

Małgorzata Grupa\*, Ryszard Kaźmierczak\*\*, Krzysztof Rybka\*\*\*,  
Przemysław Płóciennik\*\*\*\*, Anna Zawadzka\*\*\*\*\*

## ASH WOOD AND EUROPEAN HAZEL CONSERVATION WITH POLYETHYLENE GLYCOL 400 USING VACUUM FREEZE DRYING

### ABSTRACT

Grupa M., Kaźmierczak R., Rybka K., Płóciennik P., Zawadzka A. 2012. Ash wood and European hazel conservation with polyethylene glycol 400 using vacuum freeze drying. *Sprawozdania Archeologiczne* 64, 411–430.

The article presents results of the research, performed on samples of waterlogged archaeological wood: ash wood and European hazel. The preservation process was carried out using 15% and 30% of PEG 400. The consolidation process was stabilized by freeze-drying method. Next, the samples' hardness was tested by Janka's method.

Keywords: archaeological wood, freeze-drying, Janke's method  
Received: 14.05.2011; Revised: 17.06.2012; Accepted: 5.07.2012

\*Institute of Archaeology, Nicolaus Copernicus University, Szosa Bydgoska st. 44/48, 87-100 Toruń, Poland; m.grupa@wp.pl

\*\* Institute of Archaeology, Nicolaus Copernicus University, Szosa Bydgoska st. 44/48, 87-100 Toruń, Poland; rynius@umk.pl

\*\*\* Institute of Archaeology, Nicolaus Copernicus University, Szosa Bydgoska st. 44/48, 87-100 Toruń, Poland; krybka@wp.pl

\*\*\*\* Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University, Grudziądzka st. 5, 87-100 Toruń, Poland; przemas@umk.pl

\*\*\*\*\* Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University, Grudziądzka st. 5, 87-100 Toruń, Poland; azawa@fizyka.umk.pl

## INTRODUCTION

Waterlogged wood, apart from moisture exceeding substantially fibre saturation point, has another common feature, which are anaerobic or close to anaerobic conditions of depositing. This causes the situation where the change and degradation mechanisms of wood substance are similar in soil and water conditions. Decomposition in these cases is conditioned by various factors (Zborowska 2010, 8). Destructing processes cause material disintegration, leading to decreasing wood resistance and creating numerous defects, both: on the surface and inside an object. Mechanisms and rates of these processes depend on chemical nature and material permeability as well as the depositing conditions (alkalinity or acidity of environment, water flow intensity). Another factor causing archaeological wood destruction is also earlier using it by a man. It can be stated, that the bigger the destruction is, the more intensely the objects were subjected to hydrolysis or oxidation in the place of deposition, therefore they contain higher water quantity inside. The degree of hydration of particular objects depends on length and susceptibility collagen, keratin or cellulose polymer chains and hydrogen bonds. It occurs the most frequently, that waterlogged wood contains much bigger amount of water, than its healthy counterpart could absorb. The level of a particular material reaction abilities (wood type) to environment change depends on protective activities undertaken after excavation and next on conservation method selection (Grupa *et al.* 2009, 399).

Since the middle of the last century, polyethylene glycols and other chemical compounds have been more commonly introduced into waterlogged wood and leather preservation (Christensen 1970; Hoffman 1979, 41–44; Rosa Gussman 1993, 85–89; Cameron *et al.* 2006, 251). Stabilization of impregnating process was enriched with the method using sublimation phenomenon – *freeze-drying* (Organ 1958, 96; Muhlethaler 1973, 25–72; Cook *et al.* 1984, 219–239; Cameron *et al.* 2006, 248–251). Implementing these new methods was connected with necessity of employing many mechanical devices. New baths with thermoregulation, laboratory warmers, air conditioning containers were designed, vacuum pumps of different powers and freezers were adjusted. Technical problems were solved by chemists and physicists.

The paper herein presents the continuation of Toruń team's research of waterlogged wood (Grupa *et al.* 2008; 2009).

## SAMPLES' PREPARING AND THEIR CHARACTERISTICS

To perform the experiment, 8 samples of ash wood and 10 of hazel wood, with similar sizes – 3 cm high and 6 cm diameter were prepared. Both wood types were soft, spongy across and along the trunk. When pressed a little, it deflected and water was pouring out. All pieces were bright and in natural yellow color.

Samples used for the experiment were obtained from early mediaeval layers from Zarańsko Lake in Żółte settlement, site 33 in 2009. The North-Western lake part preserves the remnants of early mediaeval settlement complex situated on a peninsula and within the neighboring small island. Since 2004 systematic excavations led by the Institute of Archaeology of NCU in Toruń have been continued (Chudziak *et al.* 2011, 243–244).

In order to estimate the level of destruction of the archaeological material subjected to experiment, the following features were defined: quantity of water absorbed during long depositing in unfriendly conditions (i.e. water, sludge), its internal structure degradation state and the level of material's subjected to *freeze-drying* process preservation state.

## CONSERVATION WORK PROGRAM

Prepared samples were marked with Roman numerals, arranged in three lines on tracing paper (Fig. 1, 2), then they were mechanically cleaned of impurities under running water. Each of them was dried with absorbent paper and weighed. The samples, which were to be impregnated, were immersed into 5% solution of PEG 400. Concentration of solutions was

**Table 1.** Quantities of PEG 400 concentrations used for particular samples of ash wood and hazel wood  
**Tabela 1.** Rodzaje stężeń PEG-u 400 użytych dla poszczególnych próbek jesionu i leszczyny

Sample no Nr próbki	Concentration of impregnating solution Stężenie roztworu impregacyjnego	
	Ash wood Jesion	Hazel wood Leszczyna
I	PEG 400 15%	Without impregnation Bez impregnacji
II	PEG 400 15%	Without impregnation Bez impregnacji
III	PEG 400 30%	PEG 400 15%
IV	PEG 400 30%	PEG 400 15%
V	Without impregnation Bez impregnacji	PEG 400 30%
VI	PEG 400 15%	PEG 400 30%
VII	PEG 400 15%	PEG 400 15%
VIII	Without impregnation Bez impregnacji	PEG 400 15%
IX	-	Without impregnation Bez impregnacji
X	-	Without impregnation Bez impregnacji

increased to assigned levels in one week intervals. As a result, the final solution concentration for ash wood samples I, II, VI and VII and hazel wood III, IV, VII and VIII – equaled 15%, whereas for ash wood III, IV, hazel wood V and VI – 30%. Impregnation time was 6 weeks. The other samples remained in water and were not subjected to consolidation treatment (Tab. 1).

