

# 饱水竹简变色机理的初步研究

方北松 刘姗姗 童 华 金 平

**摘要:** 本文对天然竹及竹简的微结构、形态结构进行了初步研究, 结果表明①木质素中的发色基团在光和氧的作用下导致竹简变色; ②由于埋藏地下年代久远, 竹简的内部结晶结构已经发生明显降解, 基本处于无定型态。

**关键词:** 竹简 发色基团 红外光谱 木质素

造纸术发明以前, 简牍作为古文字的载体, 生动地反映了当时人民生活、文学艺术的发展情况, 对我国古代文化的传播起着重要的作用。我国对简牍的发掘与保护工作历史悠久, 早在西汉时期, 就曾先后四次进行了简牍的发现与整理工作。尤其是西汉武帝末年发现的“孔壁遗书”与西晋武帝太康年间出土的“汲冢竹书”并称为史上最重要的两次简牍发现, 对后世影响深远, 具有极其重要的历史价值。新中国成立后, 尤其是 20 世纪 70 年代以来, 大量简牍的出土, 为我国古代文物的发掘与保护工作掀开了新的历史篇章。其中, 发掘数目最多、规模最大、最具史料价值的几次发现分别是: 1972 年长沙马王堆汉墓竹简; 1972 年山东临沂银雀山汉简; 1975 年湖北云梦睡虎地秦简; 1973 年河北定县西汉墓出土竹简等。这些简牍、帛书的重大发现, 足以影响中国古代历史的研究, 甚至在相当大的程度上改写中国传统的古代史。

1996 年, 湖南长沙走马楼遗址中发现三国时期孙吴纪年简牍, 包括竹简、木简、木牍、封检等, 共计 10 万余枚, 超过中国历年出土简牍数量的总和。这是中国史上继殷墟甲骨卜辞、敦煌文书之后, 在古文献资料方面的又一重大考古成果。这批简牍数量庞大, 内容丰富, 为研究三国时期东吴的社会经济、政治制度、简册制度等, 提供了丰富的资料。

从 2003 年 7 月开始对长沙走马楼三国吴简做脱色处理, 采用连二亚硫酸钠作为脱色主试剂, 至 2005 年已完成 7 万枚简的脱色拍照工作。

三国吴简清洗后, 在饱水保存期, 取部分简测量其颜色, 部分简颜色数值如表 1, 测量仪器为

表 1 部分简颜色数值

编 号	9491	9492	9493	9494	9495	9496	9497	9498	9499	9500
颜色值	黄	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	红	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	紫	6.6	5.6	6.9	6.9	6.7	5.3	5.4	5.6	6.2
编 号	9875	9876	9877	9878	9879	9880	9881	9882	9883	9884
颜色值	黄	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	红	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	紫	6.2	6.3	6.8	6	6	5.3	5.1	5.4	4.8

