

Исследование жирокислотного и аминокислотного состава археологического шерстяного текстиля методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией

А.Н. Хорькова^{1,2}, Д.А. Данилов¹, *Д.В. Киселева², Н.И. Шишлина³

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
Российская Федерация, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

²ФГБУН «Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук»,
Российская Федерация, 620110, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15

³ФГБУК «Государственный исторический музей»,
Российская Федерация, 109012, Москва, Красная пл., д.1

*Адрес для переписки: Киселева Дарья Владимировна, e-mail: kiseleva@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 9 декабря 2024 г., после доработки – 18 декабря 2024 г.

Произведения ткачества являются важнейшей частью культурно-бытового наследия и несут важнейшую информацию об истории и образе жизни древних людей. Метод хромато-масс-спектрометрии позволяет определять жирные кислоты и аминокислоты, являющиеся основными структурными составляющими белков и липидов шерсти животных, однако требуется адаптация существующих и разработка новых подходов к пробоподготовке и анализу таких объектов, как археологический шерстяной и растительный текстиль, поскольку он может подвергаться диагенетическим изменениям и разрушениям структуры белка с течением времени. Выявлены факторы, влияющие на ход пробоподготовки (способ щелочного и кислого гидролиза, время проведения щелочного гидролиза, выбор растворителя для силилирования, время силилирования при нагревании) и анализа при определении аминокислотного состава археологического текстиля с использованием хромато-масс-спектрометра Clarus 600T (Perkin Elmer) (температуры термостата, линии переноса, источника ионов, отношение m/z для режима SIR). Подобраны условия, позволяющие получать наибольшую степень извлечения аминокислот и протекания химической реакции силилирования, а также лучшие результаты по интенсивности аналитического сигнала, разрешающей способности и формы пиков. Оптимизированные параметры использованы для анализа фрагментов шерстяного текстиля из ряда археологических памятников эпохи бронзы на территории России. По литературным данным скомпилированы библиотеки аминокислотного состава шерсти современных животных и жирокислотного состава современных продуктов питания растительного и животного происхождения, использованные для атрибуции археологического текстиля. В ходе сравнения отношений глицина и аланина (Gly/Ala), а также глутаминовой и аспарагиновой (Glu/Asp) аминокислот была установлена принадлежность археологического текстиля к овечьей шерсти. Для части образцов не удалось установить происхождение шерсти вследствие разрушения структуры белка со временем. По жирокислотному составу установлена принадлежность остатков жиров к одомашненным жвачным животным (овцам). Для другой части образцов установить происхождение не удалось из-за того, что текстили являлись элементами одежды и содержали помимо жира животных потожировые следы человека.

Ключевые слова: археологический шерстяной текстиль, экстракция, метиловые эфиры жирных кислот (FAME), аминокислоты, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 4, pp. 356 - 369

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.4.002

Fatty and amino acid composition of archaeological wool textile: A study using gas chromatography with mass-spectrometry

A.N. Khorkova^{1,2}, D.A. Danilov¹, *D.V. Kiseleva², N.I. Shishlina³

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russian Federation

² Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
15 Akademika Vonsovskogo St., Ekaterinburg, 620110, Russian Federation

³ State Historical Museum,
1 Red Square, Moscow, 109012, Russian Federation

*Corresponding author: Daria V. Kiseleva, e-mail: kiseleva@igg.uran.ru

Submitted 9 December 2024, received in revised form 18 December 2024

Weaving works are the most important part of cultural and everyday heritage and carry the most important information about the history and lifestyle of ancient people. Chromatography-mass spectrometry allows determining fatty and amino acids, which are the main structural components of proteins and lipids of animal wool. However, it is necessary to adapt existing and develop new approaches to sample preparation and analysis of such objects as archaeological wool and plant textiles, because they can be subjected to diagenetic changes and destruction of the protein structure over time. Factors influencing sample preparation (alkaline and acid hydrolysis, duration of alkaline hydrolysis, choice of solvent for silylation, duration of silylation during heating) and analysis of the amino acid composition of archaeological textiles by Clarus 600T (Perkin Elmer) gas chromatograph - mass spectrometer (thermostat and transfer line temperature, ion source temperature, m/z ratio for SIR mode) were identified. The conditions allowing to obtain the highest degree of amino acid extraction and extent of silylation chemical reaction, as well as the best results of analytical signal intensity, resolution and peak shape were selected. Optimized parameters were used to analyze wool textiles from a number of archaeological sites of the Bronze Age in Russia. Libraries of amino acid composition of wool of modern animals and fatty acid composition of modern food products of plant and animal origin were compiled from the literature data and used to attribute the archaeological textiles. By comparing the ratios of glycine and alanine (Gly/Ala) and glutamic and aspartic (Glu/Asp) amino acids, it was established that the archaeological textiles studied belonged to sheep wool. For some samples the origin of wool was impossible to determine since the protein structure has been destroyed over time. Composition of fatty acids showed that the fat residuals belonged to domesticated ruminants (sheep). For some samples it was impossible to establish their origin because the textiles represented the elements of clothing and contained traces of human sweat and fat along with the animal fat.

Keywords: archaeological wool textile, extraction, fatty acid methyl esters (FAME), amino acids, gas chromatography, chromato-mass spectrometry

ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты и жирные кислоты являются одними из основных структурных составляющих белков и липидов соответственно, которые выполняют ряд важных функций в живых организмах [1]. Для определения жирных кислот и аминокислот в сложных смесях наибольшую популярность получили различные хроматографические методы, такие как колоночная хроматография, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография [2]. Одним из наиболее универсальных и точных методов измерения масс атомных и молекулярных частиц является масс-спектрометрия. Производить измерения масс на современных приборах возможно с пределом обнаружения до 10^{-12} г, а диапазон регистрируемых масс составляет от 1 до более чем 1000000 Да (а.е.м.). Масс-спектрометры с квадрупольными масс-анализаторами обладают высокой чувствительностью и обеспечивают малые времена сканирования.

Газовая хроматография при использовании капиллярных колонок в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) позволяет получать индивидуальный масс-спектр для каждого разделенного компонента смеси с хорошей разрешающей способностью и узкими пиками [3]. Анализируемые смеси могут

представлять археологические объекты, объекты окружающей среды, образцы пищи, биологической ткани, промышленных продуктов, объекты криминалистических и медицинских исследований [4–8]. Методом хромато-масс-спектрометрии возможно определение отдельных производных органических кислот и их сложных смесей с высоким уровнем надежности [9].

Во время проведения раскопок в местах захоронения древних людей часто находят текстильные материалы, а также волосы людей и шерсть животных [10]. Ручное ткачество является одним из древнейших ремесел человека. Столь продолжительный временной промежуток развития ручного ткачества позволил получить большое разнообразие форм этого вида деятельности – от традиционных плетеных нарядов до арт-объектов современного искусства. Произведения ручного ткачества являются важнейшей частью культурно-бытового наследия и могут нести важнейшую информацию об истории и образе жизни древних людей.

Целью работы являлась разработка методики ГХ-МС определения жирокислотного и аминокислотного составов органических остатков на поверхности и внутри текстильных материалов на примере шерстяного текстиля из ряда археологи-

ческих памятников на территории России, а также составление библиотек аминокислотного состава шерсти современных животных и жирокислотного состава современных продуктов питания растительного и животного происхождения для проведения атрибуции археологических образцов.

ЭКСПЕРИМЕНАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Объектами исследования в данной работе выступали шерстяные материалы, представленные отдельными нитями, а также фрагментами ткани, обнаруженные во время проведения археологических работ на территории могильников эпохи бронзы, расположенных в Оренбургской, Самарской областях, Красноярском крае, республике Хакасия (табл. 1, рис. 1). Для разработки и оптимизации методики использовали шерсть современной овцы (меринос).

Реактивы. Метанол, «х.ч.»; хлороформ, сорт 0; ацетонитрил, сорт 0; пиридин, «ч.д.а.»; N-трет-бутилдиметилсилил-N-метилтрифторацетамид (ТБДМС-МТФА) с 1% трет-бутилдиметилхлорсиланом (ТБДМХС), чистота > 95% (Sigma-Aldrich); N,N-диметилформамид-диметилацеталь (ДМФ-ДМА), чистота 94% (Sigma-Aldrich); гидроксид калия, «х.ч.»; аммиак водный, «х.ч.»; соляная кислота, «х.ч.»; дистиллированная вода, очищенная при помощи дистиллятора АЭ-4/8 со встроенным водосборником (Ливам, Россия).

Оборудование. Для отгонки низкокипящих растворителей под вакуумом использовали авторскую установку, состоящую из стеклянного эксикатора с краном на крышке и водоструйного насоса. При понижении давления в пространстве эксикатора парциальное давление паров над раствором уменьшается, равновесие смещается, за счет этого происходит процесс отгонки низкокипящего растворителя.

Для центрифугирования растворов использовали лабораторную центрифугу TAGLER CM-12 (TAGLER, Россия). Выщелачивание кератина проводили с использованием ультразвуковой ванны LABORANT L-30 PROFi (ТЭКМАНН, Россия). Для нагревания применяли сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Россия).

