第42卷，第9期
2022年9月

光谱学与光谱分析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 42, No. 9, pp2941-2946
September, 2022

人工降解饱水木材制备方法与光谱研究

吴梦若，秦振芳，韩刘杨，韩向娜*

北京科技大学科技史与文化遗产研究院，北京 100083

摘 要 考古出土/出水的饱水木质文物保存状态千差万别，内部降解不均匀、差异大，又有取样的限制，造成许多必需的材性定性定量分析和保护效果评价测试难以进行，因此亟需开发实验室可控制备的人工降解饱水木材技术，以获取大量重复性好、性质均匀的样品供研究使用。以健康黄松为原料，探索使用NaOH-真空浸渍-高压水热的联用法制备人工降解饱水木材，取得了初步的成功。制备的人工降解饱水木材的最大含水率(MWC)为260%，340%和575%，分别达到国际上普遍认定的低、中、高度降解饱水考古木材的MWC水平。红外光谱(FTIR)显示制备的人工降解饱水木材纤维素结构保存较为完好，氢键部分断裂；半纤维素显著降解，主链、侧链有断裂现象，1 732 cm^{-1}特征峰消失；木质素有部分降解，1 508 cm^{-1}处木质素芳香环骨架振动等吸收峰相对强度降低并发生偏移。近红外反射光谱(NIR)显示，制得的样品的三大素均发生降解，半纤维素降解程度最高，木质素次之，木质素相对含量升高，表现为 C═O 相对含量增加。在1 536～1 580 nm区域形成宽峰且峰强度降低，表明纤维素结晶区分子内部、分子间氢键结构均发生断裂。NaOH-真空浸渍-水热联用法与国际上现用的常压高浓度NaOH浸渍法相比，所需NaOH溶液浓度从50%以上降低到1%、处理时间从数月缩短至10 h，制备效率大大提升，所制得的饱水木材的最大含水率显著增大，与考古木材相近，细胞壁化学结构降解程度显著增大。NaOH-真空浸渍-水热联用法有望实现在实验室可控、快速、大量制备不同降解程度的人工降解饱水木材，对饱水木质文物保护水平的提高具有一定的促进意义。

关键词 饱水木质文物；人工老化；红外光谱；近红外反射光谱

中图分类号： S781.6 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)09-2941-06

引 言

随着我国考古事业的蓬勃发展，出土/出水考古木材的数量急速增加，对木质文物保护质量提出了更多更高要求。饱水木质文物的科学认知，如木材解剖学、物理性质和化学组分的分析，以及保存状况评估，糟朽程度量化表征等，不仅利于认识考古木材本身，阐明其降解劣化机制，也对后续保护处理方法和保护材料的选择具有指导作用。但不论是进行木质文物本体的科学认知还是保护治理方法研究，测试表征均需要一定数量和规定体积的木材样品，不可避免要对文物进行取样。然而饱水木质文物是有限的文物资源，本体往往具有重要的历史文化价值，取样受到很大限制。另外，饱水木质文物出土状态差别较大，糟朽程度不一，降解程度不均匀，在性质表征时会带来数据复杂、离散性过大，数据分析困难的问题。如何在获得足够样本量和有效数据的同时尽量避免对文物产生损伤，一直以来都很矛盾。解决考古样品取样难的问题，制备人工降解饱水木材样品是通用方法。

人工制备饱水木材的方法主要分为以下几类：一是NaOH强碱浸渍的降解法；二是利用细菌真菌侵蚀的微生物法；三是利用生物酶降解的酶解法。NaOH浸渍法是目前国际上研究较多的方法，各研究者采用的浓度、温度、处理时间各异，但都采用的是在常压下长时间浸渍的方法。Kennedy等[1]利用1%稀NaOH溶液浸渍桦木压舌板7 d制备人工模拟饱水木材，制得的样品降解程度较低，最大含水量仅达到约177%。Broda等[2]将现代健康橡木在50% NaOH溶液中浸泡56 d、在90 ℃下加热12 h后清洗干燥，制得模拟样品的纤维素、半纤维素、木质素均有明显降解，

