

OCENA WNIKANIA PEG 400 DO DĘBOWEGO DREWNA WYKOPALISKOWEGO

Leszek Babiński¹, Jan Poskrobko²

¹Muzeum Archeologiczne w Biskupinie

²Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu

Streszczenie. Badano głębokość penetracji i procentową zawartość PEG 400 wchłoniętego przez mokre wykopaliskowe drewno dębowe po 90 miesiącach impregnacji. Udział polimeru – w próbkach pobranych z różnych warstw zabytkowej belki – określano wykorzystując chromatografię żelową (GPC). Stwierdzono zróżnicowane wchłonięcie PEG 400 na różnych głębokościach oraz dehydratację lepiej zachowanej, wewnętrznej strefy konserwowanego obiektu.

Słowa kluczowe: drewno wykopaliskowe, konserwacja, stabilizacja wymiarowa, impregnacja, PEG 400, chromatografia żelowa (GPC)

WSTĘP

Drewno dębowe należy do najczęściej eksplorowanych zabytkowych materiałów organicznych, które zachowały się w warunkach mokrych stanowisk archeologicznych. Zabytki wydobywane w czasie prac wykopaliskowych – niezależnie od stopnia degradacji tkanki drzewnej – wymagają szeregu zabiegów konserwatorskich, umożliwiających bezpieczną ekspozycję drewna. Podstawowe znaczenie ma ograniczenie drastycznych odkształceń wilgotnościowych, charakterystycznych dla przesyconego wodą drewna archeologicznego. Jak wykazały badania wykonywane w laboratorium, najlepsze rezultaty konserwacji dobrze zachowanej twardzieli wykopaliskowego drewna dębowego są osiągane po jego impregnacji poliglikolami etylenowymi (PEG) o średniej masie cząsteczkowej 200-400 [Hoffmann 1985]. Ilość wprowadzanego polimeru – gwarantująca dużą stabilność wymiarów zabezpieczanego obiektu – kształtuje się na poziomie około 50% suchej masy drewna [Hoffmann 1986, Babiński 2002, 2003]. Badanie skuteczności modyfikacji drewna archeologicznego w warunkach laboratoryjnych jest przeprowadzane z wykorzystaniem niewielkich próbek, co znacznie ułatwia impregnację trudno nasycającej się twardzieli dębowej. Wcześniejsze badania nad wnikaniem

PEG 400 do obiektu wielkowymiarowego – wykonywane na dobrze zachowanym drewnie pochodzącym z trumny kłodowej z Grochów Starych – wykazały ograniczone przesylenie głębszych warstw zabytku po 3-letniej impregnacji [Babiński i Poskrobko 2000]. Konieczność skutecznej konserwacji drewna wykopaliskowego oraz określenia – przybliżonego chociażby – czasu trwania zabiegu skłoniły autorów do zbadania rezultatów impregnacji przeprowadzonej w znacznie dłuższym czasie. Celem podjętych badań było określenie głębokości wniknięcia i ilości wprowadzonego PEG 400 oraz określenie stopnia odkształcenia nasyconej tkanki drzewnej.

MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzono na twardej drewnie dębu (*Quercus* sp.), pochodzącym z elementu konstrukcyjnego średniowiecznej (XVI w.) Bramy Toruńskiej ze Żnina w woj. kujawsko-pomorskim. Zabytkowa belka, z której pobierano materiał badawczy, była konserwowana w Muzeum Archeologicznym w Biskupinie.

Materiał użyty w badaniach scharakteryzowano na podstawie szerokości przyrostów rocznych i udziału drewna późnego oraz wybranych właściwości fizycznych – wykorzystywanych w praktyce konserwatorskiej. Określano wilgotność maksymalną, gęstość umowną i ubytek substancji drzewnej (ubytek masy) [Grattan i Mathias 1986] – według wzoru podanego poniżej:

$$U = \frac{d_{u-W} - d_{u-A}}{d_{u-W}} \times 100$$

gdzie: U – ubytek substancji drzewnej, %,

d_{u-W} – gęstość umowna drewna współczesnego, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,

