

PEG-migration? MALDI-TOF-analys av beläggningar från fyra arkeologiska träföremål



Andreas Berndt

Uppsats för avläggande av filosofie kandidatexamen i
Kulturvård, Konservatorprogrammet

15 hp

Institutionen för kulturvård
Göteborgs universitet

2012:29



PEG-migration?
MALDI-TOF-analys av beläggningar från fyra
arkeologiska träföremål

Andreas Berndt

Handledare: Yvonne Fors

Kandidatuppsats, 15 hp
Konserveringsprogram
Lå 2011/12

Program in Integrated Conservation of Cultural Property
Graduating thesis, BA/Sc, 2012

By: Andreas Berndt
Mentor: Yvonne Fors

Migrated PEG?
MALDI-TOF analyses of precipitates from four archaeological wooden objects

ABSTRACT

One of the most important tasks in conservation of archaeological wood is to maintain its shape and stability. This is often done by replacement of the water within the wood-cells. Polyethylene glycol (PEG) is a synthetic polymer which has been widely used in the field of conservation for this purpose. PEG is hygroscopic and treated objects are for that reason sensitive to environments of high and unstable relative humidity.

The purpose of this study is to investigate if the phenomenon of migrated PEG was observed on the surfaces of four conserved archaeological wooden objects. It appeared as light precipitates and were examined by Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time Of Flight (MALDI-TOF). This technique provides information about the molecular weight of the material analyzed. Analyses of precipitates from one of the objects (2469) indicate similarities with that of the reference sample PEG 400. The result indicates PEG-migration. The analyses of the precipitates from the other three objects (35, 1774, 1787) did not have similarities with the reference samples of PEG 400, PEG 1500 nor PEG 4000.

The phenomenon of PEG-migration is not well-investigated and described in the literature as a waxy transparent fluid. However, the migrated PEG 400 in this case appeared as white precipitates which are not as fluid.

Title in original language: PEG-migration? MALDI-TOF-analys av fyra arkeologiska träföremål

Language of text: Swedish

Number of pages: 37

Keywords: PEG, hygroscopic, MALDI-TOF, conservation, archaeological wood, PEG-migration

ISSN 1101-3303

ISRN GU/KUV—12/29--SE

Förord

Jag vill tacka Vivan Smits, konservator vid Studio Västsvensk Konservering som kom med förslaget till denna uppsats. Tack för alla tips och för att jag fick följa med dig till Jönköpings länsmuseum. Vill även tacka konservatorerna Ebba Phillips, Inger Nyström Godfrey och Sara Wranne vid SVK som bistod med referensmaterial och goda råd.

Jag vill även tacka Ingela Lundin, föremålsansvarig, och Marie Johansson, konservator vid Bohusläns museum. Tack Ingela för din hjälpsamhet med att inventera den arkeologiska träsamlingen och för ditt engagemang i samband med mina besök. Tack Marie för att du bistod med klimatgrafer över magasinet.

Tack till Mats Andersson, professor vid avdelningen för polymerteknologi vid Chalmers tekniska högskola som gav mig möjligheten att utföra MALDI-TOF-analyser. Tack till Zandra George, forskarstudent vid ovan nämnda avdelning för utförda analyser och för hjälp med tolkningen av resultaten.

Slutligen riktar jag ett stort tack till min handledare Yvonne Fors för värdefulla tips, kommentarer, diskussioner och inte minst för att du under ett möte med M. Andersson gjorde det möjligt för mig att utföra de analyser som jag önskade.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INLEDNING	1
1.1 Bakgrund och problemformulering	1
1.2 Tidigare forskning	1
1.3 Syfte och mål	2
1.4 Metod.....	2
1.4.1 Inventering av lämpligt provmaterial	2
2. MATERIAL	5
2.1 Trä.....	5
2.1.1 Träets uppbyggnad	5
2.1.2 Vattendränkt trä	6
2.2 Polyetylen glykol.....	6
2.2.1 Uppbyggnad och egenskaper.....	7
2.2.2 Behandling av arkeologiskt trä med polyetylen glykol.....	7
2.2.3 Nedbrytning av Polyetylen glykol.....	8
2.2.4 PEG-migration.....	8
3. ANALYSMATERIAL OCH ANALYTISK METOD	10
3.1 Objekt som undersöks	10
3.2 Föremålens beläggningar.....	14
3.3 Magasinsklimat.....	17
3.4 Provtagning och experimentdel	17
3.5 MALDI-TOF	17
3.6 Referens	18
3.7 Felkällor.....	18
4. RESULTAT	20
4.1 MALDI-TOF	20
4.2 Sammanfattning av resultat	22
4.2 Diskussion	22
4.3 Förslag till vidare forskning	23
5. SAMMANFATTNING	25
ILLUSTRATIONSFÖRTECKNING	27
KÄLL- OCH LITTERATURFÖRTECKNING	28
BILAGOR	30
Bilaga I. Konserveringsrapport.....	31
Bilaga II. Resultat MALDI-TOF	32

