



МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

УДК 624.01.237

Е.Н. Покровская¹, Г.Н. Кононов², И.Н. Чистов¹, Н.В. Великанова¹

¹Московский государственный строительный университет

²Московский государственный университет леса

Покровская Елена Николаевна родилась в 1938 г., окончила в 1960 г. Московский химико-технологический институт, доктор технических наук, профессор кафедры общей химии Московского государственного строительного университета, член-корреспондент РАЕН, член Реестра экспертов по древесине. Имеет более 200 научных трудов в области поверхностной химической модификации древесины, долговечности памятников деревянного зодчества.

Тел.: (8495)684-68-64

Кононов Георгий Николаевич родился в 1953 г., окончил в 1975 г. Московский лесотехнический институт, профессор кафедры химической технологии древесины и полимеров Московского государственного университета леса, член Реестра экспертов по древесине. Имеет более 70 печатных работ в области изучения активности лигноуглеводного комплекса в древесно-полимерных композициях.

Тел.: (8495) 583-64-90

Чистов Илья Николаевич родился в 1985 г., окончил в 2007 г. Московский государственный строительный университет, аспирант кафедры общей химии МГСУ. Имеет 5 печатных работ в области защиты древесины.

E-mail: chistov_ilya@mail.ru

Великанова Наталья Владимировна родилась в 1945 г., окончила в 1970 г. Московский химико-технологический институт, доцент кафедры общей химии Московского государственного строительного университета. Имеет 4 печатные работы в области защиты древесины.

Тел.: (8495)684-68-64



ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ КОНТАКТЕ С ГРУНТАМИ

При проведении комплексного исследования древесины, находящейся длительное время в грунтах, установлено что ее разрушение идет по принципу ферментативно-гидролиза, в основном за счет углеводной части. Рекомендовано принимать комплексные меры по защите древесины, находящейся в грунтах, от биокоррозии.

Ключевые слова: долговечность, древесина, химические превращения, лигноуглеводный комплекс, грунты.

Исторические здания монастырей и храмов С.-Петербурга, Архангельска и других городов центра и севера России стоят на фундаментах, основаниями которых являются деревянные сваи. Сохранность этих построек во многом зависит от состояния фундаментов. Контроль за химическими изменениями древесинного вещества при длительном контакте

с грунтами и прогнозирование долговечности древесины в этих условиях обеспечивают сохранность культурного наследия.

Цель наших исследований – с помощью функционального, элементного и микологического анализов изучить состояние археологической древесины, находившейся в грунтах, и дать рекомендации по ее защите.

В нашем распоряжении были образцы древесины свайных оснований фундаментов Успенского собора, западной и южной крепостных стен Свято-Троицкой Сергиевой лавры (СТСЛ) и конюшенного двора Ростовского кремля. Деревянные сваи фундаментов Успенского собора и стен СТСЛ (XVI и XVII вв.) были изготовлены из дуба, конюшенного двора и др. построек Ростовского кремля – из сосны.

Долговечность древесины определяется сохранением лигноуглеводного комплекса [2]. Химические превращения древесины при длительном контакте с грунтами исследовали методами ИК-спектроскопии, элементного и микологического анализов. Содержание лигнина Классона в образцах свай определяли по методу Комарова, целлюлозы – по методу Кюршнера–Хоффера [3]. Данные анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов и показатели прочности археологической и современной древесины разного срока эксплуатации

