

УДК 630\*813

## ДЕСТРУКЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

В. А. Козлов<sup>1</sup>, О. А. Шапченкова<sup>2</sup>, С. Р. Лоскутов<sup>2</sup>, М. А. Пляшечник<sup>2</sup>,  
А. А. Анискина<sup>2</sup>, Г. В. Пермякова<sup>2</sup>, Я. А. Неронова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт леса – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук»  
185910, Республика Карелия, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

<sup>2</sup> Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, 50/28

E-mail: vkozlov@krc.karelia.ru, shapchenkova@mail.ru, lsr@ksc.krasn.ru, lilwood@ksc.krasn.ru, aniskina\_a@ksc.krasn.ru, neronovaya@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

Исследована древесина сосны обыкновенной после 100–600-летней экспозиции в анаэробных условиях. Образцы извлечены из грунта при археологических раскопках в г. Великом Новгороде. Установлено, что разрушение вторичных оболочек клеточных стенок, в основном слоя S2, трахеид в заболонной древесине происходило после 100-, а в ядровой – после 400-летней экспозиции в грунте. Археологическая древесина содержала примеси минеральных частиц, преимущественно состоящих из нерастворимых в воде соединений железа и калия. Результаты термогравиметрии свидетельствуют об изменении относительного содержания гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина в образцах археологической древесины. При длительной экспозиции в анаэробных условиях (400 и 600 лет) в древесине на 8–13 % снизилась доля гемицеллюлоз и целлюлозы и увеличилась на 6–9 % доля лигнина по сравнению с образцами 100- и 200-летней экспозиции. Это подтверждается также данными химического анализа. Окислительная термодеструкция как углеводного комплекса, так и лигнина начиналась при более низких температурах, что свидетельствует о снижении термической стабильности основных компонентов древесинного вещества. Все исследованные образцы древесины характеризовались заметно более высокой долей остаточной массы после термического разложения по сравнению со свежесрубленной, что указывает на повышенное содержание минеральных веществ. Суммарный тепловой эффект окислительной термодеструкции углеводной и ароматической составляющих древесинного вещества был больше (13.1 и 12.6 кДж · г<sup>-1</sup>) для образцов 400- и 600-летней экспозиции по сравнению с образцами 100- и 200-летней экспозиции (8.9 и 10.8 кДж · г<sup>-1</sup>). В древесине обнаружены моно- и сесквитерпены, а также наиболее устойчивый к биологической деградации дитерпен 18-норабиетан, на долю которого приходится от 30 до 64 % в составе летучих органических веществ. Полученные результаты указывают на значительные изменения в составе и структуре древесины сосны обыкновенной после 400-летней экспозиции в анаэробных условиях.

**Ключевые слова:** археологическая древесина, *Pinus sylvestris* L., биодеструкция, физико-химический анализ.

DOI: 10.15372/SJFS201905012

### ВВЕДЕНИЕ

Древесина, будучи погребенной в насыщенной влагой почве или в водной среде, разлагается бактериями. Так называемые «эрозионные» бактерии (Björdal et al., 1999) – распространенная группа бактерий, разрушающих древесину в условиях недостатка кислорода. Эти бактерии вызывают разрушение оболочек клеточных

стенок, подвергая биоконверсии углеводный комплекс древесинного вещества – целлюлозу и гемицеллюлозы. Разложение древесины происходит медленно в радиальном направлении от заболони к ядру. Скорость разложения зависит не только от продолжительности экспозиции, но и от условий окружающей среды и древесной породы (Blanchette, 2000; Babiński et al., 2002; Helmsa et al., 2004; Björdal, 2012). В результате

© Козлов В. А., Шапченкова О. А., Лоскутов С. Р., Пляшечник М. А., Анискина А. А., Пермякова Г. В., Неронова Я. А., 2019

образуется пористая и хрупкая структура с небольшим количеством полисахаридов, состоящая в основном из остаточного лигнина, который легко разрушается в процессе высушивания (Colombini et al., 2009; Tamburini et al., 2015).

Древесина сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. является основным строительным материалом на Русском Севере. Интерес к ее разрушению в анаэробных условиях возрос в начале XXI в., когда широкомасштабное исследование свайных фундаментов, проведенное в рамках проекта Европейского союза BACPOLES (Klaassen, 2005), выявило, что древесина сосны в этих конструкциях не удовлетворяет современным требованиям по эксплуатации в анаэробных условиях, и в настоящее время в Швеции ее запрещено использовать для свайных фундаментов.

При изучении археологической древесины традиционно используется метод микроскопии (Hoffmann, Jones, 1990). Вместе с тем в настоящее время ведется поиск других методов исследования процесса деструкции археологической древесины, деревянных свайных фундаментов и гидросооружений, архитектурных памятников. Свою эффективность показали спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия), газовая хроматография, масс-спектрометрия, гель-хроматография (Modugno et al., 2008; Colombini et al., 2009). Подходы, основанные на использовании методов термического анализа в окислительной и инертной средах при программировании температуры нагрева, также достаточно информативны при изучении древесины различного происхождения (Emandi et al., 2011; Tamburini et al., 2014). Достоинствами современных систем термического анализа являются их высокая точность, скорость измерений и высокая воспроизводимость, с одной стороны, а также простота подготовки образца и малое количество материала, требуемого для анализа, – с другой.

Цель данного исследования – оценка изменений, произошедших в древесине сосны обыкновенной после длительной экспозиции в анаэробных условиях, с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа материалов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовали образцы древесины, извлеченной из грунта при археологических раскопках в г. Великом Новгороде. Хорошая сохранность

образцов позволила с помощью методов дендрохронологии установить их принадлежность к XIV, XVI и XIX вв.

