



Аналитический подход к определению состава
покровных лаков на музейных объектах с помощью
метода газовой хромато-масс-спектрометрии

Колунтаев Д. А. к. б. н., научный сотрудник отдела исследований и разработок, ООО Интерлаб, Россия, Москва
Кадикова И. Ф., зав. лабораторией физико-химических исследований ГОСНИИР, Россия, Москва
Морозова Е. А., научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований ГОСНИИР, Россия, Москва

Ключевые слова

Газовая хромато-масс-спектрометрия, покровные лаки, художественные произведения, канифоль, даммара, мастикс, копал.

Резюме

В ходе настоящего исследования была выполнена разработка анализа покровных лаков и природных смол известного ботанического происхождения с целью их комплексной характеристики и определения специфических биомаркеров. В практической же части работы было выполнено исследование образцов покровного лака с двух предметов из собрания каджарской живописи Государственного музея искусств народов Востока.

Анализ состава покровных лаков¹ - одна из важных стадий исследования произведений живописи, необходимая для подбора методики реставрации картины. Однако детальная химическая характеристика покровных лаков является сложной аналитической задачей из-за большого числа исходных материалов, которые использовались для их приготовления, а также многочисленных рецептов. По своему составу лаки представляют собой смесь множества схожих химических веществ из класса ненасыщенных углеводородов (терпенов), сложных спиртов, эфиров, кислот, растворённых в различных высыхающих маслах или летучих растворителях. Следовательно, химическая характеристика таких материалов и особенно их определение в старинных художественных объектах, требует подробного изучения всех компонентов на молекулярном уровне [1].

Первые рецепты приготовления покровных лаков были описаны уже в XII веке монахом Теофилом в компиляции *“Schedula diversarum artium”* (перевод. «Список различных искусств»). Согласно его работе, лаки приготавливали путём кипячения натуральных смол, таких как сандарак, мастика или канифоль в льняном или ореховом масле [5, 6–10]. Итальянский художник Ченнино Ченнини (последняя треть XIV в. — середина XV в.), часто упоминал в своей работе «Il Libro del Arte» [11] жидкие краски (Vernice liquida), которые также представляли собой раствор сандарака в льняном масле [7, 11].

Прямое воздействие окружающей среды на поверхность лаков делает их наиболее уязвимой частью художественных произведений [5]. За счёт реакции окисления лаки подвергаются быстрому разрушению, помутнению, растрескиванию и неизбежному пожелтению. Пожелтевший лак сильно искажает внешний вид объекта, при этом меняются не только основные цвета, но также контраст и баланс между другими цветами. Такой эффект особенно заметен на работах старых мастеров. Как пример, на рисунке 1 представлен модельный цветовой массив с двумя перекрывающимися жёлтыми полосами разной интенсивности. Очевидно, что некоторые цвета значительно меняют свои оттенки (серый и голубой цвет), а какие-то цвета почти не чувствительны к наложению жёлтой полосы (красный и оранжевый).

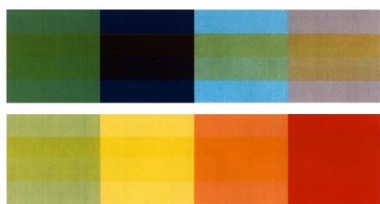


Рис. 1. Искажение цвета двумя перекрывающимися желтыми полосами разной интенсивности.

Вследствие этого пожелтевший лак необходимо удалять и заменять на новый, чтобы восстановить первоначальный колорит художественного произведения [12]. Безусловно, подобное реставрационное вмешательство — нежелательная и крайняя мера, однако во многих случаях произведение без неё не будет иметь экспозиционный вид. Неслучайно в XVI в. итальянский искусствовед Джованни Баттиста Арменини так

¹ В данном обзоре рассматриваются только покровные лаки на основе природных компонентов.

описывал действия покровных лаков: *[Они] «оживляют, вытягивают цвета и очень долго сохраняют их красоту. Лак также способен выявить все мельчайшие детали в работе, делая их очень четкими»* [13]. Наглядный пример восстановления цветовой палитры картины представлен на рисунке 2. Хорошо видно, как из-за пожелтевшего покровного лака колорит меняется в сторону преобладания коричневых оттенков и картина выглядит условно «плоской» (теряется глубина композиции). После удаления пожелтевшего лака контраст между изображением архитектурных элементов и голубого неба возвращает объем внутреннему пространству картины [13].

Рис. 2. Картина до (слева) и после (справа) удаления пожелтевшего лака (Вильгельм Мейер, сцена дуэли перед руинами церкви, 1831 г. Швейцарский институт исследований в области искусства [12]).



Наиболее распространённым аналитическим методом изучения покровных лаков является газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС), которая позволяет детектировать и идентифицировать присутствие определённых биомолекулярных маркеров на основании концепции, зародившейся в научном направлении - хемофоссилии («изучение окаменелостей»). Основная идея концепции состоит в том, что, когда определенные природные соединения преобразуются в осадочные породы, они претерпевают ряд изменений в ходе диагенеза (или «созревания»). Первоначальные соединения теряют свои функциональные группы, но их основной углеродный скелет остается нетронутым. Таким образом, появляется возможность установления связи «прекурсор – продукт» между встречающимися в природе соединениями и их аналогами, соответственно присутствующими в отложениях [2]. Подобная идентификация биомаркеров важна для получения информации о типе органических веществ, которые изначально присутствовали в объекте, и, как следствие, для понимания процессов «созревания» органических веществ, которые и изменили их исходный состав [1].

Как уже было отмечено ранее, издавна покровные лаки приготавливали путём кипячения натуральных смол в высыхающих маслах. Следовательно, главной задачей, помимо определения типа смолы, также является и реализация одновременной идентификации и характеристики масляного составляющего покровного лака. Широко используемый подход идентификации масла с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии основан на определении индекса соотношения содержания пальмитиновой к стеариновой кислоте (*C16/C18 или P/S*) [14 – 19]. Такое соотношение не зависит от процесса старения исследуемого объекта и, таким образом, является идеальным маркером при идентификации и характеристике высыхающего растительного масла [20]. Впервые подобный подход был предложен Миллсом для исследования масла в составе связующих красок в 1996 году [21].

Однако методика идентификации природных смол на сегодняшний день не столь распространена в лабораторной практике. Несмотря на высокую селективность хроматографических методов разделения, получаемые профили экстрактов смол представляют собой комплексные хроматограммы, которые трудно интерпретировать без дополнительных инструментов выделения пиков. Кроме того, только несколько природных терпеноидных соединений коммерчески доступны в качестве аналитических стандартов. По этой причине анализ эталонного сырья известного ботанического происхождения является важным шагом в создании аналитических процедур и последующей интерпретации данных биомаркеров.

В ходе настоящего исследования был выполнен ряд анализов эталонного сырья (природных смол) известного ботанического происхождения с целью их комплексной характеристики и определения специфических биомаркеров. Также в ходе исследования апробирован подход к анализу масляного составляющего лаков. В практической же части работы было выполнено исследование образцов покровного лака с двух предметов из собрания каджарской живописи Государственного музея искусств народов Востока.

Материалы и методы

Для разработки процедуры экстракции биомолекулярных маркеров природных смол, а также поиска их структурно-характеристических ионов было предложено использовать несколько эталонных образцов. В частности, образцы канифоли, мастикса и даммары были взяты из коллекции Государственного научно-исследовательского института реставрации (ГОСНИИР, Москва). Образец манильского копала был куплен в специализированном художественно-реставрационном магазине (г. Москва). Внешний вид эталонных образцов представлен на рисунке 3.



Рис. 3. Эталонные образцы лаков:
1 – Даммара; 2 и 4 – Канифоль;
3 – Мاستикс; 5 – Манильский копал.

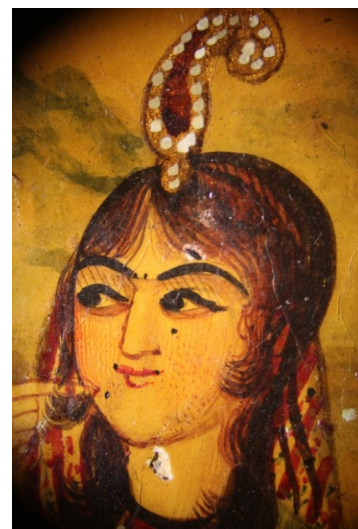
Процедура экстракции целевых соединений, а также непосредственная очистка экстрактов перед выполнением анализа является одним из важных этапов в реализации надёжного и высокочувствительного аналитического метода. Особенно это имеет большое значение при работе с произведениями изобразительного искусства, поскольку с уникального объекта может быть отобрана только очень маленькая проба. В таком случае методы экстракции целевых биомаркеров должны быть эффективными и по возможности универсальными (*один метод для характеристики всех компонентов образца*). Поэтому в настоящей работе был реализован единый метод пробоподготовки, предложенный ранее для определения связующих масел [22].