收稿日期： 2021-07-22，**修订日期：** 2021-11-22

基金项目： 国家重点研发计划项目(2020YFC1521804，2020YFC1521803，2020YFC1522404)，中央高校基本科研业务费项目(FRF-MP-20-53)资助

作者简介： 吴梦若，女，1997年生，北京科技大学科技史与文化遗产研究院硕士研究生 e-mail：wumengruo@163.com

*通讯作者 e-mail：jayna422@ustb.edu.cn

质量损失达到 30%。对照实验尝试了真菌法，将橡木样品暴露于白腐真菌下 56 d，降解后木材样品质量损失仅约为 18%。两种方法都没有达到仿真考古木材的目标。Gelbrich 等[3]利用考古木材和周围淤泥的原始菌种搭建细菌反应釜，这种方法较好地还原了沉船饱水考古木材在海泥中的自然降解过程，但反应比真菌法更加缓慢，不具有实用价值。Konnerth 等[4]则利用来自黑曲霉的半纤维素酶溶液处理橡木样品，真空浸渍后培养 10 d，使半纤维素被定向降解并从基质中去除，制得饱水木材的力学性能有一定程度的降低。

基于前人研究与实验经验，本研究对传统常温/加热常压下 NaOH 长期浸渍的方法进行参数与工艺上的创新与改进。通过低浓度 NaOH 溶液真空浸渍和高温高压水热法联用，极大地提高降解效率和木材内外均匀性。对制得的人工降解饱水木材，从物理性质、力学性能等方面进行表征，并通过红外和近红外光谱研究了样品的化学结构变化和降解机理。

1 实验部分

1.1 材料

黄松，来自国家文物局考古研究中心。根据标准 GB1929—2009-T 木材物理力学试材锯解及试样截取方法，将健康木材制成尺寸为 2 cm×2 cm×2 cm 的样品。氢氧化钠(分析纯)，购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 人工降解饱水木材制备方法

黄松样品置于温度(23±1) ℃、湿度 11.5%±1.5%的环境中至含水率达到平衡状态。对照组在 85 ℃热水中浸渍至饱水，实验组采用以下 2 种方法进行制备：(1)NaOH 常压浸渍法：85 ℃、20%(W/V)NaOH 溶液浸渍；共 4 组样品，每组样本数量为 10 个，浸渍时间分别为 3，5，7 和 14 d；(2)水热联用法：共三组样品，每组样本数量为 3 个，在高压水热釜中 180 ℃下反应 10 h，三组样品配方如下：①纯水-水热：去离子水②NaOH-水热联用：1%(W/V)NaOH 溶液③NaOH-真空浸渍-水热联用：1%(W/V)NaOH 溶液真空浸渍。以上所有样品处理后持续换水清洗至木材与水体均呈中性(pH 7)。制得饱水木材干燥前后外观如图 1 所示，木材颜色相较于对照组显著加深，干燥后干缩开裂情况较严重。

1.3 物理性质测试

用 JA2003 型分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)，测量样品反应前后气干质量 M_0 和 M_1、[气干环境温度(23±1) ℃，湿度 11.5%±1.5%]、(103±2) ℃下烘箱绝干质量 M_0 和处理后饱水状态质量 M_1；采用排水法测量样品饱水体积 V_0。基本密度(basic density，BD)根据式(1)，最大含水率(maximum water content，MWC)根据式(2)，质量损失(mass loss，ML)根据式(3)计算。

$$\mathrm{BD} = \frac{M_0}{V_0} \tag{1}$$

$$\mathrm{MWC} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \tag{2}$$

$$\mathrm{ML} = (m_0 - m_1) \times 100\% \tag{3}$$

1.4 硬度测试

湿硬度采用 LX-A 型数显橡胶硬度计(测量范围 0～100 HA、分辨率 0.5 HA；压针行程 0～2.5 mm、压针端部压力 0～44.5 N)。各组每个样品三切面各取 12 个点测试，选点覆盖早晚材区域，同生长轮内取 3 个点。

