



徐州出土汉代棺木用材树种鉴定及其化学性质

袁诚, 陈冰炜, 黄曹兴, 余亚楠, 潘彪, 翟胜丞

引用本文:

袁诚, 陈冰炜, 黄曹兴, 等. 徐州出土汉代棺木用材树种鉴定及其化学性质[J]. 林业工程学报, 2019, 4(3): 52-59.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2019.03.008>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热解条件对橡木组成结构与纳米压痕测试结果的影响

Transition of composition and micro mechanical properties of wood during pyrolysis

林业工程学报. 2017, 2(3): 22-27 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2017.03.004>

氮羟甲基树脂/蔗糖改性木材的耐候性能

Weathering performance of wood modified with an agent containing N-methylol resin/ sucrose

林业工程学报. 2019, 4(5): 60-69 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2019.05.009>

饱和蒸汽热处理对竹束化学成分和结晶度的影响

Effect of saturated steam treatment on the chemical composition and crystallinity properties of bamboo bundles

林业工程学报. 2020, 5(2): 29-35 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.201905014>

杨木预水解过程中化学组分的降解行为及P因子调控作用

林业工程学报. 2020, 5(2): 103-108 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.201905037>

聚合法制备木基聚苯胺半导体薄木的主要特性

The characteristics of semiconducting wood-polyaniline veneers synthesized via in situ polymerization

林业工程学报. 2016, 1(3): 16-20 <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.2016.03.003>

徐州出土汉代棺木用材树种鉴定及其化学性质

袁诚¹, 陈冰炜¹, 黄曹兴², 余亚楠¹, 潘彪¹, 翟胜丞^{1*}

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037; 2. 南京林业大学化学工程学院, 南京 210037)

摘要:木材是人类日常生活的常见材料,也是从古至今人类文明与民族文化的重要载体。伴随着考古发掘工作的进行,来自不同地区、不同朝代的大量木质文物出土并需要持续保护,因此掌握出土木质文物所用的木材树种情况,并研究其化学组分的降解状态,可为制定合理的木质文物修复和保护方案提供科学依据。通过对徐州万达汉墓墓群中1号与4号墓出土棺木进行取样和对标准三切面的切片进行观察,根据三切面显微构造特征对棺木所用木材树种进行鉴定,经与标准切片比对,结果表明M1c、M1oc、M4c、M4oc棺木树种分别为楠木(*Phoebe* sp.)、硬木松(*Pinus* sp.)、梓木(*Catalpa* sp.)、榉木(*Zelkova* sp.)。进一步采用荧光显微镜与傅里叶变换红外光谱、X射线衍射相结合的方法,分析棺木的主要化学组分降解情况。结果表明:与现代健康木材相比,古木在长期埋藏过程中,木材的主要多糖类化学组分纤维素和半纤维素降解严重,纤维素结晶度降低;古木各类型细胞中木质素的自发荧光效应均减弱,且红外光谱分析表明木质素化学结构发生改变;古木在埋藏过程中木材的整体构造保存较好,但主要化学组分发生了降解,这与其地下饱水低氧的埋藏环境有很大关系。

关键词:棺木;木材鉴定;考古木材;化学性质;降解

中图分类号: S781; K876.6

文献标志码: A

文章编号: 2096-1359(2019)03-0052-08

Species identification and chemical analysis of coffin wood in the Han Dynasty excavated in Xuzhou

YUAN Cheng¹, CHEN Bingwei¹, HUANG Caoxing², SHE Yanan¹, PAN Biao¹, ZHAI Shengcheng^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Wood is the commonly used material in human life. Together with the archaeological excavation work, a huge amount of wooden products have been unearthed and need to be protected in different regions and different dynasties depending on the excavation sites. It is important to identify the wood species of the archaeological wooden products and accurately analyze the degradation of the chemical components in the archaeological wooden artifacts. The identification results and chemical data could provide a scientific foundation to formulate a reasonable plan for the restoration and protection of archaeological wooden artifacts. The four coffin samples from tombs numbered No. 1 and No. 4 in the Wanda tombs of the Han Dynasty were selected during excavations in Xuzhou, Jiangsu Province. The wood samples collected from coffin were sliced to obtain three standard direction sections, which were the transverse direction, radial direction and tangential direction. The microscopic structural characteristics of the three directions from different samples were compared with the standard sections carefully. The results indicated that the wood species of M1c, M1oc, M4c and M4oc coffin were phoebe (*Phoebe* sp.), hard pine (*Pinus* sp.), catalpa (*Catalpa* sp.) and zelkova (*Zelkova* sp.), respectively. The fluorescence light microscopy (FLM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) were used to analyze the degradation of the chemical components (mainly cellulose, hemicellulose and lignin) in the coffin wood from anatomical and chemical aspects. The results indicated that the crystallinity of cellulose decreased and the polysaccharide (cellulose and hemicellulose) in the archaeological wood degraded seriously during the long-term burial, compared with the sound wood. The auto-fluorescence effect of lignin in all types of the archaeological wood cell walls was weakened, especially for the hard pine. The chemical structure of lignin was altered according to the FT-IR analysis results, being revealed by that the absorbance peak at $1\ 245\ \text{cm}^{-1}$ for sound wood changed into two absorbance peaks at $1\ 268$ and $1\ 225\ \text{cm}^{-1}$ for the archeological wood samples. However, comparing the four species, phoebe kept its anatomical structure and chemical components with

收稿日期: 2018-09-03

修回日期: 2018-12-03

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(31400496); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20180774、BK20140981)。

作者简介: 袁诚,男,研究方向为木材解剖学与木材化学。通信作者: 翟胜丞,女,副教授。E-mail: zhais@njfu.edu.cn

better condition than others. The overall morphological structures of the archaeological wood were still intact, but the chemical degradation occurred to the main components in burial condition owing to their close connections to water-saturated and hypoxic burial soil environment.

