

CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL DEGRADO DI CAMPIONI DI LEGNO ARCHEOLOGICO IMBIBITO: CONFRONTO FRA DIVERSE METODOLOGIE DI ANALISI

Gianna Giachi ¹, Benedetto Pizzo ², Ilaria Santoni ²

1. Soprintendenza per i Beni Archeologici della Toscana, Laboratorio di Analisi, Firenze

2. CNR-IVALSA, Sesto Fiorentino (FI)

Venerdì 7 dicembre
2° intervento

Introduzione

Il legno quando rimane per lungo tempo in condizioni di costante imbibizione è soggetto ad una serie di processi di degrado, principalmente di natura biologica, che ne alterano profondamente le caratteristiche originali¹. Come conseguenza esso subisce la perdita del materiale che costituisce gli strati più spessi della parete cellulare diventando una sorta di “nuovo materiale” caratterizzato da proprietà chimiche, fisiche e meccaniche anche molto diverse da quelle originarie, con differenze che sono solitamente da mettere in relazione più al suo stato di conservazione che alla specie legnosa di appartenenza². La conoscenza nel maggior dettaglio possibile della composizione chimica del legno degradato al momento del suo ritrovamento, specie se questo è molto degradato, permette di ottenere una migliore comprensione dei meccanismi di degrado cui il materiale è andato soggetto e di indirizzare in maniera mirata gli sforzi conservativi. Nella maggior parte dei casi, la caratterizzazione chimica del legno archeologico imbibito evidenzia come i processi degradativi abbiano come conseguenza la perdita delle componenti polisaccaridiche, mentre spesso si considera la lignina pressoché inalterata, almeno a livello quantitativo³, anche se alcuni studi ne evidenziano alcune modificazioni chimiche strutturali⁴. Le analisi chimiche convenzionali sono molto utili per la valutazione dello stato di conservazione del legno degradato⁵, ma tuttavia esse non forniscono informazioni di dettaglio sulla modificazione della struttura dei componenti chimici residui. In questo contesto, le misure della capacità di scambio cationico del legno (da cui “CEC” come acronimo dall’inglese *Cation Exchange Capacity*) sono in grado di fornire un interessante contributo, quantomeno a livello qualitativo, rivelandosi complementari alle altre tecniche convenzionali nella conoscenza del meccanismo di degrado del legno archeologico imbibito⁶. Tale tecnica si basa sul fatto che il legno non degradato normalmente si comporta come una resina scambiatrice grazie alla presenza di acidi uronici nelle catene delle emicellulose⁷. Nel legno fossile imbibito questa capacità di scambio, sebbene dovrebbe essere estremamente ridotta a causa del minore contenuto di polisaccaridi, aumenta a volte anche significativamente. Il lavoro presenta i risultati della caratterizzazione chimica di campioni di legno imbibito, rappresentativi di cinque differenti specie legnose e ricavati da reperti portati alla luce in due differenti scavi archeologici realizzati in Toscana. I risultati delle analisi chimiche convenzionali effettuate sono stati confrontati con quelli della CEC e della spettroscopia infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR), al fine di valutare la qualità delle indicazioni fornite da queste due tecniche, che si mostrano di facile e rapida esecuzione. Lo stesso confronto ha permesso di ottenere informazioni aggiuntive riguardo alla trasformazione delle componenti delle pareti cellulari e di arrivare ad una migliore comprensione del processo di degrado del legno archeologico imbibito.

Materiali e Metodi

Le analisi sono state effettuate su una serie di 17 campioni, tutti provenienti da scavi archeologici effettuati in Toscana. In particolare, 14 di essi sono stati ricavati da tronchi appartenenti alla vegetazione originaria rinvenuta presso il sito delle Navi Antiche di Pisa (VII sec. a.C. - II sec. d.C.) (Figura 1). Gli altri 3 campioni provengono invece da manufatti preistorici ritrovati durante lo scavo dell’insediamento del periodo Eneolitico presso S. Lorenzo a Greve (SLG), nelle vicinanze di Firenze (4000 - 2500 a.C.). Tutti i campioni analizzati, prelevati dalla stratigrafia archeologica,

si sono conservati in condizioni di giacitura analoghe (in sedimento argilloso, sotto il piano di falda) per un intervallo di tempo che spazia all'incirca da 6000 a 2000 anni dal presente⁸.

I campioni di Pisa, cuboidi dallo spigolo di 5 cm (Figura 2), sono stati ricavati dalla parte centrale (essenzialmente durame) di alcune rotelle, ottenute sezionando trasversalmente i tronchi. I campioni di S. Lorenzo a Greve, di dimensioni ridotte (circa 2 cm di spigolo) rispetto ai precedenti a causa della limitata disponibilità di materiale, sono stati ottenuti senza alcuna differenziazione tra parte esterna ed interna del manufatto.

Il riconoscimento delle specie è stato effettuato osservando alcune sezioni sottili al microscopio ottico.

Analisi chimiche

Sono state condotte analisi chimiche convenzionali basate su metodiche per lo più standardizzate (lignina secondo il metodo di Klason, olocellulosa secondo il metodo di Norman e Jenkins, estrattivi e ceneri secondo le norme TAPPI⁹), apportandovi alcune modifiche, come peraltro suggerito da altri Autori¹⁰. In particolare sono stati misurati:

- gli estrattivi organici, per estrazione in soxhlet, utilizzando una miscela toluene/etanolo 2:1 v/v,
- gli estrattivi acquosi, sempre in soxhlet, utilizzando acqua deionizzata. L'operazione è stata effettuata sulla stessa polvere già priva di estrattivi organici,
- il contenuto di lignina, secondo il metodo di Klason (lignina acida),
- l'ammontare di olocellulosa, secondo il metodo di Norman e Jenkins, come riportato da Browning¹¹,
- il contenuto di ceneri, per calcinazione all'aria in una muffola a 600°C.

Tutte le misure sono state condotte su materiale setacciato (con distribuzione granulometrica 40-120 mesh, corrispondenti a circa 0.12-0.40 mm). I risultati quantitativi ottenuti sono riferiti al peso anidro del campione e forniscono l'ammontare percentuale dei componenti chimici residui, espressi in termini relativi.

Occorre chiarire che l'applicazione di tali metodiche può causare la perdita di alcune delle componenti strutturali e che quindi la loro somma non sempre raggiunge il 100% della massa anidra iniziale del campione¹².

Il livello di degrado del materiale è stato valutato confrontando i valori così ottenuti con quelli di un legno non degradato della stessa specie, considerato come 'riferimento'.

