Riksantikvarieämbetet

Syrefria mikroklimat

Förebyggande konservering

Rapport från Riksantikvarieämbetet 2003:3

Syrefria mikroklimat

Förebyggande konservering

Rapport från Riksantikvarieämbetet 2003:3

Riksantikvarieämbetet

Riksantikvarieämbetet
Box 5405, 114 84 Stockholm
Tel. 08–5191 8000
Fax 08–5191 8083
www.raa.se
bocker@raa.se

Omslagsbilder Framsidan: Gabriel Hildebrand. Baksidan: Jon Lønnve.

Redaktörer Monika Fjæstad, Monika Åkerlund och Jan-Erik Bergh
Layout Alice Sunnebäck

© 2003 Riksantikvarieämbetet
1:1
ISBN ISBN 91-7209-321-8
ISSN 1651-1298
Tryck Edita Ljunglöfs, 2003.

Innehåll

Förord 4

Inledning 5

Den mobila enheten 8

Escal® som kemisk barriär
– hur väl fungerar metoden i museimagasinens klimat? 13

Långtidsförvaring av arkeologisk metall i syrefri miljö 16

Motverkande av bläckfrätning från järngallbläck på papper
– försök med förvaring i syrefri miljö 26

Påverkan på indigofärgat bomullstyg i syrefritt mikroklimat 35

Consequences of oxygen free storage on inorganic pigments 43

Magasinering och förvaring av kulturhistoriska föremål i syrefri miljö.
Nedbrytning – en kvalitetsfråga? 48

Oksygenfri oppbevaring av cellulosenitrat i museale samlinger 54

Behandling med låg syrehalt av ett stort naturhistoriskt museiföremål 62

Skadedjursbekämpning med låg syrehalt av herbarier och insektssamlingar 68

Kvävgasbehandling av malangripna sadlar med VELOXY® kvävegenerator 82

Kommunikation 86

Adresser till författare 87

Förord

Förebyggande konservering är de aktiva handlingar som skapar en god bevarandemiljö för konst och museiföremål. Luftkvaliteten är avgörande. I luften finns 21 % syre. Vår biologiska livsmiljö kräver syre. Den kemiska nedbrytningen av de flesta material sker med syre som oxidationsmedel. Att bevara känsliga föremål i en syrefri miljö är därför en optimal bevarandeteknik. Projektet "Förebyggande konservering med syrefria mikroklimat" har undersökt förpackningstekniker som finns tillgängliga och applicerat dessa på vårt område – bevarande av kulturobjekt.

Syrefri förvaring är ett kompliment till arbetet med ett bra klimat och en god luftkvalitet i museer och arkiv. Tekniken finns framtagen och som alltid krävs det erfarenhet och vana för att resultatet ska bli lyckat. Projektet har testat och tagit fram framgångsrika applikationer. Den mobila förpackningsenheten som beskrivs i rapporten är en förutsättning för dessa. Enheten kan hyras till självkostnadspris och finns stationerad på Tekniska museet. Förpackade föremål kräver dock mer utrymme i magasinshyllorna vilket måste tas i beaktande. Plastfilmens långsiktiga hållbarhet är kanske den mest avgörande faktorn för ett framgångsrikt bevarande. Flera filmer finns att tillgå och nya filmer utvecklas. Provperioden har pågått i tre år och under denna tid har många förpackningar hållit måttet. Frågan är hur lång tid plastfilmens barriäregenskaper varar.

Projektet har med stöd av Riksantikvarieämbetet pågått i fyra år (1999-2002). Tekniska museet har varit samlande institution för den projektgrupp som bildades. Konservartor David Pettersson startade projektet som projektledare. Efter en tid tog konservator Jon Lönnve över ledarskapet och projektet avslutas härmed med denna rapport. I varje artikel presenteras ett delprojekt som belyser ett aktuellt problem på respektive institution.

Ett samlande, utåtrikatat arbete har genomförts i samarbete med många institutioner med deltagare från Nordiska museet, Nationalmuseum, Naturhistoriska riksmuseet, Tekniska museet, Etnografiska museet, Högskolan Dalarna, Riksantikvarieämbetet, Skoklosters slott och Kungliga biblioteket. Samarbete har skett med EU-projektet "Save Art" och presentationer har genomförts på flera internationella seminarier.

Denna rapport finns även som pdf-fil på Riksantikvarieämbetets hemsida: www.raa.se

Monika Fjæstad
september 2003

Inledning

Jon Lønnve

Syfte och bakgrund

Bevarandet av vårt kultur- och naturarv innebär en konstant kamp mot olika nedbrytningsprocesser. Skilda materialkategorier kräver olika förvaringsmiljöer för att dessa oxidationsprocesser ska kunna hejdas i så stor utsträckning som möjligt. För flera materialkategorier kan kraven mötas med hjälp av klimatanpassade magasin eller arkiv. Att bygga specialanpassade magasin för materialgrupper som är särskilt utsatta för oxidation kan emellertid visa sig vara orealistiskt för många museer och arkiv. En lösning kan vara att isolera de mest utsatta materialkategoriena och konstruera specialanpassade förvaringslösningar för dessa. Ett annat sätt är att tillföra objekten en form av inhibitor som skyddar materialet mot oxidation.

Man kan fråga sig vilka slags material som tjänar på en syrefri förvaring. Det självklara svaret är att det i första hand gäller material som lätt utsätts för oxidation. De flesta materialkategorier som ingår i museets samlingar är utsatta för oxidation i en eller annan form. Det vanligaste fallet är metaller, speciellt arkeologiskt järn, som korroderar. Vi ser även förändringar på gummi och plaster, färger och organiska material m.fl. Oxidation är en komplicerad process där syret i luften reagerar med det aktuella materialet och producerar en annan kemisk förening. Processen kan påverkas av bland annat luftföroreningar, ultraviolett ljus och värme. Syret spelar också en central roll i blekningsprocesser, så kallad fotooxidation. Samtidigt är syre en förutsättningen för biologisk nedbrytning (skadeinsekter osv.) av organiskt material.

I museernas samlingar förvaras, både metaller och moderna plast- och gummimaterial som dagligen utsätts för oxidation. Utförandet av preventiva konserveringsmetoder är begränsat, och man tvingas av otillräckliga resurser att acceptera att materialet förändras, ofta i loppet av en relativt kort tid. Resultatet är att denna del av vårt kulturarv förändras för framtida generationers bruk. För att rädda utsatta föremål för framtiden och erbjuda nya metoder, har detta projekt valt att fördjupa kunskapen om förvaringslösningar med syrefria mikroklimat.

Tillämpad teknik

Grundtekniken att förpacka i syrefria mikroklimat har utvecklats inom livsmedelsindustrin. Matvaror har sedan 1970-talet förpackats på olika sätt för att skapa ett klimat med lågt syreinnehåll. Försvaret och apoteksindustrin använder motsvarande metoder för syrefri förvaring. Förutsättningen är ett tätt emballage i form av ; en såkallad laminatplastfilm. Laminatfilmerna är uppbyggda av flera skikt och är ofta försedda med ett skikt av aluminium. Detta skikt fungerar som en barriär mot gas- och fuktmolekyler som annars kan tränga in i förpackningen. Typiska exempel från vår vardag är chipspåsar och påläggsförpackningar.

Transparenta plastlaminatfilmer har skikt av olika plaster som hindrar penetrering av gas- och fuktmolekyler. Dessa filmer har den fördelen att man kan se innehållet i förpackningen. Nackdelen är att de har sämre barriäregenskaper. Kvävgas, argongas eller andra former av inerta gaser används för att uppnå en syrefri atmosfär i förpack-

ningen. Som ett komplement har man utvecklat olika former av syreabsorbenter som förbrukar syremolekyler i förpackningens luft och håller klimatet syrefritt. På detta så sätt skiljer sig metoden från en vakuumförpackning, där all luft som omger föremålet avlägsnas.

Förvaring av museiföremål i syrefria klimat, endera i montrar eller förpackade i plastfilm, har varit i bruk en längre tid. I Egypten bevaras många mumier på detta sätt och på Etnografiska musset i Göteborg bevaras känsliga textiler i syrefria mikroklimat.

Bildande av projektet

Tekniska museets dåvarande konservator David Pettersson tog 1997 initiativ till en förstudie för att kartlägga kunskapsläget inom området. Det visade sig att det pågick spridda förpackningsförsök på några museer och institut. Dessa institutioner kontaktades och ett nätverk startade. Museirelaterad forskning inom ämnet var bristfällig och vid den tidpunkten fanns endast få artiklar publicerade. Genom erfarenheterna från förstudien sökte Tekniska museet efter samarbetspartners och snart hade en projektgrupp tagit form. Varje deltagare i samarbetsgruppen förde in sina problemställningar in i projektet.

De olika delprojekten fokuserades på:

- arkeologiskt järn (Riksantikvarieämbetet)
- indigofärgad textil (Etnografiska museet)
- papper och järngallbläck (Nationalmuseum och Kungliga biblioteket)
- moderna material som plast och gummi (Nordiska museet)
- oorganiska pigment (Tekniska museet)
- cellulosanitrat (celluloid) (Tekniska museet)
- skadeinsekter (Naturhistoriska riksmuseet PRE-MAL, Skokloster slott och Högskolan Dalarna)
- förpackningsplastens permeabilitet för organiska syror och fukt (Riksantikvarieämbetet)

Under Tekniska museets formella projektledning ansöktes om ekonomiskt stöd för omkostnader från Riksantikvarieämbetets forsknings- och utvecklingsmedel. Från Knut och Alice Wallenbergs stiftelse ansöktes om medel för inköp av den nödvändiga tekniska utrustningen. Båda ansökningarna beviljades och projektet kunde påbörjas i januari 1999.

Huvudmålsättningen för projektet var att kartlägga och utveckla metoder för syrefri förvaring, samt att skapa förutsättningar för en effektiv förvaring för de utvalda materialkategorierna i syrefria mikroklimat. En annan målsättning var att göra metoden tillgänglig med hjälp av en mobil konserveringsenhet där all nödvändig utrustning är samlad. Sist, men inte minst, var vår uppgiften att göra resultaten kända och att söka samarbetspartners för att skapa ett internationellt nätverk inom området.

Frågeställningar

Fördelarna med syrefri förvaring är tydliga: Utan syre, ingen oxidering. Det är en förebyggande konserveringsmetod som inte tillför objektet några ohälsosamma konserveringsmedel. Metoden kan fungera som ett giftfritt alternativ för bekämpning av skadeinsekter och skulle kunna fungera som ett effektivt skydd mot yttre påverkan av damm, vattenläckor, stötar m.m. Föremålen kan dessutom förvaras i hyllor och askar tillsammans med andra material som ställer andra krav på miljön.

De övergripande frågorna i projektet har varit knutna till både generella aspekter kring förpackningstekniken, och till specifika problemställningar som undersökts i de olika delprojekten.

Barriärfilmer

- vad är de uppbyggda av?
- hur fungerar de?
- vilka filmer har lägst permeabilitet?
- hur lång livslängd har de?
- var kan man hitta produkten?

Syreabsorbenter

- vad är en syreabsorbent?
- hur, och hur länge, fungerar de?
- var kan man hitta produkten?

Syrefritt mikroklimat

- vilken utrustning krävs?
- hur vet vi att vi har uppnått ett syrefritt mikroklimat?
- vilka praktiska förhållanden måste man ta hänsyn till vid förpackning?
- hur kan man skapa en lämplig luftfuktighet i förpackningen?

Olika materialgrupper

- hur blir effekten av syrefri förvaring för olika museiföremål?
- kan föremål ta skada av metoden?
- är syrefri förvaring ett effektivt medel mot skadeinsekter?
- kan man rekommendera syrefri förpackning?

Delprojekten redogör för sina specifika problemställningar och resultat i denna rapport.

Den mobila enheten

Jon Lønnve

Genom medel från Knut och Alice Wallenbergs stiftelse inköptes den utrustning som behövdes för att utföra förpackningsarbetet. En förutsättning för investeringen var att utrustningen kunde göras tillgänglig för andra. Lösningen blev en mobil enhet. Den har en grundplatta, stor som en europall, och en höjd som gör det möjligt att transportera den genom dörrar och in i de flesta hissar. Den mobila enheten är ganska tung, och den flyttas med hjälp av en pallastare. Andra museer och institutioner med samlingar kan hyra utrustningen.

Den mobila enheten består av:

- Kylskåp – för att förvara absorbenter m.m.
- Gasbefuktare – för att befukta kvävgas
- Förpackningsmaskin – för effektiv förpackning av stora serier med mindre föremål
- Plastsvets 1 – 80 cm lång impulssvets
- Plastsvets 2 – handsvets
- Kvävgas – 38 kilos flaska, 200 bar
- Syremätare – med kanyl för analyser av syrenivån i förpackningarna
- Plastfilmer – sex olika format
- Absorbenter – tre skilda huvudtyper, samt olika varianter av dessa
- Handverktyg – fuktmätare, saxar, batterier, batteriladdare, transportband m.m.
- Övrigt – arbetsbord, belysning, eluttag, transportskivor

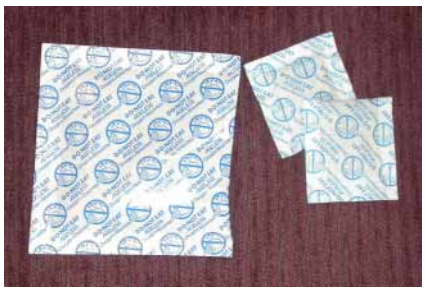
Syreabsorbenter

Det finns många syreabsorbenter på marknaden. De utprovade absorbenterna fungerar i huvudsak enligt följande princip: Ett medel som lätt oxiderar är inplastat i små påsar (absorbenten). De levereras från producenten i en tät ytterförpackning. När storförpackningen öppnas startar en kemisk process inne i absorbenten. När den läggs i den täta föremålsförpackningen kommer den att förbruka en viss mängd syre. Om luftvolymen i påsen är för stor kommer absorbenten inte att förbruka all syre. I det senare fallet är förhållandet mellan absorbent och luftmängd felberäknat. Oxidationsprocessen är exoterm, vilket innebär att det utvecklas värme när processen sker.

Absorbenternas olika kapacitet är anpassad till den volym syre de ska förbruka. Vid förpackning bör volymen beräknas på förhand och sedan dubbleras för att vara säker på att rätt mängd absorbent finns med i påsen. Överskottet av absorbent kommer att förbruka det syre som med tiden penetrerar genom plastfilm och svetsfogar.

Absorbenter kan vara helt enkla modeller som bara absorberar syre, till mer specialanpassade modeller som också absorberar fuktighet och sura gaser. Ju mer sofistikerade absorbenterna är, desto dyrare är priset. Enkla absorbenter som Ageless Z® kräver 40–60 % relativ luftfuktighet för att kunna fungera, andra modeller har utveklats för att kunna fungera vid extremt torra eller extremt fuktiga klimat. Projektet har använt

absorbenter från Mitsubishi Gas Chemicals Company. Den mest kända absorbenten är kanske Ageless Z®. Förutom denna har vi använt två andra absorbenter i det såkallade RP-systemet som har utvecklats speciellt för att bevara metaller och organiska föremål.



RP-A består av:

Mordenit / Na_8 [$(AlO_2)_8$ $(SiO_2)_{40}$] • 24 H_2O	10–50 %
Kalcium oxid	10–45 %
Omättade organiska föreningar	5–10 %
Polyeten	10–30 %
Aktivt kol	5–10 %

(Martel Preserving System 1999)

”RP-A binder syre och andra korrosiva gaser samtidigt som den fungerar som ett torkmedel. När den används på rätt sätt kommer syrehalten i luften inuti förpackningen att sjunka till mindre än 0,1 % inom ett halvt dygn. Samtidigt kommer halten av följande korrosiova gaser att sjunka till mindre än 1 ppm inom några timmar: Vätesulfid, svaveldioxid, saltsyra och ammoniak. Relativa luftfuktigheten sjunker i förpackningen till mindre än 10 % inom cirka en timme.” (RP-System®- Corrosive gases absorber. Mitsubishi Gas Chemicals Company.)

RP-K består av:

Diatomé pulver	10–40 %
Kalcium hydroxid	1–20 %
Omättade organiska föreningar	10–25 %
Polyeten	15–35 %
Oorganisk absorbent	10–35 %

(Martel Preserving System 1999)

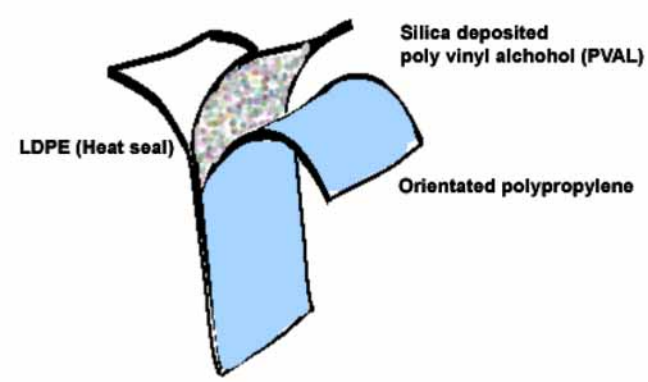
”RP-K systemet har utvecklats särskilt för användning tillsammans med känsliga organiska material som kräver en viss mängd fukt. Den fungerar som en absorbent för syre och andra korrosiva gaser utan att påverka fuktigheten i förpackningen. Oberoende av relativ luftfuktighet kommer syre, svaveldioxid, saltsyra och ammoniak att absorberas. Absorbenten reducerar syre inom två dagar till en nivå som är lägre än 0,1 % och de uppräknade korrosiva gaserna till halter under 1 ppm inom några timmar.” (RP-System®-Corrosive gases absorber. Mitsubishi Gas Chemicals Company.)

Laminatplastfilmer

Plastfilmer med barriäregenskaper är som regel uppbyggda av olika skikt som är sammanpressade till en film. En enkel och effektiv barriärfilm kan t.ex. bestå av ett skikt polyeten (PE), ett skikt aluminiumfilm och ett skikt polypropylen (PP). Polyetenskiktet fungerar som en effektiv fuktspärr samt utgör ”limsidan” när påsen svetsas igen. Aluminiumskiktet är en effektiv gasspärr och polypropylenskiktet ger påsen ett yttre skyddsskikt mot friktion och repor. På marknaden finns det en stor variation av laminatplastfilmer med olika egenskaper och i olika prisklasser.

I projektet använde vi en film från Mitsubishi Gas Chemicals Company. Orsaken var att denna film hade de bästa permeabilitetsvärdena för transparenta filmer vid den

tidpunkten. Filmens namn är Escal®. Filmen består av ett skikt polypropylen (PP), ett skikt "silca deposited polyvinylalkohol (PVAL)" som fungerar som gasbarriär samt ett skikt polyeten (PE). Tjockleken är 112 µm. Denna filmen är klar, men har en tendens till att gulna. Den är också ganska styv att arbeta med. Tilläggsvis köpte vi in en enkel aluminiumfilm bestående av PP, aluminium folie, och PE. Dessa två filmer kan kombineras.



Escal® – filmens uppbyggnad (Lønnve 2001).

Syremätning

Hur vet man att förpackningen har blivit syrefri? Det säkraste sättet att kontrollera syrehalten är naturligtvis att suga ut luften ur påsen och analysera gasinnehållet. För detta ändamål anskaffade projektet en syremätare med kanyl som lätt kan suga ut små

luftmängder ur förpackningen. Hålet som uppstår måste tätas omedelbart annars uppstår läckage. Genom att förse påsen med ett septum, en gummiplatta som limmas direkt på filmen, kan små mängder luft utvinnas utan att förseglingen bryts.

Det finns enklare metoder utvecklade, en indikator i tablettform som kallas Ageless eye® som också har utvecklats av Mitsubishi Gas Chemicals Company. Tabletten ändrar färg från blå till rosa vid en syrenivå under 0,5 %. Dessvärre visar det sig att dessa indikatortabletter kan vara opålitliga vid långtidsförvaring och är särskilt känsliga för ljusexponering. I mörker kan tabletterna däremot fungera i många år.

Plastsvetsarna

En bra plastsvets är ett ovärderligt verktyg i arbetet. En handmodell är flexibel och är att föredra framför en bordsmodell. Svetsen kan vara en impulssvets eller en termostatstyrd svets. Det är viktigt att förpackningens svetsfog är bred, minst en centimeter, eftersom tätheten ökar med bredare fogar. Är svetsfogen smalare kan man svetsa parallella fogar för att öka tätheten.

Förpackningsmaskinen

Förpackningsmaskinen lämpar sig främst för packning av mindre, robusta föremål. Den evakuerar all luft i plastförpackningen. Material som är sköra kan ta skada av den förhållandevis tuffa behandlingen som sker i maskinens vacuumkammare. Valet av förpackningsmetod är en bedömningsfråga.

Kvävgas

En kvävgastub finns även på den mobila enheten. Vi har valt att antingen förpacka föremålen med enbart syreabsorbent, eller att evakuera syret ur förpackningen med hjälp av insprutad kvävgas innan man placerar absorbenten i förpackningen som därefter förseglas. Gasen från tuben är helt torr och måste befuktas innan den blåses in i förpackningen.

Luftfuktighet

Är man orolig för att klimatet i förpackningen blir för torrt kan föremålen konditioneras i klimatskåp innan de förpackas. Förpackningen kan också förses med silikagel, Artsorb® eller andra fukthållande medel. Den mobila enheten har en gasbefuktningsanläggning som kan användas för att blåsa in befuktad kvävgas i påsen innan den svetsas igen, men tyvärr fungerar denna befuktningsmetod bättre i teorin än i praktiken. Detta kan skyllas på en dåligt anpassad utrustning. Befuktningen sker genom att leda en del av gasen genom en vattentank. Den andra delen av gasen leds förbi tanken. Luftfuktigheten regleras med hjälp av ett ventilsystem där torr och fuktig gas blandas.

Gasbefuktningsanläggning.

Generella erfarenheter

En effektiv förpackning är beroende av goda förberedelser innan försöket inleds. En grundläggande förutsättning är att föremålen som man förpackar passar för syrefri långtidsförvaring. Vilka föremål passar, kan man fråga sig? Det är kanske lättare att ge exempel på material som inte bör förpackas:

- Föremål som inte är utsatta för påtaglig oxidation.
- Stora och tunga föremål.

Det är inte nödvändigt att förpacka föremål som inte lätt oxiderar i den normala magasinsmiljön. Man kan däremot förpacka materialet i barriärplastfilm för att skydda det mot andra nedbrytningskällor, som t.ex. fukt och sura organiska gaser från omgivningen. Barriärplastfilm kan också användas som försegling av emitterande moderna material som kan skada samlingarna, t.ex. hyllor av trämaterial som sprider organiska syror i montrar och magasin. Barriärfilmen hindrar då organiska syror att emitteras från trämaterialet ut i den omgivande luften.

Ju större föremålet är, desto större förpackningar måste man tillverka. Permeabiliteten ökar i takt med storleken av plastfilmens yta. En annan svårighet ligger i att kunna utföra perfekta svetsfogar. Minsta lilla ojämnhet i svetsfogen kan bli en potentiell läckagepunkt. Ett delprojekt har ändå trots detta klarat att förpacka en hel monterad bisonko, men det var primärt för att kunna upprätthålla ett syrefritt klimat under några veckors skadeinsektsbehandling. Stora ”förvaringstält” på upp till flera kubikmeter har tillverkats av en skadeinsektsfirma. För långtidsförvaring i stora förpackningar kan det vara svårt att upprätthålla ett syrefritt klimat utan en kontinuerlig tillförsel av inert gas och bruk av absorbenter.

Minsta punktering av plastfilmen kommer under kort tid att betydligt inverka på syreinnehållet i förpackningen. Förpackade föremål kan med fördel placeras i askar, vanliga plastpåsar eller annat som hindrar att filmen punkteras vid hantering. Vid bruk av absorbenter bör dessa inte ligga i direkt kontakt med föremålet. Orsaken är att absorbenten utvecklar värme när den absorberar syre i förpackningen.

Det är en fördel att ha tillgång till goda bordsutrymmen när man förbereder inför förpackning. Föremålen ska sorteras och den nödvändiga stödemballeringen ska göras klar. Påsarna för alla föremål kan med fördel tillverkas i förhand så att man kan försegla samtliga påsar på löpande band. När man har brutit storförpackningen för absorbenter måste man arbeta effektivt så att absorbenterna inte förbrukas innan de når förpackningen. Det är en fördel om två personer kan dela arbetet vid förpackningstillverkningen.

Förpackningens storlek

Hur stor ska påsen vara i förhållande till föremålet, kan man fråga sig?. ”Lagom” är det enkla svaret. Onödigt stora påsar ökar plastförbrukningen och betyder att en större mängd syre ska absorberas. Plastfilm och absorbenter innebär en betydande kostnad som det är en fördel att hålla låg. Å andra sidan kan för små påsar skada föremålet vid sammanfogningen. Det kan också innebära en högre risk för punktering om filmen skadas. Man får prova sig fram. När absorbenter används är det viktigt att tänka på att luftvolymen minskar med ca 20 % när allt tillgängligt syre är förbrukat.

Förvaring av förpackningarna

Det förpackade materialet kan förvaras på hyllor och i skåp. Plastfilmen bryts däremot ner av bland annat UV-ljus. Förvaring i mörker rekommenderas. Man bör tänka på att förpackning av museiföremål ökar volymen av samlingarna.

Escal® som kemisk barriär – hur väl fungerar metoden i museimagasinens klimat?

Anders Karlsson

Abstract

One way to preserve and stop degradation of ancient material is to protect them from harmful compounds such as moist and acids. To wrap the objects in a well-sealed plastic film acting as a chemical barrier is an option tested here. The objective of this study was to investigate the properties of Escal® to block moist and organic acids and if these properties varies with the relative humidity. Experiments were performed in three Swedish museum's storage rooms and at laboratory. The results shows that the chemical barrier works excellent for moist and acids up to 48 % relative humidity at 18–24°C. Concentrations of formic acid and acetic acid at 100 µg/m^3 and 204 µg/m^3, respectively, do not affect the properties. The risk of permeation slowly increases at higher humidity.

Inledning

Vid sidan av syrgas är vatten och syra två av de mer betydande komponenterna vid nedbrytning av många organiska och oorganiska material. Fukt finns normalt i alla rum och ju högre fukthalt desto skadligare kan man generellt påstå att miljön är för materialen. De lågmolekylära organiska syrorna förekommer i de flesta inomhusmiljöer där organiskt byggnadsmaterial finns, som exempelvis träinredning eller plastmattor. De syror som är vanligast och förkommer i de högsta halterna är myrsyra och ättiksyra. Ett sätt att skydda kulturhistoriska föremål från skadliga ämnen i rummet är att förpacka och magasinera dem i ett kontrollerat mikroklimat. För att skyddet ska vara effektivt är det mycket viktigt att barriärmaterialet i det skyddande höljet dels fungerar som ett hinder för de skadliga molekylerna, dels att inte materialet i sig påverkas negativt av ämnena och bryts ned och på så sätt förlorar sin barriärförmåga eller till och med själv börjar släppa ifrån sig skadliga ämnen.

Den här undersökningen gjordes för att ta reda på hur organiska syror och fukt påverkar barriärmaterialets effektivitet under en längre tids exponering. Förpackningsmaterialet som skulle testas var Escal® och en serie experiment genomfördes där förpackningar exponerades mot kända halter av organiska syror i kända luftfuktigheter. Eftersom det är mycket svårt att skapa en kontrollerad atmosfär med kända halter av organiska syror, utnyttjade vi istället atmosfären i magasinen i tre utvalda museer. De senare valdes utifrån kända data om inomhusklimat för att på det sättet få en acceptabel variation i de parametrar som skulle undersökas. Genom att försöken utförs i museernas magasin erhålls också en mer realistisk bild eftersom den kemiska miljön motsvarar den som förpackningarna normalt kan förväntas bli exponerade i.

Material och metoder

Halterna av syror i museimagasinen mättes i början och i slutet av experimentet och medelvärdet av värdena fick sedan representera inomhushalten under experimentperioden. För att bestämma hur mycket av syrorna som tar sig igenom barriärmaterialet packades provtagare för organiska syror in i förpackningar av Escal® som sedan

placerades ut i magasinen. Tre replikat placerades ut i varje magasin, samt tre blankprov som förvarades i exsickator under hela försökstiden; 398 dagar. Provtagarna togs därefter ut ur förpackningarna och skickades för analys till IVL Svenska Miljölaboratoriet i Göteborg.

Motsvarande gjordes för att bestämma fukten som eventuellt släpps igenom barriärplasten. I förpackningarna lades istället invägda behållare med fuktabsorbenten kalciumperklorat. Förpackningarna placerades ut i magasinen där också temperatur och luftfuktighet registrerades. Tre prover förvarades i exsickator som referens. Parallellt med dessa prover gjordes i det här fallet även ett kontrollerat försök på laboratoriet. I två tättslutande tält av polyetylenplast placerades mättade saltlösningar av natriumklorid och zinknitrat för att få en konstant, relativ luftfuktighet på 76 %, respektive 42 %. Efter försöket vägdes absorbenten åter in och massökningen motsvarar den fukt som har permeerat igenom plasten under experimentets gång.

Resultat och diskussion

Resultaten från experimentet med de organiska syrorna redovisas i tabell 1 och 2. Resultaten visar att, trots att en hög halt av ättiksyra fanns i den omgivande luften, kan ingen signifikant avvikelse ses jämfört med referensen som inte utsattes för någon ättiksyra. Detsamma gäller för myrsyra. Detta pekar på att förpackningarna fungerar som en effektiv barriär för dessa syror i normal magasinsmiljö. Hur resultaten hade sett ut om temperaturen och luftfuktigheten hade varit högre vet vi inget om, men troligtvis hade barriäregenskapen försämrats.

	Halt ättiksyra i omgivande luft	Medelhalt ättiksyra uppmätt i förpackning	Standard-avvikelse
	µg/m3	µg/m3	µg/m3
Etnografiska museet	21,0	0,1	0,1
Nordiska museet	204	0,1	0,1
Historiska museet	17,7	0,1	0,1
Referens	0,03	0,1	0,0

Tabell 1. Uppmätta halter av ättiksyra.

	Halt myrsyra i omgivande luft	Medelhalt myrsyra uppmätt i förpackning	Standard-avvikelse
	µg/m3	µg/m3	µg/m3
Etnografiska museet	15,9	0,2	0,1
Nordiska museet	99,7	0,1	0,0
Historiska museet	44,4	0,1	0,1
Referens	0,03	0,1	0,0

Tabell 2. Uppmätta halter av myrsyra.

	Medel-temp.	Medel-RH
Etnografiska museet	18,0	48,4
Nordiska museet	22,2	39,0
Historiska museet	24,3	22,8

Tabell 3. Registrerad temperatur och luftfuktighet i magasinen där experimenten utfördes.

Fuktexperimentets resultat visas i diagram 1 och uppmätta luftfuktigheter och temperaturer kan avläsas i tabell 3. Staplarna från försöken i laboratoriet visar att ju högre luftfuktighet förpackningarna utsattes för, desto mer vatten difunderar genom plasten. Av standardavvikelserna i experimentet (de vertikala strecken) framgår dock att skillnaderna i absorberad mängd vatten inte är signifikanta. Detta betyder att det inte spelar någon roll i vilken fuktighet förpackningarna förvaras för att ha bibehållna barriäregenskaper. Man kan dock se att standardavvikelsen ökar med högre luftfuktighet, vilket ska tolkas som att sannolikheten för att påsen ska fungera som en skyddande barriär mot fukt minskar med ökande luftfuktighet. Risken för fuktgenomsläpp ökar alltså med högre fuktighet och därför bör förpackningarna förvaras i en så torr miljö som möjligt. När resultaten från studien av förpackningarna som låg i museimagasinen granskas framgår att dessa inte skiljer sig så mycket från experimentet som utfördes i 42 % luftfuktighet. Det visar att de organiska syror som finns i magasinen inte påverkar egenskaperna på plastens förmåga att hindra fukt.

