中国传统蛋清灰浆的应用历史和科学性

张坤^①, 方世强^②, 张秉坚^{①②*}

① 浙江大学文物与博物馆学系, 杭州 310007;

② 浙江大学化学系, 杭州 310027

* E-mail: zhangbjj@zju.edu.cn

收稿日期: 2014-05-17; 接受日期: 2015-02-11

国家科技支撑计划(批准号: 2012BAK14B05)和国家文物局“指南针计划”(批准号: [2011]1806)资助项目

摘要 蛋清灰浆是一种传统有机-无机复合灰浆, 在中国古代应用广泛, 主要用于三合土建筑、砖石砌筑、泥塑彩绘壁画等方面, 与糯米灰浆、桐油灰浆、血料灰浆等共同构成了具有中国特色的古代建筑胶凝材料体系. 研究这一人工复合材料的应用历史和科学性无疑可对中国古代建筑史和科技史起到丰富和补充作用. 研究发现, 将蛋清加入石灰、黏土等无机物浆体中时, 会产生一系列物理化学作用, 如加气作用、黏接作用、杀菌作用和防水作用等, 其作用机理与蛋白质分子及水化产物的界面活性作用有关, 也与生物矿化的模板调控作用有关. 运用化学检测和酶联免疫检测分析方法, 在 149 处古建筑及遗迹的灰浆样品中发现含有蛋白质成分的有 32 个以上, 充分说明蛋白质类灰浆应用广泛和历史久远的事实, 同时也为文物建筑维修保护方案设计提供了参考资料.

关键词

蛋清
灰浆
历史
机理
检测

1 引言

至迟在公元前 3000 年左右, 中国人已经开始烧制石灰. 随着人类居住要求的不断提高, 人们开始尝试使用各种复合材料, 例如在石灰和三合土中加入蛋清、糯米、桐油、血料、红糖等有机物, 创造出了功能和性能各异的有机-无机复合灰浆. 这些起初尝试性的添加却因其出色的性能而被保留和不断改进, 随着中华文明的发展, 中国古代有机-无机复合灰浆的传统工艺被一直传承下来, 许多古代建筑和装饰能够留存至今有机-无机复合灰浆功不可没, 它不仅是中国材料史上最早的复合材料的实物证据, 也是经过千百年时间检验的重要技术成就.

到了近代, 随着生产力的高速发展, 特别是 19

世纪以来波特兰水泥的发明, 传统灰浆的工艺受到极大挑战, 从陈化时间到凝结速度等都很难满足现代工程施工的需求, 已逐渐退出主流建筑市场. 然而在古建筑维修保护领域, 许多实践证明水泥因其寿命问题、析盐问题、与古建筑的相容性问题等需要限制其使用. 基于“保持原状”的文物保护原则, 探寻传统灰浆的配方和工艺, 研究其科学机理, 进一步生产出与原古建筑相适应的绿色环保灰浆材料, 已成为当下古建筑保护领域的重要关注点. 本文是我们继糯米灰浆^[1-6]、桐油灰浆^[7]和血料灰浆^[8]等探索工作之后的又一项研究内容, 旨在通过文献调研和科学分析等方式, 对中国蛋清灰浆的应用历史、作用机理和检测手段等方面进行深入探讨, 为中国传统灰浆的科学化应用提供参考和方法.

引用格式: 张坤, 方世强, 张秉坚. 中国传统蛋清灰浆的应用历史和科学性. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 635–642

Zhang K, Fang S Q, Zhang B J. The application history and scientificity of traditional Chinese egg white mortar (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 635–642, doi: 10.1360/N092014-00154

2 蛋清灰浆的应用历史

最早的三合土实物出现在西周时代(1046BC~771BC)的陕西扶风召陈遗址,其建筑墙壁表面及室内外地面均抹有以细砂、白灰和黏土调合而成的三合土,表面平整而坚硬^[9]。蛋清古称鸡子白、鸡卵白、鸡子清,蛋清灰浆是一种将蛋清等加入三合土中形成的复合石灰基建筑胶凝材料。从文献和现有的考古资料看,蛋清灰浆在我国古代的主要应用领域是三合土建筑、泥塑彩绘、砖石砌筑、壁画地仗等方面。

