly barvy jako zelená, oranžová, béžová, hnědá, purpurová nebo sytá černá. Celkem bylo analyzováno 172 vzorků odebraných z textilních fragmentů. Z barvířských zdrojů bylo potvrzeno použití mořeny barvířské, borytu barvířského, rýtu barvířského, červců (kermesového, polského či arménské), brazilského dřeva, různých tříslovin (duběnky, kůry) a řešetláku. Obr. 5 je ukázka LC-MS analýzy archeologického sukna, rekonstruované chromatogramy a vysokorozlišující MS spektra detegovaných barviv.

6. Závěry z měření barviv ve středověkých textilních vzorcích

Z červených barviv byla určena barviva z mořeny a brazilského dřeva, z karmínových barviv červci, z modrých boryt, ze žlutých barviv rýt a řešetlák, z černých tříslovin (tab. II). Purpurová barviva nebyla identifikována.

U 65 vzorků byl interpretován pouze jeden přírodní zdroj barviva, u 60 vzorků byla identifikována kombinace dvou zdrojů, u 19 vzorků kombinace tří zdrojů, u dvou vzorků byla kombinace dokonce čtyř zdrojů (tab. III). U 28 vzorků nebylo detegováno žádné monitorované barvivo.

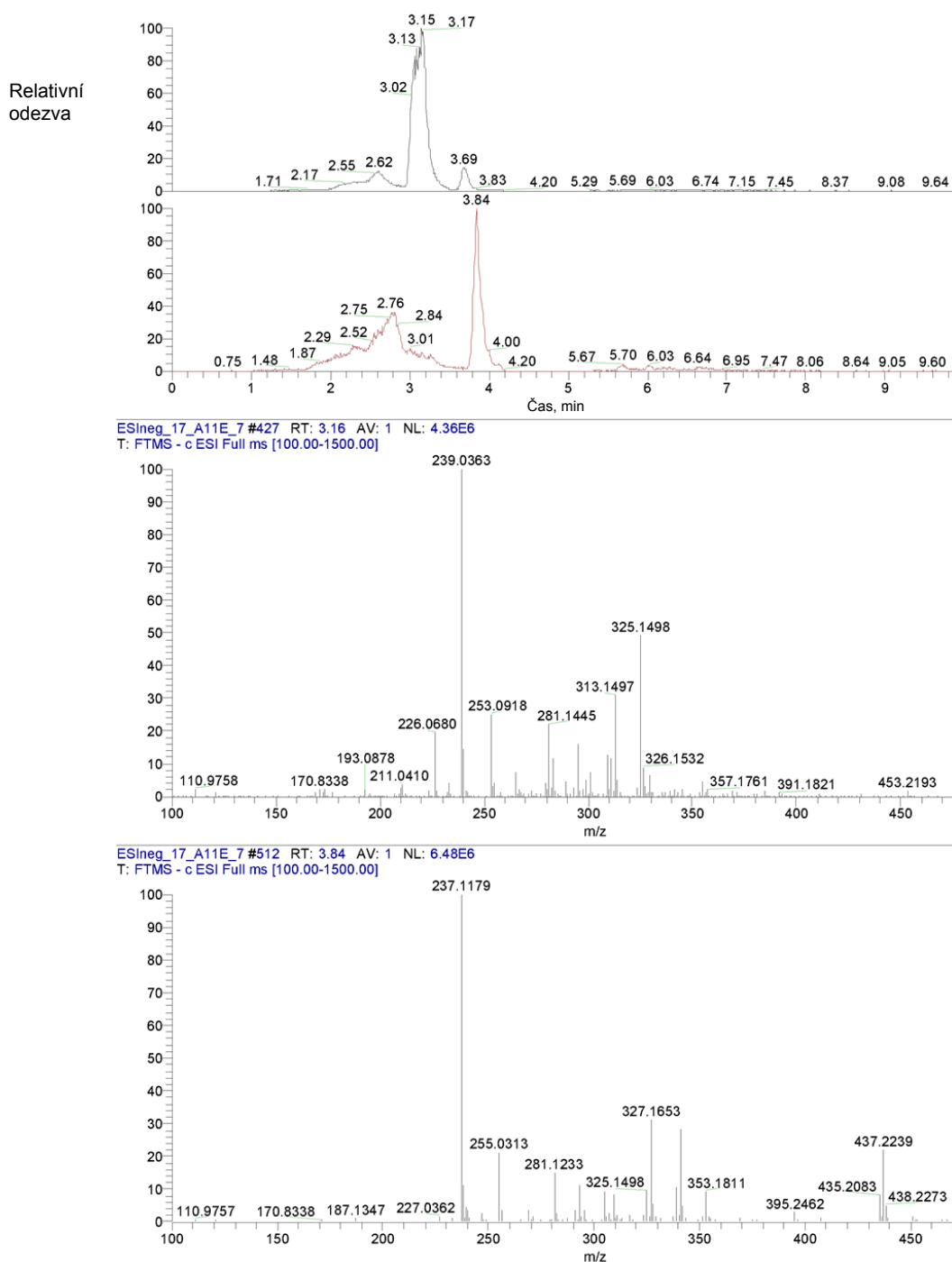


Obr. 4. Analýza extraktu rýtu barviřského. Horní část obrázku RIC 269 m/z – apigenin; spodní část obrázku RIC 285 m/z – luteolin

Většina barviv byla do českých zemí dovážena, ale mohly se zde v menší míře produkovat. Jediné jisté barvivo, které bylo do našeho prostředí vždy dováženo, bylo karmínové barvivo z červců. Proto fragmenty s identifikovaným červcovým barvivem můžeme považovat za luxusnější a méně dostupné zboží, které bylo zhotoveno

v místních dílnách s použitím dovezeného barviva nebo které bylo zhotoveno v některém z hlavních soukennických center, kde se produkovaly karmínové šarlaty, tedy z Itálie a Flander.

Porovnání pozorování současné barevnosti textilií s výsledky analýz použitých barviv a organických mořidel



Obr. 5. Analýza archeologického sukna z přelomu 14. a 15. století. Horní dvě části obrázku představují RIC 239 m/z – alizarin; RIC 255 m/z – purpurin; spodní dvě části obrázku potom ukazují hmotnostní spektrum alizarinu a purpurinu