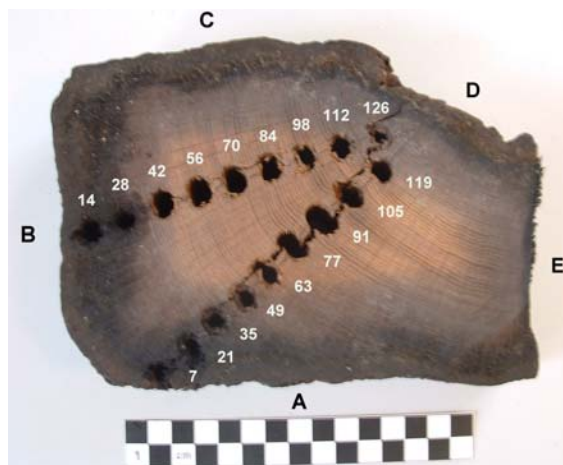
d_{u-A} – gęstość umowna drewna archeologicznego, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Wydobyta z ziemi, przesyconą wodą belkę o długości ok. 2,4 m i wymiarach przekroju poprzecznego ok. 19 cm × 13 cm oraz diagonalnym układzie przyrostów rocznych, nasycano w wodnych roztworach PEG 400 od stężenia 10 do 45% w czasie 90 miesięcy (7,5 roku) według harmonogramu podanego w tabeli 1.

Tabela 1. Harmonogram impregnacji drewna wykopaliskowego
Table 1. Schedule of archaeological wood impregnation

Stężenie PEG 400, % obj. Concentration of PEG 400, % v/v	Czas impregnacji, miesiące Impregnation time, months
10	2,5
15	2,5
20	5
25	5
35	5
45	70

Po impregnacji belkę przecięto w kierunku poprzecznym – w odległości ok. 80 cm od końca obiektu. Z przekroju poprzecznego zabytku pobierano próbki, które posłużyły do oznaczenia zawartości wody i PEG 400. Próbki o średnicy 5 mm i długości ok. 25 mm pobierano używając świdra przyrostowego – wzdłuż dwóch promieni – z różnych głębokości w stosunku do zewnętrznej powierzchni obiektu (rys. 1).



Rys. 1. Miejsca pobrania próbek na przekroju poprzecznym belki

Fig. 1. Places of sampling at the beam's cross-section

Zawartość wody oznaczano po wysuszeniu próbek przez 6 h w temperaturze $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Wysuszone próbki umieszczano w kolbkach miarowych o pojemności 10 ml, zalewano ok. 9 ml tetrahydrofuranu i poddawano ekstrakcji na łaźni ultradźwiękowej w temperaturze otoczenia przez 16 h. Po ekstrakcji kolbki uzupełniano do kreski tetrahydrofuranem. W celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych, uzyskane roztwory sączone przez jednorazowe nasadki filtracyjne do strzykawek o wielkości oczek $0,2 \mu\text{m}$. Przesączone roztwory poddawano analizie chromatograficznej. Oznaczenie stężeń PEG 400 wykonano metodą chromatografii żelowej (GPC) za pomocą chromatografu cieczoowego L-7100 (Merck Hitachi) z degazerem (Knauer) oraz zaworem dozującym (Knauer) z pętlą o pojemności $20 \mu\text{l}$. Do rozdziału grupowego składników PEG 400 stosowano dwie połączone szeregowo kolumny do chromatografii żelowej Plgel MiniMixE $5 \mu\text{m} 250 \times 4,6 \text{ mm}$ (Polymer Laboratories), pracujące w temperaturze otoczenia, oraz tetrahydrofuran jako eluent z przepływem $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Do detekcji składników wykorzystywano detektor refraktometryczny RI-4 (Varian). Sygnał detektora zbierano i przetwarzano w programie komputerowym GRAMS/386 for Chromatography (Galactics).

Stężenia badanych składników obliczano z kalibracji zewnętrznej. Próbki analizowano dwukrotnie w czasie do 8 h po ekstrakcji, obliczając średnią powierzchnię piku PEG 400. Pomiędzy analizami, kontrolując odpowiedzi detektora, analizowano mieszanki kalibracyjne sporządzone ze wzorcowego PEG 400.

Do określenia stopnia kurczenia się drewna po impregnacji PEG 400 użyto 4 próbki o wymiarach przekroju poprzecznego konserwowanej belki i grubości 10 mm (wymiar

w kierunku wzdłużnym), w które wbijano stalowe szpilki. Badano odkształcenie drewna w kierunku stycznym, w strefie zewnętrznej (do 30 mm od powierzchni obiektu) i wewnętrznej (powyżej 30 mm od powierzchni obiektu), po wysuszeniu nasyconego drewna do stałej masy – najpierw w warunkach laboratoryjnych, a następnie w temperaturze $105 \pm 2^\circ\text{C}$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystykę makroskopową oraz wybrane właściwości fizyczne badanego drewna wykopaliskowego przedstawiono w tabeli 2. W tabeli 3 podano zawartości wody i PEG 400 w analizowanym materiale archeologicznym. Na rysunku 2 pokazano przykładowe chromatogramy mieszanki kalibracyjnej PEG 400 oraz dwóch badanych próbek (28 i 49).