1. Inledning

I den här delen av uppsatsen kommer läsaren att ges en bild av varför fenomenet migrerande polyetylenglykol är intressant att undersökas. Vidare kommer även syfte och mål avseende detta arbete att redovisas. Forskning riktad mot PEG-behandlat trä kommer att presenteras. Läsaren kommer också att ges en redogörelse för hur detta arbete har vuxit fram. Denna redogörelse har getts mycket utrymme, då sökandet efter objekt med trolig migrerad PEG på ytan, och med tillhörande konserveringsdokumentation, visade sig vara svårt.

1.1 Bakgrund och problemformulering

Under min praktiktermin, vilken i stor utsträckning realiserades på Studio Västsvensk Konservering (SVK) i Göteborg, presenterades ett 20-tal arkeologiska träföremål. Flertalet av dessa hade under 1980–90-talen konserverats. En ljus, aningen transparent och vaxliknande beläggning på ytan av ett antal av dessa föremål, fångade mitt intresse. Efter önskemål från kund rengjordes föremålen och beläggningarna avlägsnades med bland annat värmeluft, vilket smälte ämnet.

Senare i praktiken kom jag i kontakt med vattendränkt arkeologiskt trä som var behandlat enligt PEG-metoden. Materialet hade tagits ur vakuumfrystorken och överskotts-PEG avlägsnades med borstar men smältes också in med värmeluft. Detta överskotts-PEG liknade till utseende de ljusa beläggningar, vilka avlägsnades tidigare under praktiken på SVK.

PEG är en vattenlöslig och hygroskopisk polymer vilket innebär att det upptar och avger fukt. Trä behandlat enligt PEG-metoden är därför känsligt för höga luftfuktigheter. Hypotesen, att det rörde sig om PEG som migrerat ut ur träet, började ta form också även idén till denna uppsats. Då mer än ett föremål uppvisade liknande ljusa beläggning drogs slutsatsen att det är ett relativt utbrett problem. Det ansågs lämpligt att med denna uppsats bringa klarhet i om det skulle kunna vara PEG, som observerades på dessa konserverade arkeologiska träföremål. Vilka faktorer som ger upphov till fenomenet PEG-migration ansågs också viktigt att belysa.

1.2 Tidigare forskning

PEG är en syntetisk polymer som används inom en mängd olika områden och är ett vanligt förekommande ämne inom medicin och kosmetika. Sedan början av 1960-talet, då Vasa-skeppet bärgades och massiva konserveringsåtgärder påbörjades är det också vanligt inom konservering. Publikationer som berör ämnet PEG går att finna inom flera olika professioner. Litteraturen som har använts under detta arbete är uteslutande riktad mot konservatorsfältet.

Konserveringen av Vasa-skeppet var ett av de första stora konserveringsprojekt där PEG användes för att stärka upp träets inre struktur. Intresset för PEG-metoden och mediets stabilitet har lett till studier av Vasaskeppets trä och forskning riktad mot PEG-impregnerat arkeologiskt trä. Två vetenskapliga artiklar som utgår från det PEG-behandlade Vasa-träet har studerats: *Degradation of polyethylene glycol and hemicellulose in the Vasa* skriven av Gunnar Almkvist och Ingmar Persson, publicerad 2008 samt *Characterisation of the*

polyethylene glycol impregnation of the Swedish warship Vasa and one of the Danish Skuldelev Viking ships, skriven av Martin Nordvig Mortensen et al, publicerad 2007.

Gunnar Almkvists doktorsavhandling *The Chemistry of the Vasa – Iron, Acids and Degradation* publicerad 2008 och Birgitta Håfors doktorsavhandling *CONSERVATION OF THE WOOD OF THE SWEDISH WARSHIP VASA OF A.D. 1628 – Evaluation of Polyethylene Glycol Conservation Programmes* från 2010 har använts.

För information om träets uppbyggnad och nedbrytning men också om olika PEG-metoder har bland annat *Conservation of Marine Archaeological Objects* av Colin Pearson publicerad 1987, *For Future Generations – Conservation of a Tudor Maritime Collection* publicerad 2003 och Charlotte Björdals texter i *TIDENS TAND – Förebyggande konservering* som publicerades 1999 använts.

