FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 30, 1999

ZAWARTOŚĆ SUBSTANCJI MINERALNYCH W DREWNIE DĘBOWYM PO WIELOLETNIM ODDZIAŁYWANIU ŚRODOWISKA WODNEGO

Donata Krutul, Paweł Kozakiewicz

Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii Drewna
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Badaniom poddano fragment dębowego pala mostowego, przebywającego w środowisku wodnym przez 160 lat. W drewnie tym oznaczono zawartość substancji mineralnych (wybranych pierwiastków metalicznych) metodą AES-ICP przy użyciu spektrofotometru adsorpcji atomowej. Zbadano także rozkład zawartości żelaza metodą XMA za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w detektor promieniowania rentgenowskiego.

Słowa kluczowe: drewno dębowe, środowisko wodne, substancja mineralna, żelazo, barwa drewna

WSTĘP

Drewno dębu należy do gatunków o największej naturalnej trwałości (Krzysik 1968, Dzbeński 1969, 1970, 1971, Kommert 1979, Kraińska 1988). Drewno może przetrwać przez bardzo długi czas tylko w sprzyjających warunkach: w środowisku bardzo suchym lub bardzo wilgotnym np. słodkiej wodzie. Jednak wpływu procesów destrukcyjnych nie da się wyeliminować. W środowisku wodnym należą do nich np. bakterie aneorobowe, które są wyspecjalizowane w ataku i niszczeniu określonych składników drewna. Stąd ściany komórkowe drewna w zależności od składu chemicznego i dostępności poszczególnych składników ulegają degradacji w nierównomiernym stopniu. Ponadto w środowisku wodnym zachodzą procesy rozkładu hydrolitycznego drewna głównie sacharydów (Krach 1961, Krzysik 1968, Krutul i in. 1998) a także mineralizacji.

Mechanizm procesu mineralizacji jest bardzo powolny i nie do końca poznany (Reinprecht 1992). Zachodzą tu reakcje pomiędzy produktami rozkładu materii organicznej a substancjami mineralnymi. W wyniku tych reakcji powstają związki nierozpuszczal-

ne. Intensywność tego procesu zależy od koncentracji związków mineralnych w środowisku i możliwości ich łączenia się ze strukturą drewna – proces ten nie zachodzi równomiernie. Efektem mineralizacji jest wzrost gęstości drewna. Procesem wywołującym przeciwny efekt jest wypłukiwanie najłatwiej rozpuszczalnych w wodzie składników organicznych drewna.

Przy jednoczesnym oddziaływaniu powyższych czynników przez setki lat w naturalnym środowisku zalegania drewna, ostateczny efekt zmian jego składu i właściwości jest trudny do przewidzenia. Bardzo często zdarza się że odnaleziony element drewniany wykazuje znaczną zmienność w wyglądzie lub też kilka kawałków drewna przebywających w tych samych warunkach zasadniczo różni się stopniem destrukcji (Borgin, Tsoumis i Passialis 1979, Krutul i Kocoń 1982, Hoffmann i in. 1986, Fengel 1991, Krutul i in. 1998).

Drewno dębowe wydobywane z wodnych osadów rzecznych często odznacza się zmianą naturalnej barwy. Określenie „czarnego dębu" pochodzi właśnie od zmienionego koloru drewna. Intensywność barwy może być różna: od jasnoszarej do czarnej w zależności od intensywności przesycenia związkami żelaza.

