

秦始皇兵马俑彩绘胶料的气相色谱-质谱联用分析

杨璐^{*1,3,4} 黄建华^{2,5} 申茂盛² 王丽琴^{1,4} 卫引茂³

¹(西北大学文化遗产学院, 西安 710069) ²(秦始皇帝陵博物院, 西安 710600)

³(西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127)

⁴(文化遗产研究与保护技术教育部重点实验室, 西安 710061)

⁵(陶瓷彩绘文物保护国家文物局重点科研基地, 西安 710600)

摘 要 采用气相色谱-质谱联用技术, 结合 C4 柱固相萃取、氨水超声辅助萃取、离子交换树脂净化以及微波辅助水解/皂化等步骤, 建立了对同一个文物样品进行蛋白、脂肪酸和糖类物质分析的方法。利用此方法分析了秦始皇兵马俑彩绘所使用胶料中的氨基酸、脂肪酸和糖类物质, 结果表明, 秦俑彩绘样品使用的胶料为蛋白类物质, 但残留量较低(仅有 0.89‰)。通过样品胶料的氨基酸组成特点, 即均含有动物胶的特征氨基酸羧基脯氨酸, 以及甘氨酸、谷氨酸及脯氨酸的相对含量, 结合因子分析, 判断 7 件文物样品的胶料为蛋类与动物胶的混合物, 2 件为动物胶与奶类的混合物, 1 件为动物胶、奶类和蛋类的三元混合物。本研究结果表明, 秦俑彩绘制作时的胶料选择可能并没有严格一致的规定, 当前秦俑彩绘易于脱落的另一重要原因是胶料残留量少, 出土后应立即进行加固处理。

关键词 彩绘胶料; 秦始皇兵马俑; 气相色谱-质谱联用; 文物保护

1 引言

秦始皇兵马俑是始皇帝陵的主要陪葬坑, 是世界文化遗产, 被称为第八大奇迹。兵马俑制作精美, 出土时色彩鲜艳。但其表面彩绘层极易脱落, 致使呈现在大众面前的秦俑多没有彩绘。这大大降低了秦俑的艺术价值, 同时也是秦俑保护的关键问题。传统观点认为, 兵马俑色彩脱落与其特殊的彩绘工艺有关, 主要是秦俑表面存在部分区域髹漆、漆层上绘彩的现象; 出土后较低的环境湿度导致漆层干缩起翘, 连带彩绘脱落^[1]。但实际上秦俑表面并非所有区域均有髹漆, 没有漆底层的彩绘同样也易脱落^[2]。这说明除了以上因素外, 秦俑彩绘脱落还有其它原因。

胶料是彩绘层的重要组成部分, 起分散和固着颜料的作用。彩绘的脱落极有可能与胶料的种类及残留量密切相关。因此, 对秦俑彩绘胶料的定量分析将为解释彩绘脱落提供参考。此外, “原材料、原形制、原工艺、原做法”(简称“四原”)是文物保护修复的重要原则。其中, “原材料”即尽可能使用原用材料对文物进行修复, 是首要原则^[3]。因此, 分析秦始皇兵马俑彩绘层的胶料组分, 将为秦俑彩绘的保护和修复提供科学指导。

彩绘文物使用的胶料多为天然有机物, 按其组成可分为蛋白类(包括动物胶、蛋类和奶类物质等)、多糖类(包括桃胶、糊精等)及脂肪酸酯类(包括油脂、蜡等)^[4]。文物胶料的常用分析方法有红外光谱法、拉曼光谱法、免疫荧光法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱-质谱联用法、有机质谱法等。其中, 红外及拉曼光谱分析易受样品中杂质干扰, 且尚不能表征混合胶料^[5]; 免疫荧光法易受样品老化与高荧光背景的影响^[6]; 液相色谱-质谱法的分析成本高, 有机质谱法的样品需求量较大(约 60 mg)^[7]。气相色谱-质谱联用法(GC-MS)灵敏度高、检出限低, 配合合适的前处理方法, 可以用同一个样品进行蛋白、脂肪酸和糖类物质的分析^[8], 可实现文物的微损分析, 是当前最可靠的胶料分析方法^[9,10]。Serefidou 等^[11]利用 GC-MS 分析了佛罗伦萨 14 世纪后期一幅蛋彩画样品, 发现其地仗胶料使用了动物胶, 画面层胶料为传统的鸡蛋。Leila 等^[12]利用 GC-MS 分析了罗马时期壁画红色颜料中的胶料, 发现

