

# 飽水簡牘糟朽成因 研究及脫水事例

方北松

飽水簡牘在經過了以千年計的地下浸泡過程後,其主要化學成分都已發生嚴重的降解,給人直觀感覺為海綿狀。在自然乾燥的情況下,絕大多數將發生嚴重的收縮,尤其是飽水竹簡五十年來還未發現可自然脫水而不發生嚴重變形的。少數飽水的木簡木牘,可採用自然脫水方法,主要是杉木質地和其他出土時木質特別堅硬的簡牘。

飽水簡牘出土後,由於原來深埋地下的相對穩定的保存環境被打破,在氧氣和水分等協同作用下,纖維素和木質素的降解大大加快了。例如湖北江陵鳳凰山 M168 出土的木俑,上世紀 70 年代出土時,尚可直接拿起,30 年後已無法用手觸摸,略為攪動容器中的水,木俑表面的幾近溶於水的木屑就會掉下來。所以飽水簡牘出土後應儘快脫水處理。

## 1. 飽水簡牘降解機理

簡牘的主要化學成分是纖維素和木質素,在酸、碱、氧氣、光、水分、微生物等各種因素作用下,主要發生以下變化〔1〕:

1.1 纖維素在酸性條件下,會發生如下水解反應: $(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow nC_6H_{12}O_6$ 。水解初期可以得到水解纖維素,最終為葡萄糖。但纖維素對常溫下的稀碱溶液表現出較高的穩定性,而在高濃度的碱溶液中轉化為碱性纖維素。

1.2 纖維素葡萄糖基的  $C_2$ 、 $C_3$  和  $C_6$  上的醇羥基受到氧化作用時,可生成醛基、酮基或羧基,形成氧化纖維素,通常會造成纖維素聚合度的降低,並使纖維素對外界

---

〔1〕郭明裕等:《木材加工化學》第 39—40 頁,東北林業大學出版社 1985 年。

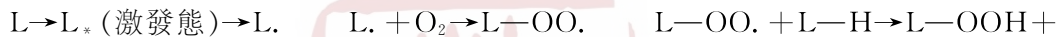
環境更為敏感。木素比纖維素更易於氧化,即使溫和的氧化劑,在對纖維素不起作用的情況下,也可能使木素發生氧化反應,產生氣體及可溶物。

1.3 纖維素在光的長期作用下可發生降解。光波長度愈短,光作用的強度愈大,則纖維素的降解也愈劇烈。紫外線的降解作用比普通光線的作用大得多。在光的作用下還伴隨著氧化作用。

1.4 飽水筒牘易受微生物影響,主要是真菌中的擔子菌類(Basis diomyceter)。飽水筒牘的腐朽大致分兩類,其一為褐腐病:碳水化合物被真菌破壞;其二為白腐病:碳水化合物與木素均被破壞。

1.5 相對於纖維素而言,木素易於被氧化。在強烈或長時間的氧化條件下,木素降解後生成各種低級脂肪酸及碳酸等。

1.6 木素對光不是很穩定,其在空氣中的光解是一個游離基反應,先生成苯氧游離基,再生成過氧游離基,第三步生成氫過氧化物及木素游離基:



L. 式中 L 代表木質素。

## 2. 飽水筒牘糟朽狀況分析

### 2.1 微觀形貌分析

圖 1a、b 分別為天然竹與竹筒的縱截面 SEM 圖。經掃描電子顯微鏡觀察,天然竹纖維縱向表面光滑、粗細均勻、結構緊密、排列平行,且纖維表面有多條微細凹槽和裂縫存在。由於受地下環境作用和微生物侵蝕,雖然出土時竹筒外表顏色光鮮,但其表面粗糙、內部結構疏鬆、無纖維束狀結構,已經發生明顯的降解,如圖 1b。