Измерения проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Clarus 600T (Perkin Elmer, США). В масс-спектрометре использовалась ионизация электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. В газовом хроматографе использовалась капиллярная колонка Elite 5MS 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной неподвижной фазы (5% дифенил - 95% диметилполисилаксан) 0.25 мкм, лайнер с внутренним диаметром 4 мм. Пробу объемом 1 мм³ вводили при помощи шприца вместимостью 10 мм³. В качестве подвижной фазы выступал гелий. Скорость движения подвижной фазы составила 1 см³/мин. Регистрацию спектров производили при помощи программного обеспечения TurboMass 2.0.



Рис.1. Расположение исследованных местонахождений: 1 – Золотая нива II (Самарская обл.), 2 – Каменка (Оренбургская обл.), 3 – Герасимовский III (Оренбургская обл.), 4 – Богдановка (Оренбургская обл.), 5 – Ужур (Красноярский край), 6 – Уйбат (Республика Хакасия)

Fig.1. The location of studied sites: 1 – Zolotaya Niva II (Samara Region), 2 – Kamenka (Orenburg Region), 3 – Gerasimovsky III (Orenburg Region), 4 – Bogdanovka (Orenburg Region), 5 – Uzhur (Krasnoyarsk Krai), 6 – Uibat (Republic of Khakassia)

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов археологического текстиля

Table 1

Description of studied archaeological textile fragments

№ образца	Название образца	Краткая характеристика/археологический контекст
1	Богдановка	Курган 1, погребение 31, Срубная культура, Оренбургская область [11]
2	Каменка	Курган 2, погребение 1, челюстно-лицевая подвеска, Срубная культура, Оренбургская область [11-12]
3	Уйбат №9	Могильник 3, Головной убор, федоровская (позднеандроновская культура), республика Хакасия [13]
4	Ужур 1906/6	Курган 47, Красноярский край, федоровская (позднеандроновская культура), [13]
5	Золотая нива II	Курган 1, погребение 4, Головной убор [11, 14], Срубная культура, Самарская область
6	Уйбат №11	Курган 2, Могильник 3, Головной убор, федоровская (позднеандроновская культура), республика Хакасия [13]
7	Ужур 1906	Курган 47, длинный пояс) федоровская (позднеандроновская культура), Красноярский край, [13]
8	Ужур 1906	Курган 47, (пояс 2) федоровская (позднеандроновская культура), Красноярский край, [13]
9	Герасимовский III	Курган 1, погребение 3, головной убор, Срубная культура, Оренбургская область [11-12]

При определении условий анализа изучено влияние таких факторов как начальная температура термостата, температура линии переноса (интерфейса) и температура источника ионов. Исходя из масс-спектров продуктов силилирования для режима съемки SIR (Selected Ion Recording – регистрация выбранных ионов) выбрано отношение $m/z=73$, соответствующее триметилсилил-иону, который присутствует в масс-спектрах всех производных аминокислот, а также является самым интенсивным.

Оптимизированные режимы работы газового хроматографа при определении жирокислотного и аминокислотного составов приведены в табл. 2.

Определение жирокислотного состава.

Процедура пробоподготовки образцов для жирокислотного анализа с переводом в метиловые эфиры жирных кислот (fatty acid methyl esters, FAME) подробно описана в работах [4-8]. Для экстракции навеску с исследуемым образцом помещали в виалу и заливали 3 см³ смеси хлороформа с метанолом (2:1). Далее оставляли на 24 ч для получения экстракта (образцы в данном случае не подвергают

воздействию ультразвука, так как текстиль под его воздействием может быть поврежден, в нашем случае количество образца ограничено, а данная методика нацелена на определение большого числа аналитов, и сохранение целостности объекта анализа очень важно). Далее отбирали аликвоту 1 см³ при помощи автоматического дозатора и проводили упаривание растворителя под вакуумом на авторской установке. Далее полученный сухой экстракт растворяли в 100 мм³ хлороформа и проводили определение на газовом хроматографе.

Для определения жирокислотного состава отбирали аликвоту 1 см³ из ранее приготовленного экстракта. Под вакуумом отгоняли растворитель до сухого остатка. Далее к полученному сухому остатку добавляли 100 мм³ N,N-диметилформамид-диметилацеталя (ДМФ-ДМА) и 100 мм³ ацетонитрила. Полученную смесь нагревали в течение 1 ч в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Россия) при 90 °С. Полученный раствор центрифугировали на центрифуге TAGLER CM 12 (TAGLER, Россия) при 3000 об/мин в течение

Таблица 2

Оптимизированные операционные параметры газового хромато-масс-спектрометра при проведении анализа аминокислотного и жирокислотного состава шерстяного текстиля

Table 2

Optimized working parameters of gas chromatograph-mass spectrometer for analysis of fatty and amino acids in wool textile

Операционные параметры	Значения при проведении анализа	
	Аминокислотный	Жирокислотный
Режим работы термостата	от 80 до 120 °С ($\mu=8$ °С/мин) от 120 до 300 °С ($\mu=4$ °С/мин)	от 50 до 300 °С ($\mu=5$ °С/мин)
Изотермический режим термостата	при 300 °С – 10 мин	при 50 °С – 5 мин при 300 °С – 15 мин
Скорость потока газа носителя He	от 35 до 25 см/с	
Режим ввода пробы	Splitless (1 мин)	
Температура инжектора	250 °С	
Объем вводимой пробы	1 мм ³	
Температура интерфейса	200 °С	250 °С
Температура источника ионов	200 °С	
Способ ионизации	Электронный удар - 70 эВ	
Общее время анализа	60 мин	70 мин

10 мин. Далее проводили газохроматографическое определение.

Оптимизация пробоподготовки для определения аминокислотного состава. Для определения оптимальных условий пробоподготовки для анализа аминокислотного состава рассмотрены два различных способа, описанные в работах [15] и [16], отличающиеся стадиями выщелачивания, кислотного гидролиза и условиями силилирования аминокислот.

Важным фактором, влияющим на определение состава аминокислот в пробе, является выбор способа щелочного гидролиза первичных белков из третичной структуры белка – кератина. Для обеспечения максимального перехода определяемого компонента в раствор необходимо правильно подобрать вид гидролиза третичной белковой структуры.

Для получения гидролизатов из кератинсодержащего сырья используют в качестве реагентов 0.25–10 % растворы гидроксида натрия, 0.5–13 % растворы гидроксида калия или 25 % раствор аммиака, а также растворы минеральных и органических кислот [15,16]. Чаще всего гидролиз протекает в течение длительного времени (около 4 ч и более). После проведения выщелачивания в раствор переходят белки в первичной структуре, чем объясняется помутнение раствора.

Для подбора условий выщелачивания кератина нами были рассмотрены два способа выщелачивания: 1) раствором гидроксида калия (0.5 М); 2) раствором аммиака (2.5 М). Процесс проводили в течение 4 ч в ультразвуковой ванне LABORANT L-30 PROFI (ТЭКМАНН, Россия) при нагревании до 80 °С.

После проведения пробоподготовки, обработки результатов и их сравнения в качестве оптимального способа выщелачивания был выбран способ с использованием аммиака, так как для способа с обработкой водным раствором щелочи наблюдается изменение отношений интенсивностей глицин/аланин (Gly/Ala) и глутаминовая/аспарагиновая (Glu/Asp) аминокислот в современной овечьей шерсти, которое в дальнейшем используется для определения природы происхождения текстильных материалов, а также занижение результатов анализа, что может свидетельствовать о разрушении аминокислот при растворении белков. Также при последующей отгонке растворителя для выщелачивания раствор аммиака удаляется полностью, в свою очередь при удалении раствора гидроксида калия на дне остается осадок гидроксида, что в дальнейшем может помешать проведению аналитических реакций.

При варьировании времени процесса щелочного гидролиза от 1 ч до 6 ч в качестве оптимального было выбрано 4 ч. Содержание аминокислот после обработки в течение 1, 2 и 3 ч значительно меньше, чем для обработки в течение 4 ч, что свидетельствует о том, что реакция разрушения третичной структуры белка при меньшем времени обработки протекает в меньшей степени. Также при меньшем времени

обработки шерсти раствором аммиака наблюдается изменение отношений аминокислот Ala/Gly и Asp/Glu, что может свидетельствовать о неполноте протекания реакции щелочного гидролиза. При больших временах (6 ч) содержание аминокислот не увеличивалось.

После проведения выщелачивания белков в растворе аммиака полученные растворы содержат растворенные белки первичной и вторичной структуры. Для получения формы, пригодной для определения аминокислот, необходимо перевести первичные белки в свободные аминокислоты. Для этого проводят кислотный гидролиз белков.

