

## 古籍紙張年代測定技術研究進展

易曉輝

**內容提要：**目前我國紙質古籍文獻的年代斷定仍以傳統的版本學鑒定方法為主，具有很大的局限性，基於科技手段的年代斷定技術是今後古籍測年的發展趨勢。依據古籍紙張材料的特殊性，本文着重介紹了目前可行的碳-14 測年法、近紅外光譜測年法以及紙張揮發物固相微萃取測年法等三種測年方法的基本原理、特點、當前的研究進展、發展概況以及未來的發展前景。

**關鍵詞：**古籍測年 碳-14 近紅外 固相微萃取

在我國，古籍紙張的年代斷定主要依靠版本信息獲得。版本鑒定者通常經過綜合分析古籍的牌記、序跋、刻工、字體刀法、避諱、批校題跋、印章、行款版式、紙張種類及老化情況等信息，判定古籍的出版年代和地域，進而估算古籍紙張的生產年代。以此為基礎，某些經驗豐富的古籍版本鑒定專家能夠通過紙張的外觀和手感大致判定出紙張的年代，但這種方法由於缺乏系統的理論基礎，可操作性不強，祇可意會不可言傳，也不便於學習和推廣。

通過科技手段測定紙張的某些理化參數，借此來分析和斷定古籍紙張的生產年代是目前國內外古籍紙張年代研究的大趨勢。我國很早就在文物領域開展了測年技術的科研工作，積累了豐富的研究經驗，並獲得許多重要的技術突破和實踐成果。然而在古籍領域，這方面的科學研究和探索還尚未涉足。由於古籍紙張原材料本身的特殊性，許多文物領域成熟的測年技術並不能用於古籍鑒定，譬如文物鑒定常用的熱釋光測年法<sup>①</sup>，就因為古籍紙張缺乏晶體性物質，且紙張在未加熱到目標溫度（380℃）之前就已完全炭化損壞而無法被應用。另外，在2000年左右歐洲曾開發出一種全新的電子能譜測年法，即通過測定墨跡中的金屬離子成分來確定文獻的年份，但這種方法對於我國古籍來說也具有一定的局限性，我國的古籍文獻所用的墨水是以碳質為主體的油煙墨，並非歐洲所用的以金屬離子為主體的墨水，這種測年方法無法在我國古籍文獻上應用。目前可用於我國古籍紙張測年的祇有碳-14 測年法，但由於這種方法的設備成本極高，操作過程比較複雜，國內現在僅有北京大學的AMS實驗室具備此項檢測資質，因此難以在古籍鑒定領域取得廣泛的應用。近年來，國外開始關注使用近紅外光譜法對古籍紙張進行測年研究，近紅外光譜具有無損傷、快速、準確、低成本的優勢，在古籍紙張測年方面具有良好的發展和應用前景。另外，基於古籍紙張有機揮發物固相微萃取技術（SPME）的測年方法也正開始被逐漸關注，該方法對古籍樣品同樣也具



有無損傷的優勢，儘管目前還沒有應用性實例，但其研究潛力和發展前景引人關注。

## 一、古籍紙張年代測定方法概述

### 1. 碳-14 測年法

碳-14 測年法又稱之為放射性碳素斷代法（Radio carbon dating）。宇宙射線進入地球大氣層時，同大氣作用產生中子，中子轟擊大氣中的 $^{14}\text{N}$ 引發核反應並與 $\text{O}$ 作用生成 $^{14}\text{C}$ ，新生的 $^{14}\text{C}$ 很快與游離 $\text{O}$ 結合成含 $^{14}\text{C}$ 的 $^{14}\text{CO}_2$ ，並與大氣中的 $\text{CO}_2$ 混合，參與自然界的碳素循環。地球上的生物體通過新陳代謝作用使體內的 $^{14}\text{C}$ 與大氣中 $^{14}\text{C}$ 的濃度保持動態平衡，一旦生物體死亡，其體內所含的 $^{14}\text{C}$ 與周圍環境的交換便會中止，其體內的 $^{14}\text{C}$ 含量便按照放射性元素衰變的規律逐漸減少，即以5730年為一個半衰期，因而可以通過測定物體中 $^{14}\text{C}$ 的含量計算出生物與大氣中止交換的年代。這便是碳-14測年法的基本原理<sup>②</sup>。

