

利用 Py-GCMS 多元数据分析鉴定东亚传统手工纸

GCMS-374

摘要：本文提出了一种基于热裂解 - 气相色谱质谱联用仪 (Py-GCMS) 多元数据分析的分析方法，利用在纸张样品 Py-GCMS 分析过程中检测到的生物标志物，鉴别区分不同纤维材料来源的东亚传统手工纸。首先以总离子色谱 (TIC) 响应为输入变量，然后利用提取离子色谱 (EICs) 以提高主成分分析 (PCA) 的效果。研究还分析了不同数据预处理方法 (原始响应与标准化值) 对主成分分析的影响，包括变量的不同权重 (权重为 1 vs 权重为 1/std, 其中 std 代表标准偏差)。结果表明，与常用的显微分析技术相比，Py-GCMS 技术能够鉴别出具有相似微观形貌特征的手工造纸材料，如桑科下桑属和构属植物纤维。数据预处理影响了主成分分析模型的建立。结果显示，基于归一化值的分析更适合区分桑科造纸纤维的区分鉴别。各化合物组分权重为 1 的 PCA 分析中，得分图 (score plot) 上不同手工纸的位置分布受到载荷图 (loading plot) 中几个高浓度生物标记物的影响；而当将权重为 1/std 时，PCA 分析中，得分图上不同手工纸的位置分布受到载荷图中几组化合物 (大部分浓度较低) 的影响。此外，特征 EICs 可提供数据矩阵用于统计分析，与从 TIC 获得的数据矩阵相比，能够避免共洗脱化合物和背景的干扰。因此，本研究首次提出了一种基于 PCA 模型的快速 Py-GCMS 手工纸鉴别方法，用于东亚传统手工纸的鉴别。这一分析流程能够助益文化遗产材料的分析。

关键词：热裂解 - 气相色谱质谱联用仪 东亚传统手工纸 鉴别

手工造纸已有两千多年的历史，成为人类文明中承载和保存信息的主要载体。造纸原料的变化与政治或社会的变化密切相关，为历史研究提供了丰富的信息。显微镜是最早用于手工纸原料分析的技术。Julius Ritter von Wiesner 和 Charles-Moise Briquet 开创了手工纸纤维微观观察分析之先河。通过与标准物质的纤维图谱对比分析，在光学显微镜观察、化学测试和纤维材料鉴定方面逐渐建立起对纸张的科学分析。然而，显微镜观察有时不足以明确评估纤维的理化性质，特别是当所涉及的植物纤维具有相近的表面形貌，形态特征具有高度相似性时，显微镜观察有时无法有效对纤维来源进行鉴定判别。

热裂解 - 气相色谱质谱联用技术 (Py-GCMS) 已

广泛应用于艺术品和考古样品中有机物的表征分析与研究。此外，Py-GCMS 是研究纤维素材料最常用的技术之一，因为它能够提供有关其分子结构的信息。然而，热裂解过程中会产生大量化合物，结合主成分分析 (PCA) 和偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 等化学计量学方法对 Py-GCMS 数据的处理和解释具有很好的效果。

为了深入研究 Py-GCMS 在东亚手工纸鉴定中的作用，在植物标记区 (定义为感兴趣区 ROI) 的研究中测试了 PCA 分析中不同的数据预处理，比较了 Py-GCMS 数据和它们对手工纸鉴别的效率。本文首次将 Py-GCMS 与多元数据分析相结合，对东亚手工纸的纤维鉴定进行了分析研究。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2010 Plus

热裂解仪：PY-2020 iD

1.2 分析条件

PY 裂解温度：500°C

色谱柱：DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：40°C (1 min)_5°C /min_325°C (10 min)

载气：He

载气控制方式：恒线速度 初始流量 1.0 mL/min

进样口温度：280℃
进样方式：分流进样
分流比：10:1
离子化方式：EI

离子源温度：200℃
接口温度：300℃
采集方式：Scan
质量范围：50~500 amu

1.3 测试样品信息

表 1 本研究过程中使用的已知来源的测试样品

No.	纤维来源	植物种属	通用名	产地
S1	蒙桑	桑科	桑皮纸	中国
S2	桑树	桑科	桑皮纸	中国
S3	构树	桑科	构皮纸	中国
S4	构树	桑科	楮皮纸	日本
S5	构树	桑科	韩纸	韩国
S6	青檀	榆科	青檀纸	日本
S7	结香	瑞香科	三桠纸	日本
S8	菱花	瑞香科	雁皮纸	日本
S9	稻草	禾本科	稻草纸	日本
S10	竹	禾本科	竹纸	日本
S11	大麻	大麻科	麻纸	日本
S12	亚麻	亚麻科	麻纸	日本
S13	苧麻	荨麻科	麻纸	日本
S14	黄麻	锦葵科	麻纸	日本

