

# Py-GCMS 分析民间契约文件纸张

## GCMS-597

**摘要：** 本文利用热裂解 - 气相色谱质谱联用仪 (Py-GCMS) 对民间契约文件纸张进行了检测。通过对植物标记物区域的化合物进行分析，实现了桑檀皮类纤维与韧皮麻类纤维纸张的快速分类。使用此方法对 107 份从清初到建国初期的契约文件纸张样品原料进行了分类。该研究为考古纸张材料的快速筛选提供了可靠的方法。

**关键词：** 热裂解 - 气相色谱质谱联用仪 民间契约 桑檀皮类纤维 韧皮麻类纤维

### 技术特点：

- ❖ 热裂解 - 气相色谱质谱法样品用量少，适合考古样品的分析。
- ❖ 通过对植物标记物区域的化合物进行分析，实现了对考古纸张材料的快速分类。

民间契约文件记录了普通人的日常生活以及由此产生的复杂的社会、经济和法律关系网，是研究传统基层社会的宝贵资料。契约的载体为纸张，对这些纸张材料进行研究，对于这类文物的理解、保护与修复都具有非常重要的意义。

对纸质文物材料的研究方法有很多，包括物理性能测量、光学显微研究、红外光谱分析等，但这些方法都非常依赖于研究人员丰富的经验。Py-GCMS 方法是分析包括纸张材料在内的有机质文物的一种有效技术手段。该方法需要的样品量少，适合珍贵的考古样品的分析，同时不需要复杂的前处理过程。

使用该方法检测纸张材料，可以通过植物标记物区域化合物的分析实现对材料的快速鉴别。

中国科学院大学与中国印刷博物馆、中国印刷文化遗产研究中心和岛津北京分析中心的学者对来自甘肃省天水地区的 96 份天水民间契约文件 (107 份纸质样本) 采用光学显微镜、红外、XRF、热裂解 - 气相色谱质谱法等手段进行了研究，研究成果发表于《Heritage Science》。本文节选并整理了其中热裂解 - 气相色谱质谱法分析民间契约文件纸张材料的内容。该研究为考古纸张材料的快速筛选提供了可靠的方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

热裂解 - 气相色谱质谱联用仪：PY-3030D+GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

裂解温度：	500°C		
色谱柱	Ultra ALLOY <sup>+</sup> -5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)		
柱温程序：	40°C (3 min)_5°C /min_300°C (10 min)_20°C /min_320°C (5 min)		
载气：	He	离子化方式：	El
载气控制方式：	恒流 (1.5 mL/min)	离子源温度：	230°C
进样口温度：	300°C	接口温度：	300°C
进样方式：	分流进样	采集方式：	Scan
分流比：	50:1	质量范围：	35~550 amu

### 1.3 样品前处理

称取 0.2 mg 样品，用镊子将其放入 Eco-Cup 中，用适量石英棉覆盖，待分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 契约纸张的热裂解谱图

与其他纸张一样，契约纸张材料的热裂解产物的谱图也可分为三个部分，分别为：保留时间在 30 min 之前的纤维素与木质素热解产物区，通常称为纤维素指纹区；保留时间在 35~50 min 之间的脂肪酸衍生物区；保留时间在 50 min 之后的植物标记物区，通常用 ROI 来表示（图 1a）。ROI 区域出现的特征植物甾醇与萜烯类化合物可以用于确定植物纤维的种类。

此次研究的契约纸张材料可分为两类，桑檀皮类纤维与韧皮麻类纤维。桑檀皮类纤维的代表是桑皮纤维，韧皮麻类纤维的代表则是苧麻纤维与大麻纤维。五环三萜类化合物可以用作表征桑檀皮类纤维的特征物质，该类物质的特征离子包括  $m/z218$ 、 $m/z203$  与  $m/z189$ 。对于韧皮麻类纤维，该类材料在 ROI 区域通常几乎没有特征物质，这从图 1a 与图 1b 中可以看到。

