

我国古代文明中的有机化学教学元素

中山大学 材料科学与工程学院 张建勇
中山大学 化学工程与技术学院 杨祖金

摘 要：中华民族有五千多年的灿烂文明，层出不穷的重要考古发现蕴含了丰富的有机化学教学元素。最新的考古研究，依靠有机化学及相关科学知识，揭示了中华文明酒、醋、茶、化妆品、香料等重要发明的图景，证明酒和茶等发明远远早于相关文字记载。

关键词：中华文明 考古发现 有机物 酒 茶

文章编号：2095-6711-11-2023-13-0028

中华文明源远流长、博大精深，在五千多年漫长文明发展史中，中国人民创造了璀璨夺目的中华文明。2022年5月27日在十九届中央政治局进行第三十九次集体学习，内容是深化中华文明探源工程，习近平总书记发表重要讲话。中华文明探源工程运用化学等前沿学科的最新技术分析我国古代遗存，取得了显著成绩，实证了我国一万年的文化史和五千多年的文明史，拓展了对我国五千多年文明史的认知。本研究结合最新的考古发现，对我国古代文明中有关酒、醋、茶、化妆品、香料等的有机化学元素进行挖掘，以期把考古发现的最新成果引入化学课堂教学环境，从而更好地认识和认同中华文明，坚定文化自信，提升教学效果。

在古代遗存中，经过漫长的时间，有机物受到埋藏环境因素的影响从而发生复杂的物理、化学和生物降解过程通常很难保持下来，但是在一些特殊环境中（如干燥、寒冷、密闭或饱水）仍有可能保存下来。通过对保存下来的有机残留物进行提取并利用检测手段进行定性和定量分析，获取古人活动的信息并进行研讨，从而对人类文明进行探索。有机物不仅可以附着在陶器等容器的器壁表面上，同时由于陶器具有疏松多孔的硅酸盐结构，在使用过程中有机分子可以吸附在陶器的多孔器壁内部。陶器是中华文明发展早期使用最为频繁的生活用具，陶片在古遗址中大量存在，是有机残留物的重要来源之一。例如，陶器能吸附酒中难挥发性的酒石酸盐，在使用过程中能吸附脂类分子。陶器的孔结构能够避免被吸附的有机小分子流失和进一步降解，从而较好地保存有机残留物。有机残留物涉及的生物大分子包括核酸、脂类、蛋白质、多糖类、植物淀粉粒、植物硅酸体等，涉及的有机小分子物质有酒石酸、黍素、茶氨酸、咖啡因、脂肪酸、萜类化合物等。

一、酒

中国有源远流长的酒文化历史，酒器和酒文化是礼制的重要组成部分。酒是由粮食、花、果等发酵而来。利用富含淀粉的谷物酿酒主要包括糖化和发酵两个过程，首先利用淀粉酶把淀粉转化为糖，接着利用酵母把糖转化为酒精和 CO_2 。用谷物粮食酿造酒的技术已经存在几千年。在商代甲骨文中有关于酒的文字记载（酒、醴、鬯）。《尚书·商书·说命》记载：“若作酒醴，尔惟麴蘖。”战国时赵国的史书《世本》记载：“帝女仪狄始作酒醪，变五味，少康作

秫酒。”把酒之发明归结到仪狄和少康（也叫杜康）。《诗经·大雅·江汉》记载：“厘尔圭瓚，秬鬯一卣。”说明作为粮食的黍是酿酒的原料。北魏时期农学家贾思勰在《齐民要术》中系统总结了古代的酿酒技术，包括八例制曲工艺和四十余例酿酒工艺。

