ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 77, № 7, с. 668–675

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 902/904+543.544.054.92+543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАГМЕНТОВ ЛАКОВЫХ ОБЪЕКТОВ ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ РАСКОПОК МОГИЛЬНИКА ОРГОЙТОН (ЗАБАЙКАЛЬЕ) МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2022 г.
К. Б. Калинина[a], Н. Н. Николаев[a], М. В. Мичри[a], А. И. Ревельский[b, *]

[a] *Государственный Эрмитаж, лаборатория научной реставрации станковой живописи Дворцовая набережная, 34, Санкт-Петербург, 190000 Россия*

[b] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: sorbent@yandex.ru*

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.
После доработки 02.11.2021 г.
Принята к публикации 03.11.2021 г.

Сочетание пиролиза и метода газовой хромато-масс-спектрометрии значительно расширяет возможности последнего, в том числе для анализа высокомолекулярных органических соединений. К такому роду материалов относится большинство нерастворимых полимеров и восточные лаки, используемые в ряде стран Восточной Азии, например в Китае, Японии, Бирме, при создании изделий различного назначения. Пиролиз, совмещенный с термометилированием, позволяет не только определить вид восточного лака, но и идентифицировать добавленные к нему другие органические материалы. Особый интерес этот метод представляет при изучении сильно деградированных археологических лаковых объектов. В данной работе исследован ряд артефактов, обнаруженных в ходе археологических раскопок на территории Забайкалья в могильнике Оргойтон.

Ключевые слова: пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия, восточные лаки, термохимолиз, термометилирование.

DOI: 10.31857/S0044450222070076

Интенсивное развитие физико-химических методов анализа расширяет возможности исследования химического состава объектов различной природы, в том числе и при технико-технологических исследованиях археологических объектов. В идентификации органических материалов, входящих в состав артефактов (в частности, сильно деградировавших археологических материалов), представляющих из себя нелетучие высокомолекулярные соединения, помогает метод пиролитической хромато-масс-спектрометрии. Продукты пиролиза, термически осуществляемого гидролиза и метилирования с использованием гидроксида тетраметиламмония [1–4] или силилирования с использованием гексаметилдисилазана [5], зарегистрированные методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (**ГХ-МС**), позволяют идентифицировать состав исходных образцов.

Восточный лак служит для сохранения и декорирования поверхностей различных материалов. Основной компонент восточного лака получают из сока лаковых деревьев, произрастающих в Восточной Азии. Этот густой сок, фактически смола, затвердевает в определенных температурно-влажностных условиях при контакте с воздухом, и после полимеризации в обычно применяемых растворителях нерастворим. Обработанная поверхность нанесенного лака очень прочная, обладает высокой степенью блеска.

В Восточной Азии существуют три типа лаковых деревьев и все они относятся к семейству Анакардиевых: Rhus verniciflua (Toxicodendron vernicifluum), растущие в Китае, Японии и Корее; Rhus succedanea (Toxicodendron succedaneum) во Вьетнаме и на Тайване; и Melanorrhea usitata (Gluta usitata) в Бирме, Таиланде и Камбодже [5–9].

Соки деревьев из семейства Анакардиевых представляют собой сложные эмульсии типа вода в масле, состоящие из замещенных дигидроксибензолов, замещенных фенолов, углеводов, гликопротеинов и фермента лакказы [10]. Водная фаза состоит из смеси воды (20–30%), гидрофильных моно-, олиго- и полисахаридов (5–6%) и ферментов (1%), последние отвечают за полимеризационное превращение сока в сшитую по-

лимерную сетчатую структуру [10]. Масляная фракция, из которой в основном и формируется лак при полимеризации, состоит из смеси дигидроксибензолов (60–70%), замещенных в положениях 3 или 4 насыщенными и ненасыщенными линейными алифатическими боковыми цепями, и небольшого количества фенольных соединений (3%). Сок также содержит нерастворимые в воде гликопротеины (2–3%). Общее название смеси компонентов масляной фазы для сока деревьев Rhus verniciflua – урушиол, для Rhus succedanea – лаккол, для Melanorrhea (Gluta) usitata – тициол. Для смесей компонентов урушиола и лаккола наиболее характерна структура пирокатехина (1,2-дигидроксибензола), замещенного в 3-ем положении алифатическими цепями C15 и C17 соответственно. Для тициола характерны производные пирокатехина и резорцина (1,3-дигидроксибензола) с алифатическими заместителями C17 и алкилбензолами [11–13].