1.3 Syfte och mål

Syftet med arbetet är att utifrån en teoretisk del tillämpa en analytisk metod, vilken kan styrka eller slå omkull hypotesen att det är PEG som har migrerat ut ur ett antal behandlade arkeologiska träföremål. Syftet är också att uppmärksamma och diskutera fenomenet PEG-migration.

Målet är att med detta arbete kunna peka på faktorer som ger upphov till förekomsten av de ljusa beläggningar som observerats på ett antal konserverade arkeologiska träföremål. Ett mål är också att personer som rör sig i magasin där konserverat arkeologiskt trä förvaras, kan få en bild av hur fenomenet PEG-migration kan se ut. I bästa fall kan detta leda till att insatser riktas mot de faktorer som ger upphov till fenomenet.

1.4 Metod

Uppsatsen är ett resultat av iakttagelser gjorda på Studio Västsvensk Konservering, i Göteborg. Ljusa beläggningar iaktogs på ytan av ett antal konserverade arkeologiska träföremål från Bohusläns museum. Tanken väcktes att det kunde röra sig om PEG som migrerat ut ur föremålen.

För att få en bredare insikt i ämnet har en litteraturstudie legat till grund för uppsatsen. En stor del av uppsatsarbetet har också varit av analytisk karaktär, att lokalisera och med hjälp av den analytiska metoden Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time Of Flight (MALDI-TOF), analysera ljusa beläggningar från ett antal konserverade arkeologiska träföremål.

Med kunskaper erhållna av litteraturstudien, hinder men också oanade möjligheter resulterade i att uppsatsens plan har kommit att ändras under arbetets gång. Här nedan följer en redogörelse för de orsaker som ligger till grund för uppsatsens slutform.

1.4.1 Inventering av lämpligt provmaterial

Intentionen var från början att lokalisera ett antal PEG-impregnerade arkeologiska träföremål med ljusa beläggningar. Beläggningarna skulle analyseras med lämplig analytisk metod för att ge svar på om det är PEG. Skulle det visa sig att det rör sig om PEG, var tanken att utifrån den konserveringsdokumentation som kunde tänkas finnas, dra slutsatser om huruvida aspekter som träslag, molekylstorlek på PEG, PEG-behandlingsmetod och magasinsklimat är av avgörande betydelse för fenomenet.

Efter ett besök i magasinet på Jönköpings länsmuseum, utan resultat, kontaktades Bohusläns museum. Föremålsansvarig på museet inventerade den arkeologiska samlingen i magasinet. Ett 30-tal konserverade föremål med ljusa beläggningar observerades.¹ I magasinet som besöktes i mars 2012 selekterades de föremålen ut som hade liknande ljusa beläggningar. 13 stycken av de 30-talet konserverade arkeologiska träföremål valdes ut för fortsatt undersökning.

Dokumentation av konserveringsarbetet för de 13 föremålen söktes i Bohusläns museums arkiv, i arkivet och i databasen på Studio Västsvensk Konservering, hos Riksantikvarieämbetet, Länsstyrelsen och i Antikvariskt Topografiskt Arkiv. Dokumentationen visade sig vara bristfällig. Konserveringsinformation fanns för endast fem av de 13 utvalda föremålen.

Två av dessa visade sig vara konserverade med karnaubavax och var därför inte längre av intresse (UM019606 0183A, UM019606 0118A).² De andra tre var behandlade med PEG på Studio Västsvensk Konservering i Göteborg (UM028888 2469, UM 029429 9, UM028888 0267).³

I SVK's databas för avslutade konserveringsärenden, påträffades ett foto av föremål UM028888 0267. Fotot är taget efter konservering. Föremålet visade sig även då ha en ljus beläggning på ytan, troligen överskotts PEG. Detta föremål valdes därför bort. Bilder av föremålen UM028888 0267, UM028888 2469 lokaliserades av arkeolog på Bohusläns museum. Bilderna är tagna vid konservering och någon ljus beläggning går inte att se. Denna bildokumentation styrker att beläggningarna uppkommit efter konservering.

Efter att ha sökt information om föremålens konserveringshistorik, hos Bohusläns museum, Studio Västsvensk Konservering, Länsstyrelsen, Riksantikvarieämbetet och Antikvariskt Topografiskt Arkiv, togs beslutet att avsluta sökandet. Situationen såg något annorlunda ut än planerat i och med avsaknaden av dokumentation från konserveringstillfällena för flertalet av de 13 föremålen.