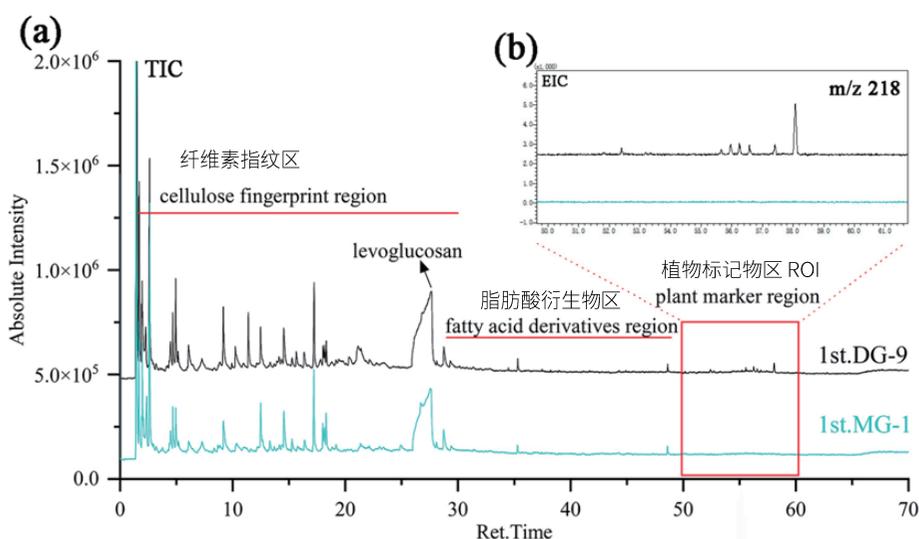


图 1 样品热裂解谱图 (1st.DG-9 为桑皮纤维, 1st.MG-1 为韧皮麻类纤维), a 为 TIC 谱图, b 为  $m/z218$  质量色谱图

## 2.2 ROI 区域特征化合物

选取三个桑檀皮类纤维样品 (1st.JQ-8、1st.JQ-9、1st.DG-9) 与两个韧皮麻类纤维样品 (1st.MG-1、1st.ZG-6)，比较这些样品在 ROI 区域的天 TIC 谱图，如图 2。桑檀皮类纤维样品的谱图上发现 9 种化合物，表 1 罗列了这些化合物的详细信息，韧皮麻类纤维则未发现任何植物标记物。

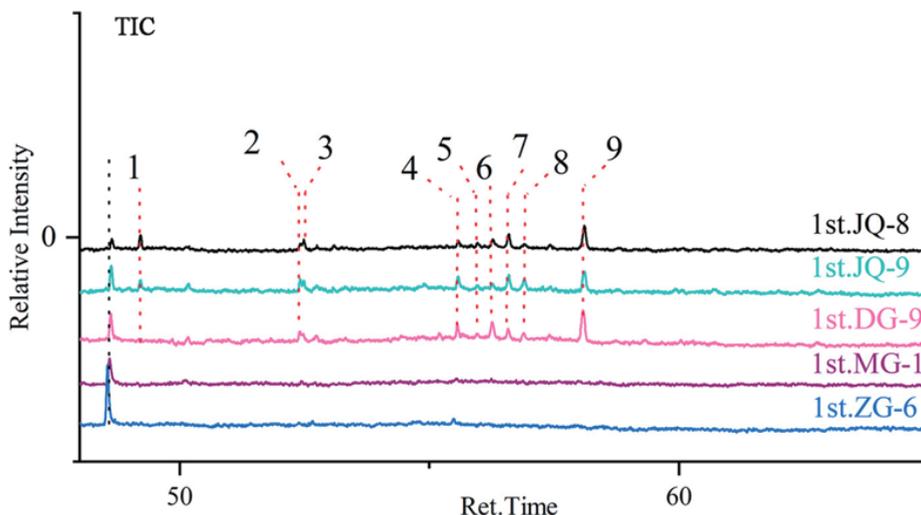


图 2 桑檀皮类纤维样品与韧皮麻类纤维样品植物标志性区域的天 TIC 谱图

表 1 桑檀皮类纤维 ROI 区域特征物质信息

No.	保留时间 (min)	分子量	特征离子 (m/z)	分子式	化合物名称	类型
1	49.22	410	81、121、123	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	角鲨烯	萜烯
2	52.42	470	135、119、143	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	NA	植物甾醇
3	52.49	470	43、105、135	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	NA (醋酸环阿糖醇*)	植物甾醇
4	55.56	414	95、107、119	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	NA (γ-谷甾醇*)	植物甾醇
5	55.96	426	218、203、107	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	β-香树脂醇	萜烯
6	56.26	426	69、109、123	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	NA (羽扇豆醇*)	植物甾醇
7	56.57	426	218、95、107	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	α-香树脂醇	萜烯
8	56.89	414	174、133、119	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	NA	植物甾醇
9	58.07	468	95、121、189	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	α-香树脂醇乙酸酯	萜烯