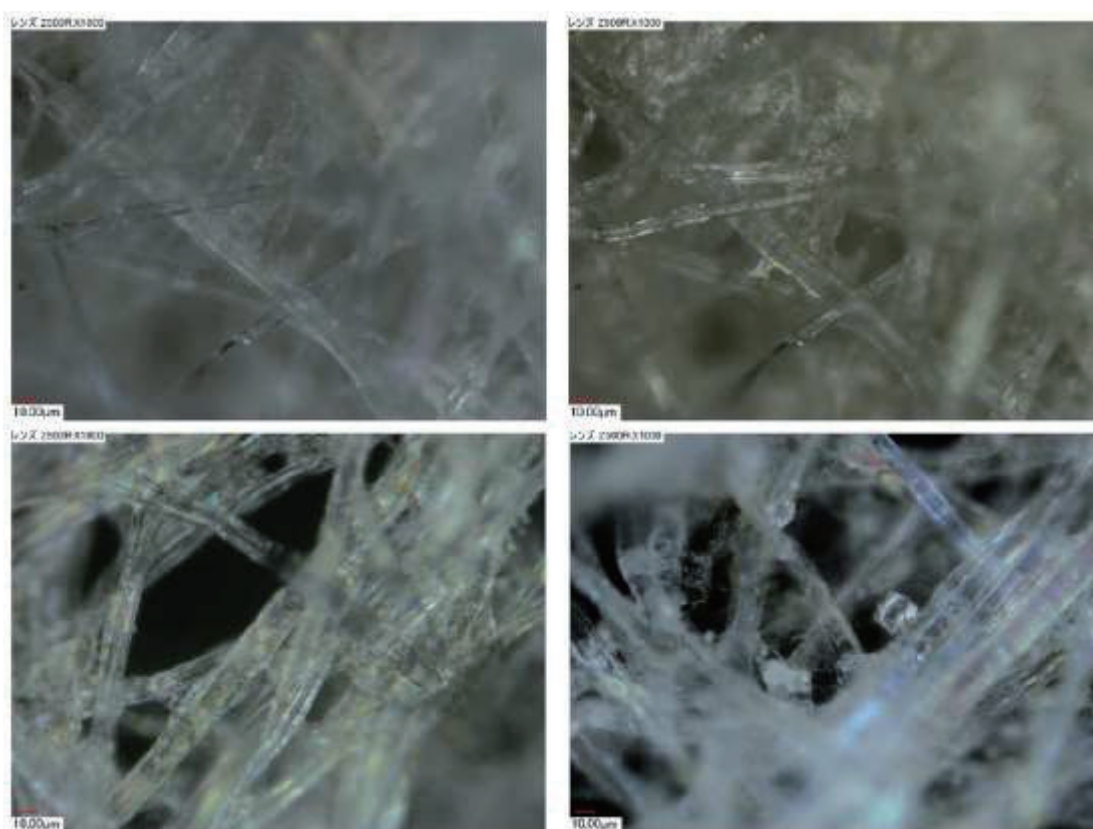


图 1 部分测试样品的纤维图谱（样品 S1、S2）

1.4 前处理

称取 20~50 μg 纸样品，放入样品杯中待热裂解分析。

■ 结果与讨论

2.1 14 个纸样品谱图

