



出土青铜酒器残留物分析的尝试

◆ 杨益民
 ◆ 郭怡颖
 ◆ 马颖
 ◆ 王昌燧
 ◆ 谢尧亭

(中国科学院研究生院科技史与科技考古系)

(山西省文物考古研究所)

摘要 利用快速溶剂萃取法,从出土青铜酒器内的土壤中提取有机残留物,对其作高效液相色谱定性分析,发现其中含有酒石酸,表明这些青铜酒器在下葬时可能盛着酒。快速溶剂萃取法的萃取剂为1%磷酸(体积比)溶液,较之传统有机溶剂,操作时更为方便和安全。此方法可推广于陶器中残留物的分析,具有较为广泛的应用前景。

关键词: 酒,土壤残留物,酒石酸,快速溶剂萃取,高效液相色谱

Abstract In this article, accelerated solvent extraction method was used to do residue extraction for the soil samples of unearthed bronze vessels, and HPLC analysis was used to do qualitative analysis, which has detected tartaric acid. This fact may suggest that they might contain fermented beverage when burying. The solvent was 1% (vol) phosphoric acid, which is more safe and environment-friendly than traditional organic solvents. This method could be extended to the pottery soil residue analysis.

Key words Fermented beverage, Soil residue, Tartaric acid, Accelerated solvent extraction, HPLC

前言

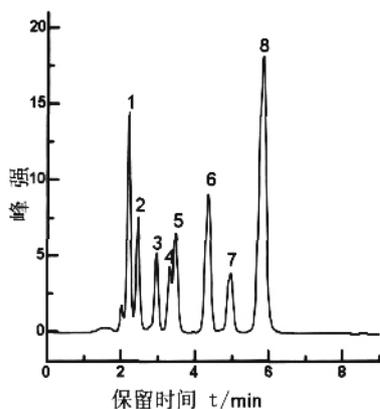
酒与人类的生活密切相关,酒的起源、发展和贸易,反映着古代社会政治、经济和科技等方面的丰富信息,因此,人们常将酒文化视为古代文明的重要组成部分。

我国考古发掘中与酒有关的遗存也颇多,出土的液体酒有河南信阳商代墓葬中铜卣内保存的酒^①、战国中山王墓酒^②、满城汉墓酒^③、西安西汉古酒^④等,酿酒遗址如河北藁城台西遗址中的酿酒作坊^⑤、四川成都水井街酒坊遗址^⑥等;考古学家推测为酿酒、盛酒所用酒器则有:新石器时代裴李岗文化的双口壶^⑦、仰韶文化的彩陶双连杯、陶漏斗器、小口尖底瓶、小口壶^⑧等,龙山文化的陶盃、罍、鬯^⑨、蛋壳

黑陶高柄杯等。进入青铜时代,青铜礼器中酒器占有很大比重,如觚、爵、罍等。除了有文献记载证实为酒器的青铜器之外,其他盛器——尤其是新石器时代的陶器,并没有直接证据能够证明其确为酒器,这就给器物功能判断、酿酒起源研究带来了困难,对此存在不同看法^{⑩⑪⑫}。

需要指出的是,古代西方以葡萄酒的生产闻名,而中国古代则以谷物发酵酒为主要特色。酒的主要成分为水和酒精。非封闭环境下,酒颇难长期保存,因此,考古学家多根据器型、铭文等来判断陶器、青铜器是否和酒相关。国外的相关研究指出,陶器为多孔材料,用它盛装葡萄酒后,往往能吸附难以挥发的酒石酸或酒石酸盐。今人分析陶片所含的