Keywords: coffins; wood identification; archaeological wood; chemical property; degradation

对墓葬类木质器物、木结构古建筑、宗教造像进行树种鉴定,可以为木质文物的修复及保护提供理论依据^[1-3]。同时,古木树种鉴定对于了解我国各时代木材树种的生长、分布及利用情况,以及探讨古人选材用材的智慧具有重要意义^[4]。研究出土古木化学性质的变化,即古木中主要化学组分(纤维素、半纤维素与木质素)的降解状况,可以科学地认识木材的天然耐久性,对考古木材保存状况进行准确的评估,并为制定科学的保护方案提供一定的依据^[5]。

2012年4月至9月,考古人员对徐州云龙区万达广场汉墓群进行挖掘,共发现7座汉墓,时代为西汉晚期至东汉,其中4号墓的整体结构保存最为完好。本研究对1号和4号墓出土的棺木进行取样,鉴定木材树种;再利用荧光显微镜、傅里叶变换红外光谱以及X射线衍射对古木化学性质进行研究,为后期进行棺木保护提供一定的参考。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

本研究共4个样品:样品1取自1号墓的木棺,记为M1c;样品2取自1号墓的木椁,记为M1oc;样品3取自4号墓的木棺,记为M4c;样品4取自4号墓的木椁,记为M4oc。

1.2 木材树种鉴定

由于古木长期埋存于地下,材色较深,材质较为松软,木材宏观构造不清晰,木材树种鉴定主要依据木材显微构造特征。古木取样后,用聚乙二醇(PEG,分子量2000左右)进行包埋,滑走式切片机(YAMATO TU-213)对包埋样品进行切片,切片厚度为15 μm,中性树脂胶封片。使用荧光显微镜(OLYMPUS BX51,配备OLYMPUS DP70数字成像系统)进行观察、拍照,鉴定古木树种。

1.3 古木化学性质研究

1.3.1 荧光显微镜(FLM)观察

根据鉴定结果,选取对应树种的现代材进行切片,切片厚度为15 μm,甘油封片。利用OLYMPUS BX51显微镜进行观察、拍照。所有荧光图片均在同样曝光时间下拍摄(1/60 s),采用紫外光作为激发光源,对细胞壁中木质素的自发荧光效应进行观

察,定性比较古木中木质素的降解情况。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

将古木试样与相应树种的现代健康材分别磨成粒度0.15~0.18 mm(80~100目)的木粉,60℃烘干备用。

傅里叶变换红外光谱分析采用溴化钾(KBr)压片法,使用Bruker VERTEX 80V红外光谱仪对试样进行扫描,扫描范围为4000~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为16次。

1.3.3 X射线衍射(XRD)分析

采用Rigaku Ultima IV X射线衍射仪对试样纤维素相对结晶度进行研究,扫描范围2θ=5°~40°,扫描步长0.02, X光管为Cu靶(波长为0.154 nm),辐射管电压40 kV,辐射管电流40 mA。相对结晶度的计算见公式(1)^[6]。数据分析采用Jade 6.5软件进行分析。

$$\text{CrI} = \frac{I_{200} - I_{\text{am}}}{I_{200}} \quad (1)$$

式中:CrI为相对结晶度的百分率,%;I₂₀₀为200晶面的衍射强度(任意单位);I_{am}为2θ角近于18°时非结晶区背景衍射的散射强度,与I₂₀₀的单位相同。

2 结果与分析

2.1 棺木解剖构造与材种鉴定

M1c样品的三切面显微图片见图1。由图1可以观察到:M1c样品生长轮明显,散孔材(图1a)。导管横切面圆形、卵圆形,部分呈多角形;管孔数略少,分布较均匀,多数单独,少数2~4个行列复管孔。导管内可见侵填体,导管分子主要为单穿孔(图1b),管间纹孔互列,椭圆形至多角形,轴向薄壁组织量少,环管状,油细胞常见;射线与导管间纹孔主要为刻痕状、梯状,大圆形。木纤维壁中等至略厚,分隔木纤维可见(图1c),射线组织异Ⅲ、Ⅱ型,射线薄壁细胞常含树胶,油细胞可见;单列射线少,高2~8个细胞;多列射线通常宽2个细胞,多数高7~18个细胞。

根据所观察到的木材构造特征^[7],对照标准图谱以及相关资料^[8],可以判定M1c样品树种为樟科(Lauraceae)桢楠属(*Phoebe* sp.)木材。根据GB/T 16734—1977《中国主要木材名称》,该属木

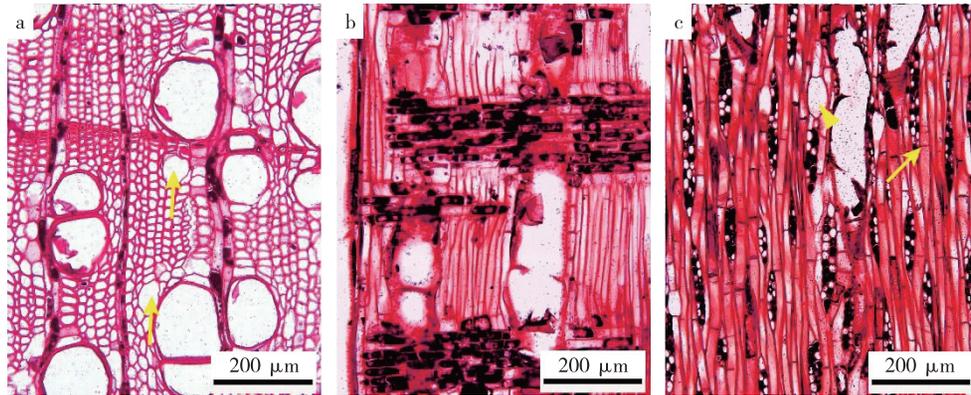


图1 M1c的显微构造
a.横切面,示意散孔材,管孔分布和轴向薄壁组织类型,箭头指示油细胞;b.径切面,示意异Ⅲ型木射线;c.弦切面,示意木射线高度、宽度,木材具分隔木纤维(箭头指示位置),三角处示意射线薄壁细胞具有油细胞

