ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ ỔN ĐỊNH KÍCH THƯỚC GỖ KHẢO CỔ NGẬP NƯỚC BẰNG KERATIN VÀ TREHALOSE

Đào Thanh Hải[1], Nguyễn Đức Thành[2, *]

[1] *Khoa Nông Lâm, Trường Đại học Tây Bắc*

[2] *Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng, Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam*

[*] *Email: nguyenducthanh.fuv@gmail.com*

TÓM TẮT

Nghiên cứu này đánh giá hiệu quả bảo tồn gỗ khảo cổ ngập nước bằng 3 phương pháp xử lý: Keratin kết hợp $MgSO_4$ (PP1), keratin (PP2) và trehalose (PP3). Mẫu thử nghiệm là gỗ khảo cổ thuộc chi Trà (*Camellia* sp.) khai quật tại Hoàng thành Thăng Long, Thành phố Hà Nội, có mức độ phân hủy từ trung bình đến nặng (U_{max} trung bình 398%, dao động 366-430%). Các mẫu (kích thước 2×2×1 cm) được chia thành hai nhóm xử lý riêng biệt: Một nhóm ngâm tẩm bằng dung dịch keratin 50% (kèm hoặc không kèm bước xử lý $MgSO_4$ bổ sung) và một nhóm ngâm tẩm bằng dung dịch trehalose với nồng độ tăng dần từ 10-70%; quá trình ngâm tẩm được thực hiện ở 50°C. Hiệu quả bảo tồn được đánh giá thông qua phần trăm tăng khối lượng (*R*), độ co rút theo ba chiều và hệ số chống co rút (ASE). Kết quả cho thấy, lượng hóa chất thấm vào gỗ cao ở cả 3 phương pháp, đạt 201%, 231% và 263% tương ứng với PP2, PP1 và PP3. Hệ số ASE trung bình của PP1, PP2 và PP3 lần lượt là 79,5%, 80,2% và 83,2%, vượt ngưỡng yêu cầu 75%. Phân tích ANOVA một chiều và kiểm định Tukey HSD (α=0,05, n=10) xác nhận PP3 (trehalose) cho ASE cao hơn có ý nghĩa thống kê so với PP1 (p=0,031), trong khi PP2 và PP3 không khác biệt đáng kể (p=0,142). Quan sát ngoại quan cho thấy, xử lý keratin duy trì màu sắc gỗ tự nhiên tốt hơn, trong khi trehalose làm tối màu bề mặt gỗ. Mẫu xử lý bằng keratin (PP2) xuất hiện vết nứt nhỏ trên bề mặt. Kết quả bước đầu cho thấy, cả keratin và trehalose là các vật liệu có nguồn gốc sinh học, có tiềm năng ứng dụng trong bảo tồn gỗ khảo cổ. Đây là kết quả nghiên cứu bước đầu về hiệu quả ổn định kích thước; các đánh giá về độc tính, độ bền lâu và tác động môi trường cần được thực hiện trước khi khẳng định khả năng thay thế polyethylene glycol truyền thống.

Từ khóa: *Bảo tồn gỗ khảo cổ, gỗ ngập nước, hệ số chống co rút, keratin, trehalose.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hoàng thành Thăng Long, Thành phố Hà Nội được UNESCO công nhận là Di sản Văn hóa Thế giới vào năm 2010, là một trong những địa điểm khảo cổ quan trọng của Việt Nam với hàng nghìn hiện vật được khai quật thuộc các triều đại Lý, Trần, Lê và Nguyễn. Trong số các hiện vật này, gỗ khảo cổ ngập nước (waterlogged wood – WW) chiếm tỷ lệ đáng kể và có giá trị đặc biệt trong việc nghiên cứu lịch sử, kiến trúc và kỹ thuật chế tác của các thời kỳ. Tuy nhiên, loại vật liệu này đang đối mặt với nguy cơ xuống cấp nghiêm trọng sau khi được khai quật và tiếp xúc với điều kiện môi trường bên ngoài [1, 2]. Vì vậy, việc nghiên cứu và lựa chọn các giải pháp bảo tồn phù hợp nhằm duy trì tính toàn vẹn và giá trị của các hiện vật gỗ là yêu cầu cấp thiết.

Trong quá trình tồn tại lâu dài dưới điều kiện ngập nước và thiếu oxy, WW thường bị suy giảm đáng kể về cấu trúc và tính chất cơ học. Các thành phần polysaccharide trong vách tế bào, đặc biệt là cellulose và hemicellulose bị vi sinh vật phân hủy, trong khi lignin được bảo tồn tương đối tốt hơn, tạo nên một cấu trúc xốp, yếu và chứa lượng nước cao [3-5]. Khi hiện vật được đưa ra khỏi môi trường chôn vùi, nước trong ruột tế bào và vách tế bào bốc hơi nhanh chóng, dẫn đến hiện tượng co ngót, biến dạng, nứt vỡ và mất ổn định kích thước [6, 7]. Những thay đổi này thường mang tính không thể đảo ngược và có thể làm mất hoàn toàn hình dạng ban đầu của hiện vật [8, 9]. Do đó, việc xử lý ổn định cấu trúc và kích thước gỗ trước khi sấy khô được xem là bước quan trọng và bắt buộc trong quy trình bảo tồn gỗ khảo cổ ngập nước.

Hiện nay, polyethylene glycol (PEG) là hóa chất được sử dụng phổ biến trong bảo tồn gỗ khảo cổ nhờ giá thành thấp và quy trình đơn giản [8, 10-12]. Tuy nhiên, PEG có nhiều hạn chế như có nguồn gốc từ dầu mỏ, thời gian xử lý dài, gây tối

màu hiện vật, ảnh hưởng đến sức khỏe trong quá trình tẩm [13]. Trước bối cảnh đó, các vật liệu xanh như keratin và trehalose đang được nghiên cứu như giải pháp thay thế tiềm năng [12, 14-16].

