

Hanna WRÓBLEWSKA, Zofia OWCZARZAK

Z BADAŃ NAD SKŁADEM CHEMICZNYM OBIEKTÓW DREWNIANYCH Z KOPALNI SOLI W WIELICZCE

W sześciu próbkach zasolonego drewna z kopalni soli w Wieliczce oznaczono zawartość strukturalnych (lignina, celuloza i pentozany) i ubocznych składników drewna (substancje rozpuszczalne w wodzie, mieszaninie etanolu z benzenem, 1-procentowym roztworze NaOH, popiół) oraz pH. Badane obiekty pozostawały w podziemnych kopalni od ~50 do ~400 lat. Reprezentowały drewno bukowe, jodłowe i sosnowe. Różniły się zabarwieniem od czarno-brązowego do lekko szarzałej barwy naturalnego drewna i stanem zachowania (struktura zwarta lub drewno kruche, zdegradowane). W drewnie badanych próbek stwierdzono wysoką zawartość popiołu (8,93–39,40%), substancji rozpuszczalnych w wodzie (11,17–71,97% i w roztworze wodorotlenku sodu (21,14–83,26%). Kwasowość badanego drewna była niska (pH w granicach od 1,95 do 5,28). Zawartość ligniny nie wykazała różnic w porównaniu z drewnem współczesnym, a zawartość celulozy była niższa (19,16–39,55%) niż w drewnie współczesnym tylko dla próbek silnie przebarwionych i zdegradowanych wskutek nasycenia związkami żelaza.

Słowa kluczowe: zasolone drewno, skład chemiczny, lignina, celuloza, popiół, kopalnia soli w Wieliczce

Wstęp

Trzydzieści lat temu (8 września 1978 roku) Zabytkowa Kopalnia Soli „Wieliczka” – jedyny obiekt górniczy na świecie, czynny bez przerwy od średniowiecza do XX wieku – została wpisana na I Listę Światowego Dziedzictwa Kulturowego i Przyrodniczego UNESCO. Z uznaniem spotkały się oryginalne wyrobiska kopalni (chodniki, pochylnie, szyby, komory eksploatacyjne) o łącznej długości około 300 km, usytuowane na 9 poziomach sięgających głębokości 327 m, ilustrujące wszystkie etapy rozwoju techniki górniczej w poszczególnych epokach historycznych.

Hanna WRÓBLEWSKA, Instytut Technologii Drewna, Poznań, Polska

e-mail: H_Wroblewska@itd.poznan.pl

Zofia OWCZARZAK, Instytut Technologii Drewna, Poznań, Polska

e-mail: Z_Owczarzak@itd.poznan.pl

O wielkości i doniosłości kopalni soli w Wieliczce świadczy nazwa, którą nosiła już w średniowieczu: Magnum Sal – Wielka Sól. W wieku XVI żupa wielicka była już jednym z największych przedsiębiorstw ówczesnej Europy.

Od początku istnienia kopalni drewno było podstawowym materiałem konstrukcyjnym, służącym do zabezpieczania wyrobisk przed zawaleniem, a także wykorzystywanym w wyrobie potężnych machin górniczych, środków transportu, opakowań, sprzętów i obiektów kultu religijnego (kaplic i ołtarzy). Przez setki lat działania kopalni spoczęły w niej całe lasy. Bale drewniane (początkowo jodłowe i świerkowe, a później sosnowe) służyły do budowy kaszt, którymi podpierano stropy pustek (komór), powstających po wydobyciu soli, oraz do stemplowania chodników, a także obudowy szybów i pochylni. W średniowieczu górnicy spuszczały się do kopalni na linach uplecionych z łyka lipowego, które później zastąpiły drewniane drabiny i schody.

Urobek solny, którym były przede wszystkim bryły solne w formie walca o masie dochodzącej do 1070 kg, zwane bałwanami, oraz mniejsze, zwane mediakami, Fortalami i jatecznikami, a także beczki z drobną i miątką solą (stochmalką) transportowano na drewnianych szlafach (saniach) lub wózkach kopalnianych nazywanych przez górników „psami”. Ulepszony w XIX wieku typ wózka do transportu beczek nosił miano „psa węgierskiego”. Do napełniania solą beczek z drewna jodłowego lub sosnowego używano drewnianych łopat i ubijaków. W drewnianych wózkach skrzyniowych (skrzyniach) przewożono do szybów wydobywczych cebrówkę (sól w bryłkach) i rum solny (najpośledniejszy gatunek mocno zanieczyszczonej soli) [Długosz 1958].

Do transportu urobku solnego na powierzchnię stosowano początkowo kołowroty wyciągowe, koła odciągające i urządzenia hamulcze napędzane siłą mięśni ludzkich, z czasem zastąpione kieratami typu polskiego i saskiego o napędzie konnym. Do ujarzmiania wód kopalnianych służyły pompy, koła czerpakowe, tamy i rynny odwadniające. Wszystkie te urządzenia i obiekty zbudowane były z drewna. Tylko niezbędne okucia i wzmocnienia wykonywano z żelaza [Długosz 1958; Charkot 2009].

Obecnie bogata kolekcja drewnianych machin wyciągowych i różnego rodzaju narzędzi i sprzętów górniczych odzyskanych ze starych wyrobisk jest częścią podziemnej ekspozycji Muzeum Żup Krakowskich Wieliczka (III poziom kopalni na głębokości 135 m).

Zadaniem Muzeum Żup Krakowskich, obok działalności kulturalno-historycznej i edukacyjnej, jest utrzymanie w bezpiecznym stanie wyrobisk górniczych i znajdujących się w nich zabytkowych eksponatów. Wyrobiska nieustannie narażone są na wzmożone ciśnienie górotworu i napór wód kopalnianych [Długosz 1958; Gawlikowski, Olszewski 2008]. Drewno konstrukcyjne i przedmioty drewniane znajdujące się w podziemiach kopalni stopniowo ulegają nasyceniu solą kamienną. Narażone są także na działanie przenoszonych z zewnątrz mikroorganizmów, na wpływy zmiennej temperatury i wilgotności

oraz destrukcyjne działanie soli, zwłaszcza w obszarach styku drewna z żelazem [Kozłowski 1996; Bis, Marcinkowska 2003; Kiciński 2004; Fojutowski, Kropacz, Zabielska-Matejuk 2009].

Uważano, że sól kamienna w połączeniu z warunkami panującymi w kopalni (w miarę stabilne warunki wilgotnościowo-termiczne), zwłaszcza w dawnych czasach (ograniczony ruch turystyczny i związane z nim oddziaływanie czynników zewnętrznych na środowisko podziemne) ma konserwujący wpływ na drewno. I właśnie konserwującej właściwości soli kamiennej przypisywano dobry stan wielu przedmiotów drewnianych, które po dziesiątkach i setkach lat znajdowane były, i nadal są, w starych wyrobiskach kopalnianych [Kiciński 2004]. Badania zasolonego drewna z kopalni, podjęte w 2007 roku z inicjatywy Muzeum Żup Krakowskich Wieliczka, miały służyć zweryfikowaniu tych poglądów oraz poznaniu rzeczywistego stanu zdrowotnego zasolonego drewna pochodzącego z wielickiej kopalni. Ich wyniki mają służyć w przyszłości działaniom konserwatorskim, które powinny być podejmowane dla utrzymania w dobrym stanie zarówno eksponatów, jak i całego obiektu: kopalni i muzeum.