根据考古研究，酿酒的起始年代要早得多。距今约9000年的河南舞阳贾湖遗址，发现一些陶器碎片上的沉淀物中含有酒类挥发后的酒石酸，并推测这些陶器曾经盛放过以稻米、蜂蜜和水果发酵而成的酒饮料。酒石酸，即2,3-二羟基丁二酸，是一种二元有机羧酸，存在于葡萄等多种植物中，化学性质稳定，容易形成酒石酸盐或酒石酸沉淀保存下来。距今约8000年的河南新郑裴李岗遗址发现用于酿酒和储酒的陶壶，以及可能用于过滤发酵酒液的漏器和用于温酒的炊具鼎，在陶器内壁残留物中发现含有酒石酸。距今6000—5000年仰韶时代发展了用于液态发酵法的小口尖底瓶，其便于密封的小口设计有利于形成厌氧环境，有利于酵母把糖转变为酒精和 CO_2 。距今5000年前的陕西西安米家崖遗址发现阔口罐、漏斗、小口尖底瓶等陶器组成成套的酿酒工具，在食物残渣中化验出大量草酸钙成分。草酸钙也称啤酒石，被认为是酿造啤酒的副产品。距今4800年前的山东莒县陵阳河大汶口文化遗址发现一组成套的酿酒用具，有沥酒漏缸、接酒盆、盛酒瓮、大口尊等实物。距今4000年前后的龙山晚期到夏早期石峁遗址皇城台发展了半固态发酵法的酒器组合，使用大口瓮酿酒，用鬯、盃类陶器温酒，用陶杯饮酒。西汉时期的江西海昏侯墓中发现了由青铜釜、拥有内外腔的青铜甑和一套组合式的豆形器盖三部分自下而上组成的青铜蒸馏器，蒸馏器具备蒸馏酒的加热、冷凝和承露三种功能。

酒的主要成分是水 and 乙醇，在非封闭环境下难以长期保存。经过漫长的岁月，酒中醇、酯、醛等小分子有机物挥发流失，同时大分子物质经过一系列物理化学变化及微生物作用降解为小分子。科学家通过对酒类非挥发性残留物进行分析，能够提取酒的产生发展和酿酒技术的相关信息。例如，2004—2005年在山西绛县横水西周中期墓地发现了青铜酒器，对其中的青铜盃和青铜觶进行残留物分析，发现酒石酸、苹果酸和乙酸。酒石酸存在于粮食发酵酒中，常用于判断酿酒的主要原料。同时，乳酸、草酸、苹果酸、丙酮酸、柠檬

酸、富马酸等有机酸也存在于粮食发酵酒中。

在一些情况下,如果酒器密封良好,尤其古代青铜酒器器壁致密,加上器盖密封良好,酒可能幸运地保存下来。例如,1979年在河南罗山县莽张天湖商代遗址出土一件青铜夔纹提梁卣,密封良好装满液体酒,经鉴定含有甲酸乙酯,具有果香气味。1977年,在河北平山中山王厝墓中发现战国时期的由铜盖密封的二个铜壶,由于壶盖和壶口扣合紧密,并且后期生锈增加了密封度,里边分别封装有墨绿色和浅翡翠绿色的酒液,出土时尚还具有浓郁的酒香。在经过漫长岁月后,绝大部分酒精已挥发,残留液经鉴定含有乙醇、脂肪、糖等成分。2012年从陕西省宝鸡石鼓山西周墓一个青铜卣中发现了液体并鉴定为红酒。2003年西安北郊的凤鸣原西汉古墓,一件出土的密封青铜钟里发现了绿色的酒。2003年在陕西西安枣园遗址出土一座密封完整的鎏金凤鸟铜钟,盛有重达26公斤的青绿色液体,证明是西汉早期的古酒。这些古酒因为存放时间漫长酒器中的铜等金属离子进入酒中从而呈现绿色。2020年在河南三门峡发掘出土一个西汉早期的密封良好的鹅首曲颈青铜壶,其中的液体经分析为药酒。2020年山西垣曲北白鹅墓地出土春秋早期的尚有液体残留物的铜壶,发现含有较多挥发性有机物和有机酸。残留物中包括较多乙醇、乙酸、乙酸乙酯,同时也含有酒石酸、丁香酸、富马酸、苹果酸、琥珀酸、草酸、乳酸等有机酸,以及酯类、醇类和糖类物质等。其中发现较多来自锦葵色素的丁香酸,存在于许多水果中,是果酒的标记物,证实为古代果酒类遗存。