| Образец | Лигнин | Целлюлоза | Низкомолекулярные и экстрактивные продукты деструкции | Статическая твердость | Прочность на сжатие вдоль волокон | Срок эксплуатации, лет |
|---|--------|-----------|---|-----------------------|-----------------------------------|------------------------|
| | | | | | | |
| Верх сваи Успенского собора СТСЛ (XVI в.) | 60,11 | 29,49 | 10,40 | – | – | 470 |
| Средняя часть сваи западной стены СТСЛ (XVI в.) | 39,32 | 27,33 | 33,35 | 102,33 | 17,2 | 470 |
| Верх сваи западной стены СТСЛ (XVII в.) | 5,39 | 18,42 | 22,19 | – | – | 370 |
| Южная стена СТСЛ (XVII в.) | 51,63 | 17,87 | 30,50 | 41,42 | 32,4 | 370 |
| Свая из-под пилона Луковой башни южной стены (XVI в.) | 42,71 | 19,88 | 37,41 | 67,81 | 19,2 | 470 |
| Конюшенный двор Ростовского Кремля (XIX в.) | 48,58 | 34,57 | 16,85 | 16,25 | 18,8 | 150 |
| Современный дуб черешчатый | 27,80 | 47,30 | 24,90 | 62,00 | 57,5 | 1 |
| Современная сосна | 43,30 | 27,50 | 28,30 | 28,50 | 48,5 | 1 |

Как видно из табл. 1, доля лигнина во всех изученных образцах археологической древесины (60,11...39,32 %) значительно выше, чем в образце древесины современного дуба черешчатого (27,8 %), вследствие его большей деструктивной устойчивости по сравнению с углеводной частью. Содержание целлюлозы со временем снижается во всех образцах, в процессе деструкции она превращается в низкомолекулярные вещества, определяемые как экстрактивные.

Представленные в табл. 1 данные по статической твердости, прочности на сжатие вдоль волокон, на первый взгляд, могли бы являться косвенными характеристиками степени деструкции компонентов древесины и степени разрушения ее анатомической структуры. Однако эти характеристики в большей степени зависят от минерализации образцов нежели от компонентного состава.

Для определения элементного состава древесины и характеристики химического состава грунтов были использованы методы рентгеноструктурного и рентгенофлуоресцентного анализов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что грунты в СТСЛ состоят из кальцита (CaCO_3), пирита (FeS_2), кремнезема (SiO_2) и алюминатов. Методом рентгенофлуоресцентного анализа в образцах древесины свай было определено процентное содержание микроэлементов (кальция, железа, кремния, алюминия).

Как видно из представленных в табл. 2 результатов исследований, при длительном контакте с грунтами компоненты древесины в большей степени взаимодействуют с солями кальция. Содержание железа в археологических образцах выше, чем в современной древесине. Низкое содержание алюминия и кремния, скорее всего, связано с образованием легкорастворимых алюминатов и силикатов и их удалением из древесины, а также с различными кислотощелочными условиями почв и их минеральным составом [4].

Таблица 2

**Результаты химического анализа археологической древесины
разного срока эксплуатации**

| Образец | Желе- зо | Каль- ций | Алюми- ний | Крем- ний |
|---|-------------|--------------|---------------|--------------|
| | % от массы | | | |
| Верх сваи западной стены СТСЛ (XVII в.) | 1,120 | 3,46 | 0,065 | – |
| Верх сваи западной стены СТСЛ, шурф 9 (XVI в.) | 1,760 | 2,12 | 0,052 | – |
| Верх сваи западной стены, шурф 4 (XVII в.) | 0,280 | 1,68 | 0,041 | 0,15 |
| Южная стена СТСЛ (XVII в.) | 0,820 | 1,62 | 0,430 | 0,24 |
| Конюшенный двор Ростовского Кремля (XIX в.) | 0,045 | 1,10 | 0,049 | 0,11 |
| Современный дуб черешчатый | 0,070 | 0,24 | 0,180 | 0,94 |

Параллельно с рентгенофлуоресцентным анализом образцов древесины было проведено количественное определение содержания металлов в целлюлозе и лигнине (рис. 1). Данные, полученные для образцов археологической древесины (рис. 1), показывают, что процентное содержание кальция в целлюлозе в 5–10 раз выше, чем в лигнине.

Как показали наши исследования, наибольшая часть минерализации древесины приходится на целлюлозу, кальцинирование которой в несколько раз превышает этот же показатель для лигнина. Аналогичная зависимость наблюдается и для алюминия. Скорее всего, это связано с наличием большого количества карбоксильных групп в окисленных продуктах деструкции (в первую очередь целлюлозы) и их взаимодействием с высокоосновными ионами кальция и амфотерными ионами алюминия. Ионы железа, обладающие меньшей основностью, дают незначительный прирост минерализации как целлюлозы и лигнина, так и древесины в целом.