Föreställningen av hur migrerad PEG uppenbarar sig på arkeologiskt PEG-behandlat trä förändrades under arbetets gång. Teorin att de vita beläggningarna var migrerad PEG, stämmer inte överens med beskrivningar av fenomenet i litteraturen. Migrerad PEG beskrivs som klubbigt, mörkt och transparent och man talar om att träet ”blöder”.⁴ Kontakt togs därför med Göteborgs stadsmuseum och ett möte med konservator i deras magasin ägde rum. Det PEG-behandlade arkeologiska trämaterialet undersöktes okulärt men inga spår av misstänkt PEG-migration påträffades, så som fenomenet är beskrivet i litteraturen. Ett antal ljusa ytbeläggningar observerades, liknande de som finns på föremål ifrån Bohusläns museum.

Efter samtal med handledare kom vi fram till att gå vidare med materialet från Bohusläns museum. Fyra föremål selekterades för vidare analys med MALDI-TOF.

- Föremål 2469, se figur 1 på sidan 11.
- Föremål 1774. Liknande beläggningar som 2469, se figur 7 på sidan 16. Avsaknad av konserveringsdokumentation. Endast informationen att föremålet har konserverats.⁵

¹ Informant 1

² Konserveringsrapport

³ Konserveringsrapport

⁴ Jones 2003 s. 61

⁵ Informant 1

- Föremål 1787. Troligt överskotts PEG, se figur 6 på sid 15. Avsaknad av konserveringsdokumentation. Endast informationen att föremålet har konserverats.⁶
- Föremål 35. Troligt överskotts PEG, se figur 8 på sidan 16. Avsaknad av konserveringsdokumentation. Endast informationen att föremålet har konserverats.⁷

⁶ Informant 1

⁷ Informant 1

2. Material

Uppsatsen har till syfte att belysa ett problem, vilket skulle kunna uppstå då kompositmaterialet trä och PEG, utsätts för ogynnsamma klimat. Kapitlet kommer att ge en övergripande beskrivning om hur trä och PEG är uppbyggt. Materialens egenskaper kommer att behandlas. I kapitlet beskrivs också de olika PEG-metoderna som används vid konservering av vattendränkt arkeologiskt trä, samt några av de faktorer som kan ha nedbrytande effekt på materialen.

2.1 Trä

Tillgängligheten och de fysiska egenskaperna har gjort trä till ett av de mest använda råmaterialen i historien.⁸ Med tanke på de rika användningsområdena i förhistorisk tid är trä klart underrepresenterat i museernas samlingar.⁹ Att det förhåller sig på detta sätt beror på att det är ett organiskt material, vars struktur tenderar att brytas ner av en rad faktorer. De fynd av trä från förhistorisk tid som påträffas är därför unika och ofta mycket nedbrutna. För att inte deformeras då det exponeras för ändrade miljöförhållanden kräver trämaterial omgående behandling.

2.1.1 Träets uppbyggnad

Beroende av geografisk utbredning har träd kommit att få olika egenskaper. Klimatet där de växer har tillgodosett dess behov av solljus, koldioxid och vatten. Grundförutsättningar som gör fotosyntesen möjlig, där olika arter kräver mer eller mindre av det ena. Trädslagen delas in i två huvudgrupper, barrträd och lövträd, vilka skiljer sig ifrån varandra vad gäller uppbyggnad. Skiljaktigheter i vedanatomin ger de olika träslagen dess olika fysiska egenskaper. Gemensamt för de båda grupperna, är att de är uppbyggda av samma grundämnen, 49 % kol, 6 % väte, 44 % syre och 0,1 % mineral. Dessa ämnen bildar tillsammans cellulosa (utgör cirka 50 % av vedmassan), hemicellulosa, lignin och kåda. Proportionerna varierar mellan trädslag men också mellan barr- och lövträd.¹⁰ Dessa beståndsdelar bygger upp bland annat vedceller hos både löv- och barrträd.¹¹

Lövträdens uppbyggnad är mer komplicerad än barrträdens, med den stora skillnaden att lövträd har kärl som transporterar vatten, till skillnad från barrträden, där vattentransporten sker via trakeiderna, vedcellerna. Barrträd skiljer sig också från lövträd då de har hartskanaler, vilket skyddar träet mot insekts- och svampangrepp. De är orienterade i både longitudinell och radiell riktning.¹²

Hos barrträd utgör vedcellerna 90-95 %. Cellerna hos de olika trädslagen har i stort sett samma principiella uppbyggnad och innesluts av en ligninrik mittlamell. Vedcellerna består av en ligninrik primärvägg och tre cellulosa-rika sekundära väggar där kedjor av cellulosa och hemicellulosa är bundna till varandra i så kallade mikrofibriller som hålls ihop av lignin. Denna uppbyggnad ger vedcellerna dess styrka. Cellväggarna innesluter lumen, ett hålrum i cellen där vatten och näring transporteras.¹³