Misura di CEC

I carbossili strutturali sono normalmente presenti nel legno recente non degradato in tre forme: acida, salificata ed esterificata. Tali forme possono essere valutate singolarmente attraverso misure selettive e successive¹³. Nel presente caso, in particolare:

- i carbossili acidi sono stati misurati utilizzando la farina di legno, senza alcun tipo di trattamento preliminare (eccezion fatta per l'estrazione nella miscela di solventi organici e in acqua), eluendo con 200 ml di una soluzione al 3% di cloruro di sodio 1 g di campione, per una durata complessiva di 1 h. L'ammontare di acido nella soluzione filtrata è stato quindi determinato per titolazione, ed i risultati sono stati espressi in milliequivalenti per 100 grammi (meq/100g) di polvere anidra;
- i carbossili presenti in forma salificata sono stati determinati trattando prima il campione con una soluzione 0.1M di acido cloridrico, che trasforma i carbossilati in acidi carbossilici. Successivamente, la farina di legno è stata lavata al fine di eliminare le tracce residue di acido e quindi trattata con lo stesso procedimento utilizzato per la misura degli acidi liberi (eluizione con la soluzione di NaCl e titolazione della soluzione filtrata). La differenza tra i risultati di quest'ultima misura e i carbossili acidi corrisponde all'ammontare dei carbossili salificati nel campione;
- i carbossili presenti in forma esterificata non prendono parte alle reazioni di scambio descritte in precedenza, e quindi per la loro determinazione essi devono prima essere idrolizzati. La

reazione di idrolisi, nel caso saponificazione, è stata effettuata sottoponendo la farina di legno all'azione di una soluzione al 3% di carbonato di sodio per tre giorni a temperatura ambiente e sotto continua agitazione. Dopo l'idrolisi, ogni campione è stato acidificato e trattato come descritto in precedenza, ed in questo modo è stata determinata la somma dei carbossili originariamente presenti più quelli derivati dall'idrolisi degli esteri. L'ammontare di quest'ultima forma di carbossili è stata dunque ottenuta per differenza.

La stessa procedura è stata condotta non solo per i campioni di legno archeologico ma anche su campioni non degradati della stessa specie, che anche in questo caso hanno fornito i valori considerati di 'riferimento'.

Analisi FTIR

Le analisi sono state effettuate utilizzando micro-pastiche ottenute da miscele preparate mescolando 3 mg circa di farina di legno, preliminarmente estratta, con 100 mg circa di KBr, entrambi mantenuti in essiccatore con gel di silice. Gli spettri sono stati ottenuti operando in trasmittanza mediante uno spettrometro FTIR Spectrum-One (Perkin Elmer) nel range tra 4000 e 300 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} e mediando 50 scansioni per ogni campione.

L'analisi FTIR è già stata ampiamente applicata nella caratterizzazione del legno, in contesti anche archeologici, al fine di ottenere informazioni sul degrado delle sue componenti chimiche strutturali ed anche per analisi di tipo quantitativo¹⁴. Nel presente caso, tuttavia, la stessa è stata impiegata per valutazioni essenzialmente qualitative o, casomai, semi-quantitative.

Risultati

Caratterizzazione chimica con analisi convenzionale

I campioni analizzati appartengono a cinque specie legnose e cioè: *Quercus* sp. *caducifolia* (quercia), *Arbutus unedo* L. (corbezzolo), *Pinus pinaster* Aiton (pino marittimo), *Ulmus* sp. (olmo) e *Sorbus* sp. (sorbo), ed i risultati per tutti i campioni sono mostrati dalla Figura 3 alla Figura 6. Quercia e olmo sono presenti nei campioni provenienti da entrambi i siti archeologici, da cui scaturisce un confronto particolarmente interessante. Per quanto riguarda il degrado, l'osservazione micromorfologica dei campioni di entrambi i siti ha messo in evidenza come questi siano interessati da attacchi dovuti a batteri da erosione e funghi da carie soffice, mentre sono stati esclusi altri tipi di attacco¹⁵. I risultati delle analisi chimiche raccolti mostrano come quasi tutti i campioni siano interessati da un degrado pronunciato, con valori relativi del contenuto di lignina che variano approssimativamente dal 50% al 80% e valori di olocellulosa approssimativamente dal 30% fino al 2%. Prendendo in considerazione il sito di provenienza, non è possibile osservare un'influenza univoca della durata del seppellimento sul degrado: mentre il campione di olmo proveniente dal contesto più antico (SLG) evidenzia un livello di degrado maggiore rispetto a quelli più recenti della stessa specie raccolti a Pisa, la quercia proveniente da SLG mostra un livello di degrado intermedio tra i due campioni di Pisa. Se, invece, si confrontano tra loro le specie, astraendosi dalla provenienza, emergono alcune differenziazioni. Le analisi convenzionali stabiliscono che i campioni di pino possono essere genericamente divisi in due gruppi: tre di essi sono degradati in maniera apprezzabile, mentre gli altri tre lo sono molto meno. Inoltre, le latifoglie presenti (sorbo, corbezzolo, quercia e olmo, pur tenendo in considerazione per quest'ultimo quanto osservato in precedenza) appaiono degradate in maniera abbastanza uniforme e avanzata.

Misure della CEC

I valori ottenuti dalle misure di CEC sono mostrati dalla Figura 7 alla Figura 10. Tutti i campioni che presentano il degrado marcatamente più elevato (corbezzolo, quercia, olmo, sorbo) evidenziano un sensibile aumento dei gruppi carbossilici totali rispetto ai valori del legno di riferimento della stessa specie. Inoltre, per quanto riguarda i diversi gruppi scambiatori, si può osservare in generale una diminuzione dei gruppi esterificati e di quelli acidi (ad eccezione, rispettivamente, di alcuni campioni di corbezzolo e di olmo), mentre i gruppi salificati aumentano sempre, in qualche caso (quercia) anche notevolmente. Il maggiore aumento dei carbossili totali e di quelli

salificati (da 5 a 15 volte i valori di riferimento) è stata rilevata nei campioni di San Lorenzo a Greve, i più antichi, dove i gruppi esterificati sono praticamente assenti. Per i campioni del sito di Pisa invece i risultati sembrano essere più in relazione alla specie legnosa:

- nella quercia i gruppi salificati aumentano più di 10 volte (rispetto ai valori di riferimento) mentre quelli esterificati sono del tutto assenti;
- nel corbezzolo i gruppi salificati aumentano di 3,5-4 volte. Inoltre, sono presenti i gruppi esterificati ed essi sono in generale numericamente equivalenti a quelli del legno di riferimento;
- nel pino i gruppi salificati in genere raddoppiano rispetto a quelli di riferimento mentre i gruppi esterificati in genere si dimezzano.

Le misure della CEC su olmo e quercia, presenti in entrambi i siti archeologici, evidenziano l'effetto del periodo di seppellimento sul degrado: i gruppi salificati nell'olmo di SLG sono 4 volte maggiori rispetto a quelli dell'olmo di Pisa, ed inoltre nella quercia di SLG essi sono il 50% in più rispetto ai pur elevati valori relativi ai campioni di Pisa.

Infine, il fatto che i campioni di pino siano i meno degradati è confermato anche dalle misure di CEC: l'ammontare totale di gruppi scambiatori risulta quantitativamente quasi inalterato rispetto a quello del legno di riferimento, anche se si osserva un evidente spostamento dei gruppi acidi ed esterificati verso quelli salificati.