Znane są przykłady znakomitego zachowania drewna dębowego przez setki lat:

– drewno pochodzące z kopalni żwiru w Latoszynie koło Dębicy, liczące około 2500 lat, niektóre kłody były w tak dobrym stanie, że nadawały się jeszcze do przerobu na fornir i tarcicę (Krutul i Kocoń 1982)

– łódź licząca także 2500 lat odnaleziona w rzece Bug (Wanin 1953)

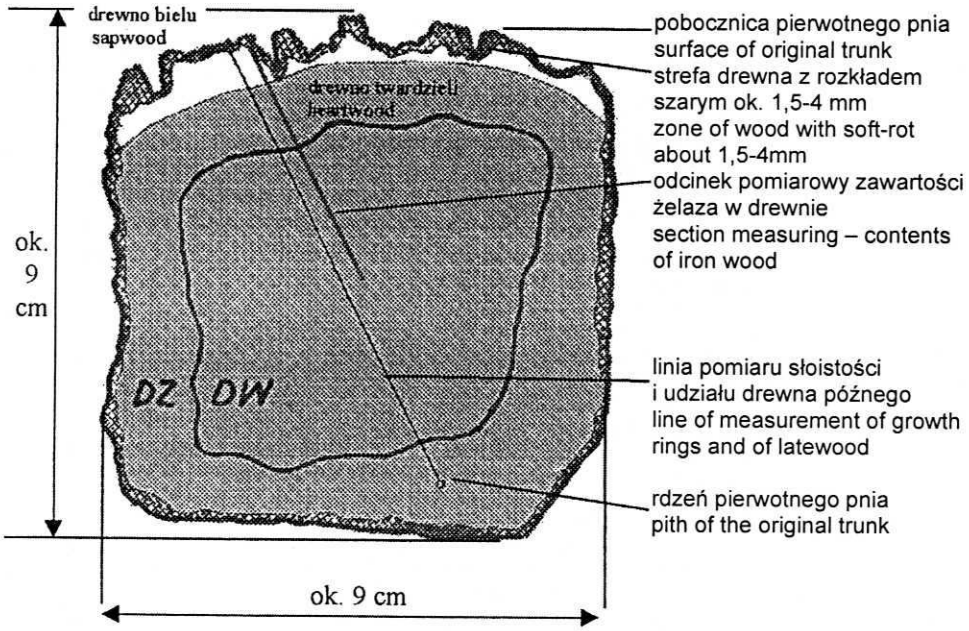
Ze względu na wymóg niezmienności sprzyjających warunków przechowania znaleziska tak starego drewna są dość nieliczne (Dzbeński 1969, 1970, 1971).

Celem pracy było określenie zawartości substancji mineralnych w drewnie dębowym z pala mostowego przebywającego w środowisku wodnym przez 160 lat. Zbadano także, za pomocą mikroskopu elektronowego, rozkład zawartości żelaza na przekroju poprzecznym pala.

METODYKA

Materiał badawczy stanowił krążek drewna dębowego pozyskany z pala wydobytego z głębokości 2 m poniżej lustra wody. Pal ten stanowił podporę mostu kamiennego na rzece Limat w Zürichu (Szwajcaria). Most został wybudowany ok. 160 lat temu. Klimat górski, a więc zimna woda w połączeniu z dość dużą głębokością zalegania dawały stabilne warunki hamujące rozwój mikroorganizmów. Przed rozpoczęciem analiz pozyskane drewno dębowe było przechowywane w warunkach pokojowych (temp. ok. 20^{0}C i wilg. wzgl. powietrza ok. 60%).

Kształt i opis próbki przedstawiono na rys.1. Ogólną charakterystykę właściwości fizycznych i chemicznych badanego materiału zamieszczono w tabeli 1.



Rys.1. Kształt przekroju poprzecznego pala mostowego z zaznaczonymi strefami drewna bielu i twardzieli oraz strefami DZ (drewno o zmienionej barwie – czarnoszarej) i DW (drewno o barwie naturalnej) poddanymi badaniom chemicznym

Fig.1. Shape of crossection of the bridge pile with marked zones of sapwood and heardwood and with zones DZ (wood of changed colour – black-gray) and DW (wood of natural colour) subject to chemical investigations

Zasadnicze badania obejmowały:

a) oznaczenie zawartości pierwiastków metalicznych przy użyciu spektrofotometru absorbcji atomowej metodą AES-ICP w Zakładzie Analiz Fizykochemicznych SGGW,

b) oznaczenie zawartości żelaza metodą XMA (detekcji promieniowania rentgenowskiego) w Międzywydziałowej Pracowni Mikroskopii Elektronowej.