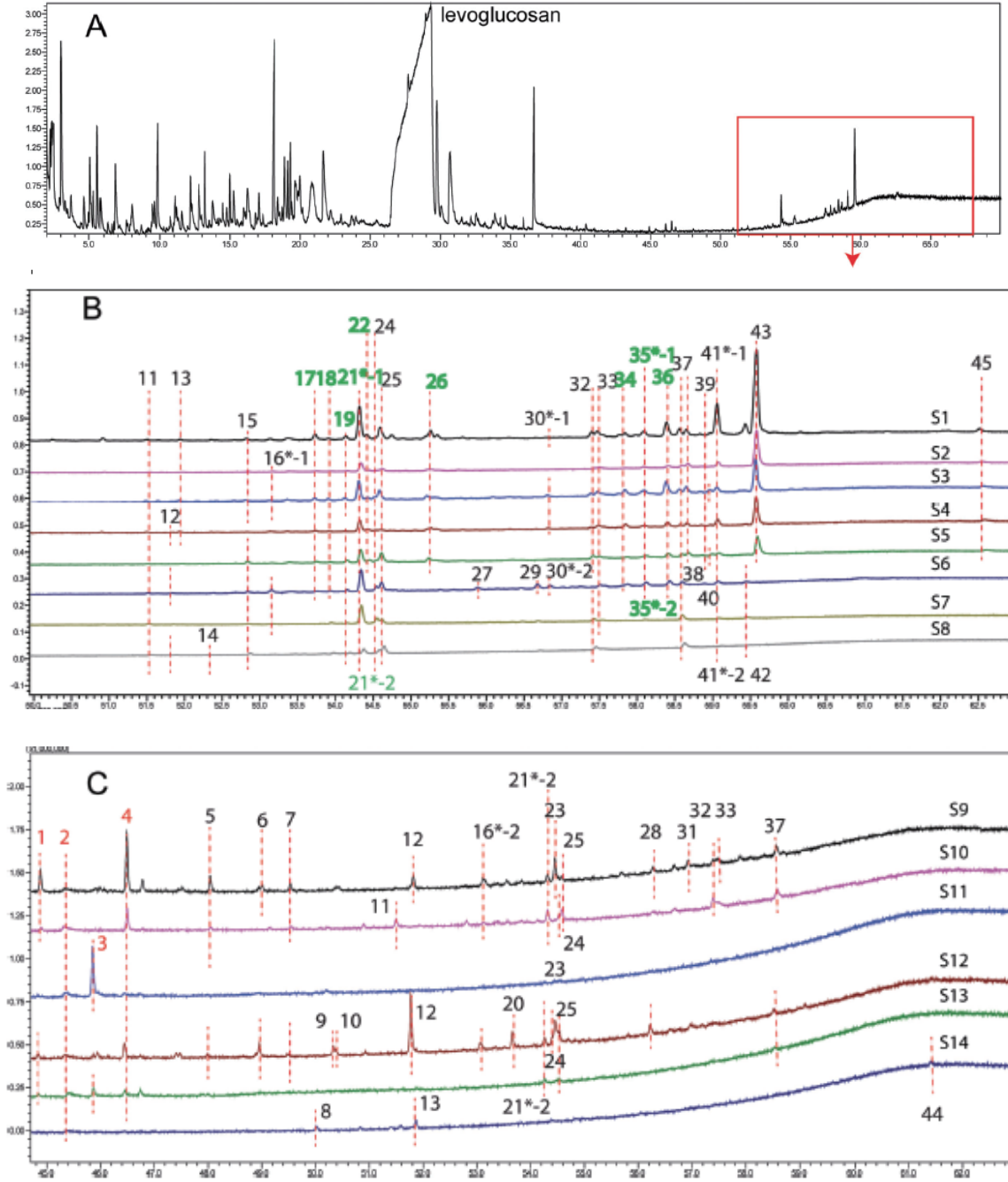


图 2 皮纸样品的热解获得的总离子流图 (A) 以及样品 S1 到 S8 (B) 和 S9 到 S14 (C) 使用 Py-GCMS 分析获得的相应感兴趣区域 (ROI) 的放大图