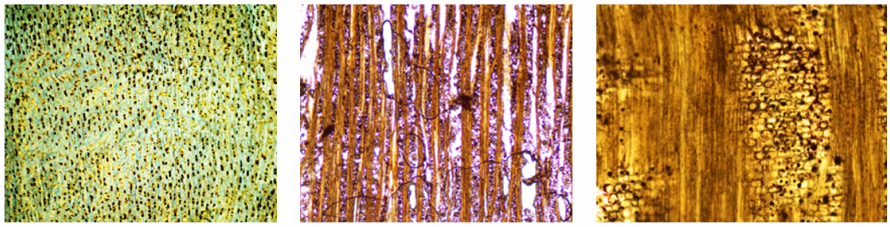
Keratin thu hồi từ lông vũ có khối lượng phân tử thấp (MW ≈ 750) hơn so với keratin thu hồi từ lông cừu hoặc tóc [15, 17-18], giúp dễ thấm vào cấu trúc vi mô của gỗ. Muối magie sulfat ($MgSO_4.7H_2O$) có khả năng kết hợp với keratin giúp ổn định cấu trúc vách tế bào nhờ tính ổn định hóa học và khả năng hạn chế hút ẩm [15]. Trehalose là một loại đường đôi được chiết xuất từ tảo biển, không độc hại, dễ tan trong nước, có khả năng giữ màu sắc gỗ và có thể loại bỏ khỏi gỗ bằng cách ngâm nước [15, 19].

Do đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá và so sánh hiệu quả ổn định kích thước của 3 phương pháp xử lý bảo tồn: Keratin + $MgSO_4$(PP1), keratin (PP2) và trehalose (PP3) đối với WW khai quật tại trung tâm Hoàng thành Thăng Long. Kết quả là cơ sở khoa học bước đầu để lựa chọn vật liệu bảo tồn xanh, an toàn và phù hợp với điều kiện thực tiễn tại Việt Nam.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Gỗ khảo cổ: Mẫu thuộc chi Trà (*Camellia* sp.) được khai quật từ khu vực trung tâm Hoàng thành Thăng Long. Từ mẫu gỗ lớn, cắt lấy mẫu thí nghiệm kích thước 2×2×1 cm (tiếp tuyến×xuyên tâm×dọc thớ), n=10 mẫu/công thức.



Mặt cắt ngang | Mặt cắt tiếp tuyến | Mặt cắt xuyên tâm

Hình 1. Cấu tạo thô đại và hiển vi mẫu gỗ khảo cổ được sử dụng

Hóa chất sử dụng: Keratin (KERATIDE®, MW ≈ 750, được sản xuất từ lông vịt, Toyo Feather Industry, Nhật Bản); $MgSO_4.7H_2O$ (Xilong Scientific, Trung Quốc); trehalose (TREHA®, MW = 342, Hayashibara, Nhật Bản).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Xác định mức độ phân hủy của gỗ khảo cổ

Độ hút nước tối đa (U_{max}, %) là thông số phản ánh tình trạng của WW, được sử dụng để đánh giá mức độ phân hủy của WW [6]. Độ hút nước tối đa (U_{max}) tính bằng % và được xác định theo công thức sau:

$$U_{max} = \frac{m_w - m_0}{m_0} \times 100$$

Trong đó: m_w là khối lượng mẫu thử bão hòa với nước (g); m_0 là khối lượng của mẫu thử sau khi sấy khô kiệt (g).

Mức độ phân hủy của WW được đánh giá theo Rowell và Barbour (1990) [8] như sau:

- Gỗ ít bị phân hủy: $U_{max} < 185\%$.

- Gỗ bị phân hủy trung bình: $185 \leq U_{max} < 400\%$.

- Gỗ bị phân hủy nặng: $U_{max} \geq 400\%$.

2.2.2. Các bước xử lý ngâm tẩm

Mẫu bão hòa nước được chuẩn bị bằng cách ngâm trong nước cất dưới áp suất thấp (0,1 MPa) đến khi không còn bọt khí thoát ra. Cân xác định khối lượng và đo kích thước mẫu để xác định thể tích của mỗi mẫu, đồng thời chụp ảnh để đánh giá hệ số chống co rút.

Mẫu bão hòa nước được chia thành 3 nhóm xử lý:

- PP1 (keratin + $MgSO_4$): Ngâm trong dung dịch keratin 50% (w/w) ở 50°C trong 4 tuần, sau đó thay bằng dung dịch $MgSO_4.7H_2O$ 50% (w/w) ở 50°C trong 1 tuần.

- PP2 (keratin): Ngâm trong dung dịch keratin 50% (w/w) ở 50°C trong 5 tuần.

- PP3 (trehalose): Ngâm theo quy trình 5 giai đoạn với nồng độ tăng dần 10% → 20% → 30% → 40% → 50% → 60% → 70% (w/w), mỗi giai đoạn 1 tuần ở 50°C; tổng thời gian 7 tuần. Thời gian ngâm tẩm không đồng nhất giữa các công thức (PP1 và PP2 kéo dài 5 tuần, PP3 kéo

dài 7 tuần do quy trình tăng nồng độ theo bậc). Sự khác biệt về thời gian và lộ trình nồng độ là một yếu tố có thể ảnh hưởng đến lượng hóa chất thấm vào gỗ. Do đó, khi so sánh hiệu quả giữa các loại vật liệu, yếu tố này được xem là một hạn chế của thiết kế thí nghiệm và được trình bày trong mục 3.