Spettri FTIR

L'analisi FTIR evidenzia chiaramente le modificazioni che caratterizzano il legno archeologico, legate alla perdita delle componenti polisaccaridiche. In particolare, sono completamente assenti i segnali a 1736 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} circa, generalmente legati alla presenza delle emicellulose. Allo stesso modo, i picchi a 1370 , 1160 , 1110 , 1050 e 898 cm^{-1} attribuibili alla cellulosa¹⁶ sono in gran parte minimizzati e in molti casi spariscono del tutto. Negli spettri dei campioni di pino ed in alcuni dei campioni di quercia (Q18, 232) sono visibili residui della presenza di cellulosa (come d'altronde riscontrato anche nelle analisi chimiche convenzionali). La presenza di cellulosa è infatti evidenziabile principalmente per mezzo dei segnali relativi allo stretching del legame C-O-C dei carboidrati a 1370 cm^{-1} , oltre che da altri picchi di debole intensità (Figura 11). Tali segnali sono presenti solo come spalle in tutti gli altri campioni. Nei campioni archeologici analizzati, i picchi della lignina sono invece i più evidenti, specialmente quelli a 1510 cm^{-1} per le conifere e 1506 cm^{-1} per le latifoglie, dovuti alla vibrazione dell'anello aromatico¹⁷. Inoltre con l'avanzare del degrado gli spettri diventano sempre più simili a quelli della lignina pura, come evidenziato in Figura 12. In questo contesto, i campioni di SLG, più antichi, mostrano una diminuzione d'intensità per la gran parte dei segnali della siringil-lignina a 1330 e 1124 cm^{-1} (Figura 13), probabilmente a causa di un riarrangiamento, o anche della parziale perdita, delle unità siringiliche. Come già evidenziato, il degrado dei polisaccaridi porta alla sparizione di fatto dei segnali legati al gruppo C=O (carbonilico o carbossilico) non coniugato a $1735\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, mentre i picchi relativi alla stessa funzione, ma coniugata, attorno a $1650\text{-}1620$ e 1594 cm^{-1} , sembrano allargarsi, specialmente per i campioni maggiormente degradati (Figura 13), anche se in questo caso non è possibile distinguere nettamente un picco dall'altro a causa della similarità dei legami¹⁸.

Discussione

Il risultato più rilevante che emerge dalle misure di CEC è costituito dall'incremento elevato dei carbossili salificati in tutti i campioni fossili ed in special modo nella quercia e nel sorbo, nei quali l'aumento è maggiore di un ordine di grandezza rispetto ai valori misurati per il legno fresco. Quest'elevata quantità di gruppi salificati non può essere attribuita ai polisaccaridi. Infatti:

- si può osservare una tendenza inversa tra il contenuto residuo di olocellulosa e quello delle funzioni salificate, tendenza valida per tutti i campioni analizzati e per cui quanto più basso risulta il valore dell'olocellulosa residua, tanto maggiore è la quantità di sali misurata;
- c'è un'evidente differenza fra il contenuto di gruppi salificati dei campioni di olmo e quelli

di quercia, entrambi caratterizzati però da un ammontare molto simile di olocellulosa residua (ad eccezione dei campioni 649 e Q1A).

Il grande ammontare dei gruppi salificati, cui si deve l'aumento della capacità di scambio cationico nei campioni fossili di latifoglia è, con molta probabilità, imputabile alla salificazione degli acidi carbossilici prodotti dalla modificazione chimica della lignina. È noto, infatti, che la produzione di carbossili si manifesta nella lignina attaccata da funghi¹⁹: nel contesto dell'interramento i gruppi acidi così generati verrebbero salificati dalla continua permanenza in un ambiente ricco di sali. Per quanto riguarda l'analisi FTIR, i carbossilati dovrebbero essere rilevabili dalla presenza di un picco a circa 1640 cm⁻¹ dovuto allo stretching asimmetrico del carbossile salificato²⁰.

Gli spettri FTIR dei campioni esaminati mostrano una banda allargata nel range spettrale 1580-1680 cm⁻¹, in considerazione della vicinanza con la vibrazione caratteristica dell'anello aromatico associata al gruppo C=O nella lignina a circa 1595 cm⁻¹ e a quella del C=O coniugato a 1660 cm⁻¹²¹. Può essere ragionevolmente ipotizzato che la larghezza della banda in questo range sia dovuta alla presenza contemporanea e non risolta di segnali dovuti a gruppi funzionali con energie vibrazionali fra loro poco diverse. Alla larghezza di questa banda dovrebbero contribuire, quindi, anche i carbossilati, anche se i relativi segnali non sono debitamente risolti in quanto raccolto. È interessante notare che le misure delle CEC hanno permesso di individuare chiaramente la presenza di gruppi salificati nel legno fossile, mentre le analisi FTIR non hanno dato la stessa evidenza a causa dell'elevata sovrapposizione di segnali appunto nell'intervallo 1580-1680 cm⁻¹ dovuta alla struttura complessa della lignina residua. Un'altra dimostrazione del fatto che quanto salificato è da far risalire, almeno in parte, proprio alle funzioni carbossiliche, risulta dalla comparsa, nel legno archeologico acidificato secondo la procedura CEC, di un picco a 1720 cm⁻¹, che è da attribuire innegabilmente al carbossile non coniugato. Nei campioni fossili tal quali questo picco è praticamente assente (Figura 14) per la scarsità di gruppi acidi e per il fenomeno di salificazione appena descritto, che ne induce uno spostamento verso numero d'onda più bassi.

Le misure di CEC evidenziano la presenza apprezzabile di gruppi carbossilici esterificati anche in campioni che mostrano un basso contenuto di olocellulosa (quest'ultimo valutato sulla base delle analisi chimiche convenzionali), come per esempio nel caso del corbezzolo. Nel legno fresco, i carbossili esterificati sono normalmente attribuiti alle emicellulose e ai legami benzil-estere tra lignina ed emicellulose²². Tali gruppi sono normalmente evidenziati negli spettri FTIR dal picco attorno a 1735 cm⁻¹, ma in quasi tutti i campioni archeologici analizzati tale segnale è praticamente assente. La presenza di esteri carbossilici nei campioni fossili non può essere associata alla componente polisaccaridica residua, ma può essere giustificata solo ipotizzando una modificazione ossidativa della lignina, componente residuo più abbondante. D'altra parte, il biodegradamento del materiale dovuto ad attacco da funghi può generare gruppi esterei nella lignina²³ che possono risultare difficili da individuare, probabilmente per una loro coniugazione che ne fa slittare l'assorbimento a valori di numero d'onda più bassi tali da dare una sovrapposizione con, appunto, quelli dell'anello aromatico. Ancora una volta dunque le misure di CEC appaiono in grado di fornire informazioni più di dettaglio riguardo alla composizione della lignina residua rispetto sia all'analisi FTIR sia alle analisi chimiche convenzionali. I risultati dimostrano anche come il contenuto dei nuovi gruppi esterei sia molto diverso a seconda della latifoglia analizzata: esso infatti varia tra 0, per la quercia, e mediamente 10 meq/100g, per il corbezzolo, valore quest'ultimo confrontabile a quello del legno non degradato. Questa differenza può essere dovuta ad una diversa composizione chimica della lignina nativa tra le varie specie²⁴, tuttavia non è possibile confermare tale circostanza attraverso gli spettri FTIR effettuati e neppure attraverso le analisi chimiche convenzionali, le quali invece forniscono solo il valore della quantità di lignina complessivamente presente.