2.2 感兴趣区域 (ROI) 化合物信息

表 2 感兴趣区域 (ROI) 化合物信息

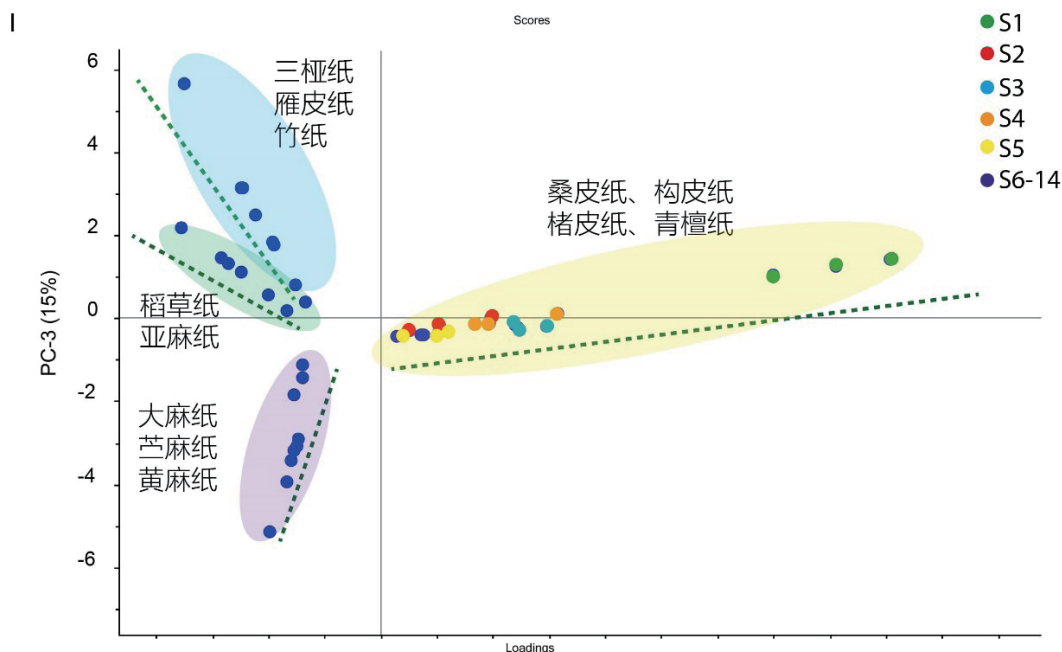
峰号	保留时间 (min)	特征离子	分子式	中文名
1	44.86	82, 57, 97, 55	C ₁₅ H ₃₀ O	正十五醛
2	45.35	115, 69, 143, 73	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	2,2- 二甲基双 (1- 甲基丙基) 戊二酸酯
3	45.85	55, 69, 83, 97	C ₁₈ H ₃₃ N	油苯胺
4	46.45	82, 57, 96, 43	C ₁₈ H ₃₆ O	硬脂醛
5	48.10	82, 57, 96, 83	C ₁₉ H ₃₈ O	2- 庚烷
6	48.90	57, 71, 85, 99	C ₂₀ H ₄₂	二十碳烷
7	49.50	82, 57, 96, 83	NA	长链醛
8	50.01	81, 91, 145, 55	NA	胆甾烷衍生物
9	50.38	97, 57, 83, 55	C ₂₇ H ₅₆ O	1- 庚糖醇
10	50.43	57, 71, 85, 99	C ₂₇ H ₅₆	2- 甲基己烷
11	51.50	133, 81, 131, 107	NA	胆甾烷衍生物
12	51.82	57, 71, 85, 99	C ₂₉ H ₆₀	2- 甲基十八烷
13	51.90	81, 105, 91, 147	C ₂₇ H ₄₄	胆甾烷衍生物
14	52.23	74, 87, 57, 75	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	己二酸甲酯
15	52.80	81, 145, 95, 105	NA	豆甾烷衍生物
16*-1	53.13	135, 81, 143, 380	NA	胆甾烷衍生物
16*-2	53.12	57, 97, 83, 71	NA	长链烯烃或长链醇
17	53.75	218, 203, 189, 95	C ₃₀ H ₄₈	油酸 -2,12- 二烯
18	53.99	105, 95, 91, 203	NA	胆甾烷衍生物
19	54.12	105, 91, 95, 396	NA	豆甾烷衍生物
20	53.66	82, 57, 96, 83	NA	长链醛
21*-1	54.32	218, 189, 119, 95	C ₃₀ H ₄₈	乌苏烷 -2,12- 二烯
21*-2	54.26	135, 394, 81, 143	C ₂₉ H ₄₈ O	豆甾烷 -4,6- 二烯 -3- 醇
22	54.43	218, 95, 119, 189	C ₃₀ H ₄₈	三萜 (乌苏烷) 结构
23	54.46	57, 71, 85, 99	NA	长链烷烃
24	54.53	141, 142, 128, 81	NA	胆甾烷衍生物
25	54.59	147, 81, 105, 396	C ₂₉ H ₅₀ O	豆甾烷 -3- 醇
26	55.26	107, 93, 95, 109	C ₃₀ H ₄₈	三萜 (乌苏烷) 结构
27	55.89	123, 95, 105, 107	C ₂₉ H ₄₈ O	胆甾烷衍生物
28	56.23	57, 82, 96, 71	C ₁₆ H ₃₂ O/ C ₁₈ H ₃₆ O	长链醛
29	56.67	412, 136, 95, 394	C ₂₉ H ₄₈ O	豆甾烷或胆甾烷衍生物
30*-1	56.81	424, 255, 95, 69	C ₃₀ H ₄₈ O	乌苏 -9(11),12- 二烯 -3- 醇
30*-2	56.84	95, 55, 412, 81	NA	豆甾烷衍生物 + 乌苏烷衍生物
31	56.93	57, 71, 85, 99	NA	长链烷烃
32	57.39	107, 283, 414, 329	C ₂₉ H ₅₀ O	豆甾烷 -5- 烯 -3- 醇 (谷甾醇)
33	57.48	95, 424, 135, 109	NA	豆甾烷结构