При проведении процесса кислотного гидролиза были рассмотрены два способа проведения данной процедуры, описанные в литературе. Первый способ [15] заключается в предварительном упаривании раствора аммиака, полученном на стадии выщелачивания, и дальнейшей обработкой белков раствором 6М соляной кислоты при температуре 160 °С в сушильном шкафу в течение 1 ч. Второй способ [16] заключается в обработке щелочного раствора, содержащего первичные белки, раствором соляной кислоты до pH=3 (pH устанавливается по индикаторной бумаге).

После проведения кислотного гидролиза растворы необходимо упарить в токе инертного газа (азота) до полного удаления воды из системы. После удаления растворителя из первой системы на дне вials остается осадок, содержащий аминокислоты. Вторая виала после упаривания помимо осадка аминокислот содержала большое количество хлорида аммония, мешающего дальнейшему проведению анализа. Большое количество солей препятствует удалению остатков воды, которая также мешает дальнейшей пробоподготовке, так как вступает в реакцию с силилирующим реагентом. Согласно полученным результатам пробоподготовки в качестве оптимального способа кислотного гидролиза был выбран первый способ.

Для проведения газохроматографического анализа аминокислот необходимо перевести высококипящие нерастворимые в органических растворителях аминокислоты в форму, подходящую для анализа (реакция силилирования). Реакция силилирования заключается в замене реакционноспособных атомов водорода на трет-бутилдиметилсилильные группировку. Для этого используется N-трет-бутилдиметилсилил-N-метилтрифторацетамид (ТБДМС-МТФА). После взаимодействия получают трет-бутилдиметилсилильные (ТБДМС) эфиры аминокислот. В этой работе были рассмотрены три способа силилирования с ТБДМС-МТФА с 1 % трет-бутилдиметилхлорсиланом $C_9H_{18}F_3NOSi$ (ТБДМХС): без использования растворителя, с ацетонитрилом, с пиридином [16,17]. Пиридин и ацетонитрил являются полярными апротонными растворителями. Эти растворители не могут быть

донорами протонов при образовании водородных связей, хотя могут быть акцепторами протонов.

Согласно полученным результатам, при использовании растворителей пиридина и ацетонитрила содержания определяемых компонентов в пробе оказались близки, что может говорить об одинаковой степени протекания реакции силилирования в данных условиях. Также при использовании данных растворителей не нарушается соотношение аминокислот Ala/Gly и Asp/Glu для современной овечьей шерсти. В качестве оптимального растворителя был выбран пиридин, так как он обладает большей температурой кипения, что позволяет увеличить начальную температуру термостата для более эффективного удаления реагента для силилирования и растворителя из системы, но при этом использовать эффект растворителя для концентрирования аналитов в начале колонки.

Оптимальное время протекания реакции силилирования при нагревании составило 1 ч, так как при последующем нагреве наблюдалось снижение аналитического сигнала, связанное с разрушением силильных производных аминокислот, которое подтверждается изменением соотношения аминокислот Ala/Gly и Asp/Glu для современной овечьей шерсти.

Таким образом, согласно оптимизированной методике, для определения аминокислотного состава археологических шерстяных текстилей отбирали навеску образца и растворяли в 1 см³ водного раствора аммиака с концентрацией 2.5 моль/л.

Растворение проводили в ультразвуковой ванне с нагреванием до 80 °С в течение 4 ч. Затем из полученного раствора отгоняли растворитель до сухого остатка в токе инертного газа и проводили кислотный гидролиз. Для этого образец помещали в сушильный шкаф на 1 ч при 160 °С. Из полученного раствора аминокислот удаляли растворитель в токе инертного газа (азота) до сухого остатка. Сухой остаток растворяли в 100 мм³ пиридина и 100 мм³ ТБДМС-МТФА с последующим нагреванием в сушильном шкафу в течение 1 ч при 90 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С применением разработанной методики произведена серия измерений шерстяных текстильных материалов и произведена их идентификация по жирокислотным и аминокислотным профилям (рис. 2, табл. 3, 4).

На рис. 2 приведены хроматограммы аминокислотного и жирокислотного состава для шерстяного текстиля из Богдановки в режиме регистрации ионного тока SIR (Selected Ion Recording) на $m/z=73$.

В табл. 3 приведены расшифровка аминокислотных профилей исследованных текстильных материалов и интенсивность пиков идентифицированных аминокислот (имп). В табл. 4 приведены расшифровка жирокислотных профилей исследованных текстильных материалов и интенсивность пиков идентифицированных жирных кислот (имп).

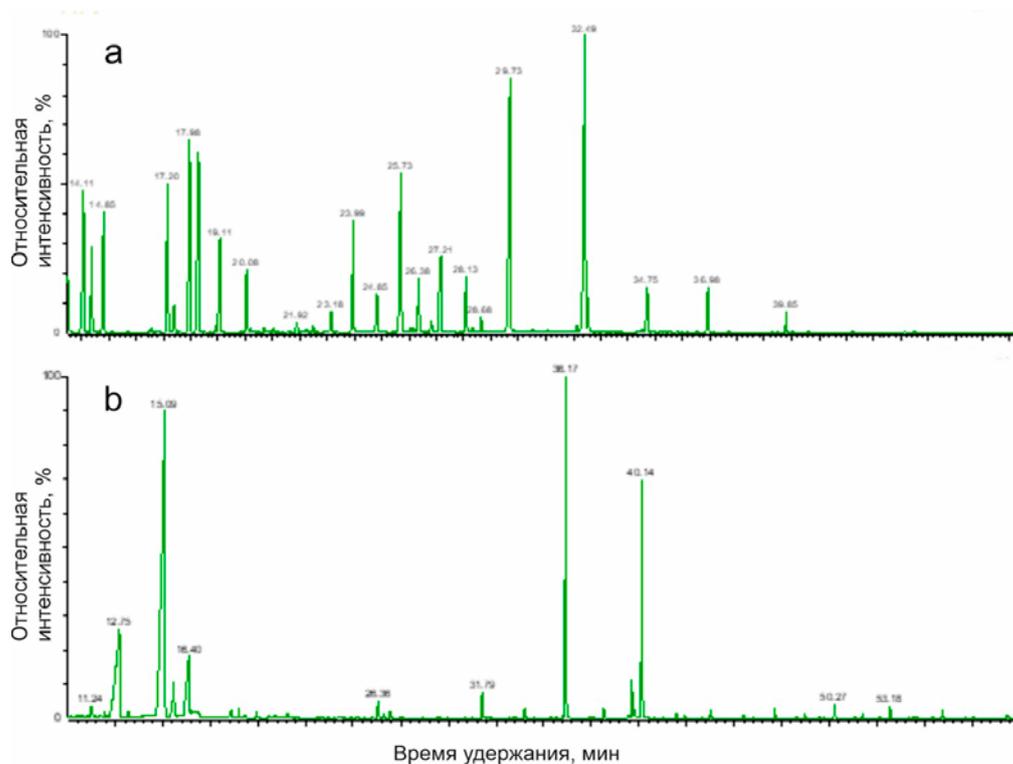


Рис. 2. Хроматограммы жирокислотного (а) и аминокислотного (б) профиля шерстяного текстиля из Богдановки в режиме съемки SIR ($m/z=73$)

Fig. 2. Chromatograms of fatty (a) and amino (b) acid profiles of the wool textile from the Bogdanovka site (Orenburg Region) in the Selected Ion Recording (SIR) mode at $m/z=73$

Таблица 3

Расшифровка хроматограмм аминокислотного профиля для исследованных текстильных материалов и интенсивность пиков аминокислот (имп)

Table 3

Deciphering of chromatograms of amino acids for studied textile fragments and peak intensity (imp.) of amino acids

Время удержания, мин	Кислота	Интенсивность пика (имп.) в хроматограмме образца номер из табл. 1								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
14.23	L-Аланин	174282	71535	92260	336520	161661	128868	162258	275400	73721
15.02	Глицин	137096	31170	64616	545599	96400	93791	265267	434300	33787
17.35	Валин	192924	51454	87674	419995	175010	143636	204862	329901	36395
18.47	L-Лейцин	261724	91248	129327	558815	277855	222762	285955	439263	49593
19.31	Изолейцин	114898	33120	52248	257091	110392	91071	118896	184533	15382
20.26	L-Пролин	71927	14868	21803	475186	59113	46741	227136	367092	14066
24.93	Оксипролин	58611	96703	35064	74943	90176	48315	43641	69153	122888
25.26	L-Мезионин	-	-	-	15930	-	-	7815	9365	-
25.93	L-Серин	216871	34193	81425	989942	178397	173029	523971	710282	33935
26.55	L-Треонин	63926	-	15136	262792	47637	41617	110944	167505	7061
27.32	L-Норвалин	138995	8773	46275	513511	102114	83494	267335	189259	10516
28.23	L-Фенилаланин	67799	18921	29430	234465	67942	64660	110223	159911	7477
29.90	Аспарагиновая кислота	405151	115406	193257	1004847	387364	356378	463280	667854	61296
32.51	Глутаминовая кислота	518892	109443	225473	1325758	612821	463857	625353	871829	43936
32.67	L-Орнитин	31112	3410	3779	229232	28576	27212	99777	143075	-
34.88	L-Лизин	57967	17506	5941	127003	48890	39345	50834	70915	-
39.96	L-Тирозин	27533	2867	4938	227169	13742	19292	110926	151100	3154
45.72	L-Цистин	-	-	-	44184	-	-	8922	13780	-
49.36	L-Цистин	-	-	-	6321	-	-	-	-	-

