

Py-GC×GC/MS 分析新疆考古遗址中的古纸

GCMS-525

摘要： 本文利用热裂解 - 全二维气相色谱质谱 (Py-GC×GC/MS) 对新疆阿斯塔纳墓葬考古遗址发现的唐代纸钱样品进行了分析。本研究选取了分别以大麻、苧麻、黄麻、亚麻为原料的现代参考手工纸样品与古纸样品进行了对比分析。通过对纸张木质纤维裂解产生的木质素单体的检测，并对检测数据进行多元分析处理，证实了古纸样品与大麻纸最相似。全二维气相色谱质谱具有强大的色谱分离能力，可以实现木质素单体的良好分离，这有利于通过木质素单体的分析来鉴别古纸样品，同时热裂解进样仅需微量样品，两者结合的分析系统可以实现古纸样品快速高效的鉴定分析。

关键词： 热裂解 - 全二维气相色谱质谱 考古 古纸 木质素

技术特点：

- ❖ 全二维气相色谱质谱具有强大的色谱分离能力，可以实现木质素单体的良好分离。
- ❖ 通过对木质素单体的分析，可以实现对古纸样品的鉴别。

古纸作为信息的载体具有很高的文化价值，对古纸纤维的分析鉴定对纸张历史研究具有重要意义。古纸的纤维表征通常使用的是光学显微镜，但是一些纤维具有非常相似的形态特征，仅靠光学显微镜难以准确鉴别。

热裂解与气相色谱质谱 (Py-GC/MS) 联用检测系统样品制备简单，仅需微量样品，近年来已经成为有机质考古样品常用的检测技术之一。使用 Py-GC/MS 分析纸样品，可以通过分析谱图中的感兴趣区域 (ROI) [1] 不同纤维的植物标记物 (甾醇与萜类) 达到鉴别的目的。但是有些植物纤维 (例如，大麻、亚麻、苧麻、黄麻) 在 ROI 区域的标记物较少，采用该方法鉴别这些样品就会比较困难。

通过分析植物纤维中木质素的裂解单体也可达到鉴别纸张的目的 [2]，但是在一维色谱中这些物质通常与植物纤维的其他裂解产物分离效果并不好，这影响了该方法的使用。全二维色谱具有强大的色谱分离能力，可以较好的解决这一问题。

中国科学院大学与新疆维吾尔族博物馆、法国国家自然历史博物馆等机构的学者对新疆阿斯塔纳墓葬考古遗址发现的唐代纸钱样品采用光学显微镜与热裂解 - 全二维气相色谱质谱进行了分析，研究成果发表于《CELLULOSE》。本文节选并整理了其中热裂解 - 全二维气相色谱质谱分析唐代古纸样品的内容，证实了古纸样品与大麻纸最相似。该研究为古纸样品的分析鉴定提供了新的解决思路。

■ 实验部分

1.1 仪器

热裂解 - 全二维气相色谱质谱：PY-3030D+ GCMS-QP2010 Ultra + ZOEEX 全二维调制器

1.2 分析条件

裂解温度：	500°C
色谱柱一：	OPTIMA-5 HT (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
色谱柱二：	Zebron ZB-50 (2.8 m×0.1 mm×0.1 μm)
柱温程序：	100°C (1 min)_2°C /min_325°C (25 min)
载气：	He
载气控制方式：	恒压 (300 kPa)
进样口温度：	280°C
调制周期：	9 sec
离子化方式：	EI
离子源温度：	200°C
接口温度：	300°C
采集方式：	Scan

进样方式：分流进样

质量范围：50~500 amu

分流比：30:1

1.3 样品前处理

在 Eco-Cup 中称取约 70 μg 样品，用适量石英棉覆盖，待分析。

■ 结果与讨论

2.1 纸样品裂解产物在全二维谱图上的分布

纸样品裂解产物的全二维气质谱图（图 1）可分为三个区域：纤维素 + 木质素指纹区、中间区、植物标记物区 (ROI)。其中木质素单体处于纤维素 + 木质素指纹区，图 2 显示了参考黄麻纸样木质素单体在此区域的分布，其中图 a 显示了木质素单体与此区域纤维素裂解产物的分离效果，这些单体在一维色谱中难以获得良好分离，图 b 显示了不同类型单体的分布情况。木质素是由苯基丙烷 β - 芳基醚结构单元的聚合物组成，这是一种多酚结构，其裂解产生三类含苯基的化合物，分别缩写为 H、G、S，图 3 显示了这三类化合物的结构。不同植物中三个苯基单元的含量、分布和比例（特别是 S/G）有显著差异，可以据此区分不同木材和纤维。