Tabela 2. Charakterystyka makroskopowa i właściwości drewna wykopaliskowego*
Table 2. Macroscopic characteristics and properties of archaeological wood*

Cecha – Właściwość Feature – Property	Wartości statystyczne – Statistical values				
	n	\bar{x}	x_{\min}	x_{\max}	s
Szerokość przyrostów, mm Width of annual rings, mm	149	1,00	0,28	2,14	0,41
Udział drewna późnego, % Latewood content, %	149	56,52	16,67	83,33	13,80
Strefa zewnętrzna** – Outer zone**					
Wilgotność maksymalna, % Maximum moisture content, %	5	208	203	217	6,1
Gęstość umowna, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Conventional density, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	5	366	354	373	8,4
Ubytek substancji drzewnej, % Loss of wood substance, %	5	36,5	35,3	38,7	1,4
Strefa wewnętrzna*** – Inner zone***					
Wilgotność maksymalna, % Maximum moisture content, %	5	139	127	162	13,7
Gęstość umowna, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Conventional density, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	5	484	445	520	27,2
Ubytek substancji drzewnej, % Loss of wood substance, %	5	15,9	9,8	22,8	4,7

*Drewno badano po wymyciu PEG 400, wprowadzonego w procesie konserwatorskim.

**Zewnętrzna strefa konserwowanej belki (do głębokości około 30 mm od powierzchni zabytku).

***Wewnętrzna strefa belki (z głębokości powyżej 30 mm od powierzchni zabytku).

n – liczebność próby, \bar{x} – średnia, x_{\min} – najniższa wartość, x_{\max} – najwyższa wartość, s – odchylenie standardowe.

*Wood was examined after washing out of PEG 400, brought in during conservation process.

**Outer zone of the conserved beam (to the depth of about 30 mm from the object's surface).

***Inner zone of the conserved beam (from the depth of more than 30 mm from the object's surface).

n – number of observations, \bar{x} – mean, x_{\min} – minimum value, x_{\max} – maximum value, s – standard deviation.

Tabela 3. Zawartości PEG 400 i wody w impregnowanym drewnie wykopaliskowym
 Table 3. PEG 400 and water content in impregnated archaeological wood

Numer próbki* Sample number*	Odległość od powierzchni** Distance from the surface**, mm	Zawartość w próbce, % Content in a sample, %			Stosunek zawartości, % Content ratio, %		
		PEG 400 PEG 400	woda water	drewno wood	p/d***	w/d****	w/d+p*****
7	A-5	40,40	39,90	19,70	205,08	202,54	66,39
21	A-15	20,70	30,60	48,70	42,51	62,83	44,09
35	A-23	9,70	27,40	62,90	15,42	43,56	37,74
49	A-31	6,60	25,50	67,90	9,72	37,56	34,23
63	A-40	4,80	23,20	72,00	6,67	32,22	30,21
77	A-50	1,30	20,90	77,80	1,67	26,86	26,42
91	A-60, D-65, C-70	0,04	18,70	81,26	0,05	23,01	23,00
105	D-50, C-60	0,11	18,90	80,99	0,14	23,34	23,30
119	D-35, C-50, A-91	0,10	18,10	81,80	0,12	22,13	22,10
14	B-13	40,10	38,70	21,20	189,15	182,55	63,13
28	B-26	16,80	30,90	52,30	32,12	59,08	44,72
42	B-38	0,60	18,90	80,50	0,75	23,48	23,30
56	B-52	0,08	19,00	80,92	0,10	23,48	23,46
70	C-53	0,06	18,90	81,04	0,07	23,32	23,30
84	C-51	0,03	19,10	80,87	0,04	23,62	23,61
98	C-45, D-61	0,05	19,40	80,55	0,06	24,08	24,07
112	C-42, D-47, A-86	0,04	18,90	81,06	0,05	23,32	23,30
126	D-33, C-38, A-91	2,50	20,20	77,30	3,23	26,13	25,31

*Numer próbki (patrz rys. 1) jest odległością pomiędzy miejscem jej pobrania a zewnętrzną powierzchnią obiektu, mierzona w kierunku promieniowym.