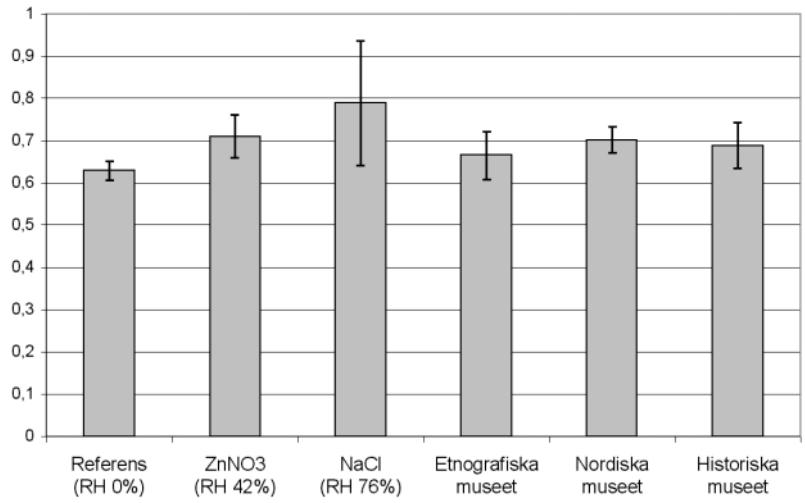


Diagram 1. Uppmätt relativt fuktupptag på de förpackade fuktabsorbenterna, samt standardavvikelsen i resultaten.

Sammanfattning

Försöken visar att om temperatur och luftfuktighet ligger mellan 18–24°C, respektive 23–48 % fungerar plasten som en utmärkt barriär för organiska syror. Escal® fungerar också som en effektiv barriär för fukt upp till 48 % relativ fuktighet, därefter ökar risken för vattengenomsläpp genom barriärskiktet. Organiska syror i koncentrationer upp till 204 µg/m³ ättiksyra och 100 µg/m³ myrsyra har inte någon betydelse för barriärskiktets förmåga att hålla fukt borta från de inpackade föremålen.

Långtidsförvaring av arkeologisk metall i syrefri miljö

Katarina Lampel

Abstract

Iron artefacts from archaeological sites are usually stored for a long time, before the conservation treatment can start. In most cases they are not treated at all. The relative humidity in the storing place is often too high and the artefacts corrode. Oxygen and humidity must be present for the corrosion process to start and be maintained. The ideal storing place for archaeological iron would be a dry, oxygen-free microclimate. In this test an oxygen-free microclimate was created, using an oxygen absorber and barrier film.

Sixty iron nails from different archaeological sites were enclosed in three different climates:

1. Oxygen-free using bags of Escal® laminated plastic film combined with an oxygen-absorber (Mitsubishi, RP-Agent 05A®).
2. Dry, but not oxygen-free, using bags of Escal® laminated plastic film together with silica gel.
3. As a reference, only in zip-bags of polyetene.

The artefacts were kept in the bags for three years, after being weighed and documented by photography and

X-ray photography. At the end of the testing period, the amount of oxygen in the dry enclosures was measured. The oxygen-free enclosures were completely airtight. The artefacts were documented once again in the same way as before. Neither the iron nails that were kept in the oxygen-free microclimate nor the nails in the dry climate, showed any further corrosion. Their weight was reduced by 1 % in average, due to loss of moisture. The nails that were kept in the plastic bags were badly corroded and their weight increased by 7,4 % in average, due to the corrosion products formed.

Nyckelord: arkeologiskt järn, korrosion, syrefria mikroklimat, långtidsförvaring.

Inledning

Arkeologiska järnföremål utgör ett stort problem inom museisamlingar. Järnet måste förvaras i ett mycket torrt klimat för att inte bli utsatt för korrosion. Luftens syre kan, tillsammans med fuktighet, snabbt sätta igång korrosionsprocessen och helt förstöra ett föremål på några månader.

Föremål av järn utgör en stor del av fynden vid arkeologiska utgrävningar, men av olika skäl konserveras inte alla föremål vid en utgrävning. I första hand har föremål av ädelmetaller och brons konserverats, medan de flesta järnföremål lagts i magasin. De har många gånger förvarats under dåliga klimatförhållanden. Luftfuktigheten har varit alltför hög och temperaturen har varierat under året. Arkeologiskt järn kan börja korrodera vid så låg relativ fuktighet som 30 % Många museimagasin håller en fuktighet på 40–50 %.

Efter hand bidrar den alltför höga luftfuktigheten till att järnet börjar brytas ner. Till att börja med lossnar smulor och flagor av ytskiktet, men till slut ”sprängs” hela

föremålet sönder av korrosionsangreppet och föremålet blir omöjligt att återställa. Även om föremålen förvaras i torrboxar med silikagel kan korrosionsprocessen starta om silikagelen inte regenereras regelbundet.

Med förebyggande konservering kan mycket konserveringsarbete sparas och föremålen bevaras åt eftervärlden. Förebyggande konservering innebär i det här fallet ett klimat anpassat till de krav arkeologiskt järn kräver.

Projektet ”Förebyggande konservering med syrefria mikroklimat” använde syreabsorbenter tillsammans med plastfilm med gasbarriär för att långtidsförvara arkeologiska järnföremål.

Problemställning

Korrosion av järn i jord

Korrosion av järnföremål i jord sker genom flera komplicerade kemiska reaktioner. Detta har bland annat beskrivits av B. Knight i artikeln ”The Stabilisation of Archaeological Iron”. Korrosion är en elektrokemisk reaktion som kräver en anod, en katod samt en elektrolyt. Vid anoden sker en oxidationsreaktion: $Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2\ e^-$ och vid katoden en reduktionsreaktion: $\frac{1}{2}\ O_{2\ (g)} + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^-$.

Anoden är i detta fall föremålets metallyta som bildar tvåvärdiga järnjoner (Fe^{2+}) när den oxiderar. Katoden kan antingen vara en annan del av metallytan, eller korrosionsprodukten magnetit som bildats runt järnföremålet och som är elektriskt ledande. Reduktionsreaktionen sker när syret som finns inneslutet i jorden reduceras till hydroxidjoner, enligt ovanstående reaktionsformel. Elektrolyten utgörs av vatten med en liten mängd av olika salter som oftast förekommer i jorden. För att korrosionen ska starta måste det finnas en strömkrets mellan anoden och katoden. Strömmen av elektroner vandrar i den fasta fasen, från järnföremålet (anoden) till magnetitlagret som fungerar som katod. I vätskefasen vandrar tvåvärda järnjoner (Fe^{2+}) och vätejoner (H^+) utåt från anoden, medan hydroxid- (OH^-) och andra anjoner vandrar inåt mot anoden. Vätejonerna bildas från delvis hydrolyserade tvåvärda järnjoner. Kloridjoner (Cl^-) och sulfatjoner (SO_4^{2-}) från den omgivande jorden vandrar mot anoden för att balansera de tvåvärda järnjonerna (Fe^{2+}) och vätejonerna (H^+). De tvåvärda järnjonerna övergår genom oxidation till trevärda järnjoner, vilket leder till att det bildas ett inre skikt av magnetit ($Fe\ (II)\ Fe\ (III)_2\ O_4$) och ett yttre av göthit (α-Fe (III) OOH). Göthiten blandas med mineraler och jordpartiklar runt föremålet.

I detta tillstånd befinner sig föremålet när det grävs fram vid en utgrävning. Fukthalten och syretillgången ändras då drastiskt. Från att ha legat i fuktig, relativt syrefattig jord där temperaturskillnaderna varit små, hamnar föremålet i en betydligt torrare miljö. Temperaturskillnaderna är stora och den omgivande luftens syrehalt är betydligt högre än den i jorden.

Järnföremålet i jorden innehåller en sur lösning av järnklorid som fyllt upp porerna i föremålet. När det börjar torka fylls porerna i stället med luft. Om föremålet torkas snabbt i torr luft (under 18 % RF) kristalliseras järnklorid ($FeCl_2 \times 4H_2O$) ut i porerna. Är den relativa luftfuktigheten däremot högre än 18 % är järnkloriden fortfarande i löst form. Då kan den oxidera i kontakt med järnkärnan och bilda akagenit (β-FeOOH). Bildandet av akagenit i porerna på föremålet gör att det spricker och flagnar om det förvaras i fuktig miljö. Akageniten binder också kloridjoner, vilket gör att korrosionen fortsätter. Är luftfuktigheten tillräckligt hög kan orangebruna droppar av järnklorid fällas ut på föremålets yta. Korrosionen fortsätter så länge det finns metalliskt järn kvar i föremålet. Under vissa förhållanden kan korrosionsprocessen avstanna, t.ex. när föremålet hamnar i en syrefattig eller torr miljö.

Bevarande av arkeologiskt järn efter utgrävning

Fuktigheten i omgivningen runt järnföremålet spelar en stor roll för hur ett det ska bevaras efter utgrävningen. Vatten fungerar som elektrolyt för korrosionsprocessen och det räcker med ytterst små mängder fukt i den omgivande luften för att korrosionen ska börja igen.

När ett föremål bevarats länge i jorden har det kommit i jämvikt med sin omgivning. Under gynnsamma omständigheter kan nedbrytningsprocessen upphöra efter en tid och föremålet blir stabilt. Nedbrytningshastigheten styrs av flera faktorer, t.ex. syretillgång och jordtyp, och om platsen utsatts för yttre påverkan i form av ”surt regn”, vägsalt eller konstgödsel från jordbruket.

Forskning kring dessa frågor har bedrivits av bl.a. kemisterna Anders Nord och Kate Tronner, samt Monika Fjaestad på Riksantikvarieämbetet. De har jämfört bevarandegraden mellan nyligen utgrävda bronsföremål och sådana som grävdes ut för hundra år sedan. Resultaten från detta projekt, kallat ”Fynd och miljö”, samt ett EU-projekt som undersöker hur begravt benmaterial bevarats i olika jordar, presenteras i Riksantikvarieämbetets skrift ”Påverkan av arkeologiskt material i jord”.

Vid en utgrävning är det viktigt att åtgärder vidtas för att stabilisera järnföremålen. Efter en första rengöring och lufttorkning bör de läggas i en torrbox tillsammans med silikagel som konditionerats till så låg RF som möjligt.

Många forskare har undersökt hur arkeologiskt järn bäst stabiliseras efter en utgrävning. En genomgång av olika metoder finns i Riksantikvarieämbetets skriftserie, Konserveringstekniska studier

”Bevarande av arkeologiskt järn efter utgrävning”, av Einar Mattsson och Åsa Norlander. Författarna rekommenderar kloridextraktion av järnföremål eftersom klorider anses vara orsaken till att järnföremål fortsätter att brytas ner efter en utgrävning. Extraktionen sker skonsammast genom att föremålen lakas ut i avjoniserat vatten. Om detta sker i en inert atmosfär med inflöde av kvävgas, förhindrar man tillkomsten av korrosionsceller.

De järnföremål som inte kan behandlas måste stabiliseras passivt i ett torrt klimat. Det kan göras genom att föremålen förvaras i torrboxar med silikagel. Den senare måste dock regenereras regelbundet för att vara verksam. I annat fall får luften i torrboxen så småningom samma relativa fukthalt som rummet utanför och föremålen börjar återigen att korrodera.

Torrboxen kan också vara ett problem för förvaring av komposita föremål. En järnkniv med skaft av ben eller trä kräver två helt olika klimat. Järnet bevaras bäst under 20 % RF medan träet spricker och deformeras i en sådan torr omgivning.

Frågeställning

Utan syre och fukt kan inte korrosionsceller bildas och korrosionen avstannar. Flera forskare har påpekat att det ideala klimatet för långvarig förvaring av korroderade järnföremål vore ett fullständigt syrefritt klimat.

Runtom bland världens museer finns exempel på hur man bevarar unika föremål i speciella mikroklimat. Montrarna specialbyggs så att en inert gas (ofta kvävgas) hela tiden strömmar igenom montern. Detta är dock en alltför kostsam metod som inte är möjlig att använda för en större mängd föremål.

Under de senaste tio åren har flera försök utförts med en enklare form av mikroklimat. Man har använt sig av livsmedelsindustrins produkter som har tagits fram för att förlänga hållbarheten hos vissa matvaror. Principen är att tillverka en påse av ett

material som inte släpper igenom fukt eller luft och lägga in en syreabsorbent tillsammans med föremålet, varefter påsen försluts.

Till matvaror som t.ex. chips används en tunn plast belagd med aluminiumoxid. De olika plastmaterialen har utvecklats med tiden och det finns nu laminerade plaster som släpper igenom minimala mängder fukt och gaser.

Projektet ”Syrefria mikroklimat” beslöt att pröva de senast framtagna produkterna i sina försök. Eftersom syftet främst var att undersöka hur syrefria mikroklimat kunde användas inom olika materialkategorier, gjordes inte någon jämförande studie av de olika typer av plaster och syreabsorbenter som finns på marknaden. Kostnaderna för inköp av olika material hade blivit alltför stor. Valet föll på det företag som vidareutvecklat olika typer av syreabsorbenter för museiändamål.

Målet var också att sätta samman en ”inpackningsenhet” som skulle kunna användas av ett stort antal museer till självkostnadspris.

Projektet ”Förebyggande konservering med syrefria mikroklimat” testade den laminerade plastfilmen som användes vid inpackningen. Testerna genomfördes av Anders Karlsson som då var kemist vid Riksantikvarieämbetets Antikvarisk-tekniska avdelning. I testerna undersöktes plastens förmåga att stå emot fukt och organiska syror.

Syfte

Syftet med undersökningen av arkeologisk metall var att förpacka ett antal icke konserverade, korroderade järnföremål tillsammans med den utvalda syreabsorbenten för att se om korrosionen avstannade. Som jämförelse förpackades föremål från samma utgrävning in med silikagel. Förpackningarna tillverkades av samma typ av laminerad plastfilm, på exakt samma sätt som med syreabsorbenten. Som referens placerades en tredje grupp föremål från samma utgrävning i blixtlåspåsar av polyeten. Denna förvaringsmetod är vanlig vid magasinering av arkeologiska järnföremål.

Material och metod

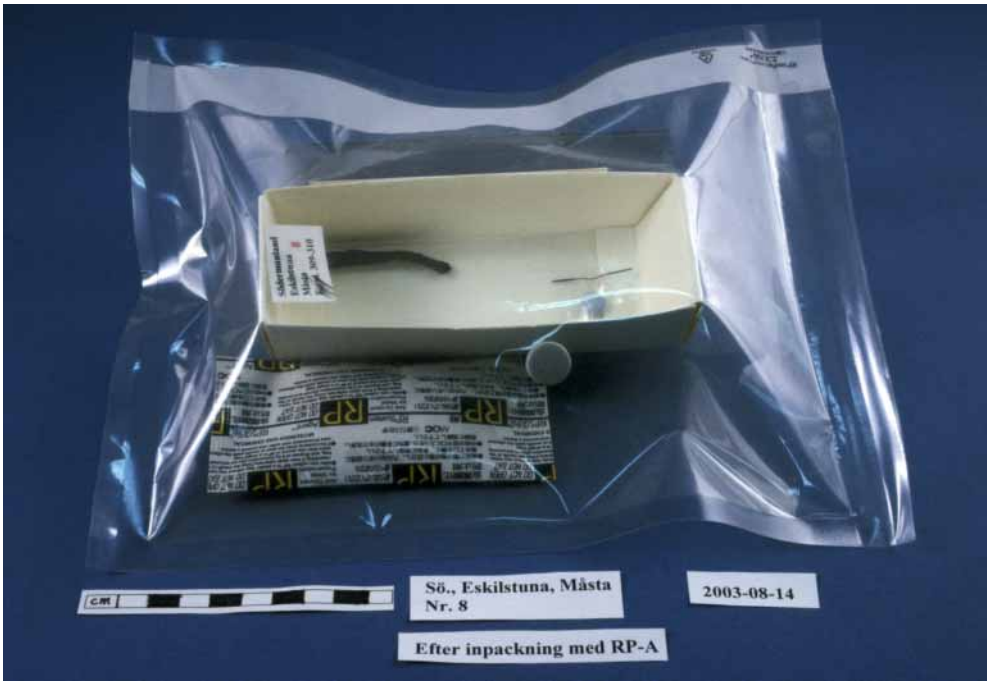
Urvalsmaterial

A. Arkeologiskt järn. Spikar och nitar med olika grad av korrosionsangrepp.
B. Kuponger av sex olika metaller: järn, silver, koppar, mässing, aluminium och bly. Syftet var att undersöka om dessa metaller förändrades efter inpackning.
C. Ett fåtal föremål av komposita material: metall och organiskt material (trä eller ben). Förvaringen av dessa föremål är problematisk eftersom klimatet som passar det ena materialet är olämpligt för det andra. En bra lösning vore att förpacka föremålet syrefritt med en fuktighetshalt mitt emellan de båda materialens ideala värden. Dessa föremål förpackades syrefritt för långtidsförvaring.

Järnföremålen i grupp A valdes ut från fyra olika utgrävningsplatser (se nedan) som representerade både stadsgrävningar och gravfält. De utgjordes av 60 icke konserverade spikar och nitar, samt oidentifierade, mindre järnföremål.

Utgrävningsplatser

1. Uppland, Fresta socken, Sanda. Boplatser från 600–1600-talet. 9 föremål.
2. Gästrikland, Gävle, kv. Pechlin. Stadsgrävning från 1600–1700-talet. 34 föremål.
3. Södermanland, Eskilstuna, kv. Forsen 8. Kulturlager och bebyggelselämningar från äldre järnålder t.o.m. medeltiden. 17 föremål.
4. Södermanland, Eskilstuna, Måsta. 10 föremål. Inpackade 2001-02-13.



Syrefri förpackning med absorbent.

Metod

Grupp A

De arkeologiska järnföremålen i grupp A delades in i tre grupper:

Grupp 1 (18 st.). Föremålen packades ett och ett, i en påse av Escal-plast med syreabsorbent (Mitsubishi, RP-Agent 05A®). I förpackningen lades också två Ageless Eye® (syreindikatortabletter).

Grupp 2 (17 st.). Föremålen packades in i samma typ av förpackning som grupp 1, men med silikagel som lades i en påse av polyeten. Påsen perforerades för att luften skulle kunna cirkulera. Silikagelen var regenererad och helt blå vid inpackningen.

Grupp 3 (16 st.). Föremålen i denna grupp utgjorde referens och lades en och en i blixtlåspåsar av polyeten.

De arkeologiska föremålens korrosionsgrad bedömdes enligt en femgradig skala, där 1 betecknar ett knappt korroderat föremål och 5 ett föremål, som nästan är genomkorroderat. Föremålen granskades och graderades enligt skalan före inpackningen och samma sak gjordes även efteråt. Därefter räknades medelvärdet ut för de olika förpackningsalternativen (se diagram 1).

De 18 föremål som varit inpackade tillsammans med en syreabsorbent hade medelvärdet 2,5. Ingen ytterligare korrosion kunde observeras efter inpackningen och efter bedömning var medelvärdet detsamma. För de 17 föremål som varit inpackade med silikagel var medelvärdet 2,19 före inpackningen och 2,30 efter. Föremålen som legat i polyetenpåsar hade korroderat märkbart. Medelvärdet av korrosionsgraden innan provtiden var 2,09 och hade stigit till 3,37 efter provtidens slut.

De tio föremålen från Eskilstuna, Måsta, utgjorde en egen grupp. De packades alla in i påse av Escal-plast tillsammans med syreabsorbent, Mitsubishi RP-Agent 05A®. Föremålen preparerades fram med mikrobläster med glaspulver och påsarna konditionerades med kvävgas före inpackningen. Kvävgasen höll en fuktighetshalt mellan 10–11 %.

Före förpackning.

Efter 3,5 år i blixtlåspåse.

Före förpackning.

Efter 3,5 år i syrefri förpackning.

Grupp B

Metallkupongerna i grupp B tillverkades i storlek 20 x 30 mm. Kupongerna blästrades med mikrobläster med glaspulver och rengjordes sedan med etanol. De fästes var för sig med nylontråd på en skiva av syrafri kartong; 125 x 170 mm. Kartongskivan med metallkupongen förpackades sedan i Escal®-plast tillsammans med en syreabsorbent RP-Agent 05A®. I förpackningen lades också en fuktighetsindikatorremsa, samt två Ageless Eye® syreindikatortabletter.

Föremålen vägdes med en noggrannhet av 0,1 milligram före inpackningen. De arkeologiska järnföremålen preparerades inte fram före inpackningen (förutom föremålen från Måsta). Sett i efterhand hade det underlättat att få fram analysresultat om föremålen inte haft ett lager korrosionsprodukter.

De arkeologiska järnföremålen fotograferades med diafilm. Alla arkeologiska föremål röntgenfotograferades före inpackningen. Metallkupongerna vägdes med en noggrannhet av 0,1 milligram och fotograferades med diafilm före inpackningen.

Både föremålen och metallkupongerna lades antingen ljust – öppet på hyllor eller i fönster – eller mörkt i en kartong. Alla föremål förvarades i ett rum med normal rumstemperatur och dagsljus. Försöket inleddes i juni 1999 och avslutades i september 2002, en period om sammanlagt 38 månader. Föremålen från Måsta låg förpackade från februari 2001 till augusti 2003, sammanlagt 30 månader.

Grupp C

Föremålen av sammansatta material i grupp C förpackades med en syreabsorbent som inte innehåller torkmedel; Mitsubishi RP-K. Vid förpackningen fylldes påsen med kvävgas, konditionerad med en kvävgasbefuktare.

Vid slutet av mätperioden mättes syrehalten i alla förpackningarna med syreabsorbent och silikagel med en syremätare (PBI Dansensor, Checkmate®). Ett septum av ett återförslutande gummimaterial klistrades på utanpå förpackningen och syremätarens kanyl stacks igenom. På så sätt kom inget ytterligare syre in i förpackningen sedan septumet förslutits. Syremätningen visade att förpackningarna med syreabsorbent var syrefria. Två undantag fanns dock; där ett veck i plasten bidragit till att lite luft kunde läcka in. I förpackningarna med silikagel mättes syrehalten till ca. 20 %, d.v.s. den normala syrehalten i luft.

Efter testtidens slut bröts förpackningarna. De arkeologiska föremålen vägdes, röntgades och fotograferades med diafilm. Metallkupongerna vägdes och fotograferades med diafilm.

Tanken är att föremålen av sammansatta material ska förvaras under lång tid och de ligger därför kvar i sina förpackningar.

Analyser

Föremålen jämfördes med hjälp av diabilder, röntgenbilder, samt vikt före och efter inpackningen.

Analyser av de arkeologiska järnföremålen gjordes i svepelektronmikroskop (SEM) Leo-1455 VP utrustad med Link/EDS-enhet; INCA-400 för mikroröntgenanalys. Prover togs av järnkorrosionen efter inpackning. Vid analyserna av blykupongerna användes SEM samt XRD, där en högupplösande Guinier-Hägg-fokuserande kamera med $CuKa_1$-strålning och Si som intern standard användes.

De arkeologiska föremålen vägdes före och efter inpackning. Viktökning respektive viktminskning räknades ut i procent.

Resultat

En jämförelse gjordes av föremålen med hjälp av diabilder tagna före och efter inpackning. Där kan man tydligt se att de arkeologiska järnföremål som förpackats med syreabsorbent eller silikagel inte hade några ytterligare korrosionsangrepp. Den korrosion som dokumenterades före inpackningen hade stannat av. Referensmaterialet hade en aktiv korrosion med lossnande ytskikt, ”söndersprängning” av föremålet som blottade röda, pulveraktiga korrosionsprodukter. Detta gällde dock inte för alla referensföremål, men korrosionen kan vara aktiv under skiktet av korrosionsprodukter och sand som täcker ytan.

Referensföremålen hade ökat mellan en och sjutton procent i vikt. Föremålen som packats i syreabsorbent eller silikagel hade i stället minskat i vikt. Skillnaderna var dock inte alls så stora som för referensföremålen. Den största viktminskningen var 4,5 % (se diagram 2).

Förklaringen till viktminskningen är troligen att den fukt som fanns i de förpackade föremålen torkat ut i förpackningen. Referensföremålen har fortsatt att korrodera och korrosionsprodukterna har tillsammans med luftens fuktighet ökat föremålets vikt.

Analyserna utförda i svepelektronmikroskop, SEM, gjordes endast på föremål som varit inpackade med en syreabsorbent. Prover togs av korrosionsprodukterna och fem eller sex analyser gjordes av varje föremål. Resultaten visade närvaro av kol och syre,

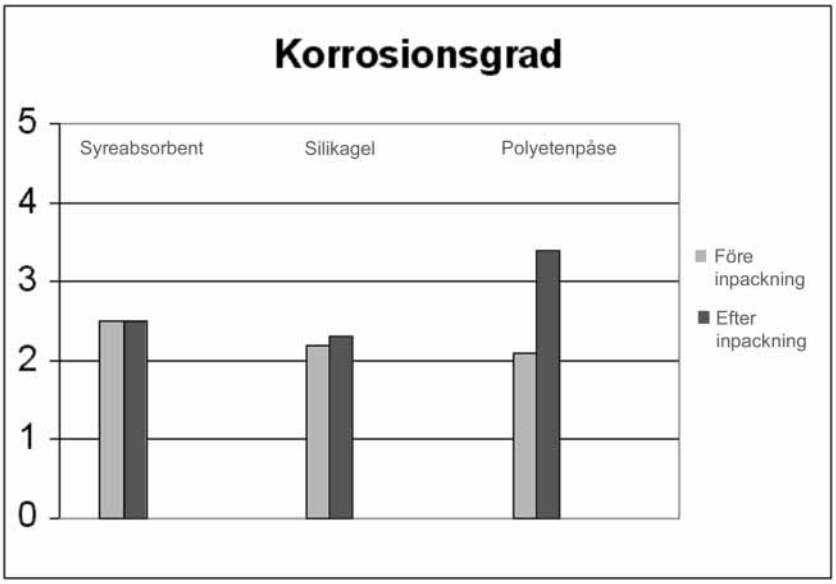


Diagram 1. Bedömning av korrosionsgrad vid de tre försöken.

men eftersom inga analyser gjordes före inpackningen kunde inga jämförelser göras av materialet.

På metallkupongerna gick det knappast att se någon skillnad mellan de inpackade kupongerna och referenskupongerna. Undantaget var blykupongerna där skillnaden var tydlig. Blykupongerna som förvarats i polyetenpåse var betydligt mörkare än de andra. Mässingskupongerna och en kopparkupong som legat i polyetenpåse hade små fläckar. Förklaringen till den knappt märkbara skillnaden är att metallkupongerna

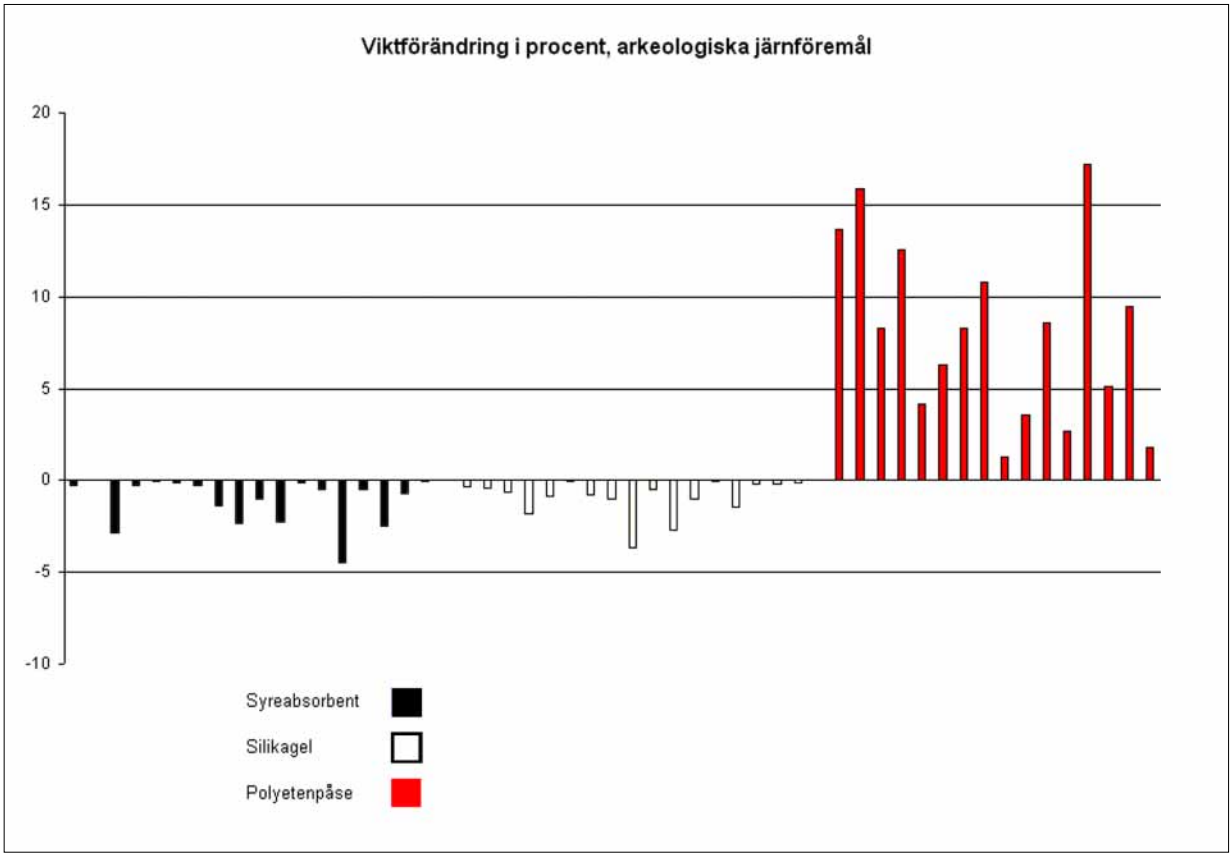


Diagram 2. Viktförändringar vid de tre försöken.

tillverkades av nya metallplåtar. En testtid på tre år är troligen alldeles för kort för att det ska gå att se någon skillnad mellan de olika inpackningsmetoderna.

Analyserna med XRD, pulverdiffraktion, gjordes på metallkuponger av bly som varit förpackade med syreabsorbent, silikagel respektive i polyetenpåse. Metoden var dock inte tillräckligt känslig för att spåra eventuell korrosion på metallkupongerna. Analyserna utfördes av Lars Göthe på institutionen för strukturkemi vid Stockholms universitet.

Metallkupongerna analyserades också med SEM, men enbart efter inpackningen.

Diskussion och sammanfattning

De arkeologiska järnföremålen preparerades inte fram före inpackningen och analysen av föremålen hade underlättats om järnytan varit åtkomlig. Det hade också varit önskvärt med ”rena” föremål för att kontrollera föremålens korrosionsgrad. Å andra sidan var undersökningen delvis tänkt som en metod att stabilisera icke konserverade järnföremål efter utgrävning. Som tidigare nämnts räcker tiden och de ekonomiska resurserna oftast inte till för att konservera allt material.

Alla järnföremål och metallkuponger vägdes på samma våg (Mettler-Toledo, AB 104). Vågen kalibrerades före varje vägning. Vägningarna skedde dock vid olika tidpunkter och årstider, varför den relativa fuktigheten varierade.

De arkeologiska järnföremålen har legat tre och ett halvt år i ett klimat fritt från syre och fukt. Under denna tid har den pågående korrosionen helt avstannat i föremålen. Detta har dokumenterats med diabilder, röntgenbilder och genom vägning av föremålen. Förpackningarna har varit fullständigt täta, vilket konstaterades med mätning av syrgashalten. Endast där värmeförslutningen av påsen misslyckats, kunde luft sippra in. Testerna av Escal®-plastens barriärskikt visar att förpackningen fungerar väl som fukt- och gasbarriär.