Для оценки изменения структуры и физико-химических свойств древесины использовали следующие методы: сканирующую электронную микроскопию (СЭМ/ЭДС), термогравиметрию (ТГ), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), хромато-масс-спектрометрию (ГХ/МС, вариант парофазного пробоотбора), общепринятые в химии древесины методы определения содержания целлюлозы и лигнина.

Для микроскопического исследования образцы (заболонь и ядровую древесину) вымачивали в течение 1 ч в дистиллированной воде. Срезы толщиной 80–100 мкм изготавливали с помощью санного электронного микротомы (MSE, Россия). Полученные образцы помещали на двухсторонний проводящий углеродный скотч, высушивали в сушильном шкафу с вентиляцией при температуре 105 °С в течение 2 ч, затем анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 (НИТАСНИ, Япония), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром.

Термический анализ выполнен на приборах TG 209 F1 и DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Образцы древесины предварительно измельчили, затем проанализировали в атмосфере воздуха при следующих условиях. ТГ: скорость нагрева 10 °С · мин<sup>-1</sup> от 25 до 750 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл · мин<sup>-1</sup>, масса образца 4.60–7.68 мг, тигель платиновый. ДСК: скорость нагрева 10 °С · мин<sup>-1</sup> от 25 до 590 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл · мин<sup>-1</sup>, масса образца 0.36–0.53 мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой, эталон – пустой алюминиевый тигель. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ, поставляемого с приборами «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4».

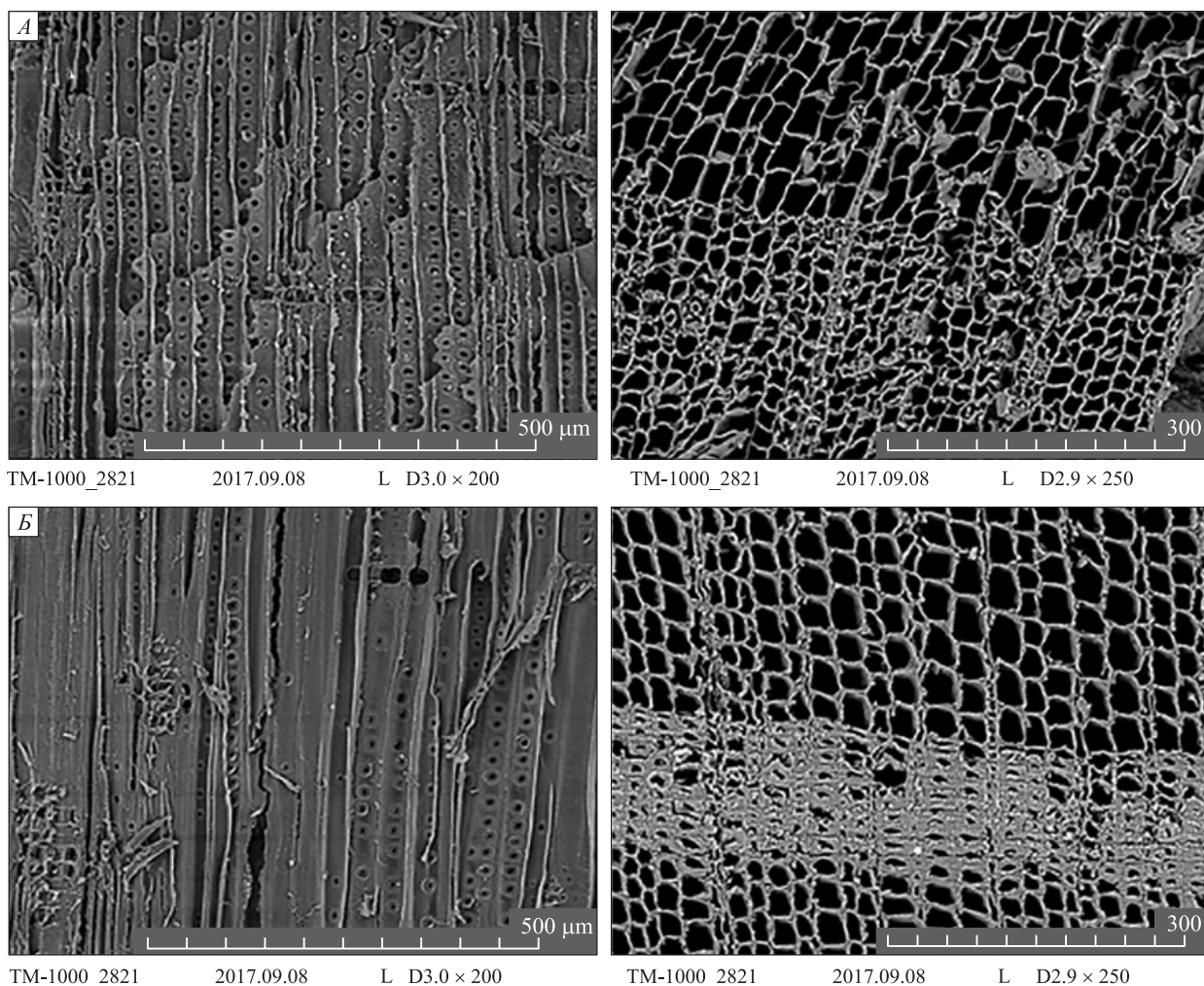
Определение компонентного состава летучих веществ, испаряющихся из древесины при 100 °С, проведено с помощью хромато-масс-спектрометра «Agilent 5975C-7890A» (Agilent, США) с использованием парофазного пробоотборника Head Space Sampler G 1888. Герметичные виалы с измельченными образцами помещали в парофазный пробоотборник. Параметры парофазного пробоотборника: температура термостата 100 °С, температура петли 110 °С, температура HS-интерфейса 115 °С, время выдержки образца в термостате пробоотборника 7

мин. Газохроматографические условия: колонка 30-метровая кварцевая HP-5 (сополимер 5 %-дифенил-95 %-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0.25 мм; температурная программа: начальный изотермический участок 50 °С (10 мин), затем подъем температуры со скоростью 4 °С · мин<sup>-1</sup> от 50 до 200 °С; температура испарителя 280 °С; газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1.1 мл · мин<sup>-1</sup>. Идентификацию компонентов проводили методом сравнения по наличию и соотношению характеристичных ионов-фрагментов с использованием базы данных стандартных образцов из библиотеки масс-спектров «NIST05a. L» и значениям линейных индексов удерживания, используя программу обработки данных AMDIS (The Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System).