Mẫu thử sau đó được để cân bằng ẩm trong tủ bảo ôn ở độ ẩm tương đối 60% và nhiệt độ khoảng 20°C đến khi đạt khối lượng không đổi. Các mẫu sau đó được chụp ảnh để tính toán xác định hệ số chống co rút. Cuối cùng, mẫu thử được sấy khô kiệt để xác định phần trăm tăng khối lượng.

2.2.3. Đánh giá hiệu quả bảo tồn

Sự ổn định kích thước của mẫu thử được đánh giá dựa vào hệ số chống co rút và độ tăng khối lượng của gỗ sau khi xử lý. Hệ số chống co rút (ASE) biểu thị tỷ lệ % độ co rút của gỗ trước và sau khi xử lý. Giá trị này được tính toán từ phân tích hình ảnh mẫu trước và sau khi xử lý bằng phần mềm Image-J. Công thức tính như sau:

$$\mathrm{ASE} = \frac{\beta_0 - \beta_1}{\beta_0} \times 100$$

Trong đó: β_0 là độ co rút của gỗ trước khi xử lý; β_1 là độ co rút của gỗ sau khi xử lý.

Độ co rút của gỗ được xác định theo TCVN 10737-13:2023 [20]. Do tiêu chuẩn này chỉ quy định phương pháp xác định co rút theo phương xuyên tâm và tiếp tuyến, độ co rút theo phương dọc thớ được xác định theo cùng nguyên tắc đo. Công thức tính như sau:

$$\beta = \frac{l_{max} - l_{min}}{l_{max}}$$

Trong đó: β là độ co rút tuyến tính gỗ, %; l_{max} là kích thước mẫu ở trạng thái bão hòa nước, mm; l_{min} là kích thước mẫu ở trạng thái cân bằng ẩm, mm.

Xác định phần trăm tăng khối lượng (R, %) theo Nguyen và cs (2018) [15] được tính bằng tỷ lệ % giữa khối lượng tăng lên của mẫu gỗ sau xử lý so với khối lượng của mẫu trước khi xử lý theo công thức sau:

$$R = \frac{m_t}{m_{em}} \times 100 = \left(\frac{m_{em+i} - m_{em}}{m_{em}}\right) \times 100$$

Trong đó: m_t là khối lượng của hóa chất, g; m_{em+I} là khối lượng khô kiệt của mẫu sau xử lý, g; m_{em} là khối lượng khô kiệt ước tính của mẫu trước xử lý, g.

Khối lượng khô kiệt ước tính của mẫu m_{em} (g) trước xử lý được tính theo công thức sau:

$$m_{em} = \frac{m_w}{U_{max}+1}$$

Trong đó: m_w là khối lượng mẫu thử ở điều kiện độ hút nước tối đa, g; U_{max} là độ hút nước tối đa của mẫu, %. Trong công thức trên, U_{max} được đưa vào dưới dạng số thập phân (ví dụ 398% tương ứng 3,98), tức $m_{em} = m_w/(1 + U_{max}/100)$.

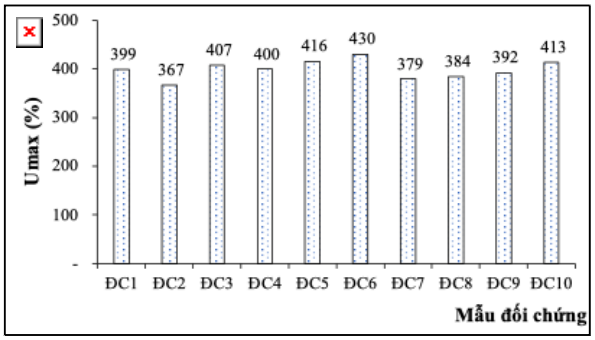
Đánh giá hiệu quả xử lý bảo tồn theo Babiński và cs (2014) [6]: Mẫu sau khi xử lý có giá trị ASE ≥ 75% được coi đạt yêu cầu.

2.2.4. Phân tích thống kê

Số liệu được trình bày dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn (SD). Phân tích phương sai một chiều (ANOVA) và kiểm định so sánh bội Tukey HSD (α=0,05) được sử dụng để xác định sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa 3 công thức. Phân tích thực hiện bằng phần mềm R phiên bản 4.0.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Mức độ phân hủy của WW



Hình 2. Độ hút nước tối đa (U_{max}) của các mẫu WW thí nghiệm

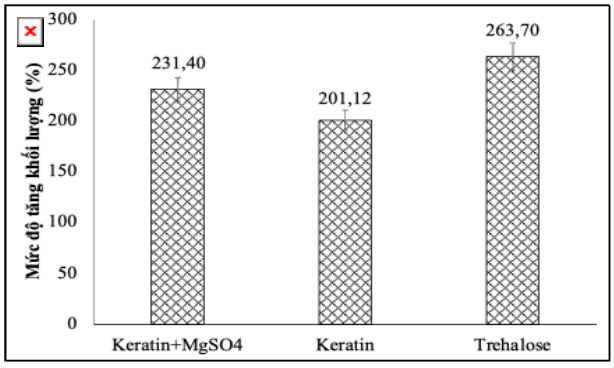
Kết quả xác định độ hút nước tối đa (U_{max}) cho thấy, các mẫu gỗ khảo cổ có U_{max} dao động từ 366-430% (trung bình 398%) (Hình 2). Theo phân loại của Rowell và Barbour (1990) [8], mẫu gỗ sử dụng trong nghiên cứu bị phân hủy ở mức từ trung bình đến nặng. Cụ thể, trong 10 mẫu khảo sát có 5 mẫu thuộc mức phân hủy trung bình (185% ≤ U_{max} < 400%) và 5 mẫu thuộc mức phân hủy nặng (U_{max} ≥ 400%); giá trị trung bình (398%) nằm sát

ngưỡng phân định giữa hai mức. Gỗ ở mức phân hủy này đặc trưng bởi sự mất đi phần lớn cellulose và hemicellulose trong vách tế bào, tạo ra độ rỗng xốp lớn trong cấu trúc gỗ [11, 21].