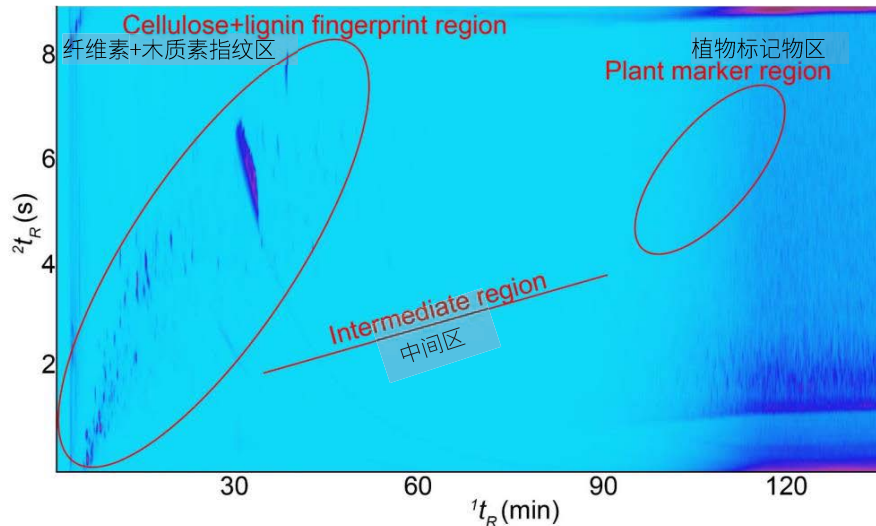
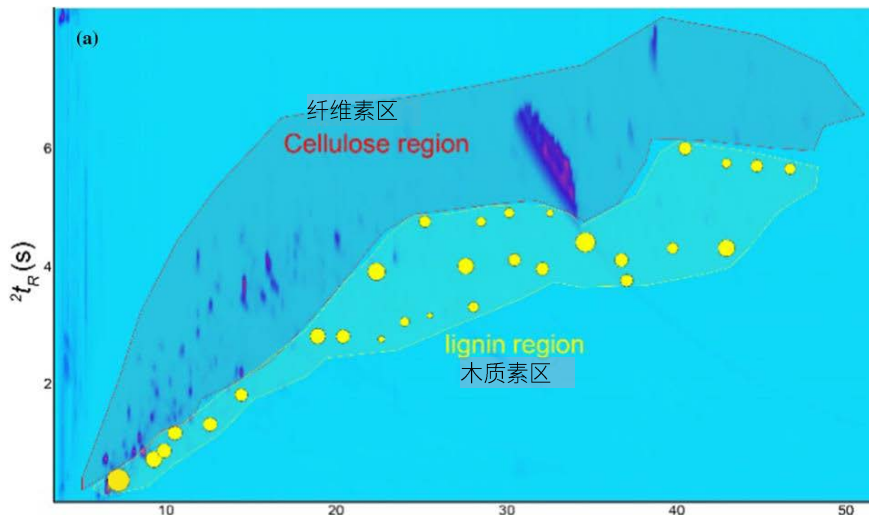