Przy oznaczeniu zawartości żelaza metodą XMA badany przekrój został napylony w napylarce próżniowej typu JEE-4C firmy Jeol tylko węglem (przy obserwacji struktury drewna napyla się także srebrem) aby warstwa przewodząca o grubości kilku μm w jak najmniejszym stopniu osłabiała uzyskiwany sygnał. Metoda XMA polegała na bombardowaniu wiązką wysokoenergetycznych elektronów powierzchni próbki. Przyspieszone do dużej energii elektrony wewnątrz kolumny próżniowej mikroskopu elektronowego typu JSM-35 przy napięciu 25kV wnikały do ok. 40 μm. w głąb drewna. Powodowały one wybicie elektronów z powłok podstawowych atomów. Elektrony te powracając na orbitę podstawową emitowały charakterystyczną dla danego pierwiastka (atomu) długość promieniowania rentgenowskiego. W zastosowanej metodzie było ono zliczane z zastosowaniem detektora krystalicznego opartego na krysztale fluorku litu (LiF). Wzdłuż przekroju promieniowego przeprowadzono tzw. skan liniowy przechodząc od obwodu pala dębowego o czarnej barwie do jego części wewnętrznych o naturalnym zabarwieniu.

Tabela 1

Table 1

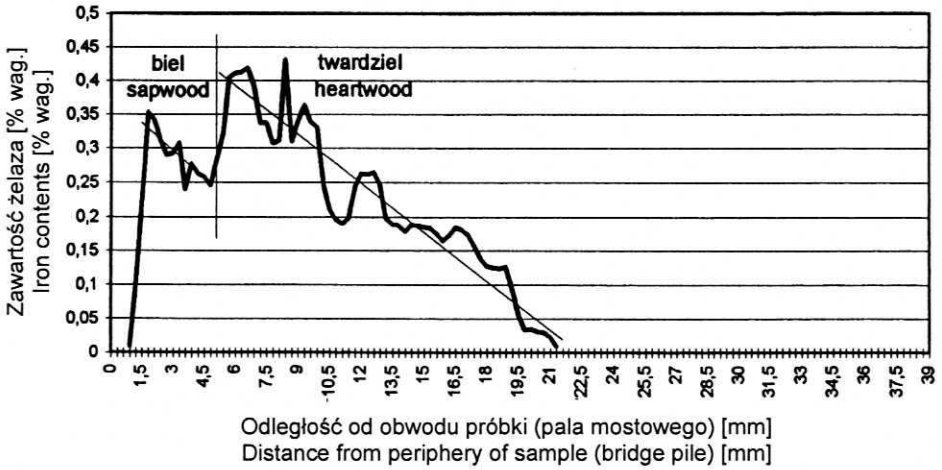
Charakterystyka makroskopowa badanego drewna dębowego
Macroscopic characteristic of investigated oak wood

Cecha Feature	Opis Description
kształt	1) próbka o grubości ok. 25 mm i wymiarach ok. 90x90 mm na przekroju poprzecznym zbliżonym do kwadratu, jeden z boków stanowi zaokrąglona pobocznica dawnego pnia 2) niesymetrycznie położony rdzeń w odległości ok. 5mm od brzegu próbki (obecna jest tylko część przekroju poprzecznego pierwotnego pnia)
shape	1) sample about 25mm thick measuring about 90x90mm on crossection close to a square, one of the sides is rounded surface of the original trunk 2) asymmetrically situated core at distance about 5mm from the adge of sample (only a part of the crossection of the original trunk is present)
wady	1) widoczne silne zniszczenie powierzchni drewna do głębokości ok. 2-4mm od brzegu próbki: szara barwa, drewno można rozcierać w palcach 2) zmiana naturalnej barwy drewna na czarną szczególnie intensywna przy obwodzie próbki i stopniowo zanikająca do głębokości ok. 15 mm
defects	1) visible strong destruction of surface of wood about 2-4mm deep from the edge of the sample: grey colour, wood one can rub in fingers 2) change of natural colours of wood into black especially intensive at circumference of the sample and gradully disappearing at depth about 15 mm
słoistość i udział drewna późnego	1) widoczne 72 słoje roczne o zmniejszającej się szerokości w kierunku od pierwotnego rdzenia ku obwodowi, szczególnie wąskie w części bielastej obejmującej 10 ostatnich przyrostów rocznych 2) średnia słoistość wynosi 1,2 mm a udział drewna późnego 60,1%
growth rings and participation of latewood	1) visible 72 one year's rings of drecreasing width in the direction from the core on the circumference, especially narrow in sapwood parts consisting of 10 last annual rings 2) average width of annual rings is 1.2 mm and participation of latewood is 60.1%