Пленка восточного лака имеет очень высокую твердость и практически нерастворима, поэтому исследование такого материала затруднено. Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия позволяет анализировать такие объекты, так как в этом случае пиролизу (или термохимолизу) подвергается непосредственно навеска образца, а не его раствор или экстракт. При этом не только минимизированы потери искомых веществ, но и значительно сокращена продолжительность анализа (пробоподготовка, практически отсутствует). Показано, что использование пиролиза в сочетании с онлайн метилированием является более предпочтительным методом, так как позволяет детектировать большее количество компонентов лака (включая полярные вещества), чем при использовании прямого пиролиза [6, 14].

Метод термохимолиза позволяет идентифицировать многочисленные компоненты лакового покрытия. Показано, что в результате термометилирования в сочетании с пиролизом образцов лаков Анакардии [12, 13, 15, 16] методом ГХ-МС регистрируются различные дигидроксиалкилбензолы, дигидроксифенилбензолы, фенолы, фенилфенолы, алкилбензолы и углеводороды, которые можно рассматривать в качестве биомаркеров лаков. Для каждой разновидности восточных лаков характерны определенные гомологические ряды указанных веществ, с различной максимальной длиной боковой цепи и с наибольшим содержанием одного из членов того или иного гомологического ряда.

Например, показано, что в ходе прямого пиролиза лака уруси (из Toxicodendron vernicifluum), на полученной хроматограмме присутствует гомологический ряд дигидроксиалкилбензолов, имеющих максимальную боковую цепь длиной 15 атомов углерода (пентадецилкатехол $C_{15}H_{31}C_6H_3(OH)_2$), фенолов и углеводородов с длиной цепи от C3 до C15, причем в наибольшем количестве наблюдается предельный углеводород C7. В случае лаккола (из Toxicodendron Succedanea) присутствует та же серия, но максимальная длина боковой цепи в гомологическом ряду дигидроксиалкилбензолов составляет 17 атомов углерода (гептадецилкатехол $C_{17}H_{31}C_6H_3(OH)_2$), а в ряду углеводородов присутствуют C3–C17, при этом в наибольшем количестве присутствует предельный углеводород C9. Для тициола (из Gluta usitata) характерно присутствие значительного количества алкилбензолов с относительно меньшими количествами дигидроксифенилбензолов и фенилфенолов [6, 9, 15, 17].

При проведении термометилирования в условиях пиролиза на хроматограмме присутствует гомологический ряд анизолов и диметоксибензолов, которые образуются соответственно из фенолов и замещенных дигидроксибензолов, и которые также в равной степени характерны для трех видов Анакардии [16].

Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии в сочетании с одновременным осуществлением термометилирования не только позволяет определить конкретный тип восточного лака, но и дает возможность идентифицировать большее количество органических компонентов слоев лакового покрытия [16, 18]. В результате применения этого метода образуется широкий спектр маркерных соединений, которые могут быть использованы для выявления как различных содержащих дигидроксибензол компонентов, так и различных добавок к лаку, таких как масла, натуральные смолы, белки, крахмал и некоторые пигменты. Данный метод позволяет регистрировать как неполярные компоненты, так и полярные соединения, такие как жирные кислоты. Большую часть компонентов регистрируют в виде метиловых производных исходных соединений. Для анализа достаточно очень незначительного количества образца (от 0.2 мг), что очень важно при исследовании объектов культурного наследия. Одно из существенных преимуществ термохимолиза с использованием гидроксида тетраметиламмония состоит в том, что он позволяет обнаруживать химические соединения, образовавшиеся в результате старения и окисления всех трех видов лаков Анакардии. Впервые этот факт был установлен Чиавари и Маззео [19], когда они обнаружили в искусственно состаренном лаке уруси неидентифицированное соединение с характеристичным значением $m/z = 294$. Это соединение также обнаруживали в китайских лакированных старинных артефактах. Его идентифицировали позднее [16] как метил-8-(2,3-диметоксифенил)октаноат и назвали в честь впервые опубликовавшего его автора мацеиновой кислотой. Это соединение является представителем гомологического ряда метиловых эфиров ω-(2,3-

диметоксифенил) алкановых кислот C_6–C_{12}, которые авторы публикации [16] назвали кислотными катехолами (acid catechols). Эти соединения являются продуктами реакций окисления ненасыщенных боковых цепей замещенных дигидроксибензолов.