Fig. 1 Microscopic images of M1c

材商品名为楠木。楠木自古就是我国名贵的用材树种,树木高可达40 m,树干通直;分布于长江流域以南,尤以西南多为常见^[8]。木材具有优良的加工性能,强度高,尺寸稳定性好,天然耐久性强。《尔雅》记载“(楠)木伟干端,质气芬芳,性坚,耐居水上”^[9]。李洲坳东周古墓、高邮神居山二号汉墓等墓葬中均出土了由楠木制成的棺木^[10-11]。

M10c样品的三切面显微图片见图2。由图2可以观察到:M10c样品中早材管胞横切面为多边形及长方形;晚材管胞横切面为长方形,方形及多边形;具轴向树脂道(图2a),早材径壁具缘纹孔1-2列,椭圆、卵圆及圆形。射线薄壁细胞与早材管胞间交叉场纹孔式为窗格状(图2b),射线管胞内

壁锯齿状加厚。射线薄壁细胞水平壁薄,纹孔数少;具单列和纺锤形射线两类,单列射线多数5~13个细胞高;纺锤形木射线具径向树脂道(图2c)。

根据所观察到的木材构造特征^[12],对照标准图谱以及相关资料^[8],可以判定M10c样品树种为松科(Pinaceae)双维管束松亚属(*Pinus* Subgen. *Diploxylon* sp.)木材。根据GB/T 16734—1977《中国主要木材名称》,该属木材商品名为硬木松。黄荣凤等^[13]研究报告显示,老山汉墓中黄肠题凑的顶板也由硬松类木材制成。《礼记·丧大记》中记载有松木在墓葬棺槨中的应用,“君松槨,大夫柏槨,士杂木槨”^[14]。

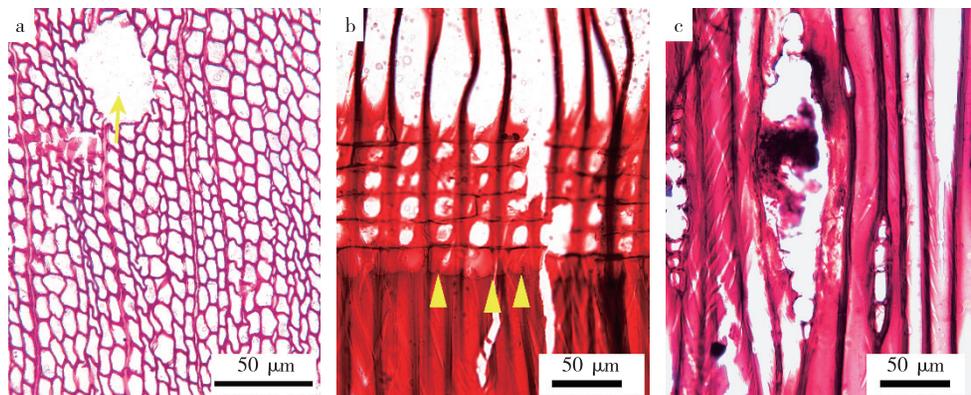
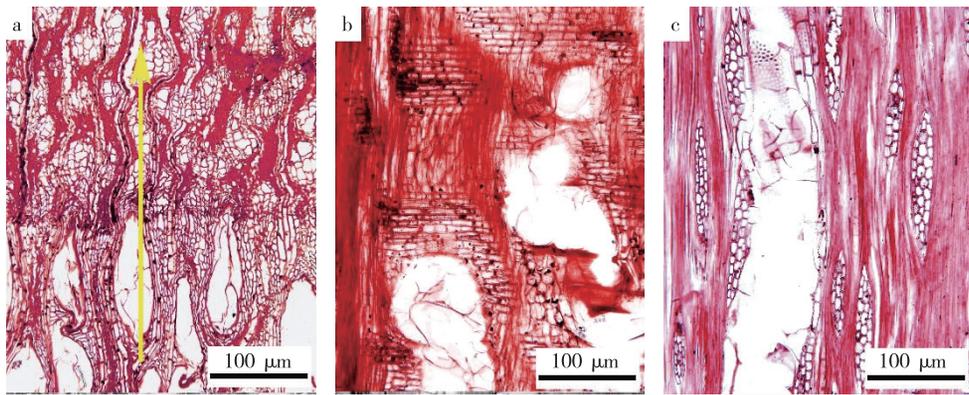


图2 M10c的显微构造
a.横切面,示意针叶材,箭头处为轴向树脂道;b.径切面,射线薄壁细胞与早材管胞间纹孔式为窗格状,三角处示意射线管胞内锯齿状加厚;c.弦切面,示意单列射线与纺锤形射线,径向树脂道