3.2. Phần trăm tăng khối lượng (*R*) sau ngâm tẩm

Kết quả *R* của 3 phương pháp xử lý được thể hiện ở hình 3. Lượng hóa chất thấm vào gỗ ở PP2 (keratin) là nhỏ nhất với 201±18%, tiếp theo là PP1 (keratin + $MgSO_4$) với 231±22% và cao nhất là PP3 (Trehalose) với 263±25%. Phân tích ANOVA cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa giữa 3 phương pháp ($F(2,27) = 20,13$; $p<0,001$). Kiểm định Tukey HSD cho thấy, cả 3 công thức khác biệt có ý nghĩa thống kê theo cặp: PP3 cao hơn PP1 ($p=0,008$) và PP2 ($p<0,001$), đồng thời PP1 cao hơn PP2 ($p=0,013$). Kết quả này thống nhất với các nhóm chữ cái (a, b, c) trình bày ở bảng 2.

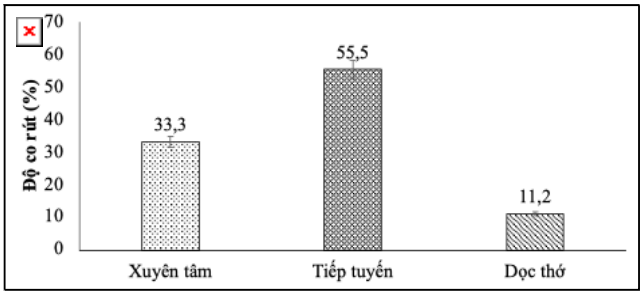
Kết quả này phản ánh sự khác biệt về khối lượng phân tử và đặc tính khuếch tán của 3 hóa chất. Trehalose (MW = 342) với kích thước phân tử nhỏ và độ tan cao trong nước có khả năng khuếch tán dễ dàng hơn vào cấu trúc vi lỗ của gỗ bị phân hủy từ trung bình đến nặng, dẫn đến *R* cao nhất. Keratin (MW ≈ 750) có kích thước phân tử lớn hơn, làm hạn chế khả năng thâm nhập vào các vi lỗ nhỏ trong vách tế bào [15, 17]. Việc bổ sung $MgSO_4$ trong PP1 cải thiện *R* so với keratin đơn lẻ. Sự gia tăng này có thể liên quan đến việc muối magie sulfat kết tinh và lắng đọng bổ sung trong khoang tế bào; tuy nhiên đây mới là giả thuyết và cần được kiểm chứng bằng phân tích hiển vi (SEM-EDX) trong nghiên cứu tiếp theo [17]. Nhìn chung, cả 3 phương pháp đều cho *R* trên 200%, phù hợp với yêu cầu bảo tồn gỗ ở mức phân hủy từ trung bình đến nặng [6].



Hình 3. Phần trăm tăng khối lượng (*R*) sau xử lý ngâm tẩm

3.3. Độ co rút của WW chưa xử lý

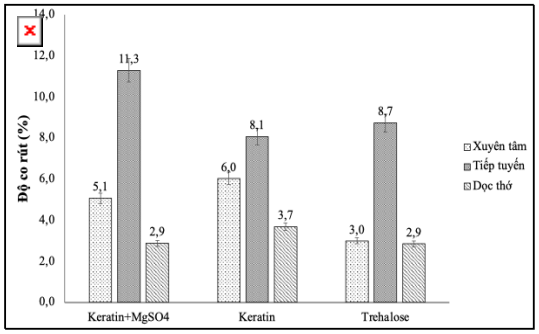
Mẫu đối chứng không xử lý có độ co rút rất lớn ở cả 3 chiều: Xuyên tâm (R)=33,3±3,1%, tiếp tuyến (T)=55,5±4,8% và dọc thớ (L)=11,2±2,6% (Hình 4). Tỉ lệ co rút T > R > L phù hợp với quy luật giải phẫu gỗ, nhưng giá trị cao bất thường xác nhận mức độ phân hủy nặng của mẫu thử. Tỉ số T:R ≈ 1,67 phản ánh tính dị hướng co ngót đặc trưng của WW bị phân hủy trung bình đến nặng [12, 21]. Các giá trị này ước tính cao hơn khoảng 3-5 lần so với gỗ hiện đại cùng chi [22], cho thấy mức độ phân hủy nghiêm trọng của polysaccharide trong vách tế bào [8]. Độ co ngót cao là cơ sở cho thấy sự cần thiết của xử lý bảo tồn trước khi sấy khô hiện vật.



Hình 4. Độ co rút theo 3 chiều của mẫu WW chưa qua xử lý

3.4. Độ co rút của WW sau xử lý

Sau xử lý ngâm tẩm, độ co rút giảm đáng kể ở cả 3 chiều (Hình 5, Bảng 1).