Vid en jämförelse av metallkupongerna syntes ingen skillnad mellan de olika förpackningarna, med undantag av blykupongerna. Där hade referenskupongerna blivit mörka.

De inpackade knivarna av järn, med handtag av trä eller ben, har inte korroderat. Vid inpackning av komposita föremål bör kvävgasen fuktas till en fukthalt emellan de båda ideala fukthalterna.

Hantering

Att packa in ett föremål i en plastförpackning tillsammans med en syreabsorbent är inte någon komplicerad procedur. Den mobila enheten förenklar hanteringen genom att allt material finns på plats. Påsen försluts med hjälp av en värmesvets som är monterad på den mobila enheten. Förpackningarna med syreabsorbent finns i olika storlekar, vilket gör det relativt enkelt att räkna ut hur många som krävs.

Ett problem är att syreindikatortabletten Ageless Eye® inte är helt pålitlig efter en tid. Färgindikatorn är känslig för ljus och tabletten bleknar. I en av de öppnade förpackningarna var indikatortabletten fortfarande rosa. Tabletten är dock bra för att kontrollera att förpackningen förslutits på rätt sätt. En kontroll av syrehalten kan göras med en syremätare av den typ som användes i projektet. Vid syremätning ska ett septum användas så förpackningen kan återförslutas.

Tack till Emma Wikstad, som utfört SEM-analyserna på Riksantikvarieämbetets Antikvarisk-tekniska avdelning.

Referenser

Burke, J. 1992. *Vapor Barrier Films*. WAAC Newsletter, vol. 14.

Collins, C. 1999. *Barrier Films*. Stencil.

Cronyn, J.M. 1990. *The Elements of Archaeological Conservation*. Routledge.

Daniel, V. & Lambert, F.L. 1993. *Ageless® Oxygen Scavenger. Practical applications*. WAAC Newsletter, vol. 15.

Daniel, V., Hanlon, G. & Maekawa, S. 1993. *Eradiction of Insect Pests in Museums Using Nitrogen*. WAAC Newsletter, vol. 15.

Fjaestad, M. (red.) 1999. *Tidens tand. Förebyggande konservering*. Riksantikvarieämbetet.

Gilberg, M. & Grattan, D.W. 1994. *Ageless oxygen absorber: chemical and physical properties*. Studies in Conservation 39.

Gilberg, M. & Grattan, D.W. 1994. *Oxygen-free storage using Ageless oxygen absorber*. IIC Congress "Preventive Conservation". Ottawa.

Knight, B. 1997. *The Stabilisation of Archaeological Iron. Past, Present and Future*. Metal 95. James & James.

Knight, B. *Why do some iron-objects break up in store?* Publicering okänd.

Kulturlager i kvarteret Forsen. Rapport UV-Mitt, 1998:38.

Mattsson, E. 1992. *Elektrokemi och korrosionslära*. Korrosionsinstitutet.

Mattsson, E. & Norlander, Å. 1996. *Bevarande av arkeologiskt järn efter utgrävning*. Konserveringstekniska studier. Riksantikvarieämbetet.

Nord, A. & Tronner, K. 2002. *On the deterioration of archaeological iron artefacts in soil*. Fornvännen 97.

Nord, A. & Lagerlöf, A. 2002. *Påverkan på arkeologiskt material i jord*. Riksantikvarieämbetet.

Pechlin. Kvarteret Pechlin, norr 26:3. Rapport UV-Uppsala, 1994:66.

Thomson, G. 1978. *The Museum Environment*. Butterworths.

Turgoose, S. 1982. *Post-excavation changes in iron antiquities*. Studies in Conservation 27.

Turgoose, S. 1985. *The corrosion of archaeological iron during burial and treatment*. Studies in Conservation 30.

Åqvist, C. & Flodin, L. 1992. *Pollista and Sanda-two thousand-year – old settlements in the Mälaren region*. Rescue and Research. Riksantikvarieämbetet.

Motverkande av bläckfrätning från järngallbläck på papper – försök med förvaring i syrefri miljö

Charlotte Ahlgren

Abstract

It is acknowledged that the degradation of paper by iron gall ink corrosion is caused by acid hydrolysis in combination with the oxidation of cellulose. The aim of this study was to determine whether an oxygen-free microclimate could retard the ink-corrosion process by affecting the rate of oxidation.

Samples were made up by applying iron-gall ink to handmade rag and newsprint papers. The papers were subsequently housed in individual encapsulations at different conditions: at 30 or 60 % RH, with or without oxygen absorbers, for the duration of three years. An accelerated ageing test was also carried out.

The mechanical strength of the paper samples was evaluated by means of folding endurance tests (ISO 5626). On two samples the surface of the paper was analysed by means of Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA).

The results of the mechanical testing did not show any significant difference in paper strength for the cotton based paper. However, for the newsprint paper the folding endurance was found to be enhanced after storage in oxygen free atmosphere, before and after accelerated ageing.

Future studies might focus on the side effects of an airtight storage enclosure. Volatile compounds which are released from ink or paper are trapped in the airtight enclosure. The potentially harmful effects of these gases and whether they belong to the compounds which are removed by the oxygen absorber should be investigated.

Further research on the effects of oxygen free environment on material suffering from iron gall ink corrosion is necessary, before the method should be implemented as a preservation method.

Nyckelord: Syreabsorbent, järngallbläck, kontrollerat klimat.

Inledning

I Europa använde konstnärer, privatpersoner och anställda i offentlig förvaltning järngallbläck som skriv- och konstnärsmaterial från medeltiden fram till 1900-talet. Stora mängder teckningar, arkivhandlingar och originalmanuskript till musik och litteratur är utförda i denna teknik. Alla museer och arkiv har material utfört med järngallbläck i sina samlingar. Bläcket kan skifta i olika färgnyanser från brunt till svart och förväxlas ibland med andra medier med liknande färg, t.ex. bister, sepia, tusch och syntetiska färgämnen som började tillverkas under 1800-talet.

Ur bevarandesynpunkt erbjuder detta bläck ett lika välkänt som allvarligt problem: det har en starkt nedbrytande inverkan på cellulosan i papprets fibrer. Det synbara resultatet av detta är att bläcket långsamt fräter sig genom papperet. Fibrerna förlorar sin mekaniska styrka och till slut bildas det ett hål. Det säkraste kännetecknet för

järngallbläck är när nedbrytningsprocessen kommit en bit på väg och det bildats ett tydligt genomslag till papperets baksida.

Den kemiska processen är väl dokumenterad men erkänt komplex. Flera faktorer samverkar på ett sätt som gör att fenomenet är långt ifrån kartlagt, exempelvis orsakar bläcket inte alltid problem. Detta beror bl.a. på variationer i tillredningen: varje användare framställde sitt eget bläck. Recepten är därför otaliga även om grundingredienserna i princip är desamma.

Tidigare forskning

Tidigare forskning har visat att nedbrytningen orsakas av två olika processer som samverkar: sur hydrolys (orsakad av svavelsyra i bläcket) samt oxidation av cellulosan. Oxidationen katalyseras dessutom av de järnjoner som alltid finns i bläcket (Banik 1997).

Eftersom problemet är känt sedan länge finns det gott om tidigare forskning, kartläggning och försök med olika konserveringsmetoder. På senare år har framför allt holländska forskare drivit större projekt inom området. Man har bl.a. kartlagt tidigare konserveringsmetoder och utvecklat metoder för accelererat åldrande och mätning av bläckfrätningsprover. Dessutom har man utvecklat en konserveringsåtgärd som syftar till att blockera oxidationsprocessen med komplexbildande salter (phytater). Den senare metoden är vattenbaserad och används i kombination med en likaledes vattenbaserad avsyrningsprocess. Pågående forskning syftar bl.a. till att hitta en metod som använder alternativa lösningsmedel eftersom en behandling med vatten har klara nackdelar för starkt nedbrutet papper.

Bläckfrätning.

Frågeställning och målsättning

Mot bakgrund av den befintliga kunskapen var det naturligt att intressera sig för Syreabsorbentprojektet. Den grundläggande frågeställningen för denna studie har varit:

Kan frånvaro av syre i omgivande luft hämma de kemiska nedbrytningsprocesserna, framför allt den oxidativa, så bläckfrätningen bromsas?

Målsättningen har varit att göra ett första försök med att utvärdera syrefri miljö som preventiv konserveringsmetod vid bläckfrätning.

Avgränsning

Den studie som genomförts har utnyttjat befintlig utrustning för att skapa en syrefri miljö (lufttät förpackning med kvävgas och syreabsorbenter), samt beprövade testmetoder som är lättillgängliga. Avsikten har inte varit att utveckla något av dessa områden, inte heller att jämföra effekten av olika system för syrefri förvaring eller undersöka eventuell negativ påverkan. Projektet kan inte jämföras med de omfattande forskningsprojekt med kemisk inriktning som beskrivits ovan. Det ska betraktas som en första studie av idén att använda utrustning som framtagits för andra ändamål i ett nytt sammanhang.

Tillvägagångssätt

Projektet har genomförts på följande sätt: järngallbläck av egen tillverkning applicerades för hand i ett jämnt rutnät över ytan på två olika typer av nytillverkat papper. Därefter placerades proverna i olika miljöer: med respektive utan syreabsorbent, i sluten förpackning och med varierande relativ luftfuktighet (RF), samt utan någon förpackning i normalt rumsklimat, dvs. en miljö som växlar med årstiderna. Skillnader i RF inkluderades i studien i syfte att kontrollera utvärderingsmetoden. Det förväntade testresultatet för prover som förvarats i hög RF är en lägre mekanisk styrka, eftersom såväl den sura hydrolysen som oxidationen gynnas av den fuktigare miljön (Johansson 2000) .

Utvärderingen genomfördes genom test av papperets mekaniska egenskaper (vikstyrka). Mekanisk testning är en beprövad teknik som också använts i andra studier inom området (Neevel o. Reissland 2003). Andra metoder som diskuterats under projektets gång är bl.a. undersökning med Raman-spektroskopi, samt olika kemiska analyser. Det har dock inte funnits utrymme för utvecklingsarbete inom detta område.

Avsikten var att utvärdera proverna efter tre års förvaring i kontrollerad miljö, vilket också skedde. Då det var osäkert om denna period skulle räcka till för att ge ett tydligt utslag, genomfördes även tester efter accelererad åldring vid förhöjd temperatur på vissa av proverna.

Material och metod

Tillredning av järngallbläck

För att minska antalet komplicerande faktorer i utvärderingen beslutades att använda eget nytillverkat bläck. Dels känner man då till samtliga ingredienser, dels befinner bläcket sig i början av den förändringsprocess som kommer att följa. Som tidigare nämnts finns det gott om recept på järngallbläck. Valet föll på en variant utan de udda ingredienser som ibland kan förekomma, t.ex. vin eller järnspik. Det bläck som användes till provserierna tillverkades av galläpplen, järn(II)sulfat, *gummi arabicum* och destillerat vatten (se recept).

Val av papper

Papper är ett material som kan ha högst varierande sammansättning. För proverna valdes två olika typer av papper, även de i syfte att ha så få ingredienser som möjligt: ett trähaltigt papper av mekanisk massa (tidningspapper), samt ett handgjort papper av bomullsfibrer (brevpapper) som var limmat med gelatin.

I teorin kan man förvänta sig att dessa båda papper har olika egenskaper, t.ex. att det bomullsbaserade ska ha en högre kemisk beständighet. Samtidigt representerar de typiska underlag för dokument, teckningar m.m. under hela den period då järngallbläck var vanligt förekommande.

Provserien

Provserien förbereddes under slutet av maj och början av juni 1999. Den bestod av sex likadana uppsättningar pappersark; A, B, C, D, E och F. I varje uppsättning ingick fyra varianter av kombinationen bläck/papper; 1, 2, 3 och 4. Varje enskild provtyp med olika varianter av papper/bläck/förvaringsmiljö benämndes alltså med en bokstav och en siffra av nedanstående alternativ (A1, B2 etc.):

Förvaringsmiljö

A. Försluten påse	60 % RF	med syreabsorbent
B. Försluten påse	60 % RF	utan syreabsorbent
C. Försluten påse	30 % RF	med syreabsorbent
D. Försluten påse	30 % RF	utan syreabsorbent
E. Utan påse	varierande klimat	
F. Utan påse	varierande klimat	

Papper och bläck

1. Mekanisk massa, utan bläck
2. Bomullsmassa, utan bläck
3. Mekanisk massa, med bläck
4. Bomullsmassa, utan bläck

Preparering av prover

Bläcket applicerades på papperet för hand med stålstift i pennskaft. Ett rutmönster drogs upp med linjal, jämnt över hela pappersytan. För vart och ett av proverna gick det åt ca 8 ml bläck. Vid appliceringen hade det gått omkring två veckor sedan bläcket tillverkades. Efter ytterligare en vecka placerades uppsättningarna A–D i täta förpackningar som förslöts med svetsad fog.

I förpackningarna A och B var avsikten att ha en luftfuktighet på 80 % RF. Det visade sig dock oväntat svårt att komma upp i den nivån med befuktad kvävgas, trots upprepade försök. En stabil nivå uppnåddes däremot vid 60–62 %, varför det klimatet fick råda i förpackningen. Förpackning A försågs med syreabsorbent och syreindikatortablett enligt tillverkarens specifikationer, samt hygrometer. Förpackning B försågs enbart med hygrometer.

Förpackningarna C och D skulle hålla en RF på 35 %. Detta klimat uppnåddes utan svårighet. Förpackning C försågs med syreabsorbent, syreindikatortablett och hygrometer. Förpackning D försågs enbart med hygrometer.

Luftfuktigheten i förpackningarna avlästes efter 30 min, 60 min och ett dygn, därefter med ojämna mellanrum under de fyra år försöket varade. Variationen har vid avläsningarna varit 60 %± 4 % i A och B, samt 35 %± 3 % i C och D.

Även om de inkluderade syreindikatorerna skulle ha visat på eventuellt läckage i förpackningarna, gjordes en kontrollmätning av syrgashalten i maj 2002. Kontrollen utfördes utan att förpackningarna öppnades med hjälp av en syrgasmätare som med en nål perforerar plastpåsen genom ett självförslutande septum. I samtliga förpackningar var syrgashalten lägre än 0,01 %.

Metod för utvärdering

Fysikalisk testning

Proverna A–E utvärderades genom test av vikstyrkan (ISO 5626). För A och B genomfördes dessutom en artificiell åldring (90ºC, 50 % RF under 7 dagar). Samtliga tester utfördes vid STFI, Skogsindustrins Tekniska Forskningsinstitut, Stockholm.

Kemisk testning

Förutom den fysikaliska testningen gjordes en kemisk ytanalys. Avsikten var att försöka mäta en eventuell kemisk förändring i papperets yta efter påverkan av bläcket. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), även kallad XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), är en ytkänslig metod för analys av den påverkan som enskilda atomer i ett prov utsätts för från den kemiska miljön i sin omgivning. Alla grundämnen utom väte och helium kan detekteras med metoden.

Proverna B4 och C4 undersöktes i totalt sex punkter. Papperet analyserades dels med avseende på kol och syre för att få en uppfattning om oxidation av funktionella grupper i cellulosamolekylen, dels med avseende på järn och svavel. De två senare ämnena ingår i bläcket och avsikten med undersökningen var att få en uppfattning om hur djupt bläcket hade trängt ner i papperet.

Resultat och diskussion

Bomullspapper med och utan bläck

Testresultaten är inte helt enkla att tolka för de prover som utfördes på bomullspapper. Skillnaden i vikstyrka är för liten för att slutsatser ska kunna dras, vilket framgår av diagram 1. Den otydliga bilden får tillskrivas en eller flera av ett antal tänkbara felkällor. Ett handgjort papper är möjligen olämpligt för den här sortens provning: den naturliga ojämnheten, kanske också vattenmärket, kan göra att de mekaniska egenskaperna varierar inom samma ark. Ojämnheten kan också innebära att bläckskiktet varierar i tjocklek.

Flera värden talar mot varandra. Möjligheten finns att förändringarna under den relativt korta provperioden är så små att de inte är mätbara. Man kan bara konstatera att de skillnader som finns inte är signifikanta och att det därför inte går att dra några säkra slutsatser.

Mekanisk massa utan bläck

Vad gäller den mekaniska massan är bilden tydligare och resultaten är de förväntade. För A1 (mekanisk massa utan bläck, syrefri förpackning, 60 % RF) är viktalet högre än det för B1 (mekanisk massa utan bläck, enbart förpackning, 60 % RF). Resultatet kan

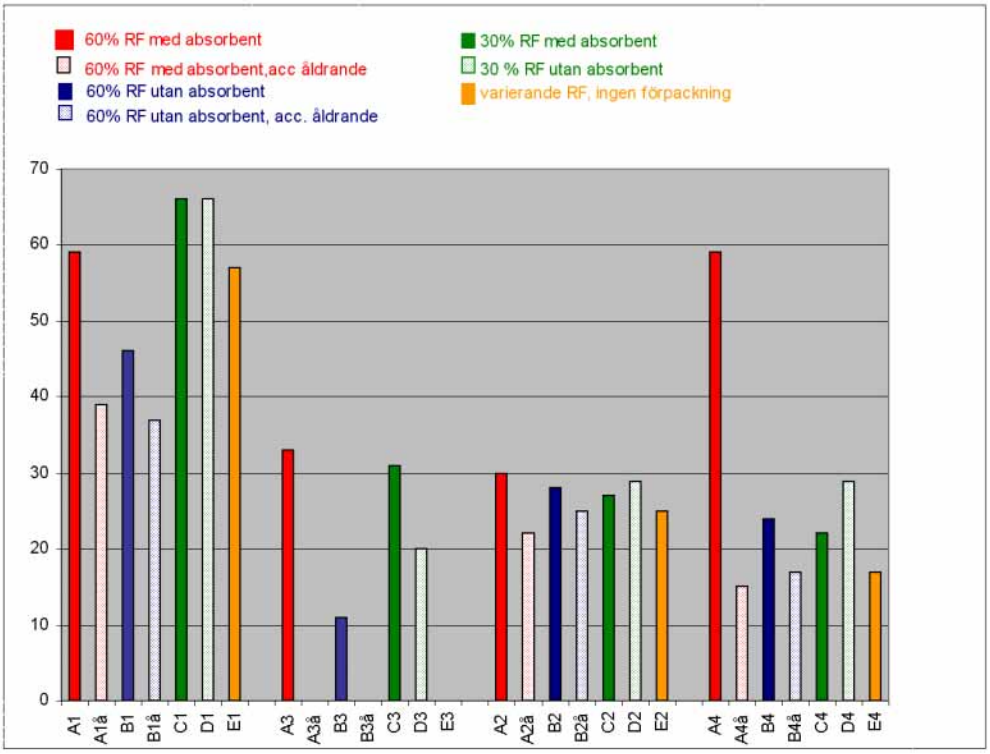


Diagram 1. Resultat av testad vikstyrka, samtliga prover. Redovisade värden är viktal MD. Anm: MD = Maskinriktning, dvs. längs med papperets fiberriktning.

tolkas som att den syrefria miljön har varit fördelaktig eftersom den kvarvarande mekaniska styrkan i prov A1 är större.

För C1 (syrefri förpackning, 30 % RF) och D1 (enbart förpackning, 30 % RF) kan ingen skillnad utläsas. Viktalen är dock högre än för de prover som förvarats i högre luftfuktighet. De prover som förvarats i den torrare miljön har således behållit mer av den mekaniska styrkan, vilket kunde förväntas eftersom den sura hydrolysen gynnas av fuktig miljö (se ovan).

Mekanisk massa med bläck

Ur diagrammet kan utläsas att samtliga prover med bläck har lägre mekanisk styrka än motsvarande prover utan bläck. Detta kan tolkas som att bläcket har påverkat (försvagat) papperet, ett förväntat resultat.

Testet visar även att de prover som förvarats i syrefri miljö (A3, C3) har behållit ett högre viktal än motsvarande prover som förvarats utan syreabsorbent (B3, D3). Liksom för papper utan bläck kan det tolkas som att den syrefria miljön varit fördelaktig för den mekaniska styrkan hos papperet.

I motsats till vad som kunde förväntas har däremot det papper som förvarats i den högre luftfuktigheten (A3) klarat sig bättre än det som haft en lägre RF-nivå (C3). Eventuellt beror detta på att skillnaden mellan 30 % och 60 % RF inte är tillräckligt stor för att ge utslag i testerna.

Accelererad åldring

Resultatet från en accelererad åldring ska värderas med försiktighet. Det är omöjligt att säga om metoden påverkar papperet på samma sätt som ett naturligt åldrande och vilken tidsrymd den i så fall skulle motsvara. I detta test visar värdena för proverna

A1å och B1å en minskad styrka hos papperet jämfört med de prover som förvarats i kontrollerad miljö (A1 och B1). Resultat är förväntat eftersom den förhöjda temperaturen vid accelererad åldring påskyndar framför allt den oxidativa nedbrytningen.

Viktalet kunde tyvärr inte bestämmas för de bläckpreparerade proverna av mekanisk massa efter accelererad åldring. Ingen testremsa hade tillräcklig styrka för att sättas upp i provutrustningen. I detta fall var metoden inte tillräckligt känslig. Det var således inte möjligt att jämföra de artificiellt åldrade A3å och B3å med varandra.

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Med ESCA-metoden gjordes tester på B4 (bomullsmassa med bläck, 60 % RF, utan syreabsorbent) samt C4 (bomullsmassa med bläck, 30 % RF, med syreabsorbent).

I alla analysresultaten förekommer kol och syre, vilket är väntat. Resultaten visar dock att kolsignalen (atomprocent) och kvoten mellan syre och kol är snarlika för en ren pappersyta (som inte varit i kontakt med bläck) och den yta på baksidan av papperet som befinner sig rakt under en bläcklinje. Någon oxidation av pappersfibrerna i ytskiktet kunde alltså inte upptäckas för de undersökta proverna.

Järn fanns enbart på ytan av bläcket och då i oxiderad form, vilket tyder på att järn huvudsakligen förekommer som Fe 3+.

Svavel förekommer enbart i oxiderad form, som sulfat. De högsta halterna fanns på bläckbestrukna ytor. Det är speciellt intressant att notera att i B4 (bomullsmassa med bläck, enbart förpackning, 60 % RF) förekommer svavel i signifikant mängd även på den yta på baksidan av papperet som befinner sig rakt under en bläcklinje. I samma analyspunkt detekterades inget järn.

Sammanfattning

Målsättningen har varit att göra ett första försök med att utvärdera syrefri miljö som preventiv konserveringsmetod vid bläckfrätning.

Den fråga som ursprungligen ställdes var: *Kan frånvaro av syre i omgivande luft hämma de kemiska nedbrytningsprocesserna, framför allt den oxidativa, så bläckfrätningen bromsas? Påverkar skillnader i luftfuktighet resultatet?*

Testresultaten är inte helt entydiga. Det går dock att dra vissa slutsatser beträffande papper av mekanisk massa som stödjer antagandet att bläckfrätningsprocessen bromsas i syrefri miljö: Vikstyrkan för papper av mekanisk massa utan bläck som förvarats i syrefri miljö är högre än för motsvarande prover som förvarats i syrehaltig atmosfär.

För papper med bläck är vikstyrkan i samtliga fall lägre än för blankt papper. Intressant nog kan man också se att vikstyrkan för papper med bläck ligger högre efter förvaring i syrefri miljö jämfört med syrehaltig. Detta indikerar att frånvaron av syre har hämmat bläckfrätningsprocessen och bidragit till att papperet behållit mer av sin styrka.

Provresultaten från bomullsmassan var inte möjliga att tolka. Möjligen berodde det på ojämnheter i det handformade arket, eller att provtiden var för kort. Bläcket kan även ha applicerats i ett ojämnt lager, vilket är svårt att undvika utan maskinell utrustning. Med facit i hand hade det varit önskvärt med en testomgång *innan* proverna förpackades.

För att bestämma viktalet för ett papper testas tolv likadana testremsor från samma prov och man använder ett genomsnitt av dessa värden. Större provserier hade kunnat ge ökad säkerhet i resultaten.

För de provförpackningar där hög luftfuktighet eftersträvades hade det varit önskvärt med ännu högre RF, t.ex. 80 % snarare än 60 %. Skillnaden i reaktiviteten för

cellulosa är tämligen liten mellan 30 % och 60 % RF, men ökar brant vid 80 % RF (Erhardt et al. 1997).

För att åstadkomma en syrefri miljö måste en lufttät förpackning skapas. Det kan ske på flera sätt, t.ex. genom att skapa vakuum. I denna studie uppnår man det önskade resultatet genom att ersätta luften med kvävgas. När provpåsarna med mekanisk massa öppnades kändes en tydlig doft av ättiksyra. En fortsatt utvärdering av nyttan med att använda syrefri miljö för att motverka bläckfrätning bör inriktas på att analysera vad som händer med de inneslutna materialen. Vilka ämnen avges? Har frånvaron av luftväxling negativa effekter på sikt? Vilken roll spelar frånvaron av syre i just detta sammanhang? Dessa frågor bör undersökas ytterligare innan syrefri miljö kan börja tillämpas för långtidsförvaring av bläckfrätningsskadat material.

Övriga upplysningar

I arbetet med denna studie har fil. dr Anna Johansson bidragit med ovärderlig kunskap och stöd. Tack också till gruppchefen för fysikalisk provning, Anette Lindé på STFI, samt alla kollegor som på olika sätt medverkat med sina erfarenheter.

Studien är ett delprojekt inom ramen för FoU-projektet *Förebyggande konservering med syrefria mikroklimat* som genomförts med finansiella medel från Riksantikvarieämbetet.

Referenser

Banik, G. 1997. *Decay Caused by Iron-gall Inks*. Iron-gall ink corrosion. Proceedings European Workshop on Iron-gall Ink Corrosion. Rotterdam.

Burandt, J. 1994. *An Investigation Toward the Identification of Traditional Drawing Inks*. Book and Paper Group, Annual vol. 13, American Institute of Conservation.

Daniels, V. 2002. *Aging of Paper and Pigments Containing Iron and Copper: A Review.* The Broad Spectrum: studies in the materials, techniques and conservation of color on paper. London.

Daniels, V. 2000. *The chemistry of iron gall ink*. The iron gall ink meeting, Newcastle upon Tyne, 4–5 September 2000: postprints. Newcastle upon Tyne.

Erhardt, D. *et al*., Mecklenburg, M.F., Tumosa, C.S., McCormick-Goodhart, M. 1997. *The determination of appropriate museum environments*. The interface between science and conservation. S. Bradley (ed.). Occasional Paper No. 116. The British Museum, London.

Havermas, J., Feber, M.A.P.C, de Genuit, W.J.L., van Velzen, G.J. 1999. *Emission of volatile organic compounds from paper objects affected with iron-gall ink corrosion*. Triennal meeting (12th), Lyon, Vol.2. ICOM Committee for conservation.

Johansson, A. 2000. *Air Pollution and Paper Deterioration*. Akademisk avhandling. Göteborg.

Johansson Å. 1996. *Pappersprovning*. Markaryd.

Neevel, J.G. & Reissland, B. *The Ink Corrosion Project at the Netherlands Institute for Cultural Heritage – a review.* http://knaw.nl/ecpa/ink

Porck, H.J. 2000. *Rate of Paper Deterioration. The Predictive Value of Artificial Aging Tests*. European Commission on Preservation and Access. Amsterdam.

Reissland, B & de Groot, S. 1999. *Ink corrosion: comparison of currently used aqueous treatments for paper objects*. Preprints for the 9th International Congress of IADA. Köpenhamn.

The Ink Corrosion Project: Netherlands Institute for Cultural Heritage, 1993–1997.

InkCor – Stabilisation of Iron Gall Ink Containing Paper under the European Commission's Fifth Framework Programme.

Recept på järngallbläck

Baserat på "Ure's Tannin Ink", i receptsamling publicerad av Cynthia Karnes, Museum Boijmans van Beuningen, Rotterdam. http://www.knaw.nl/ecpa/ink

- 36 g krossade galläpplen och 230 g destillerat vatten (totalt 250 ml) blandas i glasbägare och kokas i vattenbad under omrörning i två timmar. Under tiden tillsätts destillerat vatten för att ersätta det avdunstade vattnet; ca 300 g totalt.
- Efter två timmar återstår ca 175 ml i glasbägaren. pH mäts med Merck-remsor till 2,0.
- Blandningen filtreras ner i en mörk glasflaska.
- 14 g järn(II)sulfat och 14 g *gummi arabicum* löses i 30 g destillerat vatten och tillsätts blandningen.

Påverkan på indigofärgat bomullstyg i syrefritt mikroklimat

Kerstin Petersson

Abstract

The research aimed to see if, and in that case how, the colour in textiles dyed with the vat dye Indigo (*Indigofera tinctoria*) was affected by long time storage in an oxygen free microclimate. Ageless® is often used as an oxygen scavenger during these treatments. Did Ageless® affect the indigo dyes?

Cotton test fabric was dyed with natural Indigo. Samples with undyed cotton was sewn towards the dyed sample to see if there should be a colour staining on adjacent fabric during the test. The samples were then prepared in different ways; in between acid free paper (usual for objects in museum storages); inside airtight plastic enclosures flushed with nitrogen gas before sealed and equipped with bags of Ageless® as extra oxygen scavenger; inside the same kind of plastic enclosures but with normal atmosphere. The prepared samples were then either put in a museum storage (dark, 18–20°C, 45–50 % RH) or in an eastern located window for three years.

The colours of the samples where measured according to Swedish standard SS 01 91 00 with a spectrophotometer before and after the three years long test period. Visual measures against Grayscales were also made after three years to see colour changes (Greyscale colorchange 10-steps partnumber 39-9004-00) and also colour staining on adjacent fabrics (Greyscale staining 10-steps partnumber 39-9003-00).

No change colour change could be detected in the Indigo dyed samples in oxygen free environment, neither those put in the storage or in the window. Those put in between acid free paper in storage, and those in the window inside plastic with atmospheric oxygen inside the bag, had become lighter and with lesser colour tone.

Nyckelord: syrefritt mikroklimat, Ageless®, färgämne, indigo, färgförändringar.

Inledning

De textila föremålen på Etnografiska Museet angrips lätt av olika arter av skadeinsekter. För nyinkomna föremål, samt även tillfälligtvis för de befintliga museiföremålen, krävs insektssaneringar. Eftersom föremålen ofta är sammansatta av flera olika material som beter sig på olika sätt i olika klimat, temperaturer m.m., krävs behandlingar som avpassats efter detta. Föremålen kan dessutom vara behandlade på olika sätt, vilket också försvårar saneringen.

Numera sker sanering främst genom frysning, en metod som dock inte kan användas vid komplext sammansatta eller ytbehandlade föremål. En i Sverige ny metod för att sanera sådana föremål är behandling i syrefri miljö där Ageless® används som extra syreabsorbent.

På Etnografiska Museet finns en samurajrustning från Japan som har fått insektsangrepp inuti en indigofärgad, vadderad krage. Rustningens bröstskydd är dock av lack, vilket omöjliggör frysning. Vid sanering av textilier i syrefri miljö finns det dock en risk att problem uppstår med de s.k. kypfärgämnena, däribland indigo.

Indigo är exempel på ett kypfärgämne som sedan lång tid och över hela världen använts för att färga in blått. Färgämnet framställs genom jäsning av blad, främst från växten *Indigofera tinctoria*. Resultatet blir ett vattenolösligt ämne som görs vattenlösligt genom reduktion i ett färgbad (s.k. leukoform) där textilen sänks ner. Färgen oxideras fram i luft, eller med hjälp av ett oxidationsmedel efter färgbadet. Inom industrin används kvävgas för att bevara leukoformen innan färgning.