Fig. 2 Microscopic images of M10c

M4c样品的三切面显微图片见图3。由图3可以观察到:M4c样品生长轮明显,环孔材,横切面上早材导管为卵圆及圆形,侵填体丰富;晚材导管圆形及卵圆形,呈管孔团者略具多角形,弦列及斜列(图3a);轴向薄壁组织较少;环管束状及环管

状,在晚材带的外部侧向伸展呈断续宽弦带;木纤维壁甚薄。导管分子单穿孔,穿孔板略倾斜至倾斜(图3b);管间纹孔式互列,圆形及射线卵圆形。射线-导管间纹孔式类似管间纹孔式及部分大圆形与刻痕状。单列射线甚少,高1~6个细胞。多列射



a.横切面,示意环孔材,晚材带管孔分布和轴向薄壁组织,可以观察到射线组织的扭曲(箭头所示),导管产生变形;
b.径切面,示意异Ⅲ型或同形射线,导管与射线间纹孔式;c.弦切面,示意木射线宽度、高度

图3 M4c的显微构造

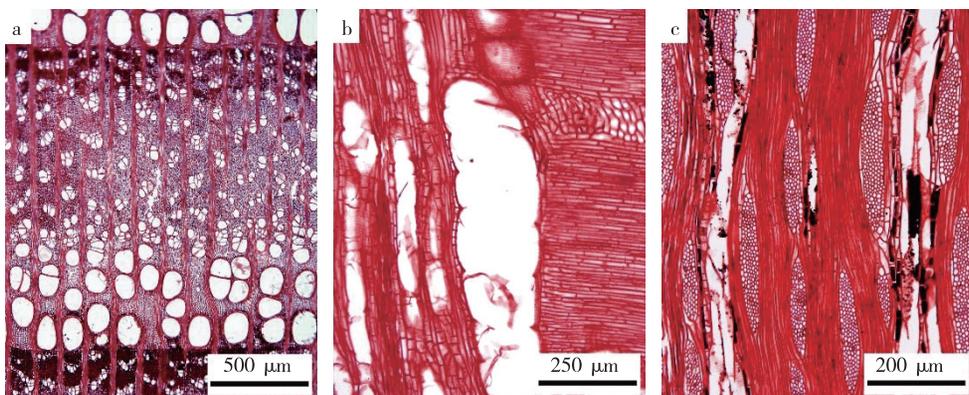
Fig. 3 Microscopic images of M4c

线宽2~5个细胞;高多数5~15个细胞(图3c)。射线组织异Ⅲ型,同形单列或多列。图3a箭头显示,由于出土木材干燥后收缩严重,结构发生扭曲,引起径切面可观察的射线较短。

根据所观察到的木材构造特征^[7],对照标准图谱以及相关资料^[8],可以判定M4c样品树种为紫葳科(Bignoniaceae)梓树属(*Catalpa* sp.)木材。根据GB/T 16734—1997《中国主要木材名称》,该属木材常见树种有楸树(*C. bungei*)、滇楸(*C. duclouxii*)、梓树(*C. ovata*)等,商品名为梓木。梓木在我国有悠久的历史,木材材质优良,耐腐耐湿,抗蚁蛀。贾思勰所著《齐民要术》中记载“(楸)车板、盘合、乐器,所在任用。以为棺材,胜

于松,柏”^[15]。1975年在安徽天长县汉墓中也有梓木制作的棺木出土,棺木保存良好^[16]。

M4oc样品的三切面显微图片见图4。由图4可以观察到:M4oc样品生长轮明显,环孔材导管在早材带横切面上为卵圆、椭圆及圆形,侵填体常见。在晚材带横切面上常为多角形,常呈管孔团,少数呈径列复管孔(图4a)。轴向薄壁组织多为傍管状,在早材带上主要为环管状及环管束状。导管分子为单穿孔,圆形及卵圆形;穿孔板平行及倾斜至甚倾斜。管间纹孔式互列,多角形。射线组织异Ⅲ型或同形多列及单列(图4b)。单列射线甚少,多列射线宽2~15个细胞,高4~60个细胞(图4c)。射线-导管间纹孔式类似管间纹孔式。



a.横切面,示意环孔材,晚材带管孔分布和轴向薄壁组织类型;b.径切面,示意同形射线,导管与射线间纹孔式;c.弦切面,示意木射线宽度、高度

图4 M4oc的显微构造

Fig. 4 Microscopic images of M4oc

根据所观察到的木材构造特征^[7],对照标准图谱以及相关资料^[8],可以判定M4oc树种为榆科(Ulmaceae)榉属木材(*Zelkova* sp.)。根据GB/T 16734—1977《中国主要木材名称》,该属木材商品