⁸ Björdal 1999 s. 113

⁹ Björdal 1999 s. 113

¹⁰ Björdal 1999 s. 116

¹¹ Pearson 1987 s. 55-67

¹² Björdal 1999 s. 115

¹³ Björdal 1999 s. 115-116

Trä är ett hygroskopiskt material, vilket innebär att det upptar och avger fukt från omgivningen. Vattnet i träet finns bundet till fiberväggarna men kan också finnas fritt i cellumen. När träet torkar avlägsnas först det fria vattnet i cellumen, tills det återstår 20-30 % bundet vatten. Detta tillstånd kallas träs fiberfuktighet. Då det bundna vattnet i fiberväggarna avlägsnas sker krympning av träet, mest i tangentiell riktning och minst i fiberriktning.¹⁴

2.1.2 Vattendränkt trä

Ett vattendränkt träföremål som påträffas har genomgått en rad förändringar. Från att ha varit en del av ett levande träd, till att ha bearbetats och senare av någon orsak hamnat i en vattendränkt miljö. Då ett träd fälls avstannas de processer som levandegör det och träet börjar brytas ner. Oavsett i vilken kondition föremålet befinner sig i vid tiden då det hamnar i en vattendränkt miljö sker kemiska och biologiska förändringar i träet. Träet utsätts för flera faktorer som påverkar dess fysiska status. Studier gjorda på platsen där skeppet Mary Rose förläste på 1500-talet och som bärgades på 1980-talet, visar på att flera orsaker ligger till grund för det påträffade trämaterialens kondition; föremålets och sedimentets komposition, rörelser i sediment och vatten, syrenivå, temperatur, pH och marina organismer.¹⁵ Erosionsbakterier, som är aktiva även i syrefattiga miljöer, står för huvudparten av den mikrobiella nedbrytningen i vattenmiljö. De angriper de cellulosa- och ligninrika cellväggarna och lämnar den ligninrika mittlamellen och de ligninrika primärväggarna.¹⁶ De håligheter som finns i träet, naturliga men också de orsakade av ovan nämnda faktorer, fylls med vatten och sediment i en vattendränkt miljö. I litteraturen beskrivs det som ett svullet tillstånd som för ek kan innebära en volymökning på 10,6 %.¹⁷ Detta svullna tillstånd gör det svårt att vid påträffandet dra slutsatser om dess fysiska status. Det kan se välbevarat ut men kan i själva verket vara i mycket dålig kondition. Nedbruten lignin och cellulosa samt mineraler hålls upp av vatten. Som ett resultat av de kemiska och biologiska förändringar som sker då ett träföremål exponeras för en marin vattenmiljö är det mycket försvagat och ömtåligt. Det kan vara så försvagat att det inte kan bära sin egen tyngd vilket gör det mycket känsligt. Utan större ingrepp kommer irreversibla dimensionella förändringar äga rum, vilka orsakas av cellkollaps och krympning av cellväggar. Detta kan ske då träet torkar, det vill säga då vattnet som finns bundet till cellväggarna evaporerar.^{18,19,20}

En mängd faktorer bidrar till träs fysiska status i en vattenrik miljö. Det gör skadebilden komplex och varje objekt bör bedömas individuellt beträffande kondition och konserveringsstrategi.²¹

2.2 Polyetylenglykol

Polyetylenglykol (PEG) är en syntetisk polymer som idag är en mycket använd produkt inom konservering av vattendränkt organiskt material, främst trä. Det framställdes första gången 1859 och började produceras i kommersiellt syfte 1939.²² Det dröjde dock till

¹⁴ Björdal 1999 s. 117

¹⁵ Jones 2003 s. 50

¹⁶ Björdal 1999 s. 115-117

¹⁷ Pearson 1987 s. 55-67

¹⁸ Jones 2003 s. 60

¹⁹ Almkvist 2008 s. 16

²⁰ Pearson 1987 s. 55-67

²¹ Jones 2003 s. 50

²² Pearson 1987 s. 169

1960-talet, då Vasa-skeppet bärgades, som PEG började användas i stor skala för konservering av vattendränkt arkeologiskt trä. Fler stora skeppsvrak och andra träföremål kom senare att bärgas och behandlas med PEG, bland annat Mary Rose och Bremen Cog.^{23,24}

Att PEG binder till vedcellernas struktur och fyller upp lumina, är hygroskopiskt, inert och en billig produkt, har lett till att det idag används i stor omfattning inom konservatorsfältet. PEG är lösligt i vatten och organiska lösningsmedel, och svarar i viss mån upp mot konservatorsfältets strävan efter reversibla metoder.²⁵

2.2.1 Uppbyggnad och egenskaper

PEG har den kemiska strukturen $H(OCH_2CH_2)_nOH$, där n anger kedjans längd och indirekt dess molekylvikt.²⁶ PEG består alltså av repeterande enheter av etylengrupper bundna till syre. I kedjans ändrar sitter hydroxylgrupper, vilka gör molekylerna lösliga i vatten. Kedjan kan göras mycket lång med molekylvikter upp mot 20 000 gram/mol. Att PEG framställs i en mängd olika molekylstorlekar gör att PEG-behandlingen kan anpassas till föremålets skadebild. I avsnittet nedan redovisas de vanligaste PEG-metoderna.