比较测色仪 WSL—2（后面颜色测量也为此型仪器）。

整个吴简在清洗后的颜色为深色偏黑，其上字迹肉眼较难辨认，直接拍照是没办法的，即使采用红外摄影技术也达不到出版要求。

使用连二亚硫酸钠脱色，走马楼三国吴简的颜色变化符合脱色要求（图 1 ~ 图 4）。

图 1、图 2 从上到下为 52540、52542、52548、52561。脱色前后颜色测试数据如表 2。

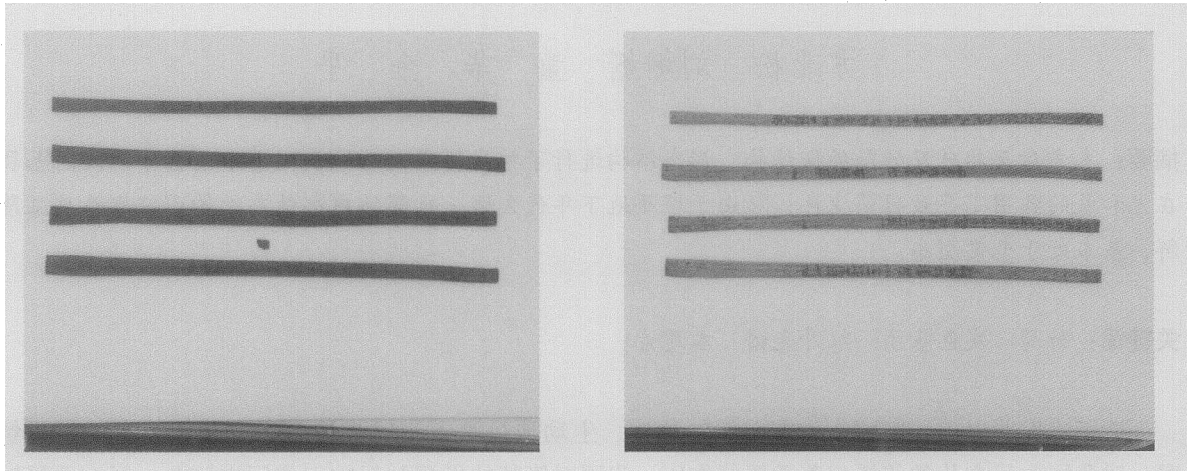


图 1 脱色前数码照片

图 2 脱色后数码照片

表 2 脱色前后颜色测试数据

编 号	脱色前			脱色后		
	黄	红	紫	黄	红	紫
52540	10	5	4.8	9	4	2
52542	10	5	4.9	9	4	2
52548	10	5	5.3	9	4	2.1
52561	10	5	5	9	4	2

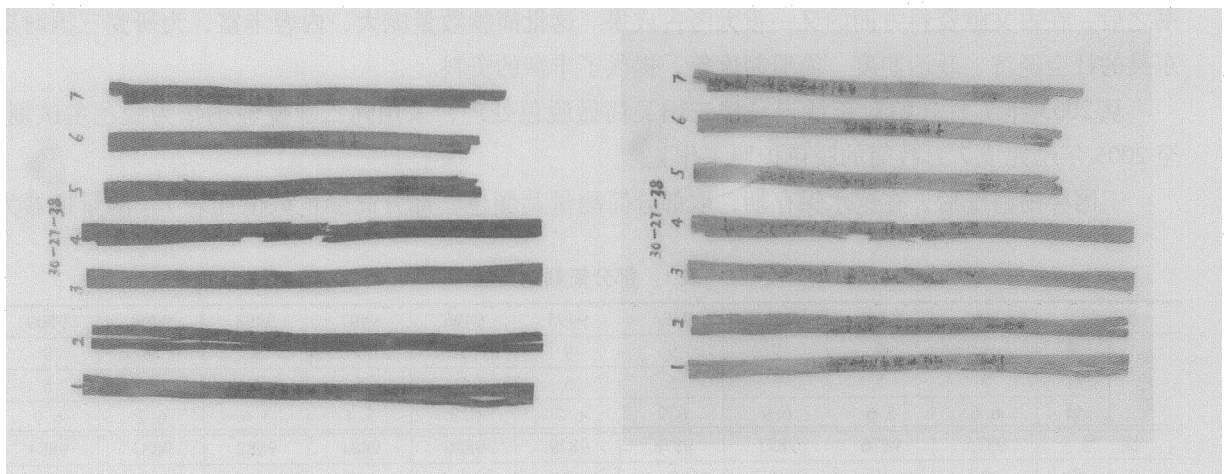


图 3 脱色前数码照片

图 4 脱色后数码照片

脱色前后颜色测试数据如表 3。

表 3 脱色前后颜色测试数据

编 号	脱色前			脱色后		
	黄	红	紫	黄	红	紫
1	10	5	6.5	9	4	2.8
2	10	5	6.7	9	4	3.3
3	10	5	6.6	9	4	3
4	10	5	6.6	9	4	3
5	10	5	6.7	9	4	2.7
6	10	5	6.4	9	4	2.7
7	10	5	6.5	9	4	2.7