Мацеиновая кислота (n = 8) является доминирующим членом гомологического ряда метиловых эфиров ω-(2,3-диметоксифенил) алкановых кислот, образующихся в состаренном урушиоле и тициоле. Для лаккола таковым является арлеиновая кислота (n = 10) [16].

Использование термохимолиза в сочетании с активно развивающейся хемометрикой позволяет осуществлять обработку больших баз данных зарегистрированных химических соединений [16, 18].

Объектами данного исследования были фрагменты лаковых деталей китайской колесницы, которая, вероятно, представляла небольшой одноосный экипаж [20], и лакового покрытия практически полностью разрушенных неидентифицируемых, скорее всего, столовых предметов, найденных в "княжеском" кургане могильника Оргойтон. Могильник находится на территории Забайкалья на левом берегу реки Селенги на территории Джидинского района Республики Бурятия. Памятник был открыт в конце XIX века Ю.Д. Талько-Гринцевичем, соотнесен им с азиатскими гуннами (хунну или сюнну) и датируется I в. до н.э.–I в.н.э. [21].

Целью данной работы являлось исследование органических компонентов лакового покрытия указанных выше образцов методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии с термометилированием и выявление органических соединений-маркеров восточных лаков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследований служили фрагменты лакированного обода и разделителей колесницы, а также мелкие фрагменты небольших лаковых декоративных изделий, найденных на различных участках могильника Оргойтон. Фрагменты лакового покрытия предметов отбирали с использованием стереомикроскопа Carl Zeiss Stemi 2000C (Германия). Толщина слоя лакового покрытия в среднем составляла 300 мкм.

Органические материалы изучали с помощью метода пиролитической хромато-масс-спектрометрии с термометилированием [4, 15, 22]. Для этого использовали хроматограф Agilent 7890B с квадрупольным масс-селективным детектором Agilent 5977NT MSD фирмы "Agilent Technologies" (США) и пиролитическую систему double-shot pyrolyzer PY-3030iD (Frontier Lab, Япония). Пиролизер был связан обогреваемым интерфейсом с хроматографом. Температура интерфейса пиролизера 320°C.

Хроматографическое разделение продуктов термохимолиза исследуемого материала проводили на капиллярной колонке HP-5MS (5%-фенил)-метилполисилоксан (30 м, 250 мкм, 0.25 мкм). Температура испарителя 350°C, деление потока 1 : 20, время включения катода источника ионов – через две минуты после старта программы нагрева термостата колонок. Скорость потока гелия через колонку 1.0 мл/мин (в режиме постоянного потока). Программа нагревания колонки: начальная температура 40°C, поддерживаемая 2 мин, скорость нагревания 6.0°C/мин, конечная температура 350°C, изотермический режим при этой температуре 30 мин. Температура интерфейса между газовым хроматографом и масс-спектрометром 320°C, температура источника ионов масс-спектрометра 230°C, температура масс-анализатора 150°C. Электронная ионизация с энергией 70 эВ. Данные регистрировали в режиме полного ионного тока. Диапазон сканирования от 50 до 600 а.е.м., скорость сканирования 10 сканов в секунду.

Навески исследуемых фрагментов лакового покрытия массой около 0.2 мг помещали в нержавеющий стальной микрососуд объемом 50 мкл. Туда же с помощью шприца для хроматографии вводили 5 мкл 25%-ного раствора гидроксида тетраметиламмония в метаноле (Sigma Aldrich). После испарения растворителя (метанола), в котором растворен дериватизирующий агент, микрососуд помещали в интерфейс пиролитической установки и обдували гелием в течение 2 мин при комнатной температуре для удаления воздуха. Далее образец подвергали пиролизу (термохимолизу) при 550°C (процесс практически мгновенный). Образующиеся продукты (и среднелетучие компоненты образца, термодесорбированные в результате его нагрева) переносились через обогреваемый интерфейс в испаритель хроматографа. Далее сконцентрированные на входе в аналитическую колонку компоненты разделяли в условиях программирования температуры термостата и регистрировали в режиме полного ионного тока. Полноту термохимолиза и переноса его продуктов и недериватизированных компонентов в ГХ-МС-систему проверяли повторным термохимолизом без добавления образца.

