

# TRETIRANJE DRVENIH PREDMETA PODVODNE ARHEOLOGIJE POLIETILENGLIKOLOM (PEG)

Dr Vladislav Zdravković\*, Mr Aleksandar Lovrić\*\*

\* Vanredni profesor Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu

\*\* Asistent na Šumarskom fakultetu Univerziteta u Beogradu

**Izvod:** U ovom radu razmatrana je primena polietilenglikola (PEG) u stabilizaciji i konzerviranju arheoloških predmeta velikih dimenzija koji su bili dugo pod vodom kao što su drveni brodovi. Zaključeno je da je korišćenje PEG-a u ove svrhe prihvatljiv metod, ali se mora voditi računa o temperaturi rastvora prilikom nanošenja, da ne bi došlo do razgradnje ovog jedinjenja.

**Ključne reči:** Polietilenglikol, stabilizacija drveta, hemijsko sušenje drveta.

## TREATMENT OF ARCHAEOLOGICAL WATERLOGGED WOODEN ARTEFACTS BY POLYETHYLENE GLYCOL (PEG)

**Abstract:** In this paper the stabilization and conservation treatment with polyethylene glycol (PEG) of archaeological artefacts after long period being soaked under water such as wooden boats has been discussed. It has been concluded that PEG treatment is acceptable method, but the temperature of solution must be taken carefully to prevent decomposition of polyethylene glycol.

**Key words:** Polyethylene glycol, Wood stabilization, Chemical wood drying.

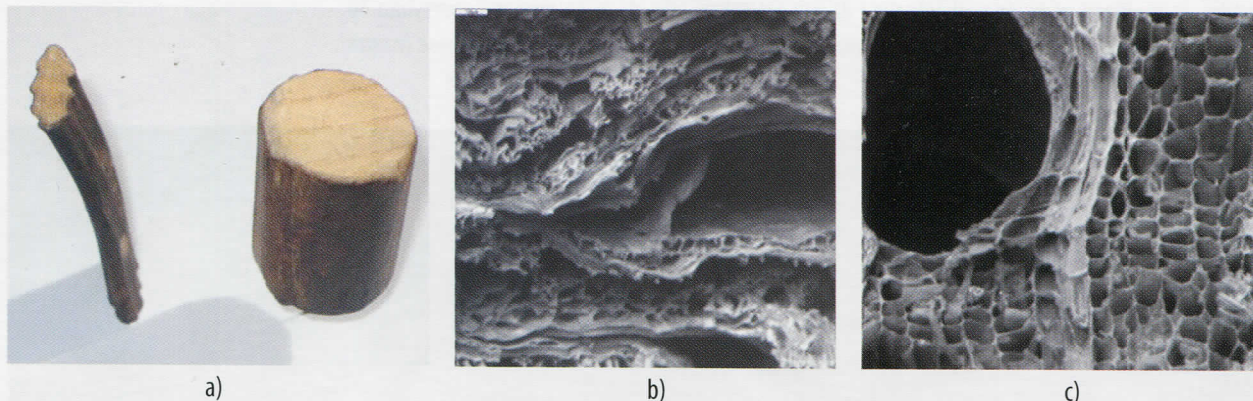
### 1. UVOD

U našim ranijim istraživanjima (Zdravković, 2008) razmatrali smo mogućnosti upotrebe polietilen glikola u tretiranju osetljivih i skupih drvenih predmeta kao što su kundaci za puške, drvene posude i pribor za ishranu, umetnički predmeti od drveta i slično. U svim tim slučajevima u pitanju su bili predmeti malih dimenzija. Međutim, to nije ograničenje u primeni polietilen glikola, njime se mogu tretirati i predmeti velikih dimenzija kao što su drveni brodovi koji su dugo bili potopljeni pod vodom i drugi drveni artefakti.

Drvo koje se duže nalazi u vodi je izloženo raznim uticajima. Supstance rastvorljive u vodi kao što su skrob i šećeri se prve ispiraju u potopljenom drvetu, zajedno sa mineralnim solima, supstancama koje daju boju drvetu, taninima i drugim materijama vezanim za strukturu drveta. Tokom vremena provedenog u vodi putem hidrolize celuloza u ćelijskom zidu se rastvara i ostaje samo ligninska mreža da podupire strukturu drveta. Kao rezultat razgradnje celuloze, pa i lignina, rastojanja između ćelija i molekula se povećavaju, drvo postaje poroznije i više upija vodu, kao sunder. Svi nastali prostori drveta uključujući lumene ćelija i intermolekularne prostore popunjavaju se vodom. Preostali lignin u strukturi ćelijskog zida i apsorbirana voda održavaju oblik drveta.