Таблица 4

Расшифровка хроматограмм жирокислотного профиля для текстильных материалов и интенсивность пиков жирных кислот (имп)

Table 4

Deciphering of chromatograms of fatty acids for studied textile fragments and peak intensity (imp.) of fatty acids

Время удержания, мин	Название кислоты	Обозначение кислоты	Интенсивность пика (имп.) в хроматограмме образца номер из табл. 1								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
26.93	Лауриновая	C12:0	12177	44871	2838	7736	7496	4118	7793	4200	9037
31.67	Миристиновая	C14:0	44422	572213	8430	23299	16259	24925	23041	10169	12748
33.34	Пентадекановая	C15:0	16251	98183	3656	7421	7823	5705	6243	4346	3191
36.01	Пальмитиновая	C16:0	565106	3493896	194296	290100	238600	223373	361262	148287	120636
38.02	Маргариновая	C17:0	17570	110285	2742	10506	5305	5024	11496	3517	3384
39.26	Олеиновая*	C18:1(9)	8259274	9261416	2920674	2304100	2199083	1214803	835177	662470	401687
39.46	Элаидиновая*	C18:1	28703702	48948912	15604934	13359381	13558278	8750296	6206382	5578446	4201884
40.10	Стеариновая	C18:0	390099	2020173	103164	272398	182686	114377	344315	85022	99182
41.83	Нонадекановая	C19:0	7600	22997	1766	3847	2204	1679	2089	1419	1259
43.61	Арахидовая	C20:0	16063	70733	4851	12072	5267	4365	8134	4405	3112
47.00	Береновая	C22:0	15535	46581	5859	12013	4909	4075	6605	4274	3092
48.62	Трикозановая	C23:0	8660	21974	2513	3615	2198	2176	1780	1556	1225
50.16	Лигноцериновая	C24:0	23493	60424	7932	14731	6694	6415	8637	5666	4556
51.60	Пентакозановая	C25:0	6662	14808	1567	2023	1344	1380	983	829	817
53.06	Серотовая	C26:0	18960	41215	4492	6479	3384	2353	3450	2358	2642

* - площадь рассчитана по общему ионному току

Аминокислотный состав. При идентификации происхождения нитей текстильного материала по аминокислотным профилям важным показателем является определение содержания и количественного соотношения таких аминокислот как глицин и аланин, а также глутаминовой и аспарагиновой кислот. Идентификацию проводили путем сравнения отношения Gly/Ala и Glu/Asp (табл. 5), полученного для археологических образцов тканей, с базой

современных животных, созданной при изучении аминокислотного состава шерсти животных из различных литературных источников [18-29] (табл. 6).

Хотя использование соотношений различных аминокислот для идентификации происхождения шерсти не получило широкого распространения, в ряде работ такой показатель применялся для сравнения шерсти разных животных [18,21]. При этом используемые в соотношениях аминокислоты

Таблица 5

Отношения интенсивностей глицина и аланина (Gly/Ala), а также глутаминовой и аспарагиновой аминокислот (Glu/Asp); отношения пальмитиновой к стеариновой (P/S) жирных кислот и массы навесок (мг) в исследованных текстильных материалах

Table 5

Ratio of intensities of Glycine/Alanine (Gly/Ala) and glutamic/aspartic (Glu/Asp) amino acids; ratio of palmitic to stearic (P/S) fatty acid and sample weight (mg) in studied textile fragments

№пп	Образец	Масса навески, мг	Gly/Ala	Glu/Asp	P/S
1	Богдановка	3.5	0.79	1.28	1.45
2	Каменка	2.5	0.44	0.95	1.73
3	Уйбат №9	4.5	0.70	1.17	1.88
4	Ужур 1906/6	7.9	1.62	1.32	1.06
5	Золотая нива	4.8	0.60	1.58	1.31
6	Уйбат №11	3.8	0.73	1.30	1.95
7	Ужур 1906	5.5	1.63	1.35	1.05
8	Ужур 1906	5.8	1.58	1.31	1.74
9	Герасимовка III	2.8	0.46	0.72	1.22

должны являться в паре гомологами и обладать постоянством фактора отклика (концентрации в случае аминокислот), а также иметь высокие содержания в исходном материале. Так, пары глицин – аланин и глутаминовая – аспарагиновая кислоты являются близкостоящими соединениями на хроматограмме, имеют схожую структуру, обладают близкими характеристиками сечения ионизаций молекул.

По полученным результатам образцы можно разделить на три группы. К первой группе отнесем

образцы 4, 7 и 8. Для данной группы отношение аминокислот по обоим парам составило больше единицы, поэтому предполагаем, что аминокислотный профиль отражает исходный состав шерсти животного. При сравнении полученных отношений с составленной по литературным источникам базой данных (табл. 6) можно предположить, что исходным материалом для изготовления текстильного материала послужила шерсть овцы. Отметим, что текстильные материалы 7 и 8 были обнаружены на

Таблица 6

Аминокислотные профили шерсти и волос

Table 6

Amino acid profiles of wool and hair

Аминокислота	Содержание аминокислоты, мол. %								
	Человек [37]	Красный кенгуру [29]	Серый кенгуру [29]	Коала [29]	Опос-сум [29]	Утконос [29]	Ехидна [29]	Корова [19]	Коза [23]
Аланин	4.7	5.50	5.82	5.81	6.12	4.81	5.80	4.5	500
Аргинин	3.2	6.11	5.72	5.55	6.05	6.16	5.32	11	632
Аспарагиновая кислота	7.1	6.75	6.64	8.42	6.31	4.99	5.85	6.6	476
Цитруллин	-	0.64	-	0.75	0.09	1.51	0.13	-	-
Орнитин	-	-	-	-	0.47	0.79	-	-	-
Цистеин	-	0.45	0.79	0.34	0.23	0.58	0.10	-	-
Цистеиновая кислота + ацетилцистеин	-	12.51	10.37	11.68	11.65	13.75	15.70	-	-
Цистин	12.9	12.96	11.16	12.02	11.88	14.33	15.80	-	374
Глутаминовая кислота	12.8	12.96	12.12	13.51	13.10	10.46	11.07	14.5	1196
Глицин	6.7	8.86	7.80	8.18	9.35	11.31	7.91	5.5	868
Гистидин	1.1	1.46	1.24	1.24	0.94	0.80	0.80	1.3	105
Изолейцин	3.6	3.04	2.97	2.94	3.22	1.80	2.25	4.2	281
Лейцин	8	7.34	7.58	7.40	7.18	6.06	6.64	9.8	654
Лизин	2.6	3.65	3.49	3.63	3.09	2.74	2.92	5.5	204
Метионин	0.8	0.62	0.46	0.74	0.72	0.54	0.70	0.7	6
Фенилаланин	2.2	2.42	2.46	1.76	1.89	2.59	2.28	3.1	240
Пролин	7.1	6.38	7.83	5.17	7.10	9.10	8.06	7.7	624
Серин	12.2	9.38	10.33	9.36	8.33	8.53	9.91	8.9	1032
Треонин	19.6	6.07	6.21	5.48	5.03	5.08	6.01	7.5	592
Тирозин	1.4	2.99	3.20	3.02	3.20	3.98	2.40	2.4	253
Валин	6.9	4.72	5.02	5.03	5.93	4.87	6.18	6.8	524
Gly/Ala	1.43	1.61	1.34	1.41	1.53	2.35	1.36	1.22	1.74
Glu/Asp	1.80	1.92	1.83	1.60	2.08	2.10	1.89	2.20	2.51