2017-10-13 收稿; 2019-02-26 接受

本文系国家自然科学基金项目(No. 21175104)资助

* E-mail: yanglu@nwu.edu.cn

其中含有植物油。

最早的秦俑胶料分析采用微量化学法结合红外光谱法进行,但未获得有效结果^[13]。Bonaduce 等^[14]使用 GC-MS 对秦俑胶料进行了初步分析,发现其中含有蛋类,但仅使用蛋类无法形成像秦俑彩绘这样厚度的彩绘层,推测还应存在其它种类的胶料。闫宏涛等^[15]利用基质辅助激光解析电离飞行质谱分析了秦俑胶料,认为是动物胶,同时提出老化对蛋白多肽质谱分析有显著影响。胡文静等^[6]使用免疫荧光显微法分析了秦俑胶料,认为该胶料使用了蛋清。已有的秦俑胶料分析均只针对蛋白类,秦俑彩绘中是否存在其它种类的胶料至今未知,且蛋白类胶料的种类也存在争议。本研究借秦始皇兵马俑一号坑第三次考古发掘的有利时机,在文物出土的第一时间采集刚刚脱落的彩绘样品,最大限度减少了样品污染的可能性。利用 GC-MS 分析了样品中的氨基酸、脂肪酸和糖类物质,计算并推断秦俑彩绘胶料的残留量及种类。本研究工作为秦俑彩绘保护及修复材料的选择提供了依据,同时为秦代彩绘工艺的研究提供了重要线索。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Milestone ETHOS ONE 微波水解仪(意大利 Milestone 公司); 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。Omix C4 固相萃取柱购自美国 Agilent 公司。

实验用所有溶剂均为色谱纯。三氟乙酸(纯度 99%)、无水吡啶、Amberlite MB 6113 离子交换树脂(瑞士 Fluka 公司)。乙硫醇(纯度 99.5%)、双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)、含有 1% 三甲基氯硅烷(TMCS)的 BSTFA、含有 1% TMCS 的 *N*-(叔丁基二甲硅烷基)-*N*-甲基三氟乙酰胺(MTBSTFA)、三乙胺(纯度 99.5%); 氨基酸标准溶液(含有 12.5 mmol/L 的脯氨酸和羟基脯氨酸,以及 2.5 mmol/L 的天门冬氨酸、谷氨酸、丙氨酸、精氨酸、半胱氨酸、苯丙氨酸、甘氨酸、羟赖氨酸、异亮氨酸、组氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、丝氨酸、酪氨酸、苏氨酸和缬氨酸); 脂肪酸和二羧酸丙酮溶液,包含月桂酸(0.24 mg/g)、辛酸(0.27 mg/g)、壬二酸(0.28 mg/g)、肉豆蔻酸(0.25 mg/g)、葵二酸(0.3 mg/g)、棕榈酸(0.25 mg/g)、油酸(0.51 mg/g)、硬脂酸(0.51 mg/g); 单/二糖和糖醛酸水溶液,包括 *D*-半乳糖(0.1 mg/g)、*L*-海藻糖(0.1 mg/g)、*L*-树胶醛糖(0.1 mg/g)、*L*-鼠李糖(0.1 mg/g)、*L*-甘露糖(0.1 mg/g)、*D*-木糖(0.1 mg/g)、*D*-葡萄糖(0.1 mg/g)、*D*-葡萄糖醛酸(0.1 mg/g)、*D*-半乳糖醛酸(0.1 mg/g)水合物; 用于氨基酸分析的内标正亮氨酸溶液(纯度 99%, 138.66 μg/g)、用于脂肪酸分析的内标十三酸异辛烷溶液(纯度 99%, 135.48 μg/g)、用于糖分析的内标甘露醇溶液(0.1 mg/g)均购自美国 Sigma 公司。

2.2 实验条件

2.2.1 微波水解 蛋白质水解: 功率 550 W, 5 min 升温至 160℃, 保持该功率和温度 30 min; 多糖水解: 功率 800 W, 2 min 升温至 120℃, 保持该功率和温度 18 min; 脂肪酸酯皂化: 功率 400 W, 5 min 升温至 80℃, 之后以 300 W 的功率保持该温度 55 min。

2.2.2 GC-MS 分析 采用 EI 源, 电压 70 eV, 传输线温度 280℃, 选择离子模式; 色谱柱为 HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 连接有脱活石英前柱(2 m×0.32 mm); 载气为氦气(纯度 99.998%); 分流模式为不分流。