Having taken the samples out of consolidant, their surfaces were dried and the objects were weighed again. Each sample was separately inserted in fastened plastic bag and placed in a freezer, in temperature of  $-2^{\circ}\text{C}$ . During two full twenty four hours, the temperature was regularly reduced of  $2^{\circ}\text{C}$ . In the final result  $-20^{\circ}\text{C}$  was reached. The samples that had not been subjected to impregnation – ash wood V, VIII and hazel wood I, II were also frozen. All samples taken out of the freezer were weighed once more (Tab. 2). Then they were subjected to drying process by freezing in vacuum drying chamber. Two samples, which had identical percentage of impregnating agent concentration were placed on vacuum plate. Tree growth annual rings position in relation to temperature gradient was parallel (cross section) for one sample, whereas for the other one it was perpendicular (radial section).

The tested objects were weighed several times in assigned time intervals during the freeze-drying process. The freeze-drying process for all samples was completed after seven days.

Samples of hazel wood IX and X were dried at standard atmospheric pressure and room temperature conditions.

### Characteristics of factors depreciating the state of preservation of wooden archaeological objects

One of the methods recognizing water contents in a given material is determining its moisture contents  $M_C$  (Grupa *et al.* 2009, 383; Drażkowska *et al.* 2011, 367–368):

$$M_C = \frac{M_W - M_D}{M_D} \times 100\% \quad (1)$$

where:

$M_W$  – mass of waterlogged wood before drying

$M_D$  – mass of the material after its drying up.

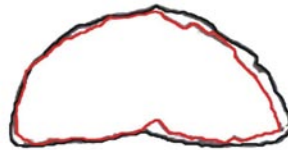
This formula enables quick evaluation of wood samples deterioration degree. The value of this coefficient varies usually within the limits from 20% to 60%, depending on material class. To recognize the state of internal structure degradation, specific gravity of a given material should be determined –  $S_G$ :

$$S_G = \frac{M_D}{V_W} \quad (2)$$

ASH WOOD SAMPLE No VI  
DREWNO JESION PRÓBKA NR VI



ASH WOOD SAMPLE No VII  
DREWNO JESION PRÓBKA NR VII



ASH WOOD SAMPLE No VIII  
DREWNO JESION PRÓBKA NR VIII

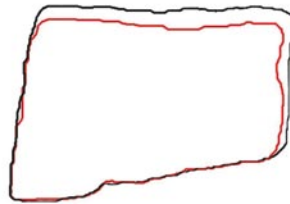


Fig. 1. Part of documentation of tested samples (before and after preservation) — ash wood  
Ryc. 1. Fragment dokumentacji badanych próbek (przed i po konserwacji) — jesion

**HAZEL WOOD SAMPLE No VI**  
**DREWNO LESZCZYNA PRÓBKA NR VI**



**HAZEL WOOD SAMPLE No VII**  
**DREWNO LESZCZYNA PRÓBKA NR VII**



**HAZEL WOOD SAMPLE No VIII**  
**DREWNO LESZCZYNA PRÓBKA NR VIII**



**HAZEL WOOD SAMPLE No IX**  
**DREWNO LESZCZYNA PRÓBKA NR IX**



**HAZEL WOOD SAMPLE No X**  
**DREWNO LESZCZYNA PRÓBKA NR X**



**Fig. 2.** Part of documentation of tested samples (before and after preservation) — hazel wood  
**Ryc. 2.** Fragment dokumentacji badanych próbek (przed i po konserwacji) — leszczyna

where:

$V_w$  – volume of tested material before drying process.

This coefficient value for water (this ratio) equals its density (i.e. 1 g/cm<sup>3</sup>) and varies depending on material type.

From the archaeological point of view, specific gravity determining resolves into estimating, how much primary organic material has remained in tested material. E.g., let us assume, that from the calculations made on the base of mass and volume measurements, in accordance with formula (2), we shall get as a result specific gravity equal  $S_c = 0.45$  g/cm<sup>3</sup>. If tested material was defined as ash tree, its specific gravity ( $S_c$ ) should equal approximately 0.68 g/cm<sup>3</sup>. It gives density of about 34% less, than the density value for a sound material. Therefore, biodegradation of carbohydrate compounds in wood structure equals about 34%. It means, that the given material contains only about 66% of naturally occurring cellulose contents.

Evaluation of preserving shape and external structure of an object in drying is made by comparing sizes before the process and after. Shape reduction coefficient determined in this way is expressed with the formula:

$$SR = \frac{V_D}{V_W} \times 100\% \quad (3)$$

where:

$V_D$  – material volume after drying process (Grattan, Mathias 1986, 7–12; Zborowska, Lucejko 2011, 49).

When this coefficient is less, than 85%, in other words – the material shrinkage exceeds 15%, it usually means, that the material suffered destruction not only at the macroscopic, but also microscopic levels.

External structure evaluation is performed also by observing deflexions, color and general appearance of external material cover, which is usually much more destroyed, than internal wood elements.

Figures: 3, 4 (moist contents  $M_c$ ), 5, 6 (specific gravity  $S_c$ ) and 7, 8 (shape reduction coefficient  $S_r$ ) concern the analysis of the tested wood state of preservation. Values of all those coefficients give the evidence to high water content in the examined material, and its destruction, both at micro- and macroscopic levels. The tested wood's inner structure most probably suffered destruction.

Figure 3 shows, that moisture content (MC) for all objects exceeds 100%, what indicates very high degree of their saturation, regardless impregnation process and kind of wood. In case of ash wood, for samples not subjected to impregnation, it exceeds 700% and for impregnated samples – 200% and 300% (for samples impregnated with 30% and 15% solution of PEG 400). Reduction of this coefficient, when solution concentration increases, is clearly evident. In case of hazel wood, moisture content for samples without

consolidant exceeds even 1000%, then it lessens considerably, together with concentration of consolidant solution increase.

The tested material was classified as: ash and hazel wood, therefore its specific gravity ( $S_p$ ) should be approximate 0.68g/cm<sup>3</sup> and 0.56g/cm<sup>3</sup>, respectively (Fig. 5). From calculations

**Table 2.** Sheet of data on samples' made of ash and hazel wood mass and volume. Mark **▬** means position of growth annual rings parallel in relation to the basis, mark **⊥** means position of growth annual rings perpendicular to the basis

**Tabela 2.** Zestawienie danych o masie i objętości próbek wykonanych z drewna jesionu i leszczyny. Znak **▬** oznacza równoległe ułożenie słoje drewna względem podłoża, znak **⊥** oznacza prostopadłe ułożenie słoje drewna względem podłoża