přinesly zajímavé výsledky, které mohou pomoci objasnit změny barevnosti, kterými textilie procházely během aktivního používání a především během dlouhodobého uložení v zemi.

Nezjistitelné původní koncentrace barviv, poměry jednotlivých látek, pořadí přebarvování jednotlivými bar-

vami, použitá anorganická mořidla a degradační produkty barviv³⁸ byly faktory, které výrazně ovlivňovaly získaný odstín výsledné barvy, proto i po úspěšné identifikaci použitých přírodních barviv nejsou přesný původní barevný odstín a jeho sytost u jednotlivých fragmentů jednoznačně určitelné³⁹.

Tabulka II

Ukázky detegovaných analytů barviv z textilních archeologických vzorků z Nového Města pražského a interpretovaný přírodní zdroj použitý při barvení

Kód fragmentu	Současná barva	Detegovaná barviva	Interpretace zdroje
14_A11C_4-7	karmínová	kys. kermesová, kys. flavokermesová, alizarin, purpurin	červci, mořena
18_A11E_46-48	červenohnědá	alizarin, purpurin, rubiadin, indigotin	mořena, boryt
10_V31_40	červenohnědá	alizarin, purpurin, indigotin, luteolin	mořena, boryt, rýt
3_V31_101-103	červenohnědá	kys. kermesová,	červci
15_A11D_6	tmavě červená	alizarin, purpurin, indigotin, kys. elagová, kys. galová	mořena, boryt, třísloviny
6_V31_207,208	tmavě červená	alizarin, purpurin, rubiadin, indigotin, luteolin	mořena, boryt, rýt
6_V31_293	tmavě červená	kys. flavokermesová, alizarin, purpurin, rubiadin, luteolin	červci, mořena, rýt
15_A11D_5	hnědá	alizarin, purpurin, luteolin	mořena, rýt
10_V31_168	světle hnědá	alizarin, purpurin, rubiadin, indigotin, luteolin	mořena, boryt, rýt
2_V31_198	světle hnědá	purpurin, kys. elagová	mořena, třísloviny, rýt
15_A11D_3	tmavě hnědá	kys. galová, purpurin	mořena, třísloviny
32_S101_1	tmavě hnědá	indigotin, kys. galová, luteolin	boryt, třísloviny, rýt
5_V31_299	černá	kys. galová, kys. elagová, indigotin, brazilein	boryt, třísloviny
N_M4_1	černá	indigotin, alizarin, kys. galová, kys. kermesová	červci, mořena, boryt, třísloviny
16_A11D_11	šedivá	luteolin	rýt
40_B5_40	šedivá	brazilein, brazilin	brazil