Продолжение табл. 6

Аминокислота	Содержание аминокислоты, мол. %									
	Овца [27]	Верблюды [20]	Як [25]	Кролик [26]	Норка [28]	Песец [28]	Лошадь [18]	Собака [21]	Кот [21]	Шелк [22,24]
Аланин	38.68	6.2	5.84	1.39	4.51	6.08	5.5	5.1	5.1	30
Аргинин	60.98	8.1		2.65	10.8	5.44	7.9	6.3	6.1	0.51
Аспарагиновая кислота	77.9	10.4	6.34	2.18	6.26	5	6	5.3	5.6	1.9
Цитруллин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Орнитин	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-
цистеин	-	7.9	0.26	-	0.5	1.48	14.4	16.7	15.8	-
Цистеиновая кислота + ацетилцистеин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Цистин	119.85	-	6.86	3.05	-	-	-	-	-	-
Глутаминовая кислота	100.77	11.3	12.04	2.92	11.47	9.08	11.3	11.1	11.4	1.4
Глицин	56.88	7.8	10.28	2.57	9.58	10.16	6.4	7.8	9.5	42.9
Гистидин	9.18	0.7	1.03	2.14	1.39	1.52	1.1	0.9	1.2	0.19
Изолейцин	37.43	3.4	3.96	1.27	1.21	1.92	3.6	2.5	2.5	0.64
Лейцин	77.33	8.1	7.74	4.5	4.72	5.54	7.5	6.1	6.7	0.55
Лизин	27.55	3.1	2.97	2.05	9.7	9.3	2.9	3.9	2.9	0.38
Метионин	4.73	0.4	0.26	2.03	4.05	4.57	0.2	0.9	0.9	0.37
Фенилаланин	25.25	2.5	2.89	2.13	2.83	2.47	2.5	1.7	2.3	0.67
Пролин	51.28	6.9	6.93	4.01	0.22	0.34	7.8	7.3	4.9	0.45
Серин	92.2	8.5	9.63	1.8	9.02	11.11	9.6	10.5	10.6	12.2
Треонин	59.88	5.9	6.42	1.48	6.19	7.51	5.5	6.2	6.4	0.92
Тирозин	36.08	2.1	3.6	1.95	2.93	2.91	1.9	2.7	3	4.8
Валин	50.03	6.8	5.98	2.04	7.47	9.72	5.9	4.9	4.9	2.5
Gly/Ala	1.47	1.26	1.76	1.85	2.12	1.67	1.16	1.53	1.86	1.43
Glu/Asp	1.29	1.09	1.90	1.34	1.83	1.82	1.88	2.09	2.04	0.74

раскопках могильника Ужур. Соотношения близки по своим значениям, что может говорить о единстве происхождения шерстяного волокна для изготовления текстильного материала.

Ко второй группе отнесем образцы 1, 3, 5 и 6, так как для данной группы одно из отношений меньше единицы, что, согласно составленной библиотеки, не согласуется с шерстью животных. По отношению Glu/Asp можно предположить, что исходным материалом для изготовления ткани послужила шерсть овцы, но отношение Gly/Ala занижено, что может быть связано с разрушением дисульфидных связей волокна при длительном захоронении. При разрушении дисульфидных связей происходит разрушение нерастворимой в воде третичной структуры белка, что приводит к образованию как белков первичной и вторичной структуры, так и к образованию свободных аминокислот, хорошо растворимых в воде. К разрушению дисульфидных связей могут приводить различные природные факторы, такие как солнечный и искусственный свет, повышенная температура, влажность, загрязнение воздуха и почвы, а также биологические вредители.

К третьей группе отнесем образец с номером 9, так как значения по двум соотношениям составили меньше единицы. Можно сделать вывод о разрушении третичной структуры фибриллярного белка и, как следствие, изменении аминокислотного состава образца.

Жирокислотный состав. Данные о содержании метиловых эфиров жирных кислот в пробах оценивали, рассчитывая площадь пиков (табл. 4). Для более точной оценки содержания эфиров использовали режим SIR.

При идентификации текстильных материалов по их жирокислотным профилям важным показателем является определение содержания и количественного соотношения насыщенных жирных кислот, таких как пальмитиновая (P) и стеариновая (S) [4-8,9,30,31]. Идентификацию проводили путем сравнения отношения P/S, полученного для археологической ткани (табл. 5), с базой данных для современных жиров животных, а также с литературными источниками [31-36] (табл. 7, 8).

По результатам анализа образцы можно поделить на две группы. К первой группе отнесем образцы под номером 1, 4, 5, 7 и 9. При сравнении полученных отношений с современной базой, а также литературными источниками, можно предположить происхождение жира от жвачных животных, таких как крупный рогатый скот (P/S = 1.3–1.4), овцы и бараны (P/S = 1.0–1.6) или козы (P/S = 1.0).

Для всех образцов отмечается присутствие большого количества жирных кислот с нечетным числом атомов углерода в цепи, что характерно для травоядных животных. Присутствие в образцах таких жирных кислот, как миристиновая и маргаритиновая,

Таблица 7

Жирокислотные профили для современных животных жиров, мяса диких животных, молока и молочных жиров, мяса птицы

Table 7

Fatty acid profiles for modern animal fats, wild animal meat, dairy products and dairy fats, and poultry meat

Наименование материала	Содержание жирной кислоты, мол. % (обозначение кислоты по табл. 4)													Отношение пальмитиновой к стеариновой кислоте P/S
	C4:0	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C16:1	C18:1	C20:1	C22:1	C18:2	
Животный жир														
Жир Говяжий [33]	0	0		0	0.9	3.7	24.9	18.9	4.2	36	0.3	0	3.1	1.32
Жир свиной (сало свиное) [33]	0	0	0	0.1	0.2	1.3	23.8	13.5	2.7	41.2	1	0	10.2	1.76
Жир сардин [36]	-	-	-	-	0.1	6.53	16.65	3.89	7.51	14.75	5.99	5.59	2.01	4.28
Жир сельди [36]	-	-	-	-	0.16	7.19	11.7	0.82	9.64	11.96	13.63	20.61	1.15	14.27
Жир бараний [33,34]	0	0	0	0	0	3.8	21.5	19.5	2.3	37.6	-	-	5.5	1.1
Жир лосося [36]	-	-	-	-	-	3.28	9.84	4.25	4.82	16.98	3.86	3.38	1.54	2.32
Жир печени трески [36]	-	-	-	-	-	3.57	10.63	2.8	8.31	20.65	10.42	7.33	0.94	3.8
Жир гусиный [36]	-	-	-	-	-	0.5	20.7	6.1	2.8	53.5	0.1	0	9.8	3.39
Жир индейки [36]	0	0	0	0	0	0.9	20.6	6.2	6	35.9	0	0	21.2	3.32
Жир куриный [36]	0	0	0	0	0.1	0.9	21.6	6	5.7	37.3	1.1	0	19.5	3.6
Жир утиный [36]	0	0	0	0	0	0.7	24.7	7.8	4	44.2	1.1	0	12	3.17
Мясо диких животных														
Медвежатица [36]	0	0	0	0	0	0.19	2.07	0.77	0.73	4.13	0.06	1.57	0.05	2.69
Мясо бизона [36]	0	0	0	0	0	0.16	1.55	1.77	0.17	3.09	0.03	0.31	0.05	0.88
Мясо бобра [36]	0	0	0	0	0	0.18	1.57	0.32	0.24	1.61	0	1.07	0.28	4.91
Конина [36]	-	-	-	-	0.01	0.22	1.41	0.2	0.41	1.71	-	0.38	0.47	7.05
Оленина [36]	-	-	-	0	0	0.03	0.54	0.67	0.04	0.83	0	0.4	0.09	0.81
Мясо антилопы [36]	-	-	-	0	0	0.03	0.45	0.49	0.01	0.63	0	0.33	0.1	0.92
Лосятина [36]	-	-	-	0	0	0.05	0.46	0.19	0.17	0.3	-	0.23	0.06	2.42
Лягушачьи лапки [36]	0	0	0	0	0	0	0.05	0.02	0.01	0.04	0	0.02	0.01	2.50
Молоко и молочные продукты														
Масло сливочное [33]	3.23	1.91	1.11	2.5	2.79	10.01	26.17	12.06	2.23	25.03	0	0	2.25	2.17
Молоко цельное коровье 3.7% [36]	0.12	0.07	0.04	0.09	0.1	0.37	0.96	0.44	0.08	0.92	0	0	0.08	2.18
Молоко коровье 2% [36]	0.08	0.04	0.02	0.05	0.06	0.18	0.56	0.24	0.03	0.51	0	0	0.06	2.33
Молоко козье [36]	0.13	0.09	0.1	0.26	0.12	0.33	0.91	0.44	0.08	0.98	0	0	0.11	2.07
Молоко овечьё [36]	0.2	0.15	0.14	0.4	0.24	0.66	1.62	0.9	0.13	1.56	-	-	0.18	1.80
Мясо птицы														
Гусь [36]	0	0	0	0	0.04	0.11	4.53	1.81	0.68	9.52	0.02	0	2.24	2.50
Фазан [36]	0	0	0	0	0.07	0.12	2.88	0.85	1.06	4.01	0.01	0	1.06	3.39
Утка (мясо утиное) [36]	0	0	0	0	0.04	0.05	2.54	1.32	0.45	3.37	0.04	0	1.34	1.92
Курица [36]	0	0	0	0	0.02	0.05	1.27	0.44	0.32	2	0.04	0	1.24	2.89
Индюшатица [36]	0	0	0	0.01	0.01	0.04	0.73	0.33	0.11	1.12	0.02	0	0.88	2.21
Страусиное мясо [36]	-	-	-	-	-	0.04	0.81	0.32	0.24	0.99	-	-	0.48	2.53

подтверждает происхождение жиров на текстильных материалах от жвачных животных.

Вторая группа образцов, 2, 3, 6 и 8, имеет отношение P/S более 1.7, что по современной базе можно интерпретировать как свиной жир, но изготовление тканей их свиных волос затруднительно. По аминокислотному анализу материал, из которого изготовлены ткани, предположительно можно отнести к овечьей шерсти, что противоречит полученным результатам для жирокислотного состава.

