

THM-Py-GC/MS 分析内蒙古伊和淖尔出土照明燃料

韩化蕊¹, 魏书亚^{1*}, 静永杰², 王晓琨³, 李延祥¹

1. 北京科技大学, 北京 100083
2. 锡林郭勒盟博物馆, 内蒙古 锡林浩特 026099
3. 中国人民大学, 北京 100872

摘要 考古发掘出土的遗物中, 有机残留物大部分是以附着在器物上, 或者是遗址表面而存在的, 由于没有固定形状, 或量少而难以发现, 且不易保存, 因此常常被忽视。但是这类有机物作为古代人类生活生产资料, 包含重要的历史信息, 具有珍贵价值。通过遗址中发现的器物或者有机残留物, 可以决定器物甚至是遗址的用途, 古代照明燃料就属于这类有机残留物。中国古代多使用动物油、植物油、蜡等作为照明燃料, 对植物油和蜡都有一定研究, 但对于动物油种类的分析仅停留在区分反刍动物与非反刍动物。引入热裂解气相色谱质谱技术(THM-Py-GC/MS)研究有机残留物, 使用 600 °C 裂解温度经过 12 s 裂解时间, 可以将甘油三酯与老化过程中由于失去酰基逐步形成的双酰基甘油、单酰基甘油等完全裂解成甘油与脂肪酸, 通过计算脂肪酸相对含量, 可以分析不同动物油具有的特征。同时用高温裂解代替了传统酸化提纯样品的预处理方法, 能最大程度的保留样品中的各组分。加入过量的四甲基氢氧化铵, 可将样品中脂肪酸与醇等量转化为对应的酯和醚, 在气相色谱初始 50 °C 保持 5 min, 然后以 10 °C · min⁻¹ 升至 280 °C 保持 10 min 的条件下, 将甲基化的样品组分分离, 质谱以 1 : 100 的分流比进行测定。对内蒙古伊和淖尔墓地出土铁灯内的残留物进行了分析, 结果显示, 灯内残留物样品中主要成分是 C7—C22 连续碳原子的脂肪酸, 含量较高的饱和脂肪酸有十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸等。对比老化前与老化后猪油、牛油、羊油等动物脂肪参考样品所含主要成分与相对含量, 老化后的羊油中的奇数碳饱和脂肪酸含量明显高于其他两种动物油, 并且这一特征也体现在考古样品中, 结合以往文献中动物油成分的研究结果, 可以判断出残留物中所含动物油的确切种类属羊油。此外样品中包含的碳氢化合物与醇属于蜡的成分, 根据脂肪酸及醇的相对含量可以判断为蜂蜡。热裂解气相色谱质谱技术(THM-Py-GC/MS), 为出土有机残留物, 特别是动物脂肪种类的分析研究, 提供了更加高效、便捷的方法。并且, 对混合有机残留物种类的鉴别也做出了有益的尝试。

关键词 热裂解气相色谱质谱法; 四甲基氢氧化铵; 照明燃料; 动物油; 出土有机残留物

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3868-05

引言

中国古代照明燃料多使用动物油、植物油、蜡等有机材料, 而国内外对有机材料的研究方法主要包括, 傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)、液相色谱质谱法(LC-MS)^[1]、气相色谱质谱法(GC-MS)^[2]。红外光谱法是有有机物分析最常用的方法, 可以迅速鉴别残留物中是否含有有机物, 并且可以根据测得的基团信息初步判别有机物种类, 但易受环境干扰, 并且

在鉴别有机残留物的具体种类时精度不足。液相色谱质谱法与气相色谱质谱法均可以通过有效分离样品中的各组分, 而达到分辨种类的目的。液相色谱质谱法与气相色谱质谱法制样步骤繁琐, 针对液态与固态样品需要使用不同的制样方法, 并且需要有一定的样品量。与热裂解联用的气相色谱质谱法, 是用高温分解的方式代替传统对样品的预处理, 更多保留了混合物样品的各组分, 方法简单, 而且所需样品量较小。近年来, 热裂解气相色谱质谱法逐渐被应用到有机材料分析。结合热裂解气相色谱技术, 采用四甲基氢氧化铵对样