氨基酸分析的载气流速为 1.2 mL/min, 进样口温度 220℃。色谱升温程序: 初始温度 100℃, 保持 2 min; 以 4℃/min 速率升温至 280℃, 并保持 15 min。脂肪酸分析的载气流速为 1.2 mL/min, 进样口温度 300℃。色谱升温程序: 0℃保持 2 min; 以 10℃/min 速率升温至 200℃, 保持 3 min; 以 10℃/min 速率升温至 280℃, 保持 3 min; 再以 20℃/min 升温至 300℃, 保持 30 min。糖类分析的载气流速为 1.0 mL/min, 进样口温度 250℃。色谱升温程序: 50℃保持 2 min; 以 5℃/min 速率升温至 190℃, 保持 20 min; 以 5℃/min 速率升温至 280℃, 保持 15 min。

2.3 实验方法

2.3.1 样品采集 在秦俑彩绘被发掘出土的第一时间, 用干净的手术刀将脱落于埋藏土上的彩绘层

刮入玻璃样品瓶中, 密封并冷藏保存, 运回实验室尽快分析。共采集了 12 件不同陶俑的红、蓝、绿、粉、白(分别用字母 r、b、g、p 和 w 表示)不同颜色的 15 个样品。依据样品来源秦俑的出土位置及考古学编号对样品进行编号, 如 G11-44g 表示出土位置为第 11 号过洞的编号为 44 号的秦俑身上的绿色彩绘样品。

2.3.2 糖类分析 称取约 1 mg 彩绘样品, 加入 200 μL 2.5 mol/L 氨水, 超声辅助萃取。将萃取液蒸干后, 用 100 μL 三氟乙酸溶解, 用 C_4 柱吸附溶液中的蛋白。将固相吸附后的剩余溶液进行多糖微波水解, 然后使用离子交换树脂对水解液净化。向净化后的溶液中加入甘露醇内标, 氮气干燥后, 用乙硫醇/三氟乙酸溶液进行缩醛化反应, 然后用 BSTFA 进行烷基化, 反应完成, 氮吹至干。使用 50 μL 含有 1% TMCS 的 BSTFA 衍生化后, 吸取 2 μL 溶液, 采用 GC-MS 进行糖类分析。

2.3.3 脂肪酸分析 向氨水超声辅助萃取的残留物中加入 200 μL 10% (w/w) KOH 乙醇溶液, 进行脂肪酸酯的微波皂化, 皂化后溶液使用 200 μL 正己烷萃取, 残留液用 HCl 酸化, 再用 200 μL 乙醚萃取。将正己烷和乙醚的萃取液混合, 加入十三酸内标, 氮吹至干。再加入 20 μL BSTFA 和 50 μL 异辛烷进行衍生化。吸取 2 μL 溶液, 采用 GC-MS 进行脂肪酸分析。

2.3.4 氨基酸分析 使用甲酸-甲醇-水(0.1%:75:5, V/V)对 C_4 柱吸附的蛋白进行洗脱, 洗脱液经氮气吹干后, 加入 6 mol/L HCl 进行蛋白质的微波水解。向水解液中加入正亮氨酸内标, 氮气干燥后, 用 10 μL 含有 1% TMCS 的 MTBSTFA 进行衍生化。吸取 2 μL 溶液, 采用 GC-MS 进行氨基酸分析。

3 结果与讨论

3.1 定量分析方法

以氨基酸分析为例, 按照 2.3.4 方法测定不同浓度梯度的标准溶液, 以氨基酸含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标, 以峰面积为纵坐标, 绘制工作曲线, 11 种氨基酸的线性相关系数(R^2)为 0.9916~0.9989。氨基酸标样回归方程见表 1。

表 1 氨基酸标样工作曲线
Table 1 Working curve and correlation coefficient of eleven amino acids

