

古代絲織品劣化機理的形態學研究

／龔德才 何偉俊

一、前言

古代的絲綢織物，是華夏民族悠久文化的歷史沉積，絲綢織物展現的絲綢文化有著絢麗多彩的藝術內涵。考古發現的一件件古代絲織品文物，都是研究我國紡織技術發展史乃至中華民族悠久歷史的寶貴資料。

中國考古發現的紡織品數量驚人，品種繁多，堪稱世界之最。早在六千年前的江蘇蘇州吳縣草鞋山新石器時代遺址中，就有紡織品出土。浙江吳興錢山漾新石器時代遺址中，也出土了一批四千七百年前的絲織品。絲帛的經緯密度各為四十八根／公分；絲帶寬五公厘用十六根粗細線交編而成。這表明當時的絲織技術已相當發達。它也是中國南方發現的最早最完整的絲織品。

商代西周的絲綢文物，多從出土的商周青銅器上得以證實。如河南安陽武官村殷墟出土的銅鉞，它的表面帶有菱紋、回紋絲織物殘痕，大司空村大墓也發現有絹紋殘跡。洛陽東郊下瑤村殷墓還發現了絲織帳幔隨葬品。北京故宮博物院有周墓出土的玉刀，上面殘留有回紋圖案的織花痕跡。此外，在河北藁城、陝西

寶雞、山東淄博、遼寧朝陽等地，亦有此類文物出土。

春秋戰國時期，這時期的絲綢文物大多出在兩湖地區，此外在廣州南越王墓、陝西秦公一號墓、長沙廣濟橋戰國墓中亦有出土。在已出土的春秋戰國時期的絲織品中，最為重要的是一九八二年一月，在湖北江陵馬山磚場一號墓出土了大量戰國時期絲織品。這些絲織品有錦、羅、紗、絹等，它超過了以前多次發現的戰國時期的絲織品的品種及數量，幾乎包括了戰國時期的所有絲織品品種。秦漢時期的絲織品，已出土的多為漢代的，從已出土的絲織品可以看出，漢代的絲織品比戰國時期有所增多，典型的有蒙古的諾顏烏蘭的匈奴古墓、通瓦拉古墓及著名的湖南長沙東郊馬王堆一號漢墓。新疆的于闐和阿斯塔那等處，還發現了六朝時期的印染品。一九六五年，在敦煌莫高窟一二五、一二六窟中，發現了一些刺繡殘片。

隋唐時期，絲織品工藝水平有了較大的提高。這一時期的絲織品，出土地點多集中在新疆塔里木盆地，吐魯番、青海省都蘭熱水土番墓和陝西省法門寺塔唐地宮等。宋代的絲綢文物，北宋時期的絲綢文物的出土地點有新疆阿

拉爾、內蒙古赤峰、蒙欠營、黑龍江阿城、山西應縣、湖南衡陽等地。南宋時期的絲綢文物多出在江南地區，著名的有福州黃升墓、江蘇金壇周處墓、浙江慈溪宋墓、蘇州瑞光塔和虎丘塔、江西德安宋墓等。元代絲織品中，以織金最為有名，稱為「納石失」，在北京西長安街慶壽寺、新疆烏魯木齊和遼寧大城子等地均有出土，內蒙古自治區集寧市附近的元代集寧路古城遺址，曾發現元代窖藏的一批絲織品。明清時期的絲織品，出土更多，品種極為豐富。北京十三陵的定陵發掘後，出土了大量衣物和絲織品，可以反映明代後期織錦的面貌。

目前，對古代絲織品的老化研究非常缺乏，極大的影響了絲織品的保護，因而，古代絲織品的老化機理和保護研究對我國古代絲織品保護有著十分重大的意義。

二、古代絲織品老化的研究概述

蠶絲纖維形態學研究起始於六〇年代，在七〇年代和八〇年代初，科學家們特別是日本的科學工作者，對其進行了深入的研究。隨著掃描電子顯微鏡技術的發展，蠶絲纖維形態學研究獲得了大量的成果。

一般理論認為，蠶絲是由絲素和絲膠組成的，其中絲素占百分之七十，絲膠占百分之三十左右。（註一）絲素和絲膠都是蛋白質，它們具有氨基酸組成的多肽鏈結構。絲素中含有兩種多肽鏈，一種是分子量為三十五萬左右的 β 鏈，另一種是分子量為二萬左右的 γ 鏈。絲素有分子鏈排列緊密的結晶區和分子鏈排列較