Зарегистрированные хроматографические пики компонентов анализируемой смеси обрабатывали с помощью программы AMDIS. Масс-спектры сравнивали с масс-спектрами образцов сравнения (метиловые эфиры жирных кислот) и масс-спектрами библиотеки NIST. Для предполагаемой идентификации зарегистрированных компонентов также применяли библиотеки масс-спектров Users' Group for Mass Spectrometry and Chromatography

(MaSC) – дискуссионного форума ученых, изучающих материалы культурного наследия, и приложение к программе AMDIS – Expert System for Characterization with AMDIS Plus Excel (RADICAL ESCAPE), специально разработанное для пополнения и использования хромато-масс-спектральных данных анализов восточных и азиатских лаков [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хромато-масс-спектрометрический анализ в режиме совместно осуществляемых пиролиза, термического гидролиза и метилирования позволил выявить пять различных классов гомологических рядов соединений, характерных для восточных лаков: алкены, алканы, алкилбензолы, алкилфенолы и алкилдигидроксибензолы [12, 16, 19]. Список обнаруженных соединений с соответствующими временами удерживания представлен в табл. 1.

Характерным признаком лака уруси является присутствие в анализируемых объектах пентадецилдигидроксибензола, мацеиновой кислоты, являющейся маркером окисленного состарившегося лака уруси, алкилбензолов с длиной цепи от С3 до С7 и *н*-алканов с длиной цепи от 7 до 15 атомов, среди которых доминирует С7 [12, 16, 24, 25].

В лаковом покрытии всех изучаемых археологических образцов обнаружены: гомологический ряд дигидроксиалкилбензолов (характеристичное значение m/z = 151 для их метиловых эфиров), где наиболее длинной цепью обладает пентадецилдигидроксибензол С15:0 (характеристичное значение m/z = 348 для метилового эфира); гомологический ряд метиловых эфиров ω-(2,3-диметоксифенил) алкановых кислот C_6–C_{12}, среди которых в наибольшем количестве содержится метиловый эфир мацеиновой кислоты (характеристичное значение m/z = 294); метилированные фенолы (m/z = 122), серия алкил- и алкенилбензолов с длиной цепи от С3 до С7 (m/z = 91) и серии углеводородов с длиной цепи от 7 до 15 атомов (m/z = 55 (алкены) и 57 (алканы)) (рис. 1).

Два обнаруженных метилированных дигидроксиалкилбензола С15:1 (характеристичное значение m/z 346) и С15:0 (характеристичное значение m/z 348) являются основными маркерами пиролиза лака уруси, в то время как присутствие метилового эфира мацеиновой кислоты (характеристичное значение m/z 294) указывает на то, что лак уруси уже подвергся окислению в процессе длительного существования [26] (рис. 1). Масс-спектры этих соединений совпадают с таковыми для веществ, обнаруженных [19] в образце искусственно состаренного китайского лака уруси. При повторном процессе термохимолиза (реагент добавляли в микрососуд из нержавеющей стали, образец – нет) зарегистрированных ранее продуктов реакции и термодесорбированных веществ на хроматограммах не обнаружено.

Помимо указанных выше соединений, во всех проанализированных образцах идентифицировали ряд жирных кислот (характеристичное значение m/z 74), что дает возможность сделать вывод о добавлении в лак в процессе изготовления липидных материалов. На соответствующей масс-хроматограмме часть пиков относится к углеводородам.

Известно, что высыхающие масла добавляют для увеличения блеска и эластичности лаковой пленки, крахмал или рисовую пасту – для увеличения ее адгезии. Добавление обоих компонентов обусловлено также экономическими причинами, это заметно сокращает расход лака [27]. Использование масла может сделать жидкий лак менее вязким, он легче полируется. Добавление масла обычно увеличивает степень блеска застывшей лаковой пленки. Масло может сделать лаковую пленку более прозрачной, но при этом пленка становится мягче и медленнее схватывается.

Маслами, используемыми в изготовлении китайских лаковых изделий, являются: перилловое, тунговое, кунжутное и льняное, а также масло сального дерева [28]. Считается, что на протяжении длительного периода времени чаще использовали перилловое и тунговое масла [29]. Перилловое масло (в связи с лаком) упоминается в медицинском тексте времен династии Хань (206 г. до н.э.–220 г. н.э.), а тунговое масло обнаружено при исследовании некоторых лаковых изделий из погребений в Мовандуй [24] (первая половина II в. до н.э.). Информация о добавлении к сырому лаку Анакардии растительного высыхающего масла имеется в работах [30, 31], посвященных исследованию археологических лакированных китайских объектов.

