

OCENA STOPNIA DEGRADACJI DREWNIANYCH OBIEKTÓW ARCHEOLOGICZNYCH Z NAJCENNIJSZYCH ZNALEZISK WIELKOPOLSKICH

Magdalena Zborowska, Agnieszka Spek-Dźwigała,
Bogusława Waliszewska, Włodzimierz Prączyński

Akademia Rolnicza w Poznaniu

Streszczenie. Badaniom poddano drewno dębowe pozyskane podczas prac archeologicznych prowadzonych na terenie jednych z najstarszych i najcenniejszych wykopalisk wielkopolskich – grodu poznańskiego na Ostrowie Tumskim oraz z Muzeum Pierwszych Piastrów na Lednicy. Analiza źródeł archeologicznych wskazuje, że wybrane do badań surowce drzewne pochodzą z przełomu X i XI wieku. Ocena stanu zachowania wydobytych elementów konstrukcyjnych, przeprowadzona na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz badań chemicznych i instrumentalnych, ujawniła zróżnicowaną zawartość metali ciężkich w porównywanych materiałach oraz znaczną degradację układów węglowodanowych drewna z Ostrowa Tumskiego. Stwierdzono również zmiany zawartości grup funkcyjnych oraz masy cząsteczkowej najtrwalszego składnika drewna – ligniny.

Słowa kluczowe: drewno archeologiczne, degradacja, metale ciężkie, lignina

WSTĘP

Drewno towarzyszy człowiekowi od początku jego istnienia. Człowiek pierwotny wykorzystywał je jako broń. Początkowo były to złamane gałęzie, które z czasem stały się wyrafinowanym sprzętem obronnym. Wraz z rozwojem życia plemiennego oraz osadniczego drewno coraz częściej wykorzystywano do budowy prostych schronień, później domostw, kościołów [Nilsson i Björda 2002], by ostatecznie stać się niezwykle cenionym surowcem budowlanym. Niezliczone były zastosowania drewna jako materiału konstrukcyjnego do budowy fortyfikacji, mostów, statków. Dzięki tak szerokiemu wykorzystaniu drewna, do dziś jesteśmy świadkami odkryć archeologicznych, które są bezcennym źródłem wiedzy o minionych cywilizacjach. Drewno wykorzystane w przeszłości, będące surowcem naturalnym, podatnym na działanie czynników degradacyjnych zarówno biotycznych, jak i abiotycznych, w większości włączyło się w naturalny

Adres do korespondencji – Corresponding author: dr Magdalena Zborowska, Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-627 Poznań, e-mail: mzbora@au.poznam.pl

obieg węgla w przyrodzie. Istnieją jednak warunki naturalne chroniące drewno przed degradacją przez setki, a nawet tysiące lat. Przykładem może być dębowy sarkofag z grobowca Tutanchamona (około 1350 p.n.e.) [Dzbeński 1970] i wielka łódź pogrzebowa faraona Cheopsa sprzed 2600 lat p.n.e. [Krajewski 1999], które przetrwały dzięki suchemu i gorącemu mikroklimatowi. Inne przykłady to palafity – pradziejowe osady nawodne, odkryte nieopodal Genewy (V-I tysiąclecie p.n.e.) [Coles i Coles 1989] czy statek Wikingów pochodzący z 720 ± 80 roku [Rosenquist 1959], który przetrwał w doskonałym stanie zatopiony w torfie i glinie, chroniony przez anaerobowe środowisko wodne. Na terenie Polski najczęściej odkrywane znaleziska to tzw. waterlogged wood, czyli drewniane obiekty drewniane, które w wyniku zalegania przez setki lat w wilgotnej glebie lub na dnie jeziora czy rzeki są maksymalnie nasycone wodą [Grattan 1987]. Przykładem jest osada w Dudkach na Mazurach sprzed 7000 lat, zachowana w doskonałym stanie [Gumiński 1995, 1998] czy czółno dębowe znalezione na brzegu jeziora Ładoga, które wykonał człowiek prehistoryczny w epoce kamiennej [Wanin 1953]. Środowisko takie wyklucza obecność tlenu, który daje możliwość rozwoju mikroorganizmów niszczących drewno takich, jak grzyby rozkładu białego i szarego lub bakterie tunelowe. Prawdopodobnie jedynymi mikroorganizmami, które mogą rozwijać się w warunkach beztlenowych lub mają wyjątkową umiejętność „przechwywania” znikomych ilości tlenu są bakterie erozyjne [Nilsson i Björdal 2002]. Degradacja drewna to proces niezwykle złożony i zróżnicowany zarówno ze względu na różnorodność czynników przez które jest wywoływany, jak i gatunków rozkładanego surowca. Powstały jednak, dzięki licznym badaniom, pewne powtarzające się schematy rozkładu: składniki chemiczne ścian komórkowych drewna – węglowodany ulegają degradacji jako pierwsze, a blaszka środkowa, zbudowana z ligniny, jest znacznie bardziej odporna i dłużej pozostaje nienaruszona [Ważny 1976, Hoffmann 1986, Hedges 1990, Sakai 2001]. Obecność tego trwałego składnika drewna niejednokrotnie umożliwiła ochronę wydobytego obiektu archeologicznego przed zniszczeniem, poprzez wypełnienie PEG-em lub innym polimerem [Nilsson i Björdal 2002].