Hình 5. Độ co rút theo 3 chiều của mẫu WW sau xử lý bằng ba phương pháp bảo tồn

Kết quả phân tích phương sai một chiều (ANOVA) cho thấy, cả 3 chiều co rút đều có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê rất cao giữa các nghiệm thức (Bảng 1). Chiều xuyên tâm cho $F(3,36)=1.171,87$ ($p<0,001$), chiều tiếp tuyến $F(3,36)=718,59$ ($p<0,001$) và chiều dọc thớ $F(3,36)=152,27$ ($p<0,001$). Điều này khẳng định, tất cả các phương pháp xử lý đều có tác động rõ

rệt đến khả năng ổn định kích thước của WW so với mẫu đối chứng không xử lý.

Ở chiều xuyên tâm: Kiểm định Tukey HSD phân tách các nghiệm thức thành 3 nhóm. Mẫu đối chứng có co rút xuyên tâm cao nhất (33,3±3,1%, nhóm a). Trong 3 công thức xử lý, PP3 (trehalose) có co rút thấp nhất (3,0±0,8%, nhóm b), PP2 (keratin) có co rút cao nhất (6,0±1,4%, nhóm c), còn PP1 (keratin+$MgSO_4$) ở mức trung gian (5,1±1,2%, nhóm bc) và không khác biệt có ý nghĩa so với cả PP2 lẫn PP3. So với đối chứng, PP3 đạt mức giảm co rút xuyên tâm lớn nhất, khoảng 91,0%.

Theo chiều tiếp tuyến: Cả 3 nghiệm thức xử lý thuộc cùng nhóm b, không khác biệt nhau có ý nghĩa thống kê (p>0,05), với co rút dao động từ 8,1±1,8% (PP2) đến 11,3±2,1% (PP1), giảm 79,6-85,4% so với đối chứng (55,5±4,8%). Kết quả này cho thấy, ở chiều tiếp tuyến - chiều có biên độ co rút lớn nhất, hiệu quả của 3 phương pháp là tương đương nhau.

Bảng 1. Độ co rút của WW sau xử lý bằng các phương pháp khác nhau

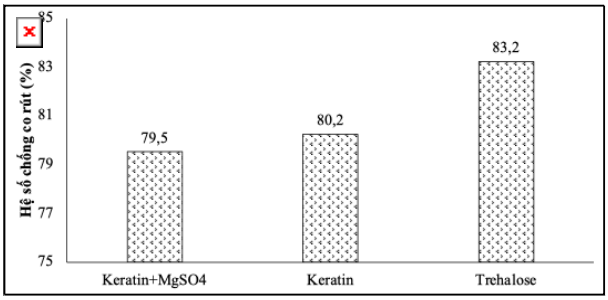
Phương pháp	Co rút R (%)	Co rút T (%)	Co rút L (%)
Đối chứng	$33,3±3,1^{a}$	$55,5±4,8^{a}$	$11,2±2,6^{a}$
PP1 (keratin+$MgSO_4$)	$5,1±1,2^{bc}$	$11,3±2,1^{b}$	$2,9±0,6^{b}$
PP2 (keratin)	$6,0±1,4^{c}$	$8,1±1,8^{b}$	$3,7±0,7^{b}$
PP3 (trehalose)	$3,0±0,8^{b}$	$8,7±1,6^{b}$	$2,9±0,5^{b}$
F (ANOVA)	1171,87	718,59	152,27
p-value	<0,001	<0,001	<0,001

Ghi chú: R: Xuyên tâm; T: Tiếp tuyến; L: Dọc thớ. Các chữ cái ở dạng chỉ số trên (a, b, c) trong mỗi cột thể hiện kết quả phân nhóm theo kiểm định Tukey HSD (α=0,05) áp dụng riêng cho từng chiều co rút; trong cùng một cột, các giá trị mang chữ cái khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê.

Tại chiều dọc thớ: Tương tự chiều tiếp tuyến, 3 công thức xử lý cùng thuộc nhóm b với co rút từ 2,9±0,5% (PP3) đến 3,7±0,7% (PP2), giảm 67,0-74,1% so với đối chứng (11,2±2,6%). Sự không khác biệt giữa các nghiệm thức ở chiều dọc thớ phản ánh đặc tính giải phẫu của gỗ: Co rút theo chiều thớ được chi phối bởi góc microfibril của lớp S2, ít nhạy cảm hơn với nồng độ và loại chất bảo tồn [8, 9].

3.5. Hệ số chống co rút (ASE)

Hệ số chống co rút (ASE) là chỉ tiêu tổng hợp quan trọng nhất để đánh giá hiệu quả bảo tồn WW. Hệ số ASE trung bình của PP1, PP2 và PP3 lần lượt là 79,5%, 80,2% và 83,2%, vượt ngưỡng yêu cầu 75% [8]. Phân tích ANOVA cho thấy có sự khác biệt có ý nghĩa giữa các phương pháp ($F(2,27)=4,87$, $p=0,016$). Kiểm định Tukey HSD cho thấy PP3 (trehalose) khác biệt có ý nghĩa so với PP1 (p=0,031), trong khi PP2 và PP3 không khác biệt đáng kể (p=0,142) và PP1 và PP2 cũng không khác biệt (p=0,732). Kết quả này chỉ ra rằng, trehalose cho hiệu quả ổn định kích thước tổng thể cao hơn có ý nghĩa thống kê so với keratin kết hợp $MgSO_4$ và tương đương với xử lý keratin đơn lẻ.