34	57.85	218, 203, 95, 189	C ₃₀ H ₅₀ O	油酸 -12- 烯 -3- 醇 (β- 戊醇)
35*-1	58.10	95, 109, 218, 93	C ₃₀ H ₄₈ O	乌苏烷 -12- 烯 -3- 酮 (424) + 共洗脱化合物 (466)
35*-2	58.12	218, 95, 122, 412	NA	三萜衍生物
36	58.40	218, 95, 107, 109	C ₃₀ H ₅₀ O	乌苏烷 -12- 烯 -3- 醇 (α- 戊醇)
37	58.57	174, 159, 161, 410	C ₂₉ H ₄₆ O	豆甾烷 -3,5- 二烯 -7- 酮
38	58.67	466, 255, 95, 69	C ₃₂ H ₅₀ O ₂	油酸 -12,14- 二烯 -3- 乙酸酯
39	58.83	95, 105, 135, 91	C ₃₂ H ₅₀ O ₂	乌苏烷 -12,14- 二烯 -3- 乙酸酯
40	58.96	109, 95, 189, 218	NA	三萜衍生物
41*-1	59.06	218, 203, 189, 95	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	油酸 -12- 烯 -3- 乙酸 (β- 戊酯)
41*-2	59.07	124, 95, 229, 109	C ₂₉ H ₄₈ O	豆甾烷 -4- 烯 -3- 酮
42	59.45	410, 136, 95, 174	C ₂₉ H ₄₆ O	豆甾烷 -4,6- 二烯 -3- 酮
43	59.58	218, 95, 107, 189	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	乌苏烷 -12- 烯 -3- 乙酸酯 (α- 戊氢乙酸酯)
44	61.40	207, 57, 71, 267	NA	脂肪酸衍生物
45	62.60	273, 135, 232, 95	C ₃₂ H ₅₀ O ₃	乌苏烷 -12- 烯 -11- 酮 -3- 乙酸

注：带 * 组分为共流出化合物

2.3 多元数据分析

采用不同的数据提取方法 (TIC 与 EIC)、数据预处理 (原始响应与标准化值) 和 PCA 建模的不同权重 (权重为 1 与权重为 1/STD) 对定义的 ROI 中的生物标记物分布进行了研究。