Wood type / Rodzaj drewna	Sample No Numer próbki	Sample position Ułożenie próbki	Mass before impregnation [g] Masa przed impregnacją [g]	Mass after impregnation [g] Masa po zamrożeniu [g]	Mass after freezing [g] Masa po zamrożeniu [g]	Mass after drying [g] Masa po wysuszeniu [g]	Mass percentage remains [%] Procentowa pozostałość masy [%]	Volume after freeezing [ml] Objętość po zamrożeniu [ml]	Volume after drying [ml] Objętość po wysuszeniu [ml]	Volume percentage remains [%] Procentowa pozostałość objętości [%]
Ash wod / Jesion	I	⊥	72.33	73.93	72.45	16.79	23	65	60	92
	II	▬	61.66	62.75	61.65	14.02	23	65	60	92
	III	⊥	64.16	66.76	67.14	21.23	33	63	45	63
	IV	▬	47.03	48.94	48.64	15.27	32	50	37	74
	V	⊥	67.17	-	70.66	8.81	13	75	65	87
	VI	⊥	61.39	63.04	60.87	14.74	24	67	61	91
	VII	▬	79.91	81.04	79.91	18.22	23	90	85	94
	VIII	▬	63.49	-	66.99	8.18	13	65	58	89
Hazel wood / Leszczyna	I	▬	61.10	-	60.12	5.16	8	65	60	92
	II	⊥	53.70	-	58.56	4.28	8	55	50	91
	III	▬	35.43	36.15	36.14	7.53	21	37	13	35
	IV	⊥	45.66	46.37	44.79	9.77	21	50	27	54
	V	▬	42.58	44.92	44.26	15.49	36	55	10	18
	VI	⊥	54.65	57.34	56.62	19.7	36	70	12	17
	VII	⊥	56.64	61.10	60.12	11.89	21	65	23	61
	VIII	▬	51.14	53.70	53.56	10.28	21	55	18	32
	IX	-	59.1	-	62.16	4.76	8	75	3	4
	X	-	41.99	-	42.98	3.36	8	57	2	3.5



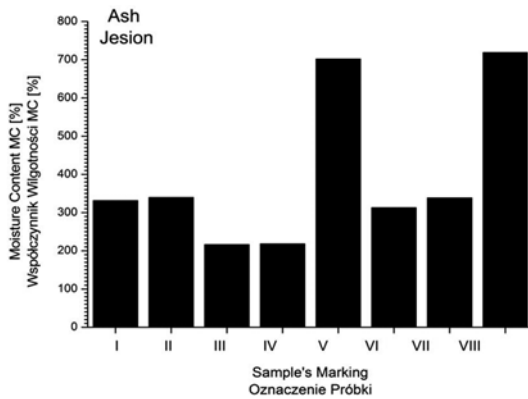


Fig. 3. Relation of moisture contents  $M_C$  [calculated by formula (1)] for samples after impregnation — ash wood

Ryc. 3. Zależność współczynnika wilgotności  $M_C$  [obliczonego ze wzoru (1)] dla próbek po impregnacji — jesion

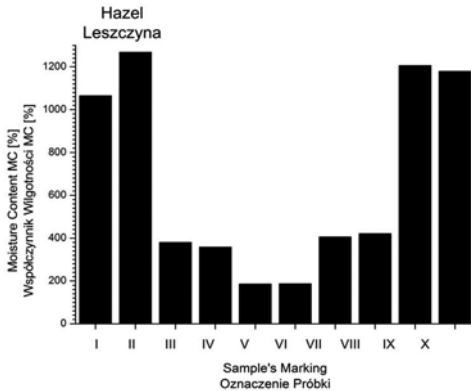


Fig. 4. Relation of moisture contents  $M_C$  [calculated by formula (1)] for samples after impregnation — hazel wood

Ryc. 4. Zależność współczynnika wilgotności  $M_C$  [obliczonego ze wzoru (1)] dla próbek po impregnacji — leszczyna

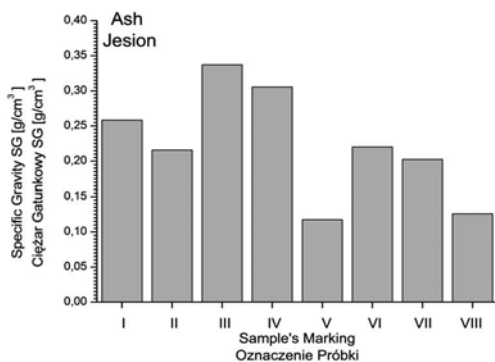


Fig. 5. Specific gravity  $S_G$  relation [calculated by formula (2)] for samples after impregnation — ash wood

Ryc. 5. Zależność ciężaru gatunkowego  $S_G$  [obliczonego ze wzoru (2)] dla próbek po impregnacji — jesion

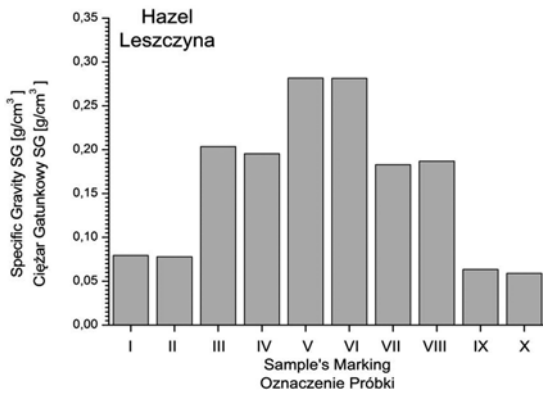


Fig. 6. Specific gravity  $S_G$  relation [calculated by formula (2)] for samples after impregnation — hazel wood

Ryc. 6. Zależność ciężaru gatunkowego  $S_G$  [obliczonego ze wzoru (2)] dla próbek po impregnacji — leszczyna

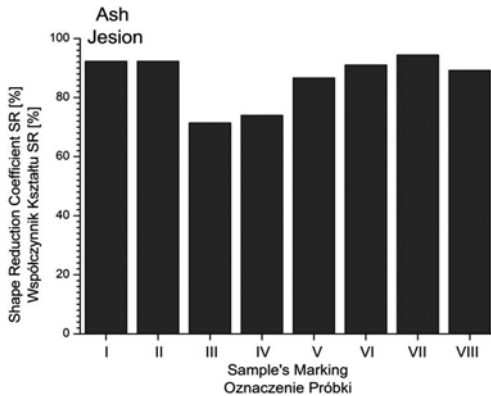


Fig. 7. Shape reduction coefficient's relation  $S_R$  [calculated by formula (3)] for samples after impregnation — ash wood

Ryc. 7. Zależność współczynnika stopnia redukcji kształtu  $S_R$  [obliczonego ze wzoru (3)] dla próbek po impregnacji — jesion

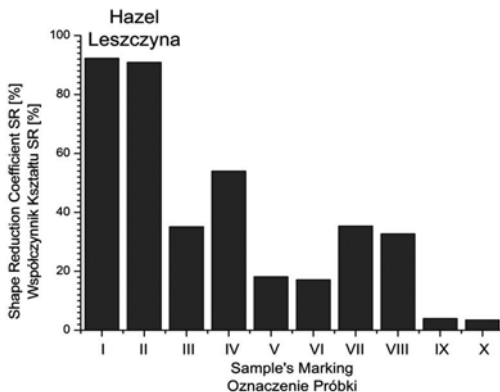


Fig. 8. Shape reduction coefficient's relation  $S_R$  [calculated by formula (3)] for samples after impregnation — hazel wood

Ryc. 8. Zależność współczynnika stopnia redukcji kształtu  $S_R$  [obliczonego ze wzoru (3)] dla próbek po impregnacji — leszczyna

made on the base of measurements of mass and volume and formula (2), the obtained specific gravity  $S_g$  for all ash wood samples does not exceed  $0.35\text{g}/\text{cm}^3$  and essentially depends on impregnation method (Fig. 6). It gives a density of between 48% and 82% less than the value for sound material, meaning that the organic content in the material structure equals 48% and 82% respectively. It means, that the material includes only from 18% to 52% of initial organic substance contents. In case of hazel wood, the moisture content value does not exceed  $0.30\text{g}/\text{cm}^3$  and essentially depends on impregnation method, as well. It gives from 43% to 88% lower density, than its value for sound material. Therefore, the material contains only from 12% to 57% of its initial organic substance contents. For both wood types, the highest coefficient is obtained for 30% of PEG 400 solution.