图 1 纸样品全二维气质谱图



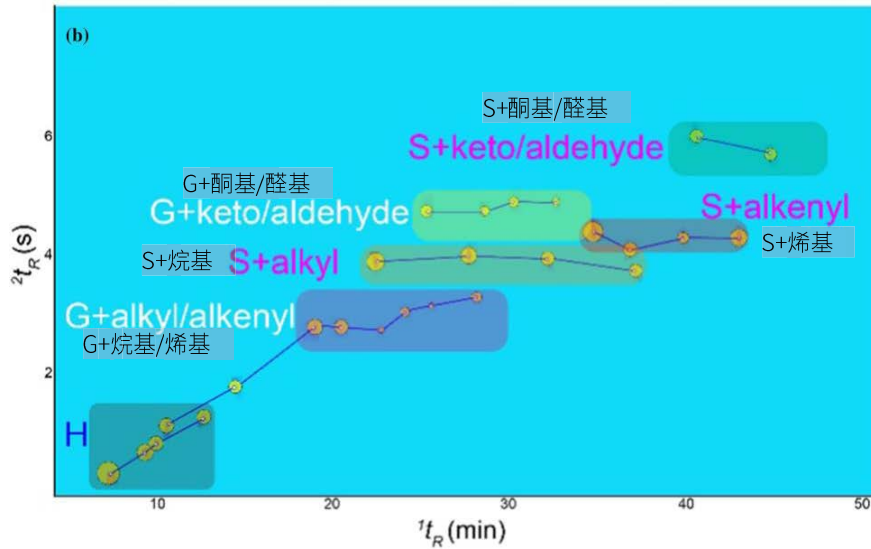
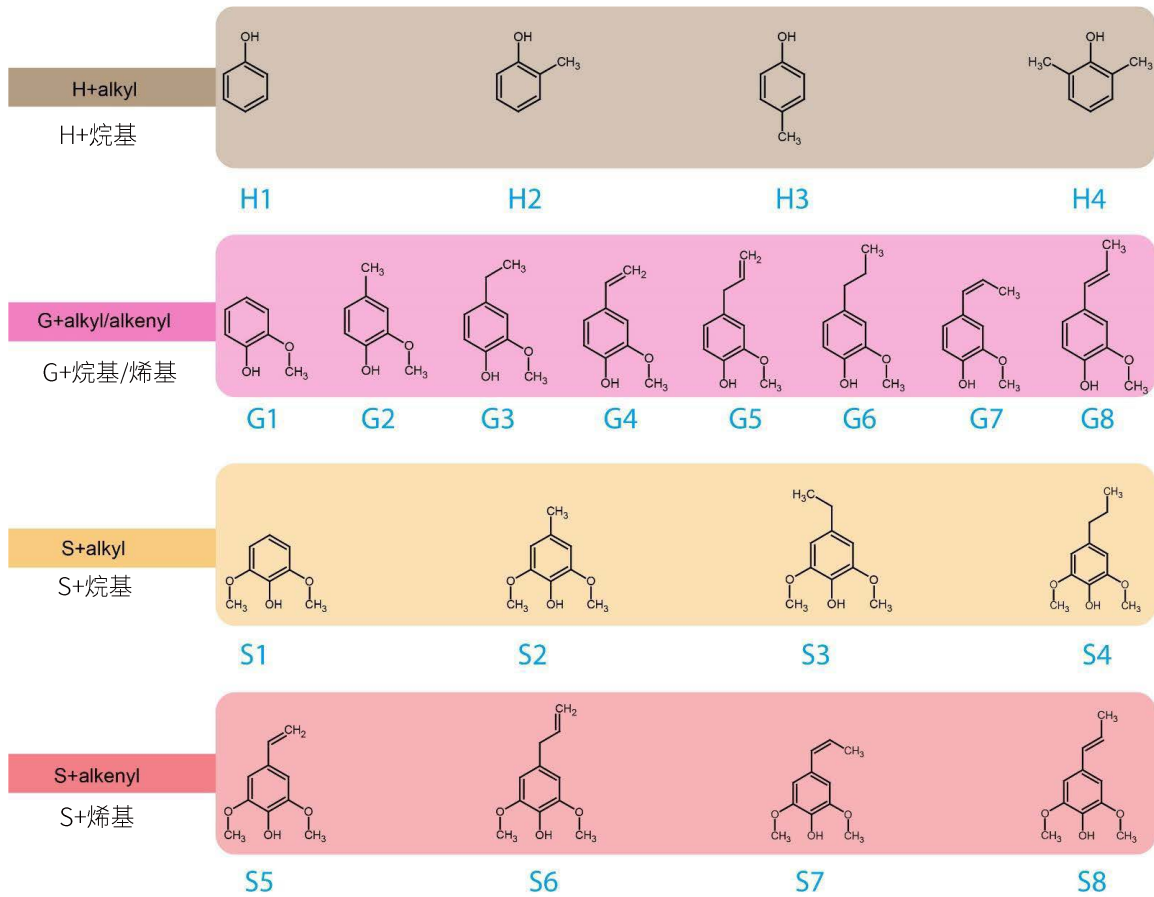