注：NA 表示不能确定化合物准确结构，\* 表示可能的化合物

### 2.3 契约纸张材料的分类

考察契约纸张材料谱图 ROI 区域 m/z 218 的质量色谱图，出现色谱峰并且与表 1 中化合物出峰时间一致的记为 M 组，出现色谱峰但与表 1 中化合物出峰时间有偏差的记为 X 组，这两组均为桑檀皮类纤维；没有发现色谱峰的则记为 B 组，该组均为韧皮麻类纤维。采用此方法对从公元 1722 年至 1955 年的 107 份样品进行了分类，如图 3 所示。

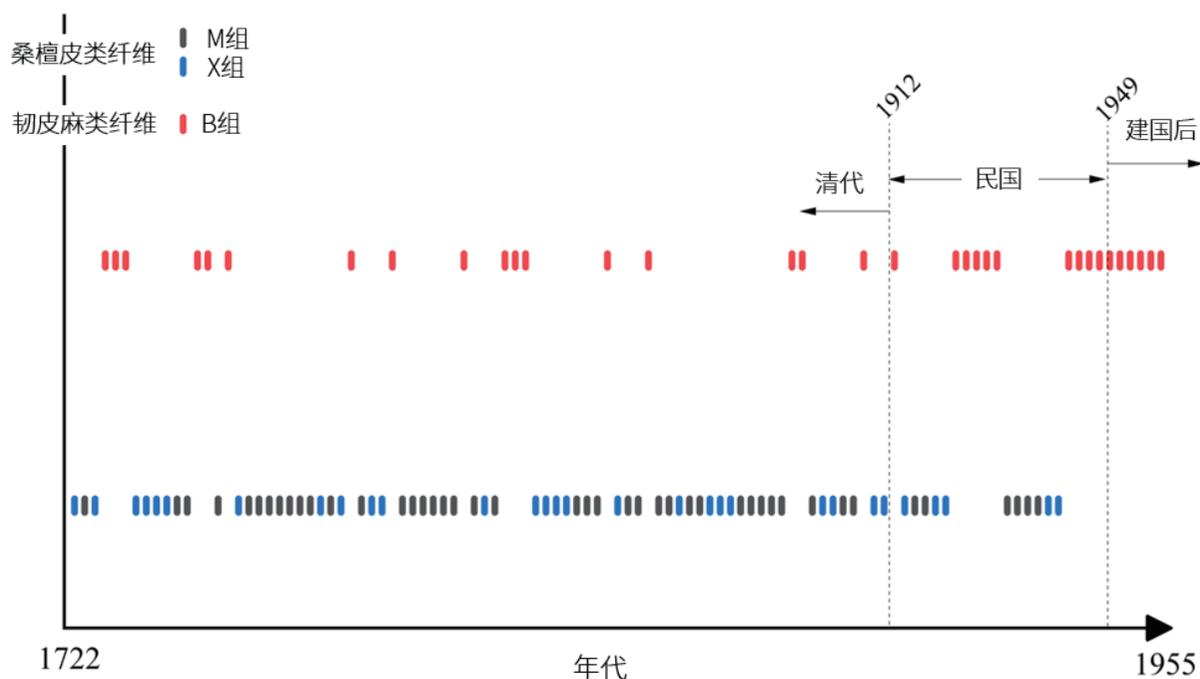


图 3 不同年代契约样品纸张材料分类

## ■ 结论

本文利用热裂解 - 气相色谱质谱联用仪 (Py-GCMS) 对民间契约文件纸张进行了检测。通过对植物标记物区域的化合物进行分析 (主要是萜烯与植物甾醇类化合物), 实现了桑檀皮类纤维与韧皮麻类纤维纸张的快速分类。使用此方法对 107 份从清初到建国初期的契约文件纸张样品原料进行了分类。该研究为考古纸张材料的快速筛选提供了可靠的方法。

注: 相关工作参见 Scientific analysis of folk contract documents from Tianshui region: insights of fiber use and preservation state, Heritage Science (2024) 12:289

文章链接: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-024-01390-3>

岛津应用云