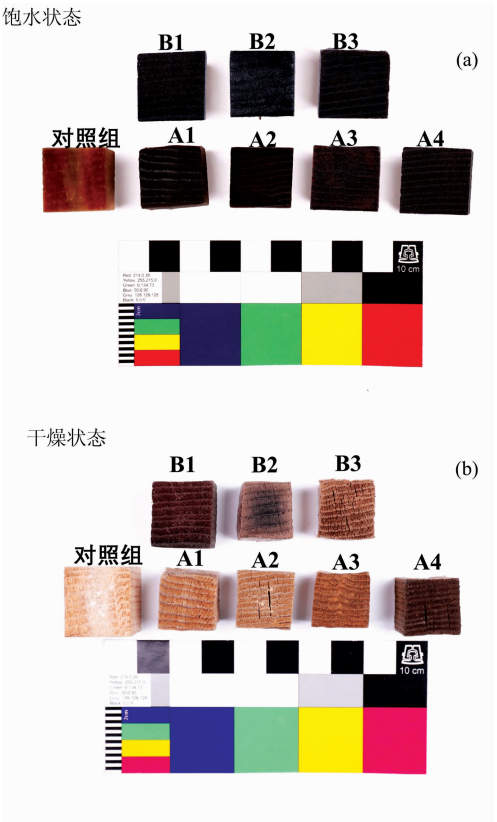

图 1 干燥前后人工降解饱水木材样品照片

A1：20%NaOH 浸渍(3 d)；A2：20%NaOH 浸渍(5 d)；A3：20%NaOH 浸渍(7 d)；A4：20%NaOH 浸渍(14 d)；B1：纯水-水热；B2：1%NaOH-水热联用；B3：1%NaOH-真空浸渍-水热联用

Fig. 1 Pictures of waterlogged (a) and dried (b) artificially degraded waterlogged wood samples

A1: 20% NaOH impregnation (3 d); A2: 20% NaOH impregnation (5 d); A3: 20% NaOH impregnation (7 d); A4: 20% NaOH impregnation (14 d); B1: Water-hydrothermal method; B2: 1%NaOH-hydrothermal combined method; B3: 1%NaOH-vacuum impregnation-hydrothermal combined method

1.5 傅里叶变换(FTIR)红外光谱分析

用 Nicolet™ iS™ 5 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific公司)进行红外光谱分析测试。背景扫描次数 16，样品扫描次数 16，分辨率 4.000，采样增益 1.0，动镜速度 0.474 7，光阑 100.00。用 OMNIC 软件和 Origin 软件进行数据处理，以 1 373 cm^{-1}处结晶纤维素 C—H 弯曲振动吸收峰为标准进行归一化处理。

1.6 近红外反射光谱分析

用 TerraSpec4 型矿物光谱仪(ASD 公司)进行近红外反射光谱测试。样品扫描次数 25，分辨率 1 nm。用 ASD

ViewSpec 软件和 Origin 软件进行数据处理，测得反射率(reflectivity，R)换算为 $\log(1/R)$再求一阶导数作图。

2　结果与讨论

2.1　物理力学性能

2.1.1　物理性能

物理性能(最大含水率和基本密度)是最常用的饱水木质文物保存状况的评估参数，结合木材解剖结构、化学结构表征，可以综合判断木材的降解程度，即木材在降解过程中发生的结构变化程度。试验结果表明，仅使用 20%NaOH 溶液浸渍的 4 组木材样品质量损失均高于 20%，基本密度与对照组相比有所降低、最大含水率上升到 250%～270%(表 1)，和空白组对比上升非常有限，与中高度降解饱水考古木材通常 350%～800%，甚至 1 000%以上[5]的最大含水率相去甚远。NaOH 处理时间对降解程度影响并不明显，该研究结果与波兰学者用 50%高浓度碱处理 56 天后得到的结果相近[2]，由此推测，传统 NaOH 常压浸渍法的降解作用有限，各项指标远未达到饱水考古木材。造成以上结果的原因可能是碱在木材中的渗透能力有限，木材内部未与 NaOH 充分接触和反应，也可能是因为 NaOH 反应后的木材残留物未能从木材基体中完全溶解脱除。