为了对走马楼三国吴筒变色原因做较为深入的研究，在 2005 年我们对其做了一些测试分析研究。

实验中我们发现木素各类发色基团在竹筒的变色方面同样起着至关重要的影响，因此本文将从有机基团的角度对竹筒的变色机理进行研究，主要采用红外光谱对脱色前后竹筒中发色基团的变化，同时辅以扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM)、X 射线衍射 (X-Radial diffraction, XRD) 等技术对竹筒的微观结构进行表征。

## 一、实验部分

### (一) 仪器与试剂

5700 型红外光谱仪 (NICOLET 公司); X-650 型扫描电子显微镜 (HITACHI 公司); D/max-RA 型 X 射线衍射仪 (RIGAKU 公司)。

饱水竹筒，湖南长沙走马楼出土，经鉴定为三国时期吴筒。竹筒从浸泡液中取出后，用 30% 的乙醇浸泡过夜，然后用去离子水洗净，此过程反复三次，最后将竹筒浸于二次蒸馏水中备用。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (分析纯，国药集团化学试剂有限公司)。

### (二) 实验方法

配制 0.1%、0.25%、0.5%、1%、5% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  溶液 (质量分数) 各 20ml，将竹筒分别浸入上述溶液中，于 50℃ 条件下，反应 75min。待反应完全后，将竹筒取出，洗净，真空干燥。

平行配制 3 份 5% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  溶液 (质量分数) 各 20ml，将竹筒分别浸入上述溶液中，于 50℃ 条件下，分别反应 3、6、9 个小时。待反应完全后，将竹筒取出，洗净，真空干燥。

将天然竹与竹筒洗净，冷冻干燥。然后用扫描电子显微镜与 X-射线衍射对样品进行表征。

## 二、结果与讨论

### (一) 红外光谱图

竹材主要由纤维素、半纤维素和木质素三种成分构成。其中，木质素的结构相当复杂，存在着许多发色与助色基团，如芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、羧基、共轭双键等。研究表明，竹材随时间而颜色变深，主要是木质素造成的。一方面，竹材中含有大量酚类物质，与空气接触，经氧化后极易变成颜色更深的醌类物质；而另一方面，木质素对光极不稳定，在其照射下容易发生降解<sup>[1]</sup>。竹筒在降解过程中，纤维素含量减少，木质素含量大大增加，出土后，受到光照和空气氧化等影响，内部的酚类物质被氧化成醌类物质，颜色急剧加深。图5为经不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理后竹筒的红外光谱图。其光谱吸收主要发生在 $1595 \sim 1034\text{cm}^{-1}$ 处<sup>[2]</sup>，且随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 浓度的增加， $1595 \sim 1125\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰均依次增强，而 $1034\text{cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰则依次减弱。表4列出了竹筒的主要红外吸收光谱峰的归属。由图5a与图5f可知，未处理的竹筒图谱与经5%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液处理后的竹筒图谱有着显著的区别。虽然二者在 $1125\text{cm}^{-1}$ 与 $1034\text{cm}^{-1}$ 处均有吸收，但在图5a中， $1123\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度比 $1034\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度弱。随着处理液浓度的增加， $1123\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度逐渐增强，而 $1034\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰的强度逐渐减弱。最后图5f中， $1123\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度明显高于 $1034\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰，这个现象表明在处理过程中，大量的羰基被还原成羟基结构。