图2 手工参考黄麻纸木质素单体在全二维气质谱图上的分布
 (图中黄色斑点代表木质素单体, a 显示了这些单体与此区域纤维素裂解产物的分离效果, b 显示了不同单体的分布情况)



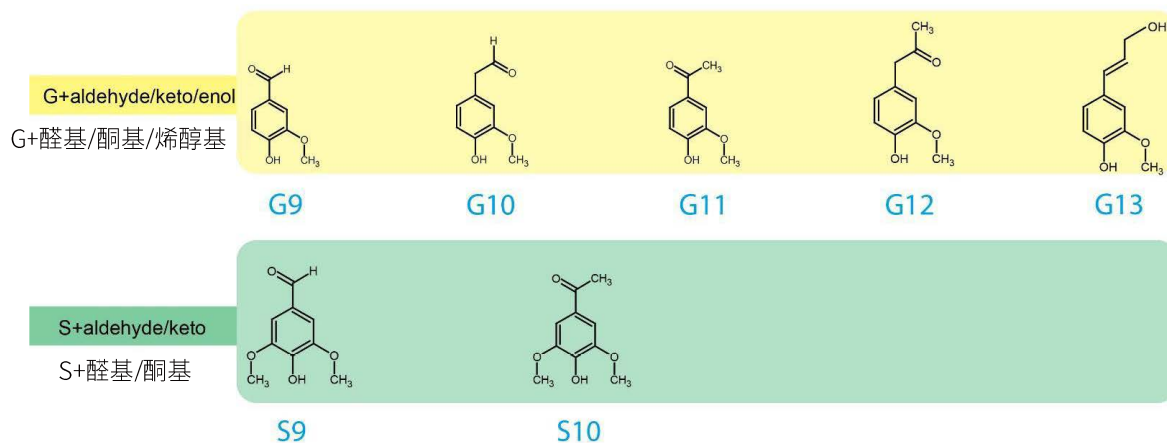


图3 不同类型木质素单体结构

2.2 古纸样品的鉴别

2.2.1 不同植物纤维包含的木质素单体

根据相关文献^[3]选取了27种木质素单体，考察了这些单体在二维谱图上的分布以及不同植物纤维所含木质素单体，如表1所示。从表中可以看出大麻含有所有的27种单体，苧麻与亚麻含有单体的种类较少，特别是S类型的单体均未检出。

表1 27种特征木质素单体信息以及4种不同植物纤维参考手工纸检测情况

单体类型	单体代号	化合物名称	一维保留时间 /min	二维保留时间 /s	特征离子 (m/z)	大麻	苧麻	亚麻	黄麻
H	H1	苯酚	7.55	0.35	94,66,65,95,93	√	√	√	√
H	H2	2-甲酚	9.65	0.70	108,107,77,79,90	√	√	√	√
H	H3	4-甲酚	10.25	0.85	108,107,79,77,51	√	√	√	√
H	H4	2,6-二甲酚	12.95	1.30	107,122,77,79,94	√	√	√	√
G	G1	愈创木酚	10.85	1.15	109,124,81,95,53	√			√
G	G2	对甲基愈创木酚	14.75	1.80	138,123,95,67,55	√			√
G	G3	4-乙基愈创木酚	19.25	2.80	137,152,91,77,138	√	√	√	√
G	G4	4-乙烯基愈创木酚	20.75	2.80	150,135,77,138	√	√	√	√
G	G5	对丁香酚	23.00	2.75	164,103,107,55,91	√			
G	G6	对丙基愈创木酚	24.35	3.05	137,166,81,151,55	√		√	√
G	G7	异丁香酚	25.85	3.15	164,77,103,55,91	√			√
G	G8	反式异丁香酚	28.40	3.30	164,149,77,121,91	√			√
G	G9	香草醛	25.55	4.75	152,151,81,53,109	√			√
G	G10	高香草醛	28.85	4.75	137,166,81,122,82	√		√	√
G	G11	乙酰香兰酮	30.50	4.90	151,166,123,108,52	√		√	√
G	G12	愈创木酰丙酮	32.90	4.90	137,180,122,138,94	√			√
G	G13	顺式松柏醇	36.50	4.85	137,180,124,77,91	√			
S	S1	2,6-二甲氧基苯酚	22.70	3.90	154,139,93,96,65	√			√