Определение содержания целлюлозы и лигнина в образцах древесины проводили по методам Кюршнера и Комарова соответственно (Оболенская и др., 1991).

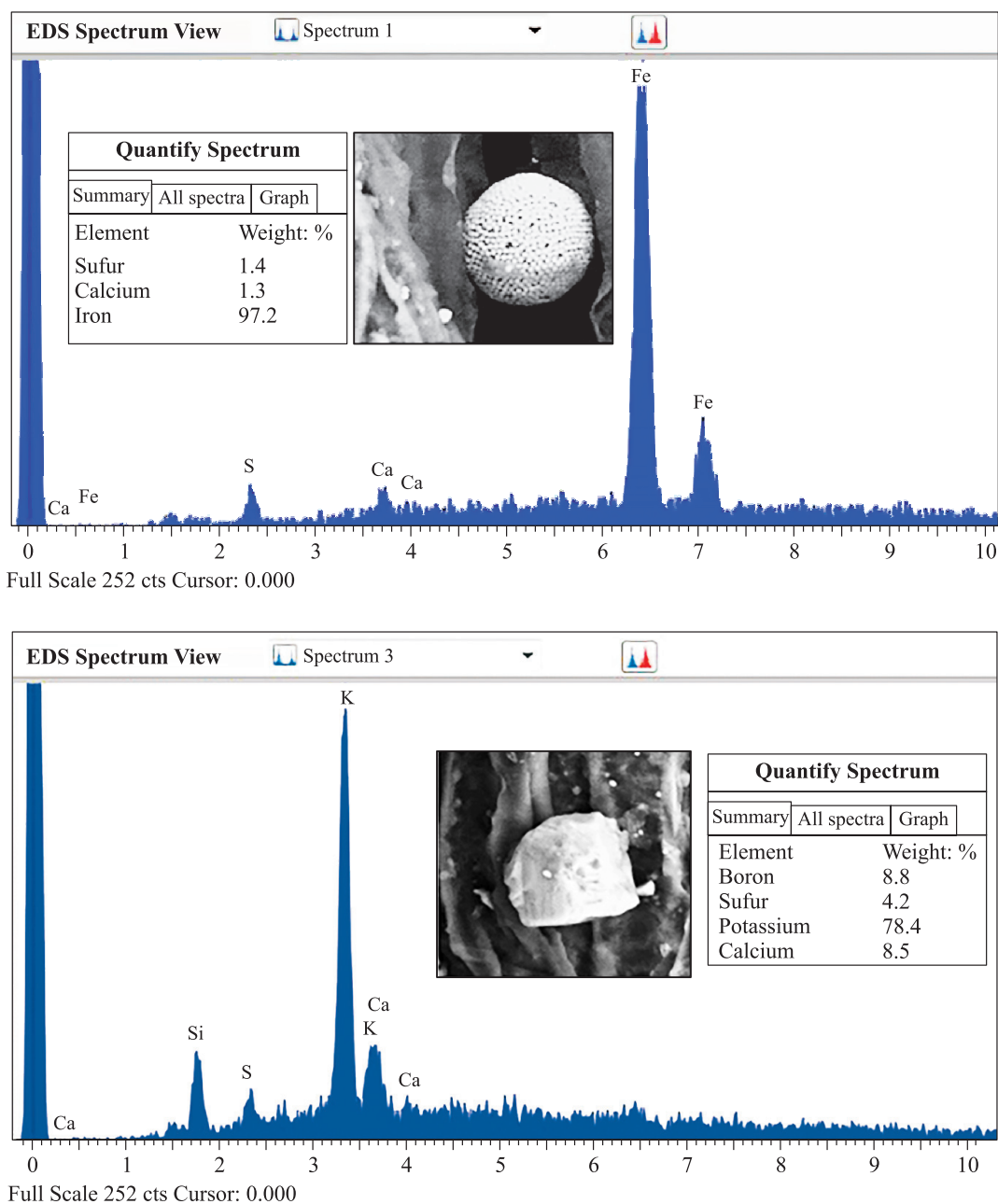
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты микроскопического анализа показали, что заметное разрушение клеточных стенок заболонной древесины наблюдается уже после 100-летней экспозиции. Разложение вторичной оболочки клеточной стенки, в основном слоя S2, особенно хорошо заметно в поздней древесине. В заболонной части клеточные стенки истончены и наряду с разрывами клеточных стенок видны небольшие отслоения клеточных стенок трахеид. При 400- и 600-летней экспозиции разрушения клеточных оболочек наблюдаются как в заболонной, так и в ядровой древесине. Клетки ядра и заболони значительно деформированы, вторичные оболочки клеточных стенок трахеид разрушены, отмечается расслоение рядов (рис. 1). Полученные данные согласуются с результатами других исследований (Hoffmann, Jones, 1990; Fengel, 1991). Можно сделать вывод о том, что при



**Рис. 1.** Разрушение клеточных стенок археологической древесины после 600 лет экспозиции в грунте. А – заболонь, Б – ядро. Продольные (слева) и поперечные (справа) срезы.