Kvävesanering sker i en sluten miljö med kvävgas eller annan gas som ersättning för syre. Ageless® används som en extra syreabsorbent inuti den slutna miljön. Kan detta initiera färgförändringar på det oxiderade färgämnet? Indigo har också dålig glidhållfasthet och torrfäller mycket beroende på färgningsteknik och sköljningar. Kan torrfällningen förvärras så att intilliggande ljusa partier på föremålet missfärgas vid hantering i en förvaringspåse med syrafri miljö?

Ibland används Ageless® även som syreabsorbent vid långtidsförvaring för syrekänsliga föremål, t.ex. plaster. Detta kan vara intressant vid förvaring av textila arkeologiska föremål eftersom många material är mycket nedbrutna och syret utgör en viktig faktor vid den fortsatta nedbrytningsprocessen. Exempel på detta är arkeologiska fragment från Sydamerika och Centralasien som är infärgade med indigo. Kan de mycket nedbrutna fragmenten förvaras i syrefritt mikroklimat för att undvika ytterligare oxidering av fibrer, utan att den blå färgen förändras?

Indigofärgade textilprover.

Projektet har gått ut på att studera hur indigofärgade textilier reagerar i en syrefri miljö. Samt att försöka utröna om kvävebehandling med Ageless® som extra absorbent är en alternativ saneringsmetod till frysning, eller är lämplig vid långtidsförvaring.

Material och metod

För att undersöka eventuella färgförändringar eller avfärgningar infärgades bomullsväv med naturlig indigo i två olika nyanser. Prover av väven behandlades sedan i atmosfär med eller utan syre, antingen i vanlig magasinsmiljö (18–20°C, 45–50 % RF) under skyddspapper i ett mörkt rum (förutom när personal hämtar föremål några timmar i veckan), eller i ett östfönster.

Testväv® av bomull infärgades med naturlig indigo. Indigolösningen blandades med natriumhydroxid för att göra en alkalisk lösning, samt med reduktionsmedlet natriumhydrosulfit för att göra färgämnet vattenlösligt. Två olika blå nyanser infärgades med samma färgämnes- och kemikaliemängd, men med olika antal neddoppningar (sex respektive tio) eftersom indigofärger eventuellt har sämre ljushärdighet med färre doppningar. Prover på 20 x 5,5 cm klipptes ut och veks dubbla tillsammans med ofärgad vit testväv. Dessa syddes sedan ihop med oblekt bomullstråd på maskin. Proceduren gjorde det möjligt att se eventuella färgfällningar på intilliggande material. Sammanlagt 38 prover (nitton prover av vardera nyans) tillverkades.

Provernas färger mättes sedan enligt svensk standard (SS019100) i spektrofotometer på Skandinaviska färginstitutet i Stockholm.

Proverna delades in i fem grupper per nyans, med 5, 5, 5, 2 respektive 2 prov i varje grupp. Varje prov i gruppen behandlades sedan på samma vis. Alla prover, förutom prov 1–5, plastades in. Prov 1–5 lades enbart mellan s.k. syrafritt papper som används i föremålsmagasinen.

I prov 6–10 av de inplastade proverna lades syreabsorbenter (två påsar Ageless®), två tabletter för kontroll av syrehalten (Ageless Eye®), samt fuktindikator. Prov 11–15 lades enbart i plast för att se om plasten i sig har någon inverkan på färgen. Proverna 1–15, inklusive de obehandlade, lades i föremålsmagasinet för att få normala museibetingelser under testet.

Prov 16–17 plastades in med två påsar Ageless®, två tabletter för kontroll av syrehalten, samt fuktindikator och placerades tillsammans med prov 18–19 som enbart var inplastade, i ett östfönster för att se hur mycket den syrefria miljön eventuellt påverkar färgen vid dagsljusbelysning.

Grupper av prover av båda nyanserna indigoblå:

Prov	1–5	referensprover mellan syrafritt papper	i föremålsmagasin
	6–10	inplastade med Ageless®, tablett, fuktindikator	i föremålsmagasin
	11–15	inplastade utan Ageless®	i föremålsmagasin
	16–17	inplastade med Ageless®, tablett, fuktindikator	i östfönster i textilateljén
	18–19	inplastade utan Ageless®	i östfönster i textilateljén

Under de tre åren gjordes halvårsvisa kontroller av syrehalt (kontrolltabletter) och luftfuktighet (fuktindikator). Efter tre år i föremålsmagasin eller östfönster gjordes först en mätning av syrehalten med hjälp av PBI-Dansensor Checkmate®, i alla inplastade prover (se tabell 3 och 4 för syrehalter), därefter öppnades förpackningen och en ny färgmätning utfördes på Skandinaviska färginstitutet.

Spektrofotometermätningarna kompletterades sedan med visuella färgmätningar av färgförändringar mot gråskala (Greyscale colorchange 10-steps partnumber 39-9004-00). Dessa utfördes av fyra personer oberoende av varandra, alla fyra med normal syn och normalt färgseende (enligt egen utsaga). Kontrollerna utfördes med provytorna liggande tätt inpå referensprovytor i ett av dagsljus upplyst rum med norrljus från fönstren. Gråskalan lades direkt ovanför proverna för jämförelse. Skalan är graderad ett till fem med halva mellansteg, med fem som högsta värde, vilket motsvarar ingen färgförändring.

Efter testtidens slut visade det sig att alla proverna hade färgat av sig mot den fastsydda, intilliggande ofärgade vita bomullsväven. Därför gjordes även visuella färgmätningar av färgfällning mot intilliggande ofärgad bomullsväv mot gråskala (Greyscale staining 10-steps partnumber 39-9003-00). Mätningarna utfördes på samma sätt som vid färgförändring, men bara en person utförde den.

Resultat

Mätningar med spektrofotometer

Spektrofotometermätningarna uttrycks i exakta NCS-värden: svarthet (s), kulörthet (c) och kulörton (hue). Dessa översätts sedan i närmaste NCS-värden, d.v.s. det visuellt närmast liggande färgprov som finns i NCS:s färgprovssamlingar.

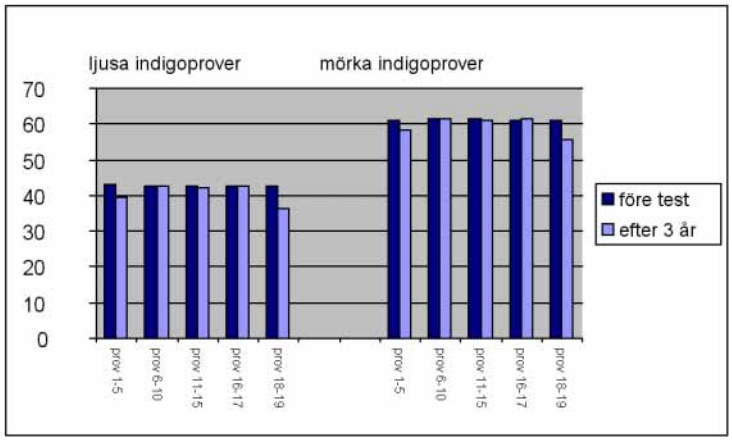


Fig. 1. Svarthet (s) (NCS-värde) enligt SS 01 91 00 i spektrofotometer.

Svarthet

Enligt mätningarna med spektrofotometer har både de mörka och ljusa nyanserna klart minskade värden på svarthet för prov arton och nitton som legat i östfönstret i plast, utan syrereduktion. Detsamma gäller proverna ett till fem som legat mellan syrafritt papper i magasinsmiljö.

Proverna 6–10 (i syrefri miljö, inuti plast, tillsammans med Ageless® i magasinsmiljö) har båda nyanserna i stort sett samma värden före och efter tre års exponering.

Proverna 11–15 (enbart i plast i magasinsmiljö) samt prov 16–17 för de ljusa nyanserna uppvisar något lägre värden. De mörkare nyanserna av prov 16–17 mäter till och med högre värden på svartheten.

Kulörthet

Även vad gäller kulörtheten visar både de mörka och ljusa nyanserna klart minskade värden för prov 18–19 som legat enbart i plast i östfönstret. Detsamma gäller proverna 1–5 för de ljusare nyanserna som legat mellan syrafritt papper i magasinsmiljö. De mörkare proverna 1–5 visar istället högre värden efter tre år.

Proverna 6–10 (i syrefri miljö, i plast med Ageless®, i magasinsmiljö) visar i stort sett samma värden före och efter tre års exponering för de ljusare nyanserna. För de mörkare prov 6–10 uppmäts högre värden även här.

Samma skillnad mellan ljusa och mörka nyanser konstateras för proverna 11–15 som förvarats enbart i plast i magasinmiljö. De ljusare nyanserna har i stort sett samma värden, medan de mörkare har något högre.

Prov 16–17 av båda nyanserna, i syrefri miljö i östfönster, mäter något lägre värden.

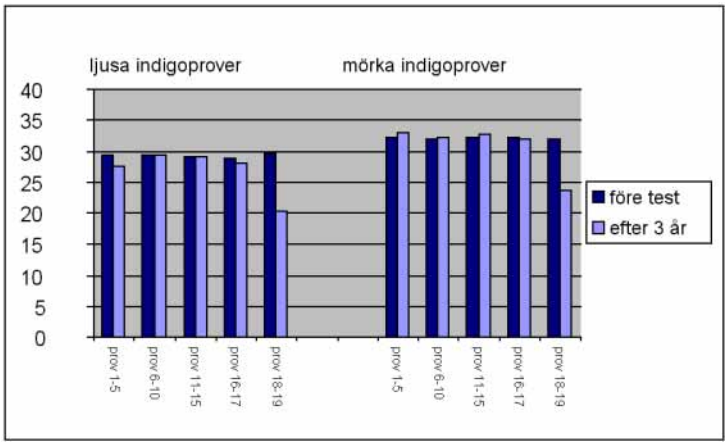


Fig. 2. Kulörthet (c) (NCS-värde) enligt SS 01 91 00 i spektrofotometer.

Kulörton

Kulörtonen (hue) mäts i NCS-kodifiering (t.ex. R89.33B – med R för rödton och B för blåton). Dessa redovisas inte här.

Visuella mätningar mot gråskala

De fyra personernas visuella mätningar av färgförändringen mot en gråskala (Greyscale colorchange 10-steps partnumber 39-9004-00) visade relativt olika resultat. Person tre uppfattade en liten variation mellan de prover som behandlats på samma sätt, medan person fyras observationer varierade mer. Gråskalan har tio steg mellan ett till fem och halvsteg (t.ex. tre/fyra mellan tre och fyra, vilket vid en uträkning av medelvärdet blir tre och en halv). Fem är bästa värdet; dvs. ingen färgförändring.

Alla fyra personerna såg en generellt stor färgblekning på prov 18 och 19 (inuti plast, men inte i syrefri miljö och placerad i östfönster), medan prov 16–17 (inuti plast, i syrefri miljö med Ageless®, tablett för syrehaltsindikering och fuktindikator placerat i östfönster) visade på 4 till 5.

Prov 1–5 (prover mellan syrafritt papper i magasinsmiljö) visade därefter högst tendens till färgförändring, men resultaten skiljer sig åt mellan de fyra personerna. Prov 6–10 (inuti plast, i syrefri miljö med Ageless® och i magasinsmiljö) visade allmänt på inga eller mycket små färgförändringar. Detsamma gäller prov 11–15 (inuti plast, utan Ageless® och i magasinsmiljö) som också visade inga eller mycket små färgförändringar. Se tabell 1 för uträknade medelvärden för de olika personerna och för alla prover i provgrupperna.

Provnummer	Behandling	Medelvärde i gruppen
1–5	mellan syrafritt papper, i magasinmiljö	4,5
6–10	inuti plast med Ageless® (syrefri miljö), i magasinmiljö	4,95
11–15	inuti plast utan Ageless®, i magasinmiljö	4,9
16–17	inuti plast med Ageless® (syrefri miljö) i östfönster	4,5
18–19	inuti plast utan Ageless®, i östfönster	1,5

Tabell 1. Visuell bedömning av färgförändring av *ljusa nyanser* mot gråskala 39-9004.

De mörkare proverna uppvisade samma tendenser. Proverna i fönster utan syreabsorbent (18 och 19) hade blekts betydligt mer än de med syreabsorbent (16 och 17). Prover som var inplastade med syreabsorbent och som legat i magasin hade även här de bästa värdena.

Provnummer	Behandling	Medelvärde i gruppen
1–5	mellan syrafritt papper, i magasinmiljö	3,8
6–10	inuti plast med Ageless® (syrafri miljö), i magasinmiljö	4,95
11–15	inuti plast utan Ageless®, i magasinmiljö	4,9
16–17	inuti plast med Ageless® (syrafri miljö) i östfönster	4,75
18–19	inuti plast utan Ageless®, i östfönster	2,1

Tabell 2. Visuell bedömning av färgförändring av *mörka nyanser* mot gråskala 39-9004-00.

Syrehalt inuti förpackning med inplastade prover

Efter tre år mättes syrehalten inuti de inplastade förpackningarna för att se om det fortfarande var syrefritt. Detta gjordes dagen innan förpackningarna bröts och mätningarna med spektrofotometer utfördes för andra gången.

Det visade sig att alla förpackningar med Ageless® fortfarande var syrefria inuti (0,001 %, O2). De som enbart varit tillslutna i plast, med vanlig rumsatmosfär inuti, och legat i magasinsmiljön i tre år hade nu ett syreinnehåll på 19–20 %, vilket är något lägre än normalt. Däremot hade de inplastade prover som legat i österfönster utan Ageless® och med från början vanlig syrehalt (21 %) inuti (prov 18 och 19, både ljusa och mörka nyanser) numera en syrehalt på 10–12 %. Med all sannolikhet beror syreförbrukningen på att syret har oxiderat färgämnet.

Nr ljust indigoprov	Med eller utan Ageless®	Ljus	Syrehalt %
6	Med	mörkt	0,000
7	Med	mörkt	0,000
8	Med	mörkt	0,000
9	Med	mörkt	0,000
10	Med	mörkt	0,000
11	Utan	mörkt	19,6
12	Utan	mörkt	19,4
13	Utan	mörkt	19,7
14	Utan	mörkt	19,6
15	Utan	mörkt	19,8
16	Med	dagsljus	0,000
17	Med	dagsljus	0,000
18	Utan	dagsljus	11,5
19	Utan	dagsljus	12,7

Nr mörkt indigoprov	Med eller utan Ageless®	Ljus	Syrehalt %
6	Med	mörkt	0,000
7	Med	mörkt	0,000
8	Med	mörkt	0,000
9	Med	mörkt	0,000
10	Med	mörkt	0,000
11	Utan	mörkt	19,8
12	Utan	mörkt	20,1
13	Utan	mörkt	19,6
14	Utan	mörkt	19,7
15	Utan	mörkt	19,8
16	Med	dagsljus	0,000
17	Med	dagsljus	0,000
18	Utan	dagsljus	10,2
19	Utan	dagsljus	11,2

Tabell 3 och 4. Syrehalt för inplastade *ljusa* nyanser (till v.) Syrehalt för inplastade *mörka* nyanser (till h.).

Avfärgning på ljusare provtyg

Vid försökets slut visade det sig att alla proverna hade färgat av sig på den fastsydda, intilliggande ofärgade bomullsväven. Därför gjordes även visuella färgmätningar av färgfällningen mot gråskala (Greyscale staining 10-steps partnumber 39-9003-00). Mätningarna utfördes på samma sätt som vid färgförändring men bara en person utförde den.

Alla proverna, både ljusa och mörka nyanser, hade avfärgats mot de insydda provlapparna av vit bomullsväv. Det hade blivit svagt gulfärgat med skarpa kanter där det vita tyget stack utanför kanten på de indigoblå provlapparna. Alla ljusa nyanser uppmätte värden mellan 3/4 och 4 på gråskalan. De mörkare proverna hade nästan alla 4/5.

Diskussion

Förvaring i syrefri miljö verkar inte ha påverkat den blå färgen på bomullstyget i någon högre grad. I och för sig har värdena ökat lite för de mörka nyanserna eller

minskat lite för de ljusa, men det är svårt att säga om det är syrehalten, Agelesspåsen eller en naturlig reaktion hos indigofärgen.

Man kan däremot konstatera att de prover som legat enbart i syrafritt papper (pH 7), mestadels i mörker i magasinsmiljö, har mist både svarthet och kulörthet i jämförelse med de inplastade proverna. Detta gäller både i jämförelse med proverna i magasinets mörker och med proverna i syrefri miljö i östfönstret. Kan resultatet bero på att nytt syre hela tiden kommer i kontakt med proverna, eller har det syrafria pappret i sig någon inverkan? Detta är en ny aspekt som inte alls ingick i projektet från början. All inredning i magasinsmiljön är av trä (björklamell och faner). Hur mycket påverkar detta färgerna? Björk avger ättiksyra och miljön i magasinet har varit svagt sur vid tidigare mätningar.

De mörka nyanserna i prov 1–5 är dock undantagna från ovanstående. I dessa prover är kulörtheten högre efter tre år, enligt spektrometermätningarna. Beror detta på mätfel, eller har det skett en kemisk förändring av färgämnesmolekylen? Svartheten på dessa prover har minskat enligt mätningarna, och även de visuella färgförändringsmätningarna visar på minskade värden.

Man kan också konstatera att syret bidragit stort till färgförändringarna i proverna som legat i dagsljus. Proverna i syrefri miljö i östfönstret har bara obetydligt sämre värden än de som legat inplastade, med eller utan syrefri atmosfär, i magasinmiljö. De har dock betydlig bättre värden än de med syre inuti plasten. Noteras bör också att syrehalten har sjunkit betydligt i de senare förpackningarna under tre års tid; från tjugo till tio till tolv procent (se tabell 3 och 4). Syrehalten har troligen sjunkit på grund av en dagsljuskatalyserad oxidation av färgämnet. Provet som legat inuti plast utan Ageless® i östfönstret hade 0 procent syrehalt vid mätning efter tre år. Allt syre hade förbrukats vid oxidationen inuti påsen, men några visuella färgförändringar fanns inte.

Anfärgningen av intilliggande vit bomullsväv var i stort sett lika för alla prover av samma nyans, oavsett förpackning. Här verkar inte syrehalten ha spelat någon roll. Vad är det som orsakar avfärgningen? Indigo är känt för sin dåliga gnidhållfasthet; den torrfäller mycket beroende på färgningsteknik och sköljningar. Trots ordentlig urtvätt (s.k. försåpning) efter färgningsprocessen finns lösa färgämnesmolekyler. De olika färgbaden resulterar i att det binds nya skikt av indigo efter varje bad. Om skikten inte oxideras ordentligt och inte tvättas bort tillräckligt bra, ligger de relativt löst på textilens yta (Belfour-Paul). Troligen är det dessa lösa färgämnesmolekyler som anfärgar intilliggande väv.

Ett känt fenomen för alla som arbetar med indigofärgade textilier och förvaring av dessa mellan ljusa tyger eller papper är att det ibland bildas gula missfärgningar på skydden där textilen legat. Detta gäller så skilda föremål som recenta indigomättade tuaregtyger (Nordafrika) och relativt ljust blå 2000 år gamla arkeologiska fragment från både Sydamerika och Kina. Studier har även gjorts på hur ozon och atmosfärisk kvävedioxid påverkar olika färger och färgämnen på japansk konst (Whitmore, 1988), bland annat indigo på silke. Båda ämnena visade sig påverka indigofärgen. I äldre studier från slutet av 1920-talet fann Haller och Hibbert (Ballard, 1997) att indigofärgade bomullstyger som suttit bakom glas och belysts kraftigt av dagsljus hade blekts till olivgröna nyanser. De analyserade färgen och ansåg att blekningen berodde på att färgämnesmolekylen splittrats upp till isatin. Gula missfärgningar på papper och cellulosatyg som legat intill indigofärgat tyg identifierades också som isatin.

En fråga som uppkommit efter denna undersökning är vad som händer med indigofärgerna i ett vanligt museimagasin. Det gäller t.ex. föremål i Etnografiska museets textilmagasin som ligger på hyllsystem av trä med syrafritt papper direkt under och

över föremålen. Det är något som påverkar och gulfärgar papperet och syret i luften är inte den enda orsaken.

Sammanfattning

Undersökningen utfördes för att se om indigofärgade textiler påverkas i en syrefri miljö under en insektssanering, eller under långstidsförvaring. Vid syrefria behandlingar används ofta järnpulver som Ageless® som en extra syreabsorbent. Frågan är om, och i så fall hur, indigofärgen påverkas under sådana förhållanden.

Indigofärgade bomullsprover mättes i spektrofotometer före och efter tre års förvaring i olika miljöer i museimagasin respektive i ett östfönster. Proverna var under de tre åren antingen förpackade i syrefritt mikroklimat i plastförpackning tillsammans med Ageless®, eller i plastförpackning, alternativt mellan syrafritt papper. Även visuella mätningar mot gråskalor – färgförändring och avfärgning mot intilliggande väv – utfördes efter tre år.

Färgerna på de indigofärgade textilproverna verkade inte ha påverkats nämnvärt i den syrefria miljön. Däremot blektes och färgförändrades prover som legat enbart mellan syrafritt papper i magasinsmiljö, samt prover som legat i syre i plastförpackning i östfönstret.

Kvävebehandling verkar vara en alternativ saneringsteknik vid insektsangrepp på ett komplext föremål. En eventuell avfärgning från indigopartierna på vita partier på ett föremål kan uppstå oavsett syrehalten runt föremålet. Även andra aspekter spelar in. Indigo har dålig gnidhållfasthet, och torrfäller mycket beroende på färgningsteknik och sköljningar. Torrfällning skedde på alla prover, oavsett om de förvarades i syrefri miljö eller inte.

Långtidsförvaring i mikromiljö med låg syrehalt verkar inte påverka färgen hos indigofärgade textilier.

Referenser

Balfour-Paul, J. 1998. *Indigo*. British Museum.

Ballard, M. *More on Indigo-olive*, http://palimpsest.stanford.edu/byform/mailing-lists/texcons/1997/11/msg00004.html (1997-11-18).

Tímár-Balázsy, Á. 1999. *Chemical Principles of Textile Conservation*. Butterworth-Heinemann.

Trotman, E.R. 1975. *Dyeing and chemical technology of textile fibres*. London.

Whitmore, P.M. & Cass, G.R. 1988. *The ozone fading of traditional Japanese*. Studies in Conservation, vol. 33, pp. 29–40.

Whitmore, P.M. & Cass, G.R. 1989. *The fading of artists´colorants by exposure to atmospheric nitrogen dioxide*. Studies in Conservation, vol. 34, pp. 85–97.

Consequences of oxygen free storage on inorganic pigments

Jon Lønnve

Abstract

Long-term oxygen free storage of museum objects raises some aspects of consideration. One such aspect is colour change of different pigments. Question one: will inorganic pigments be affected by the exposure of an inert atmosphere? Question two: does oxygen in the surrounding atmosphere have an effect at all on the pigments? In this survey a number of different inorganic pigments were tested out in two different environments. One set of pigments was put in an oxygen free environment, while the other was placed in a high concentration environment of oxygen. Both samples were put in bags of oxygen barrier film and then stored in collection storage room. Oxygen scavengers were used in one of the bags. Analyses of the pigments were carried out by the use of the NCS colour analysing system before and after storage. The exposure time was three years. The results did not show any significant changes to the pigments. Under the circumstances of this test, oxygen free storage does not appear to affect the inorganic pigments tried out in this test. However, the test proved that light in combination with an inert atmosphere may change the appearance of some pigments.

Pigments reaction to inert atmospheres

The project is part of an evaluation project concerning anoxic storage of museum objects. Anoxic storage will stop many known deterioration processes such as oxidation, insect pests etc. But may new problems arrive in an inert atmosphere that we do not know of? What may for instance happen to colours during long term oxygen free storage was one of our questions. To cut down the large number of conceivable paints, dyes and inks, the focus was put on the pigments themselves. Further more, to narrow down the number of different pigments, only a few inorganic pigments where chosen. In a historic view the inorganic pigments have played by far the most important role in paints. This is why these pigments were chosen in this project.

The variety of inorganic pigments and their stability may depend on several conditions and circumstances. Among these are the chemical compositions and in what medium the pigments are applied on the objects, as well as the sources of deterioration the colours are exposed to. Some research has been done regarding the effects of different concentrations of oxygen on pigments used for cultural properties (Kenjo 1980), and how an atmosphere of carbon dioxide may affect some pigments (Richardson 1888). However, most research on colour changes relates to the effects of light and UV-radiation (photo-oxidation) rather than effects of the surrounding atmosphere. According to Kenjo's (1980) pigments such as cinnabar, litharge and sienna, which are stable when stored in normal atmosphere, were reduced when stored in an inert gas. In addition Richardson (1888) stated that Prussian blue fades readily in an inert atmosphere, such as carbon dioxide.

Among the inorganic pigments chosen in this test, were pigments with a long tradition within our cultural history. Some of the pigments where chosen on the basis of their instability in inert atmospheres. Several of the pigments were natural earth pigments, while others were pigments containing metals such as Lead, Chrome, Mercury, Cadmium, Cobalt and Iron produced the traditional way by Kremer Pigments and Nitor AB.

Pigm.	Prod. No.	Color	Chemical structure	Manufacturer
1	2101	Cadmium Yellow Lemon	Cadmium (-zink)sulfide, (CdS)	Kremer
2	1010	Lead Tin Yellow	Lead-tin oxide (Pb_2SnO_4)	Kremer
3	1150	Gold Ochre	Natural earth pigment (Fe_2O_3)	Kremer
4	92	Bright Ochre	Natural earth pigment (Fe_2O_3)	Nitor AB
5	46	Terra (not burned)	Natural earth pigment (Fe_2O_3)	Nitor AB
6	2108	Cadmium Orange	Cadmium sulfo-selenide	Kremer
7	2112	Cadmium Red No. 1	Cadmium sulfo-selenide x barium sulfate	Kremer
8	40545	English red	Red iron oxide, (Fe_2O_3)	Kremer
9	44	Terra (burned)	Natural earth pigment (Fe_2O_3)	Nitor AB
10	1062	Natural Cinnabar	Mercuric sulphide, (HgS)	Kremer
11	1710	Sienna (burned)	Natural earth pigment, (Fe_2O_3)	Kremer
12	4520	Preussian Blue	Iron(III)-hexacyanoferrate(II), ($Fe[Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6]_3$)	Kremer
13	4061	Raw Umbra	Natural earth pigment, ($Fe_2O_3 \cdot MnO_2$)	Kremer
14	4072	Burnt Umbra	Natural earth pigment, ($Fe_2O_3 \cdot MnO_2$)	Kremer
15	103	Brown Umbra	Natural earth pigment, ($Fe_2O_3 \cdot MnO_2$)	Nitor AB
16	100	Burnt Umbra	Natural earth pigment, ($Fe_2O_3 \cdot MnO_2$)	Nitor AB
17	4570	Cobalt Blue	Cobalt(II) oxide-aluminum oxide, ($CoO \cdot Al_2O_3$)	Kremer
18	4063	Green Umbra	Natural earth pigment, ($Fe_2O_3 \cdot MnO_2$)	Kremer
19	4081	Green Earth	Complex aluminosilicate minerals, ($K[(Al,Fe^{III}),(Fe^{II},Mg](AlSi_3,Si_4)O_{10}(OH)_2$)	Kremer
20	40	Green Earth	Complex aluminosilicate minerals, ($K[(Al,Fe^{III}),(Fe^{II},Mg](AlSi_3,Si_4)O_{10}(OH)_2$)	Nitor AB
21	4420	Oxide of Chrome	(Cr_2O_3)	Kremer
22	4425	Viridian	Chromium(III)-oxide dihydrate, ($Cr_2O_3 \cdot 2\ H_2O$)	Kremer
23	4500	Ultramarine	Sulfur-containing sodium aluminum silicate, ($Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$)	Kremer

Table 1. Inorganic pigments tested.

Materials and methods

Three sets of pigment sample sheets were made. One set was put in an inert atmosphere; the second was put in an atmosphere with a high concentration of oxygen, while the third was kept as a reference. All three sets were kept in a collection storage room with minimal exposure to light in the Museum of Science and Technology. In this way the test samples were exposed to the normal long term storage conditions of the museum. An additional set was made and placed in the window to be fully exposed for daylight.

The pigments were attached to acid free cellulose paper (900 g) in squares of 30 x 35 mm by the use of methylcellulose. The methylcellulose was prepared by using deionised water heated up to 60°C to form a gel. Dry pigments were then mixed into the gel and fixed to the paper with a spatula. The methylcellulose was chosen as adhesive due to its stability and its porous texture allowing oxygen easy access to the pigment. The challenge was to make homogenous coloured squares ensuring the NCS-measurements to be as comparable as possible.

The NCS Natural Color System was chosen as a tool for measuring the pigments. NCS is a logical colour system which builds on how the human being sees colour. With NCS, all imaginable surface colours can be described and given unambiguous NCS notations. The following fundamental variables are used by NCS:

1. *Hue,* the degree of resemblance of the colour to the two nearest chromatic elementary colours.
2. *Blackness,* the degree of resemblance to black.
3. *Chromaticness,* the degree of resemblance to the most chromatic colour of the same hue.

The pigment samples were measured according to the Swedish standard SS 01 91 00 with a spectrophotometer. The measuring conditions were d/8, SCI and the reflector is a 100 % diffuse. CIE-values were measured against D65 (source of light) and 10 degrees standard observer. The analyses were carried out at the Scandinavian Colour Institute AB in Stockholm the 9th of June 1999 and the 6th of June 2002.

To create an inert atmosphere Ageless ZPU 100 oxygen scavenger and ESCAL barrier film was used, both products produced by Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. The humidity level in the inert bag was estimated to 40–60 % RH, while the oxygen gas used in the other bag was bone dry and thus creating a much dryer climate. The humidity levels were not measured.

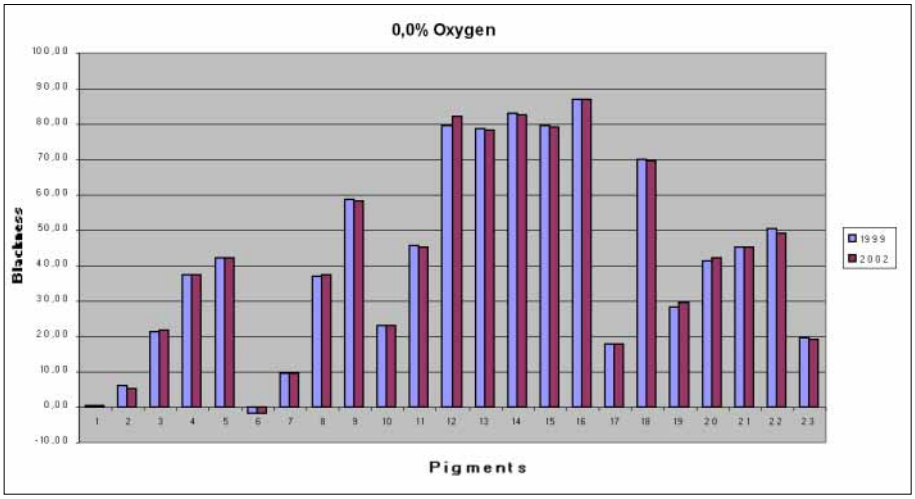


Figure 2.