名为榉木。该属木材纹理通直,强度中而硬,为纺织、造船以及家具工业上的优等材料。出土榉木的发现说明我国在汉代对榉木已有应用,古人对其材性已有了初步的认识。

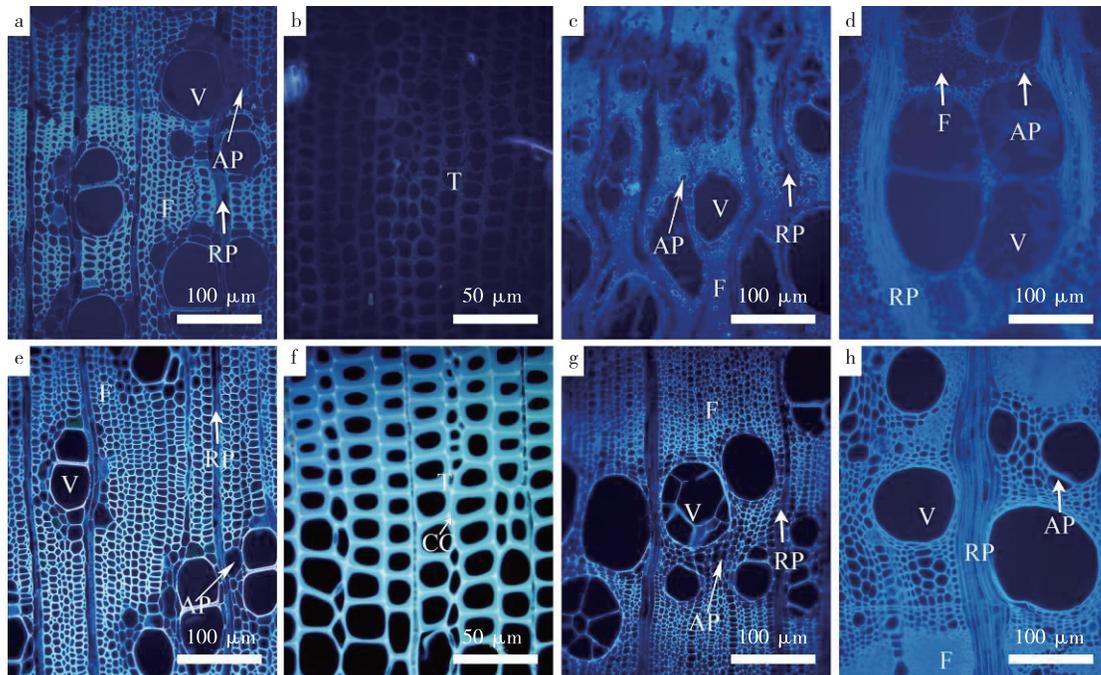
2.2 荧光显微镜观察结果

木材细胞壁中的木质素在紫外光的激发下,可产生自发荧光效应^[17]。荧光显微镜的观察结果见图5。

荧光显微镜的观察结果显示,古木(图5a、b、c、d)整体荧光强度要低于现代健康材(图5e、f、g、h),这表明考古木材中的木质素产生了一定的降解。楠木现代材样品所有细胞类型均具有强烈的自发荧光效应;古木样品M1c(*Phoebe* sp.)的导管、木纤维、射线薄壁细胞等仍具有较强的自发荧光,但薄壁细胞荧光效应与其他细胞类型相比减弱较明显。现代硬木松管胞的荧光效应强烈,且复合胞间层荧光强度高于其次生壁;而古代样品M1oc(*Pinus* sp.)中管胞荧光效应不明显,仅部分管胞的复合胞间层有荧光效应。现代梓木与榉木不同细胞类型均有强烈荧光效应,而古木M4c(*Catalpa*

sp.)仅部分轴向薄壁细胞仍具有较强自发荧光强度,其他细胞类型自发荧光较现代材明显减弱,古木M4oc(*Zelkova* sp.)所有细胞类型的细胞壁自发荧光强度均降低。

根据前人研究,不同类型的细胞中,木质素的相对含量可以通过荧光显微镜直接观察并进行比较^[18]。由图5可见,楠木中所有细胞类型细胞壁中木质素留存较其他3种木材相对较好,这与楠木较强的天然耐久性有一定关系。另一方面,木质素浓度在同一细胞的不同壁层分布也有差异,现代欧洲云杉(*Picea abies*)木质素在复合胞间层的浓度约为59%(质量比),要高于次生壁的木质素浓度(27%,质量比)^[19],木质素自发荧光强度差异明显。本研究中,现代硬木松也显示类似结果(图5f)。但对于古木样品,由于细胞壁降解,这种差异会相对减弱(图5b)。



a.M1c 样品;b.M1oc 样品;c.M4oc 样品;d.M4c 样品;e.现代楠木(*Phoebe* sp.);f.现代硬松(*Pinus* sp.);g.现代梓木(*Catalpa* sp.);h.现代榉木(*Zelkova* sp.);V.导管分子;F.木纤维;AP.轴向薄壁细胞;RP.射线薄壁细胞;T.管胞;CC.细胞角隅

图5 古木与现代材荧光显微镜观察结果

Fig. 5 Fluorescence microscope observations of archaeological wood and reference wood

2.3 红外光谱分析结果

古木与现代健康材的红外光谱图见图6。根据前人的研究结果对现代材和考古材红外光谱分析中官能团吸收峰的归属进行了总结^[20-22],结果如表1所示。

通过红外光谱分析,可以揭示万达汉墓群出土古木细胞壁的化学成分变化。出土古木与现代健康材相比,出土棺木样品的红外光谱中并未检测出 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 附近的半纤维素羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收峰,说

明出土古木中的半纤维素受到了严重降解,在该红外光谱的分辨率下无法分辨半纤维素羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收峰。与纤维素和木质素相比,半纤维素的性质最不稳定。在长期的饱水埋藏环境中,微生物与环境因素的作用下,半纤维素最先开始降解成小分子糖类而溶解于水中。 $1\ 605$ 与 $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为木质素苯环碳骨架(芳香核)伸缩振动峰。与现代健康材相比,考古木材的红外光谱在该位置的吸收强度要更高,这表明考古木材中木质素的相