В ходе подготовки пробы покровного лака к анализу, образец подвергали кислому метанолизу с образованием метиловых эфиров жирных кислот с помощью подкисленного раствора метанола ($1,2M\ HCl/MeOH$) с последующей их экстракцией гексаном. Далее слой гексана высушивали при температуре $70^{\circ}C$ и сухой остаток дериватизировали смесью N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамидом ($BSTFA$) с 1% $TMCS$ (*триметилхлорсилан*) при $80^{\circ}C$ для получения TMS-производных гидроксикислот, спиртов и углеводов. Гексан, метанол, дихлорметан, концентрированная соляная кислота (37%), дериватирующие реагенты - все используемые в эксперименте вещества имели классификацию, как особо чистые или марку качества «HPLC grade».

Объекты исследования

К исследованию были предоставлены два образца покровного лака с крышки переплета (рис. 4А) и крышки ларца (рис. 4Б) из собрания каджарской живописи Государственного музея искусств народов Востока.

Рис. 4А. Крышка переплета. Иран, первая половина XIX в. Папье-маше, грунт, краски клеевые, золото, лак, металл, формовка, живопись. Дл. 22,9; ш. 34,5 см.



увеличенный фрагмент
изображения

Рис. 4Б. Крышка ларца (фрагмент). Иран, вторая половина XIX в. Папье-маше, грунт, краски клеевые, золото, лак, формовка, живопись. 30,5×5,7 см.



Данные предметы изучались в Лаборатории физико-химических исследований ГОСНИИР с целью определения художественных материалов, а также технологических приемов художников, работавших в Иране эпохи Каджаров. Предварительно грунт и красочный слой предметов были исследованы методами поляризационной микроскопии, ИК-микроспектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, что позволило идентифицировать набор пигментов и, таким образом, определить палитру художников данного региона в XIX в. - это свинцовые белила, искусственный ультрамарин, индиго, берлинская лазурь, швейнфуртская зеленая, киноварь, свинцовый сурик, охры различных цветов, красный органический пигмент, аурипигмент, барит, кальцит, алюмосиликаты. Также в оформлении данных предметов активно использовались металлические пигменты на основе медных сплавов, таких как томпак (разновидность латуни с содержанием меди 88—97% и цинка до 10%), латунь и бронза для имитации золота. Однако наиболее интересным приемом является использование лака, который здесь выполняет не только защитную, но и художественную функцию, значительно меняя колорит красочного слоя. Особенно хорошо это видно в местах утрат лакового покрытия (рис. 5). Предварительное исследование методом ИК-микроспектроскопии показало, что в составе покровного лака присутствует природная смола и масло, однако для определения точного состава необходимо использование метода газовой хромато-масс-спектрометрии.

Рис. 5. Места утраты лакового покрытия на крышке ларца (*фотография слева*) и крышке переплёт (*фотография справа*).



Аналитическое оборудование и режимы экспериментального метода

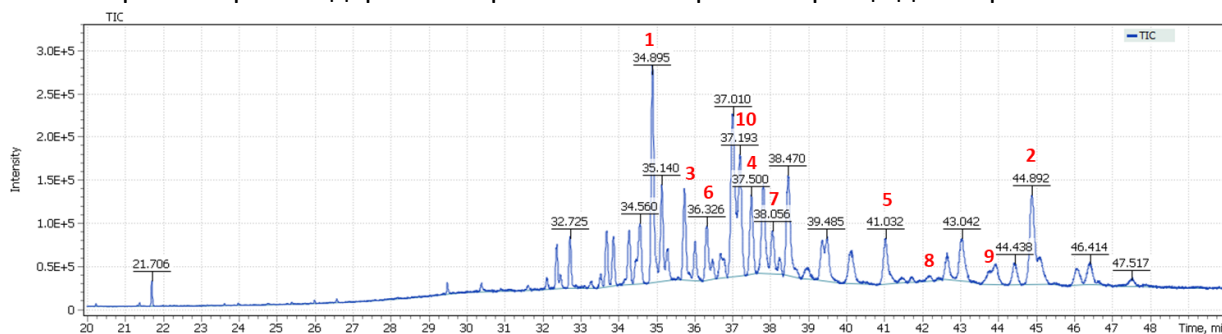
Анализы полученных экстрактов покровных лаков были выполнены с помощью хромато-масс-спектрометрической системы Маэстро-αМС (Россия). Ионизацию молекул выполняли в источнике ионов электронной ионизацией с энергией ионизирующих электронов 70 эВ при температуре 230°C. В экспериментах использовали хроматографическую капиллярную колонку Mega-5MS (Mega, Италия) длиной 30 м, с внутренним диаметром 250 мкм и толщиной фазы 0,25 мкм.

В зависимости от этапа исследования использовали различные режимы работы квадрупольного масс-фильтра. В частности, для анализа эталонных образцов смол использовали стандартный режим сканирования ионов в указанном массовом диапазоне (SCAN). Для детектирования же следовых количеств биомаркеров смол в представленных на исследование объектах (рис. 4) использовали уже режим смешанного (циклического) сканирования (SCAN/SIM), при котором масс-фильтр помимо сканирования ионов в указанном массовом диапазоне также выполнял селекцию строго выделенных характеристических ионов. Такой подход позволил оценить не только присутствие биомаркеров в составе образцов, но также и характеризовать тип высыхающего масла, которое использовали для приготовления покровных лаков. Детально параметры работы хроматографической системы и режимы работы масс-детектора представлены в таблице 1. В качестве примера на рисунке 6 представлена хроматограмма образца даммары.

Табл. 1. Режимы хроматографического разделения.

<i>Параметры</i>	<i>Режимы сбора данных</i>
<i>Хроматографическая колонка</i>	Mega-5MS (30 м, 0.25 мм I.D.; 0,25 μм)
<i>Испаритель</i>	Split/Splitless (лайнер «Single Taper»: Restek 4 мм x 6,3 x 78,5)
<i>Объём инжектируемой пробы</i>	1,0 мкл
<i>Режим работы испарителя</i>	Splitless, время работы режима 1 мин, далее 70 мл/мин
<i>Температура испарителя</i>	290°C
<i>Градиент температуры печи</i>	60°C – 2,0 мин; 10,0°C/мин до 200°C – 0,0 мин; 6,0°C/мин до 280°C – 35,0 мин
<i>Тип и скорость газа-носителя</i>	(гелий) 1 мл/мин
<i>Температура интерфейса МС</i>	280°C
<i>Температура источника</i>	230°C
<i>Режим работы масс-спектрометрической системы</i>	SCAN/SIM
<i>Диапазон сканирования</i>	50 – 500 Да
<i>Структурно-характеристические ионы</i>	Перечень ионов представлен в табл. 2 ниже
<i>Время задержки на выход растворителя</i>	6,5 мин

Рис. 6. Хроматограмма дериватизированного экстракта образца даммары.