<sup>1</sup>Rad je deo projekata TR 20105 koji je finansiran sredstvima MNTR Srbije

Problem nastaje kada se potopljeni objekti izvuku na površinu. Ako se ne izvrši konzervacija ovih objekata, voda iz drveta isparava i nastale sile površinske tenzije izazivaju urušavanje već oslabljenog ćelijskog zida (slika 1).



Slika 1: Značaj konzervacije potopljenih objekata: a – nekonzerviran i konzerviran jasenov stub koji su pre sušenja imali isti prečnik. b i c – LV-SEM fotografije nekonzerviranog i konzerviranog jasenovog drveta posle sušenja (snimili Ulrich Schnell - škola za konzervaciju, Kopenhagen; Poul Jensen - Odsek za konzervaciju, Danski Nacionalni muzej)

Figure 1: The importance of conservation: a: Two pieces of the same waterlogged ash pole (same initial diameter), one dried without conservation (the thin piece), the other conserved (the thick piece). b and c: LV-SEM picture of waterlogged ash wood that has been dried without conservation and picture of conserved waterlogged ash wood. (recorded by Ulrich Schnell at the School of Conservation in Copenhagen and by Poul Jensen from the Department of Conservation, the Danish National Museum).

Sa fotografija se jasno može uočiti koliko je značajna prevencija utezanja kod arheološkog drveta izvađenog iz vode. Iznos utezanja zavisi od stepena razgradnje ćelijskog zida i količine vode. Potopljeno drvo se klasifikuje prema količini vode koju sadrži na:

- Klasa I: preko 400% vode
- Klasa II: od 185% do 400% vode
- Klasa III: manje od 185% vode.

Izbor odgovarajuće konzervacije je takođe vrlo bitan. Na slici 2 su prikazani ostaci drveta konzerviranog pomoću alum metode. Nedostatak ove metode je taj što je konzervirano drvo osjetljivo na promenu relativne vlažnosti vazduha, odnosno ono menja svoje dimenzije sa promenom relativne vlažnosti. Na duži period, ove promene mogu dovesti do potpunog uništenja konzerviranog objekta.



Slika 2: Ostaci drveta konzerviranog alum metodom pre mnogo godina. Objekat je razgrađen jer je čuvan u prostoru sa promenjivom relativnom vlažnosti vazduha.

Figure 2: Residue of waterlogged archaeological wood conserved with alum many years ago. The object is nearly pulverised because it was kept in an environment with fluctuating RH.

Za obradu drvenih predmeta koji su dugo boravili u vodi posebno je pogodan metod hemijskog tretmana pomoću polyethylen glycol-a (poznat kao PEG), koji može potpuno da stabilizuje drvo i spreči greške koje mogu nastati kasnije-prilikom sušenja.. Ovaj metod je pogodan za konzervaciju drvenih predmeta iz oblasti podvodne arheologije i drugih artefakta. Tako da je na primer, konzerviran 30 tona težak brod Vasa (slika 3) pomoću kombinacija polyethylenglycola različite molarne mase (najpre PEG200 a zatim teži, PEG 3000 i PEG 4000).



## 2. ŠTA JE POLYETHYLENE GLYCOL (PEG) ?

Prve eksperimente sa PEG-om u stabilizaciji i sušenju drveta vršio je sredinom pedesetih godina prošlog veka čuveni stručnjak za relacije drvo-voda dr Alfred Stamm u Forest Products Laboratory, u Medisonu.

Iako je hemijski srodan ethylene glycolu koji je monomer i sastavni je deo antifrizna, polyethylene glycol je polimer molekulske mase od 200 do čak 6000. PEG može imati vrlo različitu molekulsku masu u zavisnosti od primene od obrade raznih materijala, gde je ona veća, do primene u kozmetici za losione i dezodoranse, u farmaceutskoj industriji-kao vezivo za tablete gde je molekulska masa manja. Primena niskomolekularnog PEG-a u farmaceutskoj industriji potvrđuje da je on bezopasan po zdravlje ljudi (Zdravković, 2008).

Polietilen glikol (PEG) je sintetički materijal opšte formule  $H_2OCH(CH_2OH)_2CH_2OH$ . Polietilen glikol može imati različitu molekularnu masu. PEG niske molekularne mase (300-600) je tečan, srednje molekularne mase (1000-1500) je plutećena i ima konzistenciju vazelina a PEG više molekularne mase (3250-6000) je konzistencije voska. U zaštiti i konzervaciji drveta koriste se različite koncentracije PEGA kao što su PEG 1000, PEG 1500, PEG 4000. Iako PEG ima konzistenciju sličnu vosku, on se rastvara u alkoholu (etanol, metanol) i što je još važnije u vodi.

## 3. KAKO PEG STABILIZUJE DRVO?

Dimenziona stabilnost je iznos u kome se materijal odupire promenama dimenzija sa varijacijom faktora okoline, kod drveta su to vlažnost i temperatura. Drvo malo reaguje na promenu temperature, a vrlo drastično reaguje na promenu vlažnosti okoline.