Так как целлюлоза и окисленные фрагменты ее макромолекул проявляют склонность к минерализации, нами были изучены ИК-спектры всех образцов целлюлозы и лигнина, выделенных из археологической древесины, а также самой археологической древесины и нативной древесины современного дуба (рис. 2). ИК-спектры снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре Magna-750 фирмы «Nicolet» (США) в области $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 2 см^{-1} . В ИК-спектрах целлюлозы из археологической древесины явно выражена полоса поглощения около 1717 см^{-1} , которая относится к карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$. Пик поглощения $\text{C}=\text{O}$ в целлюлозе из археологической древесины дуба увеличен по сравнению с современной. Отмечено увеличение пика поглощения в области около 1666 см^{-1} , который также соответствует группе $\text{C}=\text{O}$, но в пиранозном цикле [1]. Это свидетельствует об окислительных процессах,

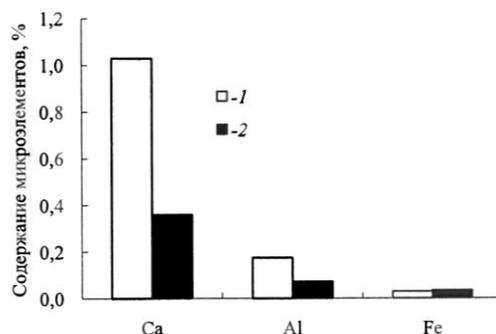


Рис. 1. Содержание микроэлементов в образцах целлюлозы (1) и лигнина (2) археологической древесины разного возраста

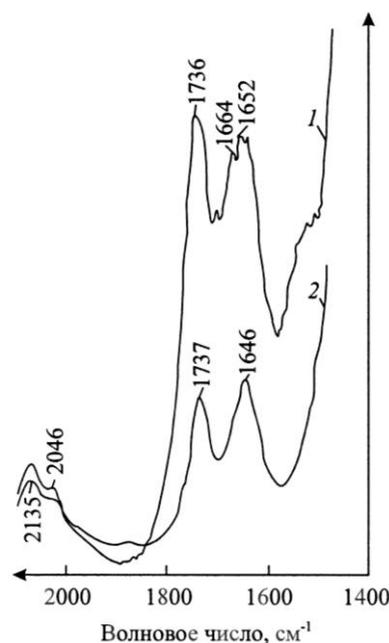


Рис. 2. Сравнение ИК-спектров (область $1500 \dots 2000 \text{ см}^{-1}$) археологической (1) и современной (2) древесины дуба

происходящих в целлюлозной составляющей лигноуглеводного комплекса древесины. Окислительные процессы в целлюлозе косвенно подтверждаются уменьшением ее содержания во всех изученных образцах (см. табл. 1), так как карбонилсодержащие производные целлюлозы при ее определении по Кюршнеру–Хофферу могут переходить в карбоксилсодержащие, являющиеся водорастворимыми продуктами [5].

Сравнение ИК-спектров образцов лигнина археологической и современной нативной древесины показало, что при длительном нахождении в грунтах происходит уменьшение характеристических частот пропускания простых эфирных связей в области 1032 см^{-1} (связи с ароматическим кольцом), и увеличение частот в области 1132 см^{-1} (простые эфирные связи в алифатической части молекул лигнина). Во всех образцах количество гидроксильных групп уменьшается.

Сумма полученных данных позволяет предположить, что при длительном нахождении в грунтах происходит реакция поликонденсации молекул лигнина с остатками молекул целлюлозы и полиоз древесины.

Чтобы изучить каталитическую роль ферментов-биоразрушителей, проводили микологическое исследование археологической древесины, образцы которой помещали на поверхность стерильного сусле-агара в чашки Петри и инкубировали в течение недели при температуре $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности 90 %.