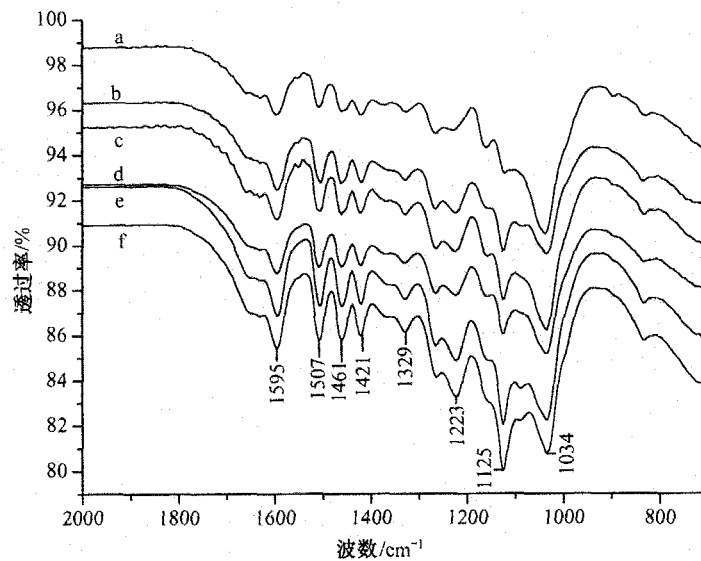


图5 不同浓度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液处理竹筒的红外光谱图

a. 0% b. 0.1% c. 0.25% d. 0.5% e. 1% f. 5%

表 4 竹筒的红外吸收光谱图

吸收峰位/cm <sup>-1</sup>	吸收峰归属
1595	苯环骨架伸缩振动
1507	苯环骨架伸缩振动
1461	苯环骨架振动
1421	苯环骨架振动
1329	OH 面内弯曲振动
1223	酚羟基的 C—O 伸缩振动
1125	C—O 的伸缩振动
1034	C=O 的伸缩振动

上述结果表明，竹筒在经过 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 处理后，苯环结构日趋稳定，酚羟基的含量逐渐增大，而羰基的含量则逐渐减少。由此，证实了木质素中的醌类被还原成为酚类。

图 6 为经 5% 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 处理不同时间后竹筒的红外光谱图。随着反应时间的增加，其红外吸收峰强度的变化呈现出与图 5 相似的规律，这进一步证实了随着反应的进行木素中越来越多的醌被还原成酚。

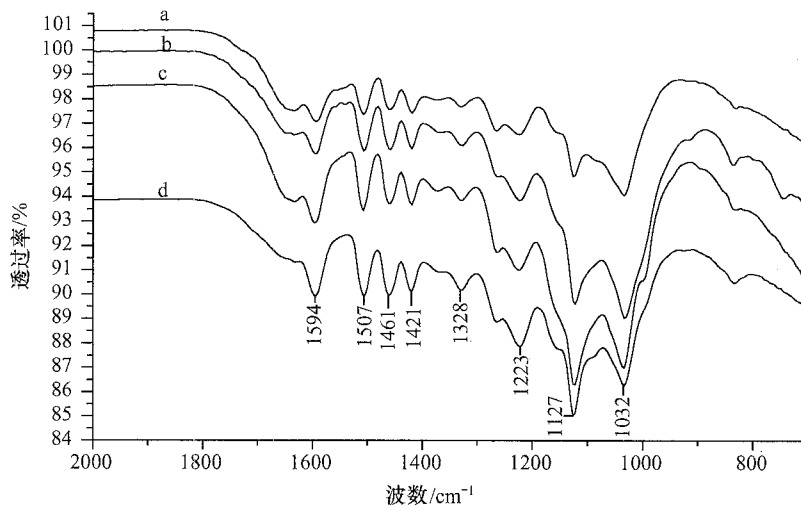


图 6 竹筒在 5% 的 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液反应不同时间的红外光谱图

a. 未处理 b. 3h c. 6h d. 9h

## (二) 形态结构与 X 射线衍射分析

图 7a、图 7b 分别为天然竹与竹筒的纵截面 SEM 图。经扫描电子显微镜观察，天然竹纤维纵向表面光滑、粗细均匀、结构紧密、排列平行，且纤维表面有多条微细凹槽和裂缝存在。由于受地下环境作用和微生物侵蚀，虽然出土时竹筒外表颜色光鲜，但其表面粗糙，内部结构疏松，无纤维束状结构，已经发生明显的降解，如图 7b。

图 7c、图 7d 分别为天然竹与竹筒的横截面 SEM 图。图 7c 中，竹纤维内有空腔，横向为不规则的椭圆形，且截面上布满了大大小小的空隙。天然纤维素是由 D-吡喃葡萄糖酐通过 β-1, 4 糖苷键

