

湖北江陵九店战国墓出土墨的科学分析

姚娜¹, 陈子繁², 赵雄², 魏书亚^{1*}

1. 北京科技大学科技史与文化遗产研究院, 北京 100083

2. 湖北省博物馆, 湖北 武汉 430077

摘要 湖北江陵九店战国墓 M56 出土墨为我国早期制墨原料和工艺研究提供了重要的实物资料, 但出土至今一直未对其进行分析和研究, 关于墨类型、墨中添加剂及胶结物等信息尚未知。为此, 应用傅里叶变换红外吸收光谱仪 (FTIR)、透射电镜 (TEM) 和热裂解气相色谱质谱法 (Py-GC/MS) 对江陵九店战国墨的形貌特征和化学成分进行科学分析和研究。结果表明: (1) 红外光谱在 1595 cm^{-1} 附近有烟炱 C=C 骨架振动吸收峰, 另有羧酸羰基 C=O (1716 cm^{-1}) 和醇类物质中 C—O (1031 和 1092 cm^{-1}) 键的伸缩振动, 以及表面 OH, COOH 中 O—H (3421 cm^{-1}) 的伸缩振动, 表明江陵九店战国墨中含有羧酸和醇类物质; (2) 在透射电镜下对墨的形貌特征和颗粒大小均匀性进行分析, 结果表明江陵九店战国墨颗粒近圆形, 边缘光滑, 大小分布不均匀, 与松烟墨的特征相似; (3) 应用热裂解气相色谱质谱法 (Py-GC/MS) 对江陵九店战国墨的化学成分进行分析, 检测出一系列多环芳烃类化合物 (PAHs)、松木类物质燃烧化合物 (萜烯、脱氢松香酸甲酯等)、樟脑和雪松油类的芳香化合物 (α -柏木烯, β -雪松烯、花侧柏烯、雪松醇) 等, 其中 PAHs 的相对含量及松木燃烧化合物表明江陵九店战国墨为松烟墨。另外, Py-GC/MS 检测结果表明江陵九店战国墨中有樟脑和雪松油添加剂。研究认为, 我国在战国时期已有用樟脑和雪松油作为添加剂于松烟墨的制造中。

关键词 江陵九店战国墨; 热裂解气相色谱质谱; 化学成分; 松烟墨; 添加剂

中图分类号: K876.9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3418-06

引言

1981年—1989年发掘的湖北江陵九店墓地坐落在楚故都纪南城东北1.2~1.5 km的施家洼、范家坡丘陵地带^[1], 其M56号墓(战国晚期墓葬)出土的随葬品包含有竹筒一卷, 内裹铁刀和漆墨盒, 盒内盛墨, 如图1和图2所示, 其中部分墨已粉化, 比较完整的一块墨为板状, 尺寸为2.1 cm长, 1.3 cm宽, 0.9 cm厚^[2]。江陵九店战国墓出土的墨, 与我国最早的人工墨(云梦睡虎地出土墨)均为战国时期, 是研究我国早期制墨原料和工艺的重要实物材料。

我国墨具有悠久历史, 其制作原料^[3]主要是烟炱和胶结物, 另有少量添加剂。常用的添加剂有樟脑、冰片、丁香、麝香和生漆等^[4], 主要用以改善墨的耐久性、粘度、色泽、气味及防腐防蛀等性能^[5]。《齐民要术》记载墨是通过烟炱、动物胶和添加剂混合经揉捏、捶打、模制和干燥等工艺制成。我国古代最常用墨为松烟墨和油烟墨。早期墨主要是松烟



图1 湖北省博物馆存江陵九店墓出土一套文书用具
Fig. 1 A set of writing tools excavated in the tomb of Jiudian village, Jiangling County and presented in the Hubei Museum

收稿日期: 2021-05-16, 修订日期: 2021-08-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1522402)资助

作者简介: 姚娜, 女, 1989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: 1019097744@qq.com