与 NaOH 常压浸渍法相比，水热联用法 3 组样品降解程度显著提高。纯水-水热处理 10 h 样品最大含水率达 340.23%，使用 1%NaOH 的两组联用法所得样品最大含水率则分别高达 524.33%和 575.87%，达到了国际上一般认定的高度降解木材的最大含水率水平[5]。高温高压下，木材获得的能量更多，分子间运动加剧，木材结构变得松散，比表面积增大，利于碱液进入细胞内部发生反应，同时加速了反应过程，且反应产物更易溶出，创造了更多的水结合位点和储水孔隙。使用真空协助浸渍，使碱液渗透到木材内部与细胞壁结构物质直接接触，因此反应效率更高，使木材细胞的降解程度更大。纯水-水热组相较 NaOH-水热联用法所得样品的质量损失和密度变化均较小，说明木材的降解主要来自碱的化学降解作用；但最大含水率仍高于传统 NaOH 常压浸渍法，说明加压的水热处理对提高最大含水率有重要作用。

表 1　人工降解饱水木材样品的质量损失、基本密度、最大含水率

Table 1　The mass loss, basic density and maximum water content of artificially degraded waterlogged wood samples

处理方法	质量损失率/%	基本密度/(g·cm^{-3})	最大含水率/%
对照组	4.51±0.37	0.333±0.012	227.60±17.28
20%NaOH 浸渍(3 d)	23.71±3.13	0.307±0.022	255.80±22.70
20%NaOH 浸渍(5 d)	25.33±3.12	0.286±0.022	274.44±27.32
20%NaOH 浸渍(7 d)	31.23±1.75	0.309±0.031	262.99±33.11
20%NaOH 浸渍(14 d)	31.26±3.50	0.313±0.015	254.14±16.71
纯水-水热	33.89±0.48	0.247±0.012	340.23±19.97
1%NaOH-水热联用	51.55±1.87	0.182±0.004	524.33±82.36
1%NaOH-真空浸渍-水热联用	47.57±0.17	0.158±0.018	575.87±70.98

2.1.2　力学性能

硬度是评价木材力学性能的重要指标，本研究制得的模拟样品饱水状态下硬度数据与上述物理性质试验结果吻合较好，具有一致的规律性(表 2)。各实验组样品相较于对照组，硬度均有明显降低，横切面硬度降低最多，径、弦两面硬度相近，早晚材硬度无明显差异。NaOH 常压浸渍法样品的硬度降低程度随处理时间的延长未见明显变化，但 NaOH-水热联用法两组样品的处理效果较好，其三切面湿硬度降低程度比传统碱法提高约一倍，而纯水-水热法样品硬度降低不明显。试验结果表明，NaOH-水热联用法能够更有效地降低人工降解饱水木材样品的力学性能，结合物理性质数据，此方法获得的模拟样品降解程度显著高于传统 NaOH 常压浸渍法和纯水-水热法。

表 2　人工降解饱水木材硬度值及降低比例

Table 2　Hardness value and reduction ratio of artificially degraded waterlogged wood