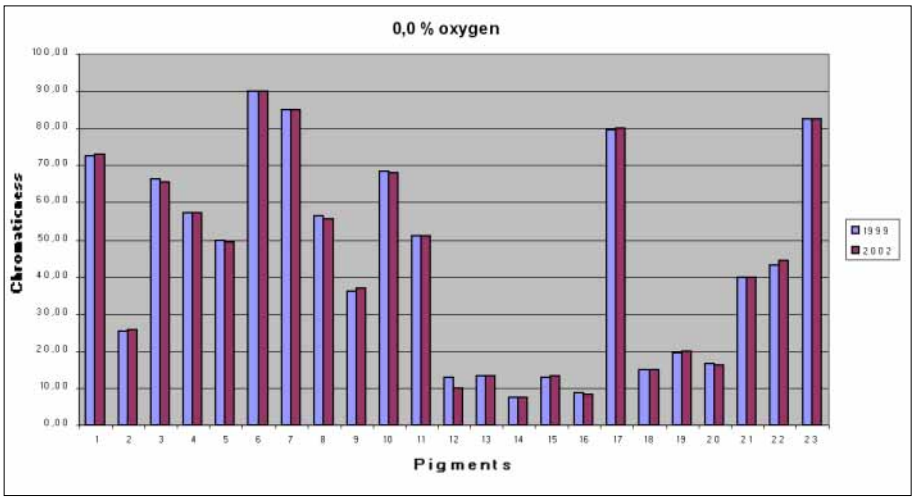


Figure 3.

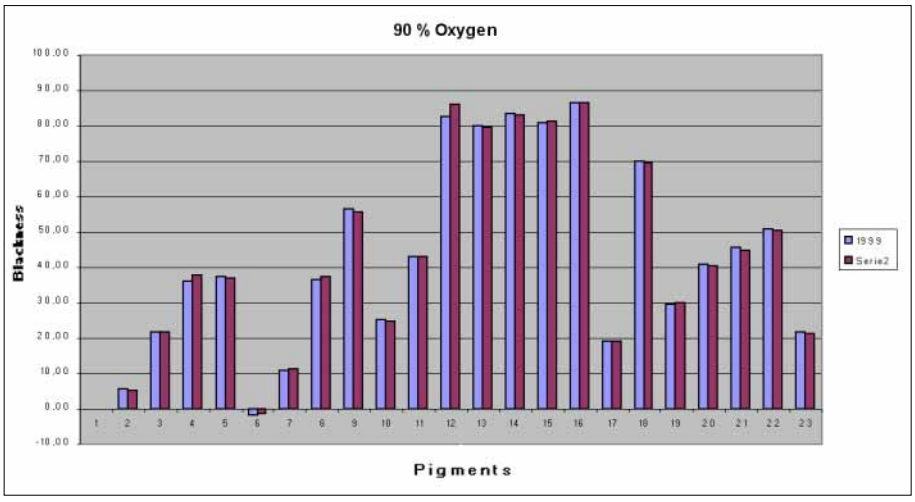


Figure 4.

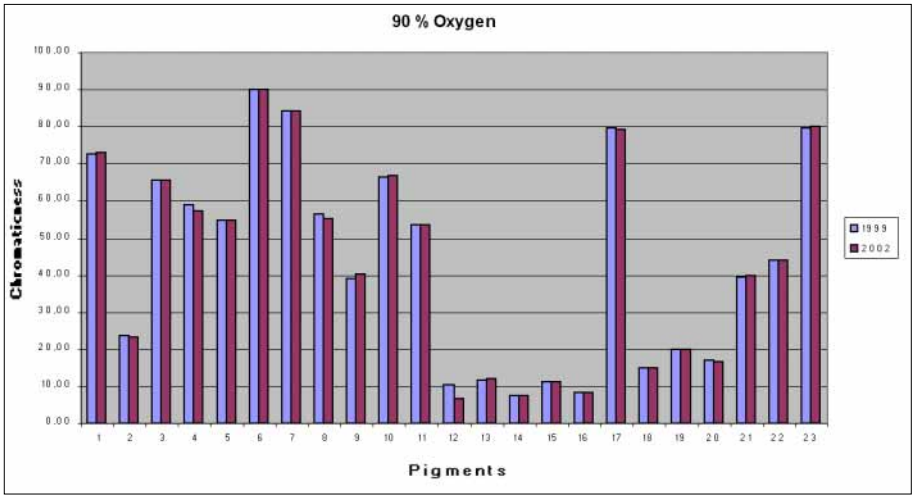


Figure 5.

Results

The graphics below compare before and after analyses of the pigments. Figure 2 shows the results of the measurements before and after storage in an inert atmosphere and the degree of resemblance to black in the samples. Minor changes may be seen in some of the pigments, and most significantly in pigment number 12, Prussian blue.

Figure 3 shows the results of the measurements before and after storage in an inert atmosphere and the degree of resemblance to the most chromatic colour of the same hue in the NCS-colour system. Minor changes may be seen in some of the pigments, and again most significantly in pigment number 12, Prussian blue.

Figure 4 shows the results of the measurements after three years of storage in an atmosphere of 90 % oxygen, and the degree of resemblance to black in the samples. Minor changes may be seen in some of the pigments, and most significantly once again in pigment number 12, Prussian blue. Figure 5 shows the results of the measurements after three years of storage in storage in an atmosphere of 90 % oxygen, and the degree of resemblance to the most chromatic colour of the same hue in the NCS-colour system. Minor changes may be seen in some of the pigments, and again most significantly in pigment number 12, Prussian blue.

To the naked eye none of pigment samples shows any change compared to the reference samples.

A third pigment sample was put in the window of the lab. Prussian blue and Cinnabar was attached to paper the same way as the before. One set was stored in an inert atmosphere with the use of the same oxygen scavenger and barrier film as before. The other set was put in the bag of the same barrier film, but the bag was kept open. A third set was kept in the among the other reference samples in the storage room.

The blue pigment showed a striking reaction to the combination of light, UV-radiation and an inert atmosphere. Gradually the blue colour faded away. On the other hand the cinnabar showed few signs of change. Later on however the cinnabar appeared to darken in both atmospheres compared to the reference sample. After two summers the process seamed to slow down, and the bags where opened. After a few weeks the blue pigment had regained its former glory, while red cinnabar remained darkened. Photo documentation was done before and after storage.

Magasinering och förvaring av kulturhistoriska föremål i syrefri miljö. Nedbrytning – en kvalitetsfråga?

Karin Björling-Olausson

Abstract

Within the collections of cultural history museums, there are artefacts of unstable material like household articles, food packing material etc. where the quality of the material is poor as it is made only to endure for a short time. During the last century new materials have appeared, as e.g. synthetic polymers. Some of them deteriorate rapidly in contact with oxygen. These matters cause problems in long-term storage. The consequence is a conflict concerning preservation and exposing artefacts. The demand for competent storage increases and so do also the costs.

In the project "Preventive conservation with oxygen free micro climate", examinations are made on the possibilities this method offers in slowing down the deterioration speed and to evaluate the practical experiences when handling artefacts.

The packing of objects in oxygen barrier films with oxygen scavengers is expected to be more difficult concerning artefacts that are big, uneven in size, hollow or porous. An estimated increase of storing spacearea is calculated to be about 50 %.

The impermeability of the barrier film was better than expected. No leakage was noticed and the oxygen indicator showed no alteration during the three-year period that was stipulated for the project. Some samples of references were chosen to represent the artefacts taken out for study. Analysis was made with FTIR, though showing no particular alteration. The differences in appearance, quality and weight were so small, or none, that no certain conclusion might be made out of the material. It is possible that some further evaluations could be done with a thorough study on weight change rates, which could bring more knowledge to storing facilities.

Nyckelord: Syrefri miljö, långtidsförvaring, nedbrytning, förebyggande konservering, syrebarriärfilm, syreabsorbent, magasinsförhållande.

Inledning

Nordiska museet grundades 1873 av Artur Hazelius som förstod att forna tiders bondekultur höll på att försvinna och ville rädda representativa delar av den åt eftervärlden. Nordiska museet är ansvarsmuseum för svensk kulturhistoria från 1520 och fram till i dag. Samlingarna ska åskådliggöra liv och arbete i alla svenska samhällsskikt under nyare tid, vilket innebär att samlingarna består av alla tänkbara material och sammansättningar. En del av föremålen är av ren förbrukningskaraktär och där sker nedbrytningen mycket snabbare än för motsvarande material av bättre kvalitet. Den museietiska problematik som uppstår kring detta material gäller frågor som: Vad visar föremålen i dag? Vilket budskap och information förmedlar ett nedbrutet och därmed förändrat föremål? Kommer de att fungera i utställningssammanhang? Kan vi göra något för att bromsa nedbrytningsprocessen?

I modern tid har material av plast eller syntetiska polymerer kommit att dominera våra vardagsliv i allt högre utsträckning. Vi hittar materialen såväl i kläder som i bruksföremål, men även inom konsten och designområdet. Plast kan bestå av en mängd kemiska ämnen och kan reagera förhållandevis snabbt med syret i luften. Vissa produkter styvnar vid nedbrytning, medan andra mjuknar och flyter ihop med andra intilliggande föremål. I denna process utsöndras dessutom gaser som verkar korrosivt på andra material, exempelvis metaller. Här uppstår stora problem som ska lösas genom förebyggande konservering. I dessa sammanhang måste man isolera material som utgör källan till problemen, antingen genom att separera dem i väl ventilerade magasinsutrymmen eller genom att kapsla in föremålen i täta förpackningar. Det är viktigt att identifiera materialen och deras kemiska sammansättningar för att veta om ett syrefritt mikroklimat kan vara lösningen på problemen. Alla material klarar inte av en sluten syrefri miljö, utan kräver istället hög luftomsättning, kyla och mörker.

För majoriteten av museisamlingarna är traditionell långtidsförvaring i magasin på öppna hyllor, väggar eller tätpackningssystem en fungerande förvaringsform, men problemen är större för kategorier där kvaliteten på materialet är dålig. Hit hör exempelvis hushållsartiklar, förbrukningsföremål och förpackningar, vissa moderna kläder av syntetiska material och plaster, samt föremålsgrupper som smycken och möbler tillverkade under senare tid.

Hur mycket förändras materialet? Vilken hänsyn måste tas om föremålen är frekventa, dvs. hur ofta behöver de tas fram för studier eller utlån? Hur mycket större volym kräver en sådan förvaring?

Specialutformade magasin är mycket kostsamma. Är detta tillvägagångssätt möjligt vid hanteringen av stora samlingar av disparat material, och är det ekonomiskt försvarbart när det gäller fysiskt utrymme och tidsåtgång?

Vattenhaltmätare.

Material och metod

Försöken påbörjades i januari 1999 på Nordiska museet. Ett antal föremål av varierande material och storlek hade valts ut för att representera bredden av förvaringsproblemen:

- tillbringare (plast)
- telefonapparat i form av en bil (plast, metall)
- vattenhaltmätare (plast, metall)
- tillbehör till en hushållsassistent (plast, gummi)
- våffeljärn med sladd (metall, gummi)
- napp (plast, gummi)
- plasthink (plast)
- förpackning (plast)
- tetraförpackning (plast, papper)
- äggkartong (papper)
- enkla servetter (papper)
- regnrock (plast)

Stora föremål har inte ingått av praktiska skäl, exempelvis skumgummifyllda, moderna möbler. Det finns dock redan erfarenhet av problemet att fyllning stelnar och smulas sönder, och att föremålet förlorar formen. I ett fall har innehållet i en stoppningsmadrass till en soffa kasserats och ersatts med polyesterfiber som är ett mer stabilt material, och formen på soffan har kunnat bibehållas.

Tillvägagångssätt

Den mobila förpackningsenheten som tillverkats av David Pettersson och Jon Lönnve (se tidigare artikel) transporterades till Nordiska museet och ställdes upp på bottenplanet i närhet av magasinet.

Placering av mobila enheten

Med tanke på kvävgasen som skulle ledas in i förpackningarna valdes en plats i närheten av en utgång och tillgänglighet till frisk luft.

Föremål av olika storlek

Mobila enhetens sidostycken användes som utökade bordsskivor och dessa fungerade bra som extra ytor vid hanteringen av större föremål. Påsarna blir betydligt större än föremålen och om de är tunga måste man ha god kontroll över arbetet.

Kompakta föremål är lättare att hantera än de som är ihåliga eller porösa. Vid förpackningen av plasthinken skulle mer kvävgas ha tömts ut så det överflödiga materialet av polyetenpåsen hade kunnat vikas ihop bättre. När den ska placeras i en hylla tar den för stort utrymme.

Ihåliga, porösa föremål

Ett försök gjordes att använda den automatiska förpackningsmaskinen med vakuumkammare, samt direkt inblåsning av kvävgas. En ihålig förpackning provades, men metoden visade sig vara olämplig eftersom föremålet först trycktes ihop av vakuumet och sedan hastigt blåstes upp.

Hängande föremål

Ett försök gjordes att försluta en regnrock av plast. Målet var att lösa uppgiften med hängande förvaring på galge, vilket var den för tillfället möjliga magasinslösningen. Prover gjordes med remsor av Escal® film, men eftersom det är olika material på in- och utsidan lyckades inte svetsningen och läckage uppstod inom 24 timmar. Ett annat prov gjordes med en galge inuti påsen med band av polyester och dubbla svetsfogar för avlastning av tyngd, men vidhäftningen var sämre än i försöket med remsor av Escal®. Försöken övergavs.

Använda material

Syrebarriärfilm: Laminatplastfilm. Polyetenplast transparent Escal® till de hopsvetsade påsarna. Polyetenplast med aluminiumskikt till ena sidan, tillsammans med Escal® plastsvetsad påse.
Syreabsorbent: Ageless® Z 100 (Mitsubishi).
Syreindikator: Ageless® Eye.

Referensprover

För att kunna göra jämförelser och ta ut prover för analys av likartat material, gjordes ett antal referenser. Materialen bestod av bl.a. enkel kartong (äggkartong), elsladd, åldrad skumgummi, plastförpackning och tetraförpackning. Urvalet gjordes i syfte att finna nya, liknande material som lättare kan jämföras med de inmärkta föremål som ingår i studien.

Referenserna delades in i fyra kategorier:

1. syrafri förpackad, förvarad i dagsljus
2. icke förpackad, förvarad i dagsljus
3. syrafri förpackad, förvarad i mörker
4. icke förpackad, förvarad i mörker

Avsikten med 1 och 2 är att visa ett accelererande förlopp.

Resultat

Resultat från de tekniska undersökningarna:

- Inga färgförändringar på syreindikatorn Ageless® Eye, förutom i påsen med våffeljärn, ett föremål som var tungt och oliksidigt och därmed svårare att förpacka.
- Mätningen av syrehalt i de referensprover som skulle analyseras utfördes 021128, med hjälp av PBI-Dansensor Checkmate®. Syrehalten var efter tre år 0,000 %. För att kontrollera apparatens funktion provades en påse som svetsats ihop med Escal®plast, men utan syreabsorbent. Det provet visade 4,3 %.
- Analysprover skickades till RAÄ för undersökning med infrarödspektroskopi FTIR. Syftet var att utvärdera eventuella skillnader mellan material som förvarats i Ageless®, respektive i luft. Tre prover skickades: en korvförpackning (”Hot Dogs”), en äggkartong samt skumplast. Inte i något fall går det att se någon signifikant skillnad mellan prov och referens.
- Vikten på referensmaterialet mättes före inplastning 990603.

Åldrad skumgummi

Kat. 1	vikt 990603	36,8 g	vikt 021205	36,7 g
” 2	vikt ”	19,9 g	”	21,3 g
” 3	vikt ”	27,7 g	”	26,5 g
” 4	vikt ”	23,0 g	”	23,1 g

1. smular något och har en liten färgförändring mot gult
2. torr, smular mycket och har en stor färgförändring mot brunt
3. smular inte, men är något mörkare
4. smular något, men har ingen märkbar färgförändring

Åldrad skumgummi.

Gummiklädd elsladd

Kat. 1	vikt 9906039	90,4 g	vikt 021205	90,5 g
” 2	vikt ”	88,3 g	”	87,7 g
” 3	vikt ”	89,5 g	”	89,6 g
” 4	vikt ”	89,4 g	”	89,5 g

Det fanns ingen synbar skillnad mellan proven.

Diskussion

Sedan projektet startade har Nordiska museet påbörjat en omfattande flytt av magasinet. Detta var inte inplanerat från början av projektet och skapade oväntade problem. Lokaler måste tömmas för att ge plats åt annan verksamhet, vilket har inneburit att många resurser i museet har fokuserats på det arbetet. Undersökningarna har därför inte kunnat följas upp på det sätt som hade varit önskvärt, och andra prioriteringar har fått företräde. Projekttiden har varit kort i relation till möjligheten att kunna utläsa några märkbara förändringar i materialet på grund av nedbrytning.

Magasinshantering i praktiken

Det är viktigt att se till att inplastade tredimensionella föremål får en stadig bottenyta. Påsen bör förses med en lämplig kvävevolym med tanke på den extra plats föremålet och förpackningen tar i magasinet. Det är viktigt att bedöma om föremålet är frekvent eller inte, och hur många gånger förpackningen kommer att behöva öppnas. Förbered plats redan från början för återförslutning av påsen så den kan användas flera gånger. Räkna med 1 cm för själva svetsfogen, samt 2 cm för utanförliggande marginal. Behöver förpackningen användas 4 gånger, ökas måttet vid fogen med 12 cm. Om föremålet är av oregelbunden form blir hanteringen mer komplicerad och man får räkna med en marginal utanför svetsfogen på 3 cm. Om påsen återanvänds 4 gånger blir måttet 16 cm. Transparensen i påsarna är väsentlig. Barriärfilmen med aluminiumskikt är känsligare för perforering av utstickande delar och ojämnheter, och prisskillnaden är stor. Enligt prisuppgifter (1999) kostade Escal® film 95 kr/m och film med aluminiumskikt 16 kr/m.

Hur mycket ökar volymen och ytan?

Den ökade volymen skapar naturligtvis problem. Vattenhaltmätaren har en bredd på 17 cm och en längd på 30 cm. Med förpackningen ökar bredden till 46 cm och längden till 57 cm. I förpackningen är inräknat en marginal på 12 cm för att kunna öppna och återförsluta påsen 3 gånger. Om man endast räknar med en ökning av bredden på föremålet, i detta fall 17 cm, och lägger till 6 cm fritt utrymme ökar den till 23 cm. Jämför man bredden på föremålet med och utan förpackning innebär det att antalet hyllängder i magasinet ökar med 50 %.

Ökade hållbarheten?

Det går inte att dra några definitiva slutsatser från försöken som visar att takten på nedbrytningen minskar. Analysproverna med FTIR visar ingen förändring; materialet är fortfarande detsamma. Det skulle kanske ge mer information om viktförändringar i materialen undersöktes mer konsekvent. De två proverna med åldrad skumgummi och gummiklädd elsladd ger motsatta besked om ökning, respektive minskning i vikt. Skumgummibiten 3 (i påse, förvarad mörkt) minskar något i vikt. Den gummiklädda elsladden som förvarades under samma förhållanden ökar däremot något i vikt. Skillnaderna är dock marginella. Det accelererade provet i dagsljus visar större skillnad. Mätningarna är dock för få och urvalet av material för litet. Det vore intressant att gå vidare med studier av viktförändring och ta fram en serie med referensprover på den typ av föremål och material som har problem med hållbarheten under vanliga förvaringsbetingelser.

Erfarenheter som gjorts i denna undersökning visar att det praktiska genomförandet har varit svårt. Att magasinssituationen förändrades under projektets gång har påverkat uppföljningen, men en del konkreta slutsatser kan dras:

- Vid arbete med den mobila enheten är det viktigt att ha en bra lokal. Vid arbete med kvävgas krävs god ventilation eftersom en viss syrebrist kan uppstå. Detta finns reglerat i arbetsmiljölagstiftningen.
- Påsarna är svåra att hantera utan tillgång till förpackningsenheten med all utrustning.
- Volymökningen måste vara mycket motiverad och urvalet av material som bryts ner av syret måste definieras noggrant. Om det finns en risk att andra intilliggande föremål ”smittas” är en isolering i syrefri miljö ett lättöverskådligt och bra alternativ.
- Tätheten på syrebarriärfilm och svetsfogar har varit god. Vid försöken som pågått under tre år har inte någon syregenomträngning kunnat noteras, vilket även överensstämmer med färgen på syreindikatorerna.

Sammanfattning

I samlingar i kulturhistoriska museer finns föremål av olika material. Många föremål, t.ex. förbrukningsartiklar och hushållsföremål där kvaliteten på materialet är dålig, är tillverkade för att ha en relativt kort livslängd. Under det senaste århundradet har många nya oprövade material av syntetiska polymerer tagits fram, det vi allmänt kallar plast. Dessa faktorer medför problem vid långtidsförvaring i magasin och det uppstår en konflikt mellan önskan om att bevara och att visa. Kraven på magasinsförvaring blir större och kostnaderna ökar därmed. Inom projektet ”Förebyggande konservering med syrefria mikroklimat” undersöks om det är möjligt att fördröja nedbrytningstakten med preventiv konservering. Projektet har två syften: att studera förutsättningarna för metoden, samt att utvärdera hanteringen i praktiken. Försöket har pågått under tre år.

Erfarenheter vid förpackning av föremålen visar att stora och oregelbundna föremål är svåra att hantera. De förpackade föremålen tar ca 50 % mer plats i magasinet. En positiv erfarenhet är dock att barriärfilm och svetsfog har visat sig vara täta. Ingen mätbar syreinträngning har kunnat påvisas. Syreindikatorerna har fungerat väl under projekttidens gång.

För att kunna tolka olika typer av exponering på olika material, valdes några referenser ut som skulle representera föremål som ingår i studien. Några exempel har analyserats med FTIR, men har inte visat några påtagliga skillnader. Viktförändringar har undersökts, men skillnaderna har inte varit tillräckliga för att visa någon tendens till nedbrytning. Det är möjligt att en grundligare studie av viktförändringar skulle öka kunskaperna om olika förvaringsbetingelser.

Oksygenfri oppbevaring av cellulosenitrat i museale samlinger

Jon Lønnve

Abstract

Cellulose nitrate based material in museum collections is a potentially very destructive material. The polymer emits harmful corrosive nitrogen dioxide which may attack surrounding artefacts. Cellulose nitrate also represents a significant fire hazard. The deterioration process of the material is autocatalytic and may result in auto-ignition. Humidity, oxygen and nitrogen oxides are three main deterioration factors that could be taken care of in modified atmospheres. In this project several test samples were packed in different enclosures, some in anoxia, and others with magnesium oxide and Zeolite. After four years the test samples were analysed with FT-IR as well as with a micro calorimeter. The results indicate that anoxic storage of cellulose nitrate has a positive influence on the stability of the material.

Introduksjon

Tekniska museets samlinger består av en kompleksitet av materialgrupper. Alt fra metaller, tre, glass og tekstiler til moderne materialer som gummi og plast. Visse materialgrupper setter større krav til oppbevaring enn andre, og blant de mest utfordrende materialgruppene er gjenstander av plast og gummi. Spesielt et gammelt plastmateriale vi kjenner som celluloid, eller cellulosenitrat.

Plast kan defineres som materialer som består av, eller inneholder som karakteristisk bestanddel, et naturlig eller syntetisk, høymolekylært, organisk stoff og som på et eller annet trinn i fremstillingsprosessen er eller kan gjøres flytende eller plastisk slik at det kan formes (Norsk Plastforening).

De fleste plastmaterialene består av en polymer (molekyler som danner lange kjeder) og en eller flere additiver (tilsetningsstoffer). Additivenes funksjon er blant annet å stabilisere plasten og gjøre den mer motstandsdyktig mot nedbrytning. Eksempler på additiver er UV-stabilisatorer, antioksidanter og varmestabilisatorer. Andre tilsetningsstoffer er pigmenter, mykgjørere og smøremidler (R. Scott Williams 1991).

Celluloid ble patentert som det første egentlige plastmaterialet allerede i 1869, og med dette startet en revolusjon i vår hverdag med introduksjon av en hel rekke produkter som etter hvert har funnet veien inn i våre museer. Celluloid ble et populært materiale til alt fra skjortekrager, tannproteser, imitert elfenben og brillestenger, til vindusruter, pyntegjenstander og emballasje. Senere ble celluloid mest brukt innen foto og filmteknikker. Som base for film ble cellulosenitrat brukt fram til ca 1955 (J. Reilly 1991).

Celluloid fremstilles ved oppløsning av nitratcellulose og kamfer i eter og deretter avdampning av oppløsningsmidlet. I tillegg er produktet ofte tilsatt fargepigmenter, og ulike fyllstoffer. Kamfer er en stabil men flyktig bestandsdel (25–30 %) som gir produktet en karateristisk duft. En enkel måte å identifisere celluloid på er nettopp ved å gjenkjenne kamferets duft. Ofte kjenner man denne lukten i en fersk bruddflate eller ved å gnikke på plastmaterialet. I motsetning til kamfer er nitrocellulose en kjemisk

instabil forbindelse. Med det menes at det lett utsettes for nedbrytning. I dag tilsettes det derfor stabilisatorer i produkter med nitrocellulose. Stabilisatorer brukes for å forlenge bevaringspotensialet for materialet, og for å hindre spontan nedbrytning under lagring.

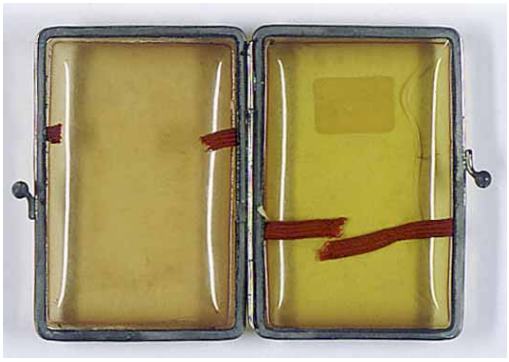
Nitrocellulose

Nitrocellulose ($C_6H_7N_3O_{11}$) brukes den dag i dag, men sjeldent i ren form for sivilt bruk. Mer vanlig er stoffet sammen med andre komponenter i lim, maling, lakker, plastfilmer, og i celluloid (ping-pong baller). Nitrocellulose anvendes først og fremst til militært bruk i gevær- og kanonkrutt (røyksvakt krutt). I den forbindelse anvendes alltid stabilisatorer for å hindre uhell under lagring. Nitrocellulose er både ustabilt og meget brennbart i ren form, noe som den militære bruken av stoffet tilsier. Fordi nitratfilm ved forbrenning frigjør mer enn nok oksygen til å holde forbrenningen ved like, arter en brann i nitratfilmer seg eksplosivt, og er i praksis svært vanskelig å slokke (A. Vermedal 1999).

Normalt anbefales derfor lav temperatur (4–5°C), lav luftfuktighet (20–30 % RF) og god ventilasjon ved oppbevaring av celluloid (Conserve O Gram 14/8 1998). Selve nedbrytningsprosessen er komplisert. Man snakker om termolyse der en termisk nedbrytning utvikler sure nitrøse gasser, og dels ved hydrolyse der vann reagerer med nitratrester og danner salpetersyre. De nitrøse gassene er først og fremst NO, men denne gassen kan oksidere til NO_2. De sure gassene vil i neste omgang medføre økt nedbrytning av materialet. NO_2 virker også oksiderende på nitrocellulose slik at alkoholgrupper danner aldehyder, ketoner og karboksylsyre. Dannelsen av sure nitrøse gasser leder til en økt nedbrytning av materialet som i neste runde fører til økte utslipp av sure gasser osv. Det er dette akselererende hendelsesforløpet som kalles autokatalyse. Nedbrytningsprosessen er en eksoterm reaksjon og varmeutviklingen kan i verste fall føre til selvantenning (Mills and White 1994).

Konservering

Museets mål er å bevare samlingsmaterialet mest mulig i sin opprinnelige form ved hjelp av preventive konserveringsmetoder. Utfordringen er at celluloidmaterialet vil være selvdestruktivt over tid. Våpenindustrien løser denne utfordringen ved hjelp av stabilisatorer. Stabilisatorene reagerer med eller nøytraliser de nitrøse gassene som dannes ved nedbrytning. Det basiske stoffet magnesiumoksid (MgO) er et eksempel på en stabilisator, der MgO reagerer med de nitrøse gassene og danner magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2$. Andre eksempler er aromatiske aminer som danner nitroforbindelser. Difenylamin ($C_{12}H_{11}N$) er den vanligste stabilisatoren (The Combustion Institute Newsletter, Vol. 2001-2). Disse stoffene har som oppgave å forhindre at den autokatalytiske prosessen oppstår.



Figur 1: Brillehus av celluloid, Tekniska museets samlinger.

Nitrøse gasser fra nedbrytningsprosesser tilsier en hel rekke problemer for annet materiale som oppbevares i samme omgivelser. Typisk er korrosjon av metaller og nedbrytning av kalkholdig materiale i tillegg til nedbrytning av andre gjenstanser av

celluloid (G. Thomsen 1986). Det er derfor svært viktig å isolere celluloid objektene fra resten av samlingene (Bevaringshåndbogen 1994). Imidlertid inngår celluloid ofte som en del av et objekt sammensatt av andre materialer som for eksempel metall. Demontering av objektet for å separere ulike materialer fra hverandre er som regel uaktuelt. Derfor stilles det helt spesielle krav til oppbevaringsformen.

Vanlige nedbrytningsfaktorer for syntetiske polymerer er varme, lys (UV), oksygen, fuktighet og mekaniske skader (R. Scott Williams 1993). Å redusere disse nedbrytningsfaktorene vil kunne øke levetiden for materialet. Å isolere materialet fra omgivelsene og etablere et kontrollert mikroklima er en måte å gjøre det på. Forsøk med bruk av oksygenfrie mikroklimaer (Y. Shashoua1999) til forvaring av andre syntetiske polymerer (gummi) har vist seg å være en ny og effektivt måte å gjøre det på. Grunnprinsippet for forpakning med oksygenfrie mikroklimaer ble utviklet av den japanske næringsmiddelindustrien på 1970-tallet. Forutsetningen er en gass- og fukttett barriereplast som er bygd opp i laminerte lag (J. Lønnve 2000). Typisk eksempel på laminatfilmer med barriereegenskaper fra vår hverdag er chips-poser og påleggsforpakninger.

Oksygenfritt klima inne i forvaringsposen oppnås ved enten å erstatte luften med en inert gass (nitrogen, argon etc.), anvende et oksygenabsorberende middel inne i forpakningen, eller en kombinasjon av disse metodene. Det er vanlig å erstatte luften med inerte gasser i matvareindustrien, men det er også utviklet såkalte smarte forpakninger med et integrert oksygenabsorberende materiale. Oksygenabsorbenter består av et oksiderende stoff som ideelt sett oksiderer til den har forbrukt alt oksygenet i posen (20 % av volumet). Tilbake er luftens resterende gassammensetning. Noen absorbenter kan i tillegg absorbere fuktighet og sure nitrøse gasser. For å holde kontroll over oksygennivået inne i forpakningen, er det utviklet en oksygenindikatortablett, som skifter farge når man har oppnådd en oksygenfri atmosfære.

Problemstillinger

Oksygenfrie mikroklimaer kan forlenge livslengden til gjenstander av gummi, men nedbrytningsforløpet til gummi og celluloid er ikke den samme. Gummi brytes ned i museets samlinger via autooksidasjon (Y. Shashoua and S. Thomsen1993). For celluloidens del vil oksygen spiller en rolle i oksideringen av de nitrøse gassene som produseres under nedbrytningen. Spørsmålet er om man kan hindre museumsgjenstander av cellulosenitrat i å autokatalysere, og om oksygenfrie mikroklimaer lykkes i å forbedre stabiliteten til celluloiden. En sentral nedbrytningskilde er nitrøse gasser som nitrocellulosen emmiterer. En annen faktor er oksidering av nitrocellulose. Den tredje faktoren vi har fokusert på er fuktighet. Disse tre nedbrytningsfaktorene ble sentrale faktorer dette delprosjektet. Det overgripende spørsmålet ble:

– Kan lagring av celluloid i forskjellige oksygenfrie mikroklimaer ha en positiv effekt på celluloidens stabilitet?