S	S2	2,6-二甲氧基-4-甲基苯酚	27.95	4.00	168,153,125,53,65	√	√
S	S3	2,6-二甲氧基-4-乙基苯酚	32.45	3.95	167,182,77,107,124	√	√
S	S4	2,6-二甲氧基-4-丙基苯酚	43.25	5.75	167,196,101,99,168	√	√
S	S5	2,6-二甲氧基-4-乙烯基苯酚	35.00	4.40	180,165,137,77,91	√	√
S	S6	2,6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚	37.10	4.10	194,91,119,103,147	√	√
S	S7	顺式 2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	40.10	4.30	194,91,119,103,147	√	√
S	S8	反式 2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	43.25	4.30	194,91,119,103,147	√	√
S	S9	丁香醛	40.85	6.00	182,181,93,65,79	√	√
S	S10	乙酰丁香酮	45.05	5.70	181,196,153,182,67	√	√

注：√代表有检出

2.2.2 根据 S/G 值鉴别古纸样品

分别统计 S 类型与 G 类型木质素单体的峰体积之和，将两者的比值记为 S/G，可使用此比值用于区分不同植物纤维。图 3 展示了 4 种类型参考纸样品与 4 份古纸样品的 S/G 值。从图中可以看出古纸样品的 S/G 值 (0.98~1.23) 与大麻参考纸样 (S/G1.03~1.28) 最接近。

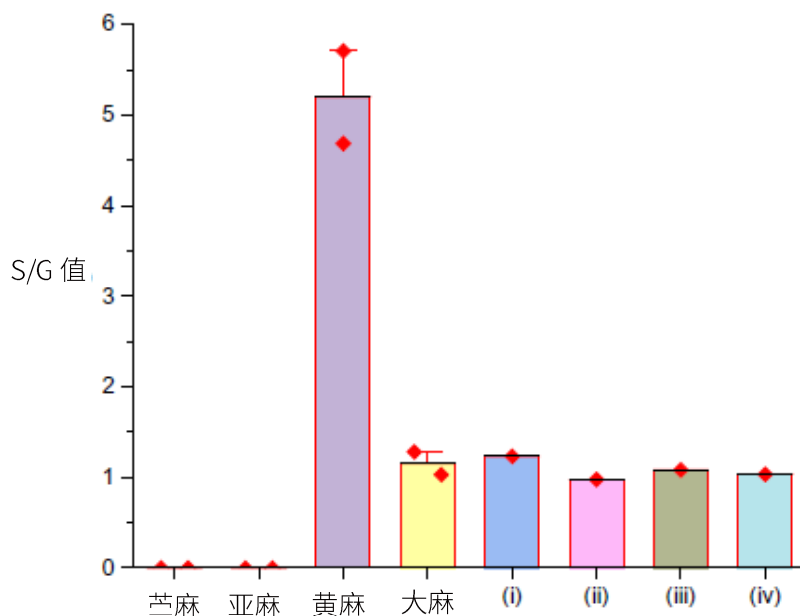


图 4 参考纸样与古纸样品 (i~iv) S/G 值

2.2.3 采用主成分分析 (PCA) 法鉴别古纸样品

从表 1 可以看出不同类纸样的主要区别在于 S 与 G 型单体，使用所有 S 与 G 型单体的检测结果进行 PCA 统计分析，结果如图 4 所示。图 4 上图为得分图，从图中可以看出 i~iv 古纸样品与大麻纸最接近，下图为载荷图，从图中可以看出各单体化合物对数据统计的贡献。