由於歷史上大氣中的 $^{14}\text{C}$ 放射性水準並不恒定，利用統一的現代標準計算出來的年代跟常規的日曆年代並不是完全吻合的，只能稱之為碳-14年代。為了解決這個矛盾，科學家找到了一個校正方法，就是通過樹輪年代校正曲線對碳-14年代進行校正。樹木春長秋止，並在樹幹截面上形成年輪，年輪的寬窄是由生長時的氣候等因素決定的，根據年輪的寬窄序列可知道其生長的年代，據此建立起近幾萬年的樹輪序列，然後逐個測定年輪內的 $^{14}\text{C}$ 含量，得到一個曲線，這便是樹輪年代曲線圖，用它對碳-14測年結果進行校正，可將測量誤差縮減到幾年<sup>③</sup>。

然而僅有這些還是無法應用於古籍紙張的測年，因為常規碳-14測年法需要的樣品量較大。必須儘可能降低採樣量纔有可能在該領域獲得應用。以1978年在羅切斯特大學召開的第一次國際加速器質譜會議為誕生標志，加速器質譜碳-14計數法應運而生。加速器質譜碳-14測年法（Accelerator Mass Spectrometry，簡稱AMS）與常規碳-14測年法原理相同，祇是以對 $^{14}\text{C}$ 原子計數代替對 $\beta$ 粒子的計數。AMS是加速器技術、質譜技術和探測鑒別技術相結合的產物，其最大的優點便是所需樣品量少，一般1-5毫克就足夠了，甚至20-50微克，而且測量精確度高、測量時間短<sup>④</sup>。

關於加速器質譜碳-14測年法最具影響力的案例莫過於都靈裹屍布案。在都靈天主教堂長期保存着一塊據稱是耶穌裹屍布的聖物，圍繞着這塊布的真偽多年來一直爭論不休。1949年碳-14常規測年法問世時就有人便提出要為裹屍布測年，但這種方法需要太多的樣本，幾乎要把整個裹屍布都搭進去，教會自然不會答應。AMS碳-14法出現後，由於它祇需幾毫克樣本，不會對裹屍布造成損害，上世紀80年代末教會同意對裹屍布進行測年，從裹屍布上剪下一塊長7厘米、寬1厘米布條，將其分成三小塊，送到三家權威檢測實驗室進行獨立測試。檢測結果否定了裹屍布是耶穌時代的物品，一時間AMS碳-14測年法名聲大振<sup>⑤</sup>。

紙張跟布料均由碳架結構的纖維構成。紙張中的纖維來源於造紙所用的植物體，在植物體被人類砍伐用於造紙之時，植物體與自然界的碳交換便被終止，植物纖維中



的碳-14 含量便按照放射性元素衰減的規律衰變。通過測定當前紙張纖維中碳-14 的含量，便可知道製造紙張所用的植物原料死亡的年份，即造紙的年份，也就是紙齡，儘管這個紙齡從時間上講要略早於書籍的出版年代，測得的紙齡信息和古籍年代有一定的誤差，但這個誤差對於古籍斷代工作的影響微乎其微（舊紙新印等特殊情況須作進一步研究）。AMS 碳-14 測年法將取樣量降到了毫克甚至微克級，將年代檢測對書籍的損壞降到了最低，基本符合“微損”的要求，因此這樣的取樣量對於古籍來說是可以接受的，AMS 碳-14 測年法的產生使得古籍紙張的年代測定成為了可能。

然而高昂的 AMS 碳-14 測定設備成本使得古籍紙張的 AMS 碳-14 測年祇停留在技術可行的層面，對某個典型的樣品進行一兩次測年尚可接受，若要進行廣泛的應用，就不得不考慮使用成本了。此外，由於紙張在長久保存過程中難免與周圍環境發生微量的碳交換，如紙張對一些有機氣體的吸附，以及人們在閱讀時通過觸摸給紙面造成的污染，古籍紙張碳-14 測年的結果往往與實際年代出現差距，實際應用時還需考慮檢測過程及取樣點對測定結果的影響。考慮到這些因素，更加簡便易行、成本低廉、準確度高的檢測方法纔具有大規模推廣應用的可能。因此，各國的科學家依舊不斷努力尋找新的測年方法。

