

# Określenie funkcji naczynia ceramicznego z Zarszyna (skarb II) na podstawie badań chromatograficznych

Jeannette J. Łucejko\*

## Uwagi wstępne

Skarb odkryty w Zarszynie (kat. V), oprócz pięciu naczyń brązowych, zawierał także fragmenty naczynia ceramicznego, głównie jego przydennych i brzuścowych partii (kat. V.7). Jest bardzo prawdopodobne, że w naczyniu tym ukryte były pozostałe elementy skarbu, ale, niestety, nieprofesjonalna eksploracja dokonana przez przypadkowego znalazcę nie pozwala na kategorię wniosków w tej kwestii (por. Kotowicz w tym tomie).

Z naczynia wytypowano dwa fragmenty, pochodzące z brzuśca i części przydennej, które zostały poddane badaniom zmierzającym do identyfikacji i oznaczenia związków organicznych zaabsorbowanych przez ceramikę i obecnych w ich ściankach (Ryc. 135). Metodą powszechnie stosowaną względem przedmiotów ceramicznych w celu rozpoznawania i oznaczania organicznych związków molekularnych jest analiza chromatografii gazowej połączona ze spektrometrią mas (GC-MS) (Colombini *et al.* 2005). Została ona zastosowana również dla fragmentów naczynia z Zarszyna. Dodatkowo materiał poddano analizie metodą pirolizy analitycznej sprzężonej z chromatografią gazową i spektrometrią mas (Py-GC-MS).

## Próbki

Jak wspomniano, do badań wytypowane zostały dwa fragmenty ceramiczne (Ryc. 135). Próbki były pobie-

rane za pomocą skalpela, dzięki czemu uzyskano od ok. 0,5 do 1 g materiału analitycznego.

## Procedura analityczna

**GC-MS.** Badania wykonane zostały z użyciem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (6890N GC, 5975 MS, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Rozdział składników próbki przeprowadzono na kapilarnej kolumnie chromatograficznej ze stopionej krzemionki HP-5MS z prekolumną z dezaktywowanej krzemionki (W Scientific Agilent Technologies, Palo Alto, CA).

Próbki zostały przygotowane stosownie do protokołu analitycznego zoptymalizowanego dla identyfikacji substancji lipidowych i żywicznych w próbkach archeologicznych (Colombini *et al.* 2003; 2005). Próbki poddano zasadowej hydrolizie w wodno-alkoholowym roztworze wodorotlenku potasu. Składniki organiczne zostały następnie wyekstrahowane przy użyciu heksanu i eteru dietylowego. Otrzymane frakcje poddano derywatywacji z BSTFA (N,O-bis(trimetylosilylo)trifluoroacetamid), a następnie zanalizowano przy użyciu GC-MS (Colombini *et al.* 2005).

**Py-GC-MS.** Badania wykonane zostały z użyciem pirolizatora EGA/PY-3030D Multi-Shot micro-furnace pyrolyser (Frontier Lab, Japan) sprzężonego z chromatografem gazowym i detektorem masowym (6890N GC,



Ryc. 135. Naczynie z Zarszyna: a – fragment brzuśca (nr 1), b – fragment części przydennej (nr 2). Fot. J.J. Łucejko  
Fig. 135. Vessel from Zarszyn: a – body fragment (No. 1), b – fragment of a part near the bottom (No. 2). Photo J.J. Łucejko

\* Wydział Chemii i Chemii Przemysłowej, Uniwersytet w Pizie, Włochy; e-mail: jeannette.lucejko@unipi.it; ORCID: 0000-0002-7717-4039

5973 MS, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Rozdział składników próbki przeprowadzono na kapilarnej kolumnie chromatograficznej ze stopionej krzemionki HP-5MS (Hewlett Packard, USA) z prekolumną z dezaktywowanej krzemionki (2 m x 0.32 mm i.d., Agilent J&W, USA). Temperatura pirolizy wynosiła 600°C i prowadzono ją przez 20 sekund w obecności 3l 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu (HMDS, 99,9%, Sigma Aldrich Inc., USA) jako środka sililującego do wspomaganie termicznie derywatywacji *in-situ* produktów pirolizy.

### Dyskusja

Analiza metodą chromatografii gazowej pozwoliła na oznaczenie organicznych związków chemicznych obecnych w pozostałości zaabsorbowanej przez ceramikę, których obecność może pozwolić na przy-

pisanie specyficznego zastosowania badanego naczynia ceramicznego.