1. Dammarenic acid methyl ester; 2. Ursolic aldehyde; 3. 4-Campestene-3-one; 4. α -Amyrin (TMS); 5. Lup-20(29)-en-28-al, 3-(trimethylsilyl)oxy, (3 β)-; 6. Olean-18-ene; 7. Lupeol TMS; 8. Dammaran-3-one, 20,24-epoxy-25-hydroxy; 9. Urs-12-en-28-al, 3-(acetyloxy)-, (3 β)-; 10. Lup-20(29)-en-3-one

Изучение индивидуальных биомаркеров в эталонных образцах различных смол

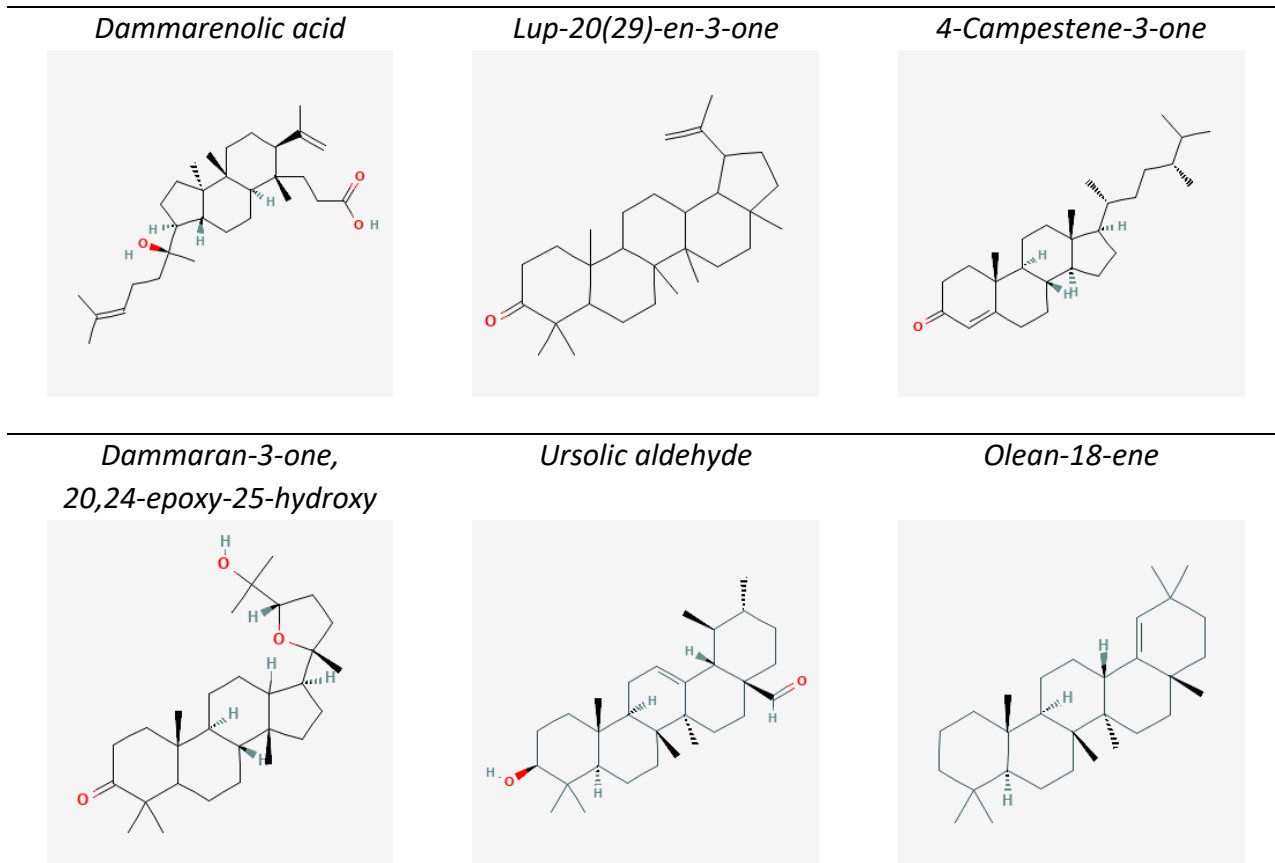
Даммара

Даммара является продуктом выделения деревьев семейства диптерокарповых [23], которые растут на Малайзийских островах, в Индии и других тропических местах [24, 25]. Даммара относится к светлым мягким смолам, является бесцветной либо слегка желтоватой, стекловидной в изломе. Насчитывается несколько видов даммары, которые немного отличаются химическим составом, цветом, плотностью и другими характеристиками. В основном же это тритерпеноидная смола, содержащая множество тритерпенов и продуктов их окисления. Многие из них представляют собой низкомолекулярные соединения такие как даммаран, даммареноловая кислота, олеанан, олеаноновая кислота и другие [31].

Из всех свойств даммары наиболее важным для живописи бесспорно является её большая светостойкость: при старении она не желтеет или желтеет лишь незначительно, чем превосходит все прочие мягкие смолы. Поэтому она является наиболее широко применяемым сырьём для изготовления живописных лаков и вяжущих веществ [26].

В ходе выполнения работы масс-спектры компонентов эталонного образца даммары интерпретировали согласно литературным данным [1, 27–30], а также использовали систему линейных индексов удерживания Ковача в тандеме с коммерческой библиотекой масс-спектров NIST20 (NIST, США). Молекулярные структуры некоторых детектированных компонентов представлены на рисунке 7. Согласно проведённому исследованию, основными компонентами профиля смолы были соединения: даммарадиенон, даммарадиенол, урсановый альдегид и производные олеаноновых соединений.

Рис. 7. Молекулярные структуры некоторых компонентов в экстракте даммары.



В результате проведённых исследований было отмечено, что аналогичные даммарановые соединения встречаются также и в мастичной смоле, но с относительно более высоким содержанием олеаноновых соединений. Такое наблюдение согласуется с литературными данными [27]. Таким образом, в ходе выполнения работы была решена задача выделения целевых маркеров, отличающих даммаровую смолу и мастикс. В частности, как представлено на рисунке 8, даммарадиенол и урсановый альдегид отсутствуют в мастиксе и могут использоваться как биомаркеры идентификации покровного лака на основе даммары.

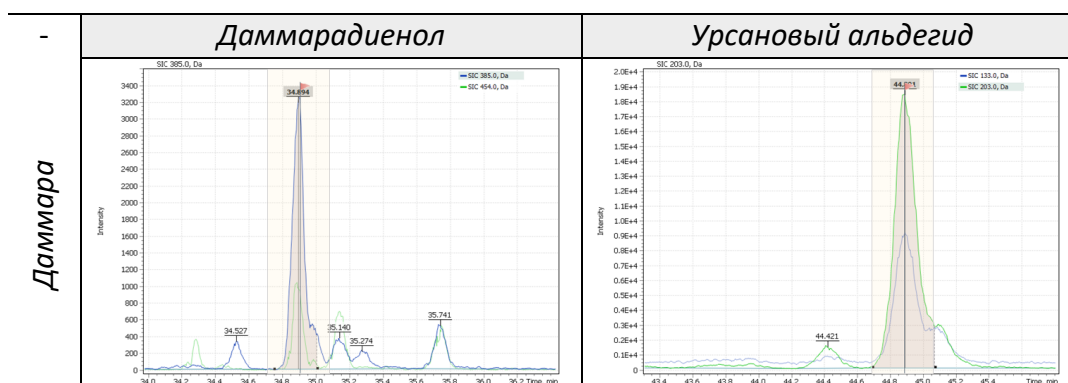
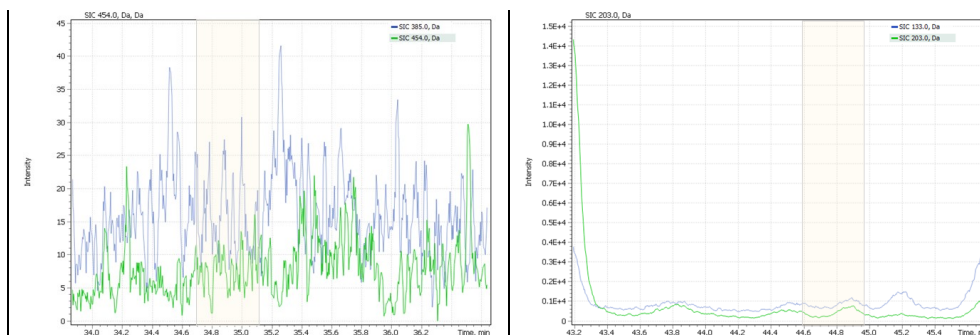