**Рис. 2.** Энергодисперсионные спектры элементного состава археологической древесины 100-летней экспозиции.

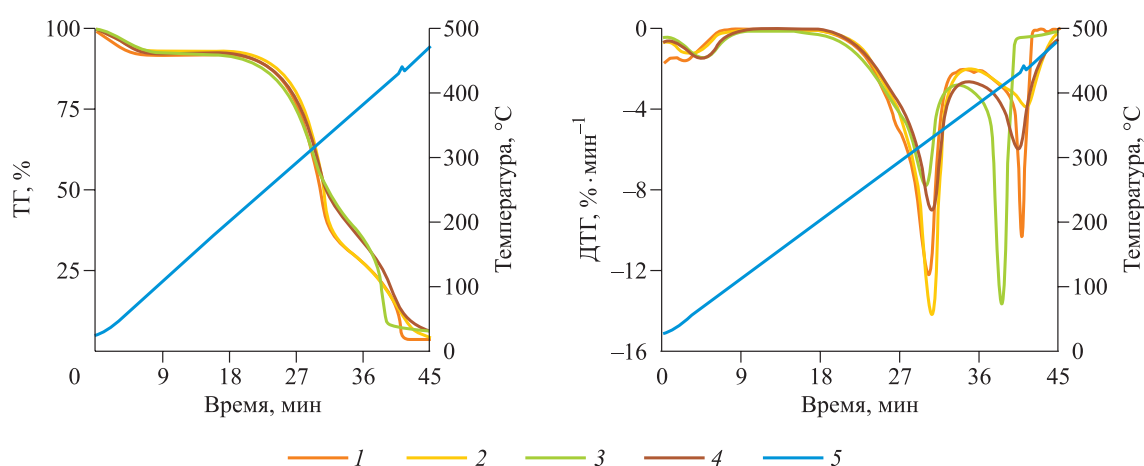
всем многообразии археологических образцов и условий их экспозиции разрушение древесины различных хвойных пород происходит сходным образом. Как отмечалось выше, в анаэробных условиях бактериями разрушаются вторичные оболочки клеточных стенок. Деструкция начинается с заболонной части древесины. Ядровая часть может сохранять свою структуру на протяжении длительного времени – до 300–400 лет.

На снимках (рис. 2) видно присутствие минеральных частиц в исследуемых образцах дре-

весины. Установлено, что они состоят из нерастворимых в воде соединений железа и калия.

Накопление минеральных веществ (фосфатов, силикатов, минералов кальция) в древесине отмечалось и другими авторами (Blanchette, 2000; Cavallaro et al., 2011).

Термическое разложение древесины сосны различной по продолжительности экспозиции в анаэробных условиях проходило в 3 стадии. Образцы различались между собой по форме кривых ТГ и ДТГ (рис. 3) и по параметрам термодеструкции (табл. 1).



**Рис. 3.** ТГ- и ДТГ-зависимости от температуры (времени) термического анализа образцов древесины разной экспозиции в анаэробных условиях: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 600 лет; 5 – температура.

На первой стадии (25÷160 (190) °С) потеря массы (6.2–8.1 %) обусловлена в основном испарением влаги и удалением легколетучих органических соединений.

Вторая стадия (160 (190) ÷ 359 (370) °С) преимущественно связана с термическим разложением углеводного комплекса (гемицеллюлоз и целлюлозы). Отмечена меньшая термическая стабильность древесинного вещества образцов 400- и 600-летней экспозиции, которые характеризовались более низкой температурой (на 10–30 °С) начала разложения гемицеллюлоз и целлюлозы по сравнению с образцами 100- и 200-летней экспозиции. При этом потеря массы образцами более длительной экспозиции в анаэробных условиях оказалась на 8–13 % меньше. На ДТГ-кривых образцов 400- и 600-летней экспозиции пики, соответствующие термодеструкции углеводной составляющей древесинного вещества, отражают максимальную скорость

потери массы, которая была заметно ниже (7.85 и 9.19 % · мин<sup>-1</sup> соответственно), чем для образцов 100- и 200-летней выдержки в грунте (12.37 и 14.31 % · мин<sup>-1</sup>). Из результатов термогравиметрии следует, что пребывание древесины в анаэробных условиях 400 лет и более привело к потере наиболее термолабильных компонентов (гемицеллюлоз) и частичной деполимеризации и деградации целлюлозы.

Третья стадия (359 (370) ÷ 424 (520) °С) отражает термическое разложение основной массы ароматической составляющей (лигнина) и сгорание угля, образовавшегося в процессе термоокислительного разложения образца. Термодеструкция лигнина древесины 400- и 600-летней экспозиции в анаэробных условиях начиналась при более низкой температуре (на 5–11 °С), температура максимальной скорости термодеструкции лигнина была ниже на 11–22 °С, а потеря массы – выше на 6–9 % по сравнению с древеси-

**Таблица 1.** Стадии термического разложения археологической древесины

Экспозиция, лет	Темп. инт. $t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	ПМ, %	Темп. инт. $t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	ПМ, %	Темп. инт. $t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	ПМ	
						%	
100	$\frac{25-190}{39}$	8.09	$\frac{190-370}{326}$	61.55	$\frac{370-500}{434}$	26.41	3.75
200	$\frac{25-180}{52}$	6.17	$\frac{180-369}{330}$	63.41	$\frac{369-520}{437}$	25.60	4.04
400	$\frac{25-160}{63}$	7.19	$\frac{160-359}{322}$	50.30	$\frac{359-424}{415}$	34.17	5.86
600	$\frac{25-170}{56}$	7.06	$\frac{170-364}{325}$	53.10	$\frac{364-478}{423}$	32.90	5.91

Примечание. Темп. инт. – температурный интервал, ПМ – потеря массы, ОМ – остаточная масса.