收稿日期: 2019-02-28, 修订日期: 2019-06-11

基金项目: 国家社会科学基金项目(14BKG004)资助

作者简介: 韩化蕊, 女, 1988年生, 北京科技大学科技史与文化遗产研究院博士研究生 e-mail: hanhr1988@163.com

* 通讯联系人 e-mail: sywei66@hotmail.com

品进行甲基化处理,将脂肪酸和醇转化为对应的甲基酯和甲基醚,可以将样品成分分离并测定。

内蒙古正镶白旗伊和淖尔墓群,是目前国内发现纬度最北的北魏墓群,涵盖鲜卑文化和欧亚草原文化因素,为研究北魏时期的草原丝绸之路,边疆历史及民族关系提供了重要信息。3号墓葬(M3)发掘于2010年,出土了大量珍贵文物,在其中4件铁灯的灯盘内发现有灯油残留物及灯芯。残留物表面被土壤包裹,内部为白色,由于埋藏时受到氧化或聚合反应影响,残留物呈固体形态,并且形状与灯盘内壁形状吻合。由于古代使用有机物作为照明燃料,不易保存,以往研究多集中在灯的形制与材料,所以,本研究对灯油的分析为研究中国古代照明燃料提供了重要信息。期望使用热辅助甲基化热裂解气相色谱质谱法(THM-Py-GC/MS),探索一种鉴别考古发掘出土的有机物种类,特别是动物脂肪种类的方法,同时也尝试对出土的有机混合残留物进行区分。

1 实验部分

1.1 样品制备

文物样品: M3出土铁灯内的残留物(图1)。

现代参考样品: 猪、牛、羊表皮下纯净脂肪,高温加热提炼油脂,滤去油渣后冷却成膏状。在紫外老化箱中,经紫外线照射老化2160 h。



图 1 灯内残留物

Fig. 1 Residues in lamps

1.2 仪器及测试条件

仪器型号: 热裂解仪 EGA/PY-3030D, 气相色谱质谱仪 GCMS-QP2010PLUS Ultra, UV 紫外老化箱 LX-2130A。

实验条件: 热裂解参数: 裂解温度 600 °C; 裂解时间 12 s; 注射温度 300 °C; 注射器和色谱仪的联结接口温度 280 °C。气相色谱参数: 色谱柱 SLB-5MS(5% disphenyl, 95% dimethylsiloxane), 内径 0.25 mm, 长 30 m; 初始温度 50 °C,

保持 5 min, 10 °C · min⁻¹升至 280 °C, 保持 10 min; 柱前压力 100 kPa; 总流速 131.3 mL · min⁻¹, 恒定流速; 分流比 1:100; 气相色谱和质谱联结接口温度 280 °C; 载气为氦气。质谱参数: 电离电压 70 eV; 电离室温度 200 °C; 扫描 0.5 s; 质量扫描范围(M/z): 50~750。紫外老化参数: 功率 65 W, 测试灯管 UVA340。

1.3 实验分析方法

取样品 1 μg, 溶于 3 μL TMAH 试剂中。通过 NIST14 和 NIST14s 质谱数据库, 检索分离后的化合物, 确定各化学成分; 采用峰面积归一化法进行定量分析。

1.4 分析试剂

25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2 结果与讨论

2.1 灯内残留物的 THM-Py-GC/MS 实验结果

出土的铁灯内的固体残留物, 经过 THM-Py-GC/MS 分析, 所获得的热裂解气相色谱质谱图见图 2, 检测到的化合物列于表 1。结果显示灯内残留物样品主要是 C7—C22 连续碳原子的脂肪酸, 以饱和脂肪酸为主。含量较高的饱和脂肪酸有十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸等, 其中偶数碳原子脂肪酸相对含量远高于奇数碳原子脂肪酸。此外还检测到少量的碳氢化合物、一元醇、及甘油。碳氢化合物包括 C10—C17 连续碳原子的烯烃及 C23—C29 连续碳原子的烷烃。