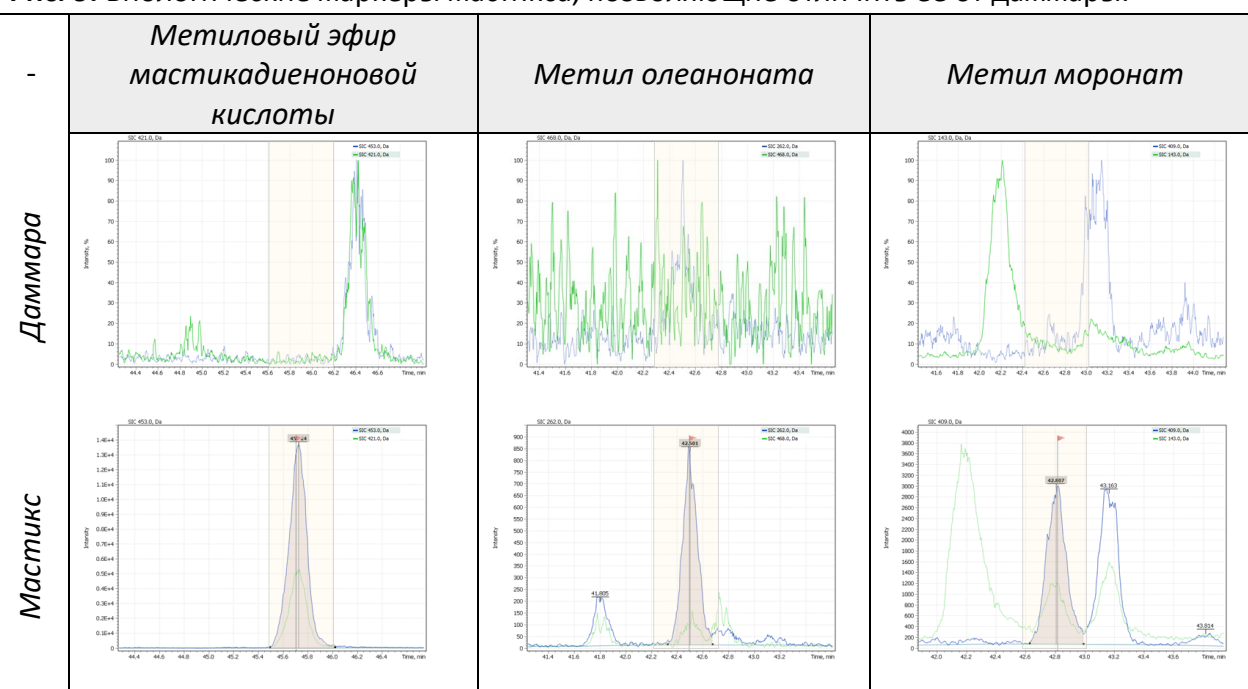
Рис. 8. Отличительные биологические маркеры даммары и мастикса.

Мастикс



С другой стороны, такие компоненты, как метил олеанонат (olean-12-en-28-oic acid, 3-охо-, methyl ester), метил моронат (olean-18-en-28-oic acid, 3-охо-, methyl ester) и метиловый эфир мастикадиеноновой кислоты, отсутствуют в профиле экстракта даммары и также могут рассматриваться как биологические маркеры при идентификации мастикса (рис. 9).

Рис. 9. Биологические маркеры мастикса, позволяющие отличить ее от даммары.



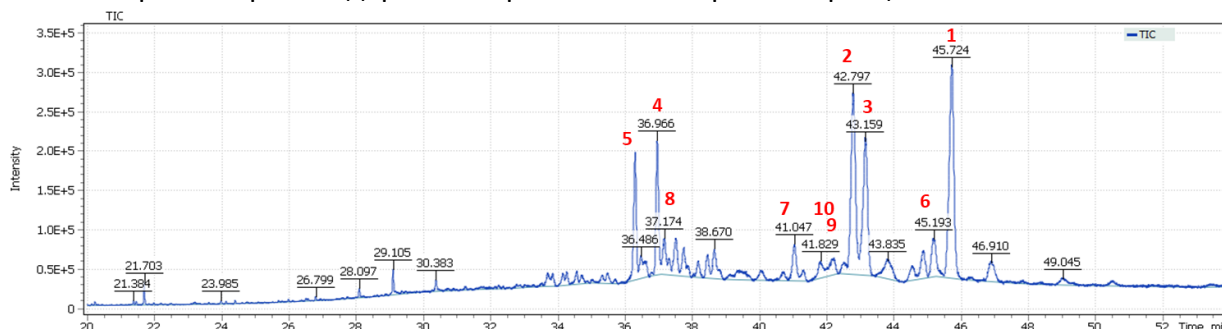
Мастикс

Мастикс – это ароматическая смола, которая вытекает из коры мужских деревьев мастикового дерева (*Pistacia lentiscus*). Ареал произрастания деревьев в основном сосредоточен на побережье Средиземного моря, но наилучшей считается смола, получаемая с греческого острова Хиос. Мастиковый куст самопроизвольно выделяет из своей коры бальзам, который спустя три недели отвердевает на воздухе до эластичной смолы с ароматным запахом и приятным вкусом. От даммары мастикс отличается тем, что хорошо растворяется в этиловом спирте и ацетоне, а при старении приобретает жёлтый или оранжевый оттенок.

Мастикс содержит более 90% резенов и смоляных кислот, а также 1—3% эфирного масла, в состав которого входит пинен, который придает мастиксу скипидарный запах [26]. Хроматографический профиль дериватизированного экстракта смолы представлен

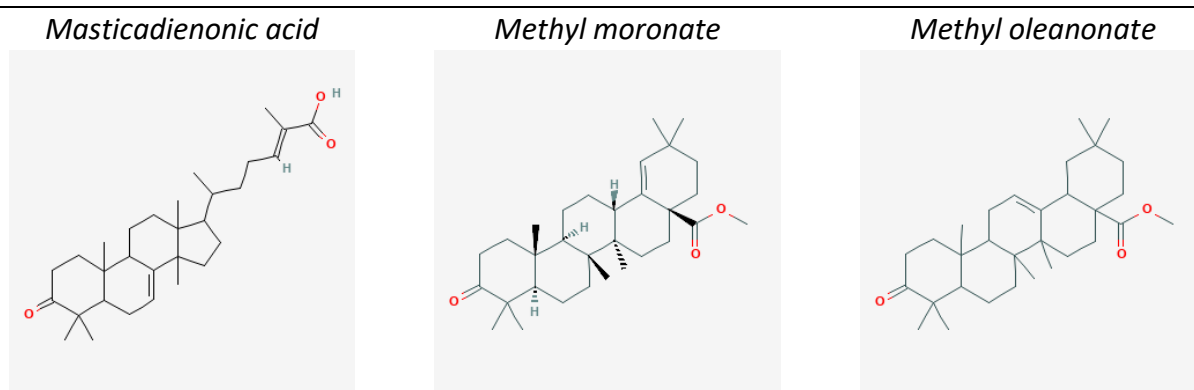
на рисунке 10. Молекулярные структуры основных характеризующих компонентов представлены на рисунке 11.

Рис. 10. Хроматограмма дериватизированного экстракта образца мастикса.



1. Masticdienonic acid, methyl ester; **2.** Methyl moronate (olean-18-en-28-oic acid, 3-oxo-, methyl ester); **3.** 14,17-Nor-3,21-dioxo-6-amyrin, 17,18-didehydro-3-dehydroxy-; **4.** Olean-12-en-3-ol, acetate, (3 β)-; **5.** Olean-18-ene; **6.** 3-Oxoallobetulane; **7.** Ursa-9(11),12-dien-3-one; **8.** Oleana-11,13(18)-diene; **9.** Dammaran-3-one, 20,24-epoxy-25-hydroxy-; **10.** Methyl oleanonate (olean-12-en-28-oic acid, 3-oxo-, methyl ester);

Рис. 11. Молекулярные структуры некоторых детектированных компонентов в экстракте мастикса.



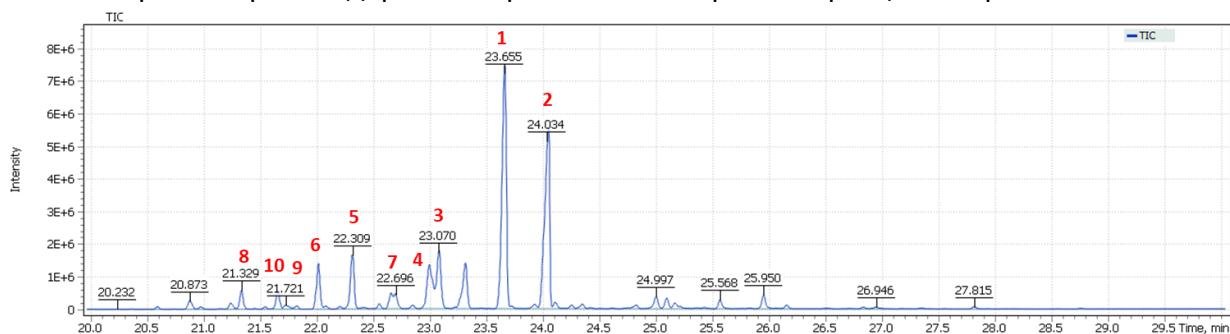
Канифоль сосновая

Канифоль является смолой хвойных деревьев, которая представляет собой твёрдый остаток, получаемый при дистилляции терпентинного бальзама, добываемого из разных видов сосны. Канифоль содержит 90% свободных изомерных смоляных кислот (с общей формулой $C_{20}H_{30}O_2$) и небольшое количество резенов (C_{20} -, C_{25} - и C_{30} -углеводороды) и резенолов (смоляные спирты), а также жирные кислоты. Наиболее устойчивыми изомерами смоляных кислот являются абиетиновая и пимаровая кислоты. Эти кислоты, сходные по составу, имеют две ненасыщенные связи и поэтому легко окисляются на воздухе. Всё это является следствием того, что канифоль со временем становится менее растворимой и в результате приобретает коричневый оттенок.