Hình 6. Hệ số chống co rút (ASE) của 3 phương pháp xử lý

Hiệu quả cao của trehalose có thể được giải thích bởi khả năng khuếch tán sâu vào vách tế bào nhờ kích thước phân tử nhỏ (MW = 342) và tính ưa nước mạnh, giúp trehalose thay thế hiệu quả các phân tử nước liên kết trong vách tế bào sau khi sấy khô [16, 23-24]. Trong khi đó, keratin tác động chủ yếu thông qua cơ chế gia cường hóa học (chemical consolidation) của chuỗi protein tác dụng với lignin trong vách tế bào gỗ [17]. Sự bổ sung $MgSO_4$ trong PP1 tuy cải thiện *R* nhưng không dẫn đến tăng ASE có ý nghĩa thống kê so

với PP2, gợi ý rằng lợi thế về khối lượng tẩm thêm không hoàn toàn chuyển thành ổn định kích thước tốt hơn.

So với kết quả nghiên cứu của Nguyen và cs (2018) [15] trên gỗ khảo cổ cùng địa điểm, xu hướng chung là nhất quán: Cả keratin và trehalose đều giúp cải thiện đáng kể độ ổn định kích thước và đạt ngưỡng ASE yêu cầu. Tuy nhiên, nghiên cứu hiện tại thực hiện trên bộ mẫu chi Trà (*Camellia* sp.) có mức phân hủy từ trung bình đến nặng, trehalose cho ASE trung bình cao hơn có ý nghĩa thống kê so với PP1. Kết quả này làm rõ thêm và định lượng hóa sự khác biệt giữa các vật liệu mà công bố của Nguyen và cs (2018) [15] chưa đề cập đầy đủ.

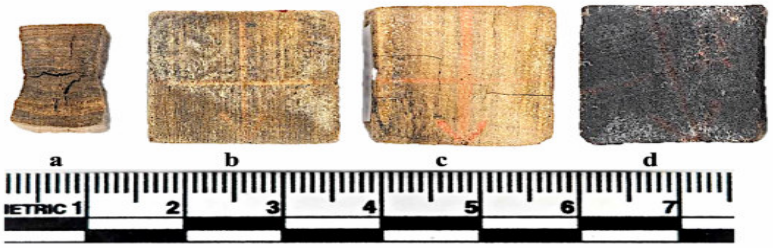
Bảng 2. Kết quả phần trăm tăng khối lượng (*R*) và hệ số chống co rút (ASE) của 3 công thức xử lý

Phương pháp	*R* (mean±SD, %)	CLD	ASE (mean±SD, %)	CLD
PP1 (keratin+$MgSO_4$)	231±22	b	79,5±4,2	b
PP2 (keratin)	201±18	c	80,2±4,8	ab
PP3 (trehalose)	263±25	a	83,2±3,5	a
F (ANOVA)	20,13		4,87	
p-value	<0,001		0,016	

Ghi chú: R: Phần trăm tăng khối lượng; ASE: Hệ số chống co rút. CLD: Compact letter display theo Tukey HSD (α=0,05): Các phương pháp mang chữ cái khác nhau khác biệt có ý nghĩa thống kê.

So với công bố trước đây của Nguyen và cs (2018) [15] về hiệu quả của keratin và trehalose đối với WW tại Hoàng thành Thăng Long, nghiên cứu hiện tại có những điểm mới và khác biệt sau: (i) lần đầu tiên đánh giá tổ hợp keratin kết hợp muối magie sulfat ($MgSO_4$, PP1) như một công thức xử lý độc lập và so sánh trực tiếp với keratin đơn lẻ (PP2) và trehalose (PP3) trên cùng một bộ mẫu; (ii) mẫu nghiên cứu thuộc chi Trà (*Camellia* sp.) với mức độ phân hủy từ trung bình đến nặng (U_{max} trung bình 398%), khác với đối tượng và mức phân hủy trong công bố của Nguyen và cs (2018) [15]; (iii) hiệu quả xử lý được đánh giá đồng thời qua phần trăm tăng khối lượng, độ co rút theo cả ba chiều và hệ số chống co rút, kèm phân tích thống kê (ANOVA và kiểm định Tukey HSD) nhằm xác định khác biệt có ý nghĩa giữa các công thức. Những nội dung này bổ sung và mở rộng so với kết quả đã công bố năm 2018 [15], đồng thời cung cấp cơ sở định lượng để lựa chọn vật liệu và quy trình bảo tồn phù hợp với điều kiện Việt Nam.

3.6. Đánh giá màu sắc và hình dạng ngoại quan



Hình 7. Hình dạng và màu sắc gỗ sau xử lý
a) Đối chứng; b) Keratin+$MgSO_4$ (PP1); c) Keratin (PP2); d) Trehalose (PP3)

Quan sát ngoại quan sau thí nghiệm cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa các phương pháp (Hình 7). Mẫu đối chứng không xử lý bị biến dạng hoàn toàn. Mẫu xử lý bằng keratin (PP1, PP2) duy trì hình dạng tốt với màu sắc sáng, gần với màu tự nhiên của gỗ. Tuy nhiên, PP2 (keratin đơn lẻ) xuất hiện vết nứt nhỏ trên bề mặt, cho thấy cần điều chỉnh quy trình để gia tăng tính đồng đều

của keratin trong gỗ, có thể bằng cách tăng nồng độ hoặc thêm chu kỳ ngâm. Mẫu xử lý bằng trehalose (PP3) có hình dạng ổn định tốt nhưng bề mặt tối hơn so với màu gỗ ban đầu. Hiện tượng tối màu có thể liên quan đến quá trình oxy hóa của trehalose trong điều kiện nhiệt độ cao và thời gian ngâm dài [12]. Nghiên cứu tiếp theo cần tập trung thêm về cơ chế tối màu, các biện pháp bổ sung chất chống oxy hóa và xử lý hoàn thiện bề mặt. Bên cạnh đó, cần áp dụng phương pháp đo màu theo hệ CIELAB (L*, a*, b*) để lượng hóa sự thay đổi màu sắc trước và sau xử lý.