*Slika 3: Drveni brod Vasa koji je posle 300 godina izvađen iz vode i konzerviran korišćenjem polyethylen glycol-a*  
*Figure 3: Wooden boat Vasa which was raised after 300 years spent under water and conserved by polyethylen glycol*

Za povećanje vlažnosti drveta od 0% do 30% zapremina ćelijskog zida se uvećava za 30%. Međutim, makroskopsko povećanje zapremine uzorka je samo 10% do 15%, (Kollmann et al. 1975). Razlika između povećanja zapremine ćelijskog zida i makroskopskog bubrenja uzorka je posledica deformacija, unutrašnjih naprezanja, tečenja i pukotina. To govori o složenosti odnosa drvo-voda i nameće zaključak da se pojave na nivou ćelije ne manifestuju direktno na proizvod od drveta.

Mehanizam prodiranja PEG-a u ćelijski zid i njegova lokalizacija u ćelijskom zidu su proučavani pomoću raznih naprednih metoda (skeniranje elektronskim mikroskopom, pomoću širokougaonog X zračenja, dinamičkim mehaničkim testovima i merenjem debljine ćelijskog zida), Wallstrom (1995), ali mehanizam njegovog delovanja nije objašnjen. Primećena je interakcija između PEG-a i metilolnih grupa (CH<sub>2</sub>OH) u drvetu.

U suštini, rastvor PEG-a zamenjuje vodu u ćelijskom zidu i "zamrzava" stanje drveta koje ono ima u sirovom stanju. Kako se drvo suši, molekuli PEG-a ostaju u ćelijskom zidu, sprečavajući njegovo utezanje.

Ukoliko je drvo stajalo u slanoj vodi pre bilo kakvog tretmana potrebno je odstraniti so. Ukoliko se to ne učini, so će se pojaviti na površini drveta, izazvaće koroziju metala i čak će uticati na predmete koji se nalaze u blizini tretiranog drveta.

Proces konzervacije drveta koje je dugo stajalo u vodi PEGom je prvi pouzdan metod koji se sprovodi relativno jednostavno. U osnovi odvija se tako što se uklanja suvišna voda iz drveta a njeno istovremeno mesto zauzima PEG. Kada su u pitanju manji predmeti, posle vađenja iz vode arheološki predmet se najpre mehanički površinski čisti a zatim se potapa u posudu u kojoj je alkoholni ili vodeni rastvor PEGa. Temperatura u posudi se postepeno podiže do oko 60°C i to može da traje od nekoliko dana do nekoliko nedelja. Tokom procesa konzervacije PEG postepeno napaja drvo istiskujući vodu. Na kraju procesa drveni predmet je natopljen sa 70-100% rastvorenog polietiln glikola, u zavisnosti od prirode drveta. Predmet se vadi iz posude i ostavlja da se ohladi. Posle hlađenja višak voska sa površine drvenog predmeta se uklanja vrućom vodom. Za manje predmete pogodniji je alkoholni rastvor. Na taj način se smanjuje vreme trajanja tretmana a tretirani proizvod je svetlije boje i lakši je. Tretman PEGom rastvorenim u alkoholu je skuplji ali nije potrebno dodavati fungicid.

#### 4. TRETIRANJE DRVENIH PREDMETA VELIKIH DIMENZIJA PEGom

Jedan od najboljih primera tretmana velikih drvenih objekta koji su godinama stajali u vodi je konzervacija čuvenog broda Vasa.

Desetog avgusta 1628 godine za to vreme ogromni brod Vasa je potonuo odmah po izlasku iz luke u Stokholmu. Švedska je u to vreme bila velika sila na Baltičkom moru i incident sa brodom Vasa je bio veliki ekonomski i politički udarac za švedskog kralja Gustava Adolfa II.

Brod Vasa je ostao na dubini od 32 metra skoro 300 godina. Tokom svih tih godina drvo je ostalo gotovo netaknuto zahvaljujući izbalansiranom salinitetu i niskoj temperaturi Baltičkog mora (0-5°C), tako da je ostao nenapadnut od strane "brodskog crva" (Teredo Navalis), što ga je učinilo najočuvanijim brodom toga vremena. Brod je izgrađen 95% od hrastovine, manjim delom od bora i joha. Neke daske na gornjoj palubi su nedostajale kao i delovi gređa kojisu držali palubu.

Brod je izvađen na površinu 1961 godine pomoću komplikovane pontonske konstrukcije i postavljen je na suvi dok, posle 333 godine provedene pod vodom. Tokom dugog boravka pod vodom velike količine jedinjenja gvožđa i sumpora akumulirane su u drvetu.