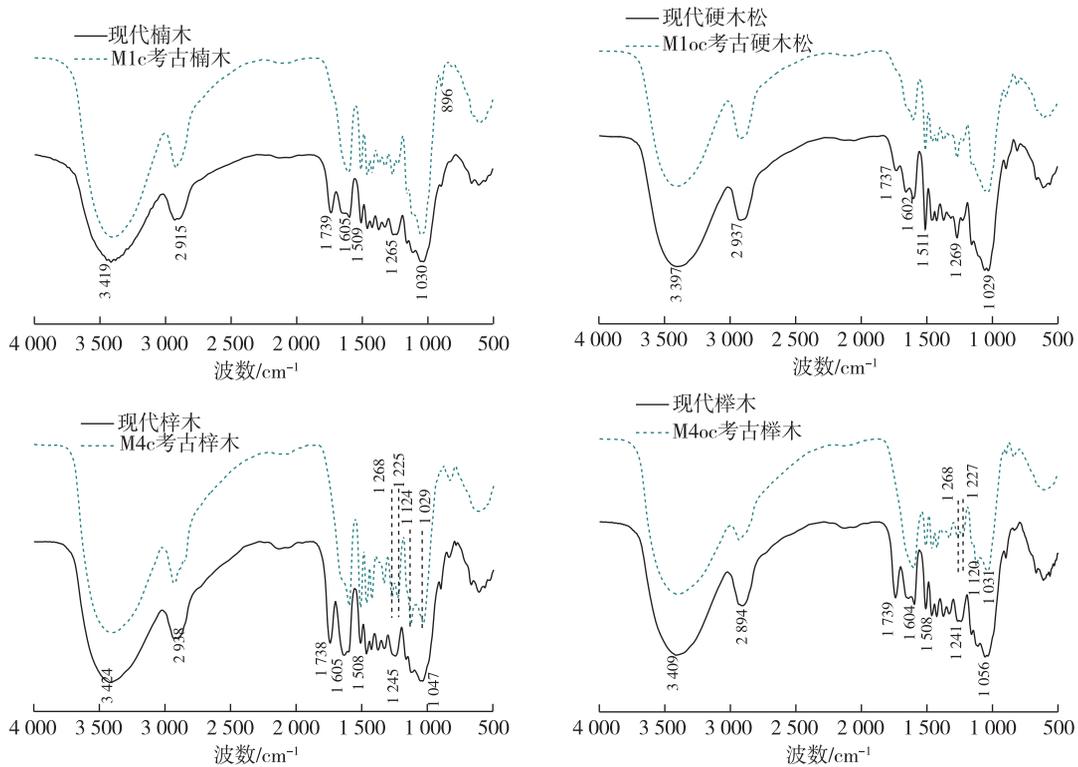


图 6 古木与现代材的红外光谱图

Fig. 6 The FT-IR spectrum of archaeological wood and reference wood

表 1 出土古木与现代材红外光谱特征吸收峰及官能团归属

Table 1 Chemical groups and their FT-IR spectrum features of archaeological wood and reference wood

波数/cm ⁻¹				官能团归属说明
M1oc/现代硬木松	M1c/现代楠木	M4c/现代梓木	M4oc/现代榉木	
3 397/3 407	3 397/3 409	3 424/3 399	3 409/3 420	OH 伸缩振动
2 937/2 922	2 937/2 911	2 938/2 929	2 894/2 940	CH 伸缩振动
1 737/ *	*/1 737	*/1 738	*/1 739	C=O 伸缩振动(半纤维素乙酰基 CH ₃ C=O)
1 602/1 604	1 602/1 605	1 605/1 598	1 604/1 598	苯环碳骨架振动(木质素)
1 511/1508	1 511/1 509	1 508/1 502	1 508/1 509	苯环碳骨架振动(木质素)
1 269/1 266	1 269/1 265	1 268/ *	1 260/ *	木质素中 C—O—C 伸缩振动与愈创木基单元甲氧基 C—O 伸缩振动
*/ *	*/ *	*/1 245	*/1 241	木质素紫丁香基单元与木聚糖中 C—O 伸缩振动
*/ *	*/ *	1 224/ *	1 226/ *	C—C 与 C—O 伸缩振动
*/ *	*/ *	1 124/ *	1 120/ *	C—O 的伸缩振动与木质素苯环的弯曲振动
*/ *	*/ *	*/1 047	*/1 056	纤维素与半纤维素的 C—O 伸缩振动
1 029/1 031	1029/1 030	1 029/ *	1 031/ *	多糖中 C—O—C 变形振动
896/897	895/897	*/896	896/895	纤维素 C—H 弯曲振动

注: * 表示在 4 cm⁻¹ 的分辨率下,样品在该位置未出现吸收峰。

对含量比纤维素、半纤维素更高。在埋藏过程中,与半纤维素与纤维素相比,木质素的降解更少。与现代健康材相比,M1c、M1oc 的红外光谱并未出现新的吸收峰,但在 M4c 与 M4oc 古木的红外光谱中出现新的吸收峰。现代梓木与现代榉木的红外光谱中,1 245 cm⁻¹附近的吸收峰为木质素紫丁香基单元与木聚糖中 C—O 伸缩振动峰,而在 M4c、M4oc 的红外光谱中,该吸收峰分裂为 2 个小峰,即 1 268 cm⁻¹附近的木质素中 C—O—C 伸缩振动与

愈创木基单元甲氧基 C—O 伸缩振动峰,1 225 cm⁻¹附近 C—C 与 C—O 伸缩振动峰。此外,在现代梓木与现代榉木的红外光谱中,1 047 cm⁻¹附近为纤维素与半纤维素的 C—O 伸缩振动峰,但在 M4c 与 M4oc 的红外光谱中,该吸收峰也分裂为 2 个小峰,即 1 124 cm⁻¹附近为木质素中 C—O 的伸缩振动吸收峰与木质素苯环的弯曲振动吸收峰,1 029 cm⁻¹附近多糖中 C—O—C 变形振动吸收峰。新的吸收峰的出现,说明 M4c 与 M4oc 样品与现代