我国古代以谷物发酵酒为主,对于酿酒的谷物来源研究表明,在春秋和西汉时期的多个青铜酒器残留物中发现有黍素的存在,证明粮食作物黍被用于酿酒,这也证实了相关文字记载。黍素是一种存在于小米中的五环三萜甲基醚类化合物,在其他种植作物中少见,常用于确定小米的存在。2019年,河南周口淮阳时庄遗址发现了一个夏代早期的大的粮仓城。在仓储遗迹的内部发现了黍素的存在,证明早在夏代早期这里存储过粟或黍等粮食作物。另外在距今四千多年的青海省民和县喇家村遗址发现一只倒扣的碗,在其中的条状物中发现了黍素,确定这是一碗四千多年前用小米做成的面条。

二、醋

用粮食谷物作原料利用微生物发酵来酿造醋的技术也存在了几千年。在粮食谷物发酵过程中,其中谷物淀粉首先糖化,再经过发酵分解为酒精,酒精再经过醋酸菌发酵氧化形成谷物天然醋,古代称为酢、酏,醢或苦酒等,主要成分是醋酸。酒和醋应起源于同一时期,因为在古代技术和设备不成熟时谷物淀粉的糖化、酒化和氧化往往难以控制。根据《世本》记载,醋和酒都是仪狄发明的。《周礼》有“醢人掌共五齐、七菹,凡醢物。”的记载。西汉时期《礼记》有“浆水,醢,滥”,是有关小米醋的记载。北魏时期贾思勰在《齐民要术》中系统总结了制醋方法,按醋名有21种方法。1995年湖南沅陵虎溪山西汉古墓出土大量竹筒,在竹筒上记载了古代的食谱,出现了酒、醋等调味料。1972年在嘉峪关一批魏晋时期壁画墓中发现一幅“滤醋图”,展现了古代酿醋的场景。

画面中有一条长案,案上放着三个陶罐,有醋从陶罐上的孔中流出,案下有两个盆,用来接醋。制醋时用麦子做原料,炒熟加入醋曲发酵,然后加水放阳光下晒到变成紫红色,放入陶罐中过滤得到紫红色的醋。

三、茶

古代很多植物用于药物和茶叶。茶叶起源于中国,中华茶文化源远流长。东晋常璩在《华阳国志·巴志》中记载“周武王伐纣,实得巴蜀之师,丹漆茶蜜,皆纳贡之”。当时没有“茶”字,而是以“荼”来记载。最早关于饮茶买茶的记载出自西汉王褒所写的《僮约》,明确记载了茶叶,“脍鱼包鳖,烹茶尽具。”“武阳买茶,杨氏担荷。”。唐代陆羽所著《茶经》是最早、最完整、最全面介绍茶的论著。

经过考古发掘和科学检测,发现了远早于文献记载的茶叶。浙江余姚田螺山遗址发现了与现代侧柄陶茶壶极为类似的陶壶,并发现距今6000年左右山茶属植物的树根,是人工种植茶树遗存,在遗留树根中通过高效液相色谱检测出高含量茶氨酸。茶氨酸,即N-乙基-L-谷氨酰胺,是茶叶中的特征氨基酸,是茶汤的主要呈味物质之一。咖啡因,即1,3,7-三甲基黄嘌呤,是茶叶的另一个生物标记物。2018年在山东邹城邾国故城遗址原始瓷碗中发现战国早期的茶叶的碳化残留物。对残留物中的茶氨酸和咖啡因两个茶叶生物标记物进行分析表明是煮泡过的茶叶。1998年在西安汉阳陵的外藏坑发现了距今2100多年的茶叶,出土的茶叶植物遗存经检测含有丰富的茶氨酸和咖啡因。