* 通讯作者 e-mail: sywei66@hotmail.com



图 2 湖北省博物馆存江陵九店战国墨

Fig. 2 The ancient ink discovered in the tomb of Jiudian village, Jiangling County and presented in the Hubei Museum

墨, 松烟是利用香柏、冷杉、铁杉、落叶松、松树和云杉树等在不完全燃烧情况下获得, 它的制备工艺至汉代已经完备^[6]。11 世纪后油烟墨使用较多, 油烟主要是由植物油、动物油燃烧所得^[7]。

关于墨的科技分析, 有学者应用扫描电镜 (SEM)^[8] 和透射电镜 (TEM)^[9] 对墨颗粒形态和粒径大小分布情况进行分析, 可初步判别墨类型, 但无法检测墨中胶结物、添加剂等信息。热裂解气相色谱质谱法 (Py-GC/MS) 具有高效、灵敏、样品前处理简单及所需样品量少等优势, 可对混合化合物进行很好的分离和鉴别, 此方法^[10] 被应用于松烟墨、油烟墨和炭黑的研究, 确定了墨中烟炱的裂解产物多环芳烃 (PAHs) 化合物, 主要包含菲、荧蒽、芘、三亚苯和苯并 [k] 荧蒽物质, 其中苯并 [k] 荧蒽相对含量的高低可作为松烟墨和油烟墨的一个判断标准, 另外, 松烟墨有其特殊的热裂解标记物。应用 Py-GC/MS 方法^[11] 对东晋时期雷淩墓 (317—420 AD) 出土墨锭进行研究, 表明该墨锭为松烟墨, 墨锭中的胶合材料为动物胶, 添加剂为冰片。近年来, 任萌^[12] 应用气相色谱质谱技术对宁夏中卫常乐汉墓出土的汉代砚台上残留墨进行分析, 鉴定为松烟墨, 未检测出胶结物和添加剂。管理^[13] 应用气相色谱质谱联用方法对江西南昌海昏侯墓出土的汉代墨进行分析, 结果表明为松烟墨, 未检测出添加剂; 通过红外光谱分析, 检测出蛋白质酰胺基 ($-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{O}-$) 的特征谱带, 推测该墨中使用动物胶作为粘合剂。

应用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、透射电镜 (TEM) 和热裂解气相色谱质谱法 (Py-GC/MS) 对江陵九店墓 M56 出土战国墨的形貌特征和化学成分信息进行分析, 以期确定墨的类型、墨中添加剂及胶结物等信息, 丰富人们对古代墨所用材料和工艺的认知。

1 实验部分

1.1 样品

样品描述如表 1 所示。

表 1 样品介绍

Table 1 Samples used in this study

类别	古墨		现代参考墨
样品	江陵九店战国墨	松烟墨	油烟墨
来源	湖北省博物馆	江西	安徽绩溪

1.2 仪器及参数

傅里叶变换红外吸收光谱仪 (FTIR): Thermo Scientific 公司, 型号 NICOLET iS5。

透射电镜: 能量过滤-场发射透射电子显微镜, 型号 JE-OL2200FS。

热裂解气相色谱质谱仪由日本前线试验室 [Frontier lab] 的热裂解仪 EGA/PY-3030D 和日本岛津 [Shimadzu, Japan] 气相色谱质谱仪 GCMS-QP2010Ultra 组合而成。热裂解仪参数: 热裂解温度 600 °C, 热裂解时间 10 s, 注射器温度 250 °C, 注射器和色谱仪的联结接口温度 320 °C。气相色谱质谱条件: 色谱柱 SLB-5MS (5% diphenyl/95% dimethyl siloxane), 长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm (Supelco)。日本岛津软件 (Shimadzu GCMS Real Time) 用来控制 GC/MS。色谱柱所在烘箱的初始温度是 40 °C, 保持 3 min; 然后以 5 °C \cdot min⁻¹ 的速度升高到 325 °C 保持 5 min。载气: 氮气。柱前压力 15.4 kPa, 流速 0.6 mL \cdot min⁻¹, 1 : 10 分流率。恒定流速。质谱仪电离电压: 70 eV; 扫描 0.5 s, 质荷比 (m/z) 为 50~750。气相色谱和质谱仪的连接接口温度和电离室的温度分别是 280 和 200 °C。