健康材相比,其主要化学成分(木质素、纤维素、半纤维素)发生了变化。木质素的相对含量的增多,使得与木质素相关的吸收峰能够在红外光谱中被检测到。与纤维素和半纤维素相比,木质素虽然更稳定,但在长期的埋藏过程中,木质素仍会有降解,且化学结构会产生变化。根据 Xia 等^[23]的研究,通过更精确与先进的高效液相核磁共振谱发现出土古木木质素的化学结构确实发生了改变,木质素中甲氧基发生了脱除,部分连接键(如苯基醚键,苯基香豆满结构以及树脂醇结构)的含量发生了变化。M4c 样品的红外光谱中并未检测出 896 cm^{-1} 附近纤维素 C—H 弯曲振动峰,而 M10c、M40c、M1c 以及现代健康材中均发现该峰,表明与其他样品相比,M4c 中纤维素的降解更为严重。

2.4 X 射线衍射分析结果

出土古木与现代健康材的 X 射线衍射图谱与相对结晶度的计算结果如图 7 所示。对比后发现

古木与现代材的衍射强度曲线形状大致相同,而衍射强度存有差异。这说明在长期的地下埋藏过程中,古木中纤维素结晶区的晶胞构造并没有发生改变,仍为单斜晶系。M10c 样品取样时,发现木材内部有白色粉末状物质,但无法将白色粉末与木材分离;在 X 射线衍射图谱中,出现了其他晶体的衍射峰,对该物质的鉴定需要进一步的试验探究。

根据公式(1)分别计算出古木与现代健康材的相对结晶度发现,古木的相对结晶度均小于现代材,尤其是 M4c 样品,仅为 18.53%,而现代梓木的相对结晶度为 38.54%。这表明在长期的埋藏过程中,纤维素的结晶区受到了降解,与红外光谱的分析结果相一致。纤维素是木材细胞壁的骨架物质,它的降解会造成木材的力学强度、尺寸稳定性等物理性能的劣化。纤维素的降解、相对结晶度的下降是考古木材性能劣化的主要原因。

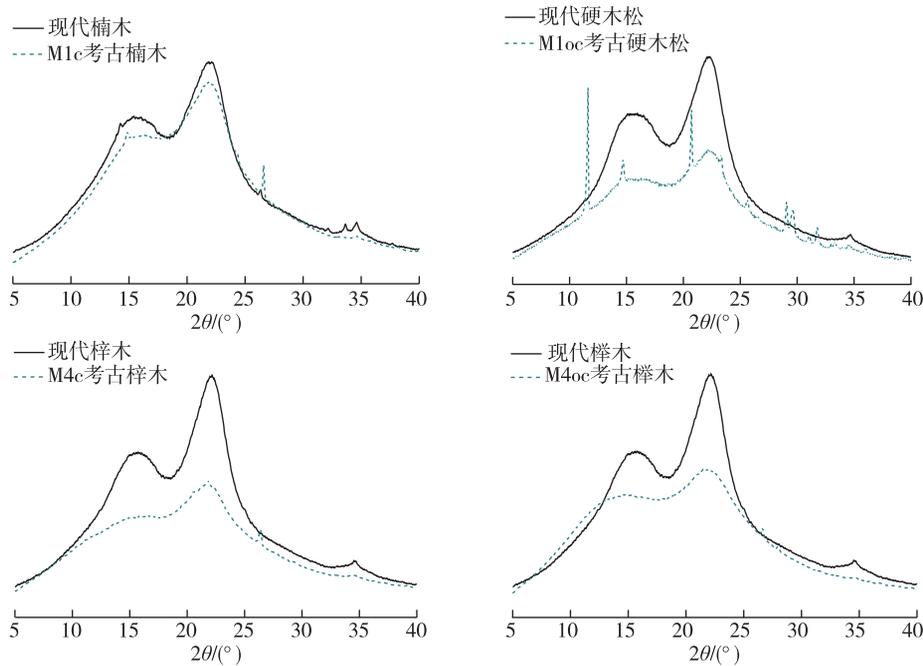


图7 古木与现代材 2θ 衍射强度曲线

Fig. 7 2θ diffraction intensity curves of archaeological wood and reference wood

3 结论

1) 徐州万达广场汉墓群出土棺木所用木材树种经鉴定,分别为楠木 (*Phoebe* sp.)、硬木松 (*Pinus* sp.)、梓木 (*Catalpa* sp.)、榉木 (*Zelkova* sp.)。松、楸、榉的选用可能是就地取材,而楠多产于西南地区,徐州汉墓中出土楠木表明先人对墓葬中良木树种的选用有一定的等级要求,这与古籍记载基本对应。因此,对出土木材树种进行识别与鉴定有助于

考古人员了解墓葬主人的社会地位。

2) 古木中半纤维素降解严重,红外光谱 1730 cm^{-1} 附近的羰基 (C=O) 吸收峰几乎消失;而红外光谱中木质素相关的吸收峰增强,则表明木质素相对含量提高。不同细胞类型细胞壁中木质素自发荧光效应都减弱,显示木质素仍有降解,但降解程度不均一。XRD 分析结果表明纤维素结晶区也发生降解。综上所述,在饱水低氧的埋藏环境中,木材中多糖类物质比芳环类物质容易降解。

参考文献(References):