## 2. 近紅外光譜測年法

近紅外光譜測年法是在本世紀初伴隨着近紅外光譜分析技術興起的同時衍生出的一種測年法。近紅外光譜分析技術是近年來發展起來的一項全新的無損檢測技術，能夠快速、準確、低成本低地對固態、液態、粉末狀的有機物樣品的各種性質進行檢測，目前已在食品、製藥、煙草、造紙、石油化工等領域獲得廣泛應用<sup>⑥</sup>。近紅外光譜主要是由於分子振動的非諧振性使分子振動從基態向高能級躍遷時產生的，記錄了分子化學鍵的基頻振動的倍頻和合頻信息，主要是含氫基團（C—H，O—H，N—H，S—H）的振動信息，而紙張中含有大量的這類基團，這些基團正好影響着紙張的各項物理化學性質，因此近紅外光譜可以用來分析和檢測紙張的理化指標<sup>⑦</sup>。

在歷史上，紙張的生產工藝大致是穩定不變的，直到 19 世紀中期纔出現較大的變化。紙張在歷史長河中其自身的自然降解過程是非常緩慢的，但還同時受到閱讀使用、生物侵害、貯藏條件、污染及纖維材料不穩定性等因素的影響。在圖書館和檔案館相對溫和的保存環境條件（無病蟲害及極端溫濕條件）下，pH 值、纖維原料及生產工藝是決定紙張壽命最重要的因素。降解產物的積累、聚合度的降低、纖維結晶度的升高及 pH 值的下降等因素所引起的化學結構的變化都是紙齡信息的反映。儘管目前對於紙張的自然老化機理及其反應過程還沒有做過系統的研究，但這些複雜而又相關的性質變化在近紅外光譜圖上都能夠體現出來。因而利用這一特點可以採用近紅外光譜技術對紙張進行測年，這便是古籍紙張近紅外光譜測年技術的基本原理<sup>⑧</sup>。

2007 年，斯洛文尼亞盧布亞納大學的 Tanja Trafela、Matija Strlic 等人曾研究利用近紅外光譜分析技術給紙張測年。他們使用近紅外光譜儀測得一批紙質文獻樣品的近紅外光譜圖，然後將得到的近紅外光譜圖數據和文獻樣品的年代數據進行多變量分析運算，運用偏最小二乘法計算光譜數據和年代數據之間的相關性，以此建立二者相關性



的數學模型，並使用另一批新的譜圖和數據對得到的模型進行模型校正，之後使用校正過的模型進行紙質文獻年代數據的預測實驗，得到紙張的近紅外預測紙齡。結果發現年代在 1850 年以前的紙張其近紅外預測紙齡與實際紙齡的相關度達 99.58%，這一結果令人振奮，說明採用近紅外光譜測量古籍紙張年份是完全可行的<sup>⑨</sup>。

當然，Tanja Trafela 等人在實驗中選取的樣本其保存環境比較接近，儘可能減小了外界因素對實驗結果的影響，由於目前世界各國館藏的紙質文獻其種類、原料、生產工藝及保存條件都千差萬別，各種因素對近紅外預測紙齡的準確性都有一定的影響，若要得到更加具有普遍適用性的數學模型，還需要廣泛採集各類紙質文獻的年代數據和近紅外譜圖，建立一個具有普遍代表性和覆蓋性的海量數據庫纔能最大程度地提高模型的準確性。更加深入的實驗工作及年代校正譜庫的建立仍需時日，但相信這種全新的、簡單、快捷的近紅外光譜無損測年技術在古籍紙張研究領域的普及和推廣將指日可待。