Conclusioni

Il lavoro si è basato sul confronto di differenti metodologie di caratterizzazione chimica del legno archeologico imbibito attraverso l'analisi di campioni provenienti da due diversi siti della Toscana. A questo scopo sono state utilizzate, oltre ad una serie di analisi chimiche convenzionali, la misura

della capacità di scambio cationico (CEC) e la spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR). I campioni analizzati differivano essenzialmente in termini di specie legnosa e di tempo di seppellimento: quelli rimasti in condizione di costante imbibizione per tempo minore sono stati recuperati nel sito delle Navi Antiche di Pisa (area “ampliamento Sud” VII sec. a.C. - II sec. d.C.), mentre quelli più antichi in quello di S. Lorenzo a Greve (4000 - 2500 a.C.). Tutti i campioni si sono conservati in ambienti simili (in un contesto terrestre, in un sedimento argilloso, sotto il piano di falda) ed evidenziano un’analoga tipologia di attacco biologico (batteri da erosione e funghi da carie soffice). I risultati delle analisi convenzionali hanno messo in evidenza che i tutti campioni sono degradati, anche se in maniera non uniforme e che il differente livello di degrado è legato essenzialmente alla specie legnosa di appartenenza (i campioni di pino marittimo sono meno degradati rispetto a quelli delle varie latifoglie), mentre il tempo di seppellimento ha un effetto apprezzabile solo valutando fra loro i campioni di una stessa specie. Quest’ultima osservazione risalta soprattutto dalle misure di CEC ed è confermata dall’analisi FTIR, la quale mostra alcune differenze tra i campioni della stessa specie provenienti dai due diversi siti. Dalle analisi CEC emerge che con il degrado esiste la tendenza all’aumento (rispetto ai valori del legno non degradato) dei carbossili totali. I campioni con un livello di degrado limitato, come il pino marittimo, presentano una quantità totale di gruppi scambiatori di cationi sostanzialmente analoga a quella del legno di riferimento, anche se è possibile osservare uno spostamento di questi verso i gruppi salificati. Nei campioni maggiormente degradati, come quelli di olmo, quercia e corbezzolo, è evidente l’incremento netto dei carbossili totali ed è anche evidente come questo sia dovuto essenzialmente all’aumento dei gruppi salificati. Queste considerazioni sono confermate dall’analisi FTIR che mostra un allargamento della banda dell’intervallo 1580-1680 cm^{-1} imputabile, tra gli altri, anche ai picchi dei carbossilati. È interessante notare come le misure di CEC permettano di individuare la presenza di gruppi salificati nel legno fossile con maggiore efficacia rispetto allo FTIR, proprio perché nell’intervallo di numero d’onda considerato, a causa dell’elevata sovrapposizione di segnali, non è sempre possibile fornirne con certezza l’attribuzione. Considerando che le trasformazioni chimiche che portano, con il degrado, ad un aumento della capacità di scambio cationico del legno non possono che essere attribuite alla lignina (dato il limitato ammontare residuo della componente polisaccaridica), si può inoltre osservare come le misure di CEC facciano emergere alcuni aspetti legati principalmente alla modificazione ossidativa della lignina. Tale modificazione è responsabile della produzione di gruppi carbossilici in gran parte salificati durante la continua permanenza nel sedimento, permeato da acque ricche in sali. La misura della capacità di scambio cationico permette dunque, attraverso la determinazione quantitativa diversificata dei gruppi acidi, salificati ed esterificati presenti nel materiale fossile, di ottenere facilmente e rapidamente informazioni specifiche sulle trasformazioni che si verificano nei principali componenti chimici residui delle pareti cellulari. Essa non deve essere intesa come una metodologia alternativa alle analisi chimiche convenzionali ma piuttosto come complemento ad esse, per la sua capacità di fornire informazioni aggiuntive sul meccanismo di degradamento del legno. Questi aspetti emergono difficilmente dalle analisi chimiche convenzionali ed anche le analisi FTIR riescono ad evidenziarli solo con una certa difficoltà, essenzialmente a causa dell’elevata complessità chimica dei componenti residui modificati. Attualmente, è in corso un analogo lavoro analitico su molti altri campioni di legno archeologico imbibito caratterizzati da un intervallo di degrado più ampio, allo scopo di verificare la possibilità di estendere i primi risultati raccolti e quella di definire, anche per via chimica, un limite numerico per distinguere il diverso degrado del legno archeologico, così come è già stato suggerito sulla base della sola caratterizzazione fisica da altri Autori²⁵.

Ringraziamenti

Gli Autori ringraziano il Dr. A. Camilli, Direttore del sito archeologico delle Navi Antiche di Pisa, e le Dr.sse A.M. Aranguren e P. Perazzi, direttori dello scavo di San Lorenzo a Greve, per la loro collaborazione.

La caratterizzazione micromorfologica dei campioni è stata effettuata dal Dr. Nicola Macchioni e dalla Dr.ssa Chiara Capretti del Laboratorio di Anatomia del Legno del CNR-Ivalsa.

Figure e Tabelle



Figura 1. Cantiere delle Navi antiche di Pisa. Legni recuperati nell'area cosiddetta "Ampliamento Sud".

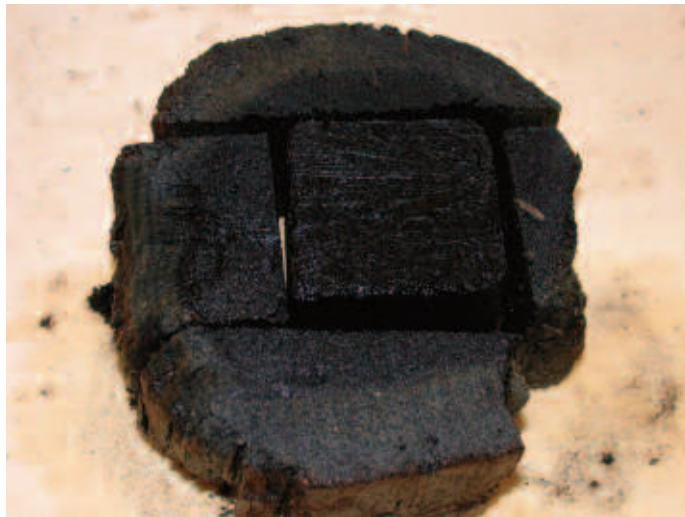


Figura 2. Cuboide ricavato dalla parte centrale delle rotelle ricavate trasversalmente dai tronchi campionati nel sito di Pisa.