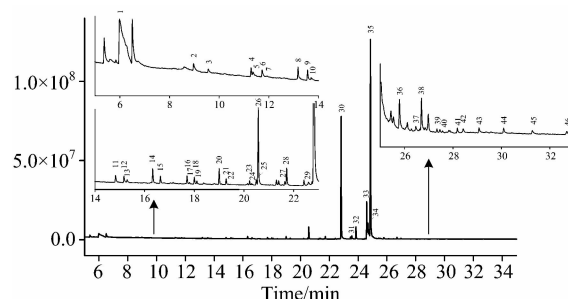


图 2 灯内残留物热裂解气相色谱质谱总离子谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of the residues in lamps

2.2 灯内残留物种类分析

样品中检测到一定量的甘油, 是植物油或动物油老化后的产物。植物油和动物油的主要成分是甘油三酯, 由于有机物本身自发的水解反应与氧化反应, 以及埋藏或保存环境中微生物的分解, 甘油三酯逐步失去酰基形成二酰基甘油或单酰基甘油, 最终, 分解为甘油与脂肪酸^[3], 因此表明样品中存在动物油或植物油。

动物油与植物油中包含的脂肪酸有饱和脂肪酸, 单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸。经过老化的油脂样品中, 不饱和脂肪酸易于氧化或水解, 而饱和脂肪酸不易分解, 相对稳定, 多被用作判定油料种类的依据。其中含量较高的有棕榈酸(palmitic acid)和硬脂酸(stearic acid), 通常植物油中棕榈

表 1 灯内残留物热裂解气相色谱质谱分析结果

Table 1 Compounds of the residues in lamps identified by chromatograms

峰号	保留时间	成分名称	峰面积/%	峰号	保留时间	成分名称	峰面积/%
1	5.99	丙三醇三甲基醚	4.70	24	20.30	十六烷	0.03
2	8.97	1-癸烯	0.21	25	20.49	7-十四烯酸甲酯	0.15
3	9.56	6-庚烯酸甲酯	0.10	26	20.57	十四酸甲酯	2.37
4	11.29	十一烷	0.13	27	21.64	6-十五烯酸甲酯	0.10
5	11.36	苯甲酸甲酯	0.06	28	21.72	十五酸甲酯	0.34
6	11.73	3-辛烯酸甲酯	0.16	29	22.77	9-十六烯酸甲酯	0.06
7	11.93	辛酸甲酯	0.02	30	22.81	十六酸甲酯(棕榈酸)	27.74
8	13.18	1-十二烯	0.20	31	23.56	15-甲氧基十六酸甲酯	0.71
9	13.56	8-壬酸甲酯	0.20	32	23.84	十七酸甲酯	2.50
10	13.71	壬酸甲酯	0.02	33	24.60	9-十八碳烯酸甲酯	6.45
11	14.83	1-十三烯	0.27	34	24.68	11-十八碳烯酸甲酯	2.19
12	15.17	4-癸烯酸甲酯	0.22	35	24.85	十八酸甲酯(硬脂酸)	47.75
13	15.29	癸酸甲酯	0.09	36	25.79	十九酸甲酯	0.36
14	16.32	1-十四烯	0.52	37	26.46	二十三烷	0.04
15	16.63	10-十一烯酸甲酯	0.24	38	26.69	二十酸甲酯	0.33
16	17.70	1-十四醇	0.27	39	27.33	二十四烷	0.04
17	17.80	十五烷	0.03	40	27.57	二十一酸甲酯	0.02
18	18.00	10-十二烯酸甲酯	0.24	41	28.18	二十五烷	0.05
19	18.10	十二酸甲酯	0.08	42	28.42	二十二酸甲酯	0.03
20	19.00	1-十六醇	0.49	43	29.07	二十六烷	0.04
21	19.28	7-十三烯酸甲酯	0.19	44	30.09	二十七烷	0.04
22	19.44	十三酸甲酯	0.01	45	31.27	二十八烷	0.05
23	20.22	1-十六烯	0.11	46	32.69	二十九烷	0.06