Z uvedených výsledků a literárních odkazů lze usoudit, že vysokorozlišující hmotnostní spektrometrie je robustní a vysoce specifická analytická metoda pro zkoumání původních přírodních barviv archeologických textilií.

Autoři děkují za podporu GAČR (grant č. GA14-06451S *Středověké textilní a barviřské technologie – archeometrie textilních náleží*).

LITERATURA

- Schweppe H.: *Handbuch der Naturfarbstoffe*. Nikol Verlag, Landsberg 1993.
- Cardon D.: *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*. Archetype Publications Ltd, London 2007.
- Yamaoka R., Shibayama N., Yamada T., Sato M.: *Mass Spectrom.* 37, 249 (1989).
- Surowiec I., Nowik W., Moritz T.: *Dyes Pigments* 94, 363 (2012).
- Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 99, 802 (2005).
- Degano I., Ribechini E., Modugno F., Colombini M. P.: *Appl. Spectrom. Rev.* 44, 363 (2009).
- Graaf J. H.: *The Colourful Past: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*. Archetype publications Ltd., London 2004.
- Rosenberg E.: *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 33 (2008).
- Zhang X., Laursen R.: *Int. J. Mass Spectrom.* 284, 108 (2009).
- Surowiec I.: *Microchim. Acta* 162, 289 (2008).
- Manhita A., Ferreira T., Candeis A., Dias C. B.: *Anal. Bioanal. Chem.* 400, 1501 (2011).
- Lech K., Jarosz M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 3241 (2011).
- Vallianou L., Karapanagiotis I., Chryssoulakis Y.: *Anal. Bioanal. Chem.* 395, 2175 (2009).
- Zhang X., Laursen R.: *Anal. Chem.* 77, 2022 (2005).
- Pawlak K., Puchalska M., Zadrozna I., Hryszko H., Jarosz M.: *J. Mass Spectrom.* 39, 1441 (2004).
- Sanz E., Arteaga A., Garcia M. A., Cámara C., Dietz C.: *J. Archaeol. Sci.* 39, 3516 (2012).
- Novotná P., Pacáková V., Bosáková Z., Štulík K.: *J. Chromatogr. A* 863, 235 (1999).
- Ackacha M. A., Polec-Pawlak K., Jarosz M.: *J. Sep. Sci.* 26, 1028 (2003).
- Zhou S., Hamburger M.: *J. Chromatogr. A* 755, 189 (1996).
- Sýkora D., Tesařová E., Vosmanská M., Zvolánková M.: *Chem. Listy* 101, 190 (2007).
- Papanastasiou M., Allen N. S., McMahon A., Naegel L. C. A., Edge M., Protopappas S.: *Dyes Pigments* 92,

Tabulka III

Detegované přírodní zdroje v z textilních archeologických vzorků z Nového Města pražského

Přírodní zdroje	Počet
Celkem vzorků	174
Nedetegováno	28
Mořena	32
Rýt	8
Červci	7
Třísloviny	7
Brazil	5
Boryt	5
Řeštlák	1
Mořena, boryt	19
Mořena, rýt	12
Červci, mořena	8
Boryt, třísloviny	6
Mořena, třísloviny	4
Brazil, rýt	4
Červci, boryt	3
Brazil, třísloviny	2
Brazil, boryt	1
Řeštlák, rýt	1
Mořena, boryt, třísloviny	7
Mořena, boryt, rýt	3
Mořena, třísloviny, rýt	2
Červci, mořena, rýt	2
Červci, boryt, rýt	2
Boryt, třísloviny, rýt	2
Červci, boryt, třísloviny	1
Červci, mořena, třísloviny, rýt	1
Červci, mořena, boryt, třísloviny	1

1192 (2012).