W artykule przedstawiono wyniki badań drewna ze szczególnym uwzględnieniem składnika ligninowego surowca odkrytego podczas prac archeologicznych prowadzonych na terenie najcenniejszych wykopalisk Wielkopolski – Ostrowa Tumskiego w Poznaniu i Ostrowa Lednickiego na Lednicy.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach wykorzystano drewno dębu (*Quercus* sp.), które jak można sądzić na podstawie częstości wydobywania obiektów archeologicznych wykonanych z drewna tego rodzaju było najszerzej stosowanym surowcem do wyrobu m.in. narzędzi, konstrukcji domostw czy fortyfikacji.

Analizie poddano następujące surowce:

– drewno wydobyte z dna jeziora, podczas prac wykopaliskowych na terenie Muzeum Pierwszych Piastów w Lednicy – fragment pala mostu poznańskiego datowanego na X-XI w.,

– drewno pozyskane z Ostrowa Tumskiego w Poznaniu, wydobyte z głębokości ok. 3-4 m spod warstwy mułu naniesionego przez Wartę – kłoda z wału drzewno-ziemnego o konstrukcji skrzyńcowej datowana na IX-X w.

W celu porównania, poza badaniami wykonanymi na drewnie wykopaliskowym, analizy przeprowadzono również wykorzystując drewno współczesne tego samego rodzaju.

Analiza składu chemicznego

Analiza składu chemicznego drewna obejmowała oznaczenie głównych i ubocznych składników tego surowca [Prosiński 1984]:

- węglowodanów:
 - celulozy metodą Seiferta,
 - holocelulozy wg PN-75/50092,
- ligniny metodą Tappi T-13m-54,
- substancji rozpuszczalnych w mieszaninie alkoholu i benzenu (1:1 v/v),
- substancji mineralnych metodą Tappi.

Oznaczenie metali ciężkich

Oznaczenie zawartości metali ciężkich wykonano metodą mineralizacji materiału roślinnego w wodzie królewskiej wg PN-92C-04570/01.

Oznaczenie grup metoksyłowych

Grupy metoksyłowe oznaczone zostały w ligninie hydrolitycznej wg zmodyfikowanej metody Celizela – Viebocka – Schwappacha [Prosinski 1984].

Badania spektroskopowe

Badania spektroskopowe ligniny dioksanowej przeprowadzono aparatem ANTI MATTSON Infinity Series FTIR w zakresie fal 4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1} . Próby do analizy przygotowano metodą pastylkową z KBr. Absorbancję wyznaczono metodą linii podstawowej.

Chromatografia żelowa GPC [Solàr i in. 1987]

Rozdziałowi chromatograficznemu poddano ligninę dioksanową. Lignina dioksanowa została przygotowana z frakcji drewna o wielkości cząstek 0,0-0,2 mm dwukrotnie wyekstrahowanego w aparacie Soxletha – 6 h mieszaniną alkohol – benzen (2/1 v/v) oraz 6 h etanolem. Tak przygotowany surowiec zadano mieszaniną dioksanu i wody (9/1 v/v) w obecności 0,2 M HCl. Reakcję przeprowadzano w atmosferze gazu obojętnego, przez 5 h w temperaturze 80°C .

Chromatografię żelową zastosowano w celu oznaczenia średniej wagowej (M_w) i liczbowej (M_n) masy cząsteczkowej oraz stopnia polidispersji (M_w/M_n). Analizy wykonano na chromatografii VARIAN 8500LC instrument z zastosowaniem:

- kolumny Spheron 100 i 40 25-40 μm ,
- eluentu: 0,01 M LiBr + 1% CH_3OH + 0,01 M H_3PO_4 w N,N-dimetyloforamidzie,
- szybkości przepływu 15 cm^3/min ,
- detektora UV 280 nm.

Badania mikroskopowe

Obserwacjom mikroskopowym poddano drewno wykopaliskowe pochodzące z wybranych losowo, wysuszonych próbek o wymiarach 6×6 mm i wysokości 1-2 mm. Zostały zarejestrowane obrazy przekroju poprzecznego, stycznego i promieniowego.

Drewno, z którego przygotowano mikrop próbki do analizy przekroju poprzecznego, poddane zostało plastyfikacji (parowanie przez 30 min w temperaturze 105°C). Ułatwiło to przygotowanie do obserwacji powierzchni przekroju poprzecznego. Mikrop próbki promieniowe i styczne przygotowano przez rozłupanie. Po wysuszeniu wszystkie mikrop próbki pokryto warstwą złota. Tak przygotowane umieszczono w rastrowym mikroskopie elektronowym (mikroskopie skanującym) Tesla BS300.

WYNIKI I DISKUSJA

Analiza składu chemicznego

Z punktu widzenia oceny degradacji drewna, podstawowe znaczenie ma określenie udziału jego głównych składników strukturalnych.