1.3 方法

热裂解气相色谱质谱分析方法: 每次实验之前, 必须作空样检测, 确保没有污染物后再进行样品分析。取少量样品放入样品杯, 使用自动进样器进样, 实验参数见 1.2。用 NIST14 和 NIST14s 质谱数据库鉴定分离后化合物。每种样品进行三次以上重复实验, 所得结果相似。

2 结果与讨论

2.1 应用红外光谱对江陵九店战国墨的分析

应用溴化钾压片法制备现代油烟墨、松烟墨和江陵九店战国墨样品, 进行红外光谱分析, 结果如图 3 所示。1 595 cm^{-1} 附近吸收峰为苯环骨架中 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动吸收^[8, 13], 应为多环芳烃烟炱物质的主要吸收峰; 1 716 cm^{-1} 区域吸收峰为羧酸羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 表明分子中含有羧酸结构; 2 923 和 2 855 cm^{-1} 附近有强的吸收峰, 为亚甲基和甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 的对称和反对称伸缩振动; 3 421 cm^{-1} 区域的吸收峰归属于表面 OH , COOH 和化学吸附水的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动^[8]。另外, 与现代松烟墨和油烟墨的红外峰比较, 不同的是江陵九店战国墨在 1 031 和 1 092 cm^{-1} 附近有红外吸收峰, 为醇中 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动, 表明样品中应有醇类物质。

通过红外光谱分析, 江陵九店战国墨中检测出烟炱物质同时, 另检测有羧酸和醇类物质, 未检测出蛋白质相关官能团的红外吸收峰。

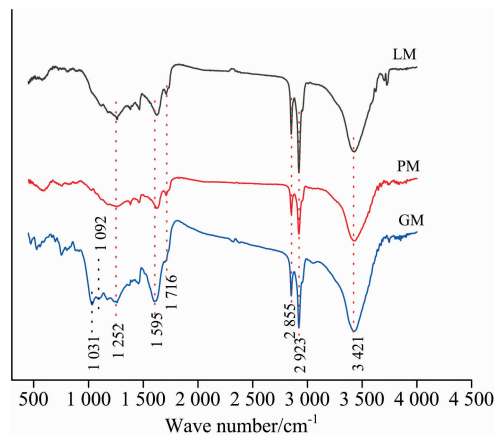


图 3 油烟墨(LM)、松烟墨(PM)和江陵九店战国墨(GM)的 FTIR 光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of lamp soot ink (LM), pine wood ink (PM) and ancient ink (GM)

2.2 应用透射电镜对江陵九店战国墨的分析

利用高分辨率透射电镜在 $\times 50\,000$ 放大倍数下对江陵九店战国墨及现代参考样松烟墨和油烟墨颗粒的形貌特征进行观察,结果如图 4 所示,三个样品墨颗粒近圆形,边缘光滑,形貌比较相似,但粒径大小不同。通过测量油烟墨、松烟墨和江陵九店战国墨的粒径大小,其统计结果如图 5 所示,松

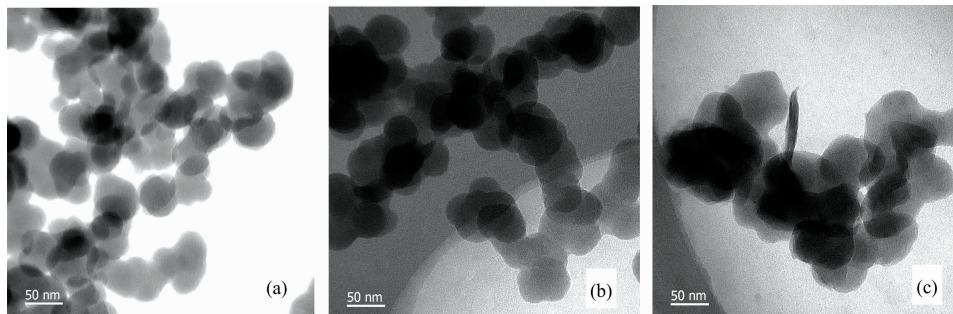


图 4 油烟墨(a)、松烟墨(b)、战国墨(c)透射电镜形貌图($\times 50\,000$)