Cel pracy

Bezpośrednim celem przeprowadzonych badań było poznanie składu chemicznego nasyconego solą kamienną (NaCl) drewna z kopalni soli w Wieliczce. Pośrednim celem badań była ocena wpływu zasolenia drewna w warunkach panujących w kopalni na stan jego zachowania.

Materiały i metody badań

Próbki do badań zostały udostępnione przez Muzeum Żup Krakowskich. Były to fragmenty przedmiotów używanych w kopalni kilkadziesiąt lub kilkaset lat temu. Próbki pochodziły z wózka kopalnianego „psa węgierskiego” (XIX w.), z wózka kopalnianego skrzyniowego (XIX w.), z beczki z początku XX wieku, z obudowy komory „Michał Saurau” (prawdopodobnie z XVII w.) i z wałka (wyrzynka strzały) z lat sześćdziesiątych XX wieku, znalezione w soli miałkiej. Wiek badanych przedmiotów oceniony został przez pracowników Muzeum Żup Krakowskich Wieliczka na podstawie zapisów historycznych (czas eksploatacji miejsc, z których pochodziły próbki) i wiedzy o typach i konstrukcji urządzeń i sprzętów stosowanych w danej epoce.

Próbki poddano badaniom organoleptycznym (barwa, struktura powierzchni, stan zachowania drewna), anatomicznym (taksonomicznym, oznaczenie gatunku drewna) i chemicznym (oznaczenie zawartości głównych i ubocznych składników drewna).

Badania taksonomiczne zasolonego drewna

Klocki o wymiarach $2 \times 2 \times 3$ cm, wycięte z próbek badanego drewna, moczo no w 70-procentowym alkoholu etylowym w celu zmiękczenia drewna przed jego skrawaniem na mikrotomie saneczkowym. Preparaty anatomiczne osuszano roztworami alkoholu etylowego i rozjaśniano benzenem. Oględziny makroskopowe dokonywane były zarówno okiem nieuzbrojonym, jak i przy zastosowaniu mikroskopu binokularowego na światło odbite w powiększeniu 12-, 19,2- i 48-krotnym. Obserwacje mikrostruktury drewna prowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego na światło przechodzące przy powiększeniu 80- i 320-krotnym, na poprzecznym [Q] przekroju autonomicznym oraz dwóch wz dłużnych: promieniowym [R] i stycznym [T]. Gatunki badanych próbek drewna identyfikowano na podstawie zbioru wzorcowych próbek i preparatów mikroskopowych drewna gatunków krajowych i europejskich (ksylo teka) oraz literatury [Filutowicz, Kuźdowicz 1951; Grosser 1977; Grosser, Teetz 1985; Krzysik 1978; Wagenführ, Scheiber 1985].

Badania chemiczne zasolonego drewna

W badanych próbkach drewna oznaczono według Prosińskiego [1984] zawartość:

- substancji ekstrakcyjnych metodą Soxhleta (mieszanina etanol – benzen 1:1),
- substancji rozpuszczalnych w zimnej i gorącej wodzie,
- substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym roztworze NaOH,
- ligniny Klasona (metodą Tappi),
- celulozy (metodą Seiferta),
- pentozanów (metodą Tollensa),
- substancji mineralnych (popiołu) w temperaturze $600 \pm 20^{\circ}\text{C}$.

W badanych próbkach oznaczono także wilgotność względną i odczyn drewna (pH) metodą Graya (1g trocin drzewnych o uziarnieniu 0,25–0,5 mm zalewano 5 ml wody destylowanej i po 20 minutach dokonywano pomiaru pH stosując pehametr z elektrodą kombinowaną).

Przygotowanie materiału do badań chemicznych

Próbki drewna, po usunięciu metalowych okuć, jeśli takie były, pocięto na pile tarczowej na klocki, które zmielono w młynie nożowym na drobne trociny. Do oznaczenia składu chemicznego drewna odsiano frakcję o wielkości ziaren 0,5–1,0 mm.

Substancje ekstrakcyjne i pentozany oznaczono w materiale wyekstrahowanym wstępnie zimną wodą (pozbawionym soli), a ligninę i celulozę oznaczono w materiale wyekstrahowanym zimną wodą i mieszaniną etanolowo-benzenową.

Substancje rozpuszczalne w 1-procentowym NaOH oraz popiół oznaczono dwukrotnie: w materiale wyjściowym (bezpośrednio po rozdrobnieniu) oraz w materiale wyekstrahowanym wstępnie zimną wodą.

Wyniki badań i ich omówienie

Badania organoleptyczne

Próbki zasolonego drewna z wielickiej kopalni różniły się barwą od prawie czarnej (zniszczone drewno z wózka kopalnianego – próbka nr 1) po lekko zszarzałą barwę naturalnego drewna (wałek sosnowy – próbka nr 6) oraz strukturą drewna od zwartej (próbki nr 5 i 6 – beczka i wałek sosnowy) po zmurszałą (próbki 1 i 4 – „pies węgierski” i obudowa komory). Powierzchnia próbek pokryta była białym nalotem solnym lub wyraźnymi kryształami soli (tabela 1, rys. 1).

Tabela 1. Opis badanych próbek zasolonego drewna z kopalni soli w Wieliczce
Table 1. Description of tested samples of saline wood from the salt mine in Wieliczka

Nr no.	Badany obiekt <i>Tested object</i>	Opis próbki <i>Description of the sample</i>
1	2	3
1	Zniszczone fragmenty wózka kopalnianego – „psa węgierskiego” – XIX w.* Buk pospolity <i>Fagus silvatica</i> L. <i>Degraded parts of mine cart – “Hungarian dog” – 19th century*</i> <i>Red beech</i> <i>Fagus silvatica</i> L.	Drewno w wielu kawałkach, czarno-brązowe, bardzo kruche, wyczuwalne kryształki soli. Ślady po okuciach żelaznych. <i>Wood in many pieces, black-brown, very brittle, one can feel salt crystals. Marks left by iron fasteners.</i>
2	Wózek kopalniany – „pies węgierski” – XIX w.* fragment belki podwozia Buk pospolity <i>Fagus silvatica</i> L. <i>Mine cart – “Hungarian dog” – 19th century* fragment of chassis beam</i> <i>Red beech</i> <i>Fagus silvatica</i> L.	Belka o jednym końcu gładko uciętym; drugi koniec zniszczony, czarny, spękany; drewno szorstkie o średnim zasoleniu powierzchniowym, kolor wnętrza szary z ciemnymi plamami przy spękaniach na styku osadzonego w drewnie metalowego okucia. Czarne ślady po usuniętych okuciach. <i>Beam with one end smoothly cut off. The other end is degraded, black, cracked. The wood is rough and its surface salinity is medium. Its inner colour is grey with dark stains beside cracks at the meeting point of wood and metal fastener fixed into the wood. Black marks left by removed fasteners.</i>