Na podstawie analizy składu chemicznego (tab. 1) stwierdzono różnice w stopniu degradacji porównywanych surowców dębowych. W drewnie wydobytym z Jeziora Lednickiego oznaczono 65,52% holocelulozy i 41,74% celulozy. Są to wartości odpowiadające ich zawartości w drewnie współczesnym tego samego gatunku. Również udział procentowy ligniny – 27,48% mieścił się w przedziale 20-30%, typowym dla surowca drzewnego. A zatem, w analizowanym surowcu, spoczywającym przez ponad

Tabela 1. Udział procentowy składników chemicznych drewna dębowego archeologicznego i współczesnego, %

Table 1. The percentage content of chemical composition in archeological and contemporary wood, %

Składnik drewna Wood component	Ostrów Tumski	Ostrów Lednicki	Drewno współczesne Contemporary wood
Celuloza Seiferta Seifert cellulose	33,20	41,74	37,6*-46,6**
Lignina Tappi Tappi lignin	35,66	27,48	21,8*-29,6*
Holoceluloza Holocellulose	50,39	65,52	73,2*-78,7*
Popiół Ash	3,61	1,49	0,1*-0,7**
Substancje ekstrakcyjne Extractive substances	2,39	1,52	2,4*-5,9**

*Udział procentowy składników chemicznych drewna dębowego wg Fengela i Wegenera [1990].

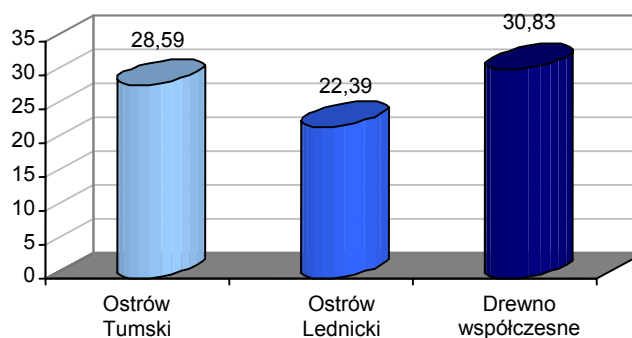
**Udział procentowy składników chemicznych drewna dębowego wg Prosińskiego [1984].

*The percentage content of chemical composition in oak wood according to Fengel and Wegener [1990].

**The percentage content of chemical composition in oak wood according to Prosiński [1984].

900 lat na dnie jeziora, dzięki anaerobowym warunkom zawartość głównych składników nie uległa zmianie. W drewnie będącym elementem wału obronnego Ostrowa Tumskiego w Poznaniu stwierdzono niższą zawartość składników węglowodanowych – holocelulozy – 50,39% i celulozy – 33,20% oraz duży udział ligniny – 35,66%. Uzyskane rezultaty sugerują, że warunki zalegania drewnianych elementów wału obronnego – okresowo aerobowe, znacznie przyspieszają procesy degradacyjne. Poza analizami mającymi na celu oznaczenie udziału procentowego głównych składników drewna, odgrywających najistotniejszą rolę, biorąc pod uwagę procesy degradacyjne, zwrócono uwagę na zawartość substancji ekstrakcyjnych i mineralnych. Udział procentowy tych ubocznych komponentów w drewnie z Ostrowa Lednickiego wynosi 1,52%, podczas gdy w silnie zdegradowanym surowcu z Ostrowa Tumskiego – 2,39%. Prawdopodobnie różnice te to efekt wieloletniego działania wody, podczas którego w surowcu z Jeziora Lednickiego nastąpiło wypłukanie składników niestrukturalnych, tzw. ubocznych. Niemniej, przytoczone wyżej wartości są wyższe od podawanych dla drewna współczesnego tego samego gatunku. Co więcej, w surowcu z Poznania stwierdzono ponad dwukrotnie wyższy udział substancji mineralnych – 3,61%, podczas gdy w elemencie konstrukcyjnym mostu lednickiego składnik ten stanowił 1,49%. Tak znaczne różnice są prawdopodobnie również związane ze środowiskiem, w którym surowce zalegały przez setki lat. W dębie zatopionym w jeziorze substancje mineralne są kumulowane wolniej ze względu na możliwość ciągłej dyfuzji wody w głąb struktury drewna. Niemniej, w obu materiałach wykopaliskowych zawartość substancji mineralnych wielokrotnie przekracza średni udział procentowy tych składników w drewnie współczesnym. Jest to związane z procesem mineralizacji często obserwowanym w drewnie archeologicznym [Hoffmann 1982, Grattan i Mathias 1986, Prądkowski i in. 1999].