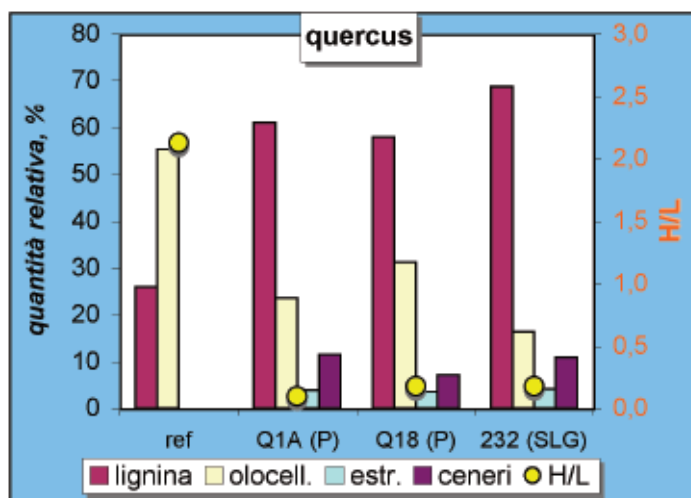


Figura 3. Risultati della caratterizzazione chimica dei campioni di quercia. In figura, P = Pisa, SLG = San Lorenzo a Greve, "ref" sono i valori ricavati per il legno di riferimento.

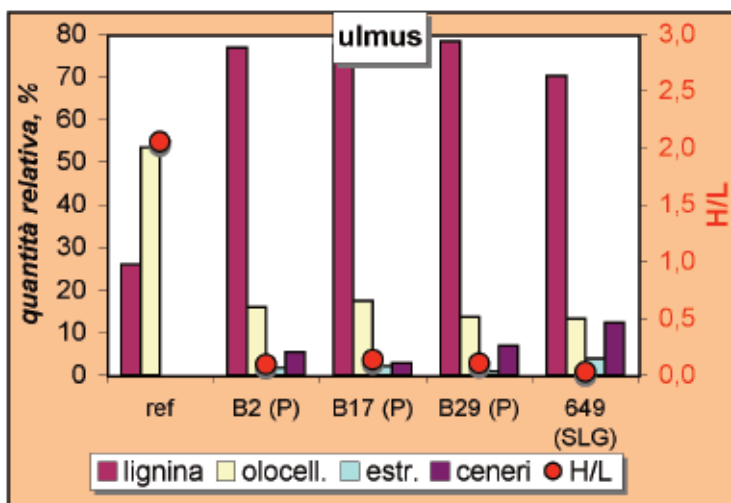


Figura 4. Risultati della caratterizzazione chimica dei campioni di olmo. In figura, P = Pisa, SLG = San Lorenzo a Greve, "ref" sono i valori ricavati per il legno di riferimento.

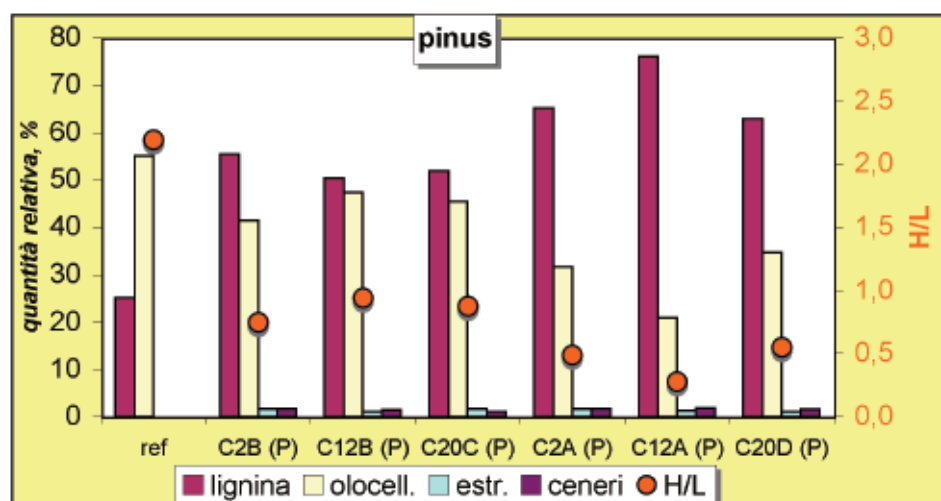


Figura 5. Risultati della caratterizzazione chimica dei campioni di pino marittimo. In figura, "ref" sono i valori ricavati per il legno di riferimento.

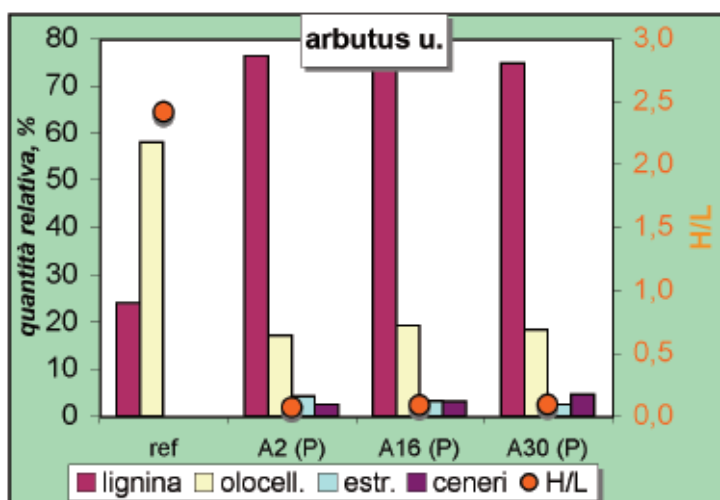


Figura 6. Risultati della caratterizzazione chimica dei campioni di corbezzolo. In figura, "ref" sono i valori ricavati per il legno di riferimento.

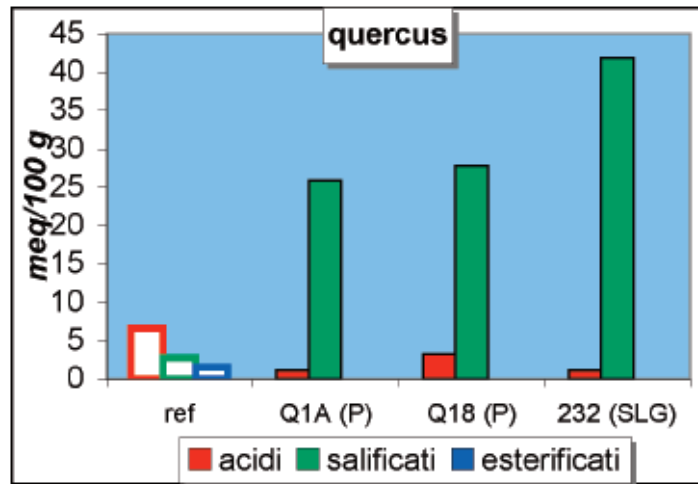


Figura 7. Valori della capacità di scambio cationico ottenuti per i campioni di quercia. Gli istogrammi con fondo bianco rappresentano i valori ricavati per il legno di riferimento. P = Pisa, SLG = San Lorenzo a Greve.