Shape reduction (Fig. 7, 8) coefficient for not impregnated or impregnated with 15% solution of PEG 400 ash wood samples exceeds 85%. For 30% solution of PEG 400 it equals about 70%. That means relatively high shrinkage of this kind of wood at higher impregnant agent's concentration. In case of hazel wood, only not impregnated samples, but subjected to vacuum drying process, preserved their shape (shrinkage not surpassing 15%). This coefficient is less than 60% for all impregnated samples, therefore, impregnation with PEG 400 does not allow to preserve size and shape of the dried objects for this wood kind. In case of samples not subjected to impregnation and dried in standard atmospheric pressure and room temperature, shape reduction level achieved value barely about 4%, therefore shrinkage of those samples is very high.

## ARCHAEOLOGICAL WOOD HARDNESS TESTING

Wood hardness is defined as its resistance to misshaping caused by concentrated forces acting on its surface, expressed by force value or misshaping value.

Wood hardness increases as its density increases and is as a rule higher in its cross-section (frontal), than in its longitudinal section and its radius.

During these studies, wood hardness was tested using modified Janka's method. Classic Janka method's idea is to press into wood a steel ball of  $1\text{ cm}^2$  diameter cut (diameter 11,284 mm), at the depth of its radius in a defined time (about 2 min). Wood hardness measure is the force necessary for the ball pressing in (Szczyka, Żurowski 1999).

Method modification was to use balls with smaller diameter: 7,86 mm and 4,95 mm (respectively  $0,485\text{ cm}^2$  and  $0,19\text{ cm}^2$  of diameter cut), because of sizes of archaeological wood samples and abilities of force measurement.

Screw press was used as the force source for pressing in the ball and two balances were taken for measuring the pressing force — one with measuring range up to 150 kg ( $\pm 100\text{ g}$ ), the other one — up to 5 kg ( $\pm 5\text{ g}$ ).

Scheme of measuring post was presented in Fig. 9.

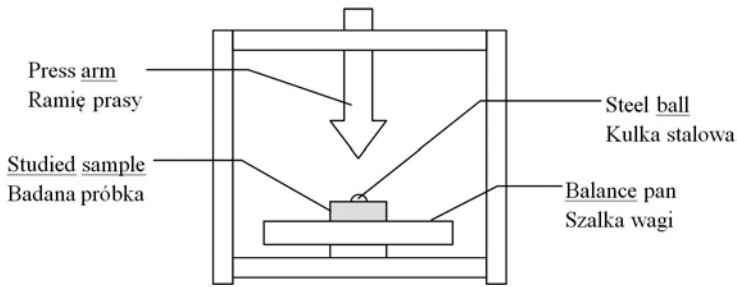


Fig. 9. Scheme of measuring post  
Ryc. 9. Schemat stanowiska pomiarowego

In case of ash wood the pressing force was measured with the balance with measuring range up to 150 kg. Hazel wood (very soft after conservation) required much smaller pressing forces ( $< 5\text{kg}$ )

Measurements were standardized and expressed in  $\text{kG}/\text{cm}^2$  (kilogram of force to the surface in  $\text{cm}^2$ ).

The samples were cut in halves. First part was used for wood hardness measuring, the other part will serve for observations during next year, concerning the changes on the surface and shape, in laboratory conditions, with moist of 20–25%.

Because of samples' sizes, the measurements were performed for cross cuttings.

Measurements' results:

Four measurements for each sample were made, the ball had diameter of 7,86 mm, the measurements were averaged (Tab. 3, 4).

Table 3. Measurement results for ash wood samples  
Tabela 3. Wyniki pomiarów dla próbek jesionu

Sample N° Nr próbki	Press force [ $\text{kG}/\text{cm}^2$ ] Average of 4 measurements Siła nacisku [ $\text{kG}/\text{cm}^2$ ] Średnia z 4 pomiarów	Remarks Uwagi
I	20,8	
II	17,25	
III	20,5	
IV	19,6	
V	24,5	very fragile / bardzo krucha
VI	43,3	
VII	19,8	
VIII	14,8	

Table 4. Measurement results for hazel wood sample  
Tabela 4. Wyniki pomiarów dla próbek leszczyny

Sample N° Nr próbki	Press force [kG/cm <sup>2</sup> ] Average of 4 measurements Siła nacisku [kG/cm <sup>2</sup> ] Średnia z 4 pomiarów	Remarks Uwagi
I	4,0	structure: light, stiff, very bright struktura lekka, sztywna, bardzo jasna
II	3,3	structure: light, stiff, very bright struktura lekka, sztywna, bardzo jasna
III	4,8	cracked, flexible, spongy spękana, elastyczna, gąbczasta
IV	4,5	cracked, flexible, spongy spękana, elastyczna, gąbczasta
V	3,1	structure: spongy, delamination, greasy struktura gąbczasta, rozwarstwienia, tłusta
VI	5,8	structure: spongy, delamination, greasy struktura gąbczasta, rozwarstwienia, tłusta
VII	3,7	cracked, flexible, spongy spękana, elastyczna, gąbczasta
VIII	3,2	structure: spongy, porous, cracks, delamination struktura gąbczasta, pory, szpary, rozwarstwienia
IX	31,5	fragile, significant shrinkage krucha, znaczny skurcz
X	51,5	fragile, falls apart krucha, rozpada się

## RESULTS

The following article presents the results of analyses performed on two types of archaeological wood: ash and hazel wood, obtained during implementing freeze – drying method, impregnated by PEG 400 and the samples not subjected to impregnation. The detailed analysis was used for: mass loss in dependence on time, temperature changes dependent on time and shape change dependent on the consolidant concentration used. Coefficients presenting the degree of material destruction were marked. In case of ash wood all samples were subjected to freeze-drying process. Hardness testing was performed on all samples collection.