处理方法	湿硬度值/HA			相对对照组降低比例/%		
	横切面	径切面	弦切面	横切面	径切面	弦切面
对照组	118.00±2.21	108.58±6.87	112.50±2.59	—	—	—
20%NaOH 浸渍(3 d)	86.75±5.05	90.23±4.52	94.94±5.22	26.48	16.90	15.61
20%NaOH 浸渍(5 d)	78.50±5.69	82.15±6.07	88.73±7.02	33.47	24.34	21.13
20%NaOH 浸渍(7 d)	86.25±9.26	88.48±5.60	91.17±10.94	26.91	18.51	18.96
20%NaOH 浸渍(14 d)	77.71±7.67	87.19±6.51	87.81±11.45	34.14	19.70	21.95
纯水-水热	95.78±8.35	90.72±7.65	93.00±5.34	18.83	16.45	17.33
1%NaOH-水热联用	55.69±6.51	71.17±7.65	77.75±8.61	52.81	34.45	30.89
1%NaOH-真空浸渍-水热联用	45.94±5.57	64.21±6.42	74.36±7.60	61.07	40.86	33.90

2.2 光谱特征

2.2.1 红外光谱

红外光谱分析结果表明，NaOH 常压浸渍法制得样品在 895 和 1 425 cm^{-1} 处与对照组高度重合，意味着纤维素降解程度小[6]，纤维素结晶区无明显变化。而水热联用法制得样品组中，纯水-水热样品 895 和 1 425 cm^{-1} 峰重合良好，两组 NaOH-水热联用样品 1 425 cm^{-1} 处峰强度稍有降低且向 1 419 cm^{-1} 偏移，表明低碱浓度的联用法与一般 NaOH 常压浸渍法所得到的人工降解模拟样品的化学结构可能存在不同，前者中纤维素结晶度可能受高温影响而降低，同时配糖键可能因碱水解反应而部分断裂[7]。另外，两种方法的红外光谱均在 1 337 和 1 207 cm^{-1} 处出现新峰，可能与多糖的 O—H 平面内的形变和弯曲振动相关[6]，这说明虽然纤维素未发生明显降解，但结晶区结构中的稳定氢键可能受到一定程度的破坏，游离羟基含量略有增加。