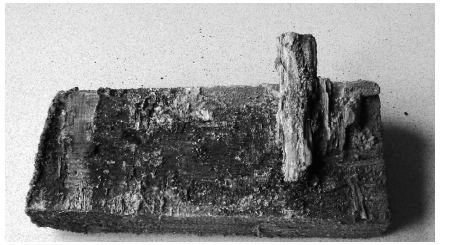


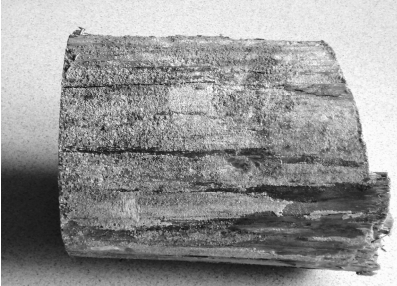
Tabela 1. c.d.
Table 1. Continued

1	2	3
3	<p>Wózek kopalniany – skrzynia – XIX w.* <i>Jodła pospolita</i> <i>Abies alba</i> Mill. <i>Mine cart – box – 19th century*</i> <i>European fir</i> <i>Abies alba</i> Mill.</p>	<p>Fragment grubej belki – część skrzyni – drewno ciemno brązowe, z silnym nalotem soli, ciężkie z wyraźnymi śladami po żelaznych okuciach. <i>Fragment of a thick beam – part of the cart box – dark brown wood with rich layer of salt, heavy and with clear marks left by iron fasteners.</i></p>
4	<p>Fragment obudowy komory – XIX w.* Komora „Michał Saurau” <i>Sosna zwyczajna</i> <i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Fragment of chamber casing – 19th century*</i> <i>“Michał Saurau” chamber</i> <i>Scots pine</i> <i>Pinus sylvestris</i> L.</p>	<p>Odłupane, nieregularne, fragmenty zniszczonej obudowy komory. Powierzchnia drewna szorstka od kryształów soli. Barwa drewna – jasny brąz. Drewno lekkie i kruche z objawami rozkładu. <i>Split off, irregular fragments of damaged chamber casing. Salt crystals make the surface of wood rough. The wood colour is light brown. The wood is light and brittle with signs of decay.</i></p>
5	<p>Fragment denka beczki – początek XX w.* <i>Sosna zwyczajna</i> <i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Fragment of a barrel bottom – beginning of the 19th century*</i> <i>Scots pine</i> <i>Pinus sylvestris</i> L.</p>	<p>Pół denka beczki - drewno o szorstkiej powierzchni – dobrze wyczuwalne kryształki soli, kolor naturalnego postarzonego drewna. <i>A half of the barrel bottom – wood of rough surface – one can clearly feel salt crystals, colour of natural aged wood.</i></p>
6	<p>Wyrzynek strzały z obudowy chodnika; lata 60. XX wieku.* <i>Sosna zwyczajna</i> <i>Pinus sylvestris</i> L. <i>Cut off piece of the stem from the gallery casing; 1960s*</i> <i>Scots pine</i> <i>Pinus sylvestris</i> L.</p>	<p>Wyrzynek okorowany; znaleziony w soli miałkiej. Drewno o szorstkiej powierzchni – wyczuwalne kryształki soli, kolor drewna naturalny, powierzchnia jasno-szara z białym nalotem soli. <i>Cut out piece without bark found in powdered salt. The surface of wood is rough – one can feel salt crystals, wood of natural colour, the surface is light grey with white layer of salt.</i></p>

* Wiek próbek został oszacowany przez pracowników Muzeum Żup Krakowskich Wieliczka.

* *The age of samples was estimated by the employees of the Museum of Cracovian Mines Wieliczka.*

Trzy spośród badanych próbek drewna pochodziły z wózków kopalnianych („pies węgierski” i skrzynia), w których drewno łączone było okuciami żelaznymi. Ciemna barwa tych próbek wywołana była związkami żelaza, które powstały w procesie korozji żelaznych okuć.

	
<p>1. Zniszczone fragmenty wózka kopalnianego – „psa węgierskiego”, drewno liściaste (buk) XIX w. <i>Damaged parts of the mine cart – “Hungarian dog”, hardwood (beech) 19th century</i></p>	<p>2. Belka z wózka kopalnianego – „psa węgierskiego”, drewno bukowe, XIX w. <i>Beam from the mine cart – “Hungarian dog”, beech wood 19th century</i></p>
	
<p>3. Fragment wózka kopalnianego zwanego skrzynią, drewno jodłowe, XIX w. <i>Part of the mine cart called box, fir wood 19th century</i></p>	<p>4. Fragmenty obudowy komory „Michał Saurau”, drewno sosnowe, prawdopodobnie wiek XVII <i>Parts casing of “Michał Saurau” chamber, pine wood, probably 17th century</i></p>
	
<p>5. Fragment denka beczki do pakowania soli mialkiej, drewno sosnowe, początek XX w. <i>Part of a bottom of a barrel for packaging of powdered salt, pine wood, beginning of the 20th century</i></p>	<p>6. Wyrzynek pnia sosnowego, lata sześćdziesiąte XX w. <i>Cut out part of pine stem, 1960s</i></p>

Rys. 1. Fotografie poddanych badaniom obiektów drewnianych z kopalni soli w Wieliczce

Fig. 1. Photographs of tested wooden objects from the salt mine in Wieliczka

Badania taksonomiczne

Na podstawie makro- i mikroskopowych obserwacji stwierdzono, że badane próbki zasolonego drewna z kopalni soli w Wieliczce należały do trzech różnych gatunków – buka, sosny i jodły.

Oznaczenie botaniczne próbek nr 1 i 2 (tabela 1):

gromada: *Angiospermatophyta* (okrytozalążkowe), klasa: *Dicotyledonopsida* (dwuliścienne), rodzina: *Fagaceae* (bukowate), rodzaj: *Fagus* – (buk), gatunek: *Fagus sylvatica* L. – buk pospolity.

Oznaczenie botaniczne próbki nr 3 (tabela 1):

gromada: *Gymnospermatophyta* (nagozalążkowe), klasa: *Coniferopsida* (iglaste), rodzina: *Pinaceae* (sosnowate), rodzaj: *Abies* (jodła), gatunek: *Abies alba* Mill. (jodła pospolita), znany synonim: *Abies pectinata* D.C.

Oznaczenie botaniczne próbek nr 4, 5 i 6 (tabela 1):

gromada: *Gymnospermatophyta* (nagozalążkowe), klasa: *Coniferopsida* (iglaste), rodzina: *Pinaceae* (sosnowate), rodzaj: *Pinus* (sosna), podrodzaj: *Diploxylon*, gatunek: *Pinus sylvestris* L. (sosna zwyczajna).

Z literatury przedmiotu wynika, że oznaczone gatunki drewna powszechnie stosowane były w kopalni soli w Wieliczce. Zwłaszcza jodła używana była przed świerkiem i sosną jako drewno konstrukcyjne do budowy umocnień kopalnianych, a buk, jodła i sosna do wyrobu sprzętów, maszyn i środków transportu [Długosz 1958; Charkot 2009; Szychowska-Krapiec 2003a, b].

Badania składu chemicznego drewna zasolonego

Zawartość poszczególnych składników w próbkach drewna zasolonego zestawiono w tabeli 2 i pokazano na rys. 2.