For all the samples, regardless the impregnants' concentration, the drying period was 7 days. During first 5 days of vacuum drying, water loss from objects was bigger than 95% in all dried samples. Therefore, drying for the following 48 hour period turned out to be sufficient for the wood sizes.

Ash wood got slightly brighter in colour after impregnation. The samples saturated with 15% solution of PEG ( I, II, VI, VII) are dry, while the samples from 30% of solution are greasy and give impression of slight moist. Not-impregnated samples kept their almost original shape, but were very fragile.

Hazel samples I and II, which were not subjected to impregnation but only freeze-dried in vacuum conditions, are soft and the color definitely has turned brighter — to yellow-white. The rest of samples turned out to be only slightly brighter. The best results were obtained for samples impregnated in 15% PEG 400. Their surfaces are not greasy, therefore dust and air borne microbes will not have good adherence, as it is in case of samples impregnated in concentration 30%. Their greasy surface indicates lack of possibilities of complete process stabilization with such a high concentration of low PEG. In this case in laboratory conditions moisture is absorbed and the PEG 400 migrates to external layers. Samples dried in laboratory conditions turn out to be the hardest, however, significant shrinkage and misshaping is observed. From half of a sample only a cuboid shape has remained with slightly concave walls in its central parts. Here cell walls have become stuck together as a result of which the greatest shrinkage is observable in cross section.

## CONCLUSIONS

We used for the experiment two kinds of waterlogged wood with various properties. Ash wood had been used in the Middle Ages and Modern Times as perfect material for turned objects manufacturing (own studies). Hazel wood as soft and flexible material had been used for spindles, flutes and arrows, i.e. rather simple objects. No liquid containers had been produced of it, as they would have been disposable ones. It is also confirmed by our experiment, because hazel wood losing water changes substantially its shape and volume. Shrinkage is so big that it would be difficult to define its original shape. Hardness difference in the discussed samples is clear between ash and hazel wood. Ash wood is regarded as hard one, while hazel is soft, belonging to the lowest level of this classification. It is also observable during measurements after waterlogged wood impregnation.

In all cases the measuring indicates the highest mass loss after first 24h of freeze-drying. As it was remarked earlier, it concerns both deciduous, soft wood and the hard one, as well as coniferous (Grupa *et al.* 2009, 405). However, drying process must be continued, until the mass loss is smaller, than 0,5% within 12 hours.

Sample hardness testing results indicate (tab. 3, 4), that impregnation using PEG 400 did not improve its mechanical resistance. These experiments confirmed earlier observa-

tions, that PEG 400 is successful in conservation of well preserved, flat objects (Grupa 2009, 124). Oval or spherical artifacts can be significantly misshapen. Unfortunately, 15% consolidant contents is insufficient for objects stabilization, what is the most important treatment in all conservation process. Introducing higher concentrations is impossible due to lack of possibilities of complete wood drying, what in turn can cause microbes development and cumulating of various kinds of impurities on archaeological surface.

## References

- Christensen B. 1970. *The conservation of waterlogged wood in the National Museum of Denmark*. Copenhagen.
- Chudziak W., Kaźmierczak R. and Niegowski J. 2011. *Podwodne dziedzictwo archeologiczne*. Toruń.
- Ciabach J. 1991. *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*. Toruń.
- Cook R. and Grattan D. 1985. A Practical Comparative Study of Treatments for Waterlogged Wood 3. Pretreatment Solutions for Freeze-Drying, *ICOM-WWWG Proceedings* 3, 219–239, Grenoble.
- Drażkowska A. and Grupa M. 2009. A test on carrying out re-conservation of leather artifacts using vacuum drying technique in low temperatures. *Sprawozdania Archeologiczne* 61, 111–121.
- Drażkowska A., Grupa M., Płóciennik P., Rybka K., Szatkowski J. and Zawadzka A. 2011. Using vacuum freeze-drying for waterlogged archaeological leather conservation, *Sprawozdania Archeologiczne* 63, 357–385.
- Grattan D. W. and Mathias C. 1986. Analysis of waterlogged wood: The value of chemical analysis and other simple methods in evaluating condition. *Somerset Levels Paper* 12, 6–12.
- Grupa M. 2009. Conservation of archaeological wood with poly[ethylene] glycols — disadvantages and advantages. *Annals of Warsaw University of Life Sciences — SGGW, Forest Wood Technology* 67, 123–125.
- Grupa M., Płóciennik P. and Zawadzka A. 2008. Konserwacja mokrego drewna archeologicznego metodą suszenia próżniowego. In M. Birezowska (ed.), *Biuletyn Konserwatorów Zabytków, Oddział Warmińsko-Mazurski* 6, 133–145.
- Grupa M., Płóciennik P. and Zawadzka A. 2009. Conservation of waterlogged archaeological wood with polyethylene glycol 4000 using vacuum drying in low temperature. *Sprawozdania Archeologiczne* 61, 159–184.
- Hoffman P. 1979. Short Note on the Conservation Program for the Breman Cog, *Conservation of Waterlogged Wood*, 41–44, [ECU-299].
- Muhlethaler B. 1973. *Conservation of Waterlogged Wood and Leather*. Paris.
- Organ R. 1958. Carbowax and Other Materials in the Treatment of Water-logged Paleolithic Wood. *Studies in Conservation* 4, 96.
- Rosa H. and Gussman L. 1991. Konservierungsversuche an Archäologischen Leder. *Arbeitsblätter für Restauratoren* 1, 85–89.
- Szczuka J. and Żurowski J. 1999. *Materialoznawstwo przemysłu drzewnego*, Warszawa.

- Zborowska M. 2010. *Badania zmian fizykochemicznych w drewnie wybranych gatunków liściastych po długotrwałym wpływie środowiska wodnego*. Poznań.
- Zborowska M. and Łucejko Ż. 2011. Wybrane metody oceny stopnia degradacji mokrego drewna wykopaliskowego. In A. Pelczak and A. M. Wyrwa (eds.), *Konserwacja drewna zabytkowego, Między teorią a praktyką* (= Biblioteka Studiów Leśnickich 23). Lednica, 47–57.