為鬆散的非結晶區及過渡區。肽鏈之間一般通過副價鍵（氫鍵）和二硫鍵連接。小松計一和清水正德認為，絲膠可分為四部分，分別稱絲膠I、絲膠II、絲膠III和絲膠IV（註二），絲膠含大分子量的氨基酸比例較高，結晶度遠小於絲素，大部分為較為鬆散的無規線團結構。絲素包埋在絲膠中，因此絲素比絲膠易受外界因素的侵蝕，而老化剝落。在繅絲的過程中，絲膠I、絲膠II、絲膠III發生溶解，絲膠IV及部分的絲膠II、絲膠III仍然留在蠶絲上。由結構特點可以發現，絲膠是蠶絲中性質不穩定的部分，也是受外界因素侵蝕最易發生變化的部分，因此，絲膠蛋白質的變性與否，程度的大小，對蠶絲性質有很大影響。

目前，世界上對蠶絲的老化研究已有大量文獻報導（註三、四、五、六），主要集中在蠶絲的物理老化、化學老化和生物老化三個方面。使用的方法有IR光譜和鐳射RAMAN、X衍射、電泳技術、TGA熱分析、DSC、TG熱分解、SEM掃描電子顯微鏡、CD圓二色譜等方法。（註七、八、九、十、十一）研究的目的是為了得到性能更好的改性絲綢，（註十二、十三）絲綢文物的研究則相對較少。（註十四）古代絲織物老化機理極有可能因為古代紡織技術不同、時間因素的作用、埋藏環境與實驗室老化研究環境的巨大差異而更為複雜。現在文物保護研究人員越來越認識到了古代絲織物老化機理及現狀分析與評估的研究的重要性，因此，對古代絲織品的研究日益成為必要。

三、形態學觀察

本實驗選用了新疆吐魯番阿斯塔那和浙江黃岩北宋塔出土的絲織品樣品，進行中國南方古代絲織品老化的比較研究。

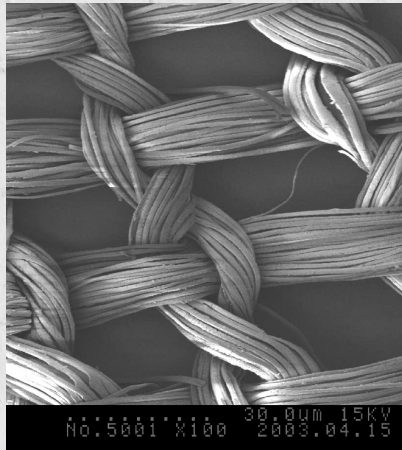
樣品現狀：新疆吐魯番阿斯塔那絲織品樣品，外觀淡紅色，粉化不嚴重，有一定強度。浙江黃岩北宋塔出土的絲織品樣品，單個絲

線，手觸即發生粉化，幾乎沒有強度。

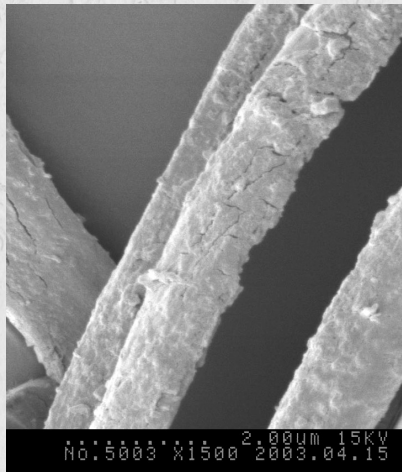
樣品處理：用無水乙醇洗滌兩遍、晾乾，以除去表面吸附的灰塵。

樣品出土地的地理氣候：

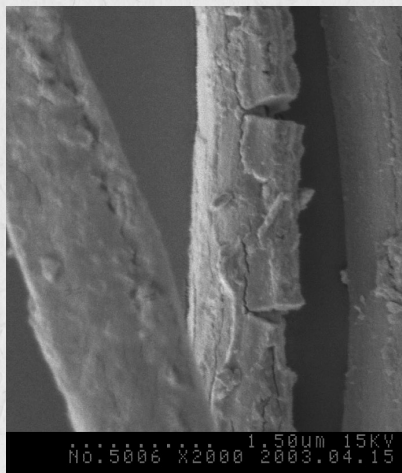
新疆吐魯番地處吐魯番盆地，屬暖溫帶氣候，年降雨量小於二〇〇公釐，是典型的乾旱性氣候。浙江黃岩地處浙江東部，瀕臨東海，