ной 100- и 200-летней экспозиции. Более низкая температура начала разложения и максимальной скорости потери массы лигнина указывает на бóльшую термолабильность основной массы ароматической компоненты древесинного вещества, что обусловлено изменением его структуры и состава.

На ДТГ-кривых образцов древесины 400- и 600-летней экспозиции также зафиксированы слабовыраженные пики (плечо) при 447–493 и 614 °С с соответствующей потерей массы от 0.52 до 1.51 и 0.06 % (в табл. 1 эти данные не представлены), что может быть связано как с догоранием угля, так и с гетерогенностью ароматической компоненты древесинного вещества.

Биодеструкция углеводного комплекса в образцах древесины длительной экспозиции в анаэробных условиях привела к смещению процесса термического разложения лигнина в область более низких температур, а также к увеличению его массовой доли в составе древесинного вещества по сравнению с образцами 100- и 200-летнего пребывания в грунте.

Для всех исследуемых образцов древесины доля остаточной массы после термодеструкции была значительно выше, чем для свежесрубленной древесины этой породы (0.26 %) (Лоскутов и др., 2015). Это указывает на повышенное содержание минеральных веществ. Для образцов

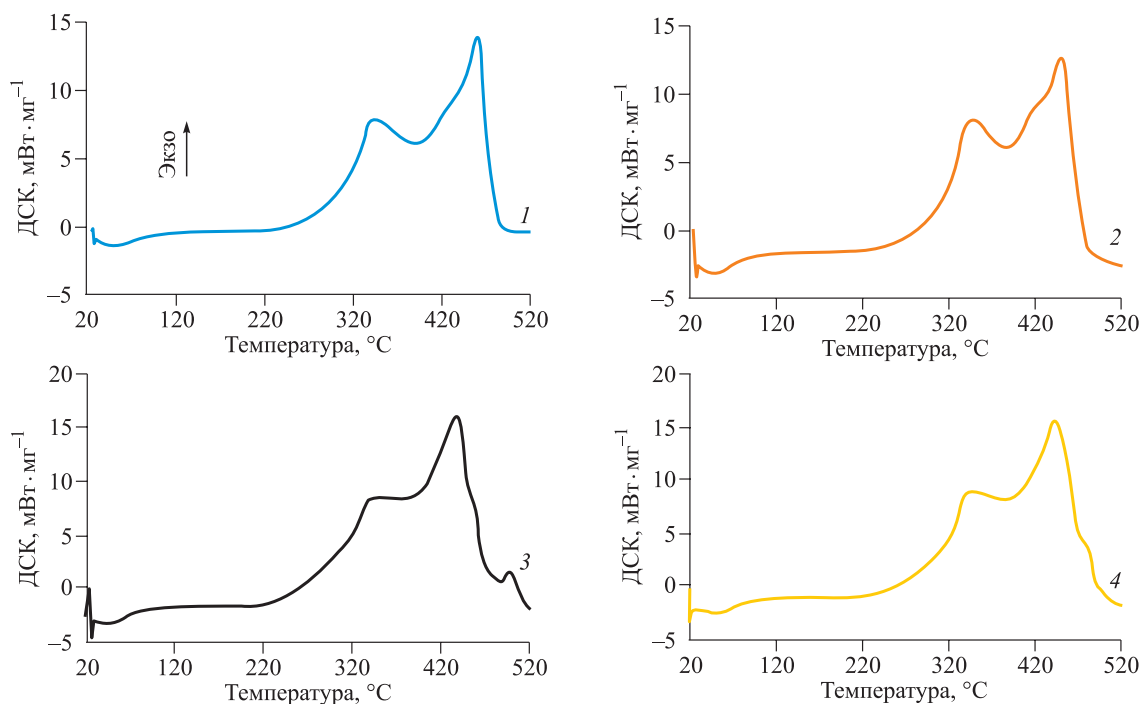
**Таблица 2.** Массовая доля (%) целлюлозы и лигнина в образцах древесины различной экспозиции в анаэробных условиях

Вещество	Экспозиция в почве, лет			
	100	200	400	600
Целлюлоза	49.17	52.87	42.09	33.60
Лигнин	30.80	29.32	39.39	48.04

древесины 400- и 600-летней экспозиции этот показатель был наибольшим (см. табл. 1). Результаты термогравиметрии подтверждаются данными о содержании целлюлозы и лигнина, определение которых выполнено традиционными химическими методами (табл. 2).

Установлено, что содержание целлюлозы в древесине 400- и 600-летней экспозиции было на 7.1–19.3 % меньше, а лигнина – на 8.6–18.7 % больше по сравнению с образцами 100- и 200-летнего пребывания в грунте в анаэробных условиях.

На рис. 4 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов археологической древесины. Термическое разложение древесины в атмосфере воздуха проходило в две последовательные стадии, которые сопровождалось поглощением и выделением тепла. На ДСК-кривых всех исследуемых образцов древесины отмечался эндотермиче-



**Рис. 4.** ДСК-кривые термодеструкции образцов древесины различной экспозиции в анаэробных условиях: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 400, 4 – 600 лет.

**Таблица 3.** Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов археологической древесины

Продолжительность экспозиции, лет	$t_1, ^\circ\text{C}$	$-Q_1, \text{Дж/г}$	$t_2$	$t_3$	$Q_{(t_2, t_3)}, \text{кДж/г}$
			$^\circ\text{C}$		
100	50.0	133.8	345.5	460.6	8.9
200	49.1	176.0	347.8	450.5	10.8
400	42.6	79.1	339.0	437.3	13.1
600	52.0	109.0	348.9	443.5	12.6

*Примечание.*  $t_1$  – температура пика испарения влаги и легколетучих органических соединений,  $t_2$  – температура пика деструкции углеводного комплекса (гемицеллюлоз и целлюлозы),  $t_3$  – температура пика термического разложения лигнина,  $Q_1$  – тепловой эффект испарения влаги,  $Q_{(t_2, t_3)}$  – суммарный экзотермический эффект окислительной термодеструкции древесины.

