

全二维气相色谱质谱法分析陶器脂质残留物

GCMS-614

摘要： 本文利用全二维气相色谱质谱仪（GC×GC/MS）对江苏宜兴下湾遗址的陶器脂质残留物进行了检测。利用全二维色谱的强大分离能力，实现了许多不同类化合物的分离，通过对结构相似的直链和支链脂肪酸甲酯（FAME）同系物、脂肪酸二甲酯（DIME）同系物和 ω -（邻烷基苯基）链烷酸（APAAs）同系物的分析，证实了一些样品曾用于古代水产品的烹饪和饮食。该研究为古代陶器残留物的分析与表征提供了高效、可靠的解决方案。

关键词： 全二维气相色谱质谱 陶器脂质残留物

技术特点：

- ❖ 全二维色谱的强大分离能力，可实现许多不同类化合物的分离。
- ❖ 全二维色谱减少了不同物质的共流出，质谱鉴定结果更可靠。

陶器脂质残留物分析是一种通过分析陶器表面或内部的脂质残留物，来研究古代人类饮食、经济活动和生活方式的方法。这种方法在考古学中有着广泛的应用，能够帮助研究人员揭示古代社会的经济形态、食物来源以及文化交流等情况。

目前脂质分析主要通过气相色谱 - 质谱联用仪（GCMS）和气相色谱 - 燃烧炉 - 同位素比值质谱（GC-C-IRMS）等技术进行。这些技术能够检测陶器表面或内部的脂质残留物，从而判断古代样品的动植物来源。但是在二维气相色谱分离中，特别是在复杂的混合物中，样品中存在一些化合物无法实现有效分离。为了实现更好的分离，人们探索了各种方法来改善这种情况，如改进分离条件与优化数据处理工作流程。

全二维气相色谱质谱技术于 1991 年被首次提出。该技术将两个极性不同的毛细管柱通过调制系统连接，从而实现了更高分辨率、峰分离能力、选择性和更低检测限的分析解决方案。目前该技术已经在文物与考古领域用于油墨、漆器、粘合剂等样品的检测。

近期，中国科学院大学、中国社会科学院考古研究所、中国科学院古脊椎动物与古人类研究所、南京博物馆等单位与岛津北京分析中心的学者利用全二维气相色谱质谱仪（GC×GC/MS）对江苏宜兴下湾遗址的 25 块陶器的脂质残留物进行了检测与表征。研究成果发表于《Analytica Chimica Acta》。本文将其中的主要内容进行了整理。该研究为古代陶器残留物的分析与表征提供了高效、可靠的解决方案。

■ 实验部分

1.1 仪器

全二维气相色谱质谱仪：GCMS-QP2020 NX + ZOEX 全二维调制器

1.2 分析条件

色谱柱一：DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μ m)

色谱柱二：BP20 (2.5 m×0.1 mm×0.1 μ m)

柱温程序：50°C (2 min)₂°C /min₂₈₀°C (10 min)

载气：He

离子化方式：EI

载气控制方式：恒线速度 (115.7 cm/s)