Fig. 4 The morphologies of lamp soot ink (a), pine wood ink (b) and ancient ink (c) by using Transmission Electron Microscope ($\times 50\,000$)

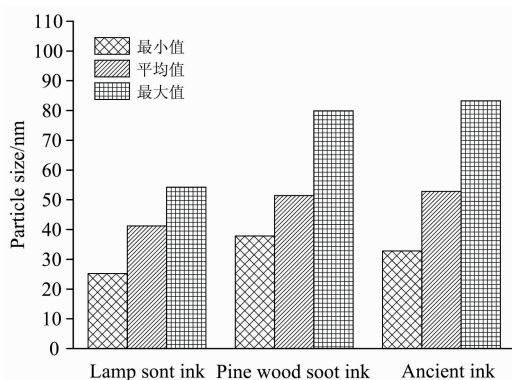


图 5 油烟墨、松烟墨和战国墨的粒径大小统计

Fig. 5 The particle size and size distribution of pine wood ink, lamp soot ink and ancient ink

烟墨颗粒的平均粒径为 51 nm, 油烟墨的平均粒径为 41 nm, 江陵九店战国墨的平均粒径大小为 52 nm, 表明江陵九店战国墨颗粒大小和松烟墨的颗粒大小相近, 且其颗粒大小均匀性与油烟墨比较, 较为不均匀。

通过透射电镜分析, 江陵九店战国墨颗粒大小及均匀度与松烟墨的特征相似; 为了进一步确认江陵九店战国墨的类型及墨中添加剂等问题, 应用热裂解气相色谱质谱(Py-GC/MS)对江陵九店战国墨进行化学成分的分析。

2.3 应用热裂解气相色谱质谱法对江陵九店战国墨的分析

热裂解气相色谱质谱法(Py-GC/MS)已成功被应用于现代参考样松烟墨、油烟墨和炭黑的鉴别^[10], 故不再重复此实验, 直接利用已有的研究结果与江陵九店战国墨的 Py-GC/MS 分析结果进行对比。江陵九店战国墨的 Py-GC/MS 分析总离子流图如图 6 所示, 对应的主要化合物见表 2。通过数据分析和整理, 江陵九店战国墨中获得裂解产物主要可归为以下四大类: (1) 一系列多环芳烃类化合物(PAHs): 菲(S1)、荧蒹(S2)、芘(S3)、三亚苯(S4)和苯并[k]荧蒹(S5)类化合物; (2) 检测出一组松木类物质燃烧所产生的特征化合物, 如蒽烯(T1)、脱氢松香酸甲酯(T2)等; (3) 樟脑(Cam)化合物; (4) 检测出相当高含量雪松油类相关的芳香化合物: α -柏木烯(E1, 相对含量 3.12%), β -雪松烯(E2, 相对含量 1.97%), 花侧柏烯(E3, 相对含量 1.72%)和雪松醇(E4, 相对含量 4.76%)。

江陵九店战国墨中检测出多环芳烃类化合物(PAHs)是墨中烟炱的主要热裂解产物。为了更清晰的分析烟炱中裂解产物情况, 应用选择离子的方法对江陵九店战国墨中 PAHs (S1—S5)进行分析, 结果如图 7 所示, 并与现代参考样松烟墨、油烟墨及炭黑中 PAHs 的相对含量进行对比, 如表 3 所示。根据前期研究结果^[10], PAHs 中苯并[k]荧蒹(S5)相对含量的高低可作为墨类别的一个判断标准, 松烟墨中 S5 相对含量(20.2%)高于油烟墨(S5, 相对含量 12.5%)和炭黑样(S5, 相对含量 9.5%), 另外, 炭黑样中没有三亚苯(S4)化合物。江陵九店战国墨样品中检测出的 S5 相对含量为 19.6%, 与松烟墨相似, 初步可判断战国墨为松烟墨。另外, 江陵九店战国墨样品中检测出松木类物质燃烧所产生的特征化合物蒽烯(T1)和脱氢松香酸甲酯(T2), 化学结构见图 8, 进一步验证江陵九店战国墨为松烟墨。