圖 1c、d 分別為天然竹與竹筒的橫截面 SEM 圖。圖 1c 中,竹纖維內有空腔,橫向為不規則的橢圓形,且截面上佈滿了大大小小的空隙。天然纖維素是由 D-吡喃葡萄糖通過  $\beta-1,4$  糖苷鍵連結而成的線形巨分子。在微生物的作用下,結晶纖維素首先通過解鏈、解聚生成無定型纖維素和可溶性低聚糖,然後在內、外切酶的共同作用下進一步水解成為纖維二糖和纖維三糖,最後被  $\beta$ -葡萄糖酐酶降解得到葡萄糖。纖維素被微生物降解後,造成氫鍵解體並導致糖苷鍵斷裂,強度大為下降,結晶區逐漸轉變為非結晶區域。與天然竹相比,竹筒的橫截斷面表面粗糙、空腔分佈不均,呈現不規則形狀,且附著了大量白色顆粒即纖維素的降解產物—葡萄糖元。與天然竹相比,竹筒經過多年降解,其中纖維素含量減少,木質素含量相對增加。

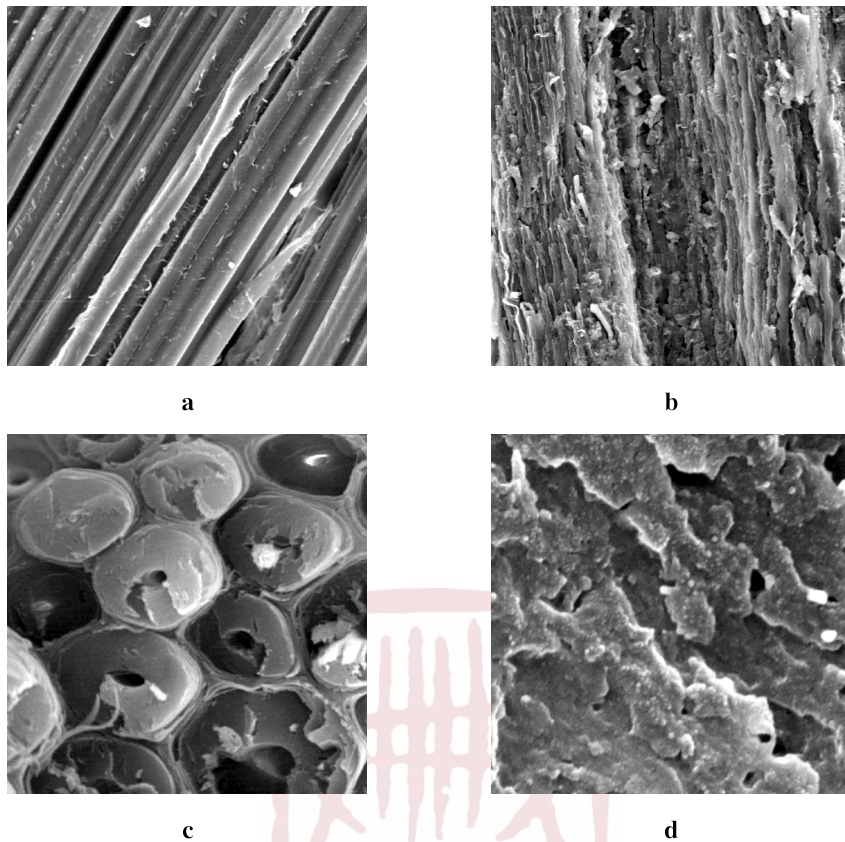


圖 1 (a) 天然竹的縱截面 SEM 圖 (b) 竹筩的縱截面 SEM 圖  
(c) 天然竹的橫截面 SEM 圖 (d) 竹筩的橫截面 SEM 圖

圖 2a、b 分別為天然木與木筩的縱截面 SEM 圖。經掃描電子顯微鏡觀察,天然木纖維縱向表面光滑、粗細均勻、結構緊密、排列平行,且纖維表面有多條微細凹槽和裂縫存在。由於受地下環境作用和微生物侵蝕,雖然出土時木筩外表顏色光鮮,但其表面粗糙、內部結構疏鬆、無纖維束呈扭曲結構,且佈滿大量的無定形降解產物,降解特徵明顯,如圖 2b。

圖 2c、d 分別為天然木與木筩的橫截面 SEM 圖。圖 2c 中,木纖維內有空腔,橫向為近圓形,且截面上佈滿了大大小小的空隙。可看到細胞壁清晰的多層結構。而相應木筩的橫截面圖 2d,斷面表面粗糙、空腔分佈不均,變形坍塌呈現不規則形狀,且附著了大量白色顆粒的團聚體即纖維素的降解產物——葡萄糖元。