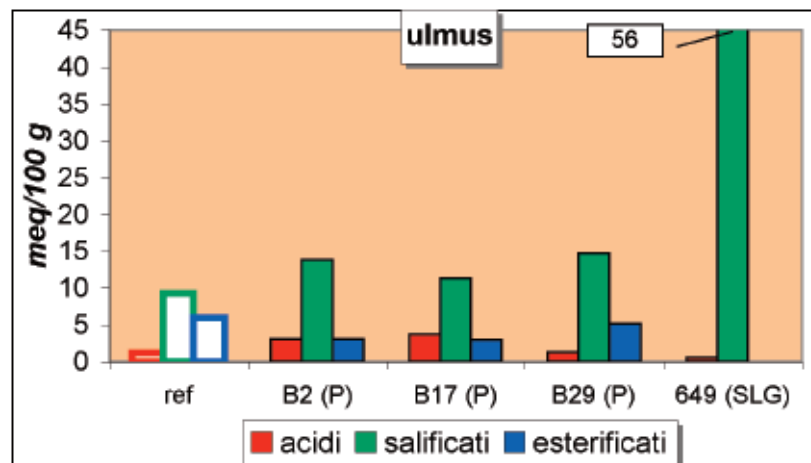


Figura 8. Valori della capacità di scambio cationico ottenuti per i campioni di olmo. Gli istogrammi con fondo bianco rappresentano i valori ricavati per il legno di riferimento. P = Pisa, SLG = San Lorenzo a Greve.

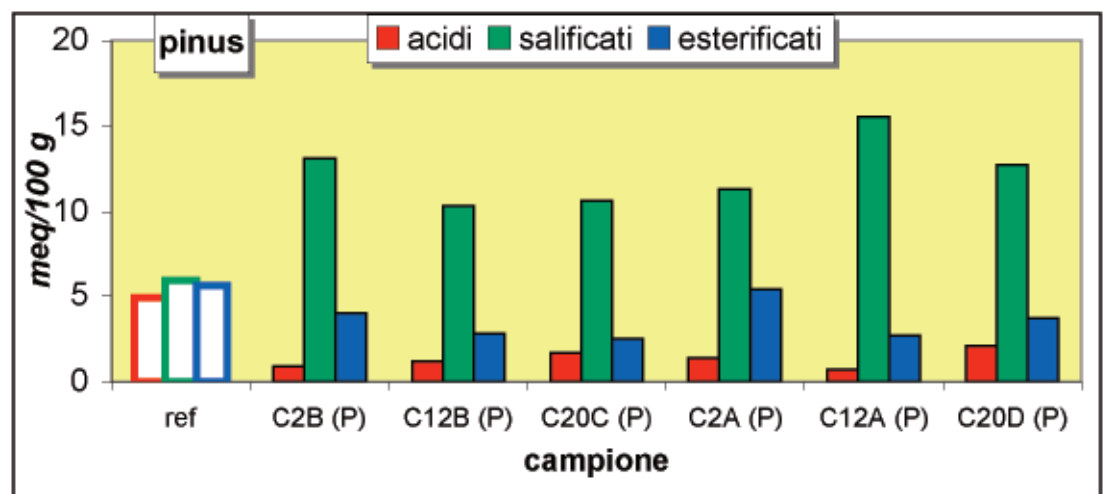


Figura 9. Valori della capacità di scambio cationico ottenuti per i campioni di pino marittimo. Gli istogrammi con fondo bianco rappresentano i valori ricavati per il legno di riferimento.

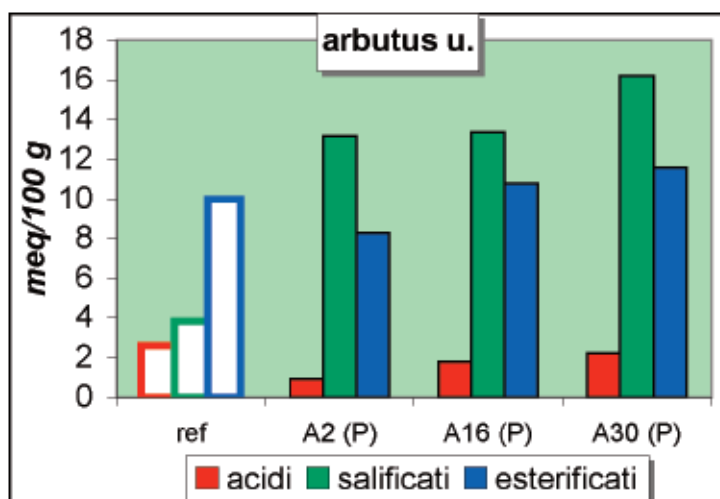


Figura 10. Valori della capacità di scambio cationico ottenuti per i campioni di corbezzolo. Gli istogrammi con fondo bianco rappresentano i valori ricavati per il legno di riferimento.

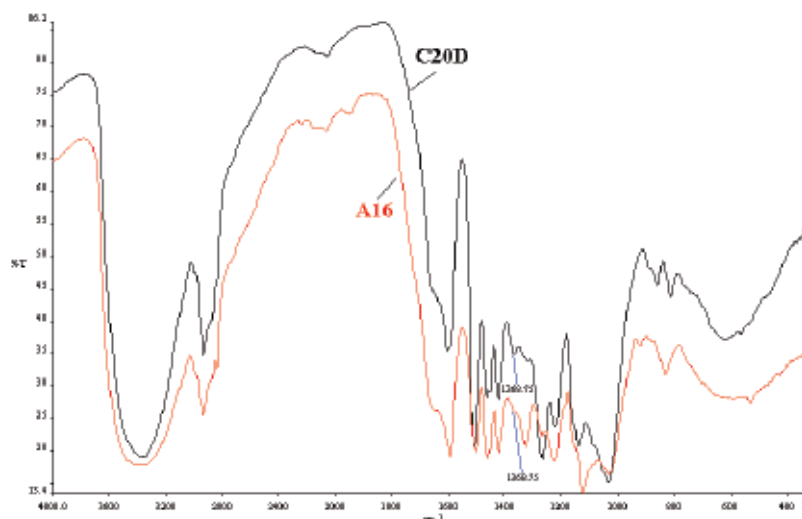


Figura 11. Spettri FTIR del campione C20D di pino e del campione A16 di corbezzolo entrambi provenienti dal sito di Pisa: il picco a 1370 cm^{-1} dovuto a residui di cellulosa può ancora essere distinto, rispettivamente, come un picco di modesta entità (C20D) e addirittura solo come una spalla (A16).