离子源温度：230°C

进样口温度：250°C

接口温度：260°C

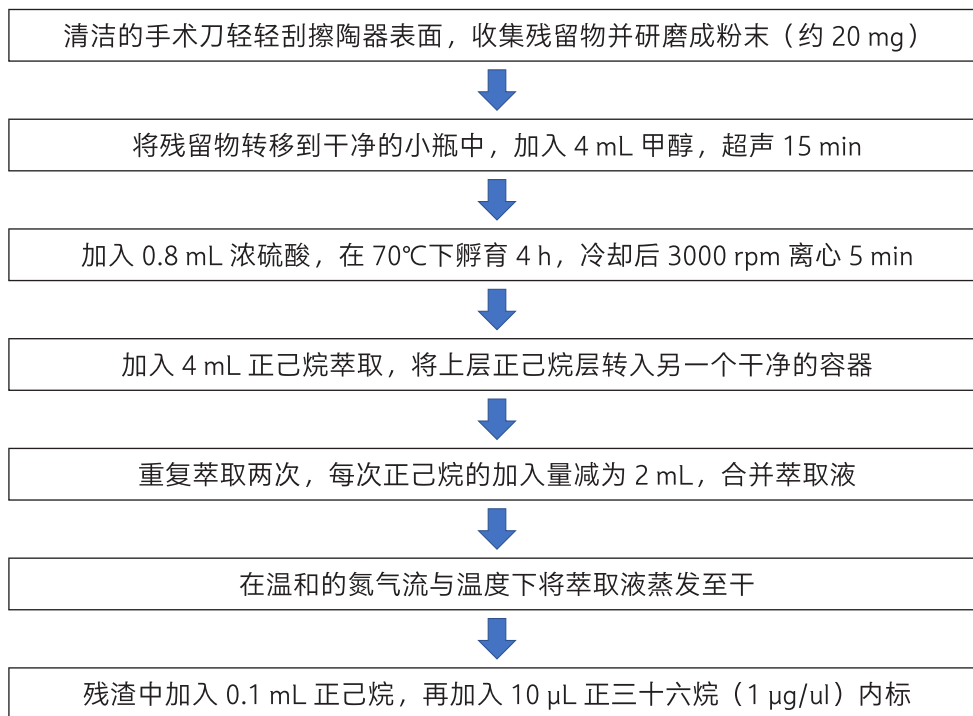
进样方式：分流进样

采集方式：Scan

分流比：10:1

质量范围：50~550 amu

1.3 样品前处理



■ 结果与讨论

2.1 各类物质分布的全二维色谱图

图 1 展示了陶器脂质残留物的全二维色谱图，图中的化合物按类型共分为 17 类，表 1 罗列了这些化合物的信息。

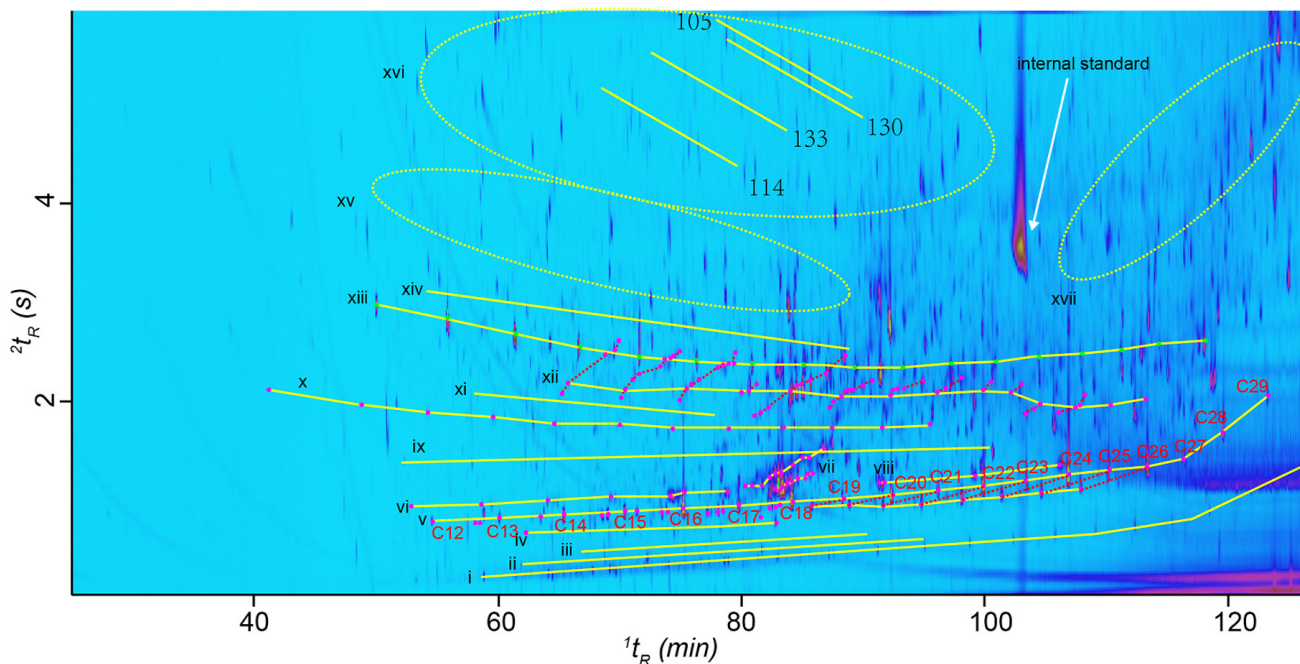


图 1 陶器脂质残留物全二维色谱图（化合物信息见表 1）

表 1 陶器脂质残留物全二维气质方法检测到的化合物信息

No.	化合物类型	特征离子 (m/z)	No.	化合物类型	特征离子 (m/z)
i	烷烃	—	x	NA	114
ii	烯烃	—	xi	NA	75
iii	NA	87	xii	APAA	—
iv	类异戊二烯	—	xiii	DIME	—
v	FAME 和烷基苯	—	xvi	3- 羟基十二烯酸甲酯	—
vi	酮	—	xv	NA	75
vii	C18:1、C18:2 脂肪酸甲酯	—	xvi	芳香族化合物	—
viii	C20:1、C22:1、C24:1 脂肪酸甲酯	—	xvii	植物甾醇和萜烯	—
ix	NA	75			

注 1: NA 表示不能准确识别化合物类型的物质

注 2: FAME 表示脂肪酸甲酯, APAA 表示 ω - (邻烷基苯基) 链烷酸, DIME 表示脂肪酸二甲酯

2.2 直链与支链脂肪酸甲酯 (FAME) 分布