Note: the peak numbers are corresponding to the number in Fig. 2

酸含量高与硬脂酸, 即 P/S 大于 1, 而动物油中硬脂酸含量高于棕榈酸, 即 P/S 小于 1。曾经在灯内发现动物油的 P/S 值在 0.5 左右^[3]。并且, 动物油中 C15 和 C17 等奇数碳原子的脂肪酸相对含量较高。此外, 动物油的不饱和度远低于植物油, 新鲜植物油中含有大量不饱和脂肪酸, 以油酸含量最高, 不同种类的植物油中还包含特征性不饱和脂肪酸, 老化产物分别是壬二酸, 和对应的二羟基羧酸^[4]。灯内残留物样品的分析结果中, 主要含有棕榈酸与硬脂酸等饱和脂肪酸, P/S 值为 0.58, 样品中含 C15, C17 和 C19 等奇数碳原子的脂肪酸, 以 C15 和 C17 含量最高, 证明样品中所包含的油类是动物油。虽然通常胆固醇被认为是动物油的特征物, 但往往在储藏动物肉类的罐中可以检测到, 用在灯里作为燃料时却很少发现^[2]。

为了确定样品中动物油的种类, 特选牛、羊、猪的油脂作为参考样品进行分析, 结果显示主要成分有饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸, 脂肪酸碳原子数为 C7—C22, 其中相对含量较高的有十四烷酸、十六烷酸、十七烷酸、亚油酸、油酸、硬脂酸等。牛羊油样品中发现 9-十八碳烯酸(油酸)和 11-十八碳烯酸, 这两种是反刍动物油的特征产物, 这和文献报道相吻合。反刍动物瘤胃中生物水解膳食脂肪, 会得到双键位置在 9-, 11-, 13-, 14-, 15-, 16-的十八碳烯酸的混合物, 而单胃动物中只有油酸一种(Z-9-octadecenoic acid)^[5]。在饱和脂肪酸中, 偶数碳原子脂肪酸占比较大, 用含量相对稳定的十四烷酸分别与含奇数碳原子的脂肪

酸进行比较, 发现老化后的牛油、羊油、猪油中, C14/(C15+C17)的平均比值分别是 2.55, 0.98 和 2.58, 可以比较出羊油的奇数碳脂肪酸含量远高于牛油和猪油。分析发现铁灯内固体残留物样品的十七烷酸相对含量较高, 并且 C14/(C15+C17)比值为 0.89, 在羊油的比值区间, 而远小于牛油与猪油(图 3)。因此判断铁灯内固体残留物为羊油。

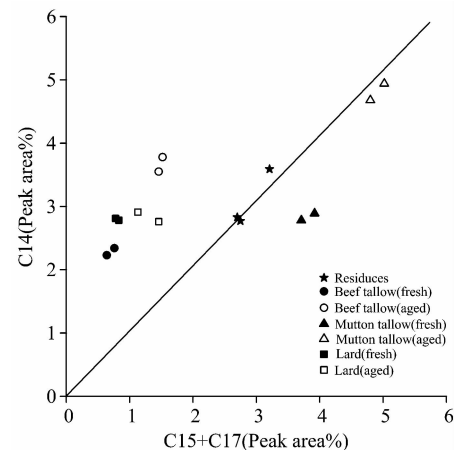


图 3 灯内残留物与参考样品部分脂肪酸峰面积比值散点图
Fig. 3 Scatter diagram of fatty acids peak area ratio of residues in lamps and reference samples