ский процесс, обусловленный удалением гигроскопической воды и легколетучих органических соединений (при температуре до 150 (180  $^\circ\text{C}$ )), и экзотермический процесс окислительной термодеструкции древесинного вещества.

Образцы древесины 400- и 600-летней экспозиции отличались заметно более низкой величиной эндоэффекта (табл. 3).

Расчет теплопоглощения, отнесенного к единице массы воды ( $Q_{\text{исп}}, \text{кДж} \cdot (\text{моль } \text{H}_2\text{O})^{-1}$ ), показал, что все образцы, за исключением древесины 200-летней экспозиции, характеризовались меньшей теплотой испарения, чем «свободная» вода (рис. 5).

Это свидетельствует о вкладе легколетучих органических соединений, теплота испарения которых значительно меньше удельной теплоты испарения воды. Другими словами – величина эндоэффекта определяется соотношением связанной воды и летучих органических веществ в образце древесины.

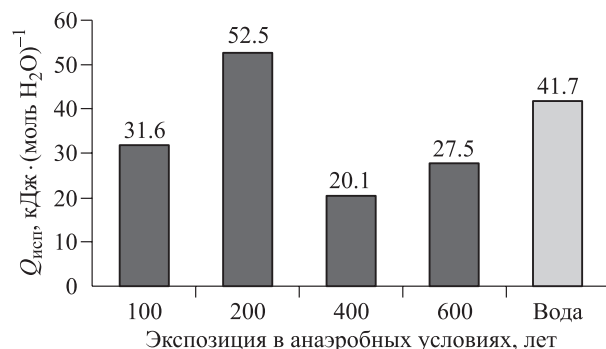
Газохроматографический анализ по методике парофазного пробоотбора показал, что в образцах археологической древесины действи-

тельно присутствовали летучие органические вещества, в составе которых доминировал ди-терпен 18-норабиетан (рис. 6).

Это соединение характерно для растений, относящихся к семейству сосновых (Otto, Simoneit, 2001; Дучко, 2016). Следует отметить, что состав летучих органических веществ в целом представлен малым числом индивидуальных соединений, при этом на долю 18-норабиетана приходится от 30 до 64 % (табл. 4).

В составе летучих соединений образца древесины 100-летней экспозиции обнаружены также наиболее легколетучие соединения – монотерпены и их производные, 400-летней экспозиции – сесквитерпены. Присутствие 18-норабиетана в составе летучих органических веществ даже после 600-летней экспозиции древесины в грунте свидетельствует о его устойчивости к биодegradации в анаэробных условиях.

Наиболее существенные различия тепловыделения при окислительной термодеструкции образцов наблюдаются в температурном диапазоне от 160 до 590  $^\circ\text{C}$ . На кривой ДСК в температурном диапазоне термического разложения углеводного комплекса образцов 100- и 200-летней экспозиции в грунте четко выражен пик экзотермы, в то время как для образцов 400- и 600-летней экспозиции в этом температурном диапазоне на кривой ДСК регистрируется почти «плато». Пик термической деструкции лигнина четко выражен у всех образцов, но его температура значительно ниже у образцов 400- и 600-летней экспозиции. Кроме того, эти образцы характеризуются дополнительным пиком (плечом) на кривой ДСК в высокотемпературной области, что может свидетельствовать и о догорании угля, образовавшегося в процессе нагрева, и о гетерогенности ароматической части древе-