联结而成的线形巨分子。在微生物的作用下，结晶纤维素首先通过解链、解聚生成无定型纤维素和可溶性低聚糖，然后在内、外切酶的共同作用下进一步水解成为纤维二糖和纤维三糖，最后被  $\beta$ -葡萄糖酐酶降解得到葡萄糖。纤维素被微生物降解后，造成氢键解体并导致糖苷键断裂，强度大为下降，结晶区逐渐转变为非结晶区域。与天然竹相比，竹筒的横截面表面粗糙，空腔分布不均，呈现不规则形状，且附着了大量白色颗粒即纤维素的降解产物——葡萄糖元。与天然竹相比，竹筒经过多年的微生物降解，其中纤维素含量减少，木质素含量相对增加，因此显色基团含量也随之大大增加。竹筒出土之后受到光照和空气氧化等影响，颜色急剧加深。

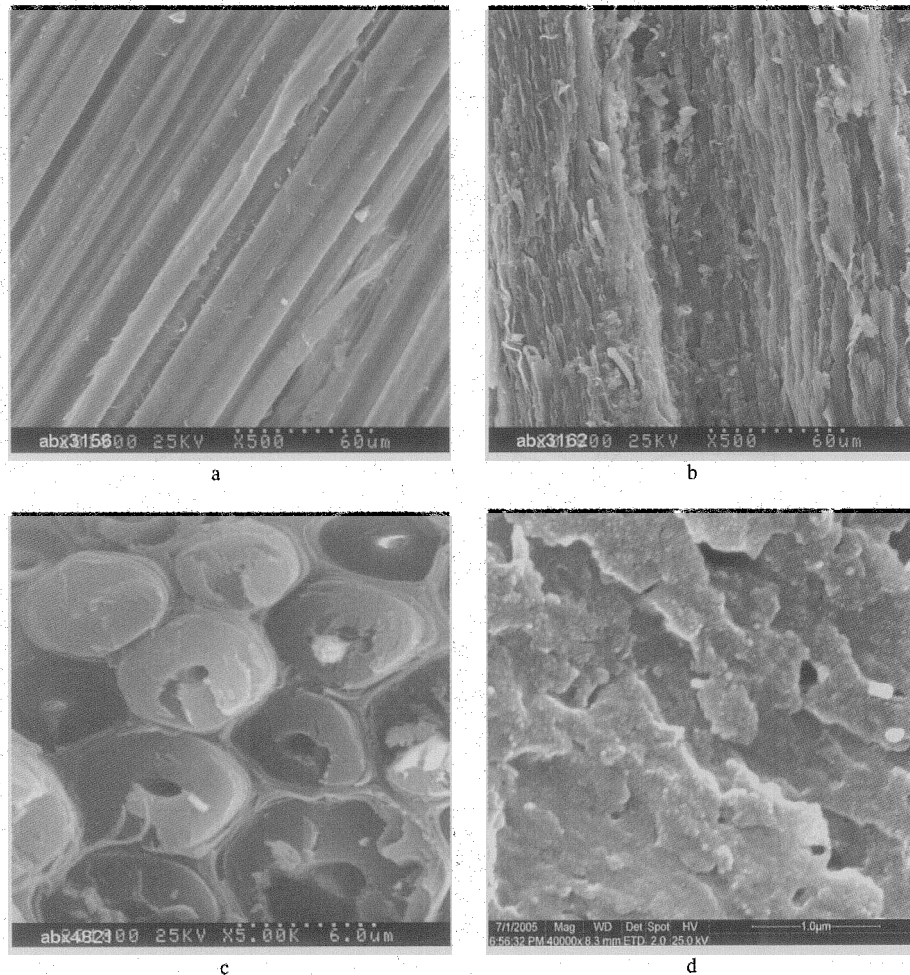


图7 天然竹与竹筒的截面 SEM 图

a. 天然竹 b. 竹筒的纵截面 SEM 图 (放大倍率均为 500 倍) c. 天然竹  
d. 竹筒的横截面 SEM 图 (放大倍率分别为 5000 和 40000 倍)