## 2.2 晶型結構分析

木材學認為,纖維素以結晶相和無定形相兩種結構共存。在結晶區內,纖維素分子的排列呈現一定的規則性,具有較高的結晶度,能獲得明顯尖銳的 X 射線衍射吸收峰(圖 3a)。圖中纖維素的衍射角  $2\theta$  分別為 16.1, 22.1, 34.6, 表明其以典型的纖維素 I 型結晶結構存在。

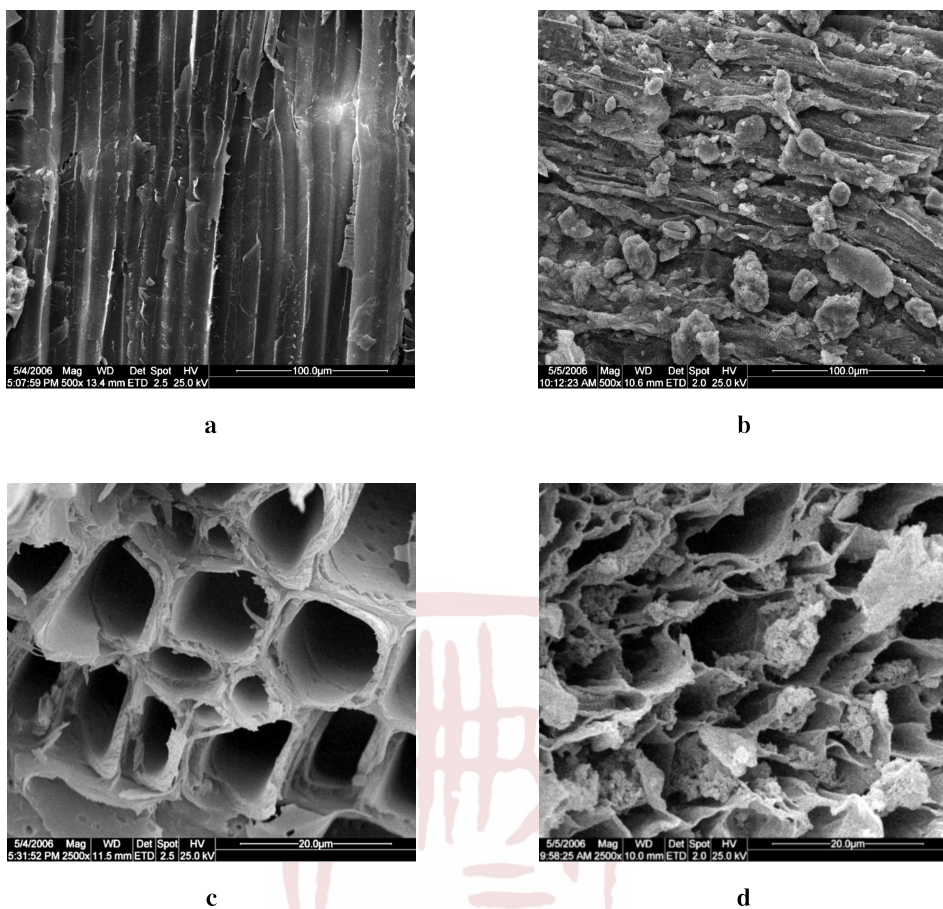


圖 2 (a) 天然木的縱截面 SEM 圖 (b) 木筒的縱截面 SEM 圖  
(c) 天然木的橫截面 SEM 圖 (d) 木筒的橫截面 SEM 圖

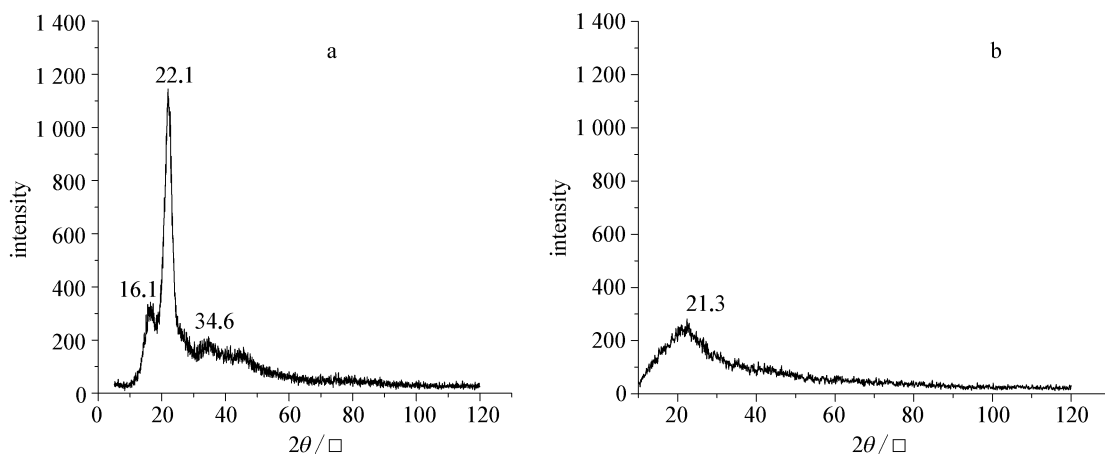


圖 3 X 射線衍射分析結果 (a) 天然竹 (b) 竹筒

竹簡在經過 2 000 多年的降解之後,纖維素含量減少,聚合度下降,晶體與原纖受破壞,致使結晶度降低,內部基本為無定型區域,其 X 射線衍射吸收峰為一非晶包。

纖維素的結晶度即結晶區占纖維素整體的百分率,可通過結晶峰面積和整個衍射曲線扣除背底之間的面積比計算獲得。經計算可得,天然竹的結晶度為 72.6%,而竹簡的結晶度僅為 21.3%(表 1)。

表 1 新竹与竹簡的 X 射線衍射分析