Для определения типа масла используют подход [32], основанный на установлении отношения площадей пиков ряда жирных кислот – азелаиновой (A), пальмитиновой (P) и стеариновой (S). Величины соотношений A/P и P/S, характерные для масел, встречающихся в восточных лаках, указаны в публикации [16].

Для фрагментов декоративных изделий из могильника Оргойтон соотношение метиловых эфиров азелаиновой и пальмитиновой кислот (A/P) оказалось в пределах от 0.8 до 1.2, а пальмитиновой и стеариновой кислот (P/S) – в пределах от 2.2 до 3.3. Согласно [16], можно предположить, что в лак было добавлено перилловое масло. Для деталей колесницы (обода и разделителей спиц) соотношение метиловых эфиров азелаиновой и пальмитиновой кислот (A/P) лежало в пределах от 0.4 до 0.5, а пальмитиновой и стеариновой кис-

Таблица 1. Соединения, обнаруженные после проведения термохимолиза навесок лаковых слоев изучаемых объектов

Название	t_R, мин	Название	t_R, мин
Гексен-2	4.52	2,3-Диметокситолуол	17.91
Гексан	4.58	*п*-Метоксистирол	17.94
Метиловый эфир гидроксиуксусной кислоты	4.72	3,4-Диметилфенол	18.10
Бензол	5.41	2,5-Диметилфенол	18.10
Гептен-1	5.85	1-Додецен	18.27
Гептан	5.99	Нафталин	18.32
Метиловый эфир бутановой кислоты	6.42	Додекан	18.47
1-Метил-1Н-пиррол	6.82	Метиловый эфир нонановой кислоты	19.03
Диметил дисульфид	6.86	3-(1-Метилэтил)фенол	19.24
Пиррол	7.16	Диметиловый эфир гександиовой кислоты	19.47
Метиловый эфир метоксиуксусной кислоты	7.25	Тридецен-1	20.60
Толуол	7.42	Тридекан	20.78
Метиловый эфир 2-метоксипропановой кислоты	7.91	2-Метил нафталин	20.91
Октен-1	7.94	1,2,3-Триметоксибензол	21.11
Октан	8.14	1-Метилнафталин	21.31
транс-2-Октен	8.30	Диметиловый эфир гептандиовой кислоты	21.76
Метиловый эфир пентановой кислоты	8.73	1,2,4- Триметоксибензол	22.39
Фурфурол	9.02	Тетрадецен-1	22.80
2,4-Октадиен	9.49	Тетрадекан	22.96
Этилбензол	9.78	Диметиловый эфир октандиовой кислоты	23.93
о-Ксилол	9.99	1,2,3,4-Тетраметоксибензол	24.01
Нонен-1	10.51	Метиловый эфир 2,3-диметоксибензойной кислоты	24.73
Стирол	10.54	Пентадецен-1	24.87
Нонан	10.74	Пентадекан	25.02
Анизол	11.23	Метиловый эфир додекановой кислоты	25.50
Метиловый эфир гексановой кислоты	11.37	Диметиловый эфир нонандиовой кислоты	25.96
Триметилфосфат	11.82	Гексадецен-1	26.83
Пропил бензол	12.25	Метиловый эфир 3,4-диметоксибензойной кислоты	26.89
Фенол	13.15	Гексадекан	26.96
Декан	13.42	Флуорен	26.98
Децен-1	13.57	1,2-Диметокси-3-гексенил бензол	27.29
Метиловый эфир 6-гептеновой кислоты	13.81	1,2-Диметокси-3-гексил бензол	27.43
3-Метиланизол	14.01	Диметиловый эфир декандиовой кислоты	27.88
Метиловый эфир гептановой кислоты	14.04	1,2-Диметокси-3-гептенил бензол	29.10
Диметиловый эфир бутандиовой кислоты	14.27	Метиловый эфир тетрадекановой кислоты	29.26
Циклопропилбензол	14.49	Метиловый эфир 3,4,5-триметокси бензойной кислоты	30.24
Инден	14.72	Фенантрен	30.63
Бутил бензол	14.98	Метиловый эфир пентадекановой кислоты	31.00
2-Метилфенол	15.00	Метиловый эфир гексадекановой кислоты	32.66
Ацетофенон	15.26	Метил 6-(2,3-диметоксифенил)гексаноат	33.11
3-Метилфенол	15.56	Метил 8-(3-метоксифенил)октаноат	34.61