Mimo iż zawartość substancji mineralnych jest większa w surowcach archeologicznych, sumaryczna zawartość metali ciężkich w drewnie wykopaliskowym, pozyskanym zarówno z Ostrowa Tumskiego, jak i Ostrowa Lednickiego, jest mniejsza niż w tego samego rodzaju surowcu współczesnym (rys. 1). Można sądzić, że kumulacja metali ciężkich, która w znacznym stopniu wpływa na rozwój i wzrost roślin, również drzewiastych, nie obejmuje drewna zalegającego na znacznej głębokości w glebie lub wodzie (tab. 2). Jedynym pierwiastkiem, którego zawartość jest większa w drewnie



Rys. 1. Sumaryczny udział procentowy metali ciężkich w drewnie archeologicznym i współczesnym

Fig. 1. Total of the percentage content of heavy metals from archaeological and contemporary wood

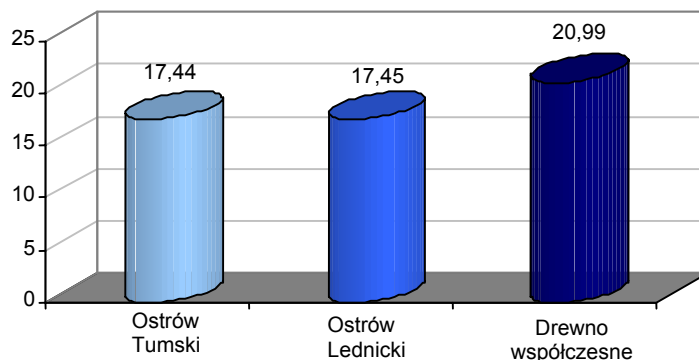
Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w drewnie archeologicznym i współczesnym, ppm
 Table 2. Content of heavy metals in archeological and contemporary wood, ppm

Pierwiastek Element	Drewno dębowe archeologiczne Archeological oak wood		Drewno dębowe współczesne Contemporary oak wood
	Ostrów Tumski	Ostrów Lednicki	
Pb	2,92	2,34	8,62
Zn	19,60	14,37	11,47
Cu	5,55	5,51	10,00
Cd	0,52	0,17	0,74

zdegradowanym jest cynk. W materiale pozyskanym z Ostrowa Tumskiego jest go więcej o około 70% (19,60 ppm) niż w surowcu współczesnym tego samego gatunku (11,475 ppm). Jest to prawdopodobnie związane z występowaniem tego pierwiastka w enzymach wydzielanych przez mikroorganizmy rozkładające drewno.

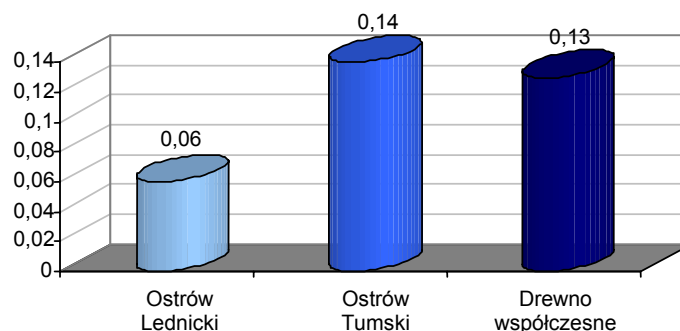
Analiza składu ligninowego

Jednym z przejawów degradacji drewna są zmiany ilościowe, ale przede wszystkim jakościowe składu ligninowego. Analiza, najczęściej wykorzystywana do oceny zmian w układach ligninowych, polega na określeniu zawartości grup metoksyowych, które jako pierwsze ulegają odszczepieniu od układu fenylopropanowego [Trojanowski 2001]. W analizowanych obiektach archeologicznych, zarówno z Ostrowa Tumskiego, jak i Lednickiego, stwierdzono równomierne obniżenie zawartości grup OCH_3 w składniku ligninowym (około 17% w stosunku do materiału współczesnego tego samego gatunku) (rys. 2). Co więcej, zaobserwowano zmiany w układach karbonylowych (rys. 3). Na podstawie porównania relatywnej intensywności absorbancji pasm przy długości fali 1710 cm^{-1} (charakterystycznej dla grup karbonylowych) w stosunku do tego przy długości fali 1510 cm^{-1} , przypisanego układom aromatycznym, stwierdzono znaczne



Rys. 2. Udział procentowy grup metoksyowych ligniny wyodrębnionej z drewna archeologicznego i współczesnego

Fig. 2. The percentage content of methoxyl groups obtain from archeological and contemporary wood



Rys. 3. Absorbancja pasma widm IR przy długości fali 1710 cm⁻¹ ligniny wyodrębnionej z archeologicznego i współczesnego drewna dębowego

Fig. 3. Absorbances of IR spectrum bands (1710 cm⁻¹) of lignin from archeological and contemporary oak wood

obniżenie udziału grup C=O w ligninie pozyskanej z drewna z Ostrowa Lednickiego. Przemiany, których efektem jest zmniejszająca się zawartość tlenu w strukturze drewna są konsekwencją wpływu anaerobowego środowiska, w którym zalegał element konstrukcyjny mostu poznańskiego. Brak dostępu tlenu uniemożliwił procesy oksydacyjne, często towarzyszące rozkładowi drewna przez mikroorganizmy w warunkach aerobowych [Trojanowski 2001, Kirk i Chang 1974, Dziurzyński i Kasprzyk 1992].