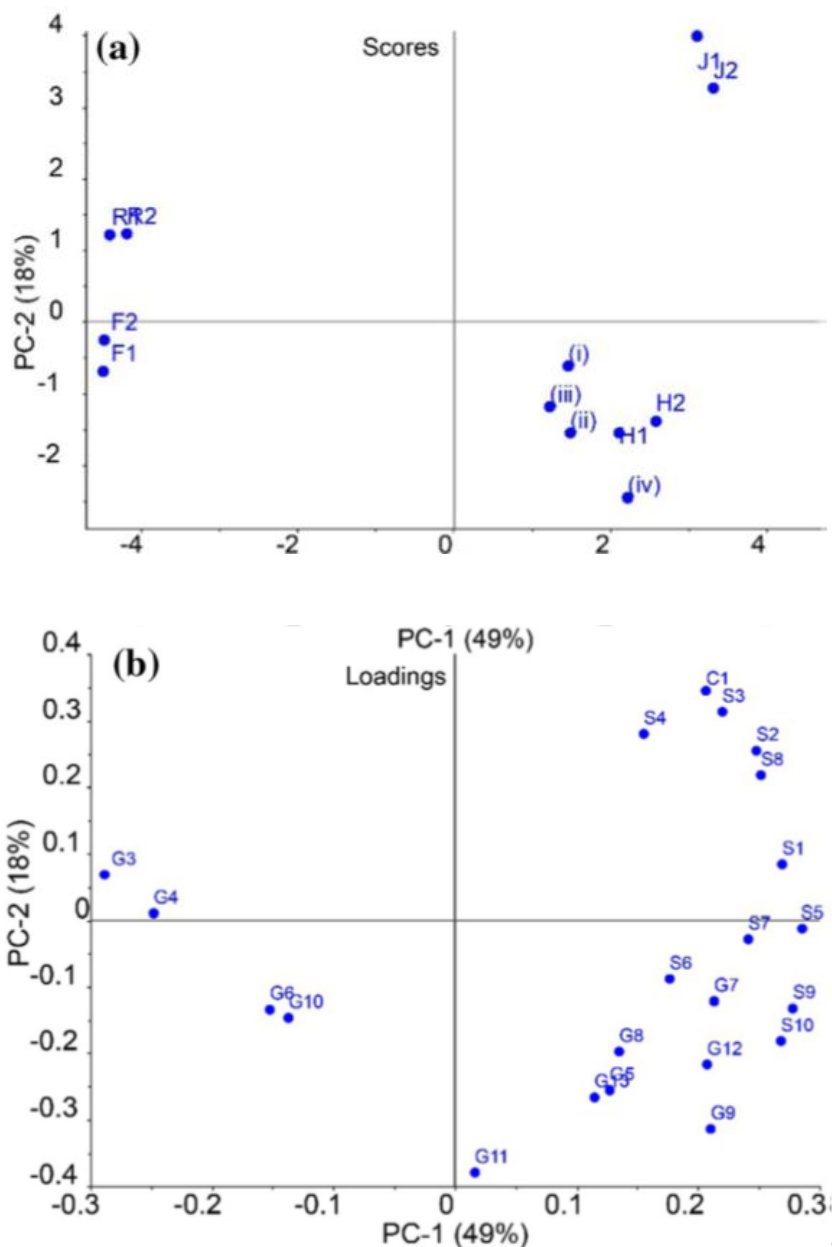


图5 参考纸样与古纸 PCA 分析图

注: 上图中 H1、H2 为大麻纸, J1、J2 为黄麻纸, F1、F2 为亚麻纸, R1、R2 为苧麻纸, i~iv 为古纸样品; 下图中 C1 为 S/G 值。

■ 结论

本文利用热裂解-全二维气相色谱质谱(Py-GC_xGC/MS)对新疆阿斯塔纳墓葬考古遗址发现的唐代纸钱样品进行了分析。本研究选取了分别以大麻、苧麻、黄麻、亚麻为原料的现代参考手工纸样品与古纸样品进行了对比分析。通过对纸张木质纤维裂解产生的木质素单体的检测,使用比较参考纸样与古纸样品的 S/G 值与 PCA 分析两种方法,证实了古纸样品与大麻纸最相似。全二维气相色谱质谱具有强大的色谱分离能力,可以实现木质素单体的良好分离,这有利于通过木质素单体的分析来鉴别古纸样品,同时热裂解进样仅需微量样品,两者结合的分析系统可以实现古纸样品快速高效的鉴定分析。

注：相关工作参见 Rapid identification of bast fibers in ancient handmade papers based on improved characterization of lignin monomers by Py-GCxGC/MS, CELLULOSE 30 (2023) 575-590

文章链接：<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-022-04924-9>

岛津应用云