**Рис. 5.** Тепловой эффект испарения влаги, отнесенный к единице массы воды.

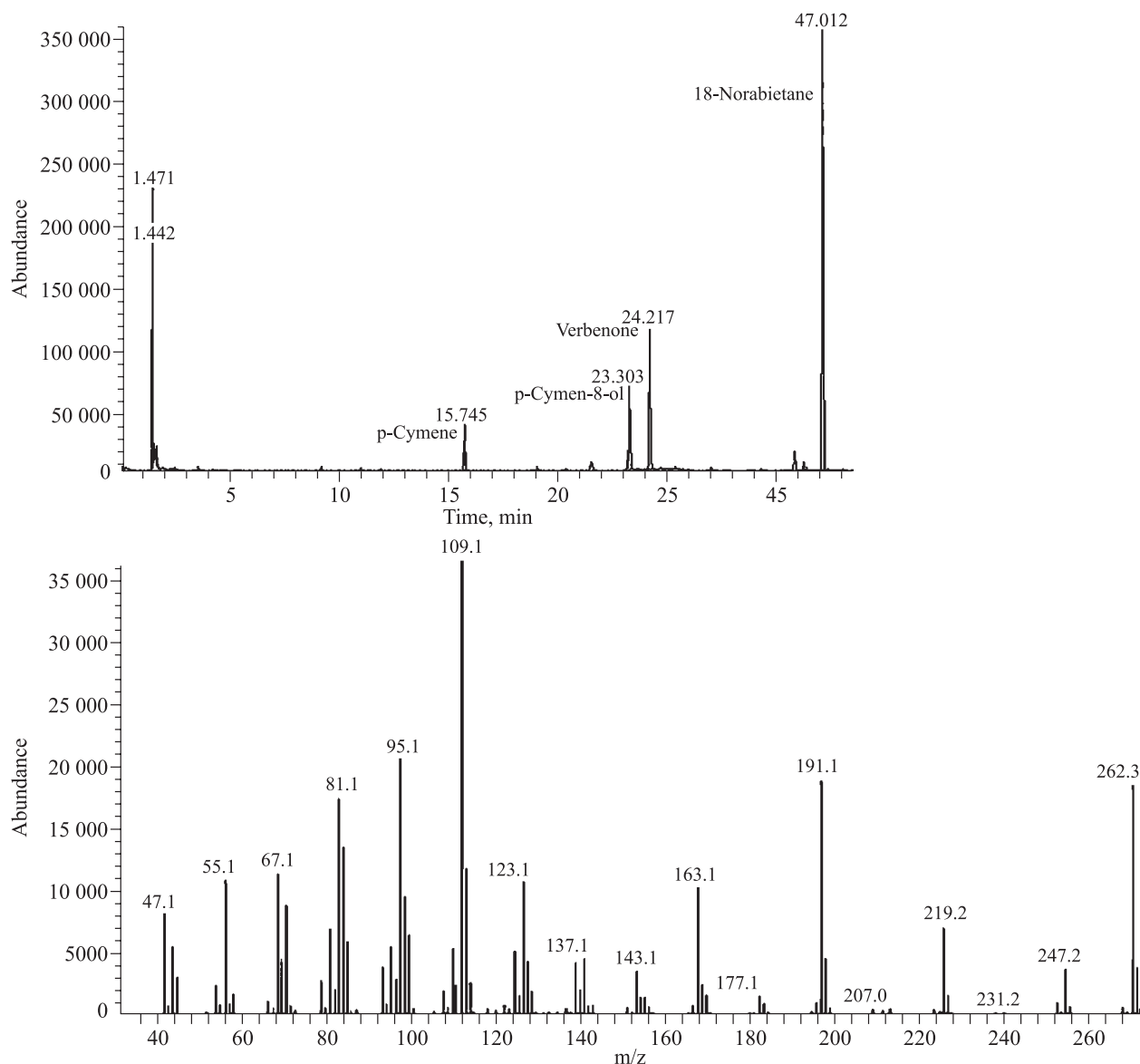


Рис. 6. Хроматограмма летучих веществ ископаемой древесины 100-летней экспозиции и масс-спектр 18-норабиетана.

Таблица 4. Химический состав летучих органических соединений ископаемой древесины

Вещество	Экспозиция в анаэробных условиях, лет			
	100	200	400	600
<i>Монотерпены и их производные</i>				
п-цимен	6.162*	—	—	—
п-цимен-8-ол	11.073	—	—	—
Вербенон	18.296	—	—	—
<i>Сесквитерпены</i>				
Лонгифолен	—	—	2.057	—
Каламенен	—	—	6.677	—
Кадалин	—	—	1.833	—
<i>Дитерпены</i>				
18-норабиетан	55.235	49.178	63.632	30.339

Примечание. \*Доля от общего содержания летучих органических соединений, %; прочерк – вещество не обнаружено.



синного вещества. Термическая деструкция образцов 400- и 600-летней экспозиции протекала со значительно бóльшим тепловым эффектом по сравнению с образцами 100- и 200-летней экспозиции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование современных методов электронной сканирующей микроскопии, совмещенной с энергодисперсионной спектроскопией, термического анализа, хромато-масс-спектрометрии с парофазным пробоотбором и традиционного в химии древесины определения содержания целлюлозы и лигнина позволило установить ряд показателей свойств древесины сосны обыкновенной после различной по длительности экспозиции в анаэробных условиях.

Обнаружены изменения формы трахеид и структуры клеточных стенок. Такая картина характерна для древесины заболони после 100-летней, а ядровой – после 400-летней экспозиции в анаэробных условиях. В зонах максимальной деградации древесной ткани присутствует повышенное (не характерное для натуральной древесины) содержание минеральных включений с преобладанием нерастворимых в воде соединений железа и калия. Отмечено различное по содержанию и компонентному составу присутствие в древесине летучих органических веществ (терпенов), среди которых обнаруживаются монотерпены, сесквитерпены и 18-норабиеган, превалирующий во всех исследованных образцах.

Результаты термогравиметрии свидетельствуют о снижении доли углеводного комплекса (гемицеллюлоз и целлюлозы) и об увеличении доли лигнина в образцах древесины 400- и 600-летней экспозиции в грунте, что подтверждается данными химического анализа. «Разрыхленность» древесинного вещества, обусловленная его энзиматическим разложением, привела к уменьшению термостабильности древесины, выражающейся в понижении температуры термодеструкции основных полимерных компонентов, изменению тепловых эффектов в условиях термоокислительного разложения и увеличению доли остаточной массы после завершения термического разложения древесины.

*Авторы признательны канд. ист. наук О. А. Тарабардиной (Новгородский государственный объединенный музей-заповедник) за предоставленные образцы и их дендрохронологическую датировку.*

*В исследовании использовались аналитические приборы и оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.*