Tabela 3. Wartości średniej wagowej i liczbowej masy cząsteczkowej oraz stopnia polidispersji ligniny dioksanowej pozyskanej z archeologicznego i współczesnego drewna dębu
Table 3. Weight-averaged molecular mass, number-average molecular mass and degree of polydispersion of dioxane lignin obtained from archeological and contemporary oak wood

Materiał, z którego pozyskano ligninę dioksanową Material from which dioxan lignin was obtained	Mw	Mn	Mw/Mn
Ostrów Lednicki	1 4384	1 926	7,47
Ostrów Tumski	8498	2 378	3,57
Dąb współczesny	1 3463	2 036	6,62

Mw – średnia wagowa masa cząsteczkowa, Mn – średnia liczbowo masa cząsteczkowa, Mw/Mn – stopień polidispersji.

Mw – weight-averaged molecular mass, Mn – number-averaged molecular mass, Mw/Mn – degree of polydispersion.

Absorbancja pasma przy długości fali 1710 cm⁻¹ w drugim analizowanym preparacie ligninowym, pozyskanym z Ostrowa Tumskiego, była nieco wyższa niż w ligninie drewna współczesnego. Prawdopodobnie niestabilne warunki wilgotnościowe, wynikające z różnic poziomu wody w Warcie, umożliwiały procesy redoks, których konsekwencją jest powolny wzrost udziału grup karbonylowych.

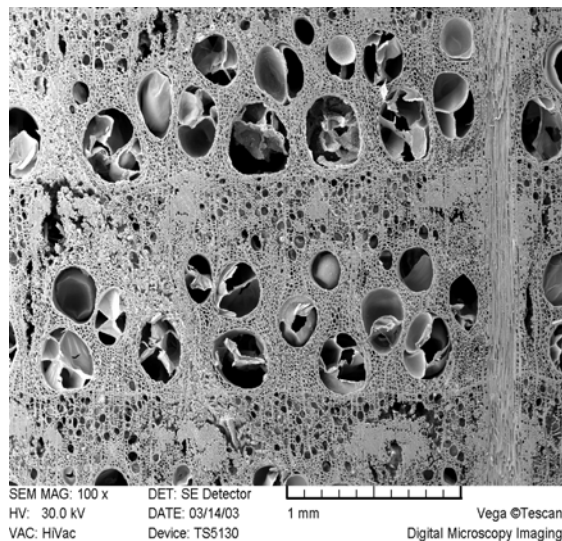
Badania chromatograficzne ujawniły znaczne zróżnicowanie średniej wagowej masy cząsteczkowej ligniny pozyskanej z dębu z Ostrowa Tumskiego i Ostrowa Lednickiego.

Wartości uzyskane dla ligniny wyodrębnionej z drewna lednickiego – 14 384 są zbliżone do uzyskanych dla ligniny z drewna współczesnego tego samego gatunku, tj. 13 463. Depolimeryzacji ulegała zatem tylko lignina drewna zalegającego przez setki lat w glebie na Ostrowie Tumskim w Poznaniu (średnia masa cząsteczkowa w tym surowcu wynosi zaledwie 8498). Wraz z obniżeniem wartości M_w zmniejszył się również stopień polidispersji (M_w/M_n) składnika ligninowego.

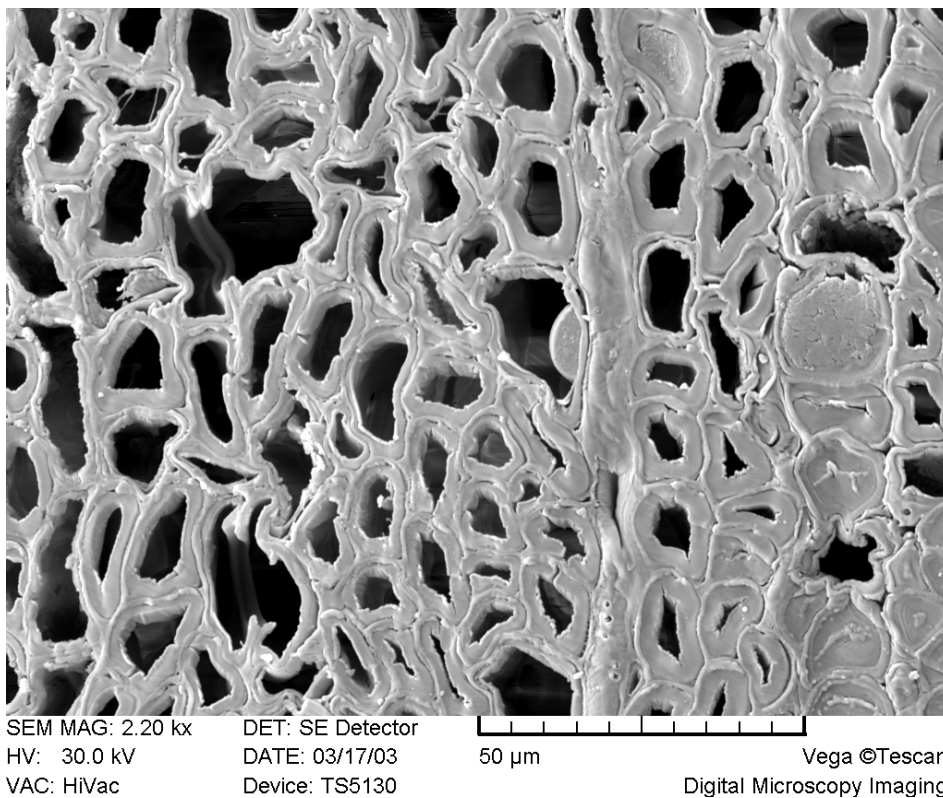
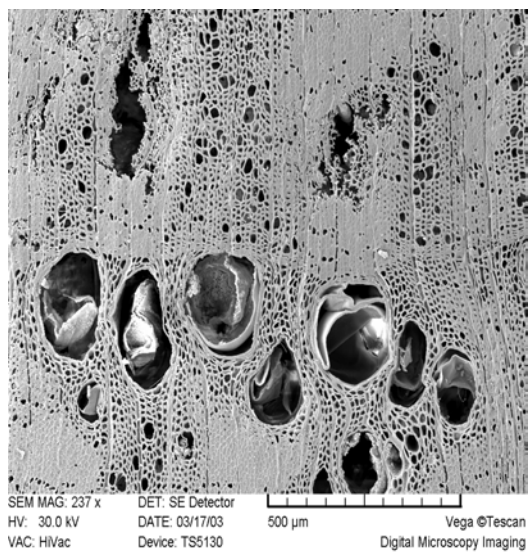
Badania mikroskopowe