	$2\theta/^\circ$	峰强度( $I_p$ )	背景强度( $I_g$ )	結晶度 % ( $I_p - I_g$ )/ $I_p \times 100\%$
新竹	22.1	1 148.1	314.6	72.6
竹簡	21.3	258.4	203.4	21.3

圖 4a、b 是新木和木簡的 x 射線衍射圖,圖 4a 中衍射角  $2\theta$  分別為 16.1, 22.1, 34.6, 表明其以典型的纖維素 I 型結晶結構存在。

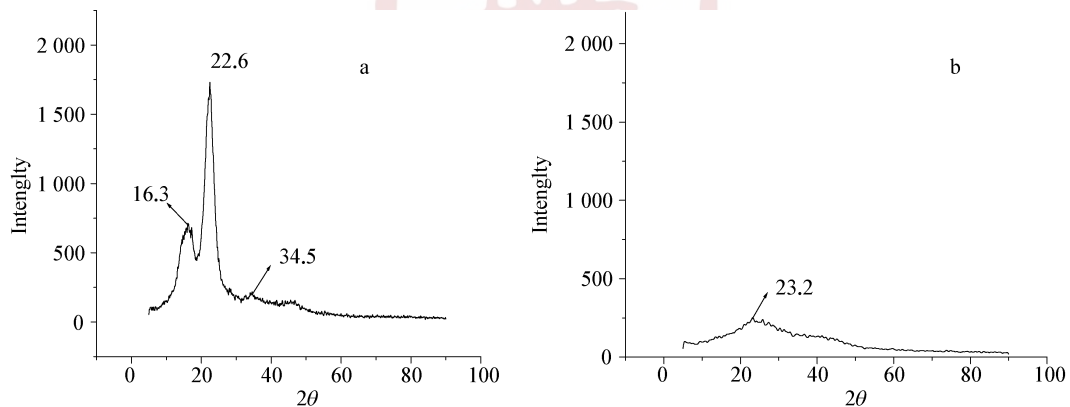


圖 4 X 射線衍射分析結果 (a) 天然木 (b) 木簡

與竹簡類似,木簡在經過 2 000 多年降解以後,纖維素含量減少,聚合度下降,晶體與原纖受破壞,致使結晶度降低,內部基本為無定型區域,其 X 射線衍射吸收峰為一非晶包。纖維素的結晶度即結晶區占纖維素整體的百分率,可通過結晶峰面積和整個衍射曲線扣除背底之間的面積比計算獲得。經計算可得,天然木的結晶度為 72.6%,與文獻報導值相近。而木簡的結晶度僅為 27.0%(表 2)。

可見,飽水簡牘的主要構成成分已發生嚴重降解,使其外觀表現為極其糟朽。為使其在脫水後能保持形狀,就需要填充適當的化學材料以保持其外型。但飽水古杉木因其比較完整的微觀結構,從理論上來說,在少量填充甚至不填充化學材料的情況