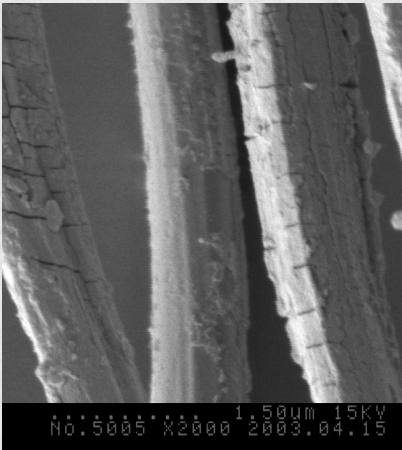
1號樣品纖維電鏡照片(一)
15KV X100



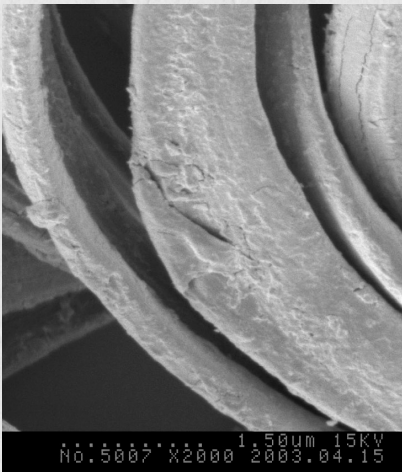
1號樣品纖維電鏡照片(三)
15KV X1500



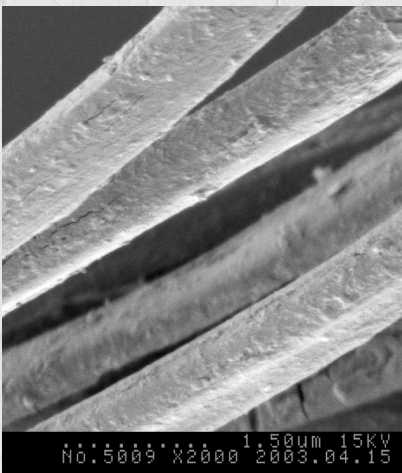
1號樣品纖維電鏡照片(五)
15KV X2000



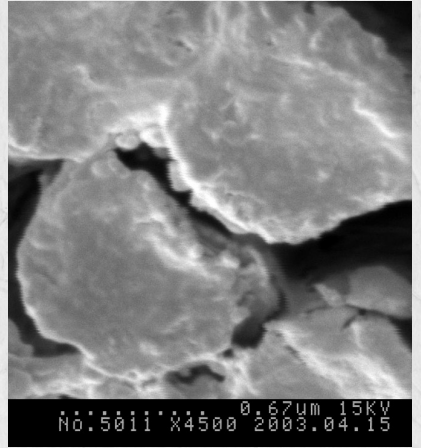
1號樣品纖維電鏡照片(二)
15KV X200



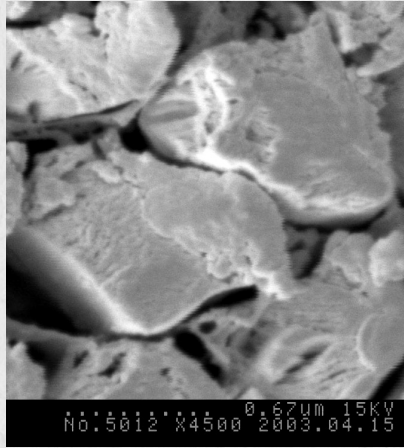
1號樣品纖維電鏡照片(四)
15KV X2000



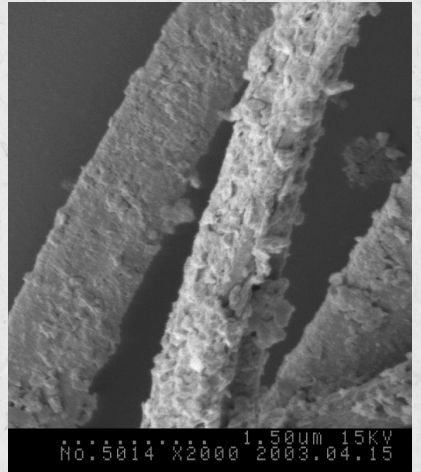
1號樣品纖維電鏡照片(六)
15KV X2000



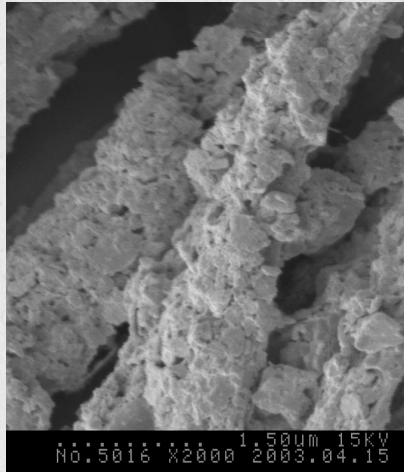
1號樣品纖維截面電鏡照片(七)
15KV X4500



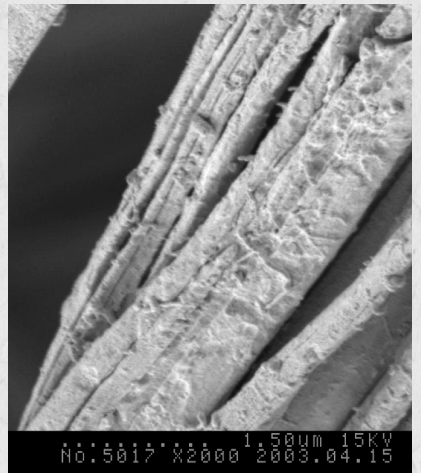
2號樣品纖維截面電鏡照片(八)
15KV X4500