* 本工作由中科院研究生院人才基金和中科院知识创新方向性项目(KJJC3.SYW.N12)资助。



图一 8种有机酸混合标准溶液色谱图

Fig.1 The chromatogram of eight organic acid standard

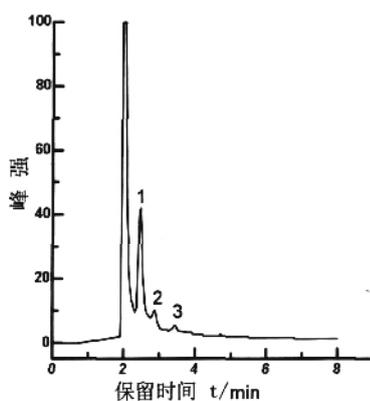
1. 草酸(oxalic acid); 2. 酒石酸(tartaric acid);
3. 苹果酸(malic acid); 4. 乳酸(lactic acid);
5. 乙酸(acetic acid); 6. 柠檬酸(citric acid);
7. 琥珀酸(succinic acid); 8. 富马酸(fumaric acid)

残留物,若发现酒石酸,常可推测相应陶器和葡萄酒相关^①。国内的有关研究表明,现代米酒、啤酒等谷物发酵酒中同样含有酒石酸^{⑤⑥⑦},其暗示中国的古代酒器内也应残留有微量酒石酸。例如,河南舞阳贾湖和山东日照两城镇遗址出土的部分陶片中皆检测有酒石酸^⑧。中国古代青铜文明举世闻名,青铜酒器的种类颇为繁多,与陶器不同,青铜酒器的器壁致密,其器体内难以渗入酒石酸;然而,很多墓葬出土的青铜酒器,考古学家多推测其下葬时曾盛有酒。不难理解,随着水、酒精的自然蒸发和挥发,残留酒石酸有可能沉淀在内器壁表面。墓室崩塌、铜器积土后,直接接触内器壁的土壤也将吸附有酒石酸。由于古代液态酒出土的几率甚小,因此,分析青铜器内土壤的有机残留物,借以探索青铜器与酒的关系,不失为理想的选择。鉴于此,本文尝试采用快速溶剂萃取法(Accelerated Solvent Extraction, ASE),从出土青铜器内的土壤中提取有机残留物,进而再利用高效液相色谱(HPLC)进行定性分析,发现其中含有酒石酸。

ASE是一种较为新颖的样品提取技术,相对于传统萃取方法,具有溶剂用量少、操作简便、回收率高等优点^⑨。该技术已广泛应用于环境、药品、聚合物和食品等领域的痕量有机物萃取,但在考古领域的应用尚鲜见报道。

样品与实验

1. 样品来源



图二 cj1的色谱图

Fig.2 The chromatogram of cj1

1. 酒石酸(tartaric acid);
2. 苹果酸(malic acid);
3. 乙酸(acetic acid)

2004年至2005年,山西绛县横水西周墓地发掘时,发现了西周棚伯及其夫人墓,时代为西周中期的穆王时期或稍晚^⑩。棚伯夫人墓(编号M1011)随葬的青铜器中有若干酒器,考古学家推测它们下葬时有可能盛有酒。该墓的酒器铜盃(编号58)和铜觶(编号62)内底与土壤的接触面有一黑色薄层,从这两件铜器内底选取土样连同黑色薄层各一份,分别编号为cj1和cj2,作为分析样品。

2. 样品前处理

样品带回实验室后,我们戴上一次性手套将其捏碎,平摊在铁盘上使之自然风干。然后选取适量样品,置于玛瑙研钵中研磨成粉状,倒入磨口瓶备用。

3. 样品提取

从磨口瓶中称取cj1和cj2样品各2g,在美国戴安公司快速溶剂萃取仪上分别进行有机酸萃取。具体的操作步骤为:将样品置于11mL提取池(未使用分散剂)中,用1%磷酸溶液(体积比)作为萃取液,在系统压力为1000psi、温度为120的条件下,将样品加热6min,然后,静态萃取5min,清洗体积为萃取池体积的50%氮气吹扫60s,先后循环2次。

采用戴安Ultimate 3000型高效液相色谱仪,定性分析上述萃取所得样品。分析条件为:AP 0.1μm滤膜、Dionex Acclaim OA柱系统(有机酸专用分析柱,5μ,4.6×150mm),100mM KH₂PO₄流动相,用磷酸调其pH至2.6,流速为0.6ml/min,柱温30℃,