Канифоли отличаются между собой не только происхождением, но и составом. Согласно литературным данным, основным компонентом французской канифоли является пимаровая кислота, а американской канифоли – абиетиновая кислота. Также канифоль добавляют и в более дорогие смолы – шеллак, даммару, сандарак, что с одной стороны приводит к удешевлению получаемого продукта, а с другой - к снижению общего

качества получаемых лаков [26]. Хроматографический профиль экстракта канифоли сосновой представлен на рисунке 12.

Рис. 12. Хроматограмма дериватизированного экстракта образца канифоли.

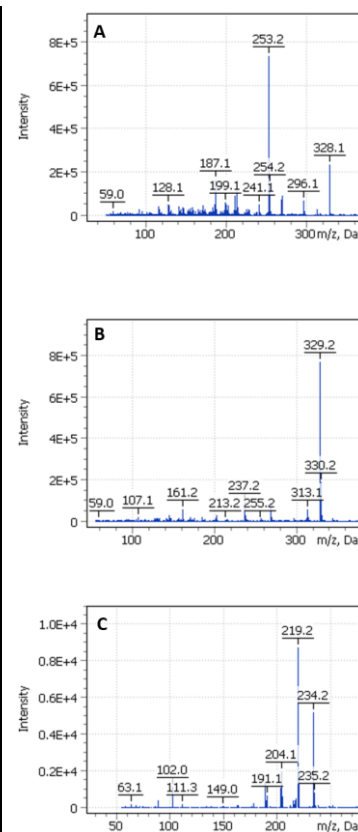
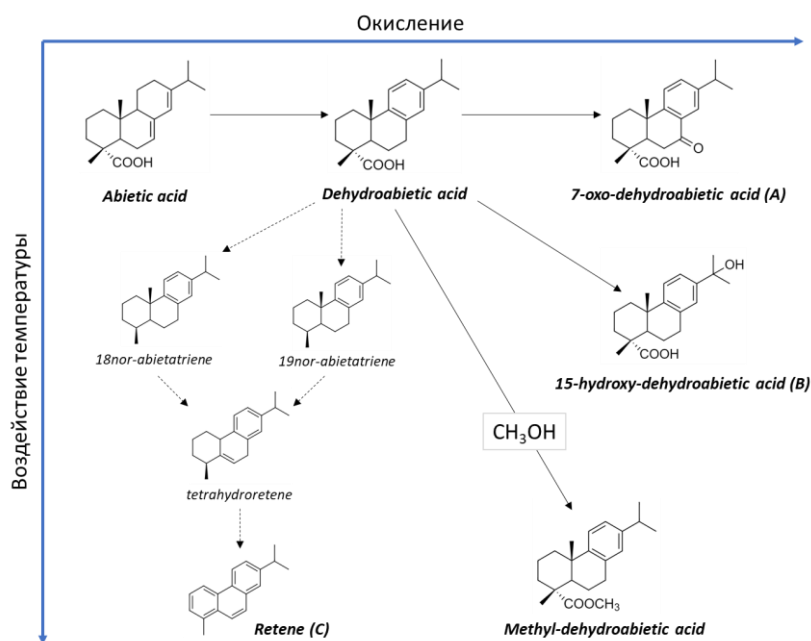


1. Methyl abietate; **2.** Abietic acid, trimethylsilyl ester; **3.** Methyl dehydroabietate; **4.** Methyl 6-dehydroabietate; **5.** Isopimaric acid, TMS; **6.** Kaur-16-en-18-oic acid, methyl ester, (4E)-; **7.** Isopimaric acid, methyl ester; **8.** Methyl pimara-8,15-dien-18-oate; **9.** Methyl pimarate

Принцип образования характерных соединений, присутствующих в финальном экстракте канифоли, можно описать в виде схемы процессов окисления и термического разложения (рис. 13). Согласно литературным данным [1], подобные процессы характеризуются либо за счет образования дегидроабиединовой кислоты и дальнейшего преобразования в направлении ряда промежуточных продуктов до ретена (в случае термического воздействия), либо же в сторону образования её производных, таких как 7-оксо-дегидроабиединовая кислота, и 15-гидроксидегидроабиединовая кислота (в случае окисления). Наличие метилированных дитерпеноидных кислот может указывать на то, что канифоль была получена пиролизической обработкой смолистой древесины сосны. Это связано с тем, что при сильном нагревании древесины выделяется метанол, который легко вступает в реакцию с дитерпеновой кислотой (см. схему на рисунке 13). Продуктом такой реакции является, прежде всего, метилдегидроабиедидат, который отсутствует в смоле, полученной только путем её нагревания [1, 3, 4]. В правой части рисунка 13 представлены спектры, полученные в ходе исследований, и соответствуют соединениям А, В и С на схеме.

Очевидно, что подобные зависимости содержания тех или иных биомаркеров в экстракте пробы позволяют предполагать историю получения используемых покровных лаков. Как пример, присутствие преобладающего количества ретена в образцах, по-видимому, указывает на то, что производство смолы проводилось при высоких температурах и, вероятно, в течение более длительного времени [1]. А присутствие высокой концентрации производного 7-оксо-дегидроабиединовой кислоты может быть связано с условиями окружающей среды, а именно, где и как хранится художественный объект.

Рис. 13. Принцип образования характерных соединений, присутствующих в финальном экстракте смолы канифоли [1].



Манильский копал

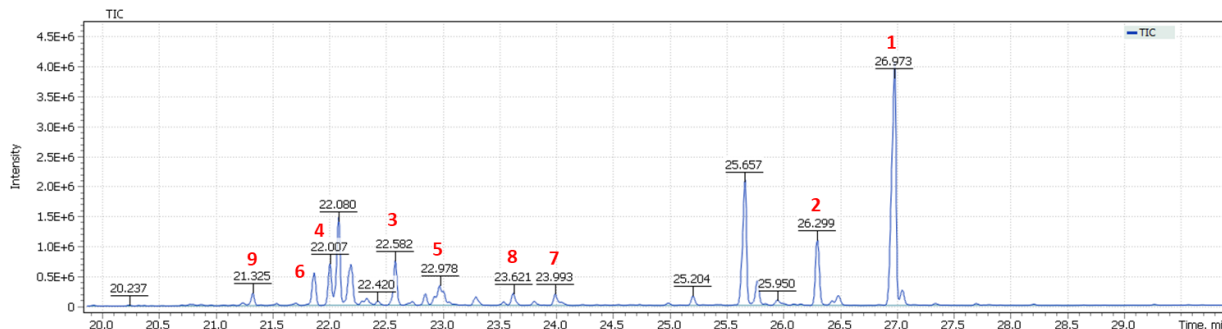
Манильский копал — это высохшая на воздухе смола, образуемая вечнозеленым тропическим деревом *Agatis dammara* (Lamb.) Rich. семейства араукариевые при его поранении (метод подсочки). Стоит отметить, что, согласно литературным данным, общие названия смол «копал» и «даммара» — собирательные, так как обозначают множество видов смол, получаемых от разнообразных видов деревьев, произрастающих в различных странах. Даже в справочной литературе наблюдается разночтение в отнесении некоторых смол к той или иной группе. Корни подобного разночтения тянутся из тех времен, когда термин «даммара» использовался в качестве названия всех природных смол и в общем смысле означал древесную смолу. Термин же «копал» получил распространение существенно позже, после испанской конкисты и употреблялся в значении «ладан».