氨基酸 Amino acid	定性及定量离子 Qualitative and quantitative ion (m/z)	线性方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)
丙氨酸 Alanine, Ala	158, 232	$y=2.4555x-0.4879$	0.9989
甘氨酸 Glycine, Gly	147, 218	$y=3.2159x-0.9243$	0.9981
缬氨酸 Valine, Val	186, 260	$y=1.7704x-0.1523$	0.9946
亮氨酸 Leucine, Leu	200, 302	$y=1.8721x-0.5172$	0.9937
异亮氨酸 Isoleucine, Ile	200, 302	$y=1.9180x-0.4460$	0.9931
丝氨酸 Serine, Ser	362, 390	$y=0.6433x-0.1368$	0.9974
脯氨酸 Proline, Pro	184, 286	$y=1.7990x-2.9548$	0.9937
苯丙氨酸 Phenylalanine, Phe	302, 336	$y=1.0904x-0.5237$	0.9983
天冬氨酸 Asparagic acid, Asp	302, 418	$y=1.1438x-0.3127$	0.9916
羟脯氨酸 Hydroxyproline, Hyp	314, 416	$y=0.1882x-0.4245$	0.9941
谷氨酸 Glutamic acid, Glu	330, 432	$y=0.9880x-0.6822$	0.9916

各氨基酸的检出限以实验室同样条件下平行进行的空白样品实验结果通过以下公式计算而得:

$$LD_i = kS_b/m \tag{1}$$

其中, LD_i 为氨基酸的检出限; k 为置信因子, 本实验取值为 3, 对应的置信水平为 98.3%^[16]; S_b 为结果的标准偏差; m 为方法的灵敏度。

蛋白类胶料分析方法的检出限以 11 种氨基酸各自 LD_i 之和计^[14], 为 0.31 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。8 种脂肪酸和二羧酸的线性相关系数(R^2)为 0.9951~0.9999。脂肪酸酯类胶料分析方法的检出限以 8 种脂肪酸和二羧酸各自 LD_i 之和计, 为 3.46 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。9 种单/二糖和糖醛酸的线性相关系数(R^2)为 0.9910~0.9990。多糖类胶料分析方法的检出限以 9 种单糖和糖醛酸各自 LD_i 之和计, 为 0.64 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

3.2 秦俑彩绘胶料的氨基酸分析

采集了 15 个秦俑彩绘样品胶料的氨基酸总离子流图 and 选择离子流图, 代表性样品 G11-44 g 的图

谱见图 1 和图 2。利用选择离子流图进行定量分析。秦俑彩绘样品蛋白类胶料含量分析结果见表 2，其中蛋白含量以定量检出的丙氨酸、甘氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸、天冬氨酸、羟脯氨酸和谷氨酸含量的总和计，样品中的胶料含量以蛋白含量占样品总质量的百分比表示。

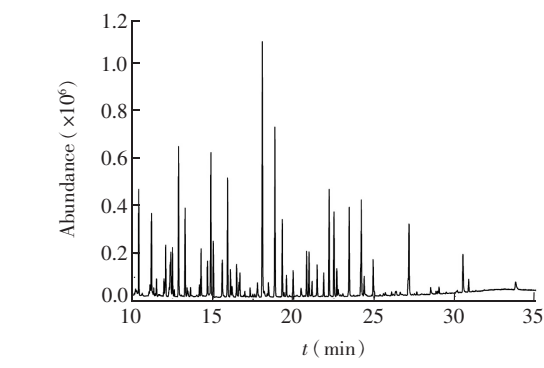


图 1 G11-44g 样品的氨基酸分析总离子流图
Fig.1 Total ion chromatogram of sample G11-44g

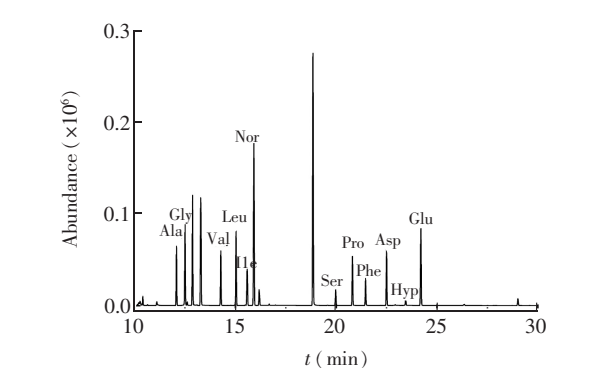


图 2 G11-44g 样品氨基酸分析的选择离子流图
Fig.2 Selected ion chromatogram of sample G11-44g

由表 2 可知，部分样品的蛋白含量低于方法检出限。即便是高于检出限的 10 个文物样品，其中蛋白胶料的含量也非常低，平均值仅为 0.89‰。虽然，胶料在彩绘文物颜料中的比例没有明确的记载，但从实践角度考虑，要形成适用于绘画的原料，颜料中的胶料比例不宜太少。相关研究使用颜料：胶料 = 1 : 2 的比例配制绘画原料^[17]。由此可知，实际分析的秦俑样品 0.89‰的胶料含量是非常低的，这可能是因为秦俑彩绘在埋藏过程中出现了严重的胶料降解及流失，或者除蛋白类外还使用了其它种类的胶料。