图 2 展示了直链与支链 FAME, 这些化合物质谱均具有特征离子 m/z87、88、101。其中 GroupI 为直链的 FAME, GroupII 为三类异戊二烯酸甲酯, 分别是 4,8,12- 三甲基十三烷酸甲酯 (C16zws)、2,6,10,14- 四甲基十五烷酸甲酯 (降植烷酸, C19zws)、和十六烷酸 3,7,11,15- 四甲基甲酯 (植烷酸, C20zws), 这些物质已有报道为陶器脂质残留物水生生物来源的生物标志物。在 GroupI 与 GroupII 之间有一系列的化合物, 这些是碳链不同位置有甲基支链的 FAME 化合物。图中红点为质谱具有 m/z88 离子的化合物。

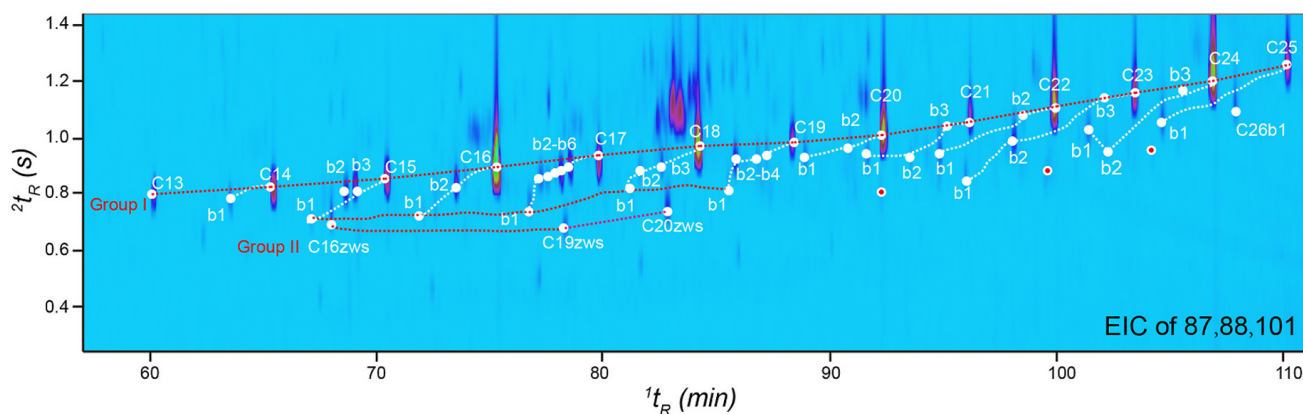


图 2 直链与支链 FAME 的分布

2.3 脂肪酸甲酯 (FAME) 与脂肪酸二甲酯 (DIME) 分布

图 3 展示了从 C12 到 C29 的 FAME 与 C9 到 C26 的 DIME, 图中的化合物按照空间分布分为了 9 组, 具体信息如表 2 所示, 其中 Group4 (红色点) 为碳链有一个双键 FAME, DIME 也是由含碳-碳双键的不饱和脂肪酸经过氧化水解转化而来, 这印证了样品来源为水生生物, 因为水生生物脂肪富含不饱和脂肪酸。

表 2 脂肪酸甲酯 (FAME) 与脂肪酸二甲酯 (DIME) 分布信息

组号	化合物类型
Group1	碳链无双键 FAME
Group2	酮类 (绿色点)
Group3	醛类 (黄色点)
Group4	碳链有一个双键 FAME (红色点)
Group5-9	直链的 DIME 以及碳链上存在羰基、羟基或是侧链上存在甲基的 DIME