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań drewna dębowego poddanego przez 160 lat oddziaływaniu środowiska wodnego przedstawiono w tabeli 2 oraz na rys. 2.

Zawartość Zn i Na w badanym drewnie jest identyczna jak w świeżo ściętym drewnie dębowym. Również zawartość Cu i Mn można uznać za zbliżoną do zawartości tych pierwiastków w świeżo ściętym drewnie dębowym (Krutul 1996, 1997). Zawartość potasu w badanym drewnie jest niewielka i wynosi ok. 20-30μg/g, podczas gdy w twardzieli dębu 100-letniego pnia zawartość potasu wynosi ponad 500μg/g suchej masy drewna (Krutul 1996), a w bielu młodych drzew jego zawartość dochodzi do 1500μg/g (Krutul 1997). Potas należy do tzw. pierwiastków wędrujących i jest łatwo wymywany, stąd jego niewielka zawartość w drewnie, które przez 160 lat przebywało



Rys. 2. Zmiany zawartości procentowej żelaza w zależności od odległości od obwodu próbki drewna dębowego

Fig. 2. Changes of percentage of iron in dependence upon distance from the circumference of sample of oak wood

Tabela 2

Table 2

Zawartość substancji mineralnych

Content of mineral substances

Oznaczenie próbki Designation of samples	Zawartość wybranych pierwiastków w μg/g absolutnie suchego drewna Contents of selected elements in μg/g of absolutly dry wood							
	Mn	Cu	Zn	Na	K	Mg	Fe	Ca
DZ	34,4	0,50	0,49	32,5	34,0	230	3556	8551
DW	9,5	0,50	0,50	36,0	23,5	186	175	4203
Podane wartości są medianami ze średnich dla trzech linii widma emisyjnego każdego pierwiastka (dla każdej linii dokonywano także trzech pomiarów). Względne odchylenie standardowe pomiarów poszczególnych linii nie przekracza 5%. Given values are medians from averages for three lines of spectrum rate of every element (for every line three measurements were executed). Relative standard deviation of each measurement does not exceede 5%)								
dąb w wieku 100 lat (Krutul 1996) 100 years old oak (Krutul 1996)	47,2	1,8	0,4	28	600	400	11	130

w środowisku wodnym. W przeciwieństwie do małej zawartości potasu badane drewno dębowe odznacza się ok. 10-20 razy większą zawartością wapnia oraz ok. 2-3 razy większą zawartością magnezu i żelaza w porównaniu z świeżo ściętym drewnem dębowym (tabela 2). Koncentracja każdego z tych trzech pierwiastków jest większa w strefie zewnętrznej drewna. Strefy wewnętrzne drewna, dalej położone od obrysu dawnego pala, były naturalnie izolowane od wymiany wody rzecznej niosącej sole mineralne.