为了进一步探讨秦俑彩绘胶料中蛋白组分的种类，将高于检出限的 10 件样品的 11 种氨基酸组成百分比数据（见表 3）与彩绘文物常用胶料（动物胶、鸡蛋、奶类）的参考样品数据一起进行因子分析^[18]，

表 3 文物样品的氨基酸组成
Table 3 Amino acid ratios of samples

样品 Samples	氨基酸含量 Amino acid ratio (%)										
	Ala	Gly	Val	Leu	Ile	Ser	Pro	Phe	Asp	Glu	Hyp
G11-44g	4.0	11.7	4.4	7.3	3.5	9.2	19.2	7.7	14.1	18.3	0.6
G11-13g	11.9	9.6	12.0	15.4	3.8	3.6	17.4	7.6	11.5	7.1	0.1
G11-30b	10.9	8.1	8.3	13.5	6.3	5.6	16.1	6.4	10.7	13.2	0.9
G11-45r	7.6	11.7	6.9	9.9	3.6	5.6	12.5	9.0	16.8	15.5	0.9
G11-14w	8.8	12.4	8.5	13.6	5.7	4.2	9.6	5.5	17.1	12.6	2.0
G11-39p	9.4	6.7	7.4	10.3	5.1	6.7	13.6	7.2	13.4	18.7	1.5
G11-15g	13.3	7.5	11.1	16.1	7.4	6.1	14.2	5.0	6.3	11.5	1.5
G11-44r	8.1	8.7	7.4	11.4	5.5	1.0	18.8	7.3	12.1	18.3	1.4
G11-30g	12.7	8.0	10.4	15.3	7.0	8.8	11.7	5.0	6.8	12.5	1.8
G11-35r	14.0	16.9	14.0	13.3	8.8	3.6	7.4	4.4	7.2	9.1	1.3

表 2 秦俑彩绘样品蛋白类胶料含量分析结果
Table 2 Content of protein component in samples

样品 Samples	蛋白含量 Protein content (μg/mL)	方法检出限 Detection limit (μg/mL)	样品中蛋白胶料含量 Percentage of protein in sample (‰)
G11-44g	0.59	0.31	1.23
G11-13g	1.18	0.31	2.23
G11-30b	1.15	0.31	0.21
G11-31r	0.08	0.31	—
G11-18r	0.04	0.31	—
G11-45r	0.71	0.31	0.42
G11-14w	0.40	0.31	2.11
G11-46p	0.16	0.31	—
G11-39p	1.46	0.31	0.26
G11-15g	0.44	0.31	0.21
G11-44r	0.37	0.31	0.51
G11-30g	0.41	0.31	0.69
G11-46r	0.26	0.31	—
G11-35r	0.53	0.31	1.05
G11-19r	0.28	0.31	—

以提取出的前两个公因子的因子得分为坐标作散点图, 见图 3。

因子分析是文物胶料研究中常用的多元统计分析方法, 可在数据信息损失最小化的基础上实现降维, 从而使多元数据易于直观分析。由图 3 可知, 文物样品的因子得分散点图主要分布在两个区域, 8 个样品靠近蛋类, 2 个样品靠近奶类, 说明在所分析的文物样品中, 有 8 个样品胶料的氨基酸组成特征与蛋类接近, 有 2 个样品与奶类接近。但所有样品均与蛋类或奶类有一定的距离, 因此其胶料种类应不仅是单纯的蛋类或奶类。

从表 3 可知, 所有样品中均检出了 Hyp。虽然样品 G11-44g、G11-13g、G11-30b、G11-45r 的 Hyp 含量低于 1%, 但其 Gly 平均含量达到了 10.3%。Hyp 是动物胶特有的氨基酸, Gly 在动物胶中的含量(平均值 $\approx 20\%$) 明显高于蛋类和奶类(平均值 $< 5\%$)^[19,20]。这说明样品中均含有动物胶, 但含量有差异。图 4 是因子分析的载荷矩阵图, 从图 4 也可见, Gly 和 Hyp 是造成散点图位置向 X 轴负向移动最大的影响因素。而图 3 中样品之所以未进入蛋类或奶类区域的主要原因也是向 X 轴负向的偏移。因此, 样品未并入蛋类/奶类区域的主要原因是其中 Gly 和 Hyp 两种氨基酸的含量与蛋类/奶类中的差异, 即样品偏离的原因是胶料中混入了动物胶。Hyp 含量平均值仅为 1.2%, 而动物胶参考样本氨基酸的含量可达 13.6%^[19]。这说明在所分析的样品中, 动物胶的比例非常低。这可能反映了当初彩绘工艺本身的特征, 也有可能是因为动物胶亲水性较强, 在埋藏过程中流失更多。