UV检测器 检测波长 210nm,以草酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸和富马酸等八种有机酸为分析标样,标样图谱见图一。

结果与讨论

表一为高效液相色谱定性分析的结果。该表显示,样品cj1和cj2皆含有一定量的酒石酸。如前所述,与葡萄酒相同,谷物发酵酒也含有酒石酸。既然棚伯夫人墓出土铜盃和铜觶中的土样中检测有酒石酸,那么可据此推测,这两件铜器在下葬时应盛有酒。

表一液相色谱分析结果(峰面积)

样品编号	酒石酸	苹果酸	乙酸
Cj1	4.3018	2.4941	0.2288
Cj2	5.3646	未检出	0.2582

本项工作表明,出土青铜器内残留物的分析,可望获取古代酿酒和其它食物的信息。顺便指出,出土青铜器和陶器内残留物的分析,是科技考古领域的重要研究内容,国际上关于古代残留物分析的工作已开展数十年,并取得了十分丰硕的成果。相比之下,国内对这一领域的研究似乎重视不够,至今仍罕见相关报道。为此,希望本工作能成为引玉之砖,有效地推动相关研究的开展。

一般说来,国外提取陶片残留物中的有机酸时,多使用甲醇、氯仿等有机溶剂^⑭,而本项工作采用的是1%磷酸溶液(体积比),它可明显降低有毒试剂的影响,而采用HPLC进行定性分析时,有关操作也更加便宜和安全。

食性分析指出,C3类植物(如水稻、葡萄等)的 $\delta^{13}C$ 约为-27‰,而C4类植物(如小米、高粱等)的 $\delta^{13}C$ 则在-13‰左右^⑮,这样,若对酒石酸作碳同位素分析,原则上可明确上述样品的酿酒原料为C3类或C4类粮食。

结论

本文利用快速溶剂萃取法和高效液相色谱技术,萃取并分析了棚伯夫人墓出土铜盃和铜觶中的土壤样品,建立了相关分析流程。分析结果表明,两件铜器中的土壤样品皆含有酒石酸,据此推测这两件青铜酒器下葬时曾盛有酒。

快速溶剂萃取法所用溶剂为1%磷酸溶液,相比传统有机溶液,无论是有机酸的萃取,抑或是HPLC分析,相关操作皆更为便宜和安全,值得进一步推广。

注释:

① 河南省信阳地区文管会、河南省罗山县文化馆:《罗山天湖商周墓地》,《考古学报》1986年第2期。

② 刘来成:《河北平山县战国时期中山国墓葬发掘简报》,《文物》1979年第1期。

③ 中国社会科学院考古研究所,河北省文物管理处:《藁城汉墓发掘报告》,文物出版社,1980年。

④ 西安市文物保护考古所:《西安北郊枣园大型西汉墓发掘简报》,《文物》2003年第12期。

⑤ 《藁城台西商代遗址》,文物出版社,1985年。

⑥ 成都市文物考古研究所、四川省文物考古研究所:《四川成都水井街酒坊遗址发掘简报》,《文物》2000年第3期。

⑦ 李仰松:《战国谷物酿酒起源新论》,《考古》1993年第6期。

⑧ 李仰松:《对我国酿酒起源的探讨》,《考古》1962年第1期。

⑨ 张子高:《论我国酿酒起源的时代问题》,《清华大学学报》1960年第7期。

⑩ 包启安:《史前文化时期的酿酒(一)酒的起源》,《酿酒科技》2005年第1期。

⑪ 包启安:《史前文化时期的酿酒(二)——谷芽酒的酿造及演进》,《酿酒科技》2005年第7期。

⑫ 包启安:《史前文化时期的酿酒(三)曲酒的诞生与酿酒技术进步》,《酿酒科技》2005年第10期。

⑬ 袁翰青:《中国化学史论文集》,三联书店,1956年。

⑭ Vernon L. Singleton. An Enologist's Commentary on Ancient Wine: Patrick E. McGovern. Food and Nutrition in History and Anthropology (Vol. 11) [M], Singapore: Gordon and Breach Publishers, 2000: 67-77