Metode

Det finnes ulike metoder for å evaluere bevaringsforskjellen mellom celluloid oppbevart i ulike mikroklimaer. Alt fra enkle metoder basert på lukt og tekstur til avanserte spektrometriske metoder. Analytiske metoder som Fourier Transform Infra-rød Spektroskopi (FT-IR) og gass kromatografi (GC) er anerkjente metoder for identifisering av ulike plastmaterialer (H. Coxon 1993). Ved FT-IR-analyse monteres filmene i et FT-IR-instrument og skannes i gjennomfallende lys i området 650–4000 cm^{-1}. Man undersøker forandringer i spekteret i området rundt 1720 cm^{-1} (karbonyltoppen). Denne toppen bør øke ved oksidasjon av nitrocellulose.

En annen metode er måling av varmeutvklingen i den autokatalytiske nedbrytningsfasen. Metoden kan gjøres ved hjelp av akselererte aldringsforsøk ved 70°C i et mikrokalorimeter (MC 70). Dette instrumentet registrerer varmeutviklingen målt i µW/g. Syv døgn ved 70°C for nitrocellulose motsvarer ca 35 måneder ved 22°C. Aldringshastigheten er da ca 0,5 µmol/g i døgnet (J.E. Paulsson, pers. komm.).

Under analysen plasseres en bit av celluloiden i en liten kapsel med en varmesensor koblet til kapselen. Deretter holdes temperatur og luftfuktighet konstant i et antall døgn og under denne tiden registreres eventuelle varmeforandringer inne i kapslene. For nitrocellulosens del vil temperaturkurven ligge stabilt de første døgnene under forsøket. Etter en tid vil imidlertid temperaturen begynne å stige svakt. Dette er initialstadiet for den autokatalysen. Deretter vil kurven på kort tid få en karakteristisk knekk oppover og den eksoterme reaksjonen er i full gang.

Tekniska museet har ikke tilgang på eget avansert analyseutstyr, derfor ble et materialteknisk laboratorium kontaktet. Firmaet Bodycote CMK i Karlskoga har lang erfaring i å analysere aldringsprosesser hos stabiliserte polymere materialer, deriblant nitrocellulose for forsvarsindustrien. Her fikk vi den ekspertisen vi trengte for å kunne utføre analyseprosjektet. Kontaktperson ble kjemiker Lars Erik Paulsson og kjemiker Hans Malmberg.

Materiale

Da aldringsforsøk medfører destruktive analyser, ble ikke materiale fra samlingene valgt ut til forsøkene. I stedet for ble det laget en celluloidfilm innkjøpt fra Labkemi AB i Stockholm. Denne celluloiden har imidlertid et kamferinnhold på ca 20 %, noe som er litt lavt. Filmen ble montert i diasrammer av metall for å gjøre håndteringen av i FTIR-analysen enklere. Vekten på prøvene var ca 0,1 g. I tillegg fikk vi tak på celluloidprøver fra CMK (utviklet av Warden, England) med et kamferinnhold på 25–30 % og vekt ca 3 g.

Disse prøvene ønsket vi å oppbevare i tre år i forskjelllige miljøer, for deretter å sammenligne analyseresultatene. Imidlertid gikk det fire år før vi avsluttet forsøket. Selv denne perioden anses for å være relativt kort i en nedbrytningssammenheng, og derfor forserte man nedbrytningen med en kontrollert aldring av materialet ved 70°C ved 40–50 % RF i tre dager først. Et sett referanseprøver ble ikke aldret, men lagt direkte i fryser.

Følgende mikroklimaer ble etablert:

A. Først tok vi for oss oksygenet. Det ble fjernet fra forpakningen ved hjelp av en såkalt oksygenabsorbent. I dette forsøket ble det utprøvd en absorbent som også skal kunne absorbere sure gasser (RP-K™). Posene ble også utstyrte oksygenindikasjonstabletter, Ageless Eye™
B. Deretter forpakket vi celluloid i et oksygenfritt klima der fuktigheten også ble redusert til et minimum. Samtidig skulle absorbenten ta hånd om sure avgasser. En annen type absorbent ble prøvd ut i dette forsøket (RP-A™). Posene ble i tillegg utstyrte oksygenindikasjonstabletter, Ageless Eye™
C. Nå så vi bort i fra oksygen og konsentrerte oss om å ta hånd om de nitrøse gassene ved hjelp av magnesiumoksid (MgO) som stabilisator.
D. Deretter prøvde vi ut et absorberende silikatmineral (Zeolitt).
E. Til sammenligning ble null-null prøver forpakket uten bruk av stabilisatorer eller absorbenter.
F. Et sett ble lagret i en ultrafryser (–39°C) som referanse. Dette settet har ikke vært aldret på forhånd.

Barriæreplastfilm

Barriereplastfilmen vi anvender er transparent og har meget lav permeabilitet for gass og fuktmolekyler. Den er utviklet av Mitsubishi Gas Chemicals Company i Japan og heter Escal™. Denne filmen består av polypropylen (PP), et "ceramic deposited" polyvinylacetat (PVA) som fungerer som gassbarriere, samt polyetylen (PE) som er det laget som forsegler posen. Vi valgte denne plastfilmen fordi den var transparent og fordi den var spesielt utviklet for langtidsoppbevaring av gjenstander i oksygenfritt klima.

Oksygenabsorbenter

Prosjektet har anvendt absorbenter som også er utviklet av Mitsubishi Gas Chemicals Company. Vi valgte absorbenter fra RP-systemet™: RP-K™ (grønn) og RP-A™ (gul). Disse skal være spesielt utviklet for oppbevaring av museumsgjenstander. Vi valgte disse absorbentene i motsetning til andre absorbenter på markedet fordi de også har evnen til å absorbere sure gasser.

Oksygenindikatortablett

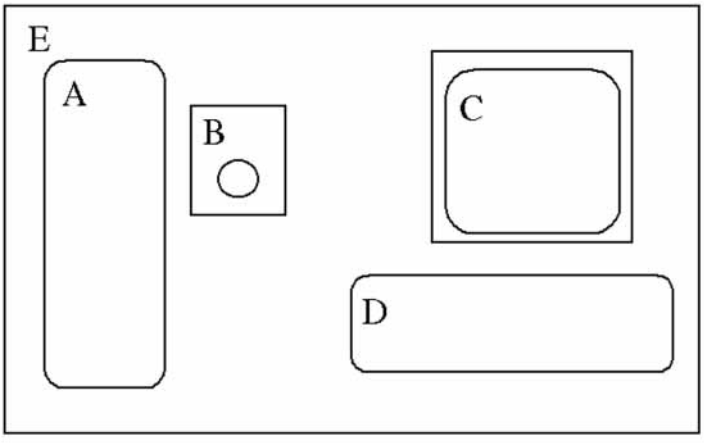
Ageless Eye™ er en oksygenindikatortablett utviklet av Mitsubishi Gas Chemicals Company. Tabletten endrer farge fra blå i normal atmosfære til rosa når oksygennivået er under 0,5 %.

Zeolitt

Mineralet kan kalles for "molekylsiler" i det de har en struktur med hulrom og ganger med veldefinerte dimensjoner som er av samme størrelsesorden som små molekyler. Gasser og organiske molekyler kan absorberes i zeolittene, som derved kan benyttes som rensemiddel. Uønskede molekyler fanges opp i zeolitten, og derfor brukes mineralet i alt fra kattesand til luftfiltre og vannrensing (I. Brynhi 1993). Zeolitten, som var i granulatform, ble pakket inn i små poser av perforert plast.

Magnesiumoksid

MgO er et hvitt og lett pulver, anvendes blant annet som legemiddel, til vulkanisering av kautsjuk, og ildfaste former. MgO fremstilles av sjøvann, dolomitt og magnesitt, brucitt og saltsjøavsetninger (I. Brynhi 1993). Magnesiumoksidet ble pakket inn i små poser av perforert plast.



A. Absorbent eller pose med stabilisator
B. Ageless Eye™
C. Celluloidfilm montert på diasramme
D. Celluloidprøve fra CMK
E. Pose av Escal™

Posene var 12 cm x 15 cm og hadde et luftvolum på ca 10 ml.

Figur 2. Skjematisk fremstilling av en forpakning.

Prøvebetegnelse

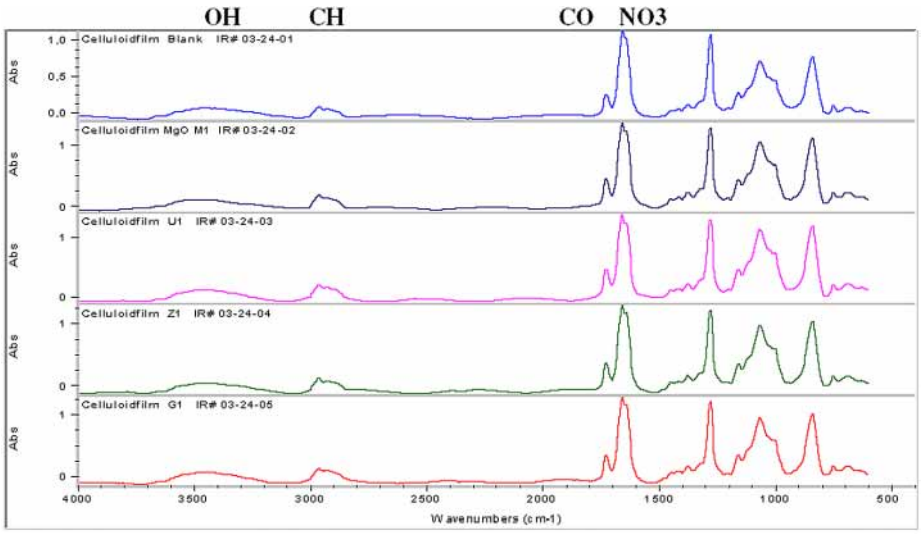
G = RP-K
U = RP-A
M = MgO
Z = Zeolitt
B = Blank
F = Referanseprøve fra fryser

I hvert oppbevaringsmiljø ble det lagt 2 x 3 celluloidprøver. Prøvene ble deretter oppbevart i en pappeske inne i et av Tekniska museets magasiner. Dette magasinet er ikke klimaregulert, slik at temperatur og luftfuktighet svinger i takt med årstidene.

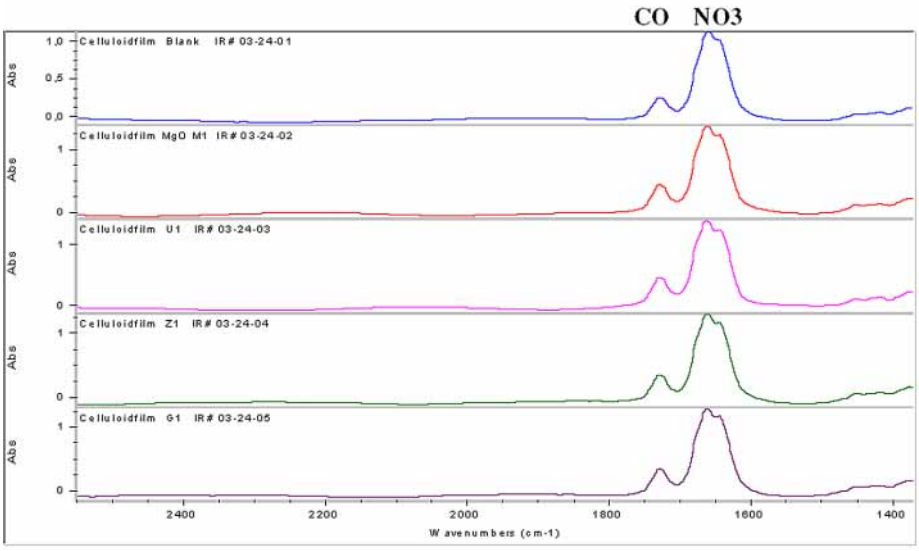
Resultater

A. FT-IR

Spekteret for de ulike prøvene vises i tabellene nedenfor. Det skulle vise seg at de ulike prøvene fremviste svært like resultater. Dette kan skyldes at kamferets karbonyltopp kamuflerer karbonyltoppen til nitrocellulosen.



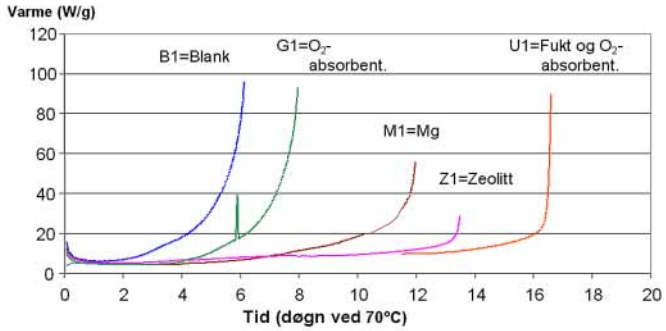
Figur 3. FT-IR spektrum 650–4000 cm $^{-1}$, Bodycote 2003-09-27.



Figur 4. FT-IR spektrum 1400–2400 cm^{-1}, Bodycote 2003-09-27.

Mikrokalorimetri ved 70°C

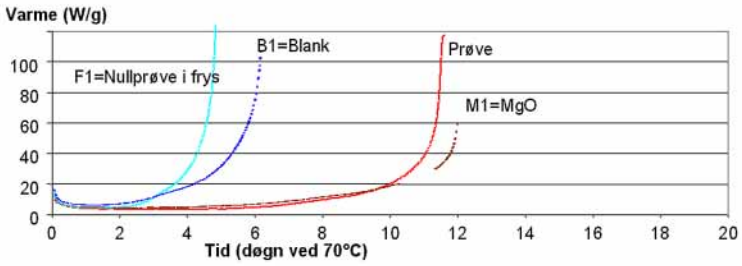
MC-målingene viste større forskjeller enn FT-IR målingene. Etter noen dagers analyse ved 70°C gikk de ulike prøvene over i autokatalyse i tur og orden.



Figur 4. MC-70 test, 4 år i romtemperatur. Bodycote 2003-09-27.

Figur 5 viser at alle prøvene utstyrt med en form for stabilisator eller absorbent, har hatt en positiv effekt på materialet. Autokatalysen kommer allerede etter fem dager for prøve B1 (blank). Mens for prøve U (RP-A™) kommer autokatalysen mer enn ti dager senere. Dette kan tyde på at det tørre klimaet har hatt en utslagsgivende positiv virkning i dette tilfellet.

Avslutningsvis ble nullprøvene fra fryseren (F) sammenlignet med kontrollmålinger fra 1999. Målingen viste at nullprøven gikk over i autokatalyse på et langt tidligere tidspunkt enn forventet. Vi hadde forventet oss at resultatet skulle ligge nærmere prøven fra 1999. Prøve F kan ha tatt opp fukt fra luften i posen den har blitt oppbevart i, og dermed fått en dårligere stabilitet enn man skulle ha forventet i utgangspunktet.



Figur 5. Sammenligning med referanseprøver, Bodycote 2003-09-27.

Diskusjon

Resultatet viser at oppbevaring i oksygenfritt mikroklima virker positiv for oppbevaring av celluloid. Undersøkelsen viser også at zeolitt og magnesiumoksid forlenger levetiden til materialet vesentlig. Best resultat ble det imidlertid i et klima med lav relativ luftfuktighet (U). Imidlertid ble ikke luftfuktigheten målt i noen av posene, så vi kan ikke sammenligne de sikkert mot hverandre på det grunnlaget. En annen ting man kan merke seg ved prøve U er at når autokatalysen først finner sted, så går den hurtigere enn om fuktighet hadde vært nærværende. En forklaring på dette kan være at fuktmengden i de andre prøvene kan ha buffret utviklingen av nitrøse gasser.

Analysen viser også at prøve G har fungert vesentlig dårligere enn prøvene M, Z og U. Dette til tross for at denne oksygenabsorbenten også skulle kunne ta hånd om sure avgasser fra celluloiden. I så måte har prøvene Z og M fungert bedre. Om man skulle gjøre om forsøket kunne man tenke seg å forpakke noen prøver utelukkende med et fuktabsorberende middel, for å sammenligne resultatene. Oksygennivået i posene ble heller ikke målt, men oksygenindikatortablettene antydet at det var mindre enn 0,5 % oksygen i posene med RP-A og RP-K. Det hadde vært interessant å måle om oksygeninneholdet i de andre forpakningen hadde endret seg over tid.

Takk til

En stor takk går til initiator David Pettersson, tidligere konservator ved Tekniska museet, Riksantikvarieämbetet og Jan Erik Paulsson, Bodycote CMK i Karlskoga.

Referanser

Coxon, H.C. 1991. *Practical pitfalls in the identification of plastics. Symposium '91: saving the twentieth century; the degradation and conservation of modern materials*. CCI Symposium 1991.

Brynhi, I. 1999. *GeoLeksi,* Geologisk museum, Oslo.

Lønnve, J. 2000. *Oxygen Absorbers in Practical Conservation*. Conservtion without limits, Congress Nordiska Konservatorförbundet, Helsinki.

Mills, J. and White, R. 1994. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, London.

Reilly, J.A. 1991. *Conservation of Celluloid Objects*. Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 30, No 2, article 3.

Shashoua, Y. and Thomsen, S. 1991. *A field Trial for the use of Ageless in the Preservation of Rubber in Museum Collections*. Symposium '91: saving the twentieth century; the degradation and conservation of modern materials. CCI Symposium.

Shashoua, Y. 1999. *Ageless oxygen absorber: from theory to practice*. ICOM triennial meeting, 12th, Lyon, 29 august–3. September 1999.

Thomsen, G. 1986. *The Museum Environment*. Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, London.

Vermedal, A. 1999. *Plast er ikke metall*. Brannmannen nr. 5.

Williams, R. Scott. 1991. *Composition implications of plastic artefacts: a survey of additives and their effects on the longevity of plastics*. Symposium '91: saving the twentieth century; the degradation and conservation of modern materials. CCI Symposium 1991.

Andre kilder

Bevaringshåndbogen, Statens Museumsnævn, Christian Ejlers' Forlag, København 1994.

Bodycote, Celluloid – Livslängdsprovning i olika miljöer. Teknisk rapport TR4803226-01. 2003.

Conserve O Gram 14/8 1998, Caring for Cellulose Nitrate Film. National Park Service.

The Combustion Institute Newsletter, vol. 2001–2.

Informasjonsmatriell fra Mitsubishi Gas Chemicals Company.

Behandling med låg syrehalt av ett stort naturhistoriskt museiföremål

Monika Åkerlund och Jan-Erik Bergh

Abstract

The VELOXY® nitrogen generator system was tested for pest control in museums. In order to test the system on a big object a mounted bison cow was chosen. 20 larvae of *Attagenus woodroffei* were used as test insects. The item was enclosed in low diffusion plastic film, consisting of nylon and polyethylene. The first tests failed due to technical problems. In the second test the nitrogen level was reduced by an almost constant flow of humidity controlled nitrogen gas from the VELOXY®. The oxygen levels were measured through a cannula under the skin of the item and in the outflow from the enclosure. The gas in the enclosure was exchanged three times and was then kept in a constant flow throw the enclosure. After 61,5 hours treatment, the oxygen level in the surface of the object reached 0.22 % and the oxygen level in the outflow of the enclosure 0.4 %. During the last eight days of the treatment the oxygen level under the skin of the item was below 0.1 %. When the enclosure was opened at day 17, all test insects were dead. The control animals had a high survival.

Nyckelord: skadedjur, bekämpning, kvävgas, VELOXY®, Ageless®, syreabsorbent, *Attagenus woodroffei.*

Inledning

Naturhistoriska föremål av animaliskt ursprung är mycket attraktiva för skadeinsekter. Sådana stora, monterade föremål är besvärliga att behandla mot skadeinsekter. Gasning med toxiska gaser är möjlig, men sådana metoder bör endast användas som en sista utväg. Frysning och värmebehandling är andra tänkbara alternativ, men det kan vara svårt att hitta frys och värmekammare som är tillräckligt stora. Behandling med kvävgas är därför ett intressant alternativ.

Kvävgas har använts för skadedjursbehandling i museer sedan många år tillbaka. Metoden har beskrivits av Daniel et al. (1993), Gilberg (1989, 1990), Gilbert & Roach (1992), Grattan & Gilberg (1994), samt Hanlon et al. (1992). Olika insektsarter har undersökts för att den erforderliga behandlingstiden ska kunna fastställas (Bergh et al. 2003, Kigawa 2001, Reirson et al 1996, Valentin 1993, Valentin et al. 2001). Vanligtvis används en gastub med kvävgas. Genom EU-projektet ”Save Art” utvecklades kvävegeneratorn VELOXY® för att testas och användas för skadedjursbekämpning i museer (Åkerlund & Bergh 2001, Valentin et al. 2002).

Syftet med det aktuella försöket var att utvärdera metodens effektivitet och användbarhet för behandling av stora naturhistoriska museiföremål.

Material och metod

För behandling av stort naturhistoriskt föremål valdes en monterad bisonko, Naturhistoriska riksmuseet från Dr Rich. Hogner, USA i början på 1900-talet. Föremålets storlek är 2,3 x 1,8 x 0,8 m. Kon är fastmonterad på ett träfundament med grus och gräs.

För att skydda den inneslutning, som skulle göras runt föremålet, mot vassa stenar från fundamentet, täcktes golvet med en filt och ett bomullslakan ovan på detta. Lågdiffusionplast (RGI) placerades ovanpå detta och ännu en filt ovanpå plasten. Ovan på detta ställdes föremålet med hjälp av en pallyft. Bisonkons horn täcktes med handdukar, för att undvika att de skulle skada plastfolien. En kartong placerades buken på kon. På den placerades plastburkar med försöksdjur (se nedan) nära föremålet. En Mätman fuktighetslogger placerades på bisonkons huvud och en Easylog temperatur- och fuktighetslogger lades på föremålets fundament. Två ”ballonger” tillverkades av lågdiffusionsplast och fylldes med kvävgas från VELOXY®. för att minska luftvolymen och en förpackning Ageless® Z 2000 (med förmåga att absorbera syret från 10 liter luft) placerades under huvudet, respektive framför bakbenen på kon.

Runt bisonkon byggdes ett tält av RGI® lågdiffusionsplast, bestående av nylon (15 µm) och polyetylen (75 µm) sammanfogat med ett tvåkomponents polyuretanlim + härdare (Idrossil/OH). Plasten svetsades samman med dubbla fogar. Värmesvetsen har en 11 mm bred svetsfog. En plastventil monterades i bakre delen, i inneslutningens nederkant, och en uppe på sidan vid kons huvud.

Som kontroll placerades en plastburk med insektslarver i en inneslutning av lågdiffusionsplast. Denna ställdes på en stol och befann sig på samma höjd från golvet som burkarna med försöksdjuren i inneslutningen med bisonkon.

Syrehalten reducerades med hjälp av kvävgas från VELOXY®. Gasen var konditionerad till ca 50 %. När fuktighetsmätaren VELOXY® kontrollerades mot fuktighetsmätaren GMH 3330 visade VELOXY®-mätaren 20 % högre värde. Fuktigheten i kvävgasen från fuktaren mättes därför med GMH 3330 under försöken.

Syrgashalterna mättes med hjälp av en VELOXY® syremätare och en Analox Oxygen Analyser. Behandlingen utfördes i ett skyddsrum som används som museimagasin. Temperatur och fuktighet i rummet var tämligen stabila.

Bisonko under pågående försök.

Försök 1

Temperaturen i rummet var 21,5ºC och den relativa fuktigheten 24 %. Som försöksdjur användes 20 larver av of *Reesa vespulae* och lika många larver av *Attagenus woodroffei*. Plastburkarna som användes för att härbärgera försöksdjuren var 6 mm i diameter. I locket borrades fyra 1 mm stora hål och ett mässingsnät (nätstorlek 0,36 mm) fästes med gaffatejp för att täcka hålen.

Luften sögs ut ur inneslutningen under 15–20 minuter med hjälp av kompressorn. Gasflödet var ca 4 liter per minut och syrehalten i gasen var enligt syremätaren 0,2 %. Kvävgas från VELOXY® kopplades med plastslangar till inneslutningen via den övre ventilen och gas fylldes på under ungefär en och en halv timme, varefter den åter tömdes. Gasen byttes på detta sätt fem gånger. Tidsåtgången för att reducera syrehalten till 1,7 % var 12 timmar. Inneslutningen förslöts med hjälp av ventilernas kranar och lämnades över natten. Kvävegeneratorn stängdes av.

Dag 1

Gasbyte Nr	Tid från start (tim.)	Syrehalt (%)
1	2	
2	4	7,8
3	6 tim, 10 min	
4	8 tim, 40 min	3,3
5	12	1,7

Dag 2

Temperaturen i rummet var 21,6ºC och den relativa fuktigheten 18,5 %. Fuktigheten i inneslutningen var 21,9 % RF. Syrehalten i inneslutningen uppmättes till 1,9 %. När VELOXY® varit påslagen i en halvtimme uppträdde ett tekniskt problem och apparaturen fick sändas till RGI för reparation.

Inneslutningen klipptes upp och 23 förpackningar Ageless® Z2000 lades in. Den mängden syreabsorbent borde kunna reducera syrehalten i inneslutningen till < 0,4 %. Inneslutningen förslöts åter omedelbart genom värmesvetsning. Syrehalten kunde inte mätas vid detta tillfälle eftersom apparaturen kräver en gasström. Temperaturen var 21–22°C och den relativa fuktigheten 21–22,5 % i inneslutningen.

Resultat (Försök 1)

När VELOXY®-apparaturen kom tillbaka efter reparationen sju veckor senare, kontrollerades syrehalten i inneslutningen. Syrehalten var 8,3 %. Försöket hade misslyckats.

Försök 2

Försöket gjordes om och 18 nya larver av *Att. woodroffei* placerades i en ask för inneslutningen, och 20 larver i en ask för kontrollen Askarna var av styrenplast och hade storleken 58 x 42 x 14 mm. I locken borrades fyra 2 mm stora hål som täcktes med mässingsnät på samma sätt som burkarna i försök 1. Lite cerealier lades ned i askarna som föda för larverna, varefter askarna förslöts med scotch teip.

En fuktighetslogger placerades i inneslutningen på samma sätt som vid det tidigare försöket. För att kunna mäta syrehalten med större noggrannhet hyrdes en syremätare av märket Dansensor TIA LV. Den mäter syrenivåer ner till 0,01 % med en noggrannhet av 0,1 %. Eftersom syremätaren aktivt pumpar in gasen i analysutrustningen krävs inte något gasflöde för att mäta syrehalten, motsvarande de syremätare som användes vid det första försöket.

Bisonkon inneslöts i lågdiffusionsplast och förslöts omsorgsfullt med hjälp av värmesvets som vid det tidigare försöket. Därefter sattes en 10 x 10 x 20 mm bit självhäftande butylgummi fast på inneslutningen. En kanyl stacks genom gummit och plastfolien in under skinnet på bisonkons bakdel och kopplades till syremätaren Dansensor. Under försöket mättes syrehalten under skinnet på bison med denna utrustning och syrehalten i utflödet med VELOXY® syremätare och Analox Oxygen Analyser.

Temperaturen var 23ºC och den relativa fuktigheten ca 40 % i rummet. Fuktigheten i gasflödet var omkring 40 %. Fuktigheten i inneslutningen hölls stabil omkring 26 % RF. Fuktmätaren VELOXY® kontrollerades mot en fuktmätare av märket GMH 3330.

Syrehalten under skinnet på bison reducerades till 3,01 % under 7 timmar. En backventil anslöts till utflödet från inneslutningen och kvävegeneratorn fick fortsätta att arbeta under natten.

Dag 1

Gasbyte nr	Tid från start (tim.)	Syrehalt under skinnet (%)
	2	10,2
	3	8,0
1	4	7,75
2	6	4,43
3	7	3,01

Dag 2

Syrehalten under skinnet och i utflödet från inneslutningen kontrollerades.

Tid (tim.)	Syrehalt under skinnet (%)	Syrehalt i utflödet (%)
24	1,62	1,8
28	1,50	1,3
31*	1,32*	1,1
33 tim, 15 min	0,72	0,9
34	0,60	0,8
61 tim, 30 min	0,22	0,4

*Efter 31 timmar upptäcktes en läcka i anslutningen av kanylen som lagades med aluminiumtejp.

Behandlingen stängdes av från kvällen dag 4 till morgonen dag 6 och under natten mellan dag 13 och dag 14. Efter dessa avstängningar hade inneslutningen förlorat tryck och det gick inte att mäta syrehalten i utflödesgasen. Kvävegeneratorn fick därefter arbeta kontinuerligt, även under nätter och veckoslut, med avbrott endast för tömning av kondensvatten. Syrehalterna kontrollerades. Försöket avbröts dag 17; 14 dygn efter det att syrehalten under skinnet på föremålet reducerats till < 0,3 %.

Tid (dag nr)	Syrehalt under skinnet (%)	Syrehalt i utflödet (%)
4	0,08	0,2
6 morgon	0,22	-
6 middag	0,22	0,3
7	0,15	0,3
8	0,05	0,2
9	0,04	0,3
13	0,02	0,3.
14	0,04	-
15	0,03	0,3
17	0,07	

Resultat (Försök 2)

Alla försöksdjur i inneslutningen var döda efter behandlingen. Kontrolldjuren hade hög överlevnad; 18 av 20 larver levde.

Diskussion

Eftersom syrehalten under skinnet på föremålet var mycket lägre än syrehalten vid utflödet, jämfördes mätvärdena hos de tre olika syremätarna. Dansensor visade 0,2 % lägre värden än de andra mätarna; ner till omkring 1,5 %. Syremätaren VELOXY® visade inte under 0,2 % även då Dansensor visade < 0,1 %. Därför var troligen syrehalten i utflödet från inneslutningen lägre än de angivna värdena.

Vid det första försöket var den tillförda mängden syreabsorbenter inte tillräcklig för att reducera syrehalten till den önskade nivån. Det kan bero på att syreinträngningen i inneslutningen var större än beräknat när den öppnades för tillförsel av syreabsorbenter.

Ett annat alternativ är att föremålet innehöll en större mängd syre, eller att det förekom läckage. Att använda en kontinuerlig tillförsel av kvävgas är ett bra alternativ. Syrehalten reducerades effektivt, och det kvarvarande syret som diffunderar från föremålet eller kommer in genom en liten läcka kan föras bort med kvävgasströmmen.

När gastuber används som källa för kvävgasen vid behandling av stora föremål, och när gasen i inneslutningen byts ut flera gånger, ökar kvävehalten och syrehalten minskar i rumsluften. Detta kan medföra hälsorisker för personalen. Vid inandning av ren kvävgas dör vi av syrebrist.

En kvävegenerator som VELOXY® separerar syrgasen och återför den till rumsluften, medan kvävgasen och övriga ingredienser förs vidare till inneslutningen. Detta medför lägre hälsorisker jämfört med användning av gastub. Allmänt gäller dock att när en stor inneslutning ska öppnas måste man alltid vidtaga försiktighetsåtgärder och sörja för en god ventilation.

Sammanfattning

VELOXY® -systemet är en utmärkt metod för skadedjursbekämpning av stora naturhistoriska föremål. Ett kontinuerligt gasflöde rekommenderas under behandlingen.

Övriga upplysningar

Försöket har finansierats med medel från Riksantikvarieämbetet, administrerat av Tekniska museet i Stockholm, samt EU-projektet ”Save Art” (ENV4-CT98-0711). Även Naturhistoriska riksmuseet och Högskolan Dalarna (Forskningsrådet Campus Falun) har bidragit med medel.

Författarna vill särskilt tacka Adam Stanczak och Olavi Grönvall, Naturhistoriska riksmuseets vertebratsektion, för benäget bistånd vid försöket.

Referenser

Bergh, J.-E., Stengård Hansen, L., Vagn Jensen, K.-M. & Vaeggemose Nielsen. P. 2003. *The Effect of Anoxic Treatment on the Larvae of Six Species of Dermestids (Coleoptera)*. J. Appl. Ent., 127:317–321.