下也能在失水後保持尺寸穩定。

表 2 新木与木簡的 X 射線衍射分析

	2 $\theta$ /°	峰强度 (I <sub>p</sub> )	背景强度 (I <sub>g</sub> )	結晶度 % (I <sub>p</sub> -I <sub>g</sub> )/I <sub>p</sub> ×100%
新木	22.6	1 691.3	423.8	74.9
木簡	23.2	232.2	164.3	29.2

### 2.3 材質種類及主要化學成分測試結果

里耶秦簡為木簡,其主要材質種類為水松、油杉、杉木。走馬樓三國吳簡的材質種類是苦竹和剛竹。

新針葉材纖維素含量為 42%左右,木質素含量為 28%左右。新闊葉材纖維素含量為 45%左右,木質素含量為 20%左右。竹材與針葉材相類似。

採用傳統的化學分析法測定,走馬樓三國吳簡纖維素含量為 14.7%,木質素含量為 7.86%;湘西里耶秦簡松木纖維素含量為 32.79%,木質素含量為 7.64%。

## 3. 十六醇脫水方法的應用

早期飽水簡牘的脫水方法主要是醇—醚連浸法。<sup>〔1〕</sup>在日本,上世紀 90 年代,崗田文男對甲醇—高級醇脫水方法做了深入研究<sup>〔2〕</sup>,到上世紀 90 年代末,乙醇—十六醇填充脫水方法在中國被逐步開發出來了。

### 3.1 填充於簡牘中十六醇的分析研究

#### 3.1.1 儀器與試劑

WLD—300 臥式抗張強度測定儀,XMTA—7000P 電熱鼓風乾燥箱,5700 型紅外光譜儀(NICOLET 公司),自製恒溫烘箱,KYKY2800 電子顯微鏡。

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>2</sub>OH(CP,國藥集團化學試劑公司)

#### 3.1.2 實驗結果

##### 3.1.2.1 填充量

十六醇填充量測試:取脫水的走馬樓竹簡中間部分,稱重:0.812 g,使用乙醇多

〔1〕胡繼高:《銀雀山和馬王堆出土竹簡脫水實驗報告,兼論醇—醚連浸法原理》,《文物》1979 年第 5 期,第 64—72 頁。

〔2〕澤田正昭:《木製品保護和處理的過去、現在與未來》,杜曉帆譯,《文物科技研究》第二輯,第 184—187 頁,科學出版社 2004 年。

次溶出十六醇後為竹筒本體,重: 0.266 g。填充的十六醇量/竹筒本體重量 × 100% = 205%。這也說明了十六醇的填充對於保持走馬樓竹筒外型的重要意義。

### 3.1.2.2 填充後的微觀狀況

飽水筒牘經十六醇填充法脫水後,十六醇大量留存於筒牘的微觀結構中。通過電子顯微鏡我們可清楚觀察到十六醇在其中的分佈(圖 5a、b)

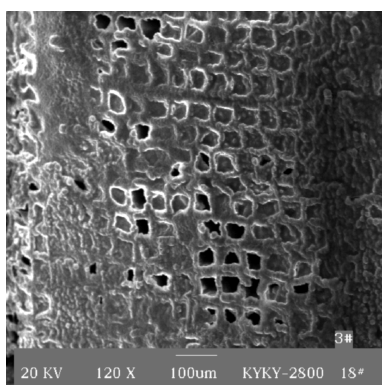


圖 5a

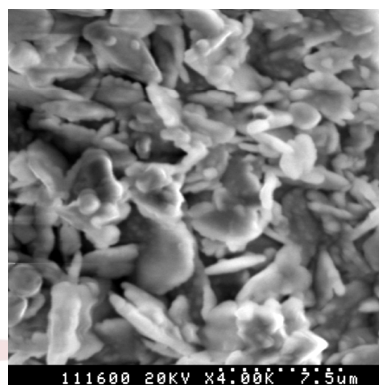


圖 5b

### 3.1.2.3 填充材料的紅外表徵

圖 6 為走馬樓竹筒經十六醇填充脫水後筒內填充物的紅外光譜圖。圖 7 為十六醇的標準紅外光譜圖。

兩個光譜圖的特徵峰是一致的:

- (1)  $1465\text{ cm}^{-1}$   $1407\text{ cm}^{-1}$   $1374\text{ cm}^{-1}$  均為長鏈醇的 C—H 峰
- (2)  $1063\text{ cm}^{-1}$  長鏈醇的 O—H 峰
- (3)  $724\text{ cm}^{-1}$  長鏈醇的  $(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$  峰

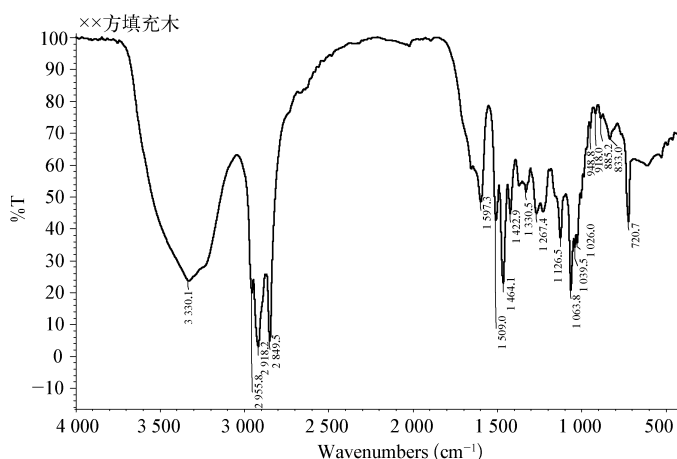


圖 6

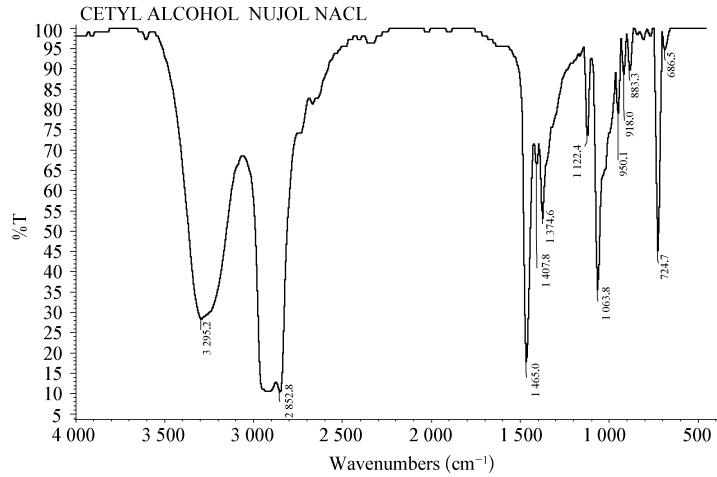


圖 7

### 3.2 飽水簡牘脫水前後的抗張強度

比較使用十六醇脫水前後簡牘的抗張強度,通過 WLD—300 臥式抗張強度測定儀測量,發現脫水後簡牘抗張強度吳簡為原來的 919%,里耶秦簡中松木質地木簡為原來的 528%。說明經十六醇填充脫水後,簡牘的力學強度有大幅度提高,這一特性為極其糟朽簡牘的長期保存提供了基本支撐。

測量值見下表:

表 3 簡牘脫水前後的抗張強度

樣品描述	編號	測試結果(kN/m)	樣品材質
走馬樓吳簡(飽水)	1	0.17	苦竹
	2	0.20	剛竹
走馬樓吳簡(十六醇脫水)	3	1.67	苦竹
	4	1.73	剛竹
	5	1.6	苦竹
里耶秦簡(飽水)	6	1.73	杉木
	7	16.4	杉木
	8	0.53	水松



續 表

樣品描述	編號	測試結果(kN/m)	樣品材質
里耶秦簡(十六醇脫水)	9	2.8	水松
	10	18	杉木
里耶秦簡(自然乾燥)	11	19.3	杉木
宋代飽水竹片(荊州)		0.16	剛竹

備註：檢驗方法標準—GB/T453—2002。檢測單位—湖北省造紙品質監督檢驗站。

### 3.3 十六醇脫水方法的應用

應用條件：十六醇(AR, 國藥集團化學試劑有限公司)起始濃度為 20%, 最終濃度 100%, 溫度為常溫—50℃。

#### 3.3.1 在走馬樓吳簡脫水中的應用

圖 8a、b 為走馬樓三國吳簡脫水前後對比照片(9539—9544)