Małgorzata Grupa, Ryszard Kaźmierczak, Krzysztof Rybka,  
Przemysław Płóciennik, Anna Zawadzka

## KONSERWACJA JESIONU I LESZCZYNY POLIGLIKOLEM ETYLENOWYM 400 Z WYKORZYSTANIEM SUSZENIA PRÓŻNIOWEGO

### WPROWADZENIE

Cechą wspólną mokrego drewna archeologicznego tzw. w literaturze zagranicznej *waterlogged wood*, poza wilgotnością znacznie przekraczającą punkt nasycenia włókien, są anaerobowe lub zbliżone do anaerobowych warunki zalegania. Powoduje to, że mechanizm zmian i degradacji substancji drzewnej jest podobny w warunkach glebowych i wodnych. Rozkład w tych przypadkach może być różny tylko pod względem jego zasięgu (Zborowska 2010, 8). Procesy niszczące powodują dezintegrację materiału prowadząc do obniżenia wytrzymałości drewna i tworzenia się licznych ubytków zarówno na powierzchni, jak i wewnątrz obiektu. Mechanizm i szybkość przebiegu tych procesów zależy od natury chemicznej i porowatości materiałów oraz od warunków w jakich zalegały (alkaliczność lub kwasowość środowiska, intensywność przepływu wody). Czynnikiem powodującym destrukcję drewna archeologicznego jest również wcześniejsze użytkowanie go przez człowieka. Można powiedzieć, że im większe zniszczenia tym intensywniej przedmioty poddane były hydrolizie lub utlenianiu w miejscu zalegania, w związku z tym zawierają też w swoim wnętrzu większą ilość wody. Stopień uwodnienia poszczególnych obiektów zależy od długości i podatności łańcuchów polimerowych kolagenu, keratyny czy celulozy oraz wiązań wodorowych. Przeważnie mokre drewno archeologiczne zawiera znacznie większą ilość wody niż zdolaloby wchłonąć zdrowe drewno. Poziom zdolności do reagowania określonego surowca (gatunek drewna) na zmianę środowiska zależy od podjętych czynności zabezpieczających po wydobyciu, a następnie wyboru metody konserwacji (Grupa *et al.* 2009, 399).



Od połowy poprzedniego wieku zaczęto na szerszą skalę testować poliglikole etylenowe i inne chemikalia w konserwacji mokrego drewna i skóry (Christensen 1970; Hoffman 1979, 41–44; Rosa Gussman 1993, 85–89; Cameron *et al.* 2006, 251). Do stabilizacji procesu impregnacyjnego włączono metodę wykorzystującą zjawisko sublimacji – *freeze-drying* (Organ 1958, 96; Muhlethaler 1973, 25–72; Cook *et al.* 1984, 219–239; Cameron *et al.* 2006, 248–251). Wprowadzenie nowych metod łączyło się z koniecznością wykorzystania wielu urządzeń mechanicznych. Projektowano i konstruowano na potrzeby konserwacji wanny z termoregulacją, ciepłarki, szafy klimatyzacyjne, dostosowywano pompy próżniowe o różnej wydajności oraz liofilizatory. Zagadnieniami związanymi z rozwiązywaniem problemów technicznych zajmowali się chemicy i fizycy.

Niniejszy artykuł przedstawia dalszy ciąg badań toruńskiego zespołu nad mokrym drewnem archeologicznym (Grupa *et al.* 2008; 2009).

## PRZYGOTOWANIE I CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK

Do przeprowadzenia eksperymentu przygotowano 8 próbek drewna jesionu i 10 leszczyny o zbliżonych do siebie wymiarach wysokości 3 cm i średnicy 6 cm. Drewno zarówno jesionu jak i leszczyny było miękkie, gąbczaste na całym przekroju poprzecznym i wzdłuż pnia. Pod lekkim naciskiem ugięło się i wypływała z niego woda. Wszystkie kawałki były jasne, w kolorze beżowo-żółtym.

Próbki wykorzystane w trakcie badań pozyskano z nawarstwień wczesnośredniowiecznych z Jeziora Żółte w miejscowości Żółte, st. 33 w 2009 roku. W północno-zachodniej części jeziora znajdują się pozostałości wczesnośredniowiecznego zespołu osadniczego położonego na półwyspie oraz w obrębie sąsiadującej z nim, niewielkiej wyspy. Od 2004 roku realizowane są w tym miejscu systematyczne badania wykopaliskowe prowadzone przez Instytut Archeologii UMK w Toruniu (Chudziak *et al.* 2011, 243–244).

W celu oceny stopnia zniszczenia materiału archeologicznego określono podczas eksperymentu: ilości wody pochłoniętej podczas procesu długotrwałego przebywania w warunkach niekorzystnych (tj. woda, muł.), stanu degradacji jego struktury wewnętrznej oraz stopnia zachowania kształtu materiału poddanego procesowi suszenia poprzez *freeze-drying*.

## PROGRAM PRAC KONSERWATORSKICH

Przygotowane próbki oznaczono cyframi rzymskimi, obrysowano je na kalce technicznej w trzech rzutach (Ryc. 1, 2), a następnie oczyszczono je mechanicznie z zabrudzeń pod bieżącą wodą. Każdą z nich powierzchniowo osuszono bibułą i zważono. Próbki, które miały być impregnowane zanurzono w roztworze 5% PEG-u 400. W odstępach tygodniowych zwiększano stężenie procentowe roztworów do zadanych wysokości. W związku z tym

końcowe stężenie wynosiło dla próbek jesionu I, II, VI i VII oraz leszczyny III, IV, VII i VIII – 15%, natomiast dla jesionu III, IV, leszczyny V i VI – 30%. Czas impregnacji 6 tygodni. Pozostałe próbki nie poddano zabiegom impregnacyjnym (Tab. 1).

Po wyjęciu próbek z impregnatu, osuszono je powierzchniowo i ponownie zważono. Każdą z osobna włożono do strunowego worka foliowego i umieszczono w zamrażarce w temperaturze  $-2^{\circ}\text{C}$ . W przeciągu dwóch dób temperaturę systematycznie obniżano o  $2^{\circ}\text{C}$ . W końcowym efekcie uzyskano  $-20^{\circ}\text{C}$ . Zamrożono także próbki niepoddane impregnacji – jesionu V, VIII i leszczyny I, II. Po wyjęciu z zamrażarki wszystkie ponownie zważono (Tab. 2). Następnie suszono je w komorze próżniowej poprzez zamrażanie (freeze-drying). Dwie próbki, które miały takie samo stężenie procentowe impregnatu umieszczano na płycie próżni. Dla jednej próbki ułożenie słoików względem gradientu temperatury było równoległe (przekrój poprzeczny) dla drugiej zaś prostopadłe (przekrój promieniowy).

Badane obiekty w trakcie trwania procesu freeze-drying były kilkakrotnie ważone w zadanych interwałach czasowych. Proces freeze-drying dla wszystkich próbek został zakończony po siedmiu dniach.

Próbki leszczyny IX i X zostały wysuszone w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatury pokojowej.

## CHARAKTERYSTYKA CZYNNIKÓW DEPRECJONUJĄCYCH STAN ZABYTEKÓW DREWNIANYCH

Jedną z metod określenia zawartości wody w materiale jest wyznaczenie współczynnika wilgotności  $M_c$  (Grupa *et al.* 2009, 383; Drązkowska *et al.* 2011, 367–368):

$$M_c = \frac{M_w - M_D}{M_D} \times 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$M_w$  – masa nasączonego wodą materiału przed suszeniem

$M_D$  – masa wysuszonego materiału

Wyrażenie to pozwala na szybką ocenę stopnia zniszczenia badanych próbek. Wartość tego współczynnika zwykle waha się w granicach od 20% do 60%, w zależności od rodzaju materiału. Aby określić stan degradacji struktury wewnętrznej należy wyznaczyć ciężar gątkowy  $S_G$ :

$$S_G = \frac{M_D}{V_w} \quad (2)$$

gdzie:

$V_w$  – objętość badanego materiału przed procesem suszenia.