Таблица 1. Окончание

Название	t_R, мин	Название	t_R, мин
2-Метоксифенол	15.84	Метил 7-(2,3-диметоксифенил)гептаноат	34.72
Метиловый эфир бензойной кислоты	15.98	Метиловый эфир октановой кислоты	35.75
Ундекан	16.01	Пирен	36.06
Метиловый эфир октановой кислоты	16.61	Метил 8-(2,3-диметоксифенил)октаноат	36.24
Диметиловый эфир пентандиовой кислоты	16.91	Метил 9-(2,3-диметоксифенил)нонаноат	37.71
1,2-Диметоксибензол	17.17	2-Пентадецилфенол	40.84
1,4-Дигидронафталин	17.41	1,2-Диметокси-3-пентадеценил бензол	41.12
		1,2-Диметокси-3-пентадецил бензол	41.43

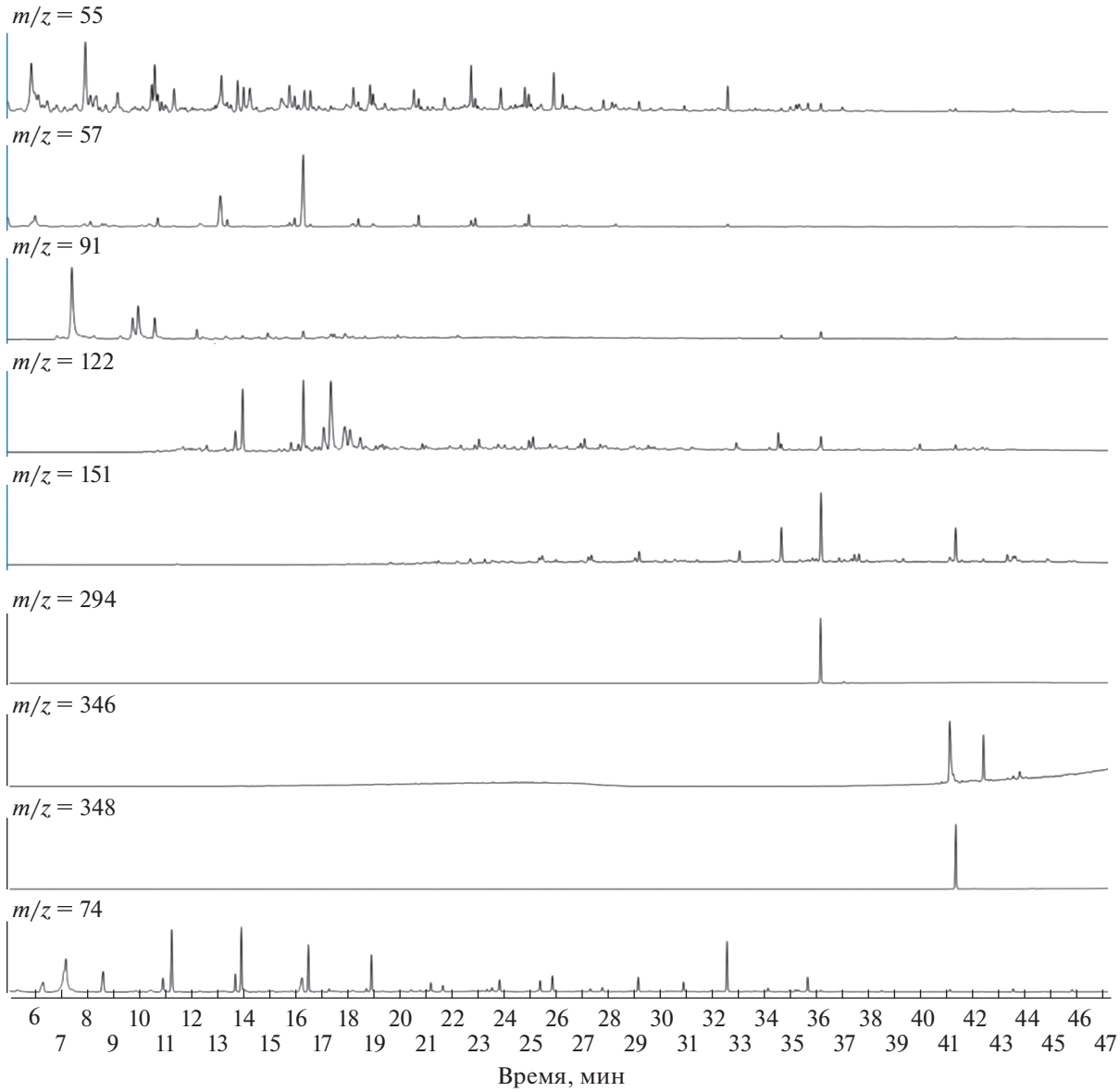

Рис. 1. Выделенные масс-хроматограммы продуктов термохимолиза лакового фрагмента из могильника Оргойтон при значениях *m/z*: 55 (алкены), 57 (алканы), 91 (алкил- и алкенилбензолы), 122 (метилированные фенолы), 151 (метилированные замещённые дигидробезнолы), 294 (метиловый эфир мацеиновой кислоты), 346 и 348 (метилированные пентадецилдигидробензолы C15:1 и C 15:0), 74 (метиловые эфиры жирных кислот).

лот (P/S) – от 0.8 до 1.1, что может соответствовать тунговому маслу [16].

* * *

Применение пиролитической хромато-масс-спектрометрии в сочетании с термометилированием позволило выявить в составе лаковых покрытий фрагментов археологических образцов из могильника Оргойтон маркеры лака уруси, активно используемого на территории древнего Китая при изготовлении декоративно-художественных и утилитарных изделий. Отношение площадей хроматографических пиков азелаиновой и пальмитиновой, а также пальмитиновой и стеариновой метиловых жирных кислот дало основание предположить, что технология изготовления исследуемых лаковых покрытий предполагала добавление периллового и тунгового масел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scalarone D., Lazzari M., Chiantore O.* Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of light-aged linseed oil // J. Anal. Appl. Pyrol. 2001. V. 58–59. P. 503. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00127-3
2. *Mazzeo R., Cam D., Chiavari G., Fabbri D., Ling H., Prati S.* Analytical study of traditional decorative materials and techniques used in Ming Dynasty wooden architecture. The case of the Drum Tower in Xi'an, P.R. of China // J. Cult. Heritage. 2004. V. 5. P. 273. https://doi.org/10.1016/j.culher.2004.06.001
3. *Ling H., Maigian N., Chiavari G., Mazzeo R.* Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry // Microchemical J. 2007. V. 85. № 2. P. 347. https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.08.003
4. *Decq L., Lynen F., Schilling M., Fremout W., Cattersel V., Steyaert D., Saverwyns S.* The analysis of European lacquer: Optimization of thermochemolysis temperature of natural resins // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. № 1007. P. 1. https://doi.org/10.1007/s00339-016-0550-5
5. *Tamburini D., Bonaducea I., Colombini M.P.* Characterization and identification of urushi using in situ pyrolysis/silylation–gas chromatography–mass spectrometry // J. Anal. Appl. Pyrol. V. 2015. V. 111. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.018
6. *Ma X.-M., Lu R., Miyakoshi T.* Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry in lacquer // Polymers. 2014. V. 6. P. 132. https://doi.org/10.3390/polym6010132