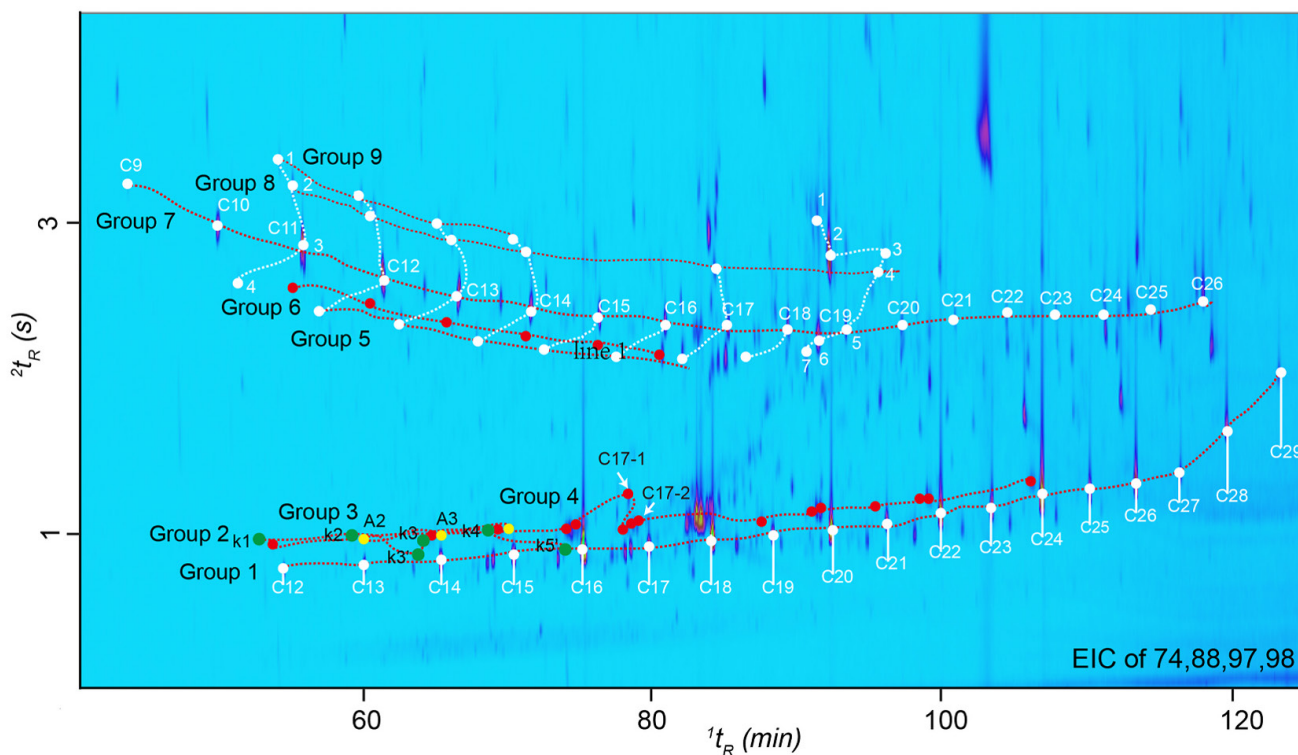


图 3 FAME 与 DIME 的分布

2.4 ω- (邻烷基苯基) 链烷酸 (APAAs) 与烷基苯的分布

在陶器残留物分析中, APPAs 是不同脂质来源中的不饱和和脂肪酸经长时间高温加热 (高于 270°C) 形成的产物, 尤其是陶器残留物中水生来源生物标志物降解的主要产物之一。图 4 展示了从 C12 至 C27 范围内的 APAAs, 这些化合物呈现整齐排列的瓦片状分布。其中, C18 的含量最为丰富, 图中上方的结构式是 C18 的 APAAs。在 C16 至 C20 范围内, C16、C18 和 C20 (偶数碳链) 的峰强度较高, 而 C17 和 C19 (奇数碳链) 的强度相对较低。

此图是 APAAs 的特征离子 m/z 105 的质量色谱图, 在此图的下方还发现了另一类也具有特征离子 m/z 105 的烷基苯系列化合物, 这些化合物包含 C13 至 C19 的烷基苯, 其中 C17 的峰强度最高。如果在一维谱图中这些烷基苯将会对 APAAs 的定性造成干扰, 这体现了全二维气质在分析复杂样品中的优势。