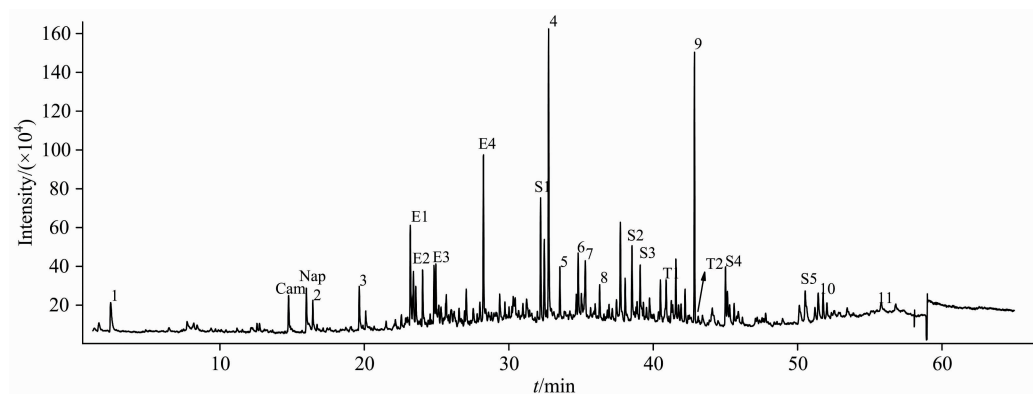


图 6 江陵九店战国墨的 Py-GC/MS 分析的总离子流图

Fig. 6 The chromatograms(TIC) obtained by Py-GC/MS analysis of ancient ink discovered in Jiudian village, Jiangling County

表 2 江陵九店战国墨的主要热裂解特征产物

Table 2 Pyrolysis compounds of ancient ink discovered in Jiudian village, Jiangling County by Py-GC/MS

峰	保留时间	峰面积/%	主要离子	化合物
1	2.47	1.43	51, 78, (104)	苯乙烯
Cam	14.76	1.02	55, 81, (95), 108, 152	樟脑
Nap	15.93	1.26	51, 102, (128)	萘
2	16.42	0.66	(55), 69, 97, 168	1-十二烷醇
3	19.61	1.44	115, (142)	1-甲基萘
E1	23.18	3.12	93, 105, (119), 161, 204	α -柏木烯
E2	23.4	1.97	69, 93, 133, (161), 204	β 雪松烯
E3	24.94	1.72	105, 119, (132), 145, 202	花侧柏烯
E4	28.22	4.76	69, 95, (150), 161, 204	雪松醇
S1	32.2	3.57	76, 89, 152, (178)	菲
4	32.77	8.03	(77), 121, 214	1,2-二苯氧基-乙烷
5	33.54	1.3	(58), 85, 124, 250	6,10,14-三甲基-2-十五酮
6	34.8	1.91	(192)	3-甲基菲
7	35.3	2.13	95, (192)	2-甲基萘
8	36.28	0.92	101, 150, (204)	2-苯基萘
S2	38.53	2.92	88, 101, (202)	荧蒽
S3	39.1	2.82	88, 101, (202)	苊
T1	40.9	1.43	189, 204, (219), 234	蒽烯
9	42.85	6.32	(179), 261, 343	未知
T2	43.12	0.32	(239), 299, 314	脱氢松香酸甲酯
S4	45.13	1.37	101, 113, (228), 229	三亚苯
S5	50.52	2.6	113, 125, (252)	苯并[k]荧蒽
10	52.03	0.44	239, 321, 403, (485)	未知
11	55.79	0.18	138, (276)	苯并[ghi]苊