### 3. 紙張揮發物固相微萃取測年法

紙張揮發物固相微萃取測年法是隨着固相微萃取技術（SPME）的廣泛應用而發展起來的一種測年技術。固相微萃取興起於 20 世紀 90 年代，最早是由加拿大 Waterloo 大學 Pawliszyn 教授的研究小組於 1989 年首次進行開發研究，屬於非溶劑型選擇性萃取法<sup>⑩</sup>。固相微萃取技術幾乎可以用於氣體、液體、生物、固體等樣品中各類揮發性或半揮發性物質的分析與檢測，發展至今短短的二十幾年間，已在環境、生物、工業、食品、臨床醫學等領域的各個方面得到廣泛的應用<sup>⑪</sup>。2007 年，倫敦大學學院可持續遺產研究中心的 Strlič, M. 博士和他的研究小組首次引入固相微萃取技術來分析紙張降解過程產生的揮發性氣體，並在之後成功地用該項技術實現了紙張 pH 值的無損評估<sup>⑫</sup>。近年英國和德國的很多文獻保護機構都開始研究這一技術，其中就包括使用固相微萃取技術對古書的生產年代進行估測。

固相微萃取技術的核心裝置是一根塗有吸附萃取塗層的石英纖維頭，尺寸類似於一根自動鉛筆的鉛筆芯，纖維頭外套一根細不銹鋼管，用來保護石英纖維頭不被污染和折斷，纖維頭可通過末端相連的推杆控制其在鋼管內伸縮，外觀上像一支氣相色譜的微量進樣針<sup>⑬</sup>。使用時推出纖維頭並將其像書籤一樣夾在古籍書葉中一段時間，讓纖維頭上的固定相充分吸取紙張揮發出的各種物質，待平衡後將纖維頭取出插入氣相色譜儀的汽化室，利用汽化室的高溫環境熱解析塗層上吸附的物質。被纖維頭萃取的吸附物在汽化室內解吸後，跟隨流動相被導入色譜柱內分離、純化，進而完成定性、定量測定的全過程。

Strlič, M. 等人的研究結果表明，紙張在降解的過程中能夠揮發出超過 100 種有機化合物<sup>⑭</sup>，這些化合物複雜的組成和含量配比構成了書籍千變萬化的“氣味”，當然這些“氣味”只是人的主觀感受。採用固相微萃取的石英纖維頭吸附這些特徵“氣味”，並通過氣相色譜—質譜儀（GC/MS）測得其成分和含量，便可得到每一本書的揮發物含量圖，這張圖便是書籍紙張當前狀態的化學信息圖。由於紙張降解的不同階段以及所受外界環境的影響不同，其揮發物的成分和含量也就千差萬別，千差萬別的紙張化



學信息圖中攜帶有紙張各種理化性質的狀態信息，通過對圖中特定物質的成分和含量進行相關性分析，可以獲得書籍紙張某些理化性質的參數信息，進而實現對紙張的一些理化性質的間接測定和分析。這些信息包括測定紙張的 pH 值、聚合度、高錳酸鉀值、碱保留量、年代甚至是紙張的機械強度等參數。

José Luiz Pedersoli Júnior 和 Frank. J. Ligterink 等人在 2010 年最新的研究結果表明，紙張自然降解過程中產生乙酸和糠醛等特徵物質的速率和紙張的老化程度存在一定的相關性<sup>⑤</sup>。相對於現代紙張，古籍用紙的原料種類和生產工藝一般都比较類似，各個時期之間的差距並不大。在歷史上，由於沒有當前環境污染造成的紙張酸化老化速度增加這一類因素的影響，古籍紙張的老化速度相對比較恒定。因此祇要測得紙張當前的一系列理化性質，就能知道其老化狀態，進而推算出紙張的大致年代。當然，這項最新的技術目前還處在實驗研究階段，實際應用還需要進行更多的研究和實踐。