К коपालам также относят и некоторые ископаемые смолы, добываемые из земли, подобно янтарю. В этом случае соотнесение с видами деревьев, образовавших данную смолу, порой вообще затруднительно в силу отсутствия такого рода деревьев в местах нахождения смолы. Можно предположить, что в связи с таким разнообразием на оптовом рынке представлено большое количество видов копала, различающихся по плотности, температуре плавления, аромату, вкусу, цене и даже стране происхождения.

При этом, стоит отметить, что по химическому составу все копалы близки и состоят в основном из смоляных кислот. В них имеется значительное количество коммунальной кислоты, агатовой кислоты и её производных, а также присутствуют сандаракимаровая кислота и некоторые другие компоненты. В смолах южноамериканских деревьев рода *Agatis* содержатся преимущественно ладановые компоненты. Именно такой образец смолы был проанализирован с помощью хромато-масс-спектрометрической системы

Маэстро-αМС (ГХ-МС) в рамках настоящего исследования. Хроматографический профиль дериватизированного экстракта манильского копала представлен на рисунке 14.

Рис. 14. Хроматограмма дериватизированного экстракта образца копала (манильский)



1. *Labda-8(20), 13-dien-15,19-dioic acid-di(trimethylsilyl) ester*; **2.** *Labda-8(20),13-dien-15-oic acid, 19-hydroxy-, methyl ester, (E)-*; **3.** *Methyl copalate*; **4.** *Communic Acid, TMS Derivative*; **5.** *Methyl 6-dehydrodehydroabietate*; **6.** *Podocarp-7-en-3 β -ol, 13 β -methyl-13-vinyl-*; **7.** *Abietic acid, TMS derivative*; **8.** *Methyl abietate*; **9.** *Methyl pimara-8,15-dien-18-oate*

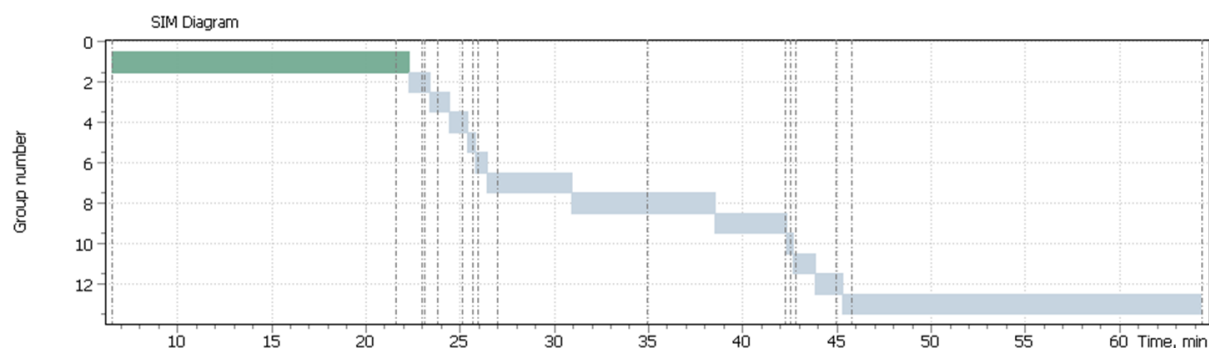
В заключение стоит отметить, что способность свободных смоляных кислот копала при умеренном нагреве растворяться в олеиновой, пальмитиновой и линолевой жирных кислотах, содержащихся, например, в льняном масле, позволяет изготавливать стойкие натуральные масляные лаки, пригодные для обработки дерева, при этом без большой потери смолы, неизбежной при сильном ее нагреве. Масляный лак, получаемый смешением манильского копала, льняного масла и спирта, будучи нанесенным в два слоя на дерево, более года сохраняет характерный блеск поверхности, даже при нахождении его на открытом воздухе и воздействии атмосферной влаги.

В результате обобщения данных исследований каждого эталонного образца смолы была собрана таблица индивидуальных биомаркеров, которая стала основой для высокочувствительного метода идентификации различных типов покровных лаков в художественных объектах. Перечень индивидуальных биомаркеров и их структурно-характеристические ионы представлены в таблице 2. Программа сканирования ионов в режиме SIM представлена на рисунке 15, интеллектуальное сегментирование хроматографического анализа было автоматически выполнено алгоритмом «SIM Wizard®» программного обеспечения Маэстро-Аналитик.

Табл. 2. Таблица индивидуальных биомаркеров и их структурно-характеристические ионы.

<i>Перечень индивидуальных биомаркеров</i>	<i>Смола для биомаркера</i>	<i>Главный ион (Quan)</i>	<i>Подтвер. ион (Qual)</i>	<i>Время элюирования, мин</i>
Retene	Канифоль	219	234	21.54
Methyl 6-DHA	Канифоль	237	312	23.00
Methyl-DHA	Канифоль	299	314	23.07
Methyl abietate	Канифоль	241	256	23.75
15-Methoxy-DHA, ME	Канифоль	269	329	25.09
Labda-8(20),13-dien-15-oic acid, 19-hydroxy-, ME, (E)-	Копал	203	302	25.66
7-Oxo-DHA, methyl ester	Канифоль	253	328	25.95
Labda-8(20), 13-dien-15,19-dioic acid-di(TMS) ester	Копал	307	189	26.97
Dammarenolic acid ME	Даммара	385	454	34.89
Dammaran-3-one, 20,24-epoxy-25-hydroxy	Даммара	143	399	42.20
Methyl oleanonate	Мастикс	189	262	42.51
Methyl moronate	Мастикс	409	143	42.79
Ursolic aldehyde	Даммара	203	133	44.89
Masticdienonic acid ME	Мастикс	453	421	45.72

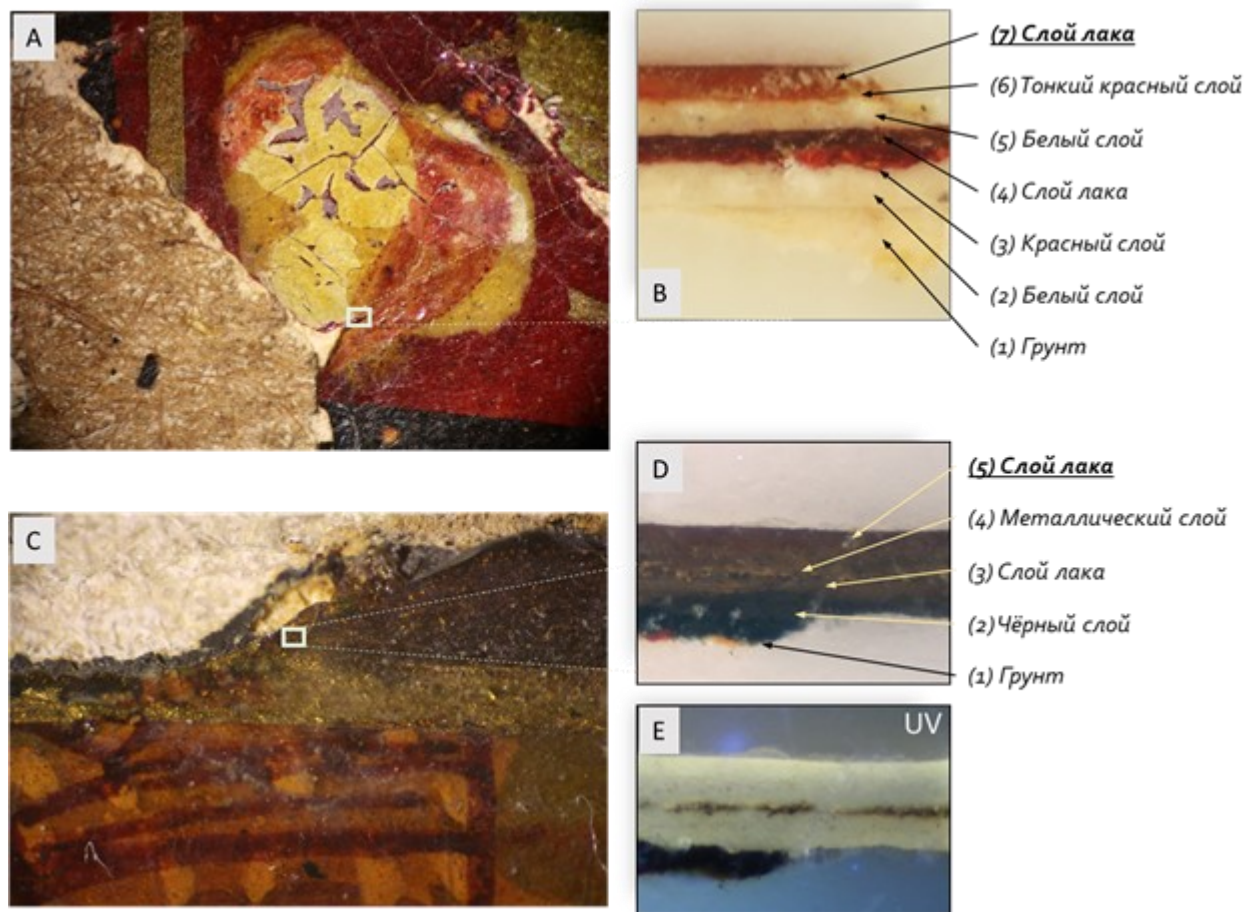
Рис. 15. Программа сканирования ионов в режиме SIM.