Wilgotność względna materiału przygotowanego do badań chemicznych wahała się w granicach 6,97–8,43% (tabela 2). Drewno było w stanie powietrzno-suchym.

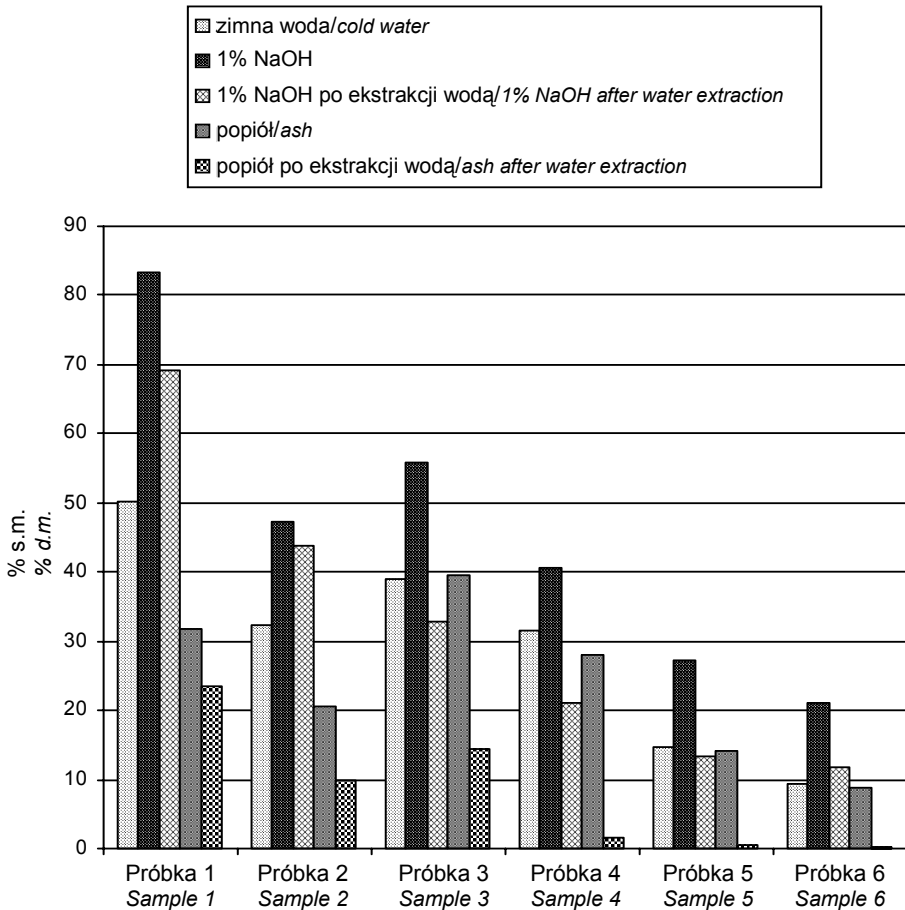
W porównaniu ze współczesnym drewnem gatunków liściastych i iglastych, które zawiera około 0,2–0,4% popiołu [Prosiński 1984; Fengel, Wegener 1989], wszystkie badane próbki drewna z kopalni soli w Wieliczce charakteryzowały się kilkunastokrotnie wyższą zawartością substancji mineralnych (popiołu), oznaczonych jako pozostałość po prażeniu w temperaturze 600°C (tabela 2, rys. 3). Najwyższą zawartość popiołu (39,40%) stwierdzono w próbce drewna jodłowego pochodzącego z wózka skrzyniowego (skrzyni) (próbka 3). Blisko 32% popiołu zawierało bukowe drewno z oznakami silnego rozkładu („pies węgierski” – próbka 1), a ponad 20% drewno bukowe dobrze zachowane o zwartej strukturze („pies węgierski” – próbka 2). Spośród próbek drewna sosnowego obudowa zawierała 27,97% popiołu, denko beczki 14,24%, a wałek sosnowy, najkrócej (~50 lat) przebywający w kopalni – 8,93%.

Tabela 2. Skład chemiczny i pH próbek zasolonego drewna iglastego i liściastego z kopalni soli w Wieliczce
Table 2. Chemical composition and pH of saline softwood and hardwood from the salt mine in Wieliczka

Badana cecha <i>Tested property</i>	Próbki zasolonego drewna z kopalni soli w Wieliczce <i>Samples of saline wood from the salt mine in Wieliczka</i>					
	„Pies węgierski” Buk Próbka zniszczona „Hungarian dog” <i>Beech Degraded sample</i>	„Pies węgierski” Buk Próbka w dobrym stanie „Hungarian dog” <i>Beech Sample in good condition</i>	Skrzynia Jodla Box Fir	Obudowa Sosna Casing Pine	Bezcza Sosna Barrel Pine	Wyrzynek Sosna Cut off piece Pine
1	2	3	4	5	6	7
Numer próbki <i>Sample number</i>	Próbka 1 <i>Sample 1</i>	Próbka 2 <i>Sample 2</i>	Próbka 3 <i>Sample 3</i>	Próbka 4 <i>Sample 4</i>	Próbka 5 <i>Sample 5</i>	Próbka 6 <i>Sample 6</i>
Wilgotność względna [%] <i>Relative moisture content [%]</i>	7,11	7,59	6,97	7,01	8,21	8,43
Substancje mineralne [% s.m. drewna] <i>Mineral substances [% of dry mass of wood]</i>	31,75	20,63	39,40	27,97	14,24	8,93
Substancje rozpuszczalne w zimnej wodzie [% s.m. drewna] <i>Substances soluble in cold water [% of dry mass of wood]</i>	50,11	32,43	39,12	31,40	14,60	9,35
Substancje rozpuszczalne w gorącej wodzie [% s.m. drewna] <i>Substances soluble in hot water [% of dry mass of wood]</i>	71,97	44,65	47,73	34,96	17,23	11,17

Tabela 2. c.d.
Table 2. Continued

1	2	3	4	5	6	7
Substancje rozpuszczalne w 1-% NaOH [% s.m. drewna] <i>Substances soluble in 1% NaOH [% of dry mass of wood]</i>	83,26	47,26	55,69	40,56	27,14	21,14
Substancje ekstrakcyjne (etanol – benzen 1:1) [% s.m. wyekstrahowanego drewna] <i>Extractives (ethanol – benzene 1:1) [% of dry mass of extracted wood]</i>	6,40	1,11	0,56	0,50	1,06	1,74
Pentozany (Tollensa) [% s.m. drewna] <i>(Tollens) Pentosanes [% of dry mass of wood]</i>	2,62	12,76	4,06	6,92	12,20	11,68
Lignina Klasona [% s.m. wyekstrahowanego drewna] <i>Klason lignin [% of dry mass of extracted wood]</i>	23,35	19,88	25,67	26,56	28,66	28,58
Celuloza Seiferta [% s.m. wyekstrahowanego drewna] <i>Seifert cellulose [% of dry mass of extracted wood]</i>	19,16	39,55	39,20	51,57	48,11	48,77
pH	1,95	3,10	3,23	3,87	5,28	5,16



Rys. 2. Zawartość substancji rozpuszczalnych w zimnej wodzie oraz zawartość substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym roztworze NaOH i popiołu przed i po ekstrakcji zimną wodą w próbkach drewna zasolonego z Wieliczki