Wartość tego współczynnika dla wody równa jest jej gęstości (wynosi  $1 \text{ g/cm}^3$ ) i zmienia się w zależności od rodzaju materiału.

Z archeologicznego punktu widzenia określenie ciężaru gatunkowego sprowadza się do określenia jak dużo pierwotnego materiału organicznego w nim pozostało. Dla przykładu założymy, że z obliczeń wykonanych na podstawie pomiarów: masy i objętości oraz wzoru (2) otrzymamy ciężar gatunkowy  $S_G$  równy  $0,45 \text{ g/cm}^3$ . Jeśli badany materiał został określony jako jesion to jego ciężar gatunkowy ( $S_G$ ) powinien być bliski  $0,68 \text{ g/cm}^3$ . Daje to około 34% mniejszą gęstość niż wartość dla niezniszczonego materiału. Zatem biodegradacja związków węglowodanowych w strukturze tego materiału wynosi około 34%. Oznacza to, że materiał zawiera tylko około 66% początkowej zawartości naturalnie występującej celulozy.

Zachowanie kształtu i struktury zewnętrznej suszonego obiektu dokonuje się przez porównanie wymiarów przed procesem suszenia z wymiarami obiektu wysuszonego. Określony w ten sposób współczynnik stopnia redukcji kształtu wyraża się wzorem:

$$SR = \frac{V_D}{V_W} \times 100\% \quad (3)$$

gdzie:

$V_D$  – objętość materiału po procesie suszenia (Grattan, Mathias 1986, 7–12; Zborowska, Łucejko 2011, 49).

Jeśli ten współczynnik jest mniejszy niż 85%, inaczej mówiąc skurcz materiału jest większy niż 15%, oznacza to zwykle, że materiał ten doznał zniszczenia na poziomie nie tylko makroskopowym, ale i mikroskopowym.

Ocena struktury zewnętrznej dokonywana jest również poprzez obserwacje skręceń, barwy oraz ogólnego wyglądu powłoki zewnętrznej materiału, która jest zwykle dużo bardziej zniszczona niż jej wewnętrzne części.

Ryciny: 3, 4 (współczynnik wilgotności  $M_C$ ), 5, 6 (ciężar gatunkowy  $S_G$ ) i 7, 8 (współczynnik stopnia redukcji kształtu  $S_R$ ) dotyczą analizy zachowania stanu badanego drewna. Wartości wszystkich współczynników świadczą o bardzo dużej zawartości wody w badanym materiale oraz jego zniszczeniu na poziomie makro- i mikroskopowym. Najprawdopodobniej zniszczeniu uległa struktura wewnętrzna badanego drewna.

Z rysunków 3, 4 wynika, iż współczynnik wilgotności (MC) dla wszystkich obiektów przekracza 100%, co świadczy o bardzo dużym nasączeniu obiektów niezależnie od procesu impregnacji i gatunku drewna. W przypadku jesionu przekracza on 700% dla próbek nie poddanych impregnacji oraz 200% i 300% dla próbek impregnowanych 30% i 15% roztworem poliglikolu 400. Wyraźnie widać zmniejszenie tego współczynnika ze wzrostem stężenia roztworu. W przypadku leszczyny współczynnik wilgotności przekracza nawet 1000% dla próbek bez impregnatu, następnie zmniejsza się znacząco ze wzrostem stężenia roztworu impregnatu.

Badany materiał został określony jako: jesion i leszczyna, zatem to jego ciężar gatunkowy ( $S_c$ ) powinien być bliski  $0,68 \text{ g/cm}^3$  oraz  $0,56 \text{ g/cm}^3$ , odpowiednio (ryc. 5, 6). Z obliczeń wykonanych na podstawie pomiarów: masy i objętości oraz wzoru (2) otrzymany ciężar gatunkowy  $S_c$  dla wszystkich próbek jesionu nie przekracza  $0,35 \text{ g/cm}^3$  i istotnie zależy od sposobu impregnacji. Daje to od 48% do 82% mniejszą gęstość niż wartość dla niezniszczonego materiału. Zatem biodegradacja związków organicznych w strukturze tego materiału wynosi odpowiednio od 48% do 82%. Oznacza to, że materiał zawiera tylko od 18% do 52% początkowej zawartości substancji organicznej. W przypadku leszczyny wartość tego współczynnika nie przekracza  $0,30 \text{ g/cm}^3$  i również zależy od sposobu impregnacji. Daje to od 43% do 88% mniejszą gęstość niż wartość dla niezniszczonego materiału. Zatem, materiał zawiera tylko od 12% do 57% początkowej zawartości substancji organicznej. Dla obu gatunków drewna największy współczynnik uzyskuje się dla 30% roztworu PEG-u 400.

Współczynnik stopnia redukcji kształtu jest większy od 85% dla nieimpregnowanych próbek jesionu lub impregnowanych PEG-iem 400 o stężeniu 15% (ryc. 7, 8). Dla roztworu 30% wynosi on około 70%. Oznacza to, stosunkowo duży skurcz tego gatunku drewna dla większych stężeń impregnatu. W przypadku leszczyny tylko próbki nieimpregnowane ale poddane procesowi suszenia próżniowego zachowały swój kształt (skurcz nie większy niż 15%). Współczynnik ten jest mniejszy niż 60% dla wszystkich próbek poddanych impregnacji, zatem impregnacja PEG-iem 400 nie pozwala na zachowanie wielkości i kształtu suszonych obiektów tego gatunku drewna. W przypadku próbek nie poddanych impregnacji i suszonych w warunkach normalnego ciśnienia oraz temperatury pokojowej stopień redukcji kształtu osiągnął wartość zaledwie około 4%, a zatem skurcz tych próbek jest bardzo duży.

## BADANIE TWARDOŚCI DREWNA ARCHEOLOGICZNEGO

Twardość drewna jest definiowana jako odporność na odkształcenia powodowane siłami skupionymi działającymi na jego powierzchnię wyrażoną wartością siły lub odkształcenia.

Twardość drewna wzrasta w miarę wzrostu jego gęstości i jest z reguły większa na przekroju poprzecznym (czołowym) niż na przekroju podłużnym i promieniowym.

W niniejszym opracowaniu przeprowadzono badania twardości zmodyfikowaną metodą Janki. Klasyczna metoda Janki polega na wciskaniu w drewno kulki stalowej o przekroju średnicowym  $1 \text{ cm}^2$  (średnicy  $11,284 \text{ mm}$ ) na głębokość jej promienia w określonym czasie (ok. 2 min). Miarą twardości drewna jest siła potrzebna do wciśnięcia kulki (Szczuka, Żurowski 1999).