4. KẾT LUẬN

Mẫu gỗ khảo cổ thuộc chi Trà (*Camellia* sp.) được khai quật tại Hoàng thành Thăng Long có mức độ phân hủy từ trung bình đến nặng (U_{max} = 398%). Cả 3 phương pháp xử lý bằng keratin và trehalose đều cho *R* trên 200% và ASE vượt ngưỡng yêu cầu 75%. ANOVA và Tukey HSD xác nhận PP3 (trehalose, ASE=83,2±3,5%) cho hệ số chống co rút cao hơn và có ý nghĩa thống kê so với PP1 (keratin+MgSO4, ASE=79,5±4,2%, p=0,031), trong khi không có sự khác biệt đáng kể giữa PP2 (keratin, ASE=80,2±4,8%) và PP3. Xét về màu sắc, phương pháp xử lý bằng keratin duy trì màu tự nhiên của gỗ tốt hơn; trong khi xử lý bằng trehalose làm bề mặt mẫu trở nên sẫm màu. Keratin và trehalose đều là các vật liệu có nguồn gốc sinh học, bước đầu cho thấy tiềm năng ứng dụng trong bảo tồn gỗ khảo cổ tại Việt Nam.

Do nghiên cứu mới đánh giá hiệu quả ổn định kích thước trong thời gian ngắn, cần thực hiện thêm các đánh giá về độc tính, độ bền lâu, khả năng hút ẩm trở lại, sự kết tinh của hóa chất và độ ổn định trong điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm trước khi có thể khẳng định khả năng thay thế PEG truyền thống. Các hướng nghiên cứu tiếp theo cần tập trung vào việc điều chỉnh quy trình xử lý keratin để hạn chế nứt bề mặt cũng như đánh giá hiệu quả trên nhiều loài gỗ ở các mức độ phân hủy khác nhau. Bên cạnh đó, việc kiểm tra độ ổn định của mẫu sau xử lý dưới điều kiện khí hậu nhiệt đới ẩm của Việt Nam là điều cần thiết.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả trân trọng cảm ơn ông Nguyễn Thanh Quang, Giám đốc Trung tâm Bảo tồn Di sản Thăng Long - Hà Nội đã tạo điều kiện cung cấp mẫu gỗ thí nghiệm và Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng đã hỗ trợ trang thiết bị thí nghiệm trong quá trình thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. UNESCO (2013). Preservation of the cultural heritage complex of Thang Long - Ha Noi, 2010-2013. https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000226434. Ngày truy cập 6/8/2026.

[2]. Lê Xuân Phương (2014). Đặc tính cọc gỗ khai quật tại khu vực khảo cổ phía bắc Đoan Môn, Hoàng thành Thăng Long. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Lâm nghiệp, 3*, 102-110.

[3]. Almkvist G, Hocker E, Sahlstedt M, Museums SM (2013). Iron removal from waterlogged wood. Swedish University of Agricultural Sciences: Uppsala, Sweden. WOAM 2013. https://staging.vasamuseet.se/globalassets/vasamuseet/ dokument/ utforska/ t_iron-removal-from-waterlogged-wood.pdf. Ngày truy cập 6/8/2026.

[4]. Andrew H, Dong NT (2024). Discovering Vietnam's ancient capital: The archaeology and history of the imperial citadel of Thang Long-Hanoi. NUS Press. https://doi.org/10.2307/jj.14881621.

[5]. Babiński L (2011). Investigations on pre-treatment prior to freeze-drying of archaeological pine wood with abnormal shrinkage anisotropy. *J Archaeol Sci, 38*, 1709-1715. https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.03.002.

[6]. Babiński L, Izdebska-Mucha D, Waliszewska B (2014). Evaluation of the state of preservation of waterlogged archaeological wood based on its physical properties: Basic density vs. wood substance density. *J Archaeol Sci, 46*, 372-383. https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.03.038.

[7]. Bjurhager I, Halonen H, Lindfors E-L, Iversen T, Almkvist G, Gamstedt E, Berglund L (2012). State of degradation in archeological oak from the 17th century Vasa ship: Substantial strength loss correlates with reduction in (holo)cellulose molecular weight. *Biomacromolecules, 13*, 2521-2527. https://doi.org/10.1021/bm3007456.

[8]. Rowell RM, Barbour RJ (1990). Archaeological wood: Properties, chemistry and preservation. ACS Publication. https://doi.org/10.1021/BA-1990-0225.

[9]. Blanchette RA (2000). A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments. *Int Biodeterior Biodegradation, 46*, 189-204. https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00077-9.

[10]. Broda M, Curling SF, Frankowski M (2021). The effect of the drying method on the cell wall structure and sorption properties of waterlogged archaeological wood. *Wood Sci Technol, 55*, 971-989. https://doi.org/10.1007/s00226-021-01294-6.

[11]. Broda M, Hill CAS (2021). Conservation of waterlogged wood - past, present and future perspectives. *Forests, 12*, 1193. https://doi.org/10.3390/f12091193.

[12]. Christensen M, Kutzke H, Hansen FK (2012). New materials used for the consolidation of archaeological wood-past attempts, present struggles, and future requirements. *J Cult Herit, 13*, S183-S190. https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.02.013.

[13]. Collett H, Bouville F, Giuliani F, Schofield E (2021). Structural monitoring of a large archaeological wooden structure in real time, post PEG treatment. *Forests, 12*, 1788. https://doi.org/10.3390/f12121788.