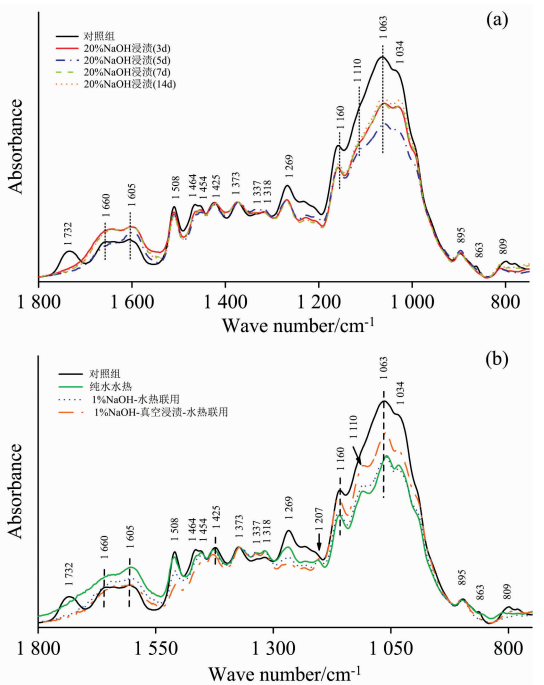

图 2 人工降解饱水木材归一化 FTIR 红外光谱

(a)：NaOH 常压浸渍法；(b)：水热联用法

Fig. 2 FTIR spectra of artificially degraded waterlogged wood samples

(a)：NaOH method；(b)：Hydrothermal method

相较于纤维素，所有制备方法所得木材的半纤维素、木质素的降解更为明显。1 732 cm^{-1} 聚木糖上 C═O 吸收峰几乎消失，1 454 cm^{-1} 处吡喃环上 CH_2 对称剪切吸收峰的峰值降低、809 cm^{-1} 处葡聚糖甘露糖聚糖吸收峰消失[6]，1 110 cm^{-1} 处出现新峰[8]，表明半纤维素主链侧链均发生降解。1 063 cm^{-1} 处多糖的 C═O 吸收峰红移，且与对照组相比，1 034 cm^{-1} 处木质素上 C═O 吸收峰的峰强有所降低，可能与及木质素相对含量的提高有关。木质素芳香环骨架振动相关的 1 508 和 1 463 cm^{-1} 吸收峰强度降低，1 269 cm^{-1} 处归属于芳香 C—O 伸缩振动的吸收峰相对强度也有所降低，可能是由于木质素中甲氧基和苯基丙烷单元的结构变化[9]。1 605和 1 660 cm^{-1} 处的峰值增加、峰形变尖并发生偏移，1 160 cm^{-1} 处 C—O—C 不对称振动吸收峰强度降低并发生偏移，表明木质素缩合结构或木质素—碳水化合物复合物中的醚键发生部分断裂，木质素降解后 C═O 含量增加。除纯水-水热样品外，所有实验组样品 863 cm^{-1} 处 G-木质素 C_2，C_5 和 C_6 位置 C—H 平面外变形峰均几乎消失，表明碱是木质素降解的原因[6]。

NaOH 常压浸渍法和水热联用法所得木材的红外光谱结果表明，两种方法制得模拟饱水木材的多糖和木质素相对含量比例接近，说明其在化学结构层面的降解模式相近，均以多糖类的化学降解为主。细胞壁结构物质降解主要是因为与 NaOH 发生反应，半纤维素脱除最为明显，随处理时间的延长、降解程度升高，造成木质素相对含量逐渐提高；水热联用法制备的样品较 NaOH 常压浸渍法化学结构变化更大，对碱稳定的纤维素也发生一定降解、结晶区结构受高温破坏，木质素降解程度更高，可能由于水热法制备过程中高温高压条件使木材分子间运动加剧，木材内部结构松散、孔隙数量增加，提高了木材细胞与碱的接触面积和反应速率，造成木材三大素的较大程度降解。

2.2.2 近红外反射光谱

根据木材近红外吸收峰归属，分析制得人工降解饱水木材样品 C—H 和 O—H 近红外吸收特征，结果表明在 C—H 二级倍频区，各组样品 1 185 nm 处的聚木糖 C═O 键吸收峰随降解程度提高逐渐消失，NaOH 常压浸渍法处理 7 和 14 d 的样品在 1 027 nm 处出现与芳香环 C—H 结构有关的新峰[10]。C—H 一级倍频区域内观察到归属于聚木糖甲基的 1 352 nm 峰发生偏移；半纤维素呋喃糖/吡喃糖相关的 1 710 nm 峰强度降低，除纯水-水热组外，其他实验组中该峰均偏移到 1 714 nm 附近，在 NaOH-水热组和 NaOH-真空浸渍-水热两组样品中该峰几乎完全消失，表明由于半纤维素主链的降解多糖结构中的次甲基、亚甲基基团发生显著变化[11]；归属于木质素芳香环上 C—H 结构的 1 416 nm 峰形变宽，1 658 nm 峰逐渐向低频方向偏移，碱处理 7 和 14 d 和 NaOH-水热组三组偏移至 1 668 nm，NaOH-真空浸渍-水热组该峰几乎消失，表明木质素结构降解显著。C—H 合频区内各实验组 2 194 nm 处木质素 C—H 吸收峰随降解程度升高逐渐消失，在 2 254 nm 处的乙酰基 O—H 和 C—O 吸收峰变尖，证实木质素降解后乙酰化程度增加[10]。另外，20% NaOH 浸渍 5 d 的个别样品在 2 134 nm 出现 C—H，C═H 结构相关尖峰，可能是由于抽提物的影响。2 310～2 332 nm 附近吸收峰分离明显，主要与半纤维素、木质素的结构变化有关[10]。