四、化妆品

提取动物脂肪作为基质制作化妆品在战国时期医书《五十二病方》中有记载。北魏时期《齐民要术》记载了用牛脂制作美容面脂的方法。2017年陕西澄城刘家洼芮国遗址中发现一个春秋时期的密封微型铜罐,罐内保存有固体残留物,证明是一种男性美白化妆品。经鉴定其中含有的有机成分为牛脂,并以牛脂为基质混合了一水碳酸钙颗粒。牛脂主要由脂肪酸、甾醇、二酰基甘油和三酰基甘油的混合物组成,具有较高的十八烷酸含量和较高的十八烷酸/十六烷酸比值。2020年山西垣曲北白鹅墓地出土多件春秋早期的微型方形或车形铜盒,其中一个铜盒里面的残留物发现有动物脂肪、植物精油和朱砂等,证明是以动物脂肪为基质的女性美容化妆品。另一个铜盒中发现方解石、文石等矿物类成分,证实为女性美白类美容化妆品。化妆品中植物精油通常取自草本植物的花、叶、根、果实等,由多种芳香物质所构成,含有醇类、醛类、酸类、酚类、丙酮类、萜烯类成分。

对脂类物质的分析可以鉴定区分古代动植物类群,并判断其生物来源。生物体内脂类物质包括脂肪酸和醇形成的酯类化合物及其衍生物。脂肪酸是动物脂肪和植物油的基本构成物质,各种脂肪酸的构成比例和物种有关,常以甘油三酯形式存在。生物体内脂肪酸一般由直链偶数碳链组成,分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸中的碳碳双键容易氧化导致降解,降解产物更易溶于水从而流失。分析不同长度碳链和不同饱和程度的脂肪酸的组合,对脂肪酸进行碳稳定同位素分析,可以区分各物种的脂质残留物。2020年

甘肃酒泉西沟遗址出土魏晋时期的铜甗釜里面有白色的膏状残留物，并有食物变质的味道。其中检测到饱和正构脂肪酸十八烷酸（又名硬脂酸，C18:0 脂肪酸）和十六烷酸（又名棕榈酸，软脂酸，C16:0 脂肪酸），且二者比值较高，符合动物脂肪降解后的特征。在长期埋藏过程中，不饱和脂肪酸的降解比饱和脂肪酸快，因此只检测到少量 C18:1 脂肪酸。通过测定单体碳同位素值，推测有机残留物为牛羊油脂。

五、香料

香料不仅具有食用和药用价值，还用于祭祀和宗教，是体现传统礼制文化的一个载体。先秦时期，香料主要有我国本土所产的花椒、兰草、桂等。如《韩非子》记载“熏以桂椒”。西汉以后，尤其是唐朝，大量外来香料通过陆上丝绸之路和海上丝绸之路运抵中国。

香料作为有机质难以长期保存，宋代以前的香料实物出土很少。2008 年，南京报恩寺阿育王塔出土了北宋时期的木本香料，经鉴定为沉香（白木香）和乳香香料。1974 年在福建泉州湾发掘的宋代沉船中发现含有乳香和降香的固体香料，在海水淹没七百年后乳香的多数成分未发生显著变化。乳香主要分布于红海沿岸以及印度等地，是橄榄科植物乳香树树皮渗出的树脂，也是一种中药材，主要成分有乳香酸类五环三萜化合物、四环三萜类化合物、大环二萜类化合物等。沉香的化学成分包括倍半萜类化合物、芳香族化合物和 2-（2- 苯乙基）色酮衍生物。1987 年陕西法门寺地宫发现唐代的香料多产于域外，有榄香、沉香、乳香以及由沉香木和乳香混和制成的和香。对其中一个香料样品进行分析发现有五环三萜化合物，包括 α - 香树脂醇和 β - 香树脂醇，与榄香脂的特征相符。在另一个样品中检测到 2-（2- 苯乙基）色酮类化合物，证明是沉香。而在和香样品中，检测到 2-（2- 苯乙基）色酮类化合物以及乳香的三萜类特征标记物，包括 α - 乳香酸、 β - 乳香酸的热裂解产物及其衍生物，证明是由沉香木和乳香混和制成的和香。