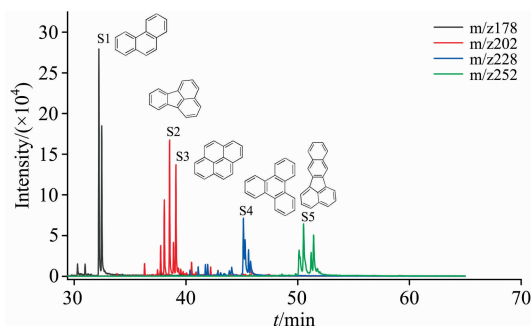


图 7 江陵九店战国墨的 Py-GC/MS 的选择离子图

Fig. 7 The select ion chromatogram (SIM) of ancient ink discovered in Jiudian village by using Py-GC/MS

江陵九店战国墨中同时检测出樟脑(Cam)化合物, 应为墨中的添加剂, 其化学结构见图 8。古代制墨过程中常添加一些特殊功效的中药材如冰片、丁香和樟脑等, 用以改善墨的气味、色泽和耐久性。另外, 在江陵九店战国墨中发现了雪松油相关的芳香化合物, 分别为 α -柏木烯(E1, 3.12%)、 β -雪松烯(E2, 1.97%)、花侧柏烯(E3, 1.72%)和雪松醇(E4, 4.76%), 说明江陵九店战国墨中有用芳香剂雪松油添加剂。在江陵九店战国墨中未检测出胶结物相关的特征化合物, 红外光谱也未检测出与胶结物相关的官能团红外吸收峰。

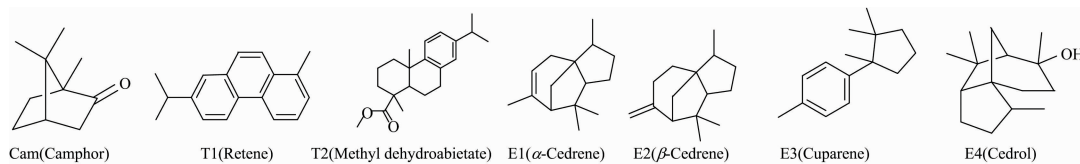


图 8 几类特征化合物的化学结构图

Fig. 8 The chemical structures of several marker compounds

表 3 现代松烟墨(PM)、油烟墨(LM)、炭黑(CB)及江陵九店战国墨(GM)分析的多环芳烃化合物(PAHs)的相对含量百分比

Table 3 The relative contents of the main PAHs in the modern pine wood ink (PM), lamp soot ink (LM), carbon black (CB) in literature and ancient ink (GM) in Jiudian village, Jiangling County by Py-GC/MS analysis in SIM mode

PAHs	样品			
	PM	LM	CB	GM
S1 area(%) (m/z 178)	13.9	14.5	71.4	26.8
S2 area(%) (m/z 202)	27.0	34.3	9.8	22.0
S3 area(%) (m/z 202)	28.9	34.7	9.1	21.2
S4 area(%) (m/z 228)	10.0	3.8	0.0	10.3
S5 area(%) (m/z 252)	20.2	12.5	9.5	19.6

3 结论

应用傅里叶变换红外吸收光谱仪、透射电镜和热裂解气相色谱质谱法对湖北江陵九店墓 M56 出土的战国墨的形貌特征和化学成分等信息进行研究, 结果表明江陵九店战国墨颗粒大小均匀性与松烟墨相似; 检测的多环芳烃物质的相对含量及松木的特征裂解产物进一步验证江陵九店战国墨为松烟墨; 另外, 江陵九店战国墨中检测有樟脑和雪松油的添加剂, 说明我国制墨工艺在战国时期已有樟脑和雪松油作为添加剂的使用。九店战国墨中未检测出胶结物, 而关于考古出土汉代墨的科技分析结果中也没有发现胶结材料, 这一问题有待于进一步研究。