**W kolumnie podano odległości miejsca pobrania próbki od wskazanej powierzchni obiektu (rys. 1), jeśli były one mniejsze od odległości w kierunku promieniowym.

***Procentowy stosunek masy wprowadzonego polimeru (PEG 400) do masy drewna.

****Procentowy stosunek masy wody do masy drewna.

*****Procentowy stosunek masy wody do masy układu drewno + polimer.

*Sample number (see Fig. 1) is a distance between the place it was drawn from and the outer surface of the object, measured in radial direction.

**The column presents distances from the place the sample was drawn from and the determined surface of the object (Fig. 1), if they were smaller than the distance measured in radial direction.

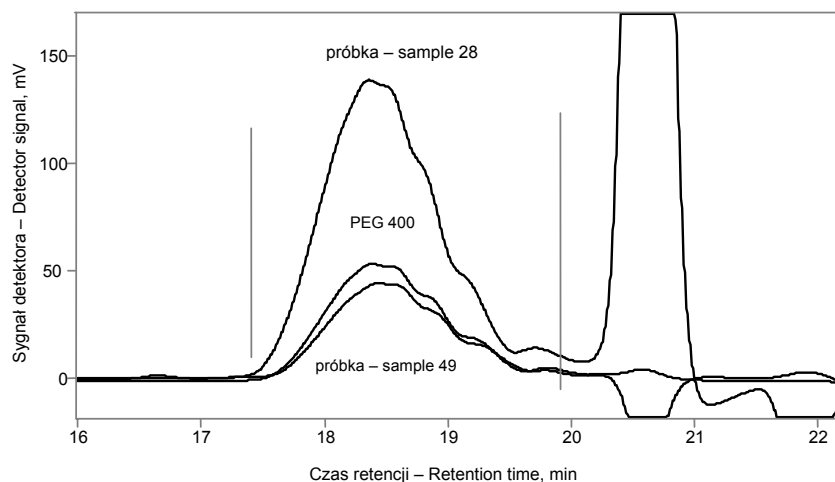
***Per cent ratio of the inserted polymer's mass (PEG 400) to wood mass.

****Per cent ratio of water mass to wood mass.

*****Per cent ratio of water mass to the mass of the system: wood + polymer.

Wyniki przeprowadzonej analizy chromatograficznej wskazują, że zawartość PEG 400 w badanym drewnie wykopaliskowym zmniejszała się wraz z głębokością, z której pobrano próbkę (tab. 3). Widać to wyraźnie w wypadku obydwu badanych serii próbek (7-119 oraz 14-126). Wyjątek stanowi próbka 126, pobrana z granicy dwóch wyróżnio-

nych stref degradacji drewna (rys. 1). Stopień nasycenia drewna ściśle koreluje ze stopniem degradacji zewnętrznej i wewnętrznej warstwy konserwowanego elementu (tab. 2). Przebarwiona, zewnętrzna strefa belki, która wchłonęła zdecydowanie więcej poliglikolu była silniej zdegradowana (ubytek masy 36,5%) w porównaniu z wewnętrzną warstwą obiektu (ubytek masy 15,9%). Z kolei różnice występujące w zawartości poliglikolu w lepiej zachowanej strefie zabytku, w próbkach 49-77 w stosunku do próbek 42-70, świadczą o nierównomiernym nasyceniu także tej części przekroju. Najprawdopodobniej spowodowała to nierównomierna degradacja tkanki drzewnej, występująca również w nieprzebarwionej strefie drewna (ubytek substancji drzewnej 9,8-22,8%). Największe ilości polimeru, przekraczające ponad dwukrotnie masę drewna absolutnie suchego, odnotowano w przypowierzchniowej warstwie belki. Dla próbek 7 i 14 zawartość PEG 400 wynosiła odpowiednio: 40,40 oraz 40,10%. Opierając się na dotychczasowej praktyce konserwatorskiej i analizując wyniki przedstawione w tabeli 3 uznano, że satysfakcjonujące ilości wprowadzonego PEG 400 osiągnięto jedynie w wypadku próbek pobieranych z głębokości nieprzekraczającej około 30 mm. Wartość graniczną stanowi tu z pewnością wynik uzyskany dla próbki 28, dla której procentowy stosunek masy poliglikolu do masy drewna wyniósł 32,12%. W głębszych partiach konserwowanego obiektu, ilości wprowadzonego poliglikolu wahały się w przedziale 0,03-9,70%. Wartości te wskazują na bardzo niską nasiąkliwość badanej twardzielowej strefy drewna dębu. Jednocześnie uwagę zwraca mała zawartość wody w drewnie – zwłaszcza w wewnętrznej partii konserwowanej belki – gdzie ilość PEG 400 była najmniejsza. Stosunek masy wody do masy układu drewno-polimer oscylował tu w zakresie od 22,10 (próbka 119) do 30,21% (próbka 63). Świadczy to o znacznej dehydratacji badanej tkanki drzewnej w czasie długotrwałego procesu nasycania.