Ämnets viskositet och smältpunkt beror av kedjans längd. Molekylvikter under 1200 gram/mol är flytande i rumstemperatur och molekylvikter över 1200 gram/mol är fasta i rumstemperatur.²⁷ Hydroxylgrupperna i ändarna av molekylerna är benägna att binda till sig vattenmolekyler. Denna hygroskopiska egenskap ökar med minskad molekylvikt då en mindre molekyl kan binda till sig procentuellt mer vatten i förhållande till sin storlek än en större molekyl.

2.2.2 Behandling av arkeologiskt trä med polyetylen glykol

Under slutet av 1960-talet kom det stora genomslaget för att med PEG behandla vattendränkt arkeologiskt trä. Sedan dess har olika metoder vuxit fram och utvecklats. Det gemensamma målet för de olika metoderna är att begränsa dimensionella förändringar och lämna föremålet i ett stabilt och estetiskt acceptabelt skick.²⁸

Grundprincipen vid konservering av vattendränkt trä är att minimera den deformation av träet som kan ske då det torkas. Högmolekylär (1500-4000 gram/mol) PEG kan agera som ett impregneringsmedium, då vattnet i träets hålrum som lumina och kapillärer ersätts. Det ger då träet en strukturell support vilket minskar risken för cellkollaps. PEG av mindre molekylvikt, ofta PEG 400, penetrerar djupare in i träet och fyller upp cellväggarna, vilket minskar risken för krympning av dem. Idag är det vanligt att behandla vattendränkt arkeologiskt trä enligt tvåstegsmetoden, då både den lågmolekylära och den högmolekylära utnyttjas.²⁹ Vanligast är att låta PEG tränga in i träet i ett impregneringsbad. För föremål av större dimensioner som till exempel skeppsvrak, har appliceringen ofta skett genom att spraya en PEG-lösning på träet.³⁰

²³ Jones 2003 s. 65-74

²⁴ Hoffmann 2001 s. 129-140

²⁵ ICOM 2006

²⁶ Christensen, et al. 2006 s. 1174

²⁷ Christensen, et al. 2006 s. 1175

²⁸ Jones 2003 s. 69

²⁹ Jones 2003 s. 61

³⁰ Håfors 2010

Beroende av nedbrytningsgrad och således vattenhinnehåll i träet krävs olika koncentrationer PEG för att ersätta vattnet och minimera eventuella torkningsskador. Används för höga koncentrationer riskerar även cellerna att kollapsa.³¹ Vanligt är därför att behandlingen startas med en låg koncentration PEG i vatten eller lösningsmedel, som sedan ökas successivt till 10-20 % för mindre nedbrutet trä och 70-100 % för mycket nedbrutet trä. Tiden det tar för PEG molekylerna att helt stärka upp cellväggarna och fylla håligheter i träet beror av ett flertal faktorer bland annat träslag, tjocklek, nedbrytningsgrad och PEG-lösningens temperatur.³²

För mindre nedbrutet trä har högmolekylär PEG kommit att appliceras som ett ytlager, där det fyller upp håligheter. Det fungerar även som ett skydd mot att lågmolekylär PEG migrerar ut ur föremålet.³³

En skonsam metod är att kombinera PEG-behandling med vakuumfrystorkning. Krafterna från vattnets ytspänning undviks då vattnet i träet avgår genom sublimering, det vill säga att vattenmolekylerna går från aggregationstillståndet fast till gas utan att befinna sig i flytande form. Mer riskabelt är det att låta vattnet evaporera genom lufttorkning, vilket kan leda till cellkollaps och sprickbildning i träet orsakad av vattnets ytspänning.^{34,35} Då vattnet avlägsnats ur föremålet är objektet mer stabilt och trästrukturen har fått det stöd som krävs för att inte kollapsa. Objektets utseende kan dock ha kommit att ändrats. Överskotts-PEG yttrar sig som ljusa beläggningar vilka kan borstas alternativt smältas bort. Detta tenderar dock att göra träet mörkare, vilket även PEG-behandlingen i sig tenderar att göra. Ytan blir också ”vaxig” vilket gör det lättare för luftföroreningar som damm att fastna.