Nie stwierdzono różnic między dwiema analizowanymi próbkami, co widać po porównaniu chromatogramów przedstawionych na Ryc. 136. Zidentyfikowane związki chemiczne składają się głównie z szeregu liniowych kwasów karboksylowych (w zakresie od C8 do C20), liniowych alkoholi monohydroksylowych (w zakresie od C12 do C20) i innych związków pochodnych tłuszczów, jak monopalmityna i monostearynian glicerolu (Tab. 27). Ponadto w obu próbkach stwierdzono obecność cholesterolu. Brak identyfikacji specyficznych związków chemicznych (markerów molekularnych) nie pozwolił na uzyskanie kompletnej informacji, czyli na przypisanie obecności określonego materiału organicznego, takiego jak żywice, woski czy tłuszcze.

Tab. 27. Związki zidentyfikowane w próbkach metodą GC-MS (TMS – pochodne trimetylosilanu)  
Tab. 27. Compounds identified in the samples with the GC-MS method (TMS – trimethylsilanol derivatives)

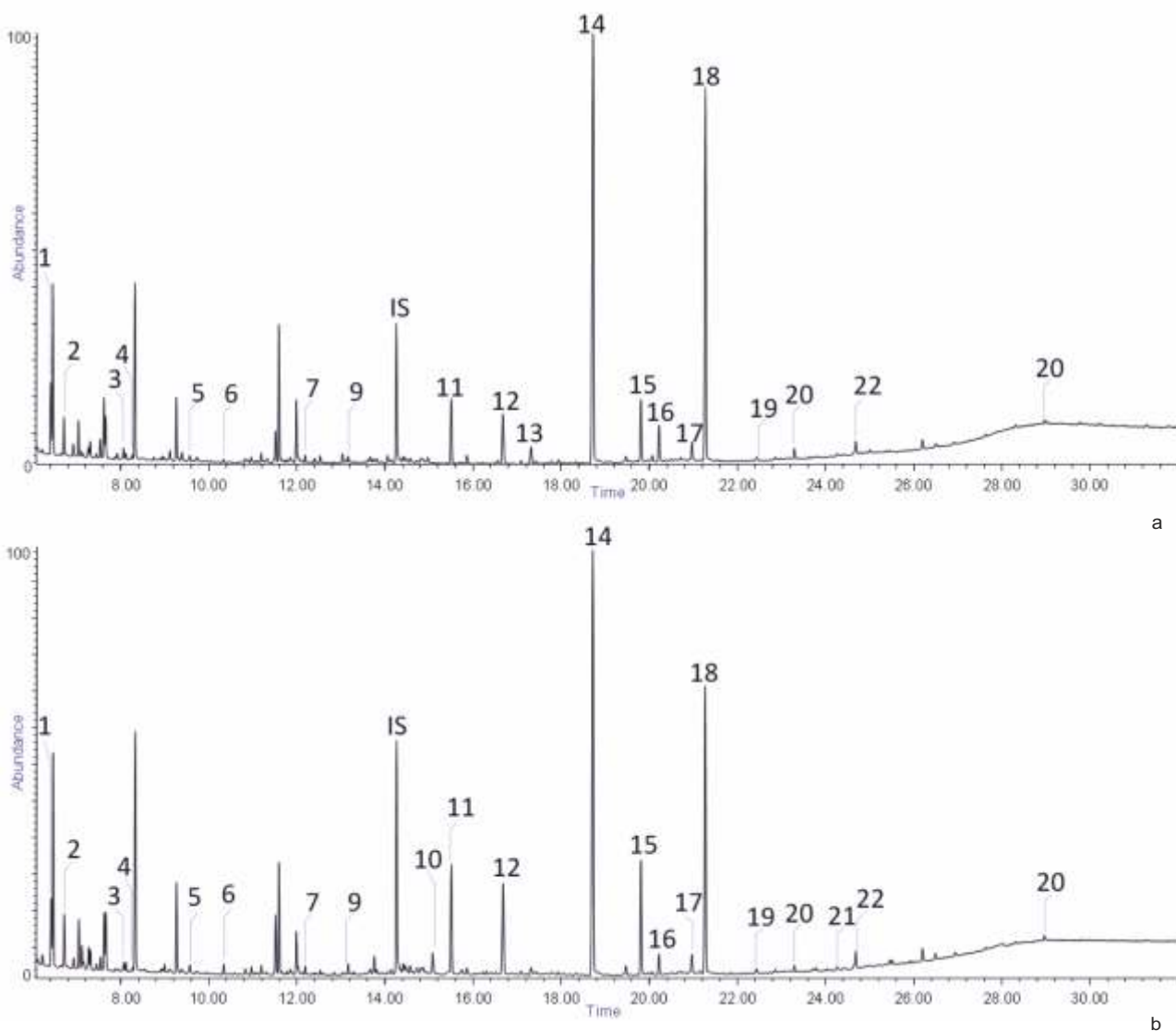
	Nazwa	RT
1	1,2 -dihydroxyetane (2TMS)	6.4
2	kwas 2,2 -dihydroxy octowy (3TMS)	6.7
3	kwas benzoesowy (TMS)	8.1
4	kwas oktanowy (TMS)	8.3
5	kwas nonanowy (TMS)	9.6
6	kwas decanowy (TMS)	10.8
7	1-dodekanol (TMS)	12.2
8	benzofenon	13.0
9	kwas dodekanowy (TMS)	13.2
10	hexadekanol (TMS)	15.0
11	kwas tetradekanowy (TMS)	15.5
12	ester metylowy kwasu hexadekanowego	16.7
13	kwas pentadekanowy (TMS)	17.1
14	kwas palitynowy (TMS)	18.7
15	ester metylowy kwasu octadecanowego	19.8
16	1-oktadekanol (TMS)	20.2
17	kwas oleinowy (TMS)	21.0
18	kwas stearynowy (TMS)	21.3
19	1-eikosanol (TMS)	24.3
20	kwas arachidowy (TMS)	23.3
21	dokosanol (TMS)	24.3
22	1-monopalmityna (2TMS)	24.7
23	monostearynian glicerolu (2TMS)	26.2
24	cholesterol (TMS)	29.0