Wyniki obserwacji mikroskopowych nie potwierdziły zróżnicowania stopnia degradacji tkanki drzewnej porównywanych surowców archeologicznych. Na przekroju poprzecznym drewna dębu z Ostrowa Tumskiego (rys. 4) widoczne są obszary, w których degradacja objęła wszystkie składniki ściany komórkowej oraz blaszki środkowe. Zaobserwowana jest różnica faz rozkładu ścian włókien, choć ściany naczyń nie przejawiają oznak rozkładu. Zmieniony jest ponadto kształt komórek, jedne wydają się bardziej kruche, a w innych wypełnione jest światło. Podobne zmiany zaobserwowano na przekroju poprzecznym pnia dębu z Ostrowa Lednickiego, na którym dodatkowo stwierdzono obecność obszarów, gdzie degradacja blaszki środkowej wyprzedza rozkład ściany komórkowej (rys. 5). Świadczą o tym ubytki między komórkami oraz ich znaczne zniekształcenie, wywołane prawdopodobnie utratą sztywności na skutek degradacji składnika inkrustującego – ligniny. Według klasyfikacji opracowanej przez Dzbeńskiego i Kraińską [1990], zmiany obserwowane w ścianach komórek włókien drzewnych drewna dębu wskazują na I fazę rozkładu drewna.

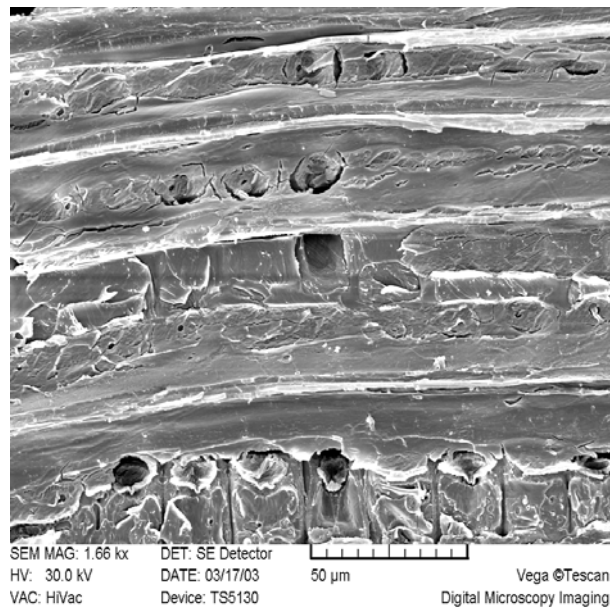
Na przekroju promieniowym obydwu surowców dębowych widać wyraźnie nieregularne i poszarpane powierzchnie komórek (rys. 6 i 7). We wnętrzu naczyń obficie występują wykwity krystaliczne, świadczące o zawansowanej mineralizacji tego surowca.