## 二、發展趨勢

古籍紙張的珍貴性、脆弱性和易損性決定了所有的檢測方法必須安全、無損，不能對古籍的紙質載體及文獻信息造成毀壞，亦不能對紙張的自然老化降解進程造成任何負面的影響。近年來隨着科學技術的發展，對古籍紙張年代測定的在技術上逐漸具有可行性，碳-14 測年法、近紅外光譜無損檢測測年法以及紙張揮發物固相微萃取測年法儘管各具優勢，但同時也具有一定的局限性：碳-14 測年法成本高昂，難以在短時間內廣泛普及，而且它對古籍並未絕對無損，祇能稱其為“微損”；近紅外光譜測年法需要在前期建立一個龐大的具有一定代表性的標準譜庫，顯然從這一點來講並不是每一個古籍收藏單位都能做到；紙張揮發物固相微萃取測年法目前僅在實驗室中發現其可行性的理論依據，至今尚未有成功的案例。基於這項問題的科研探索依舊在進行着，以無損性作為出發點的如各種光譜檢測法法，包括紫外光譜、近紅外光譜、中紅外光譜、拉曼光譜、X-射綫、螢光光譜等等在近年都有研究，並逐漸成為未來的一個發展方向。此外電子能譜分析、有機揮發物分析等其他檢測方法也開始進入研究者的視線，相關的研究工作正在進行。相信在不久的將來，更多簡便易行、安全可靠的測年新方法將走出實驗室，為古籍年代的檢測和版本的鑒定提供更為科學可靠的檢測依據。

### 注釋：

- ①楊百瑞：《熱釋光及其應用》，《物理通報》1995 年第 11 期，41-43 頁。
- ②仇士華，陳鐵梅，蔡蓮珍編：《中國碳十四年代學研究》，科學出版社，1990 年，25-34 頁。
- ③仇士華，蔡蓮珍：《<sup>14</sup>C 測年技術新進展》，《第四紀研究》1997 年第 3 期，222-227 頁。
- ④郭之虞：《高精度加速器質譜 ~ (<sup>14</sup>) C 測年》，《北京大學學報（自然科學版）》1998 年第 1 期，201-206 頁。
- ⑤周善鑄：《耶穌裹屍布的真偽之爭——雖真偽大白天下，然神秘仍然存在》，《原子核子物理評論》1990 年第 2 期，33-35 頁。



- ⑥徐廣通，袁洪福，陸婉珍：《現代近紅外光譜技術及應用進展》，《光譜學與光譜分析》2000年第20卷第2期，134-142頁。姚勝，蒲俊文：《近紅外光譜分析技術在木材材性分析中的研究進展》，《光譜學與光譜分析》2009年第29卷第4期，974-978頁。
- ⑦楊忠，江澤慧，費本華，劉君良：《近紅外光譜技術及其在木材科學中的應用》，《林業科學》2005年第41卷第4期，177-183頁。Tsuchikawa S. A review of recent near infrared research for wood and paper [J]. Appl Spectrosc, 2007, 42 (1): 43-71.
- ⑧Strlič M., Kolar J. Ageing and Stabilization of alkaline Paper [M]. Ljubljana: Conservation Information Network, 2005: 89-94.
- ⑨Tanja T., Matija S., Jana K.. Nondestructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation [J]. Anal Chem, 2007, 79 (16): 6319-6323.
- ⑩Belardi R. P., Pawliszyn J.. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns [J]. Water Pollut Res J Can, 1989, 24 (1): 179-191.
- ⑪陳猛，袁東星，許鵬翔：《固相微萃取研究進展》，《分析科學學報》2002年第18卷第5期，429頁。衣海龍，陳明星：《肉製品中多環芳烴前處理技術研究進展》，《肉類研究》2009年第125卷第5期，54-58頁。
- ⑫Strlič M., Cigić I. K., Kolar J., de Bruin G., Pihlar B.. Non-destructive evaluation of historical paper based on pH estimation from VOC emissions [J]. Sensors, 2007, 7 (12): 3136-3145.
- ⑬Zhang Z Y, Yang M J, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction, a solvent-free alternative for sample preparation [J]. Anal Chem, 1994, 66 (17): 844-849. 王粵：《水環境監測中固相微萃取技術的應用》，《四川化工》2010年第13卷第4期，42-45頁。
- ⑭Strlič M., Thomas J., Degradomics M.. On the smell of old books [J]. Anal Chem, 2009, 81 (21): 8656.
- ⑮José L. P. J., Frank J. L.. Non-destructive determination of acetic acid and furfural in books by solid-phase micro-extraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) [J]. Restaurator, 2011, 32 (2): 110-134.

作者單位：國家圖書館古籍館