2.1 三合土建筑

客家人是使用蛋清灰浆较多的族群之一,蛋清灰浆广泛应用于他们的防御建筑——土楼中。现今发现的最古老的土楼是建于唐大历四年(769AD)、位于福建永定县的“馥馨楼”^[10],据称已有 1200 多年的历史。其他如福建南靖县^[11]、福建安溪县^[12]、江西龙南县^[13]、广东始兴县^[14]等也有大量土楼遗存,许多土楼历经三四百年甚至八九百年都完好无损,相传其秘诀是在墙体夯土中加入了糯米、红糖和蛋清。用这种方法夯筑的土墙干固后异常坚硬,水浸不变,即使用铁钉也难以钉入,这些特性对于承担防御重任的土楼而言至关重要。另外用食材做建筑,在增加夯土黏聚力之余,据称在食物极端缺乏时还可剥下来充饥^[15],这从心理上也增强了防御者的信心。土楼三合土的具体做法是:糯米先磨成粉,以冷水匀和,再注入大量开水调成稀薄的浆汤,加入红糖水、蛋清水。将这些配料加入已熟化、做细的三合土(石灰、沙、黄土各等量拌匀^[11])中,翻锄和匀,进行夯筑^[16]。据研究^[17],夯筑土墙的作法分为湿夯和干夯两种,其配方不同。湿夯三合土是黄土、石灰、河沙的质量比为 1:2:3,多用于墙脚,有很好的防水功能;干夯三合土的黄土、石灰、河沙的质量比为 4:3:3,也可以是 5:3:2,多用于大型土楼的底层外周底墙,很坚固。

此外,蛋清三合土灰浆还被用来修筑坟墓,如清末太监李莲英(1911AD 去世)的坟莹被称为“鸡蛋坟”,因为在修筑坟墓的宝顶时,是用鸡蛋清和江米粥掺和白灰和砂土的三合土筑成的^[18]。

2.2 砖石砌筑

自西周(1046BC~771BC)出现砖以来,最初用来砌筑砖石的灰浆是黄泥浆或石灰泥浆,如唐代

(618AD~907AD)陕西扶风法门寺塔就由泥浆砌筑^[19],后期人们开始在石灰胶泥中掺入桐油、糯米汁、白芨等有机材料^[20]。由于蛋清是很好的黏合剂,也常常被应用到砖石的砌筑灰浆中,如始建于宋代(960AD~1279AD)的安徽省三县桥为了黏接构成桥体的大青石,用糯米汁、明矾、鸡蛋清等原料搅拌在一起然后灌入石缝中^[21]。另外,明清时期北京紫禁城宫殿地面的金砖,据称是用熟糯米和蛋清黏接在一起的^[22];清康熙年间(1661AD~1722AD)修建的广西贺州江氏围屋,砌青砖墙所用的灰浆是用鸡蛋清、糯米粉等混合物加入砒霜等毒药熬成的水搅拌而成,除牢固之外,还具有防潮防湿、防虫防蚁的特殊功能^[23];南通地区砖墙砌筑的黏结材料常用蛋清、糯米浆和红糖^[24];在岭南、岭北地区,为提高墙体抗剪、抗拉能力,常使用桐油、蛋清混合灰浆砌筑墙体^[25]。此外,中国传统园林中的叠山也常采用麻刀、蛋清等来黏合加固假山石缝^[26]。

2.3 泥塑彩绘壁画

除了三合土建筑,中国古代石窟泥塑、建筑泥塑、壁画和彩绘颜料的材料里也常常加入蛋清。如开凿时期始于北魏(386AD~557AD)的甘肃麦积山石窟塑像表面所用的细泥,是用细麻丝做纤维^[27],本地料姜石粉加蛋清、糯米汁调合制成的,这种经过加工的细泥阴干后,既可防水又坚固如石^[28];广东客家围楼中的“天门阿公”灰塑的灰泥是用石灰、稻草、红糖、熟糯米粉、蛋清等混合,经 45 d 密封保存后浸透、发酵熟化而成的^[29];广州古建筑的泥塑(当地称为“灰批”)是用三合土加鸡蛋清混合后塑成的,并用铁钉固定在墙上^[30];古代壁画地仗层常由砂土、棉花、胶、矾和蛋清等调和而成,以类似于石膏板的形态附着在支撑体之上,保证壁画的稳定性和安全性^[31]。Bonaduce 等人^[32]和本实验室^[33]应用不同方法对秦始皇兵马俑坑中陶俑表面脱落的彩绘颜料的分析检测发现,颜料的调和剂中含有蛋清成分;樊再轩等人^[34]对莫高窟第 85 窟空鼓壁画进行灌浆加固时,就使用了最接近原材料的澄板土,掺加适量浮石和玻璃微珠作为充填剂,水中加适量蛋清为主剂配制了灌浆材料,效果理想。

3 灰浆中蛋清的作用机理

3.1 灰浆中蛋清的作用

蛋清具有良好的起泡性、黏性和防水作用;同时

由于其中含有的溶菌酶等物质, 还有良好的杀菌作用.

1) 加气作用

由于蛋清中蛋白质含量高(约占 11%~13%), 二硫键数量多、柔性好^[35], 具有明显的两亲性, 因此在水性液体中具有良好的起泡能力. 另一方面, 蛋白胶体黏度较高, 部分肽链会在气液界面上伸展, 形成一个二维保护网络, 使得泡沫界面膜的机械强度增加, 可促进泡沫的稳定性. 例如, 蛋清发泡剂在食品工业有着广泛应用, 蛋糕、点心、充气糖果中常使用蛋清成分. 研究表明^[36], 当灰浆中加入蛋白质类添加剂后, 蛋白质在碱性作用下部分结构改变, 使其露出疏水基, 石灰中的钙离子能同蛋白质的羧基间形成桥键, 产生类似表面活性剂作用, 提高泡沫的稳定性. 因此, 蛋清在灰浆中能使夹带的气泡稳定存在, 这些气泡能阻断灰浆中毛细水的迁移, 使灰浆不易在严寒下因水份结冰而损坏(图 1).

2) 黏接作用

由于蛋清有很好的黏结力, 古人常用其作为颜料调和剂, 现代也常作为胶黏剂修复壁画、墙体、漆木等^[37]. 蛋清的黏性表现在黏接强度和凝胶性两个方面.

黏接强度是指在外力作用下, 分离破坏被黏物体黏接面所需要的应力. 刘强等人^[38]曾探讨了蛋清灰浆黏接强度较高的原理, 认为蛋清灰浆在凝固过程中蛋清作为有机质模板调控了碳酸钙晶体的形貌和微观物相结构, 提高了灰浆的加固强度; Fujiwara^[39]也将蛋清加入到石灰灰浆中, 通过实验验证了其良好的黏接性能.

蛋清凝胶是由相互联结的变形蛋白质聚集物形成的一种三维网状结构. 其中, 蛋清中的卵转铁蛋白在蛋清的最初凝结中起着重要作用; 卵白蛋白因含

有自由巯基, 对蛋清的热诱导凝胶形成过程中产生了重要影响^[40]. 西方曾将蛋清等物质加入混凝土中以增强其可塑性和凝固速度^[41].

3) 杀菌作用

蛋清内含有多种酶, 如蛋白酶、二肽酶、抗胃蛋白酶、抗胰蛋白酶及溶菌酶等等. 其中溶菌酶能水解细菌肽聚糖的 β -1,4-糖苷键, 使细胞结构遭到破坏^[42], 具有杀菌作用, 对灰浆有机-无机复合结构的稳定和防腐具有重要作用. 此外, 蛋清蛋白质中的卵转铁蛋白很容易与铁结合, also 具有很强的抗菌作用^[43,44].

4) 防水作用

四川剑阁觉苑寺^[45]、西藏布达拉宫^[46]的壁画在绘制完成后涂布的保护层中使用了蛋清, 以达到防水、防尘的目的, 俄罗斯圣母像^[47]也有类似的保护层做法. 此外将蛋清加入到石膏中, 也可以提高石膏板的防水性能^[46]. 蛋清的防水作用依赖于其良好的成膜性, 因蛋清蛋白质中含有共价二硫键和氢键, 且有很强的疏水作用, 形成了网络结构的薄膜, 可以提供选择性的防水、防有害物质等功能^[47], 对建筑等起到一定的保护作用.

对蛋清防水作用的研究有: Bredl^[48]将蛋清与生石灰和(或)水泥混合, 发现其有防水性能好的优点, 且可以用于古建筑的修复和保护; 涂宗财等人^[49]对蛋清蛋白进行超高压均质处理后, 使其致密球蛋白结构舒展, 暴露了疏水基团, 增强了蛋清蛋白的成膜性.

需要注意的是, 在以上实际应用中应避免蛋清和蛋黄的接触, 否则上述作用会受到很大的影响. 因为蛋黄中含有丰富的脂类, 而脂类是一种消泡剂, 因此哪怕只是微量的蛋黄都会严重损害蛋清蛋白的发泡性能和成膜性能; 此外蛋黄与蛋白混合时, 溶菌酶也会失去杀菌能力^[50].

3.2 灰浆中蛋清的作用机理

蛋清中的主要成分为蛋白质, 包括卵白蛋白、卵类黏蛋白、卵黏蛋白和伴白蛋白等. 添加蛋清可以改善建筑灰浆性能的原因可以归结为两个方面: 其一是蛋白质肽链产生的界面活性作用; 其二是生物矿化作用, 即有机大分子的某些官能团能与无机物离子相互作用, 直接参与或间接影响无机晶体的成核、生长、晶形及结晶取向等^[51]. 不溶性有机质可以成为晶体成核和生长的框架或模板, 可溶性有机质可以调控晶体的成核、定向、形态等, 同时还可能具有控

图 1 (网络版彩图)添加蛋白粉灰浆固化后的 SEM 照片^[36]

制离子运输的功能^[52].

当石灰中的氢氧化钙在 4% 蛋清溶液中碳化形成碳酸钙的方解石结晶体时, 蛋清的添加并不会改变原有晶型, 仍为方解石, 因为二者的 X 射线衍射分析图谱相同. 但是, 蛋清的添加会明显改变原有结晶形貌, 如图 2 扫描电子显微镜(SEM)照片所示, (a)和(b)为未加入任何有机物生成的碳酸钙, 为规则的斜方六面体方解石晶体; 当溶液中含有 4% 的蛋清之后, 碳酸钙晶体形貌开始发生变化(图 2(c)和(d)), 原本规则的棱边变得模糊不规整, 有明显的层状构象. 同时观察到有蛋白质附着在碳酸钙颗粒表面, 使碳酸钙颗粒黏连在一起. 这是因为蛋清蛋白分子侧

链的极性基团(OH, NH, CO, CN, COO⁻等)通过配位、静电等作用与 Ca²⁺离子相互作用, 使得 Ca²⁺吸引 CO₃²⁻, 随着 CO₃²⁻的聚集, 又一步吸引更多 Ca²⁺, 当离子浓度增大到可以形成成核点时, 通过控制离子的迁移速率来调控晶体生长, 从而影响 CaCO₃ 的微观形貌^[53,54]. 有机-无机复合灰浆具有出色性能的科学基础大多与有机分子的调控作用和界面作用有关.

4 蛋清灰浆的检测

中国古建筑是世界三大古建筑体系之一, 许多灰浆的性能胜过今天的水泥, 从古遗址灰浆中检测出有机添加物的成分, 不仅是了解建筑科技史的需要, 对于使用原来的材料进行修复, 保持文物原状也具有重要意义. 但是, 要从大量无机质的泥灰中检测微量残存的天然有机物是相当困难的, 因为年代久远、含量少、杂质或干扰多, 易污染, 不是一般工业分析和普通实验室能够检测出来的. 目前, 国内还没有专门针对这类有机遗存物的标准检测方法. 为了解决分析检测问题, 本实验室开展了一系列实验研究, 开发了古代灰浆遗存物中蛋清成分的化学检测和酶联免疫检测方法.

4.1 灰浆中蛋清的化学检测

蛋清成分的化学检测主要采用考马斯亮蓝法, 其原理是考马斯亮蓝染料在酸性溶液中与蛋白质中的碱性氨基酸和芳香族氨基酸残基相结合, 因此含有特征性基团的蛋白质都有可能使溶液变色. 此处选用考马斯亮蓝法是对灰浆中可能含有的蛋白质进行初筛, 具体含有哪种蛋白质(如蛋清、动物胶、血料等)还需要进一步的检测确认. 根据图 3, 当灰浆中蛋清浓度不低于 1% 时, 考马斯亮蓝溶液显示出特征性的亮蓝色, 但当浓度低于 1% 时溶液呈蓝绿色或浅黄褐色, 检测限在 0.25%~1%, 具体方法已发表^[55]. 使用该化学分析方法, 对 149 处古建筑及遗迹的 291 个古代灰浆样品进行了蛋白质检测. 样品地域覆盖了我国 18 个省、自治区和直辖市, 样品年代从汉到清. 其中, 发现含有蛋白质成分的有 32 个, 样品年代分布如图 4 所示. 在江苏徐州地区东汉墓葬的灰浆样品中检出了蛋白质成分; 此外, 海南华光礁 1 号沉船舱料、杭州六合塔壁画地仗、凤阳明中都城墙、郴州宜章三星桥、孔府建筑物苦背等各类古代灰浆样品中,

图 2 灰浆 SEM 图像

(a) 碳酸钙 1000x; (b) 碳酸钙 10000x; (c) 加入 4% 蛋清的碳酸钙 1000x; (d) 加入 4% 蛋清的碳酸钙 10000x

图3 (网络版彩图)考马斯亮蓝对蛋清模拟灰浆检测结果
从左到右蛋清浓度分别为 4%, 1%, 0.25%, 0.06%, 0.015% 和 0.004%

图4 检测出含有蛋白质的古代灰浆样品数的年代统计
+++表示显色非常明显; ++表示显色明显; +表示有显色现象

都发现了蛋白质的成分, 检测结果与文献记载大体相符. 实地取样检测结果证明, 在建筑灰浆中加入蛋白质类成分在中国有着非常悠久的历史, 应用广泛, 同时这些结果也可为古建筑维修保护方案设计提供参考资料.

值得注意的是, 若被检测灰浆的无机基质为土或三合土时, 土中的有色金属离子(如 Fe^{3+})或悬浮的细小土颗粒会使考马斯亮蓝溶液原本阳性应当呈蓝色的溶液变为偏绿色或黄褐色(显示阴性), 从而影响检测结果. 因此, 化学检测方法不适用于基质为土或三合土的灰浆.

另外, 由于灰浆中含有大量的无机成分, 直接使用红外分析时, 微量的有机物的峰因为相对强度问题无法显现(图 5). 如果采用分离富集方法, 由于蛋白质含量少, 土的吸附, 高温、强酸强碱环境容易变性等因素, 势必加大前处理的工作量. 当然, 红外分析也只能分析其中是否含有蛋白质, 对于蛋白质

图5 模拟蛋清灰浆红外法检测结果

(a) 蛋清; (b) 土; (c) 蛋清+土; (d) 蛋清+氢氧化钙+土

是否来自蛋清也难以直接确定.

4.2 灰浆中蛋清的 ELISA 法检测

因化学法和红外法均不能有效检出基底为土或三合土灰浆中的蛋白质, 搜寻现代科学方法, 能够从复杂样品中准确检出蛋清的有效的方法是免疫法, 如利用卵清蛋白抗体与样品中残留抗原结合的酶联免疫法(ELISA)法.

ELISA 是一种精确、灵敏的免疫分析技术, 通常采用共轭抗体酶作为检测试剂, 这些酶作用于显色或产生放大探测信号的荧光底物上. 本实验室采用 R-Biopharm RIDASCREEN® FAST Ei/Egg Protein (R6402) 试剂盒, 用 R-Biopharm Well Reader 微孔板酶标仪, 对 3.1 中化学检测法中因含土存疑的 12 个古代灰浆样品进行检测, 并增加了几个古代壁画地仗层样品, 检测结果见表 1, 其具体检测方法即将发表. 用 ELISA 方法检测发现敦煌 85 窟壁画修复掉落地仗和六和塔壁画掉落地仗样品呈阳性结果, 表明这两处地仗层中很有可能含有蛋清(表 1). 对比模拟样品检测结果, 蛋清含量大约在 0.004% 左右. 考虑到蛋白质随时间推移可能被分解或破坏, 原本加入的蛋清量应当更高.

5 总结

在中国, 很早就灰作工艺中加入蛋清以增强灰浆的黏结、防水和防腐作用, 蛋清灰浆主要应用于

表 1 古代灰浆样品的 ELISA 检测结果^{a)}

样品	A _{450 nm}	结果
郴州宜章三星桥	0.131	—
凤阳县明中都城墙 1 #	0.116	—
凤阳县明中都城墙 2 #	0.131	—
奉州冯国瑞故居 2 #	0.129	—
孝丰城墙 1 #	0.136	—
安城城墙 2 #	0.122	—
安城城墙 3 #	0.148	—
余姚史嵩之墓 1 #	0.124	—
杭州六和塔 1 #	0.140	—
开封北城墙 1 #	0.155	—
开封北城墙 3 #	0.159	—
延庆段长城 1 #	0.124	—
敦煌 26 窟壁画地仗	0.123	—
敦煌 85 窟壁画地仗	0.306	+
六和塔壁画地仗	0.337	+
东北墓葬壁画地仗	0.168	—

a) +表示阳性, —表示阴性

建筑及建筑装饰领域, 包括: 三合土建筑、泥塑彩绘、砖石砌筑、壁画地仗等。

蛋清在灰浆中可以起到加气作用、黏接作用、杀菌作用和防水作用。产生这些作用的原因或者说科学机理与蛋白质分子及水化产物的界面活性作用有关, 也与生物矿化的调控作用有关。

从古遗址灰浆中检测出蛋清成分, 是了解蛋清灰浆应用历史的需要, 也是文物修复保护的需要。利用本实验室开发的化学检测方法可以便捷地从石灰灰浆中检测出蛋白质成分^[55], 检测限为 0.8%左右。对于含土灰浆, 为避免土的干扰, 可以使用酶联免疫检测方法, 其检测限可达 0.004%。本实验室实地取样检测结果证明, 在建筑灰浆中加入蛋白质类成分在中国确实有非常久远的历史, 以蛋清灰浆、糯米灰浆、桐油灰浆等为代表的中国古代传统有机-无机复合灰浆应用广范, 并一直世代相传, 是极具中国特色的古代建筑复合材料。

参考文献

- 1 Yang F W, Zhang B J, Ma Q L. Study of sticky rice-lime mortar technology for the restoration of historical masonry construction. *Accounts Chem Res*, 2010, 43: 936–944
- 2 Wei G F, Zhang H, Wang H M, et al. An experimental study on application of sticky rice-lime mortar in conservation of the stone tower in the Xiangji temple. *Constr Build Mater*, 2012, 28: 624–632
- 3 杨富巍, 张秉坚, 潘昌初, 等. 以糯米灰浆为代表的传统灰浆—中国古代的重大发明之一. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2009, 39: 1–7
- 4 杨富巍, 张秉坚, 曾余瑶, 等. 传统糯米灰浆科学原理及其现代应用的探索性研究. *故宫博物院院刊*, 2008, 5: 105–114
- 5 Zeng Y Y, Zhang B J, Liang X L. A case study and mechanism investigation of typical mortars used on ancient architecture in China. *Thermochim Acta*, 2008, 473: 1–6
- 6 曾余瑶, 张秉坚, 梁晓林. 传统建筑泥灰类加固材料的性能研究与机理探讨. *文物保护与考古科学*, 2008, 2: 1–7
- 7 Fang S Q, Zhang H, Zhang B J, et al. A study of the Chinese organic-inorganic hybrid sealing material used in ‘Huaguang No.1’ ancient wooden ship. *Thermochim Acta*, 2013, 551: 20–26
- 8 张坤, 张秉坚, 方世强. 中国传统血料灰浆的应用历史和科学性. *文物保护与考古科学*, 2013, 2: 94–102
- 9 王崇礼. *楚国土木工程研究*. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1995
- 10 谢莉, 冯亚芬. 福建土楼形成发展的历史地理环境研究. *湖南社会科学*, 2011, 1: 212–215
- 11 杨丽华. *根在海这边*. 福州: 长风出版社, 2006
- 12 梁燕丽, 黄艳红, 蔡靖芳. 卓立于泉州文化之奇葩—走进泉州土楼. *黎明职业大学学报*, 2005, 3: 3–9
- 13 殷晓君. 传统建筑的保护和再利用—以龙南客家围屋为例. 硕士学位论文. 南昌: 南昌大学, 2008
- 14 钟英明. 满堂大围的建筑特色与美学价值. *广西民族学院学报(哲学社会科学版)*, 2006, 28: 83–86
- 15 李宗京, 舒赣平. 客家围屋解析. *江苏建筑*, 2011, 4: 5–8
- 16 李蕾. 晋陕、闽赣地域传统堡寨聚落比较研究. 硕士学位论文. 天津: 天津大学, 2007
- 17 谢华章. 漫谈福建土楼民居的防水. *中国建筑防水*, 2005, 3: 35–36
- 18 艾琦. 李莲英之墓. *北京档案*, 1999, 8: 41
- 19 李德虎, 魏琰. 砖石古塔的历史震害与抗震机制. *建筑科学*, 1990, 1: 13–18
- 20 张金凤. 砖石结构古建筑修缮中的规范应用问题. *文物保护与考古科学*, 2010, 22: 79–86
- 21 汤先新. *肥西揽胜*. 合肥: 安徽人民出版社, 2009
- 22 张俊岭. 传统青砖的装饰艺术研究. 博士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学, 2007

- 23 傅志毅. 桂东与粤北客家传统民居“围楼”比较研究—以贺州江氏围屋与始兴满堂大围为例. 艺术探索, 2010, 24: 32–46
- 24 李红云. 南通地区传统民居研究. 硕士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学, 2010
- 25 曾娟. 岭南、岭北传统民居适应性营造技术比较探析. 住宅科技, 2008, 7: 36–39
- 26 王劲涛. 中国皇家园林叠山研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2009
- 27 魏文斌. 麦积山石窟初期洞窟调查与研究. 博士学位论文. 兰州: 兰州大学, 2009
- 28 袁立霞. 中国北方佛教泥塑的制作工艺. 硕士学位论文. 北京: 中央美术学院, 2010
- 29 谢琳. 石灰草纸巧为材, 天门高处立阿公—始兴明清客家围楼的灰塑艺术. 艺海, 2009, 8: 105–107
- 30 陆元鼎. 中国传统民居营造与技术. 广州: 华南理工大学出版社, 2002
- 31 常晶晶. 古代壁画中颜料及染料的拉曼光谱研究. 长春: 吉林大学, 2010
- 32 Bonaduce I, Blaensdorf C, Dietemann P, et al. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's terracotta army. *J Cult Herit*, 2008, 9: 103–108
- 33 Hu W J, Zhang K, Zhang H, et al. Analysis of polychromy binder on Qin Shihuang's terracotta warriors by immunofluorescence microscopy. *J Cult Herit*, 2014, doi: 10.1016/j.culher.2014.05.003
- 34 樊再轩, 史迪文·瑞克比, 丽莎·席克德, 等. 敦煌莫高窟第 85 窟空鼓壁画灌浆加固材料筛选实验. 敦煌研究, 2007, 5: 106–112.
- 35 Doi E, Kitabatake N. Structure of glycinin and ovalbumin gels. *Food Hydrocolloid*, 1989, 3: 327–337
- 36 Jozef J, Krzysztof Z. Effect of protein additive on properties of mortar. *Cement Concrete Comp*, 2006, 28: 451–457
- 37 陈安强. 古代建筑油饰彩画地仗层修复黏结材料的合成与应用. 硕士学位论文. 西安: 西北大学, 2009
- 38 刘强, 刘拥军, 柳清菊, 等. 古建筑材料应用中的生物矿化研究. 第十二届全国青年材料科学技术研讨会. 南京, 2009.
- 39 Fujiwara S. Heat resistant plaster for lining chimneys and furnaces-contains waste refractory brick ash: Japan. JP54013538-A[P]. 1979-19207B
- 40 徐雅琴. 鸡蛋白粉的凝胶性质改性研究. 硕士学位论文. 无锡: 江南大学, 2005
- 41 Sickels L B. Organic additives in mortars. *Edinburgh Architec Res*, 1981, 8: 7–20
- 42 Cunningham F E, Proctor V A, Goetsch S J. Egg-white lysozyme as a food preservative - an overview. *World Poultry Sci J*, 1991, 47: 141–163
- 43 郑健. 卵转铁蛋白抗菌活性肽的制备及其抑菌活性的研究. 硕士学位论文. 长春: 吉林大学, 2011
- 44 黄敏, 孔明航, 王丽明. 鸡蛋清中溶菌酶的提取与抑菌作用. 中国食品添加剂, 2010, 3: 154–157
- 45 周成. 对剑阁觉苑寺大雄宝殿建筑、雕塑和壁画的再认识. 四川文物, 1993, 4: 24–30
- 46 赵俊荣. 布达拉宫壁画“补色”修复探析. 敦煌研究, 2010, 2: 27–32
- 47 袁月. 古代俄罗斯圣母像艺术解析. 硕士学位论文. 北京: 中央美术学院, 2009
- 48 Bredl W. Mortar contains lime and cement-with binding agent of animal egg white: Germany. DE4017623-A[P]. 1990-369512
- 49 涂宗财, 豆玉新, 刘成梅, 等. 动态超高压均质对蛋清蛋白溶液的起泡性、成膜性的影响. 食品工业科技, 2008, 29: 77–78
- 50 张守文. 面包科学与加工工艺. 北京: 中国轻工业出版社, 1996
- 51 Blank S, Arnoldi M, Khoshnavaz S, et al. The nacre protein perlucin nucleates growth of calcium carbonate crystals. *J Microsc Oxford*, 2003, 212: 280–291
- 52 竹文坤, 罗学刚, 林晓燕, 等. 蛋清蛋白模板法控制合成球形酸钙. 人工晶体学报, 2010, 5: 1336–1341
- 53 Zheng L, Hu Y L, Ma Y J, et al. Egg-white-mediated crystallization of calcium carbonate. *J Cryst Growth*, 2012, 361: 217–224
- 54 Wang X Q, Wu C M, Tao K, et al. Influence of ovalbumin on CaCO₃ precipitation during in vitro biomineralization. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 5301–5308
- 55 Fang S Q, Zhang H, Zhang B J, et al. The identification of organic additives in traditional lime mortar. *J Cult Herit*, 2014, 15: 144–150

The application history and scientificity of traditional Chinese egg white mortar

ZHANG Kun¹, FANG ShiQiang² & ZHANG BingJian^{1,2}

¹ *Department of Cultural Heritage and Museology, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China;*

² *Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*

Egg white mortar is a type of traditional organic-inorganic mortar widely applied in ancient China, enriching the content of traditional Chinese cementitious construction materials together with sticky rice mortar, tung oil mortar, blood-material mortar, etc. Egg white mortar was mainly used in tabia buildings, masonry constructions, clay sculptures and wall paintings. It has been found that when added into inorganic binders such as calcium hydroxide, earth and tabia, egg white will display a series of physico-chemical properties such as air entraining property, viscous property, antimicrobial property, and waterproofing property, etc. These enhanced functions can be attributed to the interfacial activity of proteins and their hydration products, and to the effect of biomineralization, during which process the organic matter acts as the temple and controls crystal growth. After detecting 149 ancient mortar samples by chemical and enzymatic methods designed by our research group, proteins were present in 32 mortar samples. The results show the wide use and long history of egg white mortar, and shed light on historic building protection schemes.

egg white, mortar, history, mechanism, detection

doi: 10.1360/N092014-00154