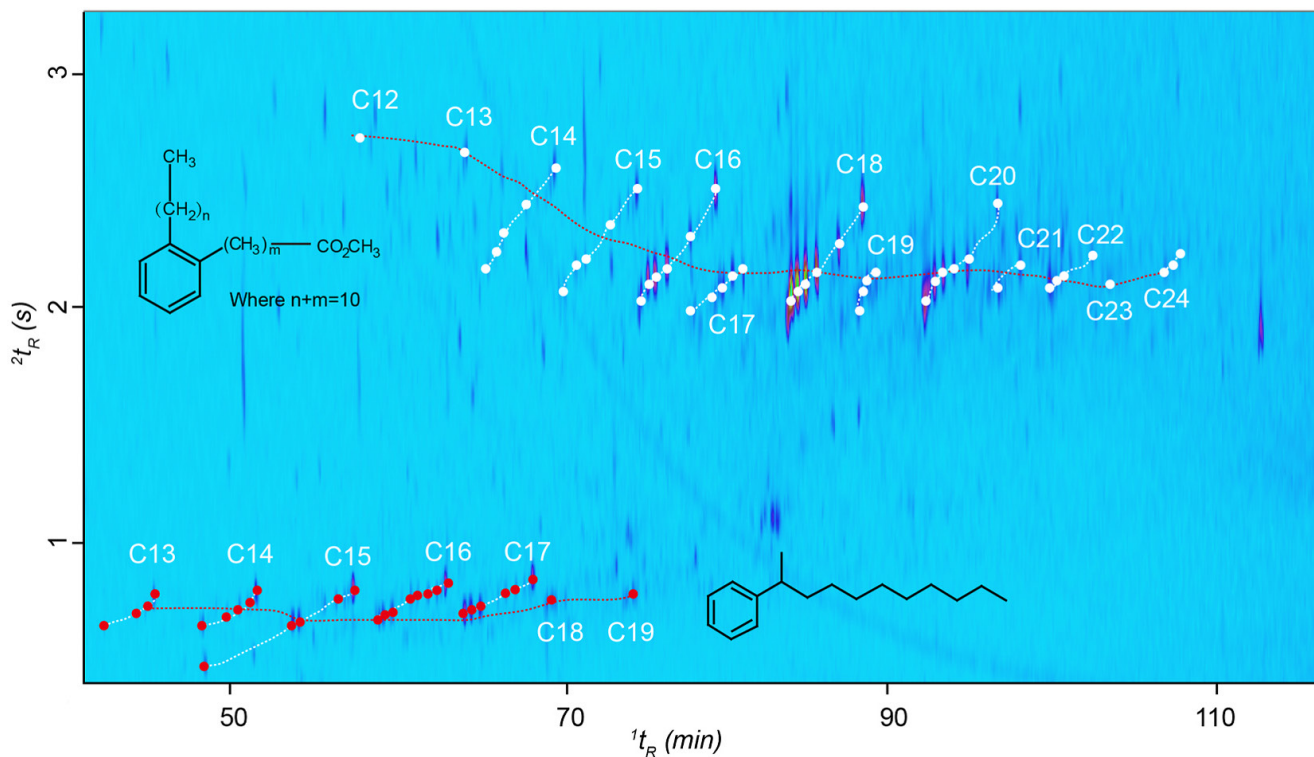


图4 APAAs 与烷基苯的分布

■ 结论

本文利用全二维气相色谱质谱仪 (GC×GC/MS) 对江苏宜兴下湾遗址的陶器脂质残留物进行了检测。利用全二维色谱的强大分离能力, 实现了许多不同类化合物的分离, 通过对直链和支链脂肪酸甲酯 (FAME) 同系物、脂肪酸二甲酯 (DIME) 同系物和 ω - (邻烷基苯基) 链烷酸 (APAAs) 同系物的分析, 证实了一些样品曾用于古代水产品的烹饪和饮食。该研究为古代陶器残留物的分析与表征提供了高效、可靠的解决方案。

注: 相关工作参见 Rapid screening of pottery lipid residue profile via comprehensive two-dimensional gas chromatography, Analytica Chimica Acta 1338 (2025) 343598

文章链接: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267024013990?via%3Dihub>

岛津应用云