从图 3 还可见, 样品 G11-44g 和 G11-44r 偏离了其它样品分布的区域, 向 Y 轴的负向偏移, 更接近奶类。高含量的 Glu 是奶类的特征^[21], 表 3 中样品 G11-39p、G11-44g 和 G11-44r 的 Glu 含量均高于其它样品, 表明这 3 个样品中很有可能含有奶类物质。但在图 3 中, 样品 G11-39p 并未与样品 G11-44g、G11-44r 聚集在一起。由表 3 可知, 样品 G11-39p 与 G11-44g、G11-44r 在氨基酸组成上的最大差异是 Pro 含量相对较低。从图 4 可见, Pro 含量是向 Y 轴负向移动的另一原因, 故 Pro 含量相对较低应是图 3 中 G11-39p 与另外两个高 Glu 样品分离开的主要原因。动物胶中 Pro 的相对含量比奶类更高^[22], 因此, 奶类和动物胶的混合无法造成 Pro 相对含量的降低。在常见的蛋白类胶料中, 只有蛋类的 Pro 含量较低。据此可知, 样品 G11-44g 和 G11-44r 的胶料为动物胶与奶类的混合物。而样品 G11-39p 除动物胶和奶类外, 可能还混入了蛋类物质。而另外 7 件样品的胶料应为蛋类与动物胶的混合物。

3.3 秦俑彩绘胶料的脂肪酸及糖分析

为了研究秦俑除使用蛋白类物质作为胶料外, 是否还使用了脂肪酸酯或多糖类物质, 对所收集的样品进行了脂肪酸及糖分析, 结果见表 4。酯类胶料含量以定量检出的月桂酸、辛二酸、壬二酸、肉豆蔻酸、葵二酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸含量的总和计, 多糖胶料含量以定量检出的 D-半乳糖、L-海藻糖、L-树胶醛糖、L-鼠里糖、L-甘露糖、D-木糖、D-葡萄糖、D-葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸含量的总和计。酯类胶料方法检出限为 3.46 $\mu\text{g/mL}$, 糖类胶料方法检出限为 0.64 $\mu\text{g/mL}$ 。由表 4 可知, 分析的 15 个样品中, 酯类胶料及糖类胶料含量均低于检出限, 视为未检出。据此判断, 在分析的秦俑彩绘样品中, 这两类胶料老化流失严重, 或并未使用。

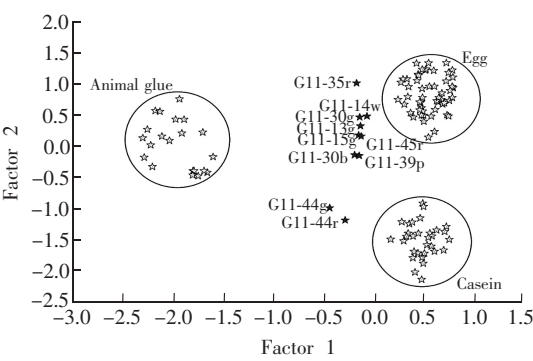


图 3 样品胶料组分氨基酸分析因子得分散点图
Fig.3 Scatter plot of factor scores for analysis of amino acids

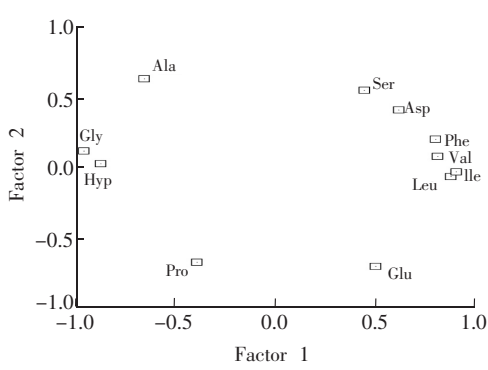


图 4 因子载荷矩阵图
Fig.4 Components matrix plot

表 4 秦俑彩绘样品酯类胶料及糖类胶料含量分析结果
Table 4 Content of ester component and polysaccharide in samples