Daniel, V., Hanlon, G. & Maekawa, S. 1993. *Eradication of Insect Pests in Museum Using Nitrogen*. WAAC Newsletter 15:3, 15–19.

Gilberg, M. 1991. *The Effects of Low Oxygen Atmospheres on Museum Pests*. Studies in Conservation 36, 93–98.

Kigawa, R., Miyazawa, Y., Yamano, K., Miura, S., Nocide, H., Kimura, H. & Tomita, B. 2001. *Practical methods of low oxygen atmosphere and carbon dioxide treatments for eradication of insect pests in Japan*. Proceedings of 2001: A Pest Odyssey – Integrated Pest Management for Collections 1–3, October 2001, London, U.K., pp. 81–88.

Koestler, R.J. 1993. *Insect Eradication Using Controlled Atmospheres and FTIR Measurement for Insect Activity.* Proceedings of ICOM CC 10th Triennial Meeting, Vol. II. 22–27, August 1993, Washington, D.C., U.S.A., pp. 882–886.

Newton, J., Abey-Koch, A. & Pinniger, D. 1996. *Controlled atmosphere treatment of textile pests in antique curtains using nitrogen hypoxia – a case study*. Proceedings of the 2nd Conference on Insect Pests in the Urban Environment. K. B. Wildey (ed.). 7–10 July 1996, Edinburgh, U.K., pp. 329–339.

Reichmuth, C., Unger, A., Unger, W., Blasum, G., Piening, H., Rohde-Hehr, P., Plarre, R., Pöschko, M. & Wudtke, A. 1993. *Nitrogen-flow fumigation for the preservation of wood, textiles, and other organic material frominsect damage*. Proceedings of the International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Grain Storage. S. Navarro and E. Donahaye (eds.). June 1992, Winnipeg, Canada, pp. 121–128.

Reirson, D.A., Rust, M.K., Kennedy, J.M., Daniel, V. & Maekawa, S. 1996. *Enhancing the effectiveness of modified atmospheres to control insect pests in museums and similar sensitive areas*. Proceedings of the 2nd Conference on Insect Pests in the Urban Environment. K.B. Wildey (ed.). 7–10 July 1996, Edinburgh, U.K, pp. 319–327.

Valentin, N., Bergh, J.-E., Ortega, R., Åkerlund, M., Hallström, A. & Jonsson, K. 2002. *Evaluation of a portable equipment for large-scale de-infestation in museum collections using a low-oxygen environment*. Proceedings of the Triennial Meeting (13th) of the ICOM Committee of Conservation. James & James, London, England, pp. 96–101.

Åkerlund, M. & Bergh, J-E. 2001. *Nitrogen treatment: An insect case study*. Proceedings of 2001: A Pest Odyssey – Integrated Pest Management for Collections. UK. pp. 89–94.

Skadedjursbekämpning med låg syrehalt av herbarier och insektssamlingar

Jan-Erik Bergh och Monika Åkerlund

Abstract

Anoxic treatment was tested for pest control on plant and entomological collections. VELOXY® nitrogen generator and the oxygen scavenger Ageless® Z200 were used for reduction of the oxygen level. Cardboard boxes containing herbarium materials were tested, with larvae of *Trogoderma angustum* (Solier) and *Attagenus woodroffei* (Halsted & Green) as canaries. The oxygen level was reduced to 0.3 % with nitrogen and 8 sachets of Ageless® Z 200 were added. 100 % mortality of both species was recorded after one week exposure.

Different kinds of wooden insect cases with glass lids (with one or two grooves) were tested with the same method. Test insects were larvae of *Anthrenus verbasci* (L) and *T. angustum*. Result with 2 sachets of Ageless® and two weeks exposure: both species survived. Result with 4 sachets of Ageless® and one week exposure: 21 % survival of *T. angustum* in double-grooved cases. Result with 8 sachets of Ageless® and one week exposure: 100 % mortality.

Based on this information a new test was designed where 4 sachets of Ageless® was added after reduction of oxygen level with nitrogen and survival was recorded after 4, 7, 10 and, 14 days. Test insects were *A. verbasci*, *T. angustum*, *Reesa vespulae*, *Att. woodroffei* and *Att. smirnovi*

LT_{100}: One-grooved case, *A. verbasci*, *T. angustum, R. vespulae* and *Att. smirnovi* after 7 days. Double-grooved case: *A. verbasci* and *Att. smirnovi* after 7 days, *T. angustum* and *R. vespulae* after 10 day, *Att. woodroffei* after 14 days.

Nyckelord: kvävgas, VELOXY®, Ageless®, syreabsorbent, insektslådor, entomologiska samlingar, *Anthrenus verbasci*, *Trogoderma angustum, Reesa vespulae, Attagenus smirnovi, Attagenus woodroffei.*

Inledning

Naturhistoriska samlingar angrips ofta av skadeinsekter. Döda växter och djur är naturlig föda för ängrar och mal. För små föremål som nålade insekter blir ett angrepp mycket snabbt förödande. Även herbarier är utsatta för angrepp och löper stor risk att skadas. Noggrann skadedjurskontroll är därför nödvändig. Kemiska bekämpningsmedel har använts och använts fortfarande, men paradiklorbensen, DDT, diklorvos och flera andra preparat är numera förbjudna i många länder.

Även frysning, som numera är den vanligaste bekämpningsmetoden, har vissa nackdelar. I entomologiska samlingar förvaras de nålade insekterna i trälådor med glaslock. Frysning kan orsaka att glaslocken spricker, gamla insektsnålar korroderar, eller att föremål som klistrats på papp lossnar. Det är därför av intresse att testa behandling med låg syrehalt på sådant naturhistoriskt material. Det är en metod som utvecklats för museibruk under de senaste decennierna och som innebär att syret i luften tas bort genom att t.ex. bytas ut mot kvävgas.

Behandling med låg syrehalt har beskrivits av exempelvis Daniel et al. (1993), Gilberg (1989, 1990), Gilbert & Roach (1992), Grattan & Gilberg (1994), samt Hanlon et al. (1992). Många arter har testats för att det ska gå att fastställa tidsgränser för insekternas mortalitet (Bergh et al. 2003, Kigawa 2001, Rust et al. 1992, Valentin 1993, Valentin et al. 2002). Metoden har evaluerats av Åkerlund et al. (1998), Linnie (2000), Pinniger (2001) samt Maekawa (1999) och används redan i många museer.

Herbariematerial är ofta tätt packat i pappkartonger, vilket kan tänkas fördröja gasutbytet vid behandling med låg syrehalt och påverka behandlingstiden negativt. Anledningen till att denna typ av material togs med i undersökningen är att vi ville se om den erfordrliga behandlingstidens längd medför att metoden är ett realistiskt alternativ för skadedjursbekämpning i herbarier.

Insektslådorna är mycket täta för att hindra skadedjur från att komma in. Detta kan emellertid vara ett hinder för en effektiv låg syrehaltsbehandling.

Syftet med denna undersökning var att ta reda på om syrehalten i lådorna kunde reduceras till tillräckligt låg nivå för att döda skadeinsekterna, och om behandlingen i så fall kunde göras under en rimlig tid.

Material och metod

VELOXY®-systemet som utvecklats inom det europeiska projektet ”Save Art”, är ett kvävegeneratorsystem (kompressor, kvävegenerator, fuktare, plastfolie) som med låg syrehalt bekämpar skadeinsekter i museiföremål. Apparaten producerar en näst intill syrefri gas (< 0.1 % O_2) vid ett flöde av 100 l/tim. Kvävgasen används för att reducera syrehalten inne i en inneslutning som tillverkats av ”gastät” plastfolie.

Kvävegeneratorn baseras på tunna semipermeabla ihåliga fibrer som är kopplade till en förgreningsanslutning, genom vilket tryckluft pressas in. Syret difunderar ut genom fiberns väggar, medan kvävet och det övriga innehållet i luften strömmar vidare. Kvävegeneratorn är 37 cm bred, 40 cm lång och 94 cm hög och är försedd med hjul.

Till VELOXY® användes en kompressor med 1,1 kW effekt. Dess storlek är 70 cm lång, 26 cm bred och 83 cm hög. Även den har hjul.

VELOXY® kvävegenerator.

Försöksdjur

I försöken användes larver av fem ängerarter:

Anthrenus verbasci (L.) är en mattbagge som är näst intill kosmopolit. Larverna är svåra skadegörare på ull och ylle, läder, päls, hår etc. (Griswold 1941, Mroczkowski 1968, Åkerlund 1991).

Attagenus woodroffei (Halsted & Green) var tidigare sammanblandad med *A. fasciatus* (Thunberg). Den bestämdes till *A. gloriosae* (F.) av Matlein (1971) och återbeskrevs av Halsted & Green 1979. Arten kommer ursprungligen från tropiska nejder och är en av de vanligaste inomhusinsekterna i de skandinaviska länderna. Larverna kan angripa och förstöra ull och ylle, päls, entomologiska samlingar och herbariematerial (Matlein 1971, Palm 1987, Åkerlund 1991).

Attagenus smirnovi (Zhantiev), den bruna pälsängern, kommer förmodligen ursprungligen från Kenya. Den är en vanlig skadeinsekt i östra Europa och sprider sig i många europeiska länder. Larverna skadar samma sorts material som de ovanstående arterna (Arevad 1975, Mroczkowski 1968, Zantiev 1973, Åkerlund 1991).

Reesa vespulae (Milliron) är en partenogenetisk art (innebär jungfruföds el) med nordamerikanskt ursprung. Den rapporterades för första gången i Västeuropa 1962 från Norge (Strand 1970, Mehl 1975), men hade redan påträffats i Moskva 1959 (Zhantiev (1973). I Sverige konstaterades den första gången 1968. Arten forstätter att sprida sig i Europa (Adams 1978, Olafsson 1979, Åkerlund 1991). Den utgör ett allvarligt hot speciellt mot entomologiska samlingar, men också mot andra föremål med animaliskt eller vegetabiliskt ursprung.

Trogoderma angustum (Solier) har kommit till Europa från Nordamerika (Beal 1954). I Europa identifierades den för första gången i Polen 1921 (Mroczkowski 1960). Till Sverige kom den på 1960-talet. Arten är fortfarande på frammarsch (Åkerlund 1991, Shaw 1999). Larverna kan angripa föremål med både animaliskt och vegetabiliskt ursprung (Philipp 1968, Åkerlund 1991).

Försök med herbariematerial

Nio kartonger av wellpapp (510 x 337 x 175 mm), fyllda med buntar av herbariematerial användes. Buntarna bestod av pappersark med kärlväxter. Kartongerna vägdes och valdes ut till försöket genom ett slumpmässigt förfarande. De larver av *T. angustum* och *Att. woodroffei* som användes i försöket har odlats vid Statens Skadedyrlaboratorium i Danmark (SSL).

Till de förpackningar som valts ut till behandlingen användes tjugo larver av *Att. woodroffei* och femton larver av *T. Angustum,* och till kontrollerna tjugo djur av var art. Försöksdjuren placerades i askar av styrenplast (14 x 58 x 42 mm). I locken borrades fyra 2 mm stora hål, varefter ett fint mässingsnät (nätstorlek 0.36 mm) fästes med gaffa-tejp över locket. Askarna förslöts med scotch tejp. Askarna med försöksdjuren placerades i mitten av herbariebuntarna. Mätman® fuktighetslogger placerades mitt i buntarna i kartong 1 och 3. Varje kartong förpackades i 0,09 mm tjock RGI® lågdiffusionsplast, bestående av nylon (15 mikrometer)och polyetylen (75 mikrometer) sammanfogade med ett tvåkomponents polyuretanlim + härdare (Idrossil/OH).

Inneslutningen förslöts med en söm på 11 mm som tillverkades med en Hawo® värmesvets, typ WSZ-300. Två plastventiler monterades i diagonal riktning. Som kvävgaskälla användes VELOXY® kvävegenerator. Gasen fuktades av en fuktare från Rentokil®. Apparaturen anslöts till inneslutningarna genom plastslangar, 7 mm i diameter, via ventilerna.

Kartong nr	Vikt (kg)	% O_2 vid behandlingens slut	Exponeringstid (veckor)	Försöksdjur	Överlevnad (%)
1	5,6	0,1	1	*T. angustum* *A. woodroffei*	0 0
7	4,3	0,1	1	*T. angustum* *A. woodroffei*	0 0
9	4,4	0,1	1	*T. angustum* *A. woodroffei*	0 0
3	4,1	0,2	2	*T. angustum* *A. woodroffei*	0 0
4	4,5	0,3	2	*T. angustum* *A. woodroffei*	0 0
6	5,3	0,3	2	*T. angustum* *A. woodroffei*	0 0
2	5,1	20,9	1	*T. angustum* *A. woodroffei*	85 100
			2	*T. angustum* *A. woodroffei*	70 100
5	4,9	20,9	1	*T. angustum* *A. woodroffei*	85 100
			2	*T. angustum* *A. woodroffei*	75 100
8	4,6	20.9	1	*T. angustum* *A. woodroffei*	90 100
			2	*T. angustum* *A. woodroffei*	80 100

Tabell 1.

Rumstemperaturen uppgick till 24,5°C och den relativa fuktigheten var 46 %. Gasen konditionerades till 47 % RF vid starten. Den relativa fuktigheten inne i kartongerna var 40–41 %.

Till en början tömdes och fylldes alla inneslutningarna i seriekoppling med kväve från generatorn. Därefter fylldes de med kväve individuellt. Gasen passerade ut från förpackningen genom en backventil med ett flöde omkring en liter per minut.

Syrehalten mättes med hjälp av en Analox Oxygen Analyser® 101D2 med en givare av typ 9212-5A. Noggrannhet +/- 1 %.

Då syrehalten i testinneslutningarna reducerats till 1,5 %, klipptes ett litet hål i plasten och 8 förpackningar Ageless® Z200 och en förpackning Ageless® Z2000 tillfördes. Öppningen förslöts därefter omedelbart och syrehalten reducerades till 0,3 %. Tiden för att få ner syrehalten till denna nivå i samtliga sex inneslutningar uppgick till omkring 36 timmar.

Inneslutningarna behandlades en respektive två veckor (se tabell 1). Kontroller sattes upp på samma sätt, men utan behandling med låg syrehalt.

Efter behandlingen kontrollerades larvernas överlevnad tre gånger under en vecka. Detta gjordes under stereomikroskop. Djuren vidrördes därvid försiktigt med en trubbig nål och blåstes långsamt på. Eventuella rörelser noterades.

Försök med insektslådor

Till dessa försök användes tre typer av trälådor med glaslock (se tabell 2). Lådorna hade samma storlek: 60 x 400 x 430 mm. Fyra försök gjordes; se experimentuppställningen i tabell 3.

I försök 1 och 2 användes larver av *T. angustum* och *A. verbasci* från SSL. Larverna placerades inne i lådorna i plastburkar täckta med gasväv, tjugo larver i varje burk. Även en pappkartong med nålade insekter sattes in i lådan. Burkarna placerades horisontellt i ett hörn av lådan.

Symbol	Lådtyp
A	Enkelfalsad gammal låda
B	Enkelfalsad ny låda
C	Dubbelfalsad ny låda

Tabell 2.

Försök 1

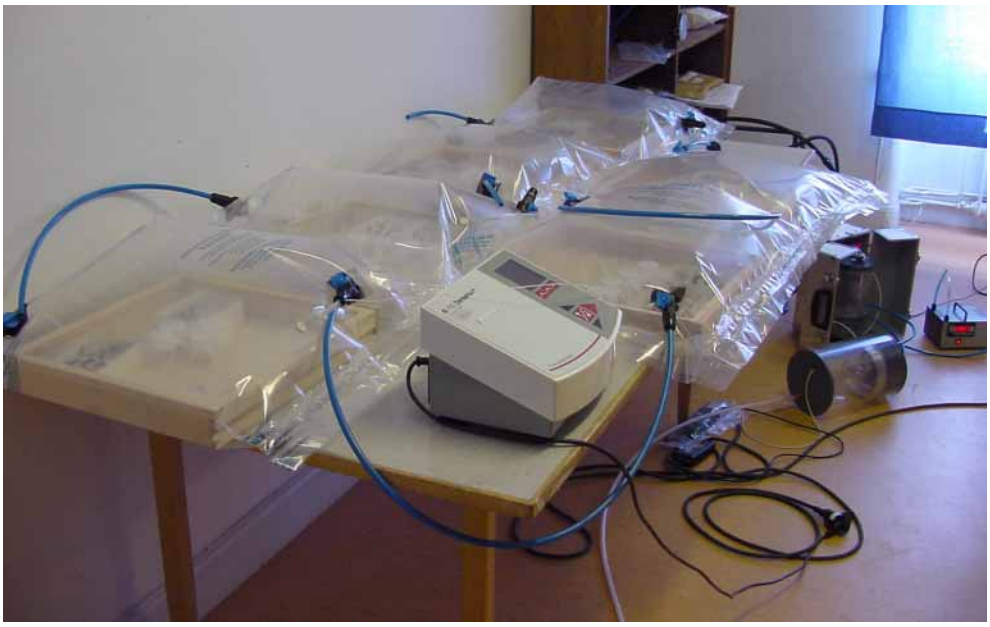
Lådorna förpackades i RGI plastfolie (se ovan) som värmesvetsades. Syrehalten reducerades till 0,2 %. Samma apparatur för kvävetillförsel och syremätning som beskrivits ovan användes. Kvävgasen fördes in i inneslutningen i en svag ström genom den ena ventilen och ut via en backventil. Minskningen av syrgashalten inne i insektslådan skedde genom diffusion till gasen i den omgivande inneslutningen.

I början av behandlingen var inneslutningarna kopplade till varandra genom slangar och med en backventil i slutet av serien. När syrehalten minskat till 5 % behandlades inneslutningarna individuellt.

I inneslutningarna med Ageless® klipptes plasten upp och två förpackningar Ageless® Z200 tillsattes, varefter hålet omedelbart tillslöts.

I de inneslutningar som behandlades enbart med VELOXY® stängdes kväveflödet av enbart under nätter och veckoslut. Syrehalten ökade då till 0,4–3,4 % och reducerades med hjälp av kvävegeneratorn till 0,2 % under dagtid. Inneslutningen B3 hade ett läckage första natten. Inneslutningen svetsades om och startades på nytt vid middagstid dag 1.

Temperaturen hölls runt 22°C, men hade en topp med 24°C dag 2. Den relativa fuktigheten i rummet var 15–30 % och kvävgasen var konditionerad till 50 % ± 5 %. Försöken utfördes under en, respektive två veckor. Kontroller sattes upp på samma sätt som i försöken, men utan kvävebehandling.



Försöksuppställning för låg syrehaltsbehandling av insektslådor.

Försök 2

I det andra försöket användes samma metod, med undantag att 4 resp. 8 förpackningar Ageless®200 användes och att fuktighetslogger (Mätman® datalogger) placerades i två av insektslådorna. Burkarna med försöksdjur placerades upprätt i ett hörn av lådan. Behandlingstid var en vecka. Syrehalten reducerades till 0,2 %. Rumstemperaturen var 22–24°C och RF i lådorna var 28 %.

Efter behandlingen kontrollerades larvernas överlevnad tre gånger under en vecka på samma sätt som beskrivits ovan.

Försök 3

Det tredje försöket utfördes endast med nya insektslådor med lockförslutningen av enkel fals, respektive dubbla falsar.

Som försöksdjur valdes *T. angustum* som var den mest motståndskraftiga av de tidigare testade arterna, *R. vespulae*, som i laboratorietest visat ungefär samma tålighet för låg syrehalt som *T. Angustum,* och *Att. smirnovi,* som i laboratoriet (tillsammans med *Att. woodroffei*) visat den största tåligheten av de undersökta ängerarterna (Bergh *et al.* 2003). Eftersom detta resultat inte bekräftades i testet med herbariematerial (se tabell 1) var fortsatta försök med den arten av intresse.

Kontrolldjuren förseddes med den föda som använts vid deras uppfödning vid SSL.

Med anledning av resultaten i försök 1 och 2 fastställdes mängden syreabsorbent till 4 förpackningar Ageless®Z200. Som syremätare användes PBI-Dansensor Checkmate®. Apparaten har en kanyl som kan föras genom plastfolien genom ett 15 mm septum av nitril-gummi, vilket ger möjlighet att ta prov på gasen i inneslutningen. Syrehalten registreras omedelbart av syremätaren. Mätområdet är 1 ppm till 100 % och noggrannheten är +/- 1 %.

Försöket utfördes med två replikat. Kvävgasen hade en RF av 50 % ± 5 % i båda replikaten. I det första reducerades syrehalten i tre steg; först till 6 %, sedan till 1,5 %, varefter syreabsorbenten tillsattes, och slutligen till 0,3 %.

I det andra replikatet reducerades syrehalten i två steg, först till 3 % varefter syreabsorbenten tillsattes, och därefter till 0,3 %. Syrehalten i inneslutningarna kontrollerades efter 4, 7, och 10 dygn (och efter 14 dygn i en dubbelfalsad låda i det andra replikatet).

I replikat 1 var temperaturen 20–23,5°C och RF 21,5–24 % i testlådan. I replikat 2 varierade temperaturen mellan 20,5 och 23,5°C, och RF mellan 24,5 och 32 %.

Försök 4

För att kunna säkerställa resultatet av de tidigare försöken gjordes nya försök med kvävgas och 4 förpackningar Ageless®200 i två replikat.

Denna gång användes *T. Angustum, A. Verbasci,*och *Att. Smirnovi;* 20 larver per burk i varje låda, samt 13 larver av *Att. Woodroffei,* uppfödda av SSL. Även 20 larver av den sistnämnda arten, uppfödda av Central Science Laboratory, England (CSL), placerades i varje låda.

I burkarna med *Att. woodroffei* tillsattes lite av den typ av föda de var uppvuxna på. För de andra arterna tillsattes en död husfluga från SSL. I kontrollådorna ersattes de uppätna flugorna när överlevnaden kontrollerades.

Kvävgasen konditionerades till 50 % ± 5 %. Syrehalten reducerades i 2 steg, först till 3 % och sedan till 0,3 % i likhet med försök 3, replikat 2. Syrehalten i inneslutningarna kontrollerades efter 7, 10 och 14 dygns behandling. Denna gång tillhandahöll leverantören en ny typ av septum av nitril-gummi för syremätningen. Det nya

septumet hade samma diameter som det tidigare, men var porösare och tjockleken var tre mm istället för två.

Eftersom det föreföll läcka genom dessa septa reducerades syrehalten till 0,3 % dag 3 och 4 vid första replikatet. Vid replikat 2 reducerades inte syrehalten under försökets gång.

I försökslådan i replikat 1, var RF 21–24 % och temperaturen 21–24°C. I kontrollådan var RF 30–32 % och temperarturen 20–23°C.

I replikat 2, var RF i försökslådan 28–31 % och temperaturen 22,7–26,5°C.

I kontrollen var RF 31–33,7 % och temperaturen 22–26°C.

Försök nr	Låda nr	Behandling	Behandlingstid (dygn)
1	A1, B1, C1	VELOXY®	7
	A2, B2, C2	VELOXY® + 2 Ageless	7
	A3, B3, C3	VELOXY®	14
	A4, B4, C4	VELOXY® + 2 Ageless	14
	A5, B5, C5	Kontroll	7 och 14
2	A6, B6, C6	VELOXY® + 4 Ageless	7
	A7, B7, C7	VELOXY® + 8 Ageless	7
	A8, B8, C8	Kontroll	7
3	B2, C2	VELOXY® + 4 Ageless	4
	B3, C3	VELOXY® + 4 Ageless	7
	B4, C4	VELOXY® + 4 Ageless	10
	C6	VELOXY® + 4 Ageless	14
	B5, C5	Kontroll	4., 7, 10
4	B2, C2	VELOXY® + 4 Ageless	7
	B3, C3	VELOXY® + 4 Ageless	10
	B4, C4	VELOXY® + 4 Ageless	14
	B5, C5	Kontroll	7, 10, 14

Tabell 3.

Resultat

Försök med herbariematerial

Resultaten av försöken med herbariematerial redovisas i tabell 1. Behandling under en vecka med kvävgas och den mängd syreabsorbent som användes var tillräckligt för att döda larver av *Trogoderma angustum* och *Attagenus woodroffei*.

Insektslådor försök 1 och 2

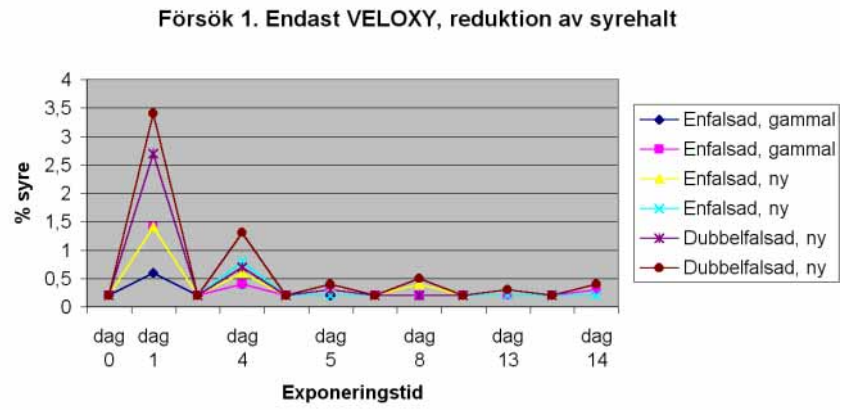
I det första testet tog det ca åtta timmar att reducera syrehalten till 0,3 % c:a 8 timmar.

Eftersom burkarna med försöksdjur placerades horisontellt vid första försöket, lyckades vissa larver rymma ur burkarna och måste återfångas. Några av dem återfanns inte.

En veckas behandling med enbart VELOXY® var tillräckligt för att döda alla larver av båda arterna. Förändringarna av syrehalten visas i figur 1.

För den typ av lådor som testades var en behandling med kvävgas och 2 förpackningar Ageless® Z200 inte effektiv nog att döda skadeinsekter, med undantag för *A. verbasci* i en gammal låda med enkel fals.

I den dubbelfalsade lådan av ny modell uppstod ett läckage som resulterade i en syrehalt på 19,3 % efter en veckas behandling. Överlevnaden av *A. verbasci* var där



Figur 1.

53 % att jämföra med 60 % överlevnad för samma art efter motsvarande behandling i enkelfasad låda av ny modell.

För enkelfalsade lådor (gamla eller nya) var kvävgas och 4 förpackningar Ageless® Z200 tillräckligt för att döda båda insektsarterna på en vecka. Samma resultat erhölls med 2 förpackningar Ageless® Z200 och två veckors behandlingstid (tabell 4).

För dubbelfalsade lådor var en veckas behandling med kvävgas och 4 förpackningar Ageless® Z200 tillräckligt för att döda larver av *A. Verbasci*, medan det krävdes mer än en vecka för att döda larver av *T. angustum*. Med kvävgas och 8 förpackningar Ageless® Z200 dog alla larver av båda arterna i alla typer av lådor efter en veckas behandling.

Överlevnaden hos kontrolldjuren i försök 1 var efter 7 dygn, 94 % eller mer och efter 14 dygn, 79 % eller mer med undantag för *A. verbasci* (50 %). I försök 2 överlevde 100 % av kontrolldjuren.

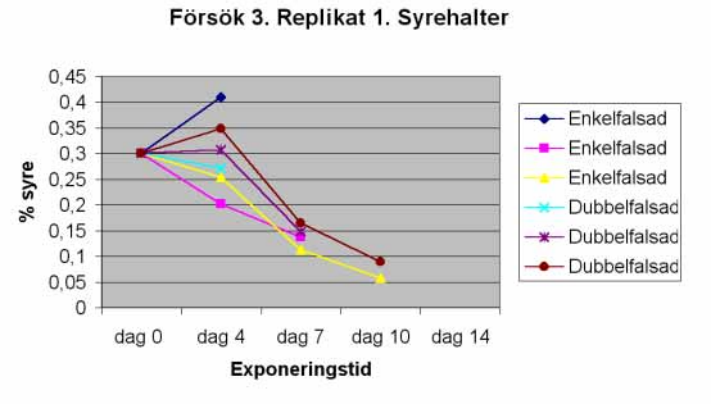
Dubbelfalsad insektslåda.

Typ av insektslåda	Exponeringstid dygn	% 0_2 vid behandlingens slut	Försöksdjur	n	Överlevnad (%)
Enkelfalsad gammal	7	1,8	T.angustum	20	100
			A.verbasci	20	0
Enkelfalsad ny	7	0,6	T.angustum	20	95
			A.verbasci	20	60
Dubbelfalsad ny	7	19,3	T.angustum	20	85
			A.verbasci	19	53
Enkelfalsad gammal	14	0,4	*T.angustum*	20	0
			A.verbasci	20	0
Enkelfalsad ny	14	0,4	*T.angustum*	20	0
			A.verbasci	20	0
Dubbelfalsad ny	14	1.0	*T.angustum*	20	5
			A.verbasci	20	5

Tabell 4.

Försök 3

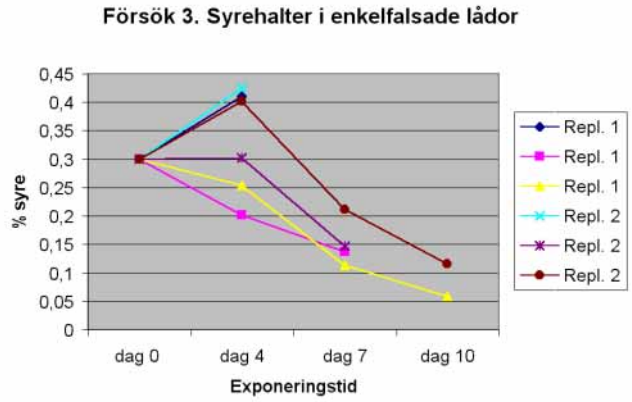
Fyra dygns behandling med kvävgas och 4 Ageless® Z200 räckte inte för att uppnå 100 procent dödlighet hos någon av de undersökta arterna i de testade lådorna. Sju dygns behandling var tillräckligt för att döda alla *T. angustum* och *R. vespulae* i enkelfalsade lådor.

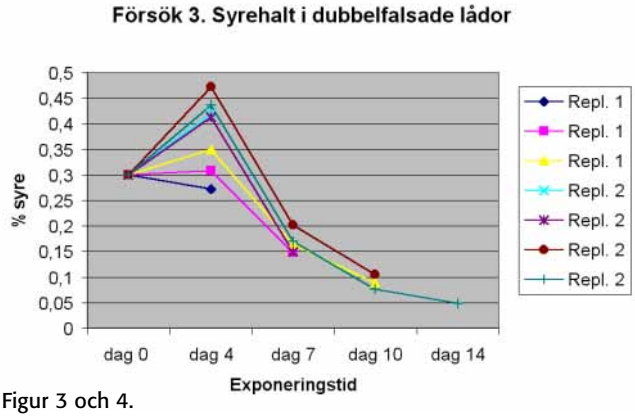


Figur 2.

Tio dygns behandling krävdes för att döda *T. angustum* och *R. vespulae* i dubbelfalsade lådor, men det tog så lång tid som 14 dygn för att uppnå 100 % dödlighet för *Att. woodroffei*.

I figur 2 och jämförs syrehalten i de två typerna av lådor. Det konstaterades en skillnad i överlevnad mellan de två replikaten efter tio dygns behandling. I det andra replikatet överlevde 50 % av *Att. woodroffei* jämfört med 100 % dödlighet i replikat 1. Figurerna 3 och 4 visar att reduktionen av syrehalten var effektivare i det andra replikatet, särskilt i de dubbelfalsade lådorna.





Figur 3 och 4.

Försök 4

I enkelfalsade lådor fanns ingen överlevande efter 7 och 10 dygns behandling men 5 % överlevnad av *T. angustum* och *Att. woodroffei* efter 14 dygn. Läckage hade förekommit i den lådan.