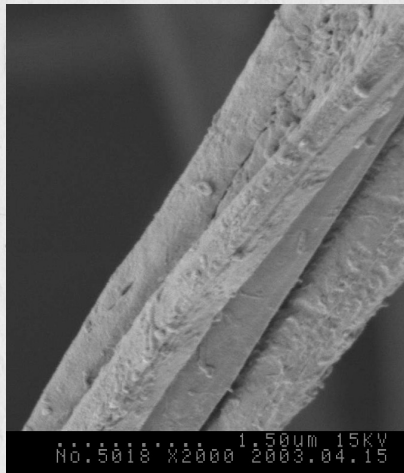
1號樣品纖維電鏡照片(九)
15KV X2000



1號樣品纖維電鏡照片(十)
15KV X2000



2號樣品纖維電鏡照片(十一)
15KV X2000



2號樣品纖維電鏡照片(十二)
15KV X2000

氣候溫暖潮濕，年降雨量約一六〇〇公釐，是典型的濕潤性氣候。

實驗採用S-570型日立掃描電子顯微鏡觀察蠶絲的纖維形態，樣品表面噴金。纖維橫截面的製樣，使用哈氏切片器。

實驗目的：比較兩種樣品纖維形態上的特

點，研究老化(劣化)機理。

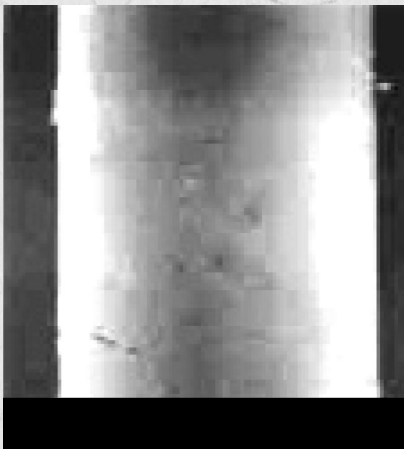
三、實驗結果和討論

與現代蠶絲纖維橫截面電鏡照片(十四)比較，一號樣品纖維橫截面電鏡照片(七)和二號樣品纖維橫截面電鏡照片(八)顯示，纖維橫

截面的形態保存較好，是典型的家蠶絲纖維形態。

將1號樣品蠶絲纖維的電鏡照片(九)和(十)與二號樣品絲線的電鏡照片(十一)和(十二)對比表明，一號樣品表面少量原纖維化，絲纖維外層有大量非晶態物質存在，這種非晶態物質應該是絲膠。說明一號樣品絲膠殘留較多，而二號樣品表面原纖維化傾向遠遠大於一號樣品，基本無絲膠殘留。現代蠶絲纖維電鏡照片(十三)顯示無原纖維化和風化現象，與古代樣品有顯著差別。