Fig. 2. The content of substances soluble in cold water and substances soluble in 1% solution of NaOH as well as the content of ash before and after extraction with cold water, in samples of saline wood from Wieliczka

Drewno, które przez dziesiątki, a może i setki lat, znajdowało się w środowisku kopalni soli przesycone jest pozyskiwanym tam minerałem – halitem (NaCl). Zborowska i Prądyński [2009] w drewnie z Wieliczki stwierdzili 5,2% sodu. Chlorek sodu jest zatem przyczyną tak wysokiej zawartości substancji mineralnych w drewnie próbek. Związek ten łatwo rozpuszcza się w wodzie, stąd wysoka zawartość substancji rozpuszczalnych w zimnej wodzie w badanych próbkach (tabela 2). Drewno z kilku badanych obiektów (skrzynia, wyrzynek

sosnowy, denko beczki i obudowa sosnowa) zawierało niemal identyczną zawartość substancji rozpuszczalnych w zimnej wodzie (kolejno: 39,12, 31,40, 14,60 i 9,35%) jak substancji mineralnych (39,40, 27,97, 14,24 i 8,93% odpowiednio) (tabela 2, rys. 2). Po wyekstrahowaniu drewna tych próbek zimną wodą, zawartość popiołu spadła w drewnie wyrzynka z 8,93 do 0,29%, w drewnie beczki z 14,24 do 0,62%, w drewnie obudowy z 27,97 do 1,62%, a w drewnie skrzyni z 39,40 do 14,31%. W obu próbkach drewna z „psa węgierskiego” zawartość substancji rozpuszczalnych w zimnej wodzie była wyższa niż zawartość popiołu. Różnica wynosiła 18,36% dla drewna zniszczonego (próbka 1) i 11,80% dla drewna dobrze zachowanego (próbka 2). Zawartość popiołu w tych próbkach po wstępnym wyekstrahowaniu drewna zimną wodą spadła z 31,75 do 23,38% dla próbki 1 oraz z 20,63 do 9,82% dla próbki 2. Zauważono, że wysoka zawartość substancji mineralnych w drewnie, z którego usunięto sól w procesie ekstrakcji zimną wodą dotyczyła próbek pobranych z wózków kopalnianych, które wykazywały cechy drewna przebarwionego związkami żelaza wskutek korozji okuć. Zborowska i Prądyński [2009] wykazali, że tak przebarwione drewno z wielickiej kopalni zawierało żelazo w ilości 2,5% we wnętrzu próbki i 5,9% w zewnętrznych warstwach. Sole chlorkowe, w tym chlorek sodu, aktywizują procesy elektrochemicznej korozji żelaza, w wyniku której powstają wodorotlenek żelaza i uwodniony tlenek żelaza, które cechuje słaba rozpuszczalność w wodzie. Związki te wraz z solą przesycały drewno badanych obiektów i mogły przyczynić się do przyspieszenia destrukcji drewna (silnie zniszczone drewno próbki 1), a także komplikować przebieg i ocenę analizy chemicznej.

Zawartość substancji rozpuszczalnych w gorącej wodzie była we wszystkich badanych próbkach wyższa od zawartości substancji rozpuszczalnych w zimnej wodzie i wahała się od 11,17% dla wyrzynka sosnowego do 71,97% dla zdegradowanego drewna bukowego z wózka kopalnianego (tabela 2).

W próbkach drewna przebarwionego związkami żelaza zaobserwowano duże różnice między zawartością substancji rozpuszczalnych w zimnej i gorącej wodzie, które wynosiły 21,86% dla próbki 1 („pies węgierski” – drewno zdegradowane), 12,22% dla próbki 2 („pies węgierski” – drewno w dobrym stanie) i 8,61% dla próbki 3 (skrzynia). Różnice w zawartości substancji rozpuszczalnych w zimnej i gorącej wodzie dla pozostałych próbek drewna wynosiły od 1,82% dla wyrzynka sosnowego do 3,5% dla obudowy sosnowej.

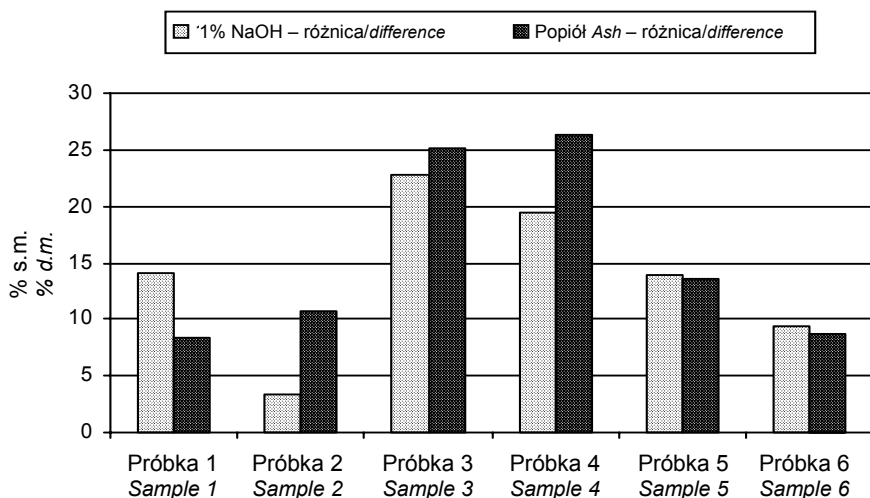
W wodzie zimnej i gorącej rozpuszczają się występujące w drewnie substancje mineralne, barwniki, garbniki, pektyny i cukry. We współczesnym drewnie liściastym i iglastym zawartość tych substancji nie przekracza kilku procent [Fengel, Wegener 1989; Prosiński 1984]. W drewnie pochodzącym z kopalni soli w Wieliczce, zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie przekraczała te wartości nawet kilkanaście razy (tabela 2).

W próbkach drewna zasolonego stwierdzono również znaczny przyrost substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym ługu sodowym (hemiceluloz)

(tabela 2). Największy wzrost w stosunku do współczesnego drewna liściastego, które zawiera ~20% tych substancji wystąpił w drewnie bukowym ze zniszczonych fragmentów „psa węgierskiego” (83,26%). Kolejno – 55,69% substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym NaOH zawierało jodłowe drewno skrzyni i bukowe drewno z dobrze zachowanego „psa węgierskiego” – 47,26%. Najmniejsza zawartość substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym NaOH wystąpiła w drewnie wyrzynka sosnowego – 21,14%. Wysoka zawartość substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym ługu sodowym w drewnie archeologicznym informuje o zaawansowaniu procesu rozkładu drewna. W słabych alkaliach rozpuszczają się bowiem nie tylko hemicelulozy, ale także fragmenty odbudowy celulozy i ligniny [Fengel, Wegener 1989; Hedges 1999; Prosiński 1984; Wróblewska 1999]. Wysoka zawartość ekstraktu alkalicznego przy spadku zawartości celulozy i pentozanów wskazuje według Hoffmanna [1981] na utratę przez drewno spójności strukturalnej. Aby ocenić wpływ soli zawartej w drewnie na wyniki zawartości związków rozpuszczalnych w wodorotlenku sodu, zbadano zawartość tych substancji w drewnie przed i po ekstrakcji zimną wodą (rys. 2, 3). W drewnie wyekstrahowanym zimną wodą zawartość substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym NaOH była mniejsza dla wszystkich badanych próbek niż w drewnie, którego nie poddano ekstrakcji. W próbce 1 różnica wynosiła 14,02%, w próbce 2 – 3,41%, w próbce 3 – 22,72%, w próbce 4 – 19,47%, a w piątej i szóstej kolejno 13,88% i 9,40%. Dla dwóch ostatnich próbek różnice te są bardzo zbliżone do różnic w zawartości popiołu w drewnie przed i po ekstrakcji zimną wodą (13,62 i 8,64% odpowiednio) (rys. 3).