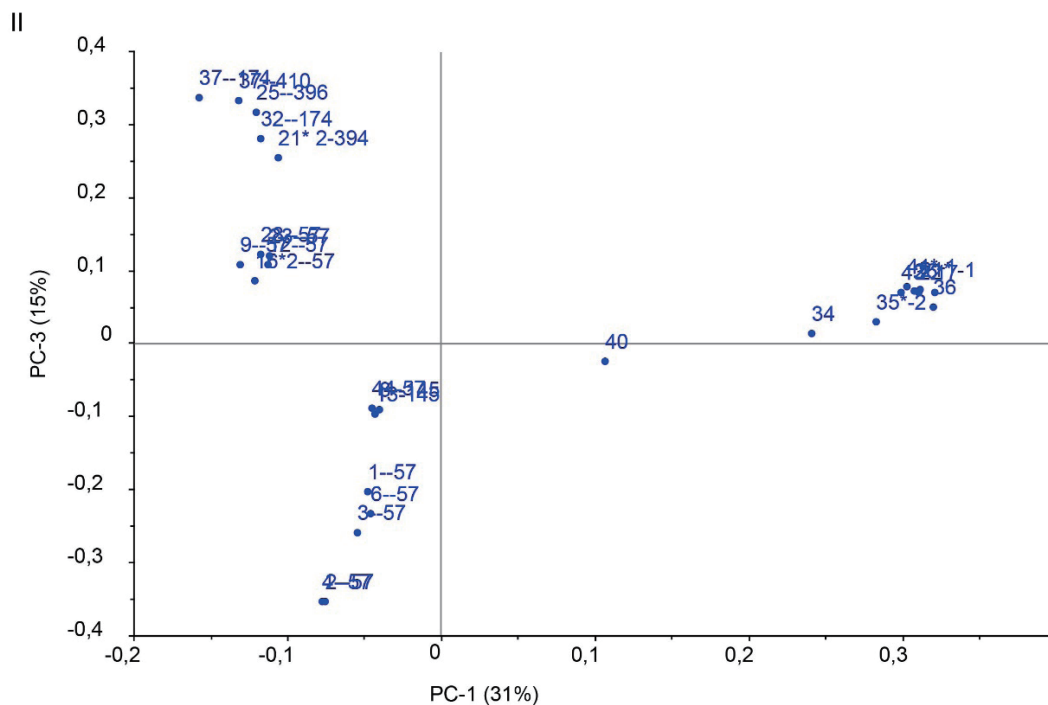


图3 EIC 图谱的 PCA 分析结果

■ 结论

本文研究了一种基于热裂解 - 气相色谱质谱联用仪数据多元分析的分析方法，用于鉴别不同材料来源的传统东亚手工纸。对 14 个不同原料的手工纸在感兴趣区域 (ROI) 的谱图进行了分析，分析出 45 种化合物。采用不同的数据提取方法 (TIC 与 EIC)，结果表明，TIC 值和 EIC 值均可用于手工纸张的鉴别，但 EIC 值可以排除背景干扰和可能的化合物共洗脱，用于 PCA 建模更简单、快速、可靠。

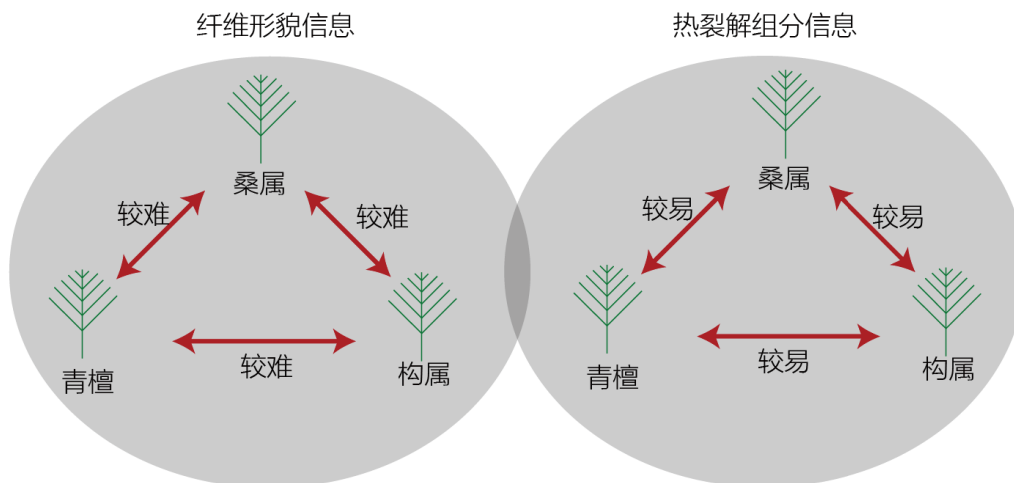


图4 纤维形貌馆藏与热裂解分析对形貌相近造纸纤维区分鉴定的难易程度

注：相关工作参见 Identification of traditional East Asian handmade papers through the multivariate data analysis of pyrolysis-GCMS data, Analyst, 2019, 144, 1230-1244.

文章链接 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/an/c8an01898g#ldivAbstract>

岛津应用云