- [1] 曹静,汪娟丽,李玉虎,等.西安含光门城墙遗址的木构件材种研究[J].西北林学院学报,2015,30(3):234-236. DOI:10.3969/j.issn.1001-7461.2015.03.41.
CAO J, WANG J L, LI Y H, et al. Identification of architectural heritage of ancient wood components from Xi'an Tang the imperial city Hanguang Entrance Remains Museum [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2015, 30(3):234-236.
- [2] 潘彪,翟胜丞,祁海宁.南京大报恩寺遗址出土阿育王塔所用木材的树种鉴定[J].南京林业大学学报(自然科学版),2009,33(3):83-86. DOI:10.3969/j.issn.1000-2006.2009.03.019.
PAN B, ZHAI S C, QI H N. Wood identification of the wooden parts from the gilded-pagoda excavated at Dabaoen Temple site in Nanjing[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2009, 33(3):83-86.
- [3] 陈庚龄,翟胜丞,张艳杰.甘肃出土糟朽木器材质鉴定及特征分析[J].文物保护与考古科学,2015,27(3):47-54.
CHEN G L, ZHAI S C, ZHANG Y J. Characteristic analysis and structure identification of rotten wooden artifacts excavated in Gansu[J]. Sciences of Conservation & Archaeology, 2015, 27(3):47-54.
- [4] 潘彪,翟胜丞,黄建秋,等.连云港藤花落史前古城遗址出土木材的树种鉴定[J].南京林业大学学报(自然科学版),2010,34(5):75-78. DOI:10.3969/j.issn.1000-2006.2010.05.016.
PAN B, ZHAI S C, HUANG J Q, et al. Identification of unearthed woods from the Tenghualuo ruins in Lianyungang[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2010, 34(5):75-78.
- [5] SANDSTRÖM M, JALILEHVAND F, PERSSON I, et al. Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid[J]. Nature, 2002, 415(874):893-897. DOI:10.1038/415893a.
- [6] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E Jr, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10):786-794. DOI:10.1177/004051755902901003.
- [7] WHEELER E A. IAWA list of microscopic features for hardwood identification[J]. IAWA Bull, 2004, 10(3):219-332.
- [8] 成俊卿.中国木材志[M].北京:中国林业出版社,1992.
- [9] (晋)郭璞注,(宋)邢昺疏,李传书整理.尔雅注疏[M].北京:北京大学出版社,1999.
- [10] 潘彪,翟胜丞,樊昌生.李洲坳东周古墓棺木用材树种鉴定及材性分析[J].南京林业大学学报(自然科学版),2013,37(3):87-91. DOI:10.3969/j.issn.1000-2006.2013.03.016.
PAN B, ZHAI S C, FAN C S. Wood identification and properties analysis of the coffin timbers taken from Lizhouao ancient tomb in Jiang'an county of Jiangxi[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2013, 37(3):87-91.
- [11] 吴达期,徐永吉,邹厚本.高邮神居山二号汉墓的木材鉴定[J].南京林业大学学报(自然科学版),1985,9(3):91-96,145-147. DOI:10.3969/j.issn.1000-2006.1985.03.011.
WU D Q, XU Y J, ZOU H B. An identification of ancient wood found han tomb No.2 at Shenjushan in Gaoyou[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 1985, 9(3):91-96, 145-147.
- [12] RICHTER H G, GROSSER D, HEINZ I, et al. IAWA list of microscopic features for softwood identification[J]. IAWA Journal, 2004, 25(1):1-70. DOI:10.1163/22941932-90000349.
- [13] 黄荣凤,鲍甫成,李华,等.老山汉墓出土木材的年轮年代学研究[J].林业科学,2004,40(5):168-173.
HUANG R F, BAO F C, LI H, et al. Dendrochronolog research on excavated woods of Laoshan Han tomb[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2004, 40(5):168-173.
- [14] 王文锦.礼记译解[M].北京:中华书局,2001.
- [15] (北魏)贾思勰,缪启愉校释.齐民要术校释[M].北京:农业出版社,1982.
- [16] 唐汝明,卫广扬,徐全章.安徽天长县汉墓棺椁木材构造及材性的研究[J].考古,1979(4):375-381.
- [17] DONALDSON L A. Lignification and lignin topochemistry: an ultrastructural view[J]. Phytochemistry, 2001, 57(6):859-873. DOI:10.1016/s0031-9422(01)00049-8.
- [18] SAKA S, WHITING P, FUKAZAWA K, et al. Comparative studies on lignin distribution by UV microscopy and bromination combined with EDXA[J]. Wood Science and Technology, 1982, 16(4):269-277. DOI:10.1007/bf00353151.
- [19] HEDGES J I. The chemistry of archaeological wood[M]//ROWELL R M, BARBOUR R J. Archaeological wood. Washington, DC: American Chemical Society, 1989:111-140. DOI:10.1021/ba-1990-0225.ch005.
- [20] PANDEY K K, PITMAN A J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, 52(3):151-160. DOI:10.1016/s0964-8305(03)00052-0.
- [21] CAO C, YANG Z L, HAN L J, et al. Study on in situ analysis of cellulose, hemicelluloses and lignin distribution linked to tissue structure of crop stalk internodal transverse section based on FTIR microspectroscopic imaging[J]. Cellulose, 2015, 22(1):139-149. DOI:10.1007/s10570-014-0525-7.
- [22] 付跃进,杨昇,王方骏,等.核桃壳木质素的结构研究[J].林业工程学报,2018,3(3):88-94. DOI:10.13360/j.issn.2096-1359.2018.03.015.
FU Y J, YANG S, WANG F J, et al. Structural characterization of lignin from walnut shell[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3):88-94.
- [23] XIA Y, CHEN T Y, WEN J L, et al. Multi-analysis of chemical transformations of lignin macromolecules from waterlogged archaeological wood[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 109:407-416. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.12.114.

(责任编辑 梁辉)