Zawartość pentozanów oznaczono w drewnie wstępnie wyekstrahowanym zimną wodą, czyli teoretycznie pozbawionym soli. W tak przygotowanym drewnie z wózka bukowego stwierdzono niską zawartość pentozanów w porównaniu ze współczesnym drewnem bukowym (~22%) [Fengel, Wegener 1989; Prosiński 1984]. Wynosiła ona 2,62% w próbce drewna zdegradowanego i 12,76% w próbce drewna dobrze zachowanego (tabela 2). Zawartość pentozanów w drewnie jodłowej skrzyni wynosiła 4,06% i była niższa niż w drewnie jodły współczesnej (16,72%). Pozbawione soli drewno obudowy sosnowej zawierało tylko 6,92% pentozanów, a w drewnie beczki sosnowej i wyrzynka sosnowego zawartość pentozanów była na poziomie współczesnego drewna sosnowego i wynosiła kolejno 12,20 i 11,68% (tabela 2) [Fengel, Wegener 1989; Prosiński 1984].

Zawartość ligniny w pochodzącym z wielickiej kopalni drewnie liściastym (buk) i iglastym (jodła, sosna) była zbliżona do zawartości tego składnika w drewnie współczesnym i wynosiła dla „psa węgierskiego” z drewna bukowego 23,35%, dla wózka typu skrzynia z drewna jodłowego 25,67%, a dla obiektów z drewna sosnowego od 26,56 do 28,66%. Tylko w próbce 2 (buk) zawartość ligniny była niższa niż w drewnie współczesnym i wynosiła 19,88%.



Rys. 3. Różnice w zawartości popiołu i substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym NaOH w drewnie z Wieliczki przed i po ekstrakcji zimną wodą
Fig. 3. Difference in the content of ash and substances soluble in 1% NaOH in the wood from Wieliczka before and after extraction with cold water

Zawartość celulozy, oznaczonej metodą Seiferta w wyekstrahowanym wodą i mieszaniną etanolowo-benzenową drewnie z kopalni soli w Wieliczce, była niższa niż we współczesnym drewnie liściastym i iglastym dla próbek drewna bukowego i jodłowego przebarwionego związkami żelaza i wynosiła 19,16% dla próbki 1 (drewno bukowe zdegradowane), 39,55% dla próbki 2 (buk w dobrym stanie) oraz 39,20% dla próbki 3 (drewno jodły). W próbkach drewna sosnowego z Wieliczki zawartość celulozy nie odbiegała od zawartości tego składnika w drewnie sosny współczesnej i wynosiła 51,57% dla obudowy sosnowej, 48,11% dla beczki sosnowej oraz 48,77% dla wyrzynka sosnowego.

Badania wykazały, że zawartość strukturalnych składników drewna – celulozy, ligniny i pentozanów – w wielickim drewnie nie różniła się wyraźnie od zawartości tych składników w drewnie współczesnym, pod warunkiem, że drewno nie miało kontaktu z żelazem (tabela 2). Wyniki te są zbliżone z wynikami badań zasolonego drewna z Wieliczki uzyskanymi przez Zborowską i Prądzyńskiego [2009].

Substancje wyekstrahowane mieszaniną etanolowo-benzenową z badanych próbek drewna po uprzednim usunięciu soli zimną wodą stanowiły od 0,5 do 6,4% suchej masy wyekstrahowanego drewna (tabela 2).

Odczyn drewna jest indykatorem zmian destrukcyjnych zachodzących w drewnie pod wpływem mikroorganizmów, bakterii, promieniowców i grzybów. Waha się on od kwaśnego do silnie zasadowego w zależności od stadiów

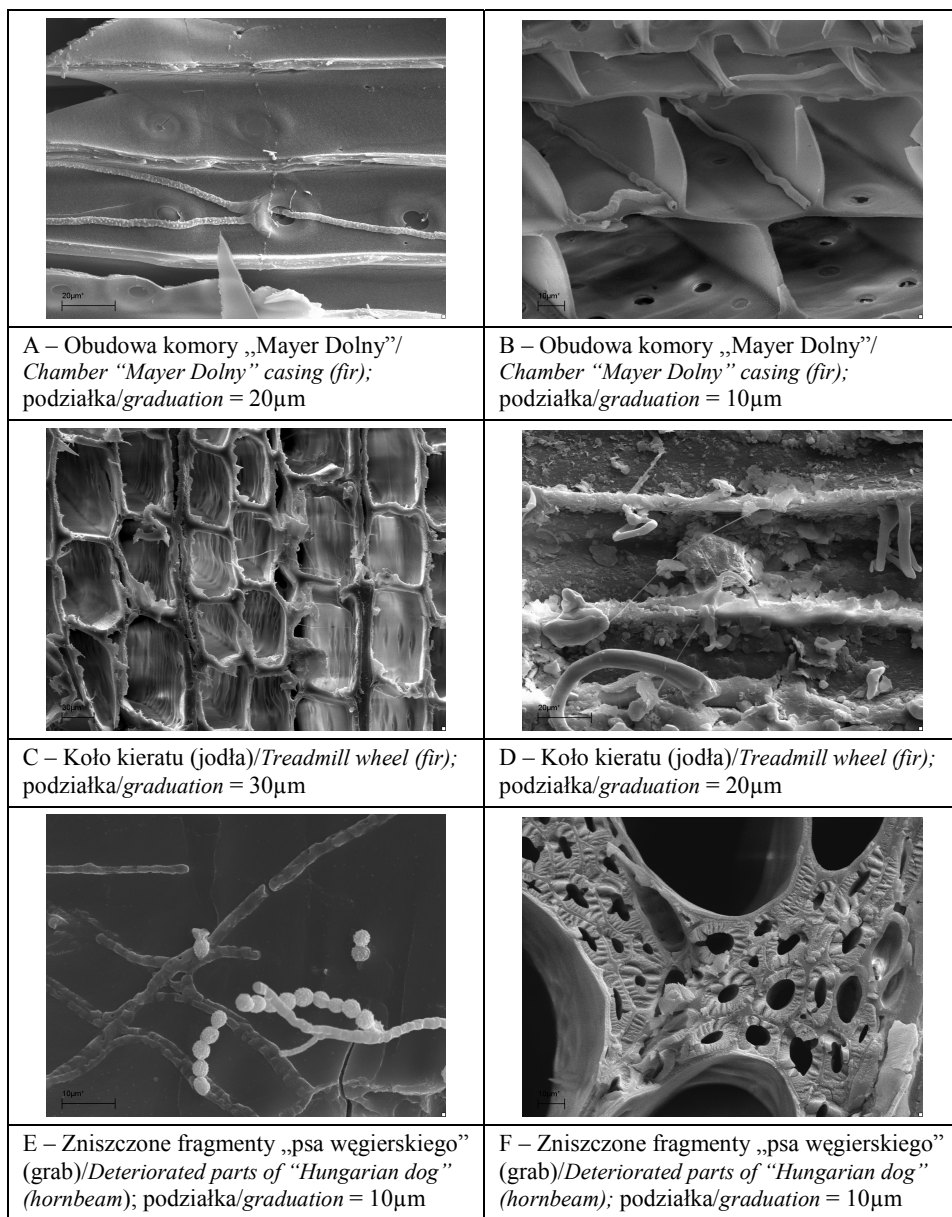
rozkładu i aktywności enzymatycznej mikroorganizmów [Hoffmann 1981; Fengel, Wegener 1989; Hedges 1999]. W omawianych badaniach odczyn próbek zasolonego drewna tak liściastego, jak i iglastego, był kwaśny. Najniższą wartość $\text{pH} = 1,95$ stwierdzono w próbkach zasolonego drewna bukowego, które uległo wyraźnej destrukcji. Dla próbki drewna bukowego, dobrze zachowanego, wartość $\text{pH} = 3,10$, dla drewna z skrzyni jodłowej $\text{pH} = 3,23$ a dla drewna z obudowy sosnowej $\text{pH} = 3,87$. Wartości te były niższe niż dla współczesnego drewna sosny, gdzie $\text{pH} = 5,1$, jodły, gdzie $\text{pH} = 4,5$ i buka, gdzie $\text{pH} = 4,9$. Wartości pH dla drewna z beczki sosnowej i wyrzynka sosnowego wynosiły odpowiednio 5,28 i 5,16 i były porównywalne z wartościami pH podawanymi dla współczesnego drewna sosnowego ($\text{pH} = 5,1$) [Prosiński 1984; Fengel, Wegener 1989].