乾旱地區的絲織品老化主要是以空氣為介質的風化，空氣老化是逐層剝蝕的過程，首先是蠶絲表面吸附氧氣和水分子，然後發生氧化反應，另一方面，以空氣為介質的熱傳導過程，始終不停地進行著，熱老化始終存在。因此，可以斷定一號絲織品樣品在埋藏環境中，主要存在熱老化和空氣風化兩種老化類型。墓葬中空氣的流動情況、氧和水分的含量，對絲織品的老化影響較大。一般情況下，墓葬環境屬於貧氧、無光照狀態，在吐魯番地區的墓葬中，水分和氧的含量都相對較低。氧化老化和光老化的作用相對較弱，絲膠的剝蝕



現代蠶絲纖維電鏡照片(十三)
15KV X5000



現代蠶絲纖維橫截面電鏡照片(十四)
15KV X5000

並不十分嚴重，因而絲織品保存比較完好。熱老化的研究工作，日本的平林潔(註十五)、Dietrich, Donald R. (註十六)、Randall R. Reese、(註十七)張小梅(註十八)等做了卓有成效的研究。二號樣品的埋葬環境較為潮濕，有大量的地下水存在，水分滲入絲纖維中，首先引起纖維溶脹，然後在金屬離子和微生物的作用下，發生化學和生物老化，當然同時也存在熱老化。但可以認為南方潮濕地區的古代絲織品在埋藏環境中，主要發生的是化學和生物老化，並且由於地下水的升降變化，不斷使絲膠溶失，纖維絲膠含量降低，絲織品強度損失較大，現狀較差。關於絲織品的水解老化，張小梅曾做了較為深入的研究(同註十八)。

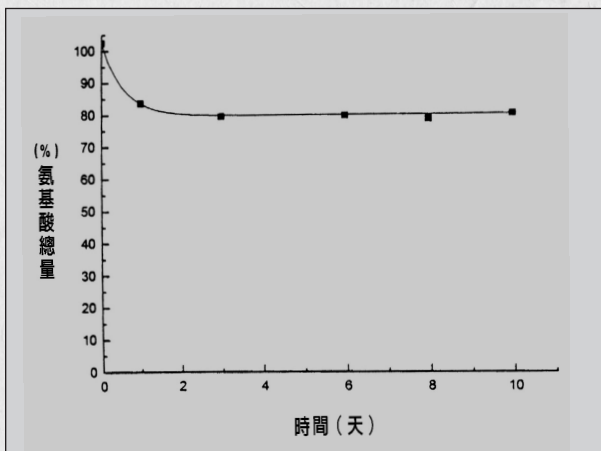
從表一和表二的分析得出，兩種老化的方式比較，以水為介質的老化，是從外層到內層同時進行的，氨基酸總量損失的速度較快。而

以空氣為介質的老化，是從外層向內層逐步發展的，是一種剝蝕過程，速度較以水為介質的老化要慢得多，氨基酸總量損失曲線較為平緩。

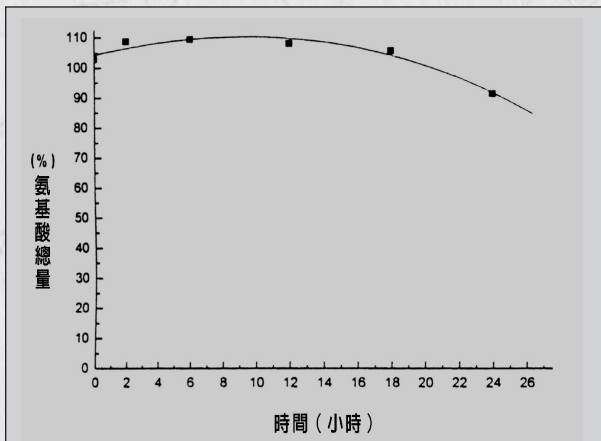
由於蠶絲纖維經編織後，長時間處於編織的應力作用下，纖維上會產生裂隙，其裂隙走向既有橫向又有縱向，橫向裂隙多於縱向裂隙。這很難從一號樣品纖維電鏡照片（五）和（二）兩張照片中看出，究其原因可能是蠶絲纖維在編織過程中，縱向不斷彎曲所致。