Завышенные результаты могут быть связаны с тем, что данные образцы по оценке археологов

относят к элементам одежды древних людей, и, помимо остатков жиров животного, в волокне тканей могут также содержаться потожировые следы человека. В ряде работ был изучен пот современного человека, и отношение P/S в нем составило 2.8 и 3.2 для женщины и мужчины, соответственно [37]. Поэтому можно сделать вывод о том, что по данным результатам нельзя точно идентифицировать жир животного, чья шерсть послужила материалом для изготовления ткани.

Таблица 8

Жирокислотные профили современных растительных масел [32, 35]

Table 8

Fatty acid profiles for modern vegetable oils [32, 35]

Название масла	Содержание жирной кислоты, мол. % (обозначение кислоты по табл. 4)												Отношение пальмитиновой к стеариновой кислоте P/S	
	C4:0	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C16:1	C18:1	C20:1	C22:1		C18:2
Масло миндальное	0	0	0	0	0	0	6.5	1.7	0.6	69.4	0	0	17.4	3.82
Масло горчичное	-	-	-	-	-	1.39	3.75	1.12	0.22	11.61	6.19	41.18	15.33	3.35
Масло фундука	0	0	0	0	0	0.1	5.2	2	0.2	77.8	0	0	10.1	2.60
Масло грецкого ореха	0	0	0	0	0	0	7	2	0.1	22.2	0.4	0	52.9	3.50
Масло овса	-	-	-	-	0.39	0.24	16.67	1.05	0.2	34.9	-	-	39.08	15.88
Масло хлопковое	0	0	0	0	0	0.8	22.7	2.3	0.8	17	0	0	51.5	9.87
Масло оливковое	0	0	0	0	0	0	11.29	1.95	1.26	71.27	0.31	0	9.76	5.79
Масло пальмовое	0	0	0	0	0.1	1	43.5	4.3	0.3	36.6	0.1	0	9.1	10.12
Масло подсолнечное	0	0	0	0	0	0.06	3.68	4.32	0.1	82.63	0.96	0	3.61	0.85
Масло какао	0	0	0	0	0	0.1	25.4	33.2	0.2	32.6	0	0	2.8	0.77
Масло канолы	0	0	0	0	0	0	4.3	2.09	0.21	61.74	1.32	0	19.01	2.06
Масло зародышей пшеницы	0	0	0	0	0	0.1	16.6	0.5	0.5	14.6	0	0	54.8	33.20
Масло ши (карите)	0	0	0.2	0.2	1.3	0.1	4.4	38.8	0.1	43.5	0	0	0	0.11
Масло рисовых отрубей	0	0	0	0	0	0.7	16.9	1.6	0.2	39.1	0	0	33.4	10.56
Масло кукурузное	0	0	0	0	0	0.02	10.58	1.85	0.11	27.33	0.13	0	53.52	5.72
Масло абрикосовое	0	0	0	0	0	-	5.8	0.5	1.5	58.5	0	0	29.3	11.60
Масло бабассу	0	0.2	6	5.5	43.5	15	8.2	2.8	0	11.4	0	0	1.6	2.93
Масло соевое	0	0	0	0	0	0	10.46	4.44	0	22.55	0.23	0	50.95	2.36
Масло маковое	0	0	0	0	0	0	10.6	2.9	0	19.7	0	0	62.4	3.66
Масло виноградных косточек	0	0	0	0	0	0.1	6.7	2.7	0.3	15.8	0	0	69.6	2.48
Масло льняное	0	0	0	0.01	0.02	0.08	5.11	3.37	0.06	18.32	0	0.03	14.33	1.52
Масло кокосовое	0.01	0.48	6.8	5.39	41.84	16.65	8.64	2.52	0.02	6.27	0.04	0	1.68	3.43
Масло авокадо	-	-	-	-	-	-	10.9	0.66	2.67	67.89	-	-	12.53	16.52
Масло кунжутное	0	0	0	0	0	0	8.9	4.8	0.2	39.3	0.2	0	41.3	1.85
Масло арахисовое	0	0	0	0	0	0.1	9.5	2.2	0.1	44.8	1.3	0	32	4.32
Кокосовое молоко	0	0.14	1.67	1.33	10.58	4.18	2.02	1.23	0	1.01	0	0	0.26	1.64
Кокосовое молоко консервированное	-	0.12	1.49	1.19	9.46	3.74	1.81	1.1	-	0.91	-	-	0.23	1.65

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения экспериментального исследования с целью разработки методики по исследованию археологических образцов при определении аминокислотного состава были выявлены факторы, влияющие на ход пробоподготовки (способ щелочного и кислого гидролиза, время проведения щелочного гидролиза, выбор растворителя для силилирования, время силилирования при нагревании) и анализа при определении аминокислотного состава археологического текстиля с использованием хромато-масс-спектрометра Clarus 600T (Perkin Elmer) (температуры термостата, линии переноса, источника ионов, отношение m/z для режима SIR). Подобраны условия, позволяющие получать наибольшую степень извлечения аминокислот и протекания химической реакции силилирования, а также лучшие результаты по интенсивности ана-

литического сигнала, разрешающей способности и формы пиков. Установлены оптимальные условия для подготовки проб к анализу и режим газохроматографического определения аминокислот и жирных кислот в анализируемых тканях.

Для сравнительных целей по литературным данным скомпилированы библиотеки (табличные базы данных) аминокислотного состава шерсти современных животных и жирокислотного состава современных продуктов питания растительного и животного происхождения.

В ходе сравнения отношений для аминокислотного состава была установлена принадлежность археологического текстиля к шерстяным тканям, предположительно изготовленных из овечьей шерсти. При этом для части образцов не удалось установить происхождение шерсти, так как разрушение структуры белка со временем привело к изменению аминокислотного состава. Для жирокислотного

состава также удалось установить принадлежность остатков жиров к одомашненным животным, предположительно, овцам. Для другой части образцов установить происхождение не удалось, так как, предположительно, из-за того, что текстили являлись элементами одежды и содержали помимо жира животных потожировые следы человека, результаты анализа оказались искажены.

Рассматривая газовую хроматографию с масс-спектрометрией как метод определения трет-бутилдиметилсилильных эфиров аминокислот и метиловых эфиров жирных кислот для идентификации жиров можно выделить высокую избирательность данного метода и определение малых количеств анализируемых веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-18-00593.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by RSF grant No. 22-18-00593.