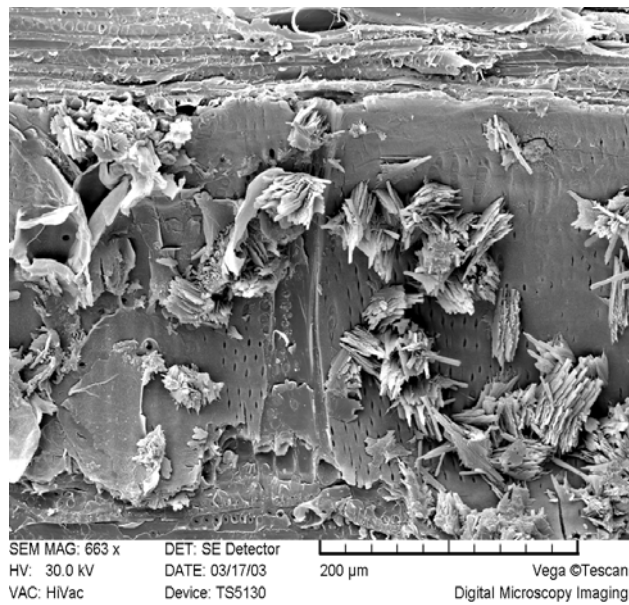
Rys. 4. Przekrój poprzeczny dębu z Ostrowa Tumskiego
Fig. 4. Cross section of oak from Ostrów Tumski



Rys. 5. Przekrój poprzeczny dębu z Ostrowa Lednickiego
Fig. 5. Cross section of oak from Ostrów Lednicki

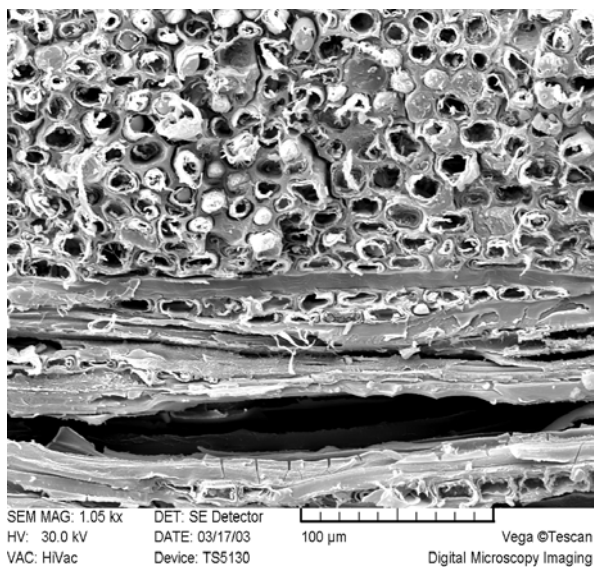


Rys. 6. Przekrój promieniowy dębu z Ostrowa Tumskiego
Fig. 6. Radial section of oak from Ostrów Tumski

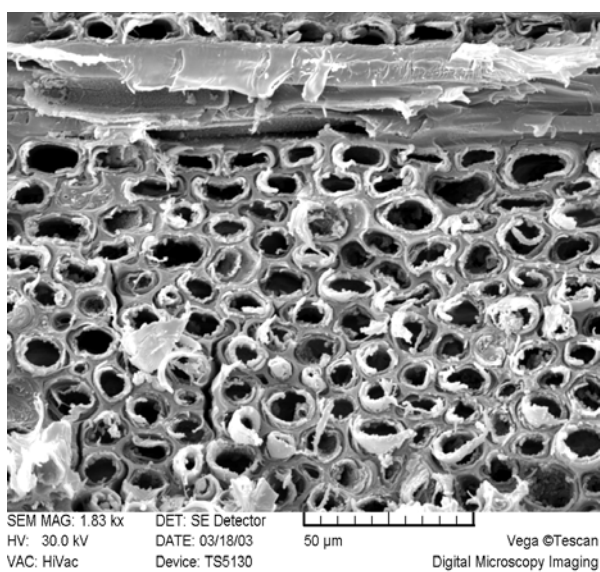


Rys. 7. Przekrój promieniowy dębu z Ostrowa Lednickiego
Fig. 7. Radial section of oak from Ostrów Lednicki

Obrazy struktury mikroskopowej przekroju stycznego (rys. 8 i 9) badanych surowców dębowych wskazują na znaczne uszkodzenie ścian komórkowych. Obserwowane rozwarstwienie jest prawdopodobnie związane z degradacją ściany pierwotnej, zbudowanej głównie z łatwo hydrolizujących składników węglowodanowych.



Rys. 8. Przekrój styczny dębu z Ostrowa Tumskiego
Fig. 8. Tangential section of oak from Ostrów Tumski



Rys. 9. Przekrój styczny dębu z Ostrowa Lednickiego
Fig. 9. Tangential section of oak from Ostrów Lednicki

WNIOSKI

1. Analiza składu chemicznego drewna z dwu najcenniejszych wykopalisk wielkopolskich ujawniła różnice w stopniu degradacji porównywanych surowców. Większy ubytek składników węglowodanowych odnotowano w surowcu zalegającym w warunkach okresowo anaerobowych na Ostrowie Tumskim w Poznaniu.

2. Analiza mikroskopowa, wykorzystana w celu uzupełnienia badań chemicznych zmierzających do oznaczenia stopnia degradacji drewna archeologicznego, nie ujawniła istotnych różnic fazy i rodzaju degradacji między surowcami zalegającymi w różnych środowiskach, wodnym i okresowo wodnym.

3. Oba analizowane surowce archeologiczne poddane zostały procesom mineralizacji, nie uległy jednak kumulacji metale ciężkie. Wyjątek stanowi cynk, którego zawartość w drewnie archeologicznym jest większa niż w drewnie współczesnym.