Результаты исследования образцов лака с предметов кадjarской живописи

Целью данной работы являлось применение разработанного хромато-масс-спектрометрического метода для определения химического состава двух образцов покровного лака с предметов кадjarской живописи из коллекции Государственного музея искусства народов Востока (рис. 4). На рисунке 16 представлены места отбора проб лака, а также шлифы красочного слоя с указанием живописных слоев:

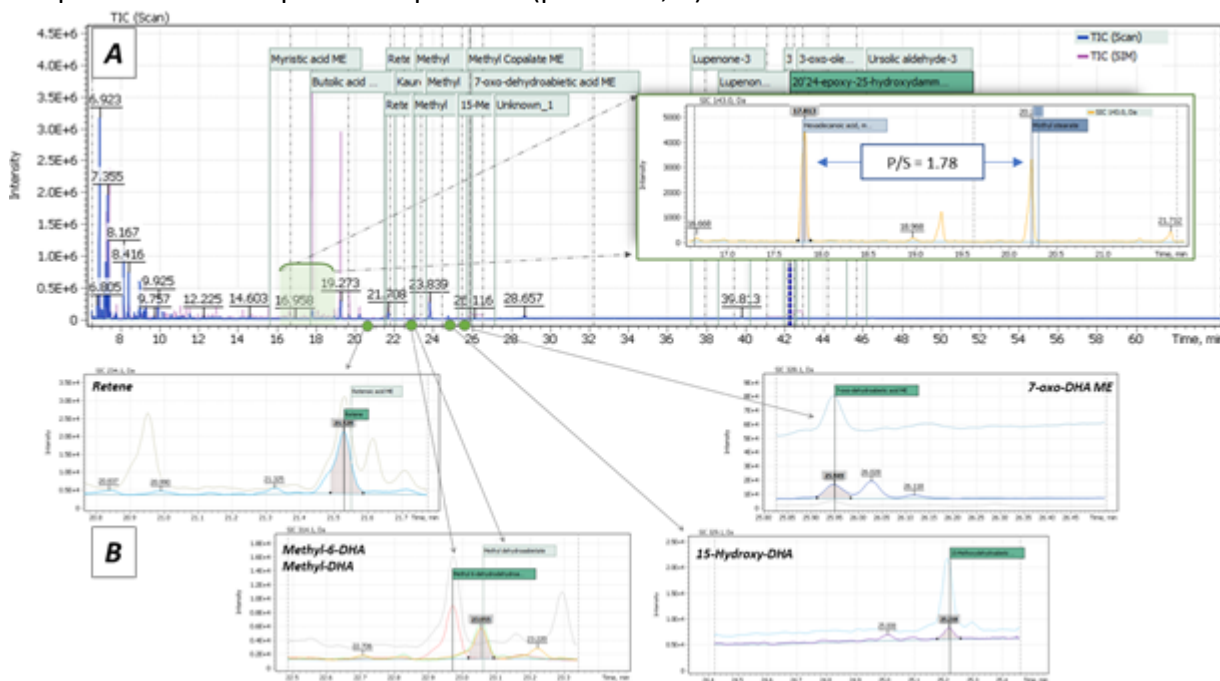
Рис. 16. Фрагменты красочного слоя с крышки переплета (А) и крышки ларца (С) с обозначением места отбора пробы. В, D, E - микрошлифы красочного слоя в отраженном поляризованном свете (В, D) и в УФ-лучах (E).



Для выполнения хромато-масс-спектрометрического анализа покровных лаков были отобраны пробы слоя 7 (рис. 16 А, В) с крышки переплета (Образец 1) и слоя 5 (рис. 16 С-Е) с крышки ларца (Образец 2).

Результаты анализа представлены на рисунке 17. В части А представлена комбинированная хроматограмма по полному ионному току с одновременным отображением масс-хроматограмм структурно-характеристических ионов. На рисунке ниже (часть В) представлены сигналы полученных целевых масс-пиков. Присутствие специфического набора биологических маркеров производных абиетиновых кислот позволяет предположить, что покровный лак Образца 1 является канифолью, растопленной в льняном масле.

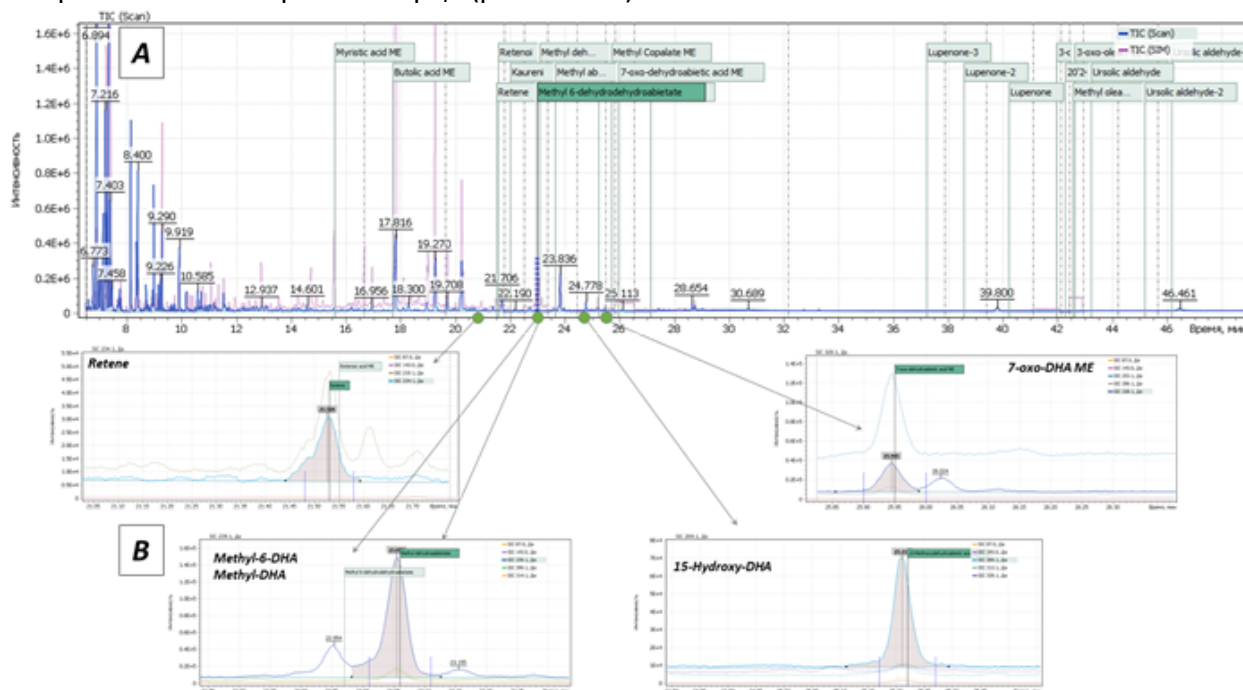
Рис. 17. Комбинированная хроматограмма по полному ионному току с одновременным отображением масс-хроматограмм структурно-характеристических ионов образца покровного лака с крышки переплёта (рис. 16 А, В).



Соотношение интегралов масс-пиков для стеариновой и пальмитиновой жирных кислот (EIC@143Да) составило значение $P/S = 1,78$, что соответствует присутствию в составе покровного лака льняного масла. Использование льняного масла именно в странах Ближнего и Среднего Востока также подтверждается и литературными источниками. В частности, в Индии, Иране, арабских землях, Средней Азии (и др.) расписанные темперой изделия из папье-маше покрывали различными лаками, приготовленными так же, как в Византии и Западной Европе: путём растворения измельчённых и растопленных смол (янтаря, сандарака, канифоли, мастикса и др.) в горячем льняном масле. При этом смолы и масла тщательно обрабатывали, исключали даже малейшее попадание пыли [13].