ЛИТЕРАТУРА

- Dunne J. Organic Residue Analysis and Archaeology. Supporting Information. HEAG058b // *Historic England*. 2017. [Электронный ресурс]: <https://www.historicengland.org.uk/images-books/publications/organic-residue-analysis-and-archaeology/> (дата обращения 01.07.2024).
- Evershed R.P. Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution // *Archaeometry*. 2008. V. 50, № 6. P. 895-924.
- Regert M. Analytical strategies for discriminating archaeological fatty substances from animal origin // *Mass Spectrom. Rev.* 2011. V. 30, № 2. P. 177-220.
- Microanalytical Investigation of Prehistoric Colorants from Uralian Rock Art (Ignatievskaya Cave and Idrisovskaya II and Zmiev Kamen' Pictographs) / D. Kiseleva [et al.] // *Heritage*. 2023. V. 6. P. 67-89.
- Об одной находке северокавказской керамики в элитном погребении могильника Исаковка I (Западная Сибирь) / С.В. Шарапова [и др.] // *История, археология и этнография Кавказа*. 2022. Т. 18, № 2. С. 429-462.
- Информационный потенциал разрушенных погребений саргатской культуры: курган Новопокровка 16 в Среднем Прииртышье / С.В. Шарапова [и др.] // *Нижевожский археологический вестник*. 2023. Т. 22. № 2. С. 65-96.
- Comparative Analysis of the Modern and Ancient Coloring Pigment in the Paintings from the Two-Eyed Stone (Dvuglazyi Kamen') Pictograph (the Neyva River, the Middle Urals) / D. Kiseleva [et al.] // *Nanobiotechnol. Reports*. 2021. V. 16. P. 676-683.
- Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Study of the Archaeological Plant Mixture from an Elite Burial Mound of the Sargat Culture in the Middle Irtysh River Basin / D. Kiseleva [et al.] // *Nanotechnol. Russia*. 2020. V. 15. P. 617-622.
- Chemistry of Archaeological Animal Fats / R.P. Evershed [et al.] // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 660-668.
- Shishlina N.I., Ankusheva P.S., Orfinskaya O.V., Kiseleva D.V. Wool fibers of the Northern Eurasian Bronze Age: the cultural and geographical contexts // *The Indo-European Puzzle Revisited: Integrating Archaeology, Genetics, and Linguistics*. Ed. Kristian Kristiansen, Guus Kroonen, Eske Willerslev. Cambridge University Press, 2023. P.275-281.
- Shishlina N., Orfinskaya O., Kiseleva D., Mamonova A., Kuptsova L., Goslar T. Humans, wool textiles, chronology and provenance: a case study from the Orenburg region in the southern Urals, Russia // *Exploring Ancient Textiles: Pushing the Boundaries of Established Methodologies. Series: Ancient Textiles Series*, V. 40. Ed. Alistair Dickey, Margarita Gleba, Sarah Hitchens, Gabriella Longhitano. Oxbow Books, 2022. P. 69-83.
- Bronze Age Wool Textile of the Northern Eurasia: New Radiocarbon Data / N.I. Shishlina [et al.] // *Nanotechnol. Russia*. 2020. V. 15. P. 629-638.
- Шерстяные ткани эпохи бронзы Южной Сибири: результаты технологического, изотопного и радиоуглеродного анализов / Н. И. Шишлина, О. В. Орфинская, Д. В. Киселева [и др.] // *Записки Института истории материальной культуры*. – 2020. – № 23. – С. 70-81.
- Багаутдинов Р.С., Васильева И.Н. Курганские группы Золотая Нива I и II // *Вопросы археологии Урала и Поволжья*. 2004. Т. 2. С. 181-211.
- Combined GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipid, waxy, resinous, and proteinaceous materials in a unique paint microsample / A. Andreotti [et al.] // *Anal. Chem.* 2006. V. 78, № 13. P. 449-500.
- Исследование материала сердечника золотых нитей из плитовых могил XIV в. на плато Эски-Кермен / В.М. Пожидаев [и др.] // *Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии*. 2021. Т. 26. С. 246-254.
- Соболевский Т.Г. Определение следовых концентраций аминокислот, различных органических кислот и сахаров при их совместном присутствии методом реакционной хромато-масс-спектрометрии водных и органических растворах: дис. ... канд. хим. наук: М., 2004. 178 с.
- Samata T., Matsuda M. Studies on the amino acid composition of equine body hair and the hoof // *JPN J. Vet. Sci.* 1988. V. 50. P. 333-340.
- Coward-Kelly G., Agbogbo F.K., Holtzapple M.T. Lime treatment of keratinous materials for the generation of highly digestible animal feed: 2. Animal hair // *Bioresour. Technol.* 2006. V. 97, № 11. P. 1344-1352.
- Processing keratin from camel hair and cashmere with ionic liquids / Y. Yang [et al.] // *eXPRESS Polym. Lett.* 2018. V. 13. P. 97-108.
- Hendriks W.H., Tarttelin M.F., Moughan P.J. The amino acid composition of cat (*Felis catus*) hair // *Animal Sci.* 1998. V. 67. P. 165-170.
- Kushal S., Muruges K. Studies on Indian Silk. I. Macrocharacterization and Analysis of Amino Acid Composition // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. P. 1080-1097.
- Wang L., Singh A., Wang X. A study on dehairing Australian greasy cashmere // *Fibers Polym.* 2008. V. 9. № 4. P. 509-514.
- Structure and solubility of natural silk fibroin / E.S. Sashina [et al.] // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. P. 869-876
- Yan K.L., Höcker H., Schaefer K. Handle of Bleached Knitted Fabric Made from Fine Yak Hair // *Text. Res. J.* 2000. V. 70. P. 734-738.
- Кравцова М.Н., Рыжкова Г.Ф. Влияние пиридоксина и серосодержащих добавок на показатели аминокислотного состава и общего белка плазмы крови кроликов калифорнийской породы // *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. 2016. № 7. С. 63-65.

27. Ткачук В.М., Стапай П.В. Структура, аминокислотный и минеральный состав нормальной и свалянной шерсти асканийских тонкорунных овцематок // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2012. Т. 96. № 10. С. 95-97.

28. Староверова И.Н. Возрастные изменения аминокислотных составов белков кожи и волосяного покрова песцов и норок // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2010. № 6. С. 98-104.

29. Fibres III. Amino Acid Analyses of Histological Components / J.H. Bradbury [et al.] // Aust. J. Biol. Sci. 1970. V. 23. P. 637-644.

30. Кумпан Е.В., Камалетдинова А.И. Основные причины разрушения музейного текстиля // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 9. С. 80-82.

31. Применение метода газовой хроматографии для уточнения атрибуции древнего глиняного сосуда / В.М. Пожидаев [и др.] // Бултеровские сообщения. 2017. Т. 52, № 12. С. 73-81.

32. Study of the GC-MS determination of the palmitic-stearic acid ratio for the characterisation of drying oil in painting: La Encarnación by Alonso Cano as a case study / E. Manzano [et al.] // Talanta. 2011. V. 30, № 84(4). P. 1148-1154.

33. Исследование сложносоставного изделия эпохи бронзы из могильника Березовый Рог методом газовой хроматографии / Е.С. Азаров [и др.] // Краткие сообщения Института археологии. 2016. № 244. С. 391-407.

34. Hansen R.P., Shorland F.B., Cooke N.J. The Occurrence of n-Pentadecanoic Acid in Hydrogenated Mutton Fat // Biochem. J. 1954. V. 58, № 4. P. 516-517.

35. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential / V. Dubois [et al.] // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2007. V. 109. P. 710-732.

36. [Электронный ресурс]: <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/beltsville-md-bhnrc/beltsville-human-nutrition-research-center/food-surveys-research-group/docs/fndds-download-databases/> (дата обращения 23.08.2024).

37. Determination of selected fatty acids in dried sweat spot using gas chromatography with flame ionization detection / R. Kandár [et al.] // J. Sep. Sci. 2016. V. 39, № 22. P. 4377-4383.

REFERENCES

1. Dunne J. *Organic Residue Analysis and Archaeology. Supporting Information. HEAG058b* // Historic England (2017). Available at: <https://www.historicengland.org.uk/images-books/publications/organic-residue-analysis-and-archaeology/> (Accessed 1 July 2024).

2. Evershed R.P. Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry*, 2008, vol. 50, no. 6, pp. 895-924. doi:10.1111/j.1475-4754.2008.00446.x.

3. Regert M. Analytical strategies for discriminating archaeological fatty substances from animal origin. *Mass Spectrom. Rev.*, 2011, vol. 30, no. 2, pp. 177-220. doi:10.1002/mas.20271.

4. Kiseleva D., Shagalov E., Pankrushina E., Shirokov V., Khorkova A., Danilov D. Microanalytical Investigation of Prehistoric Colorants from Uralian Rock Art (Ignatievskaya Cave and Idrisovskaya II and Zmiey Kamen' Pictographs). *Heritage*, 2023, vol. 6, pp. 67-89. doi:10.3390/heritage6010004.

5. Sharapova S.V., Trufanov A.Ia., Kiseleva D.V., Shagalov E.S., Danilov D.A., Khorkova A.N., Okuneva T.G., Soloshenko N.G., Rianskaia A.D., Uporova N.S. [A find of the north-caucasian ceramics in the elite burial of the Isakovka I burial ground (Western Siberia)]. *Istoriia, arkheologii i etnografiia Kavkaza* [History, Archeology and Ethnography of the Caucasus],

2022, vol. 18, no. 2, pp. 429-462. doi: 10.32653/CH182429-462. (In Russian).

6. Sharapova S.V., Bachura O.P., Grachev M.A., Karapetian M.K., Kiseleva D.V., Kosintsev P.A., Kostomarov V.M., Okuneva T.G., Shagalov E.S., Iakimov A.S. [Informative capacity of the Sargat culture's disturbed burials: Kurgan Novopokrovka 16 in the Middle Irtysh river basin]. *Nizhnevolzhskii arkheologicheskii vestnik* [The Lower Volga Archaeological Bulletin], 2023, vol. 22, no. 2, pp. 65-96. doi:10.15688/nav.jvolsu.2023.2.4. (In Russian).

7. Kiseleva D.V., Shirokov V.N., Shagalov E.S., Pankrushina E.A., Danilov D.A., Khorkova A.N. Comparative Analysis of the Modern and Ancient Coloring Pigment in the Paintings from the Two-Eyed Stone (Dvuglaznyi Kamen') Pictograph (the Neyva River, the Middle Urals). *Nanobiotechnol. Reports*, 2021, vol. 16, pp. 676-683. doi:10.1134/S2635167621050086.

8. Kiseleva D.V., Danilov D.A., Domracheva D.V., Trufanov A.Ya., Khorkova A.N., Sharapova S.V. Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Study of the Archaeological Plant Mixture from an Elite Burial Mound of the Sargat Culture in the Middle Irtysh River Basin. *Nanotechnol. Russia*, 2020, vol. 15, pp. 617-622. doi:10.1134/S1995078020050055.

9. Evershed R.P., Dudd S.N., Copley M.S., Berstan R., Stott A.W., Mottram H., Buckley S.A., Crossman Z. Chemistry of Archaeological Animal Fats. *Acc. Chem. Res.*, 2002, vol. 35, pp. 660-668. doi: 10.1021/ar000200f.