六、结语

酒、醋、茶、化妆品和香料等发明体现了人类探索大自然奥秘的历史，这些重要发明是中华文明的重要组成部分。最新的考古发现依靠有机化学及相关前沿学科知识提升了对这些重要发明的认识，补充了传世文献对中华文明早期酒和茶的文字记载的空白，拓展了对中华早期文明的认知。将考古发现的相关最新成果与课堂教学内容融合在一起，可以促进不同学科之间的交叉融合，促进自然科学和社会科学交叉，有助于学生了解中华文明五千多年发展史，以期实现知识传授，能力培养，并进行价值引领，有助于培养家国情怀，坚定文化自信，实现中华民族伟大复兴。

参考文献：

[1]杨益民. 中国有机残留物分析的研究进展及展望[J]. 人类学学报, 2021
[2]陈洪波. 中国酿酒起源考古研究综述[J]. 南方文物, 2020
[3]P. E. McGovern, J. Zhang, J. Tang, et al. Fermented

beverages of pre- and proto-historic China [J], Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004
[4]刘 莉, 王佳静, 刘慧芳. 半坡和姜寨出土仰韶文化早期尖底瓶的酿酒功能[J]. 考古与文物, 2021
[5]王树明. 陵阳河墓地综述[J]. 史前研究, 1987
[6]贺娅辉, 刘 莉, 邵 晶, 等. 陕西榆林石峁遗址皇城台地点酒类残留物及相关陶器分析[J], 2022
[7]杨益民, 郭 怡, 马颖等. 出土青铜酒器残留物分析的尝试[J]. 南方文物, 2008
[8]温 睿, 王乃慧, 李引丽等. 红外光谱高效液相色谱法鉴定出土酒残留物[J]. 西北大学学报（自然科学版）, 2018
[9]欧潭生. 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 [J]. 考古学报, 1986
[10]J. Li, J. Yang, J. Cao, et al. Characterization of liquor remains in Beibaie site, central China during the 8th century BCE[J]. Microchemical Journal, 2022
[11]Y. Zhang, Q. Dai, Y. Liu, et al. Lipid residue analysis of Chinese ritual bronzes: Methodological and archaeological implications[J], Journal of Archaeological Science, 2022
[12]程启坤. 对田螺山遗址中发现六千年前人为种植的茶树根的认识[J]. 中国茶叶, 2016
[13]路国权, 蒋建荣, 王 青, 等. 山东邹城邾国故城西岗墓地一号战国墓茶叶遗存分析[J]. 考古与文物, 2021
[14]H. Lu, J. Zhang, Y. Yang, et al. Earliest tea as evidence for one branch of the Silk Road across the Tibetan Plateau[J]. Scientific Reports, 2016
[15]B. Han, J. Chong, Z. Sun, et al. The rise of the cosmetic industry in ancient China: Insights from a 2700-year-old face cream[J], Archaeometry, 2020
[16]任 萌, 罗武干, 赵亚军, 等. 甘肃酒泉西沟村魏晋墓铜甗釜残留物的脂质分析[J], 文物保护与考古科学, 2016
[17]王颖竹, 马清林. 南京报恩寺阿育王塔出土香料溯源研究 [J]. 中国文物科学研究, 2012
[18]M. Ren, X. Ren, X. Wang, et al. Characterization of the incense sacrificed to the sarira of Sakyamuni from Famen Royal Temple during the ninth century in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2022

【本文系中山大学本科教学质量工程项目（2022）】

作者简介：张建勇（1974—），男，汉族，河南巩义人，博士，教授，中山大学，研究方向：超分子材料