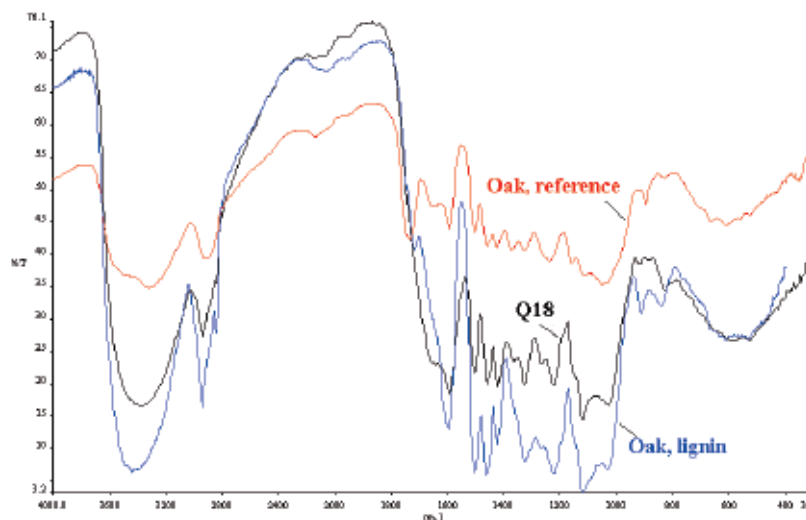


Figura 12. Confronto tra gli spettri FTIR della quercia di riferimento, della lignina ottenuta sempre dal campione di riferimento e del campione Q18 proveniente dal sito di Pisa. Come si può osservare, lo spettro del campione archeologico non è molto diverso da quello della sola lignina.

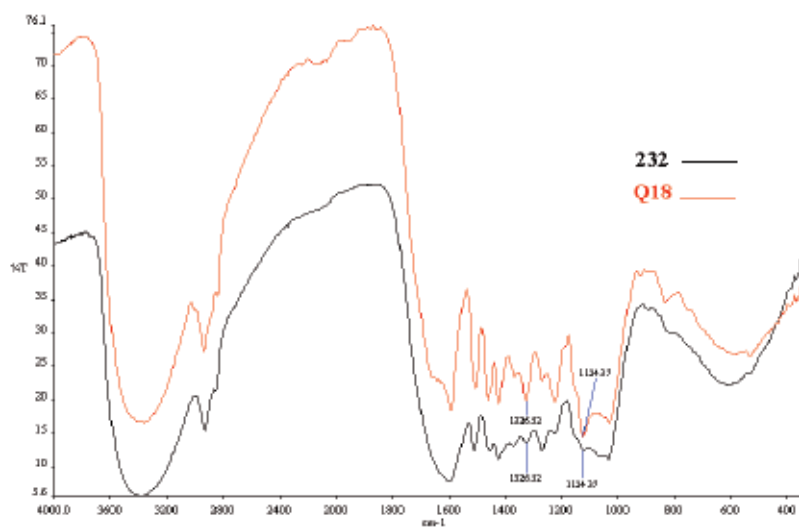


Figura 13. Spettri FTIR di due campioni di quercia, uno proveniente dal sito di Pisa (Q18) ed uno dal sito di San Lorenzo a Greve (232): in quest'ultimo si è persa gran parte della siringil-lignina, come evidente dal sensibile abbassamento dei segnali a 1330 e 1124 cm^{-1} .

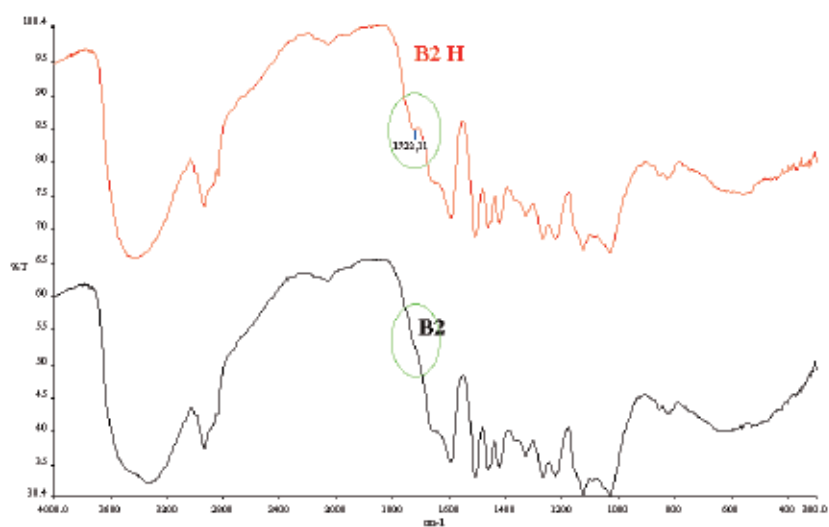


Figura 14. Spettri FTIR di un campione di olmo proveniente da Pisa: lo spettro B2 mostra il campione senza alcun tipo di trattamento, lo spettro B2-H mostra invece lo stesso campione sottoposto ad acidificazione con la stessa procedura prevista per la determinazione della capacità di scambio cationico dovuta ai carbossili salificati. Come si può osservare, nello spettro B2-H diviene evidente il picco a 1720 cm^{-1} , dovuto alla presenza dei gruppi carbossilici acidi, mentre questo è quasi del tutto assente nello spettro B2.