另外, 样品中检测到一系列烃类化合物(癸烯-十七烯,

二十三烷-二十九烷)与醇(十六烷醇)。在用作燃料的有机物中,蜡的主要成分是高级脂肪酸酯,游离脂肪酸,碳氢化合物、醇等^[6],因此样品中同时还含有蜡。中国古代常用蜂蜡和虫白蜡,蜂蜡的使用时间早,而且范围广。蜂蜡中含蜡酯主要有脂肪酸与醇形成的单酯,羟基脂肪酸与脂肪醇形成的羟基酯,脂肪酸中相对含量较高的是棕榈酸,羟基脂肪酸含量较高的是 15-羟基棕榈酸。虫白蜡蜡酯主要是单酯,含量较高的脂肪酸有二十四烷酸、二十六烷酸、二十八烷酸。样品中虽然以棕榈酸为主,但由于羊油中也包含棕榈酸,因此无法单纯使用棕榈酸作为辨别依据。但结合样品中检测出 15-羟基棕榈酸,同时并未检测到碳链长于二十三碳的脂肪酸,因此样品中的蜡应是蜂蜡。

综上分析,样品中包含羊油与蜂蜡两种成分,且羊油含量远高于蜂蜡,作为灯内的照明燃料使用。但由于分析的样品是残留物,所以这两种燃料是否是混合后同时使用,还是在不同场所分别使用还未可知。

中国古代照明燃料主要有动物油脂,植物油和蜡三种。在文献记载中,出现最早的是动物油脂,在商周时就提到:“良膏明烛,华镫错些”。蜡在中国使用的历史较早,在商代已经有使用蜂蜡作为粘接材料的实例^[7],但在汉代才出现关于蜡做照明燃料的记载,《西京杂记》中有“闽越王献高帝石蜜五斛,蜜烛二百枚”。另外在《齐民要术》中记载有用牛羊油灌制假蜡烛的做法,这一方面说明当时用真蜡烛作为照明燃料,另一方面说明纯蜡作为燃料是很奢侈的,因此会添加植物油来增加燃烧时间,同时降低成本。文献中植物油出现最晚,《四民月令》中有:“苴麻子黑,又实又重,捣而作烛,不作麻”的记载,说明至迟在东汉时期植物油已经被用

作照明燃料。

此次对伊和淖尔墓地灯油的分析,发现在北魏时期草原民族使用的照明燃料主要是羊油,还可能包含蜂蜡,这两种照明燃料的出现时间均与文献记载相符。对草原民族来说,羊油来源丰富,获取方便,而蜂蜡蜡烛资源稀缺,被认为是奢侈的商品,西汉时曾是南越王进贡中央的贡品,在西方,也主要用于教堂和贵族住宅。因此也印证了伊和淖尔 M3 墓主人具有一定身份等级^[8]。

3 结 论

提炼并老化牛油、羊油、猪油等常用动物油制作模拟样品,应用热裂解气相色谱质谱法(Py-GC/MS)对模拟样品的成分特征进行研究,发现动物油中包含有一定量奇数个碳原子的脂肪酸,这是一个显著区别于植物油的特征,并且羊油中十五烷酸与十七烷酸含量无论在老化前还是老化后,均明显高于牛油和猪油。在相同实验条件下,对内蒙古伊和淖尔 M3 出土铁灯内的照明燃料进行分析,发现残留物中包含有动物油,并且脂肪酸的特征与羊油一致,此外残留物样品中还含有烃类及醇类物质,属于蜡的成分,根据偶数碳脂肪酸及醇的相对含量可以判断为蜂蜡。因此,可以判断残留物是羊油与蜂蜡的混合物,并且以羊油含量居多。

四甲基氢氧化铵辅助热裂解与气相色谱质谱联用的方法(THM-Py-GC/MS),对鉴别出土有机残留物种类,特别是针对混合有机物的分析研究,是更加高效便捷的,在考古样品分析中取得了很好的效果。