7. *Honda T., Lu R., Sakai R., Ishimura T., Miyakoshi T.* Characterization and comparison of Asian lacquer saps // Prog. Org. Coat. 2008. V. 61. № 1. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.003
8. *Lu R., Ma X. M., Kamiya Y., Honda T., Kamiya Y., Okamoto A., Miyakoshi T.* Identification of Ryukyu lacquerware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // J. Anal. Appl. Pyrol. 2007. V. 80. № 1. P. 101. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.009
9. *Honda T., Lu R., Kitano N., Kamiya Y., Miyakoshi T.* Applied analysis and identification of ancient lacquer based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 118. P. 897 https://doi.org/10.1002/app.32423
10. *Kumanotani J.* Urushi (oriental lacquer) – A natural aesthetic durable and future-promising coating // Prog. Org. Coat. 1995. V. 26. P. 163. https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00559-5
11. *Lee J., Jung S.-B., Terlier T., Lee K.-B., Lee Y.* Molecular identification of Asian lacquers from different trees using Py-GC/MS and ToF-SIMS // Surf. Interface Anal. 2018. V. 50. № 7. P. 696. https://doi.org/10.1002/sia.6460
12. *Le Ho A.S., Regert M., Marescot O., Duhamel C., Langlois J., Miyakoshi T., Genty C., Sablier M.* Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 710. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.10.024
13. *Niimura N., Miyakoshi T.* Characterization of natural resin films and identification of ancient coating // J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn. 2003. V. 51. № 4. P. 439. https://doi.org/10.5702/massspec.51.439
14. *Wang N., Liu J., He L., Zhou T., Rong B., Wang L., Zhao X.* Characterization of Chinese lacquer in historical artwork by on-line methylation pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // Anal. Lett. 2014. V. 47. № 15. P. 2488. https://doi.org/10.1080/00032719.2014.913172
15. *Niimura N., Miyakoshi T., Onodera J. Higuchi T.* Identification of ancient lacquer film using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // Archaeometry. 1999. V. 41. № 1. P. 137. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1999.tb00856.x
16. *Schilling M.R., Heginbotham A., Keulen H., Szelewski M.* Beyond the basics: A systematic approach for comprehensive analysis of organic materials in Asian lacquers // Stud. Conserv. 2016. V. 61. P. 3. https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1230978
17. *Honda T., Lu R., Yamabuki M., Ando D., Miyazato M., Yoshida K., Miyakoshi T.* Investigation of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // J. Anal. Appl. Pyrol. 2015. V. 113. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.026
18. *Okamoto S., Hondaa T., Miyakoshia T. Han B., Sablier M.* Application of pyrolysis-comprehensive gas chromatography/mass spectrometry for identification of Asian lacquers // Talanta. 2018. V. 189. P. 315. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.079
19. *Chiavari G., Mazzeo R.* Characterisation of paint layers in Chinese archaelogical relics by pyrolysis-GC-MS // Chromatographia. 1999. V. 49. P. 268. https://doi.org/10.1007/BF02467555
20. *Полосьмак Н.В., Богданов Е.С.* Ноин-улинская коллекция. Результаты работы российско-монгольской экспедиции 2006–2012 гг. Новосибирск: ИНФОЛИО, 2016. С. 176.