⑮ 王玉君、李烈英、孙永乐等:《高效液相色谱法分析色酒中有机酸的研究》,《色谱》1991年第9期。

⑯ 史亚利、刘京生、蔡亚岐等:《离子交换色谱法同时测定啤酒中有机酸和无机阴离子》,《分析化学研究报告》2005年第33期。

(下转第107页)

莞市三处贝丘遗址调查》，《考古》1961年第12期。

⑧ 广东省文物考古研究所：《普宁市虎头埔新石器时代遗址发掘报告》，《揭阳考古（2003-2005）》，科学出版社，2005年。

⑨ 广东省文物考古研究所：《揭东县面头岭墓地发掘报告》，《揭阳考古（2003-2005）》，科学出版社，2005年。

⑩ 广东省文物考古研究所、汕头市文物管理委员会、澄海市博物馆：《澄海龟山汉代建筑遗址》，《澄海龟山汉代遗址》，广东人民出版社，1997年。

⑪、⑬、⑳ 郑卓：《潮汕平原全新世孢粉分析及古环境探讨》，《热带海洋》9卷2期，1990年。

⑫、⑯、⑰ 李平日、黄镇国、宗永强、张仲英：《韩江三角洲》，海洋出版社，1987年。

⑭ Lee, R.B.1969. !Kung Bushman Subsistence: An input-output Analysis. Environment and Cultural Behavior: Ecological Studies in Cultural Anthropology. (A.P. Vayda ed.), New York: The National History Press.

⑮ a.Zarky, A. 1976. Statistical Analysis of Site Catchments at Ocos, Guatemala. The Early Mesoamerican Village. (K.V. Flannery ed.), New York: Academic Press; b.李果：《资源域分析与珠江

口地区新石器时代生计》，《华南及东南亚地区史前考古》，文物出版社，2006年。

⑱ 揭阳考古队、揭阳市文化局编：《揭阳的远古与文明》，公元出版有限公司，2003年。

⑲ a.曾昭璇：《韩江三角洲》，《地理学报》23卷第3期，1957年；b.郑卓：《潮汕平原全新世孢粉分析及古环境探讨》，《热带海洋》9卷2期，1990年。

⑳ a.李平日、黄镇国、宗永强、张仲英：《韩江三角洲》，海洋出版社，1987年；b.詹文欢等：《粤东沿海全新世海滩岩的特征及其反映的海平面变化》，《热带海洋》17卷2期，1998年；c.方国祥、李平日、黄光庆：《粤桂沿海全新世海平面变化》，《中国全新世大暖期气候与环境》（施雅风主编），海洋出版社，1992年。

㉑ 陈国能：《韩江和榕江三角洲全新世海水进退的初步认识》，《海洋通报》3卷6期，第39-44页，1984年。

㉒、㉓ 詹文欢等：《粤东沿海全新世海滩岩的特征及其反映的海平面变化》，《热带海洋》17卷2期，第30页，1998年。

(责任编辑:至慧)

(上接第110页)

⑰ 吴飞燕、贾之慎、朱岩：《离子色谱电导检测法测定酒中的有机酸和无机阴离子》，《浙江大学学报》（理学版）2006年第33期。

⑱ 麦戈文、方辉、栾丰实等：《山东日照市两城镇遗址龙山文化酒遗存的化学分析》，《考古》2005年第3期。

⑲ 牟世芬：《加速溶剂萃取的原理及应用》，《环境化学》2001年第20期。

⑳ 山西省考古研究所、运城市文物工作站、绛县文化局：《山西绛县横水西周墓发掘简报》，《文

物》2006年第8期。

㉑ Patrick E.McGovern,Juzhong Zhang, Jigen Tang et al.: Fermented beverages of pre- and proto-historic China [J]. PNAS, USA, 2004, 101: 17593-17598

㉒ 胡耀武，王昌燧：《中国若干考古遗址的古食谱分析》，《农业考古》2005年第3期。

(责任编辑:至慧)