22. Doménech-Carbó M. T., Osette-Cortina L., Doménech-Carbó A., Adredos-Pascual M. L. V., Vidal-Lorenzo C.: *J. Anal. Appl. Pyrol.* 105, 355 (2014).
23. Petrovicu I., Albu F., Medvedovici A.: *Microchem. J.* 95, 247 (2010).
24. Petrovicu I., Berghe I. V., Cretu I., Albu F., Medvedovici A.: *J. Cult. Herit.* 13, 89 (2012).
25. Zou P., Koh H. L.: *Rap. Commun. Mass Sp.* 21, 1239 (2007).
26. Hulme A. N., McNab H., Pegg D. A., Quye A.: *Phytochemistry* 66, 2766 (2005).

27. McNab H., Ferreira E. S. B., Hulme A. N., Quye A.: *Int. J. Mass Spectrom.* 284, 57 (2009).
28. Rafaelly L., Héron S., Nowik W., Tchaplá A.: *Dyes Pigments* 77, 191 (2008).
29. Careri M., Elviri L., Mangia A.: *Rap. Commun. Mass Sp.* 13, 2399 (1999).
30. Szostek B., Orska-Gawrys J., Surowiec I., Trojanowicz M.: *J. Chromatogr. A* 1012, 179 (2003).
31. Zhang X., Boytner R., Cabrera J. L., Laursen R.: *Anal. Chem.* 79, 1575 (2007).
32. Zhang X., Good I., Laursen R.: *J. Archaeol. Sci.* 35, 1095 (2008).
33. Mantzouris D., Karapanagiotis I., Valianou L., Panayiotou C.: *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 3065 (2011).
34. Manhita A., Balcaen L., Vanhaecke F., Ferraeira T., Candeias A., Dias C. B.: *J. Cult. Herit.* 15, 292 (2014).
35. Marques R., Sousa M. M., Oliveira C. M., Melo M. J.: *J. Chromatogr. A* 1216, 1395 (2009).
36. Derksen G. C. H., Niederlander H. A. G., Beek T. A.: *J. Chromatogr. A* 978, 197 (2002).
37. Puchalska M., Orlinska M., Ackacha M. A., Polec-Pawlak K., Jarosz M.: *J. Mass Spectrom.* 38, 1252 (2003).
38. Surowiec I., Szostek B., Trojanowicz M.: *J. Sep. Sci.* 30, 2070 (2007).
39. Březinová H., Kohout D.: *Středověké textilní a barvířské technologie*. Archeologický ústav AV ČR, Praha, v tisku.

D. Kohout^{a,b}, I. Viden^a, J. Chudoba^a, and H. Březinová^b (^aDepartment of Analytical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, ^bDepartment of Rescue Excavations, Restoration laboratory, Institute of Archaeology of the Czech Academy of Science): **Identification of Natural Dyes Extracted from Archaeological Textiles Using Liquid Chromatography with Mass Spectrometry Detection**

All the three types of natural dyes under investigation – direct, vat and mordant – were extracted by a solvent mixture containing methanol, dichloromethane, and formic acid in a ratio of 70:25:5. For the identification, high-resolution mass spectrometry (HR-LC-MS) was used. The best results were achieved using negative electrospray ionization. In mediaeval textiles exploration from the New Town of Prague, dyestuffs from madder, woad, crimson coccids, weld, buckthorn, brazilwood, and tannins from oak galls were found. HR-LC-MS analyses confirmed the usage of various combinations of dyestuffs leading to the formation of new types of colours. The most frequent combinations were the fusion of red madder with blue woad, as well as combinations of madder with yellow weld and madder with crimson coccids.