21. *Талько-Гринцевич Ю.Д.* Материалы к палеоэтнологии Забайкалья. СПб: Изд-во Фонд “Азиатика”, 1999. С. 123.

22. *Burmester A.* Urushi: Proceedings of the 1985 Urushi study group. Los Angeles: J. Paul Getty Trust, 1988. P. 163.

23. *Keulen H., Schilling M.* AMDIS & EXCEL: A powerful combination for evaluating THM-Py-GC/MS results from european lacquers // Stud. Conserv. 2019. V. 64. № 1. P. 74. https://doi.org/10.1080/00393630.2019.1594580

24. *Lu R., Kamiya Y., Miyakoshi T.* Applied analysis of lacquer films based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // Talanta. 2006. V. 70. P. 370. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.02.050

25. *Pitthard V., Wei S., Miklin-Kniefacz S., Stanek S., Griesser M., Shreiner M.* Scientific investigations of antique lacquers from a 17th-century Japanese ornamental cabinet // Archaeometry. 2010. V. 52. P. 1044. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2009.00513.x

26. *Pitthard V., Stanek S., Griesser M., Jordan C., Miklin-Kniefacz S., Miklin R.* The technical investigation of an eighteenth-century Chinese imperial carved lacquer screen and its role in developing an appropriate conservation treatment // Stud. Conserv. 2016. V. 61. P. 97. https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1227117

27. *Honda T., Lu R., Yamabuki M., Ando D., Miyazato M., Yoshida K., Miyakoshi T.* Investigation of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // J. Anal. Appl. Pyrol. 2014. V. 113. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.026

28. *Heginbotham A., Chang J., Khanjian H., Shilling M.R.* Some observations on the composition of Chinese lacquer // Stud. Conserv. 2016. V. 61 P. 28. https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1230979

29. *Chang J., Schilling M.R.* Reconstructing lacquer technology through Chinese classical texts // Stud. Conserv. 2016. V. 61. P. 38. https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1227115

30. *Wei S., Song G., He Y.* The identification of binding agent used in late Shang Dynasty turquoise-inlayed bronze objects excavated in Anyang // J. Archaeol. Sci. 2015. V. 59. P. 211. https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.04.021

31. *Wei S., Pintus V., Pitthard V., Schreiner M., Song G.* Analytical characterization of lacquer objects excavated from a Chu tomb in China // J. Archaeol. Sci. 2011. V. 38. P. 2667. https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.05.026

32. *Mills J.S.* The gas chromatographic examination of paint media. Part I. Fatty acid composition and identification of dried oil films // Stud. Conserv. 1966. V. 11. P. 92. https://doi.org/10.1179/sic.1966.011