在制备的人工降解饱水木材近红外光谱的 O—H 一级倍频区内，1 461 nm 处归属于纤维素的峰形变宽，表明纤维素结构发生一定变化[12]。1 571 nm 吸收峰与纤维素链间氢键相关，1 544 nm 则与结晶纤维素分子内部氢键相关，NaOH 常压浸渍法样品在 1 571 nm 处吸收峰逐渐向 1 554 nm 偏移，说明纤维素分子间氢键发生部分断裂，但结晶区纤维素链降解程度较小[10, 13]；水热联用法三组样品在 1 544

～1 581 nm 间形成一个扁平峰，峰强度降低，表明纤维素结晶区分子内和分子链间氢键结构均发生断裂。水和 O—H 合频吸收区内 2 044 nm 归属于木质素的吸收峰形变尖，NaOH 浸渍 5 d 及以上样品、水热联用法制备的三组样品 2 061 nm 附近出现与木质素相关的新峰，可能与木质素相对含量提高有关[14]。NIR 分析结果和 FTIR 的结果类似，印证了制备的人工模拟饱水木材的半纤维素和木质素发生较大程度降解，纤维素的结晶结构遭到一定程度的破坏。

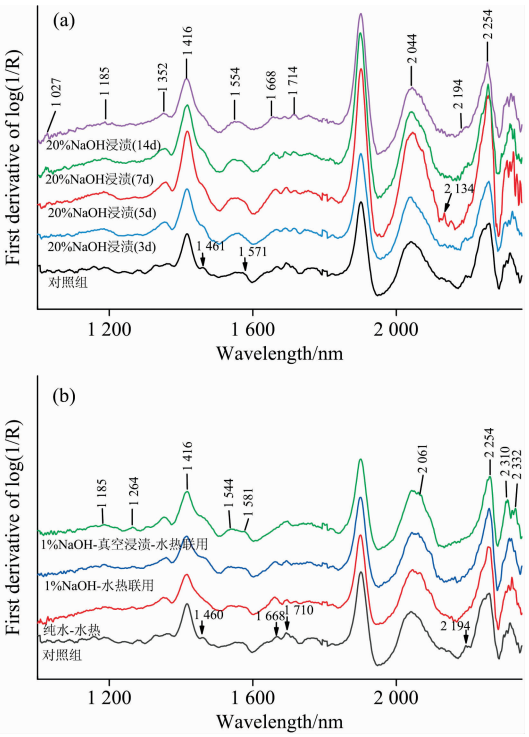

图 3　人工降解饱水木材近红外反射光谱

(a)：NaOH 常压浸渍法；(b)：水热联用法

Fig. 3　NIR spectra of artificially degraded waterlogged wood samples

(a)：NaOH method；(b)：Hydrothermal method

3　结　论

在国际常用的 NaOH 常压浸渍法基础上，创新地开发了一种 NaOH-真空浸渍－水热联用方法，将 NaOH 的浓度从 50%降到了 1%，制备时间从数月减少到了 10 小时，制备的人工降解饱水木材样品最大含水率可高达 500%以上，且能可控地制备低、中、高不同降解程度的样品，物理性质和力学性能较为均一。红外光谱和近红外光谱对制得木材细胞壁的主要成分化学结构表征结果显示，真空浸渍-水热联用法的引入，极大地提高了 NaOH 对半纤维素和木质素的降解效率，对木质素的降解更显著，纤维素分子及其结晶区结构也受到一定破坏，其对细胞壁强度和形态结构的维持作用减弱，使木材细胞壁结构发生变化，导致木材中孔隙和水结合位点数大量增加，因此在宏观上表现为含水率显著增大、物理性质劣化和硬度显著降低。本工作是对人工制备饱水木材的初步探索，取得了一定的成效。尚有不少问题需要继续研究，如对模拟样品化学组分的定量分析，根据具体木质文物案例的实际参数进行特定的仿真模拟等。相信随着研究的细化和深入，未来能够实现实验室快速、大量、可控制备不同降解程度、且材性均一的模拟饱水木材，对饱水木质文物的保护研究大有裨益。