木材学认为，纤维素以结晶相和无定形相两种结构共存<sup>[3]</sup>。在结晶区内，纤维素分子的排列呈现一定的规则性，具有较高的结晶度，能获得明显尖锐的 X-射线衍射吸收峰 (图 8a)。图中纤维素的衍射角  $2\theta$  分别为 16.1、22.5、34.6，表明其以典型的纤维素 I 型结晶结构存在。

竹筒在经过 2000 多年的微生物作用之后，纤维素含量减少，聚合度下降，晶体与原纤维受破坏，致使结晶度降低，内部基本为无定型区域，其 X-射线衍射吸收峰为一非晶包。

纤维素的结晶度即结晶区占纤维素整体的百分率，可通过结晶峰面积和整个衍射曲线扣除背底之间的面积比计算获得。经计算可得，天然竹的结晶度为 72.6%，而竹筒的结晶度仅为 15.6%。

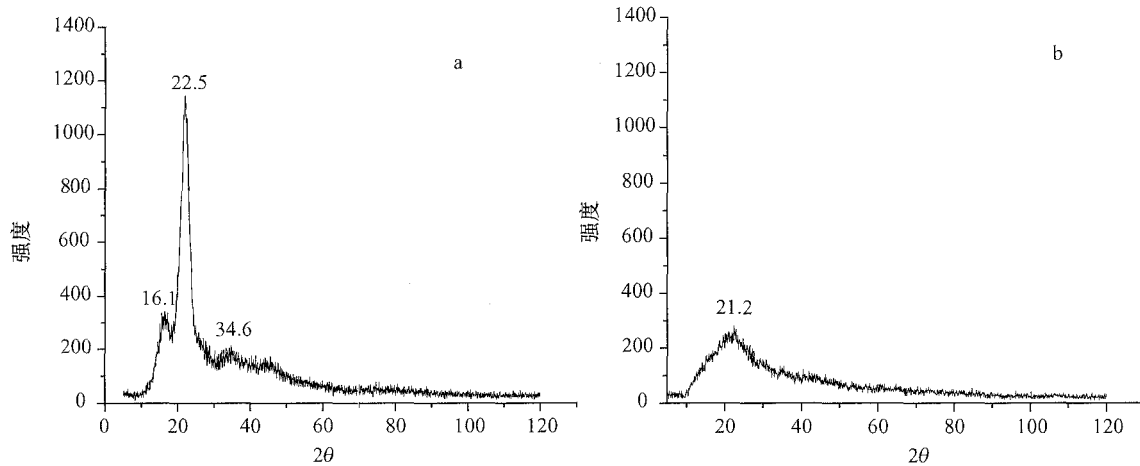


图 8 X 射线衍射分析结果  
a. 天然竹 b. 竹筒

### 三、结 论

对竹筒的研究表明，木质素中含有大量的发色基团，对竹筒的变色起着重要作用。一方面，竹材中的酚类物质，与空气接触，经氧化后极易变成颜色更深的醌类物质；而另一方面，木质素对光极不稳定，在其照射下容易发生降解。在微生物的作用下，竹筒中纤维素的含量减少，木质素含量相对增加，其显色基团的含量也随之增加。因此，竹筒出土之后受到光照和空气氧化等影响，颜色极易迅速加深。此外与天然竹的结构对比可以发现，竹筒在经过多年降解后纤维素含量减少，聚合度下降，晶体与原纤维受破坏，致使结晶度降低，内部疏松，基本为无定型区域。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] 蒋挺大. 木质素. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [ 2 ] 李坚. 木材波谱学. 北京: 科学出版社, 2003.
- [ 3 ] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学. 北京: 科学出版社, 1999.

作者单位: 方北松, 荆州市文物保护技术研究中心

刘姗姗, 童 华, 武汉大学测试中心

金 平, 长沙简牍博物馆

联系方式: 湖北省荆州市荆中路 193 号, 邮编 434020

武汉大学测试中心, 邮编 430072

湖南省长沙市白沙路 92 号, 邮编 427200