Przeprowadzono również analizę próbek pobranych z badanych fragmentów metodą pirolizy analitycznej sprzężonej z chromatografią gazową i ze spektrometrią mas (Py-GC-MS), co pozwoliło na dokładniejszą analizę

obecnego materiału i postawienie hipotezy na podstawie wyników badań GC-MS i Py-GC-MS (Tab. 28). Na Ryc. 137 przedstawiono profile chromatograficzne otrzymane metodą Py-GC-MS próbek nr 1 i nr 2.

Tab. 28. Związki zidentyfikowane w próbkach metodą Py-GC-MS (TMS- pochodne trimetylosilanu)  
Tab. 28. Compounds identified in the samples with the Py-GC-MS method (TMS – trimethylsilanol derivatives)

	Nazwa	RT
1	1,2-dihydroxyetan (2TMS)	8.0
2	1-hepten	8.1
3	heptan	8.3
4	toluen	11.2
5	metantiol	14.8
6	etylbenzen	15.5
7	p-xylen	15.7
8	nitryl kwasu heksanowego	16.1
9	1-nonen	16.4
10	m-xylen	16.4
11	nonan	16.6
12	2-nonen (E)-	16.8
13	oksyma metyl-N-hydroxybenzocarboxyimid	17.2
14	anilina (2TMS)	18.0
15	propyl benzen	18.0
16	1-etyl-2-metyl-benzen	18.2
17	fenol	18.7
18	benzonitryl	18.8
19	3-metyl-fenylacetylen	20.0
20	p-cresol	20.2
21	nitryl kwasu octanowego	20.6
22	undekan	20.9
23	1-octanol (TMS)	21.0
24	4-ethyl-fenol	21.6
25	1,4-dihydronaftalen	21.9
26	2-dodecen	22.4
27	naftalen	22.5
28	aminoformaldehyd	23.1
29	1-tridecen	23.8
30	tridekan	23.9
31	1-metylnaftalen	24.1
32	1-tetradecen	25.1
33	tetradekan	25.2
34	1-pentadecen	26.4
35	pentadekan	26.5
36	1-hexadecen	27.5
37	hexadekan	27.6
38	benzofenon	28.3
39	1-heptadecen	28.6
40	heptadekan	28.7
41	nitryl kwasu pentadekanowego	29.8
42	fenantren	30.1
43	nitryl kwasu heksadekanowego	30.8
44	nitryl kwasu heptadekanowego	31.8