2.2.3 Nedbrytning av Polyetylen glykol

PEG tenderar att brytas ner av en rad olika faktorer. Forskning visar att nedbrytning troligen beror på bland annat oxidation, reaktioner med järnföreningar i kombination med lågt pH i träet³⁶ och termisk påverkan.³⁷ Det troliga är att molekyllängden bryts då den bryts ner, vilket resulterar i två mindre PEG-molekyler men också bildandet av myrsyra och formaldehyd.^{38,39} En konsekvens av nedbrytningen är att de mindre molekylerna som bildas då en större delas är mer hygroskopiska. Dessa kan då gå från fast till flytande form vid rumstemperatur och på så sätt kunna migrera ut ur träet.⁴⁰

2.2.4 PEG-migration

Fenomenet är inte helt utrett och lite är skrivet i ämnet. Det nämns i litteraturen som en transparent, vaxig och flytande beläggning på ytan av PEG-behandlade träföremål. Den gällande åsikten bland konservatorer verkar vara att det är lågmolekylär PEG som vandrar ut ur träet under vissa förhållanden. Fenomenet kan uppstå vid luftfuktigheter över 60 %, då lågmolekylär PEG tenderar att läcka ut ur behandlade träobjekt.^{41,42} Även trä behandlat med PEG av högre molekylvikt är känsligt för höga luftfuktigheter. Tester utförda i början av 1960-talet på trä från skeppet Vasa visar att vattendränkt arkeologisk ek, som

³¹ Jones 2003 s. 61

³² Håfors 2010

³³ Jones 2003 s. 61

³⁴ Jones 2003 s. 69

³⁵ Björdal 1999 s. 123

³⁶ Almkvist & Persson 2008 s. 64-70

³⁷ Glastrup 1997 s. 377-383

³⁸ Almkvist & Persson 2008 s. 65

³⁹ Glastrup 1997 s.377-383

⁴⁰ Mortensen, et al. 2007 s. 1212

⁴¹ Hoffmann 2001 s. 131

⁴² Pearson 1987 s. 165

impregnerats med PEG 4000, läcker ut PEG vid höga luftfuktigheter.⁴³ Problemet med migration av PEG kan också vara en konsekvens av att PEG bryts ned i träet, orsakat av bland annat järnföreningar. Då större molekyler bryts ner bildas mindre molekyler som är mer hygroskopiska. De kan då lättare binda till sig fukt och migrera ut ur träet.

⁴³ Håfors 2010 s. 151-159

3. Analysmaterial och analytisk metod

I litteraturen som har studerats under arbetets gång har ett antal analytiska metoder och instrument beskrivits, vilka har använts vid forskning kring PEG. Möjlighet gavs att utföra analyser med den analytiska metoden MALDI-TOF. Denna metod är dels en kvantitativ analytisk metod som skulle kunna ge svar på vilken molekylstorlek PEG som kan ha migrerat ut ur de föremål som studerats, samt molekylviktsfördelningen av dessa. Det är också en kvalitativ analytisk metod då resultatet kan jämföras med resultatet för en referens. I den här delen av arbetet beskrivs de föremål och de beläggningar som observerats, likaså beskrivs den tillämpade metoden MALDI-TOF.

3.1 Objekt som undersöks

Undersökningen kom att koncentreras till fyra konserverade arkeologiska träföremål, samtliga förvaltade av Bohusläns museum. Varje föremål är unikt och skiljer sig ifrån varandra i flera avseenden. Här nedan följer detaljerade beskrivningar av de fyra undersökta föremålen. Beskrivningarna grundas på uppgifter ur en konserveringsrapport, information ur Bohusläns museums databas Sofie, men också utifrån egna observationer. Föremålen nämns efter det litteratur/sub-nummer som Bohusläns museum givit dem.

En sammanfattning av informationen som framkommit om dessa föremål finns att läsa i tabell 1 under kapitel 4.2 Sammanfattning av resultat.

Föremål 2469

Föremålet påträffades i samband med en marinarkeologisk undersökning utanför Marstrand, Västra Götaland, 1998. Den arkeologiska undersökningen rör fartyget Fredricus som sjönk 1719 och det material som bedöms härröra från det. Föremål 2469 är ett rackklot, vilket är ett skeppsföremål och är från den arkeologiska tidsåldern ny tid (tidsåldern inleds omkring år 1500 och sträcker sig fram till nutid). En beskrivning av denna skeppsdetalj finns i informationen rörande föremålet i Bohusläns museums databas Sofie:

”Rigg detalj. Ett rackklot är ett klot av trä med ett genomgående hål. Rackklot bildar tillsammans med så kallade rackslädar och tågvirke en rack. Rackar var placerade i en krans runt masterna och höll rårna på plats. När rårna hissades rullade rackkloten längs masten som ett kullager. Antalet Rackklot och rackslädar i varje rack varierar utifrån mastens tjocklek”⁴⁴

Föremålet är av ek och är i fyra delar. Träet är mörkt och sprickor löper från de rundade ytterkanterna in mot det centrala hålet. Föremålet har en diameter på 180 millimeter, höjd 100 millimeter och det centrala hålet har en diameter på cirka 50 millimeter.⁴⁵ Samtliga delar av detta föremål har en ljus ytbeläggning som uppträder fläckvis, främst koncentrerat till de rundade ytterkanterna, se figur 1 på sidan 11.

⁴⁴ Föremålsdata

⁴⁵ Konserveringsrapport

Föremålet konserverades på slutet av 1990-talet av Studio Västsvensk Konservering, dåvarande Stiftelsen Västsvensk Konservatorsateljé. De konserveringsåtgärder som utfördes var våtrengöring med kranvatten och pensel följt av PEG-behandling och vakuumfrystorkning. PEG-behandlingen utfördes enligt två-steps metoden, PEG 400 följt av PEG 4000. Slutkoncentrationen var 25 % PEG 400 och 15 % 4000. Vid avslutad PEG-behandling fraktades föremålet till Riksantikvarieämbetet, Stockholm, för vakuumfrystorkning.⁴⁶ Vakuumfrystorkningen startade i slutet av oktober 2002 och avslutades fem månader senare, i början av april 2003.⁴⁷ Vid konserveringen av föremålet gjordes inga iakttagelser av angrepp av mikroorganismer men en viss nedbrytning av träets cellstruktur kunde konstateras.⁴⁸



Figur 1. Föremål 2469, rackklot. Den del av föremålet där beläggningen är mest omfattande.
Foto: A. Berndt 2012.

⁴⁶ Konserveringsrapport

⁴⁷ Log-bok

⁴⁸ Konserveringsrapport

Föremål 1787

Föremålet är ett jordfynd som påträffades under en stadsarkeologisk undersökning i Uddevalla stad, 1987-1992. Föremålet är en vidja med diametern 17 millimeter, från den arkeologiska tidsåldern ny tid.⁴⁹

På föremålet observeras mycket markanta vita beläggningar, främst orienterade till svåråtkomliga ytor kring veck, se figur 2. Beläggningen är aningen vaxig men går att avlägsna relativt lätt.

Bortsett från den vita beläggningen är föremålet i god kondition.

Föremålet har tidigare konserverats⁵⁰ men information om vilken/vilka konserveringsåtgärder som vidtagits, eller när det konserverades har inte kommit till kännedom.



Figur 2. Föremål 1787, vidja.
Foto: A. Berndt 2012.

⁴⁹ Föremålsdata

⁵⁰ Informant 1

Föremål 1774

Föremålet är ett jordfynd som påträffades under en stadsarkeologisk undersökning i Uddevalla stad, 1987-1992. Föremålet är ett 195 millimeter långt kilformat träföremål med skaft och är från den arkeologiska tidsåldern ny tid.⁵¹

På föremålet observeras vita beläggningar, främst i sprickor i träet, se figur 3.

Föremålet har tidigare konserverats⁵² men information om vilken/vilka konserveringsåtgärder som vidtagits, eller när det konserverades har inte kommit till kännedom.



Figur 3. Föremål 1774, kilformat föremål med skaft.

Foto: A. Berndt 2012.

⁵¹ Föremålsdata

⁵² Informant 1

Föremål 35

Föremålet är ett jordfynd som påträffades under en arkeologisk undersökning i Kungahälla, Västra Götaland, 1987. Föremålet är ett bearbetat kilformat föremål av okänt träslag, daterad till den arkeologiska tidsåldern modern tid⁵³ (tidsåldern inleds omkring år 1500 och sträcker sig fram till nutid).

I ändarna av föremålet finns vita, men också blå, beläggningar, se figur 4.

Föremålet har tidigare konserverats⁵⁴ men information om vilken/vilka konserveringsåtgärder som vidtagits, eller när det konserverades har inte kommit till kännedom.



Figur 4. Föremål 35, bearbetat träföremål.
Foto: A. Berndt 2012.

3.2 Föremålens beläggningar

Syftet med det här arbetet är att med litteraturstudier och med hjälp av någon analytisk metod få svar på frågan vad de ljusa beläggningar som observerats på ett antal konserverade, arkeologiska träföremål är samt vad som gett upphov till dem. Då arbetet med denna uppsats tog sin början, fanns en teori om att föremålen är PEG-behandlade och