Zestawienie wartości pH badanych próbek drewna z obrazami mikroskopii skaningowej, która ujawniła w próbkach drewna z kopalni wielickiej strzępki i zarodniki grzybów (rys. 4), mogą sugerować wstępną fazę destrukcyjnego działania mikroorganizmów na zasolone drewno (stadium spadku pH) [Fojutowski, Kropacz, Zabielska Matejuk 2009; Wróblewska, Owczarzak 2009].

Spośród badanych próbek zasolonego drewna z kopalni soli w Wieliczce tylko w drewnie bukowym, pochodzącym ze zniszczonych fragmentów „psa węgierskiego” z XIX wieku, stwierdzono utratę spójności strukturalnej na podstawie zmiany barwy, wysokiej zawartości ekstraktu alkalicznego (69,24%), niskiej zawartości pentozanów (2,62%) i celulozy (19,16%) oraz niskiej wartości $\text{pH} = 1,95$. Cechy rozkładu drewna zanotowano także w szacowanym na XIX wiek drewnie jodłowym wózka zwanego skrzynią i w drewnie dobrze zachowanych fragmentów „psa węgierskiego”.

Obudowa sosnowa komory „Michał Saurau”, pochodząca z XVII wieku, organoleptycznie wykazywała cechy drewna, które uległo początkowej destrukcji. O takim stanie drewna obudowy świadczyła również niska wartość $\text{pH} = 3,87$ oraz niska, jak na drewno sosnowe, zawartość pentozanów (6,92%). Wysoka zawartość celulozy (51,57%) w tym drewnie i prawidłowa zawartość ligniny (26,56%) mogły świadczyć o dobrze zachowanej strukturze drewna zakonserwowanego solą, której zawartość sięgała prawie 28%.

Próbki drewna sosnowego – denko beczki z XIX wieku i wyrzynek sosny z lat 60. XX wieku – zachowały się w bardzo dobrym stanie w warunkach kopalni. Od zdrowego współczesnego drewna sosnowego różniły się tylko zwiększoną zawartością substancji mineralnych, które całkowicie można było wypłukać zimną wodą. Drewno w czasie przebywania w kopalni uległo jedynie nasyceniu chlorkiem sodu.



Rys. 4. Zdjęcia SEM próbek drewna zasalonego z kopalni soli w Wieliczce obrazujące zasiedlenie drewna przez grzyby (widoczne strzępki grzybni i zarodniki) [Wróblewska, Owczarzak 2009]

Fig. 4. SEM photographs of samples of saline wood from the salt mine in Wieliczka demonstrating settling of wood by fungi (visible hyphae and spores) [Wróblewska, Owczarzak 2009]

Podsumowanie

Drewno umieszczone w podziemnej części kopalni soli w Wieliczce stopniowo ulegało nasyceniu tym minerałem (NaCl). Badane próbki pochodzące z różnych obiektów drewnianych zawierały od 8,93 do 39,40% substancji mineralnych, czyli od kilkunastu do kilkudziesięciu razy więcej niż drewno naturalne (0,2–0,6%).

Drewno nasycone solą kamienną zachowało swoją strukturę i skład chemiczny przez dziesiątki a nawet setki lat (~50 – ~400 lat), pod warunkiem, że nie miało kontaktu z żelaznymi okuciami. Żelazo w obecności chlorku sodu ulega intensywnej korozji elektrochemicznej tworząc agresywne związki, które wnikać do drewna przyspieszają jego destrukcję.

W próbkach drewna, które nie miało kontaktu z żelazem, nie stwierdzono zasadniczych zmian w zawartości podstawowych składników – ligniny i celulozy, a jedynie niewielkie zmiany w zawartości pentozanów.

W drewnie, którego czarna barwa wskazywała na obecność związków żelaza, zaobserwowane zmiany w stosunku do drewna współczesnego (niższa zawartość celulozy, pentozanów i ligniny, kwasowość w granicach od pH = 1,95 do pH = 3,23, wysoka zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie i w 2-procentowym NaOH) świadczyły o postępującym rozkładzie drewna.