致谢: 感谢中国科学院研究生院科技史与科技考古系方晓阳教授在本研究过程中的帮助。

References

- [1] Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology(湖北省文物考古研究所). Archaeology(考古), 1995, 7: 589.
- [2] Hubei Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology(湖北省文物考古研究所). Eastern Zhou Tombs at Jiudian, Jiangling(江陵九店东周墓). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1995.
- [3] YAN Chun-sheng, HUNAG Chen, HAN Song-tao, et al(阎春生, 黄晨, 韩松涛, 等). Chinese Optics(中国光学), 2020, 13(5): 936.
- [4] WANG Wei, FANG Xiao-yang(王伟, 方晓阳). China Modern Medicine(中国当代医药), 2010, 17(16): 12.
- [5] ZHANG Wei, LIU Hong-bing, GUO Shi-qing(张炜, 刘红兵, 郭时清). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 1995, 7(1): 21.
- [6] WANG Wei, FANG Xiao-yang(王伟, 方晓阳). Publishing & Printing(出版与印刷), 2010, 1: 21.
- [7] GUAN Li(管 理). Cultural Relics World(文物天地), 2020, 10: 69.
- [8] ZHANG Hong-bin, YU Hui, TANG Yi, et al(张宏斌, 余辉, 唐颐, 等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2018, 30(1): 91.
- [9] CAO Xue-jun, YANG Jun, FANG Xiao-yang, et al(曹雪筠, 杨军, 方晓阳, 等). Cultural Relics in Southern China(南方文物), 2011, 2: 154.
- [10] Wei S Y, Fang X Y, Yang J, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91: 147.
- [11] Wei S Y, Fang X Y, Yang J, et al. et al. Journal of Cultural Heritage, 2012, 13: 448.
- [12] Ren M, Wang R F, Yang Y M. Heritage Science, 2018, 6: 19.
- [13] GUAN Li, REN Meng, XU Chang-qing, et al(管 理, 任 萌, 徐长青, 等). Cultural Relics in Southern China(南方文物), 2018, 2: 131.

Scientific Research on Warring States Ink Unearthed From Jiangling Jiudian Tomb in Hubei Province

YAO Na¹, CHEN Zi-fan², ZHAO Xiong², WEI Shu-ya^{1*}

1. Institute of Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Hubei Provincial Museum, Wuhan 430077, China

Abstract The ink unearthed from the Warring States tomb M56 of Jiudian village, Jiangling County in Hubei province provides important material objects for researching the early ink materials and technologies in China. However, the types of ink, additives and binding media in ancient ink are still unknown. In this paper, Infrared Spectrometer (FTIR), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS) were used to analyze the morphology and chemical composition of the Warring States ink. The results show: (1) the FTIR analysis reveals that there are the vibration absorption peaks of soot C=C skeleton near $1\,595\text{ cm}^{-1}$, carboxylic acid carbonyl C=O ($1\,716\text{ cm}^{-1}$), alcohol C—O ($1\,031$ and $1\,092\text{ cm}^{-1}$) bonds, and O—H ($3\,421\text{ cm}^{-1}$) in OH and COOH, which indicates that there are carboxylic acids and alcohol in the Warring States ink; (2) the TEM results show that the characteristic of Warring States ink is similar to pine wood soot ink; (3) the results of Py-GC/MS show that there are a series of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), pyrolysis compounds of pine wood (retene and methyl dehydroabietate), camphor and cedar oil-related aromatic compounds (cedr-8-ene, beta-cedrene, cuparene and cedrol). Among these, the content of PAHs and the characteristic compounds of pine wood indicates that the Warring States ink is pine wood soot ink. Besides, camphor and cedar oil are used as additives in Warring States ink. This study shows that camphor and cedar oil existed in pine wood soot ink as additives during the Warring States period in China.

Keywords Warring states ink in Jiangling Jiudian; Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry; Chemical component; Pine wood soot ink; Additives

(Received May 16, 2021; accepted Aug. 21, 2021)

* Corresponding author