I de dubbelfalsade lådorna dog samtliga *A. verbasci* och *Att. Smirnovi*, medan *T. angustum* och *Att. woodroffei* visade en överlevnad på 5–15 % efter 7 och 10 dygn. Efter 14 dygn var dödligheten 100 % för alla arter.

I replikat 2, var dödligheten 100 % för *A. verbasci* och *Att. smirnovi* i alla lådorna. I enkelfalsade lådor förekom 20 % överlevnad av *T. angustum* och *Att. woodroffei* efter 7 dygn, men bara 5 % av *Att. woodroffei* efter 10 dygn. Läckage hade förekommit i båda dessa inneslutningar.

I dubbelfalsade lådor förekom en något högre överlevnad av *Att. woodroffei* än i enkelfalsade lådor. Efter 10 dygn var överlevnaden för *Att. woodroffei* 5 % i likhet med i den enkelfalsade lådan. Efter 14 dygn var dödligheten 100 % i alla lådor. Läckage kunde konstateras under de 4 sista dygnen i lådorna för 14 dygns behandling.

Diskussion

Behandlingen av kartonger med herbariematerial var lyckad. Eftersom kvävetrömmen var liten, blev tiden för syrehaltsreduktionen tämligen lång. Man kan minska behandlingstiden genom att öka gasflödet och tömma och fylla på ny gas ett flertal tillfällen.

Syremätaren som användes i försöket kräver en gasström. Om mängden gas i inneslutningen inte är tillräcklig, finns risken att apparaturen inte visar korrekt gaskoncentration. En senare jämförelse med ett exaktare mätinstrument har visat att denna apparatur inte är tillförlitlig vid låga halter som < 0,2 %. Förmodligen var syrehalten i försöket lägre än den angivna.

Behandlingen med enbart VELOXY® var effektiv, men att kontrollera och hålla syrehalten nere krävde mycket arbete. Det är möjligt att upprätthålla ett konstant gasflöde under hela behandlingen, men det binder upp apparaturen och förhindrar att andra föremål behandlas samtidigt. Att använda både kvävegenerator och syreabsorbenter är en effektivare metod för museerna.

I försöket med en veckas behandling av insektslådor med VELOXY® och 2 förpackningar Ageless® 200 var överlevnaden hög för alla försöksdjur utom *A. verbasci* i den gamla enkelfalsade lådan där dödligheten var 100 %. Vi har ingen bra förklaring till detta resultat. Den höga överlevnaden i den nya dubbelfalsade (tätaste) lådan berodde på att syrehalten där var 19,3 %, vilket orsakats av en läcka. Överlevnaden var dock lägre där än i den nya enkelfalsade lådan. Vi har ingen förklaring till detta förutom slumpeffekten. Överlevnaden i kontrollen var hög efter en vecka.

Efter två veckors behandling var överlevnaden av kontrolldjuren *A. verbasci* oväntat låg, endast 50 %. Dödligheten för denna art i de dubbelfalsade lådorna är därför osäker. Den låga luftfuktigheten kan utgöra en stressfaktor för larverna.

Försöksdjuren i försök 1 och 2 hade inte tillgång till föda. Försöksdjuren i kontrollerna för herbarieförsöket och i försök 1 och 2 med insektslådor hade heller inte tillgång till föda under den andra veckan och de hade uppenbarligen ätit upp en del av sina artfränder. I försök 3 och 4 med insektslådor hade försöksdjuren i kontrollerna tillgång till föda.

Vid första kontrollen av överlevnaden visade vissa larver långsamma rörelser, men påträffades döda vid senare kontroller. I andra fall kunde förloppet vara det omvända. Vi har observerat larverna vid flera tillfällen under ett par veckors tid vilket varit nödvändigt för att få ett säkert mått på dödligheten.

Det är inte uteslutet att om behandling med låg syrehalt används systematiskt med syrehalter som medger en viss överlevnad av insekterna, skulle en stam av djur som är extra tåliga mot låg syrehalt kunna selekteras fram såsom konstaterats för *Tribolium castaneum* (Donahaye, E.J. & Navarro, S. 2000).

Skillnaden i överlevnad hos försöksdjuren mellan de två replikaten i försök 3 kan bero på den lilla skillnaden i relativ fuktighet, samt skillnaden i procedur för syrereduktionen. Figurerna 3 och 4 visar klart att syret reducerades mer då reduktionen gjordes i tre steg istället för i två.

I en tidigare undersökning (Bergh et al. 2003) påvisades att larver av *A. verbasci* dödades efter 48 timmar och larver av *T. angustum* efter 72 timmar vid behandling i 0.3 % syre vid 25°C och 55 % RF. *Att. smirnovi* och *Att. wodroffei* var ännu tolerantare mot låg syrehalt.

I båda replikaten i försök 4 visades att *Att. smirnovi* var lika känslig för den låga syrehalten som *A.verbasci*. Detta kan bero på att *Att. smirnovi* är känsligare för den låga fuktigheten inne i insektslådorna än *T. angustum, R. vespulae* och *Att. woodroffei*.

Enligt resultat från försök på CSL var dödligheten för *Att. woodroffei* 100 % efter 72 timmar i 50 % RF, 25°C och 0,3 % syrehalt. Vid 70 procent RF var toleransen mot låg syrehalt 98 procent (Conyors, personlig kommunikation). Bergh et al. (2003) fann att dödligheten för samma art var endast 50 % efter 72 timmar vid 55 % RF, 25°C och 0,3 % syrehalt.

I försök 4, denna studie, testades populationer av *Att. woodroffei* från både SSL och CSL. Någon skillnad i känslighet för låg syrehalt mellan de olika populationerna kunde inte påvisas.

Testresultaten gäller endast för de speciella förhållanden som rådde under försöken. Antalet upprepningar i försöken var få och fler försök behöver göras för att säkerställa resultaten.

På grund av att burkarna med försöksdjur i första försöket placerats horisontellt, rymde en del av djuren och måste återinfångas. Rymlingarna påträffades inne i de nålade insekterna i pappkartongerna (unit box) i lådorna och i de enkelfalsade lådorna mellan låda och lock samt i plastinneslutningen utanför insektslådan. De enda lådor som var täta nog att hindra insektslarverna från att ta sig ut var de dubbelfalsade lådorna som således även bör kunna förhindra skadeinsekter från att ta sig in.

Sammanfattning

Det är möjligt att använda VELOXY® för skadedjursbekämpning av stängda insektslådor med glaslock. Att tillföra en tillräcklig mängd syreabsorbent i inneslutningarna istället för att enbart använda kvävegeneratorn, minskar den erforderliga arbetsinsatsen. Larver av *Att. woffroffei* är mer motståndskraftiga mot behandling med låg syrehalt och måste behandlas 14 dygn. *T. angustum* och *R. vespulae* kräver 10 dygns behandling. *A. verbasci* och *Att. smirnovi* var de känsligaste arterna. I deras fall var det tillräckligt med två dygns behandling med låg syrehalt för att uppnå 100 % dödlighet.

Man måste ta hänsyn till lådornas konstruktion, eftersom en tät låda kräver längre behandlingstid. Även proceduren vid kvävereduktionen kan ha betydelse.

Övriga upplysningar

Ekonomiska bidrag har erhållits från "Commission of the European Communities", DG XII (Contract ENV4-CT98-0711) och Riksantikvarieämbetet genom projektet

”Förebyggande konservering med syrefria mikroklimat”. Därutöver från Forskningsrådet vid Högskolan Dalarna samt Naturhistoriska riksmuseet.

Vi tackar också våra kollegor vid Statens Skadedyrlaboratorium, Danmark, och Science Centre Laboratory i Storbritannien, för värdefull assistans, samt medlemmarna i PRE-MAL för konstruktiv kritik.

Referenser

Adams, R.G. 1978. *The first British Infestation of Reesa verspulae (Milleron) (Col.; Dermestidae)*. Entomologist´s Gazette 29 (1/2), pp. 73–75.

Arevad, K. 1975. *[Attagenus smirnovi Zhantiev (Coleoptera, Demestidae): occurence in Denmark.]* Entomologiske Meddelelser 43 (3), pp.172–176.

Beal, R.S. 1954. *Biology and taxonomy of the Nearctic spec. of Trogoderma*. Univ. of California. Publications in Entomology 10, pp. 35–101.

Beal, R.S. 1967. *A revisionary study of the North American Dermestid beetles formerly included in the genus Perimegatoma (Coleoptera)*. Miscellaneous Publications of the. Entomological Society of America 5(6), pp. 281–312.

Bergh, J.-E. & Hallström, A. 2000. *Anoxic treatment of a moth-infected saddle*. Nordisk Museologi 2000(2), pp. 119–122.

Bergh, J.-E., Stengård Hansen, L., Vagn Jensen, K.-M. & Vaeggemose Nielsen. P. 2003. *The Effect of Anoxic Treatment on the Larvae of Six Species of Dermestids (Coleoptera)*. J.Appl. Ent. 127, pp. 317–321.

Daniel, V., Hanlon, G. & Maekawa, S. 1993. *Eradication of Insect Pests in Museum Using Nitrogen*. WAAC Newsletter 15:3, pp.15–19.

Donahaye, E.J. & Navarro, S., 2000. *Comparisons of energy reserves among strains of Tribolium castaneum selected for resistance to hypoxia and hypercarbia, and the unselected strain*. Journal of Stored Product Research 36, pp. 223–234.

Gilberg, M. 1989. Inert atmosphere fumigation of museum objects. *Studies of Conservation* 34 (3–4), pp. 80–84.

Gilberg, M. 1990. *Inert atmosphere disinfestation using Ageless oxygen scavenger.* Triennial Meeting (9th) of the ICOM Committee of Conservation. James & James, London, England. Dresden, GDR-vol. II, pp. 812–816.

Gilberg, M. & Roach, A. 1992. *Inert atmosphere disinfestation of museum objects using AGELESS oxygen absorber.* Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration Cultural Property. Yokohama, Japan, pp. 93–95.

Grattan, D.W. & Gilberg, M. 1994. *Ageless oxygen absorber: chemical and physical properties*. Studies in Conservation 39, pp. 210–214.

Griswold, G.H. 1941. *The black carpet beetle (Attagenus piceus Oliv.), the varied carpet beetle (Anthrenus verbasci L. and the furniture carpet beetle (Anthrenus vorax Waterh)*. Studies on the biology of four common carpet beetles. Ithaca, New York, pp. 30–56.

Halstead, D.G.H. &. Green, M. 1979. *Attagenus woodroffei sp.n., previous confused with Attagenus fasciatus (Thunberg (Coleoptera, Dermestidae)*. Notulae Entomologicae 59, pp. 97–104.

Hanlon, G., Daniel, V., Ravenel, N. & Maekawa, S. 1992. *Dynamic system for nitrogen anoxia of large museum objects: A pest eradication case study*. Pre-print 2nd Int.Conf. on Biodeterioration of Cultural Property, Oct. 5–8, 1992, Yokohama, Japan.

Kigawa, R., Miyazawa, Y., Yamano, K., Miura, S., Nocide, H., Kimura, H. & Tomita, B. 2001. *Practical methods of low oxygen atmosphere and carbon dioxide treatments for eradication of insect pests in Japan*. Proceedings of 2001: A Pest Odyssey – Integrated Pest Management for Collections 1–3, October 2001, London, U.K., pp. 81–88.

Koestler, R.J. & Mathews, T. 1994. *Application of Anoxic Treatment for Insect Control*. Manuscripts of the Library of Megistri Laura, Mount Athos, Greece. Actes des Deuxiémes Journée International d´Etudes de l´ARSAG, Paris, pp. 59–62.

Linnie, M.J. 2000. *Use of a low-oxygen atmosphere for the control insect pests*. Collection Forum 14 (1–2), pp. 57–65.

Maekawa, S. 1999. *Overview of Oxygen-free methods and therminal methods for insect control in museums*. Preprints of the 23 International Symposium on the Conservation and Restauration of Cultural Property – Integarated Management in Asia for Meeting the Montreal Protokol, September 27–29 1999, Tokyo, Japan, pp. 40–42.

Maekawa, S. &. Eler, K. 1996. *Large-scale Disinfestation of Museum Objects Using Nitrogen Anoxia*. 11th Triennial Meeting. Preprints ICOM Committee for Conservation, Edinburgh, Scotland, pp. 48–53. James & James Ltd.

Mathlein, R. 1971. *Investigations in the Biology of Attagenus gloriosae Fab. (Col., Dermestidae)*. Meddelelser från Statens Växtskyddsanstalt 15, pp. 159–186.

Mehl, R. 1975. *Amerikansk vespeboklanner, et skadedyr i museer*. Fauna Norway 28 (4), pp. 198–204.

Mroczkowski, M. 1960. *Trogoderma angustum Sol. in Deutschland (Col., Dermestidae)*. Mitt. Dtsch. Ent. Ges. Berlin 19, pp. 55–96.

Mroczkowski, M. 1968. *Distribution of the Dermestedae (Coleotera) of the World with a Catalogue of all known Species*. Annales Zoologici 3, pp. 1–177.

Palm, T. 1987. *Varning för Attagenus woodroffei som skadegörare i insektsamlingar*. Entomologisk tidskrift 109(1–2), pp. 59–60.

Philipp, E. 1968. *Zur Kenntnis der Morphologie und Biologi von Trogoderma angustum Solier, 1849 (Coleoptera Dermestidae)*. Zeitschrift für Angewandte Zoologie 55 (2), pp. 193–256.

Pinniger, D. 2001. *Pest Management in Museums, Archives and Historic Houses*. Archetype Publications, London, England, 115 pp.

Reichmunth, C., Unger, W., Blasum, H., Piening, P., Ronde-Henr &. Plarre, R. 1993. *Nitrogen Flow Fumigation for the Preservation of Wood, Textiles and other Organic Materials from Insect Damage*. Proceedings of the International Conference on Controlled Atmospheres and Fumigation in grain Store, June 1992, Winnipeg, Canada, Jerusalem, pp. 121–128.

Rust, J.M., Kenedy, J.M., Daniel, V., Druzik, J.R. & Preusser, F.D. 1996. *The Feassibility of Using Modified Atmospheres to control Insect Pests in museums*. Restaurator 17(1), pp. 43–60.

Shaw, M.R. 1999. *Trogoderma angustum a museum and herbarium pest new to Britain*. Entomologist´s Gazette 50, pp. 99–102.

Valentin, N. 1993. *Comparative analysis of insect control by nitrogen, argon and carbon dioxide in archive and museum collection*. International Biodeterioration & Biodegradation 32, pp. 263–278.

Valentin, N., Bergh, J.-E., Ortega, R., Åkerlund, M., Hallström, A. & Jonsson, K. 2002. *Evaluation of a portable equipment for large-scale de-infestation in museum collections using a low-oxygen environment*. Proceedings of the Triennial Meeting (13th) of the ICOM Committee of Conservation, London, England, pp. 96–101. James & James Ltd.

Zhantiev, R.D. 1973. *New and little known Dermestids (Coleoptera) in the fauna of the USSR*. (In Russian) Zool. Zhurn. 52, pp. 282–284.

Åkerlund, M. 1991. *Ängrar – finns dom...? Om skadeinsekter i museer och magasin*. Svenska museiföreningen, Uppsala, Sweden. 207 pp.

Åkerlund, M. & Bergh, J.-E. 2001. *Nitrogen treatment: An insect case study*. Proceedings of 2001: A Pest Odyssey – Integrated Pest Management for Collections, pp. 89–94.

Åkerlund, M., Flato, S. & Hellekant, A. 1998. *Från Silverfisk till Hälsorisk. Skadedjur och åtgärder i samlingar*, 168 pp. LT:s förlag, Arlöv.

Kvävgasbehandling av malangripna sadlar med VELOXY® kvävegenerator

Jan-Erik Bergh, Monika Åkerlund och Ann Hallström

Abstract

A nitrogen generator, VELOXY®, was used to control an infestation of clothes moths, *Tineola bisselliella* (Hummel).

The VELOXY®-system turned out to be well suited for this type of treatment. It is important to tailor the bags as close to the objects as possible and to build a stable stand for the object. There is a great advantage in combining the nitrogen treatment with an oxygen scavenger.

Nyckelord: skadedjur, bekämpning, Ageless®, syreabsorbent, *Tineola bisselliella*.

Inledning

Skoklosters slott är beläget cirka sju mil nordväst om Stockholm. Det uppfördes under 1600-talet av fältmarskalk Carl Gustaf Wrangel, ägs i dag av staten och har unika samlingar knutna till slottets historia. Slottet är inte uppvärmt och temperaturen följer därför med fördröjning och dämpning yttertemperaturen (Bergh & Foghelin 1989).

Sedan 1980-talet har angrepp av klädesmal (*Tineola bisselliella)* konstaterats i anslutning till en samling med 23 paradsadlar med tillbehör, många från tiden för slottets tillkomst. Tidigare behandlingar med diklorvos har inte givit önskat resultat. Efter en pilotstudie där en sadel behandlades med låg syrehalt (Bergh & Hallström 2000), beslöts att en behandling med låg syrehalt av alla sadlar skulle genomföras. Låg syrehalt har under flera år använts för bekämpning av museiskadeinsekter, vanligtvis genom att en större del av luftens syre ersatts med kvävgas (Bergh et al 2003, Daniel et al 1993, Gilberg 1991, Kigawa et al 2001, Koestler 1993, Newton et al 1996, Reichmuth et al 1992, Reirson et al 1996, Valentin et al 2002, Åkerlund & Bergh 2001). För föremålen är detta den mest skonsamma metod för skadedjursbekämpning som står till buds idag.

Material och metod

Kvävgasen i försöket kom från en så kallad kvävegenerator (VELOXY®) som utvecklats inom EU-projektet ”Save Art”. Systemet bygger på att syret i luften diffunderar ut från de ihåliga fibrer dit den pressas av en kompressor. Kvävegeneratorn har måtten 37 x 40 x 94 cm och är försedd med hjul. Vid en strömningshastighet av 100 l per timme är syrehalten i den utströmmande gasen 0,1 % och vid 200 l per timme 0,3 %. Kvävgasen leddes genom en fuktare och justerades till ett RF cirka 50 %.

Ageless® är en syreabsorbent som i princip består av ett järnpulver som oxideras. En förpackning Z 100 kan oxidera syret i 0,5 l luft med normal syrehalt och en förpackning Z 2000 oxiderar syret i 10 l luft.

Kvävgasgenerator och kompressor bars upp till slottets tredje våning där behandlingen ägde rum.

De föremål som ska behandlas måste först inneslutas i diffusionstät laminerad plast eller plast med aluminium. I detta fall använde vi dels aluminiumbaserad plast, dels plast tillhörande VELOXY®-systemet (RGI). Den förra består av polyester (12 mm), aluminium (12 mm) och polyetylen (75 mm) som är sammanlimmade (2 x 2 mm). Den senare består av nylon (15 mm) och polyetylen (75 mm) som är sammanfogade med ett tvåkomponents polyuretanlim + härdare (Idrossil/OH med syrepermeabilitet 0,45; 45 cm^3 x mil/m^2 x dag x atm). Inneslutningen med sadlar etc. placerades på ett stöd.

Behandlingen inleddes under augusti månad 1999. Totalt 23 sadlar och 5 inneslutningar med övriga föremål knutna till ridning och uniformer behandlades.

De första fyra inneslutningarna försågs med 20 levande larver av *Tineola* i små plastburkar med metallnät i locken. Som kontroll placerades en motsvarande burk med 20 *Tineola*-larver nära inneslutningarna. Inneslutningarna värmesvetsades så att minimalt med luft stängdes inne och ventiler placerades diagonalt. Sadlarna fördelades enligt följande:

1. En inneslutning (aluminium) med 2 sadlar och 14 förpackningar Ageless® Z 2000, samt 100 förpackningar Ageless® Z 100. Start 26/8.
2. En inneslutning (aluminium) med 2 sadlar och 12 förpackningar Ageless® Z 2000, samt 100 förpackningar Ageless® Z 100. Start 27/8.
3. En inneslutning (RGI) med en sadel. Ingen Ageless®. Start 27/8.
4. En inneslutning (RGI) med en sadel. Ingen Ageless. Start 27/8 med omstart 1/9 på grund av läckage.

Dessa fyra inneslutningar öppnades den 29/9 och överlevnaden av försöksdjuren kontrollerades följande dag.

De följande åtta inneslutningarna behandlades under sex till åtta veckor. Två av dessa innehöll 100 förpackningar Ageless® Z 100.

De återstående inneslutningarna öppnades först efter cirka ett år. Tre av dessa innehöll 50 förpackningar Ageless® Z 100.

Temperatur och relativ fuktighet i en av inneslutningarna registrerades kontinuerligt den 27/8–29/9 1999. Temperaturen steg från cirka 18°C till cirka 22°C 12–14 dagar senare och sjönk därefter sakta ner till cirka 16°C under den återstående perioden. Under samma period var RF i inneslutningarna 51–54 %. Den relativa fuktigheten utomhus under september–oktober varierade mellan 50 och 70 %. Under vintern var temperaturen mycket låg med åtföljande hög luftfuktighet (se ovan under Introduktion).

Inpackade sadlar.

Resultat

Inga överlevande *Tineola* återfanns bland de exponerade djuren efter fyra veckor. I burken med kontrolldjur återfanns 11 levande larver, 3 levande puppor, 5 levande adulter samt 1 död larv. Syrehalten var 0,1–0,4 %, de lägsta värdena uppmättes i inneslutningarna med Ageless®.

I de följande åtta inneslutningarna var syrehalten 0,1–0,3 % under de första två veckorna. Vid expone-

ringens slut mättes syrehalten endast i de två inneslutningarna innehållande Ageless® och den var då 0,3 %.

I de återstående inneslutningarna utan Ageless® uppmättes syrehalter från 0,5 till 8,7 %. En inneslutning hade en läcka och där var syrehalten 18,5 %. Där Ageless® hade tillsatts var syrehalten 0,1–0,3 %.

Under behandlingens gång uppdagades problem med några av de stöd som tillverkats för sadlarna. Det var tidvis svårt att få inneslutningarna att ligga stabilt på grund av det övertryck som uppstår då kvävgasen tillförs inneslutningarna.

Diskussion

Målet att bekämpa angreppet av klädesmal i sadlar och övriga föremål i anslutning till sadlarna uppnåddes. Under försökets gång konstaterades vissa praktiska svårigheter som att tillverka en lagom stor inneslutning utan läckor. Den använda exponeringstiden (fyra veckor) med försöksdjur är rimlig, och är med tanke på den relativt låga temperaturen under en del av försöket i överensstämmelse med tidigare resultat. En svaghet är att försöksdjuren befann sig utanför sadlarna, medan de djur som eventuellt levde inuti sadlarna inte utsattes för en lika snabb sänkning av syrehalten.

Det är viktigt att stöden för föremålen utformas så noggrant som möjligt eftersom inneslutningarna lätt bringas ur läge efter gaspåfyllnad.

Sammanfattning

Försöket visar att behandling med låg syrehalt med hjälp av kvävegenerator utgör ett gott alternativ till exempelvis frysning. En stor fördel med kvävebehandling är att gasen kan konditioneras till önskad relativ fuktighet innan den kommer i kontakt med föremålen, vilket minimerar risken för skador. Efter avslutad behandling kan föremålen förvaras i inneslutningen tillsammans med Ageless® tills de behövs för utställningsändamål eller annan verksamhet.

Ett problem som måste uppmärksammas är risken för läckage, vilket får till följd att syrehalten blir för hög. Mindre läckor kan kompenseras med en överdosering av Ageless®. Det är en fördel om ett svagt kontinuerligt kvävgasflöde kan upprätthållas under hela behandlingen (dynamiskt system).

Slutligen måste framhållas att en lyckad behandling inte utgör någon garanti för förnyat angrepp. Det är viktigt att lokalisera angreppets källa och åtgärda orsakerna till det.

Övriga upplysningar

Författarna är tacksamma för de värdefulla insatser som Kerstin Jonsson, konservator vid Skoklosters Slott, gjort. Ett tack riktas även till Simon Conyers, CSL, England, som försett oss med mallarver. Försöket har finansierats med medel från Riksantikvarieämbetet, administrerat från Tekniska museet, Stockholm, samt EU-projektet Save Art (ENV4-CT98-0711). Även Naturhistoriska riksmuseet och Högskolan Dalarna (Forskningsrådet Campus Falun) har bidragit med medel.

Slutligen vill författarna tacka projektledaren Jon Lønnve för inspirerande ledning.

Referenser

Bergh, J.-E. & Foghelin, M. 1989. *Utvärdering av klimat-mätningar på Skoklosters slott*. Korrosionsinstitutets/Nordiska museets faktasamling 3.

Bergh, J.-E. & Hallström, A. 2000. *Anoxic treatment of a moth-infected saddle*. Nordisk Museologi, 2000(2):119–122.

Bergh, J.-E., Stengård Hansen, L., Vagn Jensen, K.-M. & Vaeggemose Nielsen, P. 2003. *The Effect of Anoxic Treatment on the Larvae of Six Species of Dermestids (Coleoptera)*. J. Appl. Ent., 127:317–321.

Daniel V., Hanlon, G. & Maekawa, S. 1993. *Eradication of Insect Pests in Museum Using Nitrogen*. WAAC Newsletter 15:3, 15–19.

Gilberg, M. 1991. *The Effects of Low Oxygen Atmospheres on Museum Pests*. Studies in Conservation 36, 93–98.

Kigawa, R., Miyazawa, Y., Yamano, K., Miura, S., Nocide, H., Kimura, H. & Tomita, B. 2001. *Practical methods of low oxygen atmosphere and carbon dioxide treatments for eradication of insect pests in Japan*. Proceedings of 2001: A Pest Odyssey – Integrated Pest Management for Collections, 1–3 October 2001, London, U.K., 81–88.

Koestler, R.J., 1993. *Insect Eradication Using Controlled Atmospheres and FTIR Measurement for Insect Activity*. Proceedings of ICOM CC 10th Triennial Meeting, Vol. II. 22–27 August 1993, Washington, D.C., U.S.A., 882–886.

Newton, J., Abey-Koch, A. & Pinniger, D. 1996. *Controlled atmosphere treatment of textile pests in antique curtains using nitrogen hypoxia – a case study*. Proceedings of the 2nd Conference on Insect Pests in the Urban Environment. K.B. Wildey (ed.), 7–10 July 1996, Edinburgh, U.K., 329–339.

Reichmuth, C., Unger, A., Unger, W., Blasum, G., Piening, H., Rohde-Hehr, P., Plarre, R., Pöschko, M. & Wudtke, A. 1993. *Nitrogen-flow fumigation for the preservation of wood, textiles, and other organic material from insect damage*. Proceedings of the International Conference on Controlled Atmosphere and Fumigation in Grain Storage. S. Navarro and E. Donahaye (eds.). June 1992, Winnipeg, Canada, 121–128.

Reirson, D.A., Rust, M.K., Kennedy, J.M., Daniel, V. & Maekawa, S. 1996. *Enhancing the effectiveness of modified atmospheres to control insect pests in museums and similar sensitive areas*. Proceedings of the 2nd Conference on Insect Pests in the Urban Environment. K.B. Wildey (ed.). 7–10 July, 1996, Edinburgh, U.K., 319–327.

Valentin, N., Bergh, J.-E., Ortega, R., Åkerlund, M., Hallström, A. & Jonsson, K. 2002. *Evaluation of a portable equipment for large-scale de-infestation in museum collections using a low-oxygen environment*. Proceedings of the Triennial Meeting (13th) of the ICOM Committee of Conservation. James & James, London, England, pp. 96–101.

Åkerlund, M. & Bergh, J-E. 2001. *Nitrogen treatment: An insect case study*. Proceedings of 2001: A Pest Odyssey – Integrated Pest Management for Collections, pp. 89–94.

Kommunikation

Publikationer

Nilsen, L & Pettersson, D. 1998. *Oxygen Absorbers in Practical Conservation – a joint Project between Swedish Museums*. I: Proccedings of he 3rd Nordic Symposium on Insect Pest Control in Museums. Stockholm September 24–25 1998.

Åkerlund, M. & Bergh, J-E., 2001. *Nitrogen treatment: An insect case study.* I:. Proceedings of 2001: A Pest Odyssey. James & James (Science Publisher) Ltd, London, pp. 89–94.

Valentin, N., Bergh, J.-E., Ortega, R., Åkerlund, M., Hallström, A. & Jonsson, K. 2002. *Evaluation of a portable equipment for large-scale de-infestation in museum collections using a low-oxygen environment*. I: Proceedings of the Triennial Meeting (13th) of the ICOM Committee of Conservation. James & James, London, England, pp. 96–101.

Konferenser

NOOx, 19 nov 1999 i Cardiff. (Lønnve).

17th Annual Meeting of the Society for the Preservation of Natural History Collections (SPNHC), 8–14 maj i Montreal. Åkerlund föreläste under rubriken *Anoxic Pest Control of Herbarium and Insect Collections.* (Åkerlund och Bergh).

Fumigants & Feromones Conference & Workshop 3–5 juni 2003 i Köpenhamn. Åkerlund och Bergh föreläste om *Using nitrogen to disinfest museum objects* (Åkerlund och Bergh).

Conservation without Limits, NKF, Helsingfors 23–26 maj 2000. Jon Lönnve föreläste om *Oxygen Absorbers in Practical Conservation - a joint Project between Swedish Museums.*

Workshops

Workshops där bl.a. den mobila enheten presenterades har arrangerats i Stockholm och Göteborg.

Seminarium och Workshop, 22 september 2000 (Lärare bl.a. Lønnve, Bergh, Åkerlund) Stockholm.

International Seminar and Workshop on Integrated Pest Management, May 8–11, 2001 (Lärare bl.a Lønnve, Bergh, Åkerlund), Stockholm.

Övriga informationstillfällen

Projektet har omtalats vid olika kurstillfällen där projektdeltagarna medverkat såsom:
– Riksantikvarieämbetets kurs ”Tidens Tand” 1998–2002 (Åkerlund)
– Kulturteknik på Campus Helsingborg. 2001, 2002 (Åkerlund)
– Skadedjurskurs på Nationalmuseet i Köpenhamn 2001 (Åkerlund)

Adresser till författare

David Pettersson
tidigare vid Tekniska museet
nuvarande adress:
By 195
871 91 Härnösand

Jon Lönnve
tidigare vid Tekniska museet
numera vid Sektionen for konserverings- og forskningsteknikk (SKF)
Universitetets naturhistoriske museer og botanisk hage
Pb 1172 Blindern
0318 Oslo
jon.lonnve@nhm.uio.no

Anders Karlsson
tidigare vid RAÄ-ATm
numera vid SCA Graphic Research AB
Box 716
SE-851 21 Sundsvall
anders.karlsson@sca.com

Katarina Lampel
Riksantikvarieämbetet-ATm
Box 5405
SE-114 05 Stockholm
katarina.lampel@raa.se

Charlotte Ahlgren
Kungliga biblioteket
Box 5037
SE-102 41 Stockholm
charlotte.ahlgren@kb.se

Kerstin Petersson
Etnografiska museet
Box 27140
Se-102 52 Stockholm
kerstin.petersson@etnografiska.se

Karin Björling-Olausson
Nordiska museet
Box 27820
SE-115 93 Stockholm
karin.bjorling.olausson@nordiskamuseet.se

Monika Åkerlund
Naturhistoriska riksmuseet
Box 50007
SE-104 05 Stockholm
monika.akerlund@nrm.se

Jan-Erik Bergh
MNT
Högskolan Dalarna
SE-791 88 Falun
jeb@du.se

Ann Hallström
Skokloster Slott
746 96 Skokloster
skokloster@lsh.se

Tekniska museet
Box 27842
SE-115 93 Stockholm
Kontakt: helene.sjunnesson@tekniskamuseet.se