Ryc. 136. Chromatogramy próbek: a – fragment nr 1, b – fragment nr 2 wraz z oznaczeniem uzyskanych wyników. Numery odpowiadają związkom usystematyzowanym w Tab. 27 (IS2: kwas tridekanowy). Oprac. J.J. Łucejko  
 Fig. 136. Sample chromatograms: a – Fragment 1, b – Fragment 2 with specifications of obtained results. Numbers refer to compounds which are systematised in Tab. 27 (IS2: tridecane acid). Processing J.J. Łucejko

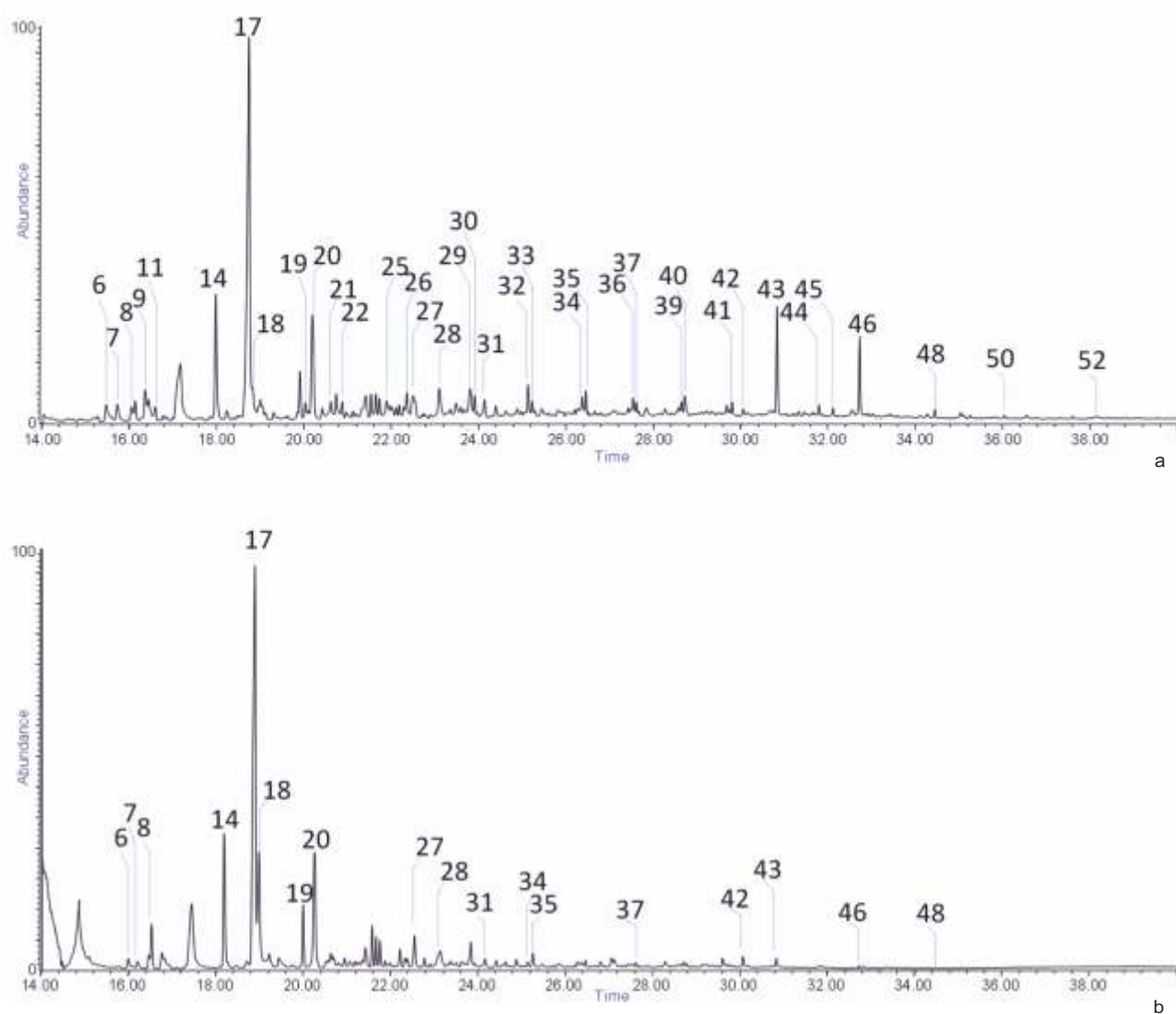
Analiza Py-GC-MS wykazała obecność:

- alkanów i alkenów z C7 do C16 atomów węgla;
- wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) (#25 1,4-dihydronaftalen, #27 naftalen, #31 1-metylonaftalen, #42 fenantren i #47 11H-benzo[a]fluoren). Te związki organiczne, zawierające dwa lub więcej pierścieni benzenowych, mogą wskazywać na to, że materiał analizowany został poddany obróbce termicznej (ogrzany bez dostępu tlenu);
- serii związków nitrylowych z 6 do 23 atomów węgla, na przykład piki odpowiadające nitrylowi kwasu heksadekanowego (sygnał #43) lub nitrylowi kwasu tetradekanowego (sygnał #48).

#### Wnioski

Otrzymane wyniki GC-MS i Py-GC-MS wskazują, że fragmenty, z których zostały pobrane próbki,

miały kontakt z surowcami pochodzenia naturalnego, tak roślinnego, jak zwierzęcego. Szereg prostych nasyconych kwasów tłuszczowych z parzystą liczbą atomów węgla od C8 do C20 i kwas oleinowy, zidentyfikowane techniką GC-MS, pozwalają myśleć o materiale roślinnym, natomiast obecność cholesterolu może wskazywać na materiał pochodzenia zwierzęcego. Związki aromatyczne i nitrylowe zidentyfikowane metodą pirolizy analitycznej pozwalają postawić hipotezę, że pierwotnie pozostałość organiczna mogła zawierać materiał pochodzenia białkowego. Proces pirolizy białka prowadzi głównie do wytworzenia związków cyklicznych zwanych diketopiperazynami (Fabbri *et al.* 2012), których nie stwierdza się w analizowanych próbkach. Jednak ich brak może wynikać z faktu, że pierwotny materiał zaabsorbowany przez ceramikę został poddany obróbce termicznej (sugerowany obecnością WWA), co spowodowało rozkład



Ryc. 137. Profile Py-GC-MS otrzymane dla próbek: a – fragment nr 1, b – fragment nr 2. Numery odpowiadają związkom usystematyzowanym w Tab. 28. Oprac. J.J. Łucejko  
 Fig. 137. Py-GC-MS profiles obtained for the samples: a – Fragment 1, b – Fragment 2. Numbers refer to compounds which are systematised in Tab. 28. Processing J.J. Łucejko

białka, a tym samym uniemożliwiło tworzenie się diketopiperazyn w procesie pirolitycznym (Poulin *et al.* 2022). Możliwe jest również, że azotowe związki aro-

matyczne wraz z nityrami zidentyfikowane metodą Py-GC-MS mogły powstać w wyniku interakcji tłuszczów (GC-MS) z białkami.

## Determination of a function of the ceramic vessel from Zarszyn on the basis of chromatographic examinations

Jeannette J. Łucejko

### Summary

Samples of residue collected from two fragments of the ceramic vessel from Zarszyn were analysed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) and analytical pyrolysis coupled with gas chromatography and with mass spectrometry (Py-GC-MS).

There are no differences between the two samples analysed by GC-MS. Identified components are principally a series of linear carboxylic acids (ranging from C8 to C20), linear alcohols (ranging from C12 to C20) and other lipid derivative compounds such as Peaks #22 and #23. In addition, cholesterol was identified in both these samples. Due to the lack of markers of specific materials, it was not possible to obtain more information related to these

materials. Analytical pyrolysis (Py-GC/MS) revealed the presence of alkanes and alkenes ranging from C7 to C16 carbon atoms, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and a series of nitriles ranging from 6 to 23 carbon atoms. Aromatic and nitrile compounds identified by analytical pyrolysis do not exclude that the organic residue could originally contain material of protein origin. Upon pyrolysis, proteins mainly produce diketopiperazines that are not present in the analysed samples. However, their absence could be due to the fact that the original content of the ceramic undergone thermal treatment (as also implied by the presence of PAHs) that may have easily degraded proteins and impeded the formation of diketopiperazines. It is also possible that the aromatic compounds containing nitrogen along with nitriles determined by Py-GC/MS could arise from the interaction between lipids (determined in GC-MS) and proteins.