圖 8a 脫水前



圖 8b 脫水後

表 4 上述竹簡脫水前後有關資料

編號	尺寸(cm)				重量(g)	
	脫水前		脫水後		前	後
	長	寬	長	寬		
9539	23.6	0.746	23.3	0.746	3	2.2
9540	23.7	0.818	23.3	0.810	2.7	1.8
9541	23.7	1.000	23.2	0.962	3.2	2.2

續 表

編 號	尺寸(cm)				重量(g)	
	脫 水 前		脫 水 後		前	後
	長	寬	長	寬		
9542	23.5	1.062	22.8	1.062	1.9	1.2
9543	23.7	0.826	23.3	0.818	2.3	1.5
9544	23.5	0.842	23.1	0.820	2.3	1.4

## 3.3.2 在湘西里耶秦簡脫水中的應用

表格中編號後帶 \* 號的簡未用十六醇填充。

圖 9a、b 為里耶秦簡脫水前後對比照片(1571—1575)



圖 9a 脫水前



圖 9b 脫水後

表 5 上述秦簡脫水前後有關資料

編 號	尺寸(cm)				重量(g)	
	脫 水 前		脫 水 後		前	後
	長	寬	長	寬		
1571	14.7	2.94	14.6	2.92	14.8	11.2
1572 *	24.6	1.84	24.5	1.81	11.3	3
1573	15.9	2.312	15.8	2.286	11.5	8.2
1574 *	25.4	2.756	25.2	2.624	24.1	10.8
1575	14.6	1.610	14.6	1.594	4.2	2.8

#### 4. 結論

通過對飽水簡牘的生物微觀結構和基本化學組成的研究,確定飽水簡牘脫水工作需採用填充材料的必然性。分析對比各類脫水方法的適用範圍,最終選擇十六醇作為脫水填充材料。通過觀察簡牘脫水前後的電鏡照片、脫水前後抗張強度、脫水前後顏色值、脫水前後尺寸和重量的變化,我們比較詳細地掌握了飽水簡牘經十六醇填充脫水前後的重要變化。並將十六醇脫水法應用於走馬樓三國吳簡及湘西里耶秦簡的脫水作業,取得很好的效果,達到文物保護的要求。

(方北松 荊州文物保護中心研究員,湖北荊州,434020)



附：紅樓追憶



編者按：

1972年，山東臨沂銀雀山一號漢墓發現成批竹簡，隨後1973年末，湖南長沙馬王堆三號漢墓也出土大量帛書及竹木簡，都有重要學術價值。正如中國文物研究所（今中國文化遺產研究院）前幾年編著的《中國文物研究所七十年：1935—2005》書中所說：“大批竹簡帛書的出土，從歷史上來說，也是非常罕見的。為了研究清理這批出土重要文獻的內容，破天荒地將飽受衝擊、已經下放到全國各地的一批歷史、文物、古文字學研究的學術精英薈萃至北京老北大紅樓，進行竹簡帛書的釋讀研究。”當時組成的“銀雀山漢墓竹簡整理小組”、“馬王堆漢墓帛書整理小組”，均由文物出版社負責組織工作。到1975年以後，又陸續成立“睡虎地秦墓竹簡整理小組”、“吐魯番出土文書整理小組”、“居延漢簡整理小組”等，學者們在口頭上即統以“整理小組”名之。

“整理小組”是“文革”浩劫期間學術界極少有的“綠洲”之一，撥亂反正後，成為1978年2月經國務院批准建立的文化部古文獻研究室的基礎。應該說，“整理小組”的出現是出土文獻研究歷史上的大事。儘管時間已經過去三十多年，好多位原在“小組”的先生先後辭世了，對於參加過“小組”工作的每個人來說，那段日子是永遠值得回憶的。

進入21世紀以來，不少學者呼籲過對過去幾十年的學術史作一回顧，其間就有朋友提到“整理小組”。因此我們趁《出土文獻》創刊之際，臨時聯絡了幾位曾參加“小組”工作的學者寫一些有關文字，幸獲支持，實在感謝。不過由於付印匆遽，有的先生還未聯繫到，有的先生因忙而來不及寫，我們今後還將繼續敦請。我們這個學科當然還有很多人與事應該憶念，希望在《出土文獻》以後各輯里有機會安排。