10. Shishlina N.I., Ankusheva P.S., Orfinskaya O.V., Kiseleva D.V. *Wool fibers of the Northern Eurasian Bronze Age: the cultural and geographical contexts. In: The Indo-European Puzzle Revisited: Integrating Archaeology, Genetics, and Linguistics*. Ed. Kristian Kristiansen, Guus Kroonen, Eske Willerslev. Cambridge University Press, 2023. pp. 275-281. doi: 10.1017/9781009261753.

11. Shishlina N., Orfinskaya O., Kiseleva D., Mamonova A., Kuptsova L., Goslar T. *Humans, wool textiles, chronology and provenance: a case study from the Orenburg region in the southern Urals, Russia. In: Exploring Ancient Textiles: Pushing the Boundaries of Established Methodologies. Series: Ancient Textiles Series, V. 40*. Ed. Alistair Dickey, Margarita Gleba, Sarah Hitchens, Gabriella Longhitano. Oxbow Books, 2022. pp. 69-83. doi:10.2307/j.ctv2v6pcmg.13.

12. Shishlina N.I., Orfinskaya O.V., Hommel P., Zazovskaya E.P., Ankusheva P.S., van der Plicht J. Bronze Age Wool Textile of the Northern Eurasia: New Radiocarbon Data. *Nanotechnol. Russia*, 2020, vol. 15, pp. 629-638. doi:10.1134/S1995078020050146.

13. Shishlina N.I., Orfinskaya O.V., Kiseleva D.V., Hommel P., Kuznetsova O.V., Petrova N.Yu., Shagalov E.S. [Bronze age wool fabrics of South Siberia: results of technological, isotopic and radiocarbon analyses]. *Zapiski Instituta istorii material'noi kul'tury* [Transactions of the Institute for the history of material culture RAS], 2020, vol. 23, pp. 70-81. doi: 10.31600/2310-6557-2020-23-70-81. (In Russian).

14. Bagautdinov R.S., Vasilieva I.N. [Zolotaya Niva I and II kurgan groups]. *Voprosy archeologii Urals i Povolzhia* [Issues of archaeology of the Urals and the Volga Region], 2004, Vol. 2, pp. 181-212. (in Russian).

15. Andreotti A., Bonaduce I., Colombini M.P., Gautier G., Modugno F., Ribechini E. Combined GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipid, waxy, resinous, and proteinaceous materials in a unique paint micro-sample. *Anal. Chem.*, 2006, vol. 78, no. 13, pp. 4490-4500. doi:10.1021/ac0519615.

16. Pojidaev V.M., Kamaev A.V., Loboda A.Yu., Tereschenko E.Yu., Khairedinova E.A., Yatsishina E.B. [A research of the material of the core of metal threads from the fourteenth-cen-

- tury slabbed graves at the plateau of Eski-Kermen]. *Materialy po arkheologii, istorii i etnografii Tavrii* [Materials in Archaeology, History and Ethnography of Tauria, 2021, vol. 26, pp. 246-254. doi:10.37279/2413-189X.2021.26.246-254. (In Russian).
17. Sobolevskii T.G. *Opređenje sledovykh kontsentratsii aminokislót, razlichnykh organicheskikh kislót i sakharov pri ikh sovmestnom prisutstvii metodom reaktsionnoi khromato-mass-spektrometrii vodnykh i organicheskikh rastvorakh*. Diss. cand. him. nauk [Determination of trace concentrations of amino acids, various organic acids and sugars in their combined presence using reaction chromatography-mass spectrometry in aqueous and organic solutions. Cand. chem. sci. diss.]. Moscow, 2004. 178 p. (In Russian).
18. Samata T., Matsuda M. Studies on the amino acid composition of equine body hair and the hoof. *JPNJ. Vet. Sci.*, 1988, vol. 50, pp. 333-340. doi: 10.1292/jvms1939.50.333.
19. Coward-Kelly G., Agbogbo F.K., Holtzaple M.T. Lime treatment of keratinous materials for the generation of highly digestible animal feed: 2. Animal hair. *Bioresour Technol.*, 2006, vol. 97, no. 11, pp. 1344-1352. doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.017.
20. Yang Y., Ganbat D., Aramwit P., Bucciarelli A., Chen J., Migliaresi C., Motta A. Processing keratin from camel hair and cashmere with ionic liquids. *eXPRESS Polym. Lett.*, 2018, vol. 13, pp. 97-108. doi:10.3144/expresspolymlett.2019.10.
21. Hendriks W.H., Tarttelin M.F., Moughan P.J. The amino acid composition of cat (*Felis catus*) hair. *Animal Sci.*, 1998, vol. 67, pp. 165-170. doi:10.1017/S1357729800009905.
22. Kushal S., Murugesh K. Studies on Indian Silk. I. Macrocharacterization and Analysis of Amino Acid Composition. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 92, pp. 1080-1097. doi:10.1002/app.13609.
23. Wang L., Singh A., Wang X. A study on dehairing Australian greasy cashmere. *Fibers Polym.*, 2008, vol. 9, no. 4, pp. 509-514. doi:10.1007/s12221-008-0081-6.
24. Sashina E.S., Boček A.M., Novoselov N.P., Kirichenko D.A. Structure and solubility of natural silk fibroin. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, vol. 79, pp. 869-876. doi: 10.1134/S1070427206060012.
25. Yan K.L., Höcker H., Schaefer K. Handle of Bleached Knitted Fabric Made from Fine Yak Hair. *Text. Res. J.*, 2000, vol. 70, pp. 734-738. doi:10.1177/004051750007000812.
26. Kravtsova M.N., Ryzhkova G.F. [Influence of pyridoxine and sulfur additives on indicators of amino acid composition and total protein of blood plasma of rabbits of californian breed]. *Vestnik Kurskoi gosudarstvennoi sel'skokhoziaistvennoi akademii* [Bulletin of the Kursk State Agricultural Academy], 2016, vol. 7, pp. 63-65. (In Russian).
27. Tkachuk V.M., Stapay P.V. [Structure, amino-acid and mineral content of normal and cotted wool of Askanian fine-fleece ewes]. *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Bulletin of Altai State Agricultural University], 2012, vol. 96, no. 10, pp. 95-97. (In Russian).
28. Staroverova I.N. [Age-related changes in the amino acid composition of proteins in the skin and hair of arctic foxes and minks]. *Izvestiia Timiriazevskoi sel'skokhoziaistvennoi akademii* [Izvestiya of Timiryazev Agricultural Academy], 2010, vol. 6, pp. 98-104. (In Russian).
29. Bradbury J.H., Chapman G.V., King N.L.R., O'Shea J.M. Keratin Fibres III. Amino Acid Analyses of Histological Components. *Aust. J. Biol. Sci.*, 1970, vol. 23, pp. 637-644. doi:10.1071/BI9700637.
30. Kumpan E.V., Kamaletdinova A.I. [The main reasons for the destruction of museum textiles]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan technological university], 2013, vol. 16, no. 9, pp. 80-82. (In Russian).
31. Pojidaev V.M., Sergeeva Y.E., Slushnaya I.S., Kashkarov P.K., Yatsishina E.B. [Application of gas-chromatography to clarify the attribution of the ancient clay vessel]. *Butlerovskie soobshcheniia* [Butlerov communications], 2017, vol. 52, no. 12, pp. 73-81. doi: 10.37952/ROI-jbc-01/17-52-12-73. (In Russian).
32. Manzano E., Rodriguez-Simón L.R., Navas N., Checa-Moreno R., Romero-Gámez M., Capitan-Vallvey L.F. Study of the GC-MS determination of the palmitic-stearic acid ratio for the characterisation of drying oil in painting: La Encarnación by Alonso Cano as a case study. *Talanta*, 2011, vol. 84, no. 4, pp. 1148-1154. doi: 10.1016/j.talanta.2011.03.012.
33. Azarov E.S., Pozhidaev V.M., Shishlina N.I., Mamonova A.A., Yatsishina E.B. [The study of the composite artifact of the bronze age from the Berezovoy Rog cemetery in Eastern Europe with the use of the GC/MS method]. *Kratkie soobshcheniia Instituta arkheologii* [Brief Communications of the Institute of Archaeology], 2016, vol. 244, pp. 391-407. (In Russian).
34. Hansen R.P., Shorland F.B., Cooke N.J. The Occurrence of n-Pentadecanoic Acid in Hydrogenated Mutton Fat. *Biochem. J.*, 1954, vol. 58, no. 4, pp. 516-517. doi: 10.1042/bj0580516.
35. Dubois V., Breton S., Linder M., Fanni J., Parmentier M. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2007, Vol. 109, pp. 710-732. doi: 10.1002/ejlt.200700040.
36. *USDA Agricultural Research Service*. Available at: <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/beltsville-md-bhnrc/beltsville-human-nutrition-research-center/food-surveys-research-group/docs/fndds-download-databases/> (accessed 23 August 2024).
37. Kandár R., Drábková P., Andrlová L., Kostelník A., Čegan A. Determination of selected fatty acids in dried sweat spot using gas chromatography with flame ionization detection. *J Sep. Sci.*, 2016, vol. 39, no. 22, pp. 4377-4383. doi: 10.1002/jssc.201600513.