Literatura

- Bis H., Marcinowska K.** [2003]: Mikrobiologiczne badanie próbek pobranych w Muzeum Kopalni Soli w Wieliczce. (Maszynopis). Firma „BM”, Kraków:1–8
- Charkot J.** [2009]: Znaczenie drewna w działalności górniczej na przykładzie kopalni wielickiej. *Studia i Materiały do Dziejów Żup Solnych w Polsce*, Zeszyt XXVI (w druku)
- Długosz A.** [1958]: *Wieliczka Magnum Sal jako zabytek kultury materialnej*. Wydawnictwo Arkady, Warszawa
- Filutowicz A., Kuźdowicz A.** [1951]: *Mikrotechnika roślinna*. PWN, Warszawa
- Fengel D., Wegener G.** [1989]: *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York
- Fojutowski A., Kropacz A., Zabielska-Matejuk J.** [2009]: Podatność drewna z kopalni soli na działanie grzybów, pleśni i podstawczaków. *Studia i Materiały do Dziejów Żup Solnych w Polsce*, Zeszyt XXVI (w druku)
- Gawlikowski M., Olszewski M.** [2008]: Walka o sól. *Tygodnik Powszechny* [40]: 10–11
- Grosser D.** [1977]: *Die Hölzer Mitteleuropas*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Grosser D., Teetz W.** [1985]: *Einheimische Nutzhölzer (zbiór luźny)*. Centrale Marketinggesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft mbH (CMA), Bonn, Arbeitsgemeinschaft Holz e.V., Düsseldorf
- Hedges J.I.** [1999]: The Chemistry of Archaeological Wood. In: *Archaeological Wood Properties, Chemistry and Preservation* Ed. Rowell R.M. and Barbour R. J., *Advances in Chemistry Series 225*, ACS, Washington, DC

- Hoffmann P.** [1981]: Chemical wood analysis as a means of characterizing archaeological wood. In: Proceedings of the ICOM Waterlogged Wood Working Group Conference, Ottawa: 73–83
- Kiciński J.** [2004]: Konserwacja drewna archeologicznego w warunkach dużego zasolenia w Muzeum Żup Krakowskich w Wieliczce. Międzynarodowa Konferencja Naukowa Badania i Konserwacja Drewna Archeologicznego: 8
- Kozłowski R.** [1996]: Zagrożenia zabytkowej substancji kopalni soli w Wieliczce wynikające z warunków mikroklimatycznych i problematyka ochrony. (Maszynopis). Kraków: 1–16
- Krzysik F.** [1978]: Nauka o drewnie. PWN, Warszawa
- Prosiński S.** [1984]: Chemia Drewna (Wyd. II poprawione). PWRiL, Warszawa
- Smyk B.** [1986]: Mikroorganizmy a degradacja zabytków architektury i techniki oraz dzieł sztuki w Kopalni Soli w Wieliczce. W: Sesja Problemowa. Zasady Postępowania Konserwatorskiego przy Konserwacji Zabytkowej Kopalni Soli w Wieliczce. (Maszynopis). Wieliczka: 105–113
- Szychowska-Krapiec E.** [2003a]: Application of Dendrochronological Analysis in Dating of Timbers from the Wieliczka Salt Mine. Biul. PAN Ser. Earth Sc. 51 [2]: 99–118
- Szychowska-Krapiec E.** [2003b]: Przykład wykorzystania analizy dendrochronologicznej w datowaniu obudów górniczych w Kopalni Soli w Bochni. Sylwan CXLVII [9]: 47–52
- Wagenführ R., Scheiber Ch.** [1985]: Anatomie des Holzes. VEB Fachbuchverlag, Leipzig
- Wróblewska H.** [1999]: Skład chemiczny drewna wybranych obiektów archeologicznych. W: Materiały Sympozjum „Drewno Archeologiczne – Badania i Konserwacja”, Biskupin – Wenecja
- Wróblewska H., Owczarzak Z.** [2009]: Skład chemiczny drewna nasyconego solą kamienną w naturalnych warunkach kopalni soli w Wieliczce. Studia i Materiały do Dziejów Żup Solnych w Polsce, Zeszyt XXVI (w druku)
- Zborowska M., Prądyński W.** [2009]: Chemiczne właściwości drewna zasolonego z Muzeum Żup Krakowskich w Wieliczce. Studia i Materiały do Dziejów Żup Solnych w Polsce, Zeszyt XXVI, (w druku)

STUDY ON CHEMICAL COMPOSITION OF WOODEN OBJECTS FROM THE SALT MINE IN WIELICZKA

Summary

Wood located in the underground part of the salt mine in Wieliczka in the form of structures supporting roofs and walls as well as machines and miner's equipment has been gradually saturated with rock salt (sodium chloride) during tens and hundreds of years. This process occurs spontaneously in the climate conditions of the mine. Salt penetrates the wood as a result of contact of wood with air which carries NaCl ions, loose salt, and rock salt brine. The aim of the research was to verify the notion that salt preserves wood.

Tested objects – parts of: mine carts (so called “Hungarian dog” and box), chamber casings, salt barrel, and cut off piece of a trunk, were received from the Museum of

Cracovian Mines Wieliczka. The Museum estimated that the items from which wood samples handed over for testing were taken remained in the underground part of the mine from ~ 50 to ~ 400 years (table 1). The following tests were conducted: organoleptic (colour, surface structure, preservation condition of wood), anatomical (taxonomical, determination of wood species), and chemical (determination of the content of mineral substances, lignin, cellulose, pentosanes, substances soluble in water, in ethanol-benzene mixture, and in sodium hydroxide solution, as well as determination of wood acidity).

It was demonstrated that “Hungarian dog” was made of beech wood (*Fagus silvatica* L.), box of fir (*Abies alba* Mill.), and the rest of the objects of pine (*Pinus sylvestris* L.). From the organoleptic point of view samples differed by tinge ranging from black-brown to slightly greyish colour of natural wood and by preservation condition (dense structure or brittle degraded wood) (table 1, fig. 1).

The wood of tested samples was characterized by high content of ash (8.39–39.40%), substances soluble in water (11.17–71.97%) and in sodium hydroxide solution (21.44–83.26%) and by low acidity (pH in the range from 1.95 to 5.28) (table 2). Lignin content was not different compared to contemporary wood and cellulose content was lower (19.16–39.55%) than in contemporary wood (table 2) only in the case of samples whose colour was much changed and which were also degraded as a result of saturation with iron compounds.

Determination of ash content in wood previously extracted with cold water showed that in tested samples of softwood (box – fir, casing, barrel and cut off piece – pine) the content of substances soluble in cold water was almost the same as the content of mineral substances (table 2). In samples of beech wood (mine cart “Hungarian dog”) the content of substances soluble in cold water was higher than the content of mineral substances by 18.36% for degraded wood and by 11.80% for wood which bore no signs of decay in the organoleptic assessment.

Among tested samples of saline wood from the salt mine in Wieliczka only in the case of beech wood from degraded parts of “Hungarian dog” from the 19th century loss of structural cohesion was observed on the basis of colour change, high content of alkaline extract (69.24%), low content of pentosanes (2.62%) and cellulose (19.16%), and low pH value (1.95). Signs of wood decay were also noticed in the case of fir wood of which the box cart was made (19th century) and in the wood of well preserved parts of “Hungarian dog”.

Based on conducted research it may be stated that high salinity of wood encountered in natural conditions in the salt mine in Wieliczka contributed to preservation of the wood structure through tens and even hundreds of years since the wood was placed in the mine, provided that the wood had no contact with iron which under condition of high salinity is subjected to intensive processes of electrochemical corrosion and creates compounds which penetrate wood, thus accelerating its destruction.

In the case of samples of wood which had no contact with iron no essential changes in the content of basic wood components (lignin and cellulose) were observed and only slight changes in the content of pentosanes were noticed in comparison to contemporarily harvested wood.

In the case of wood whose almost black colour indicated the presence of iron compounds the content of structural components of wood (cellulose and pentosanes) was lower than in contemporary wood, acidity was within the range from pH = 1.95 to pH = 3.23, and the content of substances soluble both in water and in 1% NaOH was high.

Keywords: saline wood, chemical composition, lignin, cellulose, ash, salt mine in Wieliczka