样品 Samples	酯类胶料含量 Ester content ($\mu\text{g/mL}$)	多糖胶料含量 Polysaccharide content ($\mu\text{g/mL}$)	样品 Samples	酯类胶料含量 Ester content ($\mu\text{g/mL}$)	多糖胶料含量 Polysaccharide content ($\mu\text{g/mL}$)
G11-44g	0.38	0.14	G11-39p	1.17	0.23
G11-13g	1.56	0.03	G11-15g	0.96	0.41
G11-30b	1.37	0.14	G11-44r	1.57	0.37
G11-31r	0.69	0.34	G11-30g	0.84	0.46
G11-18r	0.58	0.36	G11-46r	1.41	0.29
G11-45r	0.88	0.25	G11-35r	1.38	0.51
G11-14w	1.28	0.17	G11-19r	0.99	0.14
G11-46p	0.52	0.31			

4 结 论

通过对秦始皇兵马俑彩绘样品胶料的氨基酸分析、脂肪酸分析及糖分析,发现秦俑彩绘以蛋白类胶料为主,酯类及糖类胶料老化流失严重或并未使用。秦俑彩绘胶料存在动物胶与蛋类混合、动物胶与奶类混合以及动物胶、蛋类、奶类三元混合的现象,其中以动物胶与蛋类混合为主。上述结果表明,制作秦俑彩绘时,胶料的选择并没有严格一致的规定,工匠们有可能就地取材,或者来自不同地区工匠的绘彩习惯差异造成的。由于年代久远、埋藏时间长,秦俑彩绘层胶料流失、降解严重,残留量极少(仅 0.89%)。这可能是秦俑彩绘易于脱落的另一重要原因。因此,秦俑出土后应立即进行彩绘加固处理,增加胶料含量,以起到固定彩绘层颜料、防止其脱落的作用。按照“四原”原则,可以使用明胶和鸡蛋的混合加固剂,但具体配比还有待进一步研究。此外,因秦俑特殊的彩绘结构,需采用抗皱加固联合保护法,故在使用蛋白类加固剂时还应考虑防霉问题。

References

1 HE Shi-Min, CHEN Hai-Dong, RONG Bo, ZHOU Tie, ZHANG Hui, ZHANG Bing-Jian. *Sciences of Conservation and Archaeology.* , **2014**, (4): 14-24
何诗敏, 陈海栋, 容波, 周铁, 张晖, 张秉坚. 文物保护与考古科学, **2014**, (4): 14-24

2 ZHAO Zhen, XIAO Wei-Guo, XIA Ju-Xian, ZHANG Tian-Zhu, XU Wei-Hong, LIU Qun. *Cultural Relics*, **2015**, (9): 4-38
赵震, 肖卫国, 夏居宪, 张天柱, 许卫红, 刘群. 文物, **2015**, (9): 4-38

3 SHEN Yang. *China Cultural Heritage*, **2014**, (3): 94-101
沈阳. 中国文化遗产, **2014**, (3): 94-101

4 WU Chen, WANG Li-Qin, YANG Lu, MA Zhen-Zhen. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2013**, 41(11): 1773-1779
吴晨, 王丽琴, 杨璐, 马珍珍. 分析化学, **2013**, 41(11): 1773-1779

5 YAN Hong-Tao, AN Jing-Jing, ZHOU Tie, RONG Bo, XIA Yin. *Journal of Analytical Science*, **2012**, 28(5): 708-714
闫宏涛, 安晶晶, 周铁, 容波, 夏寅. 分析科学学报, **2012**, 28(5): 708-714

6 Hu W J, Zhang K, Zhang H, Zhang B J, Rong B. *J. Cult. Her.* , **2015**, 16(2): 244-248

7 AN Jing-Jing, YAN Hong-Tao. *Chinese Science Bulletin.* , **2013**, 58(3): 211-217
安晶晶, 闫宏涛. 科学通报, **2013**, 58(3): 211-217

8 ZHOU Rui-Ze, ZHOU Ya, MAO Ting, JIANG Jie. *Chinese Journal of Chromatography*, **2018**, 36(1): 43-50
周瑞泽, 周雅, 毛婷, 姜洁. 色谱, **2018**, 36(1): 43-50