References

[1] Kennedy A, Pennington E R. Studies in Conservation, 2014, 59(3): 194.
[2] Broda M, Popescu C M. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 209: 280.
[3] Gelbrich J, Kretschmar E I, Lamersdorf N, et al. Meeting of the International Research Group on Wood Protection, 2010.
[4] Konnerth J, Eiser M, Jäger A, et al. Holzforschung, 2010, 64(4): 447.
[5] Macchioni N, Capretti C, Sozzi L, et al. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 84: 54.
[6] Schwanninger M, Rodrigues J C, Pereira H, et al. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36(1): 23.
[7] Zhang L, Ruan D, Gao S. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002, 40(14): 1521.
[8] Yin Y, Berglund L, Salmén L. Biomacromolecules, 2011, 12(1): 194.
[9] Guo J, Xiao L, Han L, et al. IAWA Journal, 2019, 40(4): 820.
[10] Schwanninger M, Rodrigues J C, Fackler K. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2011, 19(5): 287.
[11] Yonenobu H, Tsuchikawa S. Applied Spectroscopy, 2003, 57(11): 1451.
[12] Fujimoto T, Yamamoto H, Tsuchikawa S. Applied Spectroscopy, 2007, 61(8): 882.
[13] Watanabe A, Morita S, Ozaki Y. Applied Spectroscopy, 2006, 60(6): 611.
[14] Broda M, Popescu C M, Curling S F, et al. Materials, 2022, 15(7): 2348.

Preparation and Spectra Study of Artificially Degraded Waterlogged Wood

WU Meng-ruo, QIN Zhen-fang, HAN Liu-yang, HAN Xiang-na*
Institute of Cultural Heritage and History of Science & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract The preservation states of excavated/salvaged waterlogged wooden artifacts vary greatly. The inhomogeneity of degradation and restricted acquirement of sampling make many necessary qualitative or quantitative analyses of wood properties and protection effect evaluation tests difficult to carry out. Therefore, it is urgent to develop a laboratory-controlled artificial degradation method to obtain sufficient waterlogged wood samples with good repeatability and uniform properties for preservation method research. This paper selected sound *Pinus* sp. wood to make artificially degraded waterlogged wood by NaOH-vacuum impregnation-hydrothermal combined method. The maximum water content (MWC) of the artificially degraded waterlogged wood was 260%, 340% and 575%, respectively, corresponding with the widely recognized degradation states level of low, medium and high degraded waterlogged archaeological wood according to their MWCs. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results indicated that the cellulose structure of the wood was well preserved though the hydrogen bond partially broke. Hemicellulose was degraded significantly, the main chain, as well as side chain, were broken, and the characteristic peak at 1 732 cm^{-1} disappeared; Lignin was partially degraded, and the relative intensity of the vibration absorption peak of aromatic lignin ring at 1 508 cm^{-1} decreased and shifted. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIR) showed that all the three major components in the samples were degraded. Hemicellulose was the most degraded, followed by lignin. The increase of relative content of lignin, reflected by the increase of relative content of C═O . A broad peak was formed in the 1 536～1 580 nm region with decreased peak intensity, indicating that the hydrogen bond structure within and between molecules in the cellulose crystallization region was broken. Compared with traditional methods, the concentration of NaOH solution using the combined method was reduced from more than 50% to 1%, and the treatment time was significantly shortened from several months to 10 hours, which proved that the degradation efficiency was greatly improved. The MWC and the degradation degree of the chemical structure of wood cell wall of artificially degraded waterlogged wood was many controller and higher than that of the existing methods. The state and performance of artificial waterlogged wood in this research were similar to archaeological wood.

Keywords Waterlogged wooden artifacts; Artificial degradation; Fourier transform infrared spectroscopy; Near infrared reflectance spectroscopy

(Received Jul. 22, 2021; accepted Nov. 22, 2021)

* Corresponding author