Согласно полученным результатам хромото-масс-спектрометрического анализа, Образцы 1 и 2 оказались довольно близки по составу. В пробе покровного лака с крышки ларца детектировали преимущественно производные абиетиновых кислот. При этом соотношение содержания пальмитиновой к стеариновой кислоте составило индекс $P/S = 1,64$, что снова указывает на то, что образец данного покровного лака представляет собой канифоль, растворённую в льняном масле. Результаты анализа представлены на рисунке 18:

Рис. 18. Комбинированная хроматограмма по полному ионному току с одновременным отображением масс-хроматограмм структурно-характеристических ионов образца покровного лака с крышки ларца (рис. 16 С-Е).



Для возможной оценки воздействующих факторов и условий хранения исследуемых образцов проводили подсчёт отношений в содержании производных абиеиновых кислот в экстрактах. В частности, для каждого детектированного сигнала маркера принимали интеграл его пика и далее оценивали отношения интеграла к сумме всех интегралов производных абиеиновых кислот. Полученные результаты расчёта представлены в виде диаграммы на рисунке 19.

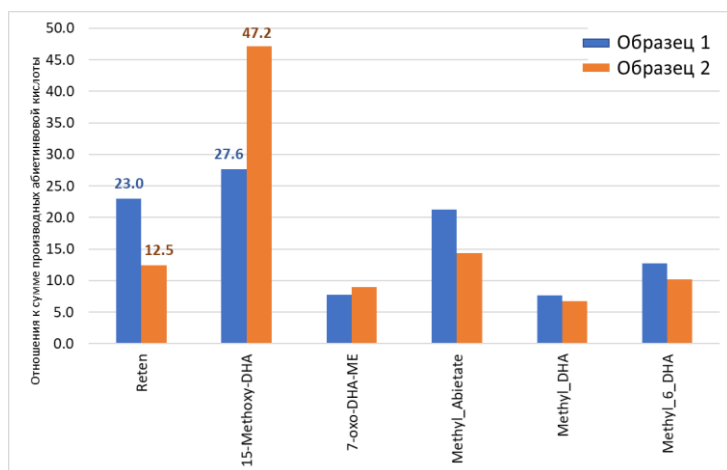


Рис. 19. Оценка отношений в содержании производных абиеиновых кислот в анализируемых экстрактах покровных лаков (доли).

Результаты распределения диаграммы позволяют предположить, что в Образце 1 (крышка переплета) высокое содержание ретена, по-видимому, указывает на то, что производство смолы проводилось при высоких температурах и в течение достаточно длительного времени. А в Образце 2 (крышка ларца) высокая доля содержания 15-метокси-дегидроабиеиновой кислоты предположительно может быть связана с условиями окружающей среды при хранении образца.

Выводы

Основной целью данной работы являлась разработка и апробация подхода к определению состава покровных лаков на основе природных смол с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии для музейных объектов. Анализ эталонных образцов природных смол, широко использовавшихся для изготовления лаков для живописных произведений, таких как даммара, мастикс, канифоль и копал, позволил выделить характерные для них группы биомаркеров, и, таким образом, проводить дифференциацию различных видов лаков.

Ключевыми условиями при проведении исследования покровных лаков с объектов культурного наследия стали: 1) реализация единого метода пробоподготовки, который позволил одновременно экстрагировать все основные характеристические соединения, входящие в состав лаков; 2) возможность комбинирования режимов сканирования в масс-спектрометрической системе, что позволило за один анализ получить всю необходимую информацию о типе как природной смолы, так растительного масла, в котором растворяли смолу при изготовлении лака.

Апробация предложенного подхода была осуществлена в ходе исследования химического состава двух образцов покровного лака с предметов каджарской живописи из коллекции Государственного музея искусства народов Востока. В результате было установлено, что иранские мастера XIX в. при создании данных предметов использовали лак на основе канифоли, растопленной в горячем льняном масле. Кроме того, на основании полученных результатов удалось выдвинуть предположение о способе получения смолы и условий хранения исследованных предметов.

В дальнейшем предполагается продолжить работы по изучению возможностей метода газовой хромато-масс-спектрометрии для более детального анализа маркерных веществ в составе образцов покровных лаков, грунта и красочных слоёв с разнообразных объектов культурного наследия.

Литература

1. Organic mass spectrometry in art and archaeology / ed. by Colombini M.P., Modugno F. - Oxford: Wiley-Blackwell, 2009. - 493 p.: [8] p. of plates: ill. - Incl. bibl. ref. - Ind.: p.483-493. - ISBN 978-0-470-51703-1
2. R. P. Philp, J. N. Oung, Biomarkers: occurrence, utility, and detection, Anal. Chem., 60, 887A-896A (1988).
3. A. M. Pollard, C. Heron, Archaeological Chemistry; RSC Paperbacks, Cambridge, 1996.
4. M. P. Colombini, F. Modugno, E. Ribechini, Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae, J. Mass Spectrom., 40, 675–687 (2005).
5. E. Rene de la Rie. Old Master Painting. Analytical Chemistry, Vol. 61, No, 21, November 1, 1989
6. The Strasburg Manuscript, A Medieval Painters' Handbook; Borradaile, V.; Borradaile, R., Trans. Alec Tiranti: London, 1966.
7. van de Graaf, J. A. Ph.D. Dissertation, University of Utrecht, The Netherlands, 1958.
8. Thompson, D. V: The Materials and Techniques of Medieval Painting; Dover: New York, 1956.

9. Eastlake, C. L. *Methods and Materials of the Great Schools and Masters*; Dover: New York, 1960; Vols. I and II.
10. Memifield, M. P. *Original Treatises on the Arts of Painting*; Dover: New York, 1967; Vols. I and II\
11. Cennini, C. D. *The Craftsman's Handbook*; Thompson, D. V., Trans.; Dover: New York, 1960.
12. Patrick Dietemann. Towards more stable natural resin varnishes for paintings the aging of triterpenoid resins and varnishes. A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich
13. Armenini, G. B. *On the True Precepts of the Art of Painting*; Burt Franklin & Co.: New York, 1977.
14. J.S. Mills, *Stud. Conserv.* 11 (1966) 92.
15. J. Peris-Vicente, J.V. Gimeno Adelantado, M.T.D. Carbo, R.M. Castro, F.B. Reig, J. *Chromatogr. A* 1101 (2006) 254.
16. A. Lluveras, I. Bonaduce, A. Andreotti, M.P. Colombini, *Anal. Chem.* 82 (2010) 376.
17. E. Kouloumpi, G. Lawson, V. Pavlidis, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 803.
18. I. Bonaduce, M. Cito, M.P. Colombini, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 5931.
19. A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, G. Gautier, F. Modugno, E. Ribechini, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4490.
20. E. Manzano et al. / *Talanta* 84 (2011) 1148–1154
21. J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2006.
22. Кадикова И. Ф., Морозова Е. А., Колунтаев Д. А. Применение хромато-масс-спектрометрии в изучении органических материалов в художественных произведениях искусства.
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Dammar_gum
24. Mills, J. S.; White, R. *Stud. Conseru.* 1977,22,1231.
25. Mills, J. S.; Werner, A.E.A. *J. Chem. Soc.* 1955,3137-40
26. Техника живописи. Б. Сланский - АХ СССР, М., 1962
27. Colombini et al., *Strategies for Characterizing Organic Paint Media*, *Accounts of chemical research*, June 2010, Vol. 43, No.6, 715-727
28. Takumi Akiyama et al., *Identification Methods of Terpenoid Gum Bases Using TLC and GC/MS*, *J. Vol.* 51, No.5, October 2010
29. Mario Vincenzo Russo & Pasquale Avino (2016): Natural products such as adhesives in oil paintings, *Natural Product Research*, DOI: 10.1080/14786419.2015.1126263
30. M.P. Colombini et al. / *Microchemical Journal* 67 (2000) 385 – 396
31. Scalarone, D.; Duursma, M.C.; Boon, J.J.; Chiantoire, O. MALDI-TOF mass spectrometry on cellulosic surfaces of fresh and photo-aged di- and triterpenoid varnish resins. *J. Mass. Spec.* 2005, 40, 1527-1535. doi:[10.1002/jms.893](https://doi.org/10.1002/jms.893)