4. Okresowe występowanie tlenu spowodowało rozwinięcie się mikroorganizmów, które znacznie przyspieszyły procesy degradacyjne obejmujące ligninowy składnik drewna (wzrost udziału grup C=O, depolimeryzacja). Konsekwencją tego jest dalej posunięty rozkład surowca z Ostrowa Tumskiego w Poznaniu.

PIŚMIENNICTWO

- Coles B., Coles J., 1989. People of the wetlands. Bogs, bodies and lake dwellings. Thames Hudson London, 28-30.
- Dzbeński W., 1970. Techniczne właściwości drewna dębu wykopaliskowego. Sylwan 5, 1-27.
- Dziurzyński A., Kasprzyk H., 1992. Infrared spectroscopic studies of holocellulose and lignin from degraded wood. Folia For. Pol. Ser. B, 23.
- Grattan D., 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.
- Grattan D.W., 1987. Waterlogged Wood. W: Conservation of Marine Archeological Objects. Red. C. Pearson. Butterworth Boston, 55-67.
- Gumiński W., 1995. Environment, economy and habitation during the Mesolithic at Dudka, Great Masurian Lakeland, NE-Poland. Przeg. Archeol. 43, 5-46.
- Gumiński W., 1998. The peat-bog site Dudka, Masurian Lakeland: An example of conservative economy. W: Harvesting the Sea, Farming the Forest, The Emergence of Neolithic Societies in the Baltic Region. Red. M. Zvelebil i in. Sheffield, 103-109.
- Hedges J., 1990. The chemistry of archeological wood. W: Archeological Wood Properties, Chemistry and Preservation. Red. R. Rowell, R.J. Barbour. Adv. Chem. Ser. 225, 112-140.
- Hoffmann P., 1982. Chemical wood analysis as a means of characterizing archeological wood. W: Proceeding of the ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference, Ottawa 1981, 73-83.
- Hoffmann P., 1986. Chemical wood analysis as a means of characterizing archeological wood. W: Proc. of the ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference, Ottawa 1981, 73-83.
- Kirk K.T., Chang H-M., 1974. Decomposition of lignin by white – rot fungi. I. Isolation of heavily degraded lignin from decayed spruce. Holzforschung 6, 218-222.
- Krajewski A., 1999. Trendy konserwacji drewna archeologicznego statków i okrętów. W: Symp. Drewno archeologiczne – badania i konserwacja. Biskupin-Wenecja 1999. Red. L. Babiński. SNAP Biskupin 1999, 195-206.
- Nilsson T., Björdal Ch., 2002. Microbiol degradation in waterlogged archeological wood. W: Proceedings IAWS 2002 Beijing Conferences, 14-18 October 2002.

- Prądzyński W., Waliszewska B., Spek A., 1999. Podstawowy skład chemiczny i zmiany w układzie celulozowym sosnowego drewna wykopaliskowego. W: Symp. Drewno archeologiczne – badania i konserwacja. Biskupin-Wenecja 1999. Red. L. Babiński. SNAP Biskupin 1999, 277-286.
- Prosiński S., 1984. Chemia drewna. PWRiL Warszawa, 475.
- Rosenquist A., 1959. The stabilizing of wood found in the Viking ship of Osenberg. Stud. Conservation. Part I, 13-22, Part II, 62-72.
- Sakai H., 2001. Analysis of degradation observed on ancient wooden objects buried underground. The international research group on wood preservation. IRG/WP 01-10403.
- Solar R., Reinprecht L., Kacik F., Melcer I., Horsky D., 1987. Comparison of some physico-chemical and chemical properties of carbohydrate and lignin part of contemporary and subfossil oak wood. Cellul. Technol. 21, 513-524.
- Trojanowski J., 2001. Millenium Issue: Biological degradation of lignin. Int. Biodeterior. Biodegrad. 48, 213-218.
- Wanin S., 1953. Nauka o drewnie. PWRiL Warszawa, 360.
- Ważny J., 1976. Deterioration of ancient wood in Biskupin archeological excavations. Mater. Org. (Berl.) 3, 53-62.

THE ESTIMATION OF DEGRADATION OF WOODEN ARCHEOLOGICAL OBJECTIVES FROM MOST VALUABLE EXCAVATION FROM WIELKOPOLSKA

Abstract. The examinations were performed on the oak wood brought out in the oldest and most valuable Wielkopolska excavations i.e. in The Ostrów Tumski stronghold in Poznań and The Museum of First Piast at Lednica. The analysis of archeological sources allow to date analyze wooden materials on 10-11th century. The estimation of degradation state of construction elements performed with the use of microscope observations and chemical investigations revealed different content of heavy metals in comparison materials and considerable degradation of carbohydrate system of wood from The Ostrów Tumski in Poznań. There were found changes of content functional group and molecular mass of the most durable wooden component of wood i.e. lignin.

Key words: archeological wood, degradation of wood, heavy metals, lignin

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 11.10.2004 r.