Bibliografia

- BROWING 1967: B.L. Browning, *Methods of wood chemistry I*, Interscience Publishers, A Division of John Wiley and Sons Inc., New York 1967
- DE JONG 1977: J. De Jong, *Conservation techniques for old waterlogged wood from shipwrecks found in the Netherlands*, in A.H. Walters (Ed.), *Biodeterioration Investigation Techniques*, Applied Science Publishers, pp. 295-338, Barking 1977
- FAIX 1992: O. Faix, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in S.Y. Lin & C.W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Verlag, Berlin 1992, pp. 83-109
- FENGEL & WEGENER 1984: D. Fengel & G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, W. de Gruyter, New York 1984
- GIACHI 2006: G. Giachi, *Analisi e trattamenti di imbarcazioni di interesse archeologico in territorio italiano*, in Atti del Convegno *La diagnostica e la conservazione di manufatti lignei*, Marsala 9-11 dicembre 2005 (2006), Nardini Ed., Firenze, ISBN 88-404-4151-4, pp. 1-19
- GIACHI et al. 2003: G. Giachi, F. Bettazzi, G. Staccioli, S. Chimichi, *Chemical characterisation of degraded wood in ships discovered in a recent excavation of the Etruscan and Roman harbour of Pisa*, in *Journal of Cultural Heritage* 4 (2), 2003, pp. 75-83
- GILARDI et al. 1995: G. Gilardi, L. Abis, A.E.G. Cass, *Carbon-13 CP/MAS solid-state NMR and FT-IR spectroscopy of wood cell wall biodegradation*, in *Enzyme and Microbial Technology* 17, 1995, pp. 268-275
- HARRINGTON et al. 1964: K.J. Harrington, H.G. Higgins, A.J. Michell, *Infrared spectra of Eucalyptus regnans F. Muell and Pinus radiata D. Don.*, in *Holzforschung* 18, 1964, pp. 108-113
- HATTORI et al. 1993: T. Hattori, J.I. Kajihara, H. Shorono, Y. Yamamoto, M. Shimada, *Formate and oxalate esters in lignin obtained from bagasse degraded by *Lentinus edodes**, in *Mokuzai Gakkaishi* 39, 1993, pp. 1317-1321
- HEDGES et al. 1985: J.I. Hedges, G.K. Cowie, J.R. Ertel, R.J. Barbour, P.G. Hatcher, *Degradation of carbohydrates and lignin in buried woods*, in *Geochimica Cosmochimica Acta* 49, 1985, pp. 701-711
- HEDGES 1990: J.I. Hedges, *The Chemistry of Archaeological Wood*, in R.M. Rowell & R.J. Barbour (Eds.), *Archaeological Wood - Properties, Chemistry, and Preservation*, Advances in Chemistry Series 225, American Chemical Society, Washington DC 1990, pp. 111-140
- HOFFMANN & JONES 1990: P. Hoffmann, M.A. Jones, *Structure and degradation process for waterlogged archaeological wood*, in R.M. Rowell & R.J. Barbour (Eds.), *Archaeological Wood - Properties, Chemistry, and Preservation*, Advances in Chemistry Series 225, American Chemical Society, Washington DC 1990, pp. 35-65
- KIM 1990: Y.S. Kim, *Chemical characterisation of waterlogged archaeological wood*, in *Holzforschung*, 44, 1990, pp. 169-172
- KIM & SINGH 2000: Y.S. Kim, A.P. Singh, *Micromorphological characteristics of wood biodegradation in wet environments: a review*, in *IAWA Journal* 21 (2), 2000, pp. 135-155
- MATTEOLI et al. 1992: U. Matteoli, G. Menchi, G. Staccioli, U. Tamburini, *Acid groups structure in wood as shown using selective reduction*, in *Holz als Roh- und Werkstoff* 50 (11), 1992, pp. 438-440
- MENCHI et al. 1997: G. Menchi, U. Matteoli, G. Staccioli, *Changes in the acid structure of wood due to ageing and fossilisation processes*, in *Wood Science and Technology* 31 (5), 1997, pp. 391-397
- NELSON et al. 1995: B.C. Nelson, M.A. Gowi, J.I. Hedges, R.A. Blanchette, *Soft-rot fungal degradation of lignin in 2700 year old archaeological woods*, in *Holzforschung* 49, 1995, pp. 1-10
- OBST et al. 1991: J.R. Obst, N.J. McMillan, R.A. Blanchette, D.J. Christensen, O. Faix, J.S. Han, T.A. Kuster, L.L. Landucci, R.H. Newman, R.C. Pettersen, V.H. Schwandt, M.F. Wesolowski, *Characterization of Canadian Arctic fossil woods in Tertiary Fossil Forests of the Geodetic Hills, Axel Heiberg Island, Arctic Archipelago*, in R.L. Christie & N.J. McMillan (Eds.), *Geological Survey of Canada, Bulletin* 403, 1991, pp. 123-146
- PASSIALIS 1997: C.N. Passialis, *Physico-chemical characteristic of waterlogged archaeological wood*, in *Holzforschung*, 51, 1997, pp. 111-113
- PIZZO et al. 2006: B. Pizzo, G. Giachi, L. Fiorentino, *Metodi di caratterizzazione chimica del legno fossile imbibito*, in Atti del Convegno *La diagnostica e la conservazione di manufatti lignei*, Marsala 9-11 dicembre 2005, Nardini Ed., Firenze, 2006, ISBN 88-404-4151-4, pp. 1-9
- SALVINI et al. 2006: A. Salvini, M. Fioravanti, A. Ughi, M. Bertini, *Caratterizzazione del degrado del legno archeologico mediante analisi spettroscopica FT-IR delle farine di legno*, in Atti del Convegno *La diagnostica e la conservazione di manufatti lignei*, Marsala 9-11 dicembre 2005, Nardini Ed., Firenze, 2006, ISBN 88-404-4151-4, pp. 1-5
- SCHNIEWIND 1990: A.P. Schniewind, *Physical and Mechanical Properties of Archaeological Wood*, in R.M. Rowell & R.J. Barbour (Eds.), *Archaeological Wood - Properties, Chemistry, and Preservation*, Advances in Chemistry Series 225, American Chemical Society, Washington DC 1990, pp. 87-109
- SIVONEN et al. 2003: H. Sivonen, M. Nuopponen, S.L. Maunu, F. Sundholm, T. Vuorinen, *Carbon-Thirteen Cross-Polarization Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Studies of Thermally Modified Wood Exposed to Brown and Soft Rot Fungi*, in *Applied Spectroscopy* 57 (3), 2003, pp. 266-273
- STACCIOLI & TAMBURINI 1989: G. Staccioli & U. Tamburini, *Carboxyls of cellulose and wood*, in *Holz als Roh- und Werkstoff* 47 (3), 1989, pp. 111-115
- STACCIOLI et al. 1994: G. Staccioli, G. Menchi, U. Matteoli, *Occurrence and importance of carboxyl ester groups in some lignocellulosic materials*, in *Holz als Roh- und Werkstoff* 52 (4), 1994, pp. 215-217
- TAPPI 1996-7: Technical Association of Pulp and Paper Industry, T204, T207, T211, T222, 360 Lexington AM., New York 1996-7
- UÇAR et al. 1996: G. Uçar, G. Staccioli, M. Stoll, *Chemical composition and ultrastructure of a fossil wood from the genus of ancestral sequoia*, in *Holz als Roh- und Werkstoff* 54 (6), 1996, pp. 411-421
- VANE 2003: C.H. Vane, *Monitoring Decay of Black Gum Wood (*Nyssa sylvatica*) During Growth of the Shiitake Mushroom (*Lentinula edodes*) Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy*, in *Applied Spectroscopy* 57 (5), 2003, pp. 514-517

Note

- 1 KIM & SINGH 2000
- 2 SCHNIEWIND 1990
- 3 HOFFMAN & JONES 1990, KIM 1990, PASSIALIS 1997
- 4 HEDGES et al. 1985, NELSON et al. 1995
- 5 HEDGES 1990
- 6 MATTEOLI et al. 1992, MENCHI et al. 1997
- 7 STACCIOLI & TAMBURINI 1989
- 8 GIACHI 2006
- 9 TAPPI 1996-7
- 10 UÇAR et al. 1996, GIACHI et al. 2003
- 11 BROWNING 1967
- 12 HEDGES 1990, PIZZO et al. 2006
- 13 STACCIOLI et al. 1994
- 14 SALVINI et al. 2006
- 15 I risultati completi di questa caratterizzazione sono attualmente in attesa di una specifica pubblicazione
- 16 HARRINGTON et al. 1964
- 17 OBST et al. 1991, FAIX 1992
- 18 OBST et al. 1991
- 19 SIVONEN 2003, VANE 2003
- 20 VANE 2003
- 21 OBST et al. 1991, GILARDI et al. 1995
- 22 FENGEL & WEGENER 1984
- 23 HATTORI et al. 1993
- 24 FENGEL & WEGENER 1984
- 25 DE JONG 1977