9 Degano I, La Nasa J, Ghelardi E, Modugno F, Colombini M P. *Talanta*, **2016**, 161: 62-70

10 Namdar D, Shoal S, Amrani A, van den Brink E C M, Kirzner D, Beer R. *J. Archaeol. Sci. Rep.* , **2017**, 12: 726-733

11 Serefidou M, Bracci S, Tapete D, Andreotti A, Biondi L, Colombini M P. *Microchem. J.* , **2016**, 127: 187-198

12 Leila B, Antonella T, Marco T, Finizia A, Luigi P, Angela A, Roberto V. *Archaeol. Anthropol. Sci.* , **2017**, 9: 591-602

- 13 Research Group on Protection Technology of Qin Terra-cotta Warriors Painting. *Journal of Chinese Lacquer*, **2005**, (1): 7-16
秦俑彩绘保护技术研究课题组. 中国生漆, **2005**, (1): 7-16
- 14 Bonaduce I, Blaensdorf C, Dietemann P, Colombini M P. *J. Cult. Her.*, **2008**, 9(1): 103-108
- 15 Yan H T, An J J, Zhou T, Xia Y, Rong B. *Chin. Sci. Bull.*, **2014**, 59(21): 2574-2581
- 16 Skoog D A, West D M, Holler F J, Crouch S R. *Fundamentals of Analytical Chemistry 9th ed.* Belmont: Thomson Brooks Cole, **2013**: 187
- 17 Colombini MP, Modugno F, Gamberini M C. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 401(6): 1847-1860
- 18 Colombini M P, Modugno F, Menicagli E, Fuoco R, Giacomelli A. *Microchem. J.*, **2000**, 67: 291-300
- 19 YANG Lu, WANG Li-Qin, HUANG Jian-Hua, MA Tao, LI Xiao-Xxi. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(7): 1044-1047
杨璐, 王丽琴, 黄建华, 马涛, 李晓溪. 分析化学, **2010**, 38(7): 1044-1047
- 20 Ma Z Z, Yan J, Zhao X C, Wang L Q, Yang L. *J. Cult. Her.*, **2017**, 24: 171-174
- 21 Dallongeville S, Garnier N, Rolando C, Tokarski C. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(1): 2-79
- 22 Tomasini E, Rodríguez D C, Gómez B A, de Faria D L A, Landa C R, Siracusano G. *Microchem. J.*, **2016**, 128: 172-180

Analysis of Binding Media of Polychrome Terracotta and Horses of Qin Shihuang by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

YANG Lu^{*1,3,4}, HUANG Jian-Hua^{2,5}, SHEN Mao-Sheng², WANG Li-Qin^{1,4}, WEI Yin-Mao³

¹(College of Culture Heritage and History, Northwest University, Xi'an 710069, China)

²(Emperor Qinshihuang's Mausoleum Site Museum, Xi'an 710600, China)

³(College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

⁴(Key Laboratory of Ministry of Education for the Preservation and Conservation of Cultural Heritage, Xi'an 710069, China)

⁵(Key Scientific Research Base of Ancient Polychrome Pottery Conservation of State Administration of Culture Heritage, Xi'an 710600, China)

Abstract For analysis and identification of binding media used in the polychrome of Qin Shihuang Terracotta and Horses, gas chromatography-mass spectrometry combined with pretreatments such as solid phase extraction, ultrasonic assisted extraction, ion exchange resin purification and microwave-assisted hydrolysis was used for amino acids analysis, fatty acids analysis and saccharides analysis. By comparing the protein amounts, ester amounts and polysaccharide amounts in the samples, it was found that only the protein binding media was used in Terracotta and Horses of Qin Shihuang. The residue of protein was very low (only 0.89% in weight). According to the features of hydroxyproline, glycine, glutamic acid and proline in binder and principle component analysis, it could be confirmed that the binder of seven samples were the mixture of animal glue and egg, two samples were the mixture of animal glue and casein, and one sample was the mixture of casein, egg and animal glue. From the analysis results, it was inferred that there might be not strict and consistent regulations about the usage of binding media in Terracotta and Horses in Qin dynasty. And for the Qin Shihuang Terracotta and Horses, the low amount of binding media residue was another important reason of color decoration falling off. So the Terracotta and Horses should be consolidated immediately after excavation.

Keywords Binding media; Terracotta and Horses of Qin Shihuang; Gas chromatography-mass spectrometry; Conservation

(Received 13 October 2017; accepted 26 February 2019)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21175104)