Sumpor potiče od degradacije iz neprečišćene stokholmske kanalizacije dok jedinjenja gvožđa potiču od zavrtnjeva koji drže trup i ostalih gvozdenih predmeta kao što su đulad. U toku konzervacije drvo je tretirano velikim količinama polietilen glikola (PEG).

Ranije je napomenuto da se PEG rastvara u vodi i u alkoholu. Vodeni rastvor PEGa je pogodniji za konzervaciju velikih objekata jer je to neuporedivo jeftinije. Ako se kao rastvor koristi voda neophodno je dodati fungicid u malom procentu, kao što je rađeno prilikom konzervacije čuvenog broda iz 17 veka Vasa.

Brod Vasa je tretiran vodenim rastvorom PEGa u privremenom skloništu ("Wasavarvet") punih 17 godina. Molekuli PEGa prodirali su u oštećene ćelije drveta i zamenjivali molekule vode, što je sprečilo kasnije utezanje koje nastaje prilikom sušenja drveta.

Korišćen je automatski sistem za prskanje broda (slika 4) rastvorom vodenim PEGa u periodu od 1965 do 1979 godine i u tom periodu utrošeno je 240 tona PEGa. U završnoj fazi na spoljašnjim površinama trup broda prskan je ručnim prskalicama sa 45% koncentrovanim rastvorom PEGa 4000. Višak PEG 4000 sa brodskih površina uklanjan je pomoću fena sa toplim vazduhom.

Korišćenje toplog vazduha, kao i podizanje temperature rastvora PEG-a pre nanošenja, može biti potencijalni problem. Prema istraživanju Mortensen-a (2009.) toplota utiče na razgradnju molekula PEG-a. Ispitujući uzorke drveta sa broda *Vasa*, Mortensen je utvrdio prisustvo mravlje kiseline i molekule PEG-a različitih molarni masa od onih koje su korišćene prilikom konzervacije. Kako je ovo ukazalo na pojavu degradacije polietilenglikola, izvršeni su mnogobrojni eksperimenti na osnovu kojih je zaključeno da je u manjoj meri došlo do razgradnje PEG-a i da je najverovatniji uzrok ovoj pojavi zagrevanje PEG-a prilikom konzervacije.

## 5. ZAKLJUČAK

Cena hemikalija za PEG tretman je od ključnog značaja kada se donosi odluka o njegovoj primeni. Drugi značajan faktor je efekat. On se najbolje može utvrditi ako se nekoliko uzoraka ostavi netretirano, pa se oni posle sušenja uporede sa tretiranim uzorcima. Ukoliko je razlika velika opredelićemo se za PEG tretman.

PEG tretman ne može da zameni ostale načine sušenja, ali ima svoju primenu posebno na polju konzervacije vrednih artefakta, umetničkih predmeta i posebnih, pojedinačno skupih proizvoda.

Konzervacija broda *Vasa* koji je proveo više od 300 godina pod vodom u stokolmskoj luci, različitim molekularnim masama (od PEG 200 do PEG 4000) trajala je godinama. Konzervacija vodenim rastvorom PEGa pokazala se kao najekonomičnija s obzirom na veličinu i težinu drvenog broda. Može se reći da konzervacija traje i danas s obzirom da stručnjaci muzeja u Stokholmu neprekidno prate stanje broda i po potrebi intervenišu.

Tretiranje artefakata podvodne arheologije PEGom pokazalo se kao efikasno i relativno jednostavno i ima brojne prednosti u odnosu na druge metode konzervacije drveta koje je dugo boravilo pod vodom.



Slika 4: Automatski sistem za prskanje vodenog rastvora PEG-a  
Figure 4: Automatic system for spraying of water solution of PEG

## LITERATURA

- Grattan, D. (2000): Polyethylene Glycol (PEG). Canadian Conservation Institute.
- Kollmann E., Kuenzi W., Stamm A. (1975) Principles of Wood Science and Technology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 502p
- Mitchel, H.L. (1972): How PEG helps the hobbyist who works with wood. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, FPL
- Spielman, P. (1980): Working Green Wood with PEG. Sterling Publishing Co., Inc. New York.
- Hoadley, B. (2000): Understanding wood-a craftsman's guide to wood technology. The Taunton Press, Inc. 280pp
- Wallstrom L., Lindberg K., (1995): Wood surface stabilization with Polyethyleneglycol, PEG. Wood Science and Technology, 29, 109-119, Springer-Verlag.
- Zdravković, V. (2008): Dimenziona stabilizacija drveta polietilen-glikolom (PEG). Prerada drveta, broj 21-22, 42-45, Šumarski fakultet, Beograd
- Mortensen M. N. (2009): Stabilization of polyethylene glycol in archaeological wood. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark and The National museum of Denmark.