五、結論

通過對一號和二號絲織品纖維形態觀察，初步斷定新疆和浙江地區古代絲織品的老化機理存在顯著的差異。新疆地區古代絲織品的老化化是以空氣為介質的風化，這主要由地理環境因素所決定的。而浙江地區地理環境比較潮濕、地下水位較高。因此，古代絲織品的老化則是以水為介質的老化，前者速度較後者慢，絲膠溶失量小，所以保存現狀較好。從上述分



表一 熱老化時氨基酸總量的變化



表二 水解老化時氨基酸總量的變化

析不難解釋北方地區出土的古代絲織品，不論數量和保存現狀都優於南方地區的原因。

致謝：

本文寫作過程中，曾得到奚三彩教授和陳宇岳教授的悉心指教，再此致以衷心的感謝。

註釋：

- 一、蘇州大學、中國絲綢工學院編，高等紡織院校教材：《製絲化學》，中國紡織工業出版社，第二版。
- 二、北條舒正：《統絹の構造》，信州大學。
- 三、平林 潔（日）：《絹研究文獻集》。

- 四、Kuruppillai, R.V.; Hersch, S.P.; and Tucker, P.A., Degradation of silk by heat and light. American Chemical Society, 188th National Meeting, August 26-31, 1984: abstracts of papers, (1984), pp. CELL-21. [English]
- 五、Hu, W.; Yanagi, Y.; Arai, M.; Hirabayashi, K.; and Yoshitake, N., "Effect of humidity on the degradation of silk." Journal of sericultural science of Japan, 52, no. 2 (1987), pp. 127-130. [Japanese]
- 六、Leene, Jentina E.; Demeny, L.; Elema, R.J.; De Graaf, A.J.; Surtel, J.J., "Artificial ageing of yarns in presence as well as in absence of light and under different atmospheric conditions-Condensed final report" Icom committee for conservation. 4th triennial meeting, Venice, 13-18 October. Preprints, (1975) pp.75102-1-11.
- 七、田井繁…〈蠶絲纖維結構の形態研究〉・《化学繊維》, 8, no. 4(1987), pp.197-201.
- 八、Yanagisawa, Taka. "Examining Japanese wall-paintings (from the 7th through 14th centuries) using physico-optical methods." Book. International symposium on the conservation and restoration of cultural property: conservation and restoration of mural paintings (II), November 18-21, 1984, Tokyo, Japan, International symposium on the conservation and restoration of cultural property: cultural property and analytical chemistry, 27-30 November 1978, Tokyo and Tsukuba, Japan. Suzuki, T. and Masuda, K., Editors (1985), pp. 185-198. [English]
- 九、Okamoto Susumu; Kikuchi Masao "The decomposition of silk fibroin by sunlight V. On the discrySTALLIZATION of the crystallization parts of silk by light" Nippon Sanshigaku Zasshi, Prevention of Deterioration Abstracts Vol.27 1958 December (1960-61) pp.367-373.
- 十、Bhat, N.V.; Nadjiger, G.S., "Effect of nitrogen plasma on the morphology and allied textile properties of tussar silk fibers and fabrics" Textile research Journal Vol.48 No.12, December 1978 pp.685-691.
- 十一、Barnard, Noel, Monographs on far Eastern History 4. Scientific examination of an ancient Chinese document as a prelude to decipherment, translation and historical assessment — the Ch'u silk manuscript, 1971. Canberra: The Australian National University
- 十二、任煥、陳宇明、林紅、楊簡剛…〈低溫氧等離子體處理真絲纖維性能的影響〉・《絲綢》二〇〇一年第十二期。
- 十三、鄭利雲、陳宇明、盛家謙、王煒…〈微波輻照後的真絲纖維結構及性能研究〉・《絲綢》二〇〇一年第四期。
- 十四、田井繁(田)…〈蠶の繭結構〉・《縮研究文獻集》。
- 十五、張小梅…〈古代絲織品保存現狀分析及糟朽絲織品加固保護研究〉・北京大學博士研究生學位論文・二〇〇一年五月。
- 十六、Dietrich, Donald R.; Hansen, Eric; Ginnell, William S., "Effects of light and heat stress on silk fabric" pp.1-14.
- 十七、Randall R. Breece, "General effects of ageing on textiles" JAIC 1986, Volume 25, Number 1, Article 4 (pp. 39 to 48).
- 十八、張小梅、張曉龍…〈古代絲織品的顯微結構分析〉・International congress on archaeology science, Beijing 2002. 12.