Badane drewno dębowe odznaczało się zmienioną barwą od czarnej na obwodzie próbki, poprzez brunatno-szarą (strefa zewnętrzna) do naturalnej brązowej (strefa wewnętrzna). Zmiana barwy drewna jest ściśle związana ze zmianami zawartości żelaza. W drewnie strefy przyobwodowej (zewnętrznej – DZ) zawartość żelaza jest ponad 25-krotnie większa (ponad 3500μg/g czyli 0,35%) w porównaniu z drewnem strefy wewnętrznej – DW o barwie zbliżonej do barwy świeżo ściętego drewna dębowego (tabela 2). Ogólnie przyjmuje się, że zmiana zabarwienia drewna spowodowana jest reakcją między związkami żelaza rozpuszczającymi się w wodzie a garbnikami znajdującymi się w drewnie. Obserwowana różnica w intensywności zabarwienia wynika z mocniejszego oddziaływania środowiska wodnego na strefy zewnętrzne drewna w porównaniu z naturalnie izolowanym środkiem pala. Ze związków wchodzących w skład garbników przede wszystkim taniny ulegają reakcjom barwnym. Związki mineralne w postaci których żelazo krystalizuje na ścianach komórek drewna szczególnie dużych naczyń także przyczyniają się do efektu zmiany barwy.

Na rys.2 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości żelaza dla badanego drewna wzdłuż promienia dawnego pnia, w kierunku od obwodu do rdzenia. Zawartość żelaza na obwodzie próbki na grubości ok. 1mm w strefie silnego rozkładu jest bliska zeru. Prawdopodobnie resztki skorodowanych ścian komórkowych powstałych w wyniku destrukcji biologicznej nie pozwalają na wiązanie tego pierwiastka. Na kolejnym milimetrze koncentracja żelaza w drewnie wyraźnie wzrasta do wartości 0,35% (w odległości ok. 2 mm od obwodu próbki). Na odcinku kolejnych 3 mm zawartość tego pierwiastka stopniowo maleje (w sposób zbliżony do liniowego) osiągając minimum 0,25%. Następnie zawartość żelaza wzrasta niemal skokowo do wartości 0,40% (5,5 mm od brzegu próbki). Ten skokowy wzrost zawartości żelaza pokrywa się z granicą między drewnem bielu a drewnem twardzieli. Drewno twardzieli dębowej zawiera więcej garbników, które wchodzą w reakcje barwne z żelazem.

W drewnie twardzieli o zmienionej barwie występuje wiele maksimów i minimów zawartości żelaza, jednak uzyskane wyniki daje się dość dobrze aproksymować linią prostą (rys.2). Mimo zastosowania dość szerokiego pasma skanowania dla tak porowatego materiału jak drewno nie da się uniknąć wpływu nierówności powierzchni na wynik badania. Za lokalne maksima i minima w zawartości żelaza w obrębie twardzieli o czarno-szarej barwie odpowiedzialne są omówione wyżej nierówności powierzchni oraz miejscowe występowanie wykwitów krystalicznych wcześniej określanymi jako limonit (Krutul i Kocoń 1982). Ostatecznie w odległości 21,5 mm od brzegu próbki zawartość żelaza ponownie zbliża się do zera i pozostaje na tym poziomie w całej zbadanej strefie twardzieli o niezmienionej barwie. Odległość ok. 21,5 mm od obwodu próbki to odległość w której zanika czarno-szare zabarwienie drewna.

PODSUMOWANIE

Drewno dębowe na skutek 160 letniego przebywania w wodzie uległo mineralizacji szczególnie silnie w strefie zewnętrznej o zmienionej, czarnej barwie. W drewnie tym znajduje się znacznie więcej wapnia i magnezu oraz żelaza w porównaniu z zawartością tych pierwiastków w świeżo ściętym drewnie dębowym. Natomiast zawartość miedzi, cynku, sodu i manganu w badanym drewnie jest zbliżona do zawartości tych pierwiastków drewnie świeżo ściętym.

Zawartość żelaza w badanym drewnie jest ściśle związana z odległością od obwodu próbki i intensywnością czarno-szarego zabarwienia drewna. Najwięcej tego pierwiastka jest w strefie przyobwodowej drewna ok. 20-krotnie więcej niż w strefie wewnętrznej. Ponadto na ścianach naczyń występują wykwity krystaliczne limonitu.