Таблица 3

**Результаты микологического анализа археологической древесины
разного срока эксплуатации**

| Образец | Микроорганизмы, обнаруженные в древесине | Количество жизнеспособных спор* на 1 г древесины |
|--|--|--|
| Свая Успенского Собора (XVI в.) | <i>Penicillium biforme, Penicillium capulatum, Aspergillus flavus, Mucor hiemalis, Fusarium, Ophiostoma, Candida</i> | 64 |
| Верх сваи западной стены СТСЛ, шурф 9 (XVI в.) | <i>Penicillium biforme, Trichoderma koningii, Penicillium brevicompactum, Fusarium sp.</i> | 109 |
| Щепа нижней части западной стены СТСЛ, шурф 9 (XVI в.) | <i>Penicillium biforme, Penicillium capulatum, Aspergillus flavus, Ophiostoma</i> | 117 |
| Верх сваи западной стены СТСЛ, шурф 9 (XVII в.) | <i>Penicillium biforme, Penicillium capulatum, Ophiostoma</i> | 75 |
| Верх сваи западной стены СТСЛ, шурф 4 (XVII в.) | <i>Penicillium biforme, Cladosporium herbarum, Fusarium sp.</i> | 65 |
| Свая южной стены СТСЛ, шурф 9 (XVII в.) | <i>Penicillium biforme, Penicillium brevicompactum, Lupomyces</i> | 44 |
| Конюшенный двор Ростовского Кремля (XIX в.) | <i>Penicillium biforme, Cladosporium, Lupomyces, Penicillium rugulosum</i> | 67 |

*Среднее значение по всем взятым пробам.

Во всех образцах разрушенных свай были обнаружены дереворазрушающие (*Candida* и *Ophiostoma*) и плесневые (*Penicillium*) грибы.

Анализ данных табл. 3 показал довольно четкую связь между количеством спор и степенью разрушения древесины. Так, сваи Успенского собора находятся в относительно хорошем состоянии – число спор невелико. Сваи окружающих стен более разрушены – число жизнеспособных спор, обнаруженных на образцах, велико. Необходимо отметить, что с увеличением срока эксплуатации фундамента число жизнеспособных спор увеличивается. Наибольшее разрушение происходит в увлажненной среде, т. е. разрушение древесины идет по типу каталитического ферментативного гидролиза. Чем выше концентрация жизнеспособных спор биоразрушителей и влажность, тем больше скорость разрушения целлюлозы и древесины в целом [6].

Таким образом, разрушение древесины при длительном контакте с грунтами идет в основном за счет углеводной части по типу ферментативного гидролиза. В соответствии с этим должны быть приняты комплексные меры по защите древесины от биоразрушителей (антисептирование) и доступа воды (гидрофобизация) с возможным укреплением клеточной структуры древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инфракрасная спектроскопия полимеров [Текст] / И. Дехант [и др.]. – М.: Химия, 1976.
2. Кононов, Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов [Текст] / Г.Н. Кононов. – М., 1999.
3. Кононов, Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов [Текст]: лабораторный практикум / Г.Н. Кононов. – М., 1999.
4. Покровская, Е.Н. Изучение древесины памятников деревянного зодчества [Текст] / Е.Н. Покровская, И.В. Котенева // Лесн. журн. – 2003. – № 2. – С. 23–26. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Покровская, Е.Н. Получение гидрофобных биостойких материалов при поверхностной модификации древесины [Текст] / Е.Н. Покровская // Лесн. журн. – 2008. – № 3. – С. 91–96. – (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Покровская, Е.Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины [Текст] / Е.Н. Покровская. – М.: Изд-во АСВ, 2003.

Поступила 30.03.09

E.N. Pokrovskaya¹, G.N. Kononov², I.N. Chistov¹, N.V. Velikanova¹

¹Moscow State University of Civil Engineering

²Moscow State Forest University

Chemical Transformations of Wood under Long Contact with Soil

When carrying out complex investigation of wood staying for a long time in soil it is established that its destruction follows the principle of enzymatic hydrolysis, mainly at the expense of its carbohydrate components. It is recommended to take complex measures to protect wood located in the soil from biological corrosion.

Keywords: longevity, wood, chemical transformation, lingo-carbohydrate complex, soils.