References

- [1] Shevchenko A, Yang Y M, Knaust A, et al. Plos one, 2017, 12(2): e0158636.
- [2] Pecci A, Andria F D. Journal of Archaeological Science, 2014, 46: 363.
- [3] Evershed R P, Dudd S N, Copley M S, et al. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(8): 660.
- [4] Garnier N, Rolando C, Høtje J M, et al. International Journal of Mass Spectrometry, 2009, 284: 47.
- [5] Mukherjee A J, Gibson A M, Evershed R P, et al. Journal of Archaeological Science, 2008, 35(7): 2059.
- [6] Bonaduce I, Colombini M P. Journal of Chromatography A, 2004, 1028(2): 297.
- [7] Wei S Y, Song G D, He Y L. Journal of Archaeological Science, 2015, 59: 211.

Analysis and Research of Residues from Iron Lamp Unearthed in Yihenaer, Inner Mongolia by THM-Py-GC/MS

HAN Hua-rui¹, WEI Shu-ya^{1*}, JING Yong-jie², WANG Xiao-kun³, LI Yan-xiang¹

1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Xilingol League Museum, Xilinhot 026099, China

3. Renmin University of China, Beijing 100872, China

Abstract In the unearthed relics, most of the organic residues are attached to the objects or the surface of archaeological sites. Organic residues are often neglected in previous studies, because they have no definite shape, sometimes the amount of them is small and difficult to be found and preserved. However, as materials for ancient human life, this kind of organic residues contain important historical information and have cherished value. Even through the organic residues found in objects or sites, it can determine the use of objects and even sites. Ancient illuminating fuel belongs to such kind of organic residues. Animal tallow, vegetable oil and wax were used in ancient China. Vegetable oil and wax have been studied in the past, but the research of animal tallow only stays in distinguishing ruminants from non-ruminants. In this paper, pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) was introduced to study organic residues. Triglyceride and production in aging process could be completely decomposed into glycerol and fatty acid due to the loss of acyl group by pyrolysis temperature of 600 °C and pyrolysis time of 12 s. By calculating the relative content of fatty acid, the characteristics of different animal oils could be analyzed. At the same time, high temperature pyrolysis replaces the traditional pretreatment method of acidizing and purifying samples, which can retain the components of samples to the greatest extent. With the addition of excessive tetramethylammonium hydroxide, the fatty acids and alcohols in the sample can be converted into corresponding esters and ethers. The methylated sample can be separated at the initial 50 °C of gas chromatography for 5 minutes, then elevated to 280 °C for 10 minutes. The methylated sample components can be determined by mass spectrometry at a split ratio of 1 : 100. The residual illuminating fuel from an iron lamp, which was excavated in a tomb from Yihenaer, Inner Mongolia, were analyzed. According to the results, the main components of residues were fatty acids with continuous number of carbon atoms ranging from 7 to 22, in which relative content of tetradecanoic acid, pentadecanoic acid, hexadecenoic acid, heptadecanoic acid and octadecanoic acid were higher. Compared with the compounds of lard, beef tallow, and mutton tallow (three main kinds of animal tallows used as illuminating fuels), the contents of odd number of carbon atoms of fatty acids in mutton tallow were significantly more than the other two kinds of animal tallows. And this feature was also verified in archaeological sample. By combination with the other researchers' results, the exact type of animal tallow contained in residues should be mutton tallow. Moreover, the hydrocarbons and alcohols contained in the archaeological sample were identified as beeswax according to the relative contents of fatty acids and alcohols. Thermally assisted hydrolysis-methylation pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (THM-Py-GC/MS) provides a new method for the analysis of organic residues, especially animal tallows. In addition, a useful attempt has been made to identify the species of mixed organic residues.

Keywords Py-GC/MS; Tetramethyl ammonium hydroxide; Illuminating fuel; Animal tallow; Unearthed residual organic materials

(Received Feb. 28, 2019; accepted Jun. 11, 2019)

* Corresponding author