Modyfikacja metody polegała na zastosowaniu kulek o mniejszej średnicy  $7,86 \text{ mm}$  oraz  $4,95 \text{ mm}$  (odpowiednio  $0,485 \text{ cm}^2$  i  $0,19 \text{ cm}^2$  przekroju średnicowego) ze względu na wielkość próbek drewna archeologicznego oraz możliwości pomiaru siły.

Jako źródło siły wciskającej kulki użyto prasy śrubowej, do pomiaru siły nacisku posłużyły dwie wagi — pierwsza o zakresie pomiarowym do 150 kg ( $\pm 100$  g), druga o zakresie pomiarowym do 5 kg ( $\pm 5$  g).

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rycinie 9.

W przypadku drewna jesionowego do pomiaru siły nacisku wykorzystano wagę o zakresie pomiarowym do 150 kg. Drewno leszczynowe (bardzo miękkie po konserwacji) wymagało znacznie mniejszych sił wciskających ( $< 5$  kg).

Pomiary zostały znormalizowane i wyrażone w  $\text{kg}/\text{cm}^2$  (kilogram siły na powierzchnię  $\text{cm}^2$ ).

Próbki przecięto na połowę. Pierwsza część została wykorzystana do pomiaru twardości drewna, w drugiej części, w najbliższym roku, będą przeprowadzone obserwacje dotyczące zmian na powierzchni i kształtu, w warunkach laboratoryjnych, przy wilgotności 20–25%.

Ze względu na wielkość próbek wykonane zostały pomiary dla przekroju poprzecznego.

Wyniki pomiarów:

Wykonano 4 pomiary dla każdej próbki, użyto kulki o średnicy 7,86 mm, pomiary zostały uśrednione (Tab. 3, 4).

## WYNIKI

Niniejsza praca przedstawia wyniki analiz przeprowadzonych na dwóch rodzajach drewna archeologicznego: jesionu i leszczyny otrzymane podczas suszenia metodą freeze — drying, impregnowanych PEG-iem 400 i próbek bez impregnacji. Szczegółowej analizie zostały poddane: ubytek masy w zależności od czasu, zmiany temperatury zależnej od czasu oraz zmiana kształtu w zależności od zastosowanego stężenia impregnatu. Wyznaczone zostały współczynniki przedstawiające stopień zniszczenia materiału. W przypadku jesionu wszystkie próbki poddane zostały procesowi suszenia próżniowego. Badanie twardości wykonano na całym zestawie próbek.

Dla wszystkich próbek niezależnie od stężenia impregnatów czas suszenia wynosił 7 dni. W ciągu pierwszych 5 dni suszenia w próżni ubytek wody z obiektów był większy niż 95% we wszystkich suszonych próbkach. Zatem dosuszenie ich przez kolejne dwie doby okazało się całkowicie wystarczające dla tej wielkości drewnianych próbek.

Drewno jesionu tylko nieznacznie pojaśniało po impregnacji. Próbki nasycone 15% roztworem PEG-u ( I, II, VI, VII) są suche natomiast próbki z 30% roztworu są tłustawe i ma się wrażenie jakby delikatnie były wilgotne. Próbki bez impregnacji utrzymały podobne kształty jak przed impregnacją, jednak są bardzo kruche.

Próbki leszczyny I i II, które nie były poddane impregnacji a tylko zamrożone i suszone w próżni są miękkie a ich barwa zdecydowanie pojaśniała — jest żółtawobiała. Pozostałe próbki pojaśniały w niewielkim zakresie. Najlepsze rezultaty uzyskano w próbkach impregno-

wanych w 15% PEG-u 400. Próbki nie mają tłustej powierzchni, a więc kurz i drobnoustroje nie będą miały tak dobrej przyczepności jak to ma miejsce przy próbkach impregnowanych w stężeniu 30%. Ich tłusta powierzchnia świadczy o braku możliwości pełnej stabilizacji procesu przy tak dużym stężeniu niskocząsteczkowego PEG-u. W warunkach laboratoryjnych następuje stały pobór wilgoci i migracja preparatu do zewnętrznych warstw. Najtwardszymi próbkami są te wysuszone w warunkach laboratoryjnych. Jednak nastąpił bardzo duży skurcz i zmiana kształtu. Z połowy walca pozostał, lekko wklęsły w środkowej części ścianek, prostopadłościan. Ściany komórek skleiły się i z tego powodu największy skurcz obserwujemy w przekroju poprzecznym.

## WNIOSKI

W eksperymencie wykorzystano dwa gatunki mokrego drewna archeologicznego, które różnią się znacznie właściwościami. Jesion wykorzystywano w średniowieczu i w czasach nowożytnych jako doskonały materiał do wytwarzania toczonych przedmiotów (badania własne). Leszczyna jako miękki i elastyczny materiał wykorzystywana była na wrzeciona, flety i strzały. Były z niej produkowane w miarę proste przedmioty. Nie wytwarzano z niej żadnych pojemników do płynnego jada, ponieważ byłyby jednorazowymi. Potwierdza to także nasz eksperyment. Leszczyna po utracie wody zmienia w bardzo istotny sposób kształt i swoją objętość. Skurcz jest tak duży, że trudno by było ustalić pierwotny jego kształt. Różnica twardości omawianych próbek jest dość wyraźna pomiędzy jesionem i leszczyną. Jesion zaliczamy do drewna twardego a leszczynę do miękkiego i to do najniższego poziomu tej skali. Jest to także widoczne przy pomiarach po impregnacji mokrego drewna archeologicznego.

We wszystkich przypadkach pomiary wskazują na największy ubytek masy po pierwszej dobie freeze-drying. I jak już wcześniej zauważono dzieje się to zarówno przy liściastym drewnie miękkim jak i twardym, a także w drewnie iglastym (Grupa *et al.* 2009, 405). Jednak proces dosuszania musi być w dalszym ciągu prowadzony aż ubytek masy będzie mniejszy niż 0,5% w ciągu 12 godzin.

Wyniki pomiaru twardości próbek wskazują (Tab. 3, 4), że impregnacja PEG-iem 400 nie poprawia ich wytrzymałości mechanicznej. Badania te potwierdziły wcześniejsze spostrzeżenia, że PEG 400 nadaje się do konserwacji w miarę dobrze zachowanych, płaskich obiektów (Grupa 2009, 124). Zabytki owalne, kuliste mogą ulec znacznym odkształceniom. Niestety 15% zawartość impregnatu jest niewystarczająca do stabilizacji wymiarowej obiektów co jest przecież najważniejszym zabiegiem w całym procesie konserwatorskim. Wprowadzenie wyższych stężeń jest niemożliwe ze względu na brak możliwości całkowitego wysuszenia drewna, co może spowodować rozwój mikroorganizmów i akumulację różnego rodzaju zabrudzeń na zabytkowej powierzchni.