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-08-01893 «Особенности разрушения деревянных конструкций в анаэробных условиях»).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дучко М. А. Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части западной Сибири: дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.09. Томск: Нац. иссл. Томск. политех. ун-т, 2016. 149 с.
- Лоскутов С. Р., Шапченко О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири // Сиб. лесн. журн. 2015. № 6. С. 17–30.
- Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- Babiński L., Kùdela J., Kokociński W. Archaeological softwood. Part I. Structure and properties / Wood structure and properties '02. / J. Kùdela and S. Kurjatko (Eds.). Zvolen: Arbora Publ., 2002. P. 73–80.
- Björðal C. G., Nilsson T., Daniel G. Microbial decay of waterlogged archaeological wood found in Sweden // Int. Biodeter. Biodegrad. 1999. V. 43. P. 63–73.
- Björðal C. Microbial degradation of waterlogged archaeological wood // J. Cult. Heritage. 2012. V. 13. Iss. 3. P. 118–122.
- Blanchette R. A. Review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments // Int. Biodeter. Biodegrad. 2000. V. 46. 189–204.
- Cavallaro G., Donato D. I., Lazzara G. S. Milioto A. Comparative thermogravimetric study of waterlogged archaeological and sound woods // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 104. P. 451–457.
- Colombini M. P., Lucejko J. J., Modugno F., Orlandi M., Tolppa E. L., Zoia L. A multi-analytical study of degradation of lignin in archaeological waterlogged wood // Talanta. 2009. V. 80. Iss. 1. P. 61–70.
- Emandi A., Vasiliu C. I., Budrugaec P., Stamatin I. Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods // Cellul. Chem. Technol. 2011. V. 45. Iss. 9–10. P. 579–584.
- Fengel D. Aging and fossilization of wood and its components // Wood Sci. Technol. 1991. V. 25. P. 153–77.
- Helmsa A. C., Martinyb A. C., Hofman-Bangb J., Kilstrup M. Identification of bacterial cultures from archaeological wood using molecular biological techniques // Int. Biodeter. Biodegrad. 2004. V. 53. P. 79–88.
- Hoffmann P., Jones M. A. Structure and degradation process for waterlogged archaeological wood // Archaeological wood: Properties, chemistry, and preservation / R. M. Rowell and R. J. Barbour (Eds.). Adv. in Chem. Ser. 225. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., 1990. P. 35–65.

- Klaassen R. K. W. M.* Final report of EU Project BAC-POLES. Preserving cultural heritage by preventing bacterial decay of wood in foundation piles and archaeological sites. EU number EVK4-CT2001-00043. 2005. 331 p.
- Modugno F., Ribechini E., Calderisi M., Giachi G., Colombini M. P.* Analysis of lignin from archaeological waterlogged wood by direct exposure mass spectrometry (DE-MS) and PCA evaluation of mass spectral data // *Microchem. J.* 2008. V. 88. P. 186–193.
- Otto A., Simoneit B. R. T.* Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. N. 20. P. 3505–3527.
- Tamburini D., Lucejko J. J., Modugno F., Colombini M. P.* Characterisation of archaeological waterlogged wood from Herculaneum by pyrolysis and mass spectrometry // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014. V. 86. Part B. P. 142–149.
- Tamburini D., Lucejko J. J., Ribechini E., Colombini M. P.* Snapshots of lignin oxidation and depolymerization in archaeological wood: an EGA-MS study // *J. Mass Spectrom.* 2015. V. 50. Iss. 10. P. 103–113.

## DESTRUCTION OF SCOTS PINE WOOD AFTER A LONG EXPOSURE TO ANAEROBIC CONDITIONS

**V. A. Kozlov<sup>1</sup>, O. A. Shapchenkova<sup>2</sup>, S. R. Loskutov<sup>2</sup>, M. A. Plyashechnik<sup>2</sup>, A. A. Aniskina<sup>2</sup>, G. V. Permyakova<sup>2</sup>, Y. A. Neronova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Forest Research Institute, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences  
Federal Research Center Karelian Scientific Center, Russian Academy of Sciences  
Pushkinskaya str., 11, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910, Russian Federation*

<sup>2</sup> *Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch  
V.N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch  
Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation*

---

E-mail: vkozlov@krc.karelia.ru, shapchenkova@mail.ru, lsr@ksc.krasn.ru, lilwood@ksc.krasn.ru, aniskina\_a@ksc.krasn.ru, neronovaya@mail.ru

The wood of Scots pine after 100–600-year exposure to anaerobic conditions was studied. The samples were taken from the soil during archaeological excavations in the city of Veliky Novgorod. It has been established that the destruction of the secondary wall layers (mainly S2 layer) of tracheids in the sapwood and heartwood occurred after 100 and 400 years of exposure, respectively. Archaeological wood contained mineral particles consisting of water-insoluble compounds of iron and potassium. The results of thermogravimetry showed the changes in the relative content of hemicelluloses, cellulose and lignin in the samples of archaeological wood. The proportion of hemicelluloses and cellulose in wood decreased by 8–13 % and the proportion of lignin increased by 6–9 % under the prolonged exposure to anaerobic conditions (400 and 600 years) compared to the samples of 100 and 200-year exposure. This was also confirmed by chemical analysis data. The oxidative thermal decomposition of the carbohydrate complex, as well as lignin started at lower temperatures indicating lower thermal stability of the main components of the wood substance. All the studied wood samples were characterized by a significantly higher proportion of residual mass after thermal decomposition compared to sound wood. This fact also suggested higher content of mineral substances. The total thermal effect of oxidative thermal decomposition of carbohydrate and aromatic components of the wood substance was noticeably higher (13.1 and 12.6 kJ · g<sup>-1</sup>) for the samples of 400 and 600-year exposure compared to those of 100 and 200-year exposure (8.9 and 10.8 kJ · g<sup>-1</sup>). Mono- and sesquiterpenes were found in wood, as well as diterpen 18-norabietan, the most resistant one to biological degradation, which accounted for 30–64 % of the total content of volatile organic substances. The obtained results indicated significant changes in the composition and structure of Scots pine wood after 400 years of exposure to anaerobic conditions.

**Keywords:** *archeological wood, Pinus sylvestris L., biodestruction, physical-chemical analysis.*

**How to cite:** *Kozlov V. A., Shapchenkova O. A., Loskutov S. R., Plyashechnik M. A., Aniskina A. A., Permyakova G. V., Neronova Y. A.* Destruction of Scots pine wood after a long exposure to anaerobic conditions // *Sibirskij Lesnoj Zhurnal* (Sib. J. For. Sci.). 2019. N. 5. P. 99–108 (in Russian with English abstract).