Praca wpłynęła do Redakcji w czerwcu 1999

LITERATURA

Borgin K., Tsoumis G., Passislis C. (1979): Density and shrinkage of old wood. Wood Sci. and Technology 13: 49-57.

Dzbeński W. (1969): Badania możliwości zastosowania ciężaru właściwego, higroskopijności i pęcznienia dębowego drewna wykopaliskowego jako kryteriów jego własności technicznych (maszynopis pracy doktorskiej w Bibliotece Głównej SGGW w Warszawie).

Dzbeński W. (1970): Techniczne właściwości drewna dębu wykopaliskowego. Sylwan 64 (3): 1-27.

Dzbeński W. (1971): Badanie mechanicznych właściwości dębowego drewna wykopaliskowego w porównaniu z jego makroskopową i submikroskopową strukturą. Zeszyty Naukowe SGGW--Technologia Drewna. Warszawa: 7-35.

Fengel D. (1991): Aging and fossilization of wood and its components. Wood Sci. and Technology 25: 153-177.

Hoffmann P., Peek R.D., Puls J., Schwab E. (1986): Das Holz der Archäologen. Holz als Roh-und Werkstoff 44: 241-247.

Kommert R. (1979): Holzfunde und ihre Auswertung. Maszynopis pracy habilitacyjnej T. U. Drezno.

Krach H. (1961): Zmiany chemiczne zachodzące w drewnie pod wpływem procesów rozkładu i działania czasu. Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków seria 3: 30-38.

Kraińska H. (1988): Badania mikroskopowe cech identyfikacyjnych zachowanych w starym drewnie o zróżnicowanym stopniu destrukcji. (maszynopis pracy doktorskiej w Bibliotece Głównej SGGW w Warszawie).

Krutul D., Kocoń J. (1982): Inorganic constituents and scanning electron microscopic study of fossil-oak wood. Holzforschung und Holzverwertung 34 (5): 69-77.

Krutul D. (1996): Rozmieszczenie substancji mineralnych na przekroju poprzecznym i podłużnym pni sosnowych (*Pinus sylvestris* L.) i dębowych (*Quercus petrea* Liebl.). 10 Konferencja Naukowa Wydziału Technologii Drewna SGGW „Drewno – Tworzywo Inżynierskie". Warszawa: 177-188.

Krutul D. (1997): Mineral content in the wood of oak (*Quercus petra* Liebl.) tress of the lowest age classes. Annals of Warsaw Agricultural University – SGGW. Foresty and Wood Technolgy 48: 43-49.

Krutul D., Kozakiewicz P., Bernatowicz G., Niemz P. (1998): Wpływ wieloletniego oddziaływania środowiska wodnego na skład chemiczny drewna dębowego. Materiały 12 Konferencji Naukowej Wydziału Technologii Drewna SGGW „Innowacyjność badań w przemyśle i nauce". Warszawa :191-199.

Krzysik F. (1968): Drewno jako materiał w zabytkach. Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, Seria B-T.XXXIII nr 3.

Reinprecht L. (1992): Strength of deteriorated wood in relation to its structure. Vedecké a Pedagogické Aktuality. Technická univerzita vo Zvolene.

Wanin S. (1953): Nauka o drewnie. PWRiL Warszawa.

CONTENT OF MINERAL SUBSTANCES IN OAK WOOD, AFTER MANY YEAR'S – INFLUENCE OF WATER ENVIRONMENT

Summary

One of the environments, in which wood can survive for a long time is water. The subject of the investigations was oak wood taken from a bridge pile over 160 beeing in use. In spite of visible decomposition of the grey schedule the interior of wood remained in good condition. The damage of cellular walls caused by hydrolytic decomposition in the whole sample was particularly mineralized in external zone. This can be started on the basis of the enlarged content of calcium, magnesium and iron which is responsible for the change of the natural colour of wood into black.

Adres autorów:
Prof. dr hab. Donata Krutul
Mgr inż. Paweł Kozakiewicz
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii Drewna
02-525 Warszawa, ul. Rakowiecka 26/30
POLAND