[14]. Horie C V (2010). Materials for conservation, organic consolidants, adhesives and coatings. Butterworth-Heinemann, London. https://doi.org/10.1016/C2013-0-06273-1.

[15]. Nguyen TD, Kohdzuma Y, Endo R, Sugiyama J (2018). Evaluation of chemical treatments on dimensional stabilization of archeological waterlogged hardwoods obtained from the Thang Long Imperial Citadel site, Vietnam. *J Wood Sci, 64*, 436-443. https://doi.org/10.1007/s10086-018-1719-7.

[16]. Nguyen TD, Wakiya S, Matsuda K, *et al* (2018). Diffusion of chemicals into archaeological waterlogged hardwoods obtained from the Thang Long Imperial Citadel site, Vietnam. *J Wood Sci, 64,* 836-844. https://doi.org/10.1007/s10086-018-1754-4.

[17]. Kawahara Y, Endo R, Kimura T (2002). Conservation treatment for archaeological waterlogged woods using keratin from waste down. *J Text Eng*, *48*(4)*,* 107-110. https://doi.org/10.4188/jte.48.107.

[18]. Kelly CB, Paulo P, Maria OC, Herman JCV (2017). Effect of acid hydrolysis conditions on the degradation properties of cellulose from Imperata brasiliensis fibers. *Procedia Eng, 200*, 244-251. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.035.

[19]. Kılıç N, Kılıç AG (2024). Evaluation of the polyethylene glycol impregnation and vacuum freeze-drying method for waterlogged archaeological wood: Conservation of the Yenikapı 1 shipwreck. *Stud Conserv, 69,* 336-347. https://doi.org/10.1080/00393630.2023.2235222.

[20]. Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 13707-13:2023 Tính chất vật lý và cơ học của gỗ - Phương pháp thử dành cho mẫu nhỏ không khuyết tật từ gỗ tự nhiên - Phần 13: Xác định độ co rút theo phương xuyên tâm và phương tiếp tuyến.

[21]. Nilsson T, Rowell R (2012). Historical wood - structure and properties. *J Cult Herit, 13*, S5-S9. https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.03.016

[22]. Hernández RE, Pontin M (2006). Shrinkage of three tropical hardwoods below and above the fiber saturation point. *Wood Fiber Sci.,38(3),* 474-483.

[23]. Stelzner I, Stelzner J, Fischer B, *et al.* (2024). A multi-technique and multiscale comparative study on the efficiency of conservation methods for the stabilisation of waterlogged archaeological pine. *Sci Rep, 14*, 8681. https:// doi.org/10.1038/s41598-024-58692-6.

[24]. Stelzner J, Gwerder D, Pohmann R, Hamann E, Zuber M, Schuetz P (2025). Stabilisation of waterlogged archaeological wood: The analysis of structural and dimensional changes of different conservation methods using magnetic resonance imaging and X-ray micro-computed tomography. *Sci Rep, 15*, 38481. https://doi.org/10.1038/s41598-025-23385-1.

EVALUATION OF KERATIN AND TREHALOSE TREATMENTS FOR THE CONSERVATION OF WATERLOGGED ARCHAEOLOGICAL WOOD

Dao Thanh Hai[1], Nguyen Duc Thanh[2]

[1]*Faculty of Agriculture and Forestry, Tay Bac University*

[2]*Research Institute of Forest Industry, Vietnam Academy of Forest Sciences*

Abstract

This study evaluated the effectiveness of three treatment methods for the dimensional stabilization of waterlogged archaeological wood: Keratin combined with $MgSO_4$ (PP1), keratin (PP2) and trehalose (PP3). The test specimens were archaeological wood from the *Camellia* genus excavated from the Imperial Citadel of Thang Long, in Hanoi and exhibited moderate to severe degradation, with an average maximum moisture content U_{max} = 398% (range: 366-430%). Specimens measuring 2 × 2 × 1 cm were impregnated with a 50% keratin + 50% $MgSO_4$, 50% keratin or trehalose solutions at concentrations ranging from 10% to 70%, with impregnation conducted at 50°C. Preservation effectiveness was evaluated based on mass increase (*R*), three-dimensional volumetric shrinkage and anti-shrinkage efficiency (ASE). All three methods demonstrated substantial chemical uptake, with maximum mass increases of 231%, 201% and 263% for PP1, PP2 and PP3, respectively. The mean ASE values were 79.5%, 80.2% and 83.2% for PP1, PP2 and PP3, respectively, exceeding the 75% threshold generally considered indicative of effective dimensional stabilization. One-way ANOVA followed by Tukey's HSD test (α=0.05, n=10) showed that PP3 (trehalose) produced a significantly higher ASE than PP1 (p=0.031), whereas no significant difference was observed between PP2 and PP3 (p=0.142). Visual observations indicated that keratin treatment better preserved the natural color of the wood, whereas trehalose treatment caused darkening of the wood surface. Specimens treated with keratin alone (PP2) exhibited minor surface cracking. These preliminary findings indicate that keratin and trehalose, both materials of biological origin, show potential for the dimensional stabilization of waterlogged archaeological wood. However, further investigations of their toxicity, long-term durability, aging behavior and environmental impacts are required before their suitability as alternatives to conventional polyethylene glycol (PEG) treatments can be established. The present study provides initial evidence of their dimensional stabilization performance and establishes a basis for further research into their application in archaeological wood conservation.

Keywords: *Archaeological wood conservation, waterlogged wood, anti-shrink efficiency, keratin, trehalose.*

Ngày nhận bài: 22/6/2026

Ngày chuyển phản biện: 03/7/2026

Ngày thông qua phản biện: 26/8/2026

Ngày duyệt đăng: 29/9/2026