Rys. 2. Chromatogramy badanych próbek (28 i 49) i mieszanki kalibracyjnej PEG 400

Fig. 2. Chromatograms of the examined samples (28 and 49) and calibrating mixture of PEG 400

W zewnętrznej strefie belki (sięgającej do głębokości około 30 mm) stopień kurczenia się drewna w kierunku stycznym wynosił średnio 5,2% ($n = 34$, $x_{\min} = 3,6\%$, $x_{\max} = 7,7\%$), natomiast w lepiej zachowanej strefie wewnętrznej osiągnął średnio 5,6% ($n = 18$, $x_{\min} = 4,6\%$, $x_{\max} = 6,5\%$). Uzyskane wartości są wyraźnie niższe od średniego skurczu stycznego zdrowego drewna współczesnego dębu (około 8%). Należy jednak zaznaczyć, że nieznane jest odkształcenie badanego drewna w czasie procesu nasycania oraz stopień kurczenia się drewna nie konserwowanego, co uniemożliwia przeprowadzenie pełnej oceny skuteczności wykonanego zabiegu stabilizacji wymiarowej zabytkowego drewna.

WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Twardzielowe dębowe drewno wykopaliskowe o niewielkim stopniu degradacji może nadal charakteryzować się bardzo małą podatnością na nasycanie środkami chemicznymi (PEG 400) wprowadzanymi do mokrego drewna w czasie wieloletniego procesu moczenia.

2. Nasycanie wielkowymiarowych obiektów drewnianych – pochodzących z archeologicznych badań wykopaliskowych – może prowadzić do dehydratacji dobrze zachowanej zabytkowej tkanki drzewnej.

PIŚMIENNICTWO

- Babiński L., 2002. Influence of an impregnant's retention on shrinkage of waterlogged archaeological wood. W: 21 Sympozjum „Ochrona drewna”, Rogów, Wyd. SGGW, 177-183.
- Babiński L., 2003. Zawartość podstawowych składników chemicznych w drewnie wykopaliskowym a stabilność jego wymiarów po impregnacji w procesie konserwatorskim. Maszyn. Rozpr. Dokt. WTD AR, Poznań, 160.
- Babiński L., Poskrobko J., 2000. Wykorzystanie chromatografii HPLC do oceny dwustopniowej impregnacji drewna wykopaliskowego poliglikolami etylenowymi. Biul. Inf. Konserwatorów Dzieł Sztuki 4, 24-29.
- Grattan D.W., Mathias C., 1986. Analysis of waterlogged wood: The value of chemical analysis and other simple methods in evaluating condition. Somerset Levels Pap. 12, 6-12.
- Hoffmann P., 1985. On the stabilization of waterlogged oakwood with PEG – Molecular size versus degree of degradation. W: Waterlogged Wood. Study and Conservation. Proc. 2nd ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference, Grenoble 1984. Red. R. Ramière, M. Coraldelle. Centre d'Etude et de Traitement des Bois Gorges d'Eau Grenoble, 95-116.
- Hoffmann P., 1986. On the stabilization of waterlogged oakwood with PEG. II. Designing a two-step treatment for multi-quality timbers. Stud. Conserv. 31, 103-113.

**EVALUATION OF PEG 400 PENETRATION
IN ARCHAEOLOGICAL OAK WOOD**

Abstract. The research focused on the penetration depth and per cent content of PEG 400 taken up by waterlogged archaeological oak wood during 90 months' impregnation. In samples drawn from various layers of archaeological beam, percentage of polymer was determined with the use of gel permeation chromatography (GPC). At various depths, different PEG 400 uptake and dehydration of a better-preserved, inner zone of the conserved object were observed.

Key words: archaeological wood, conservation, dimensional stabilisation, impregnation, PEG 400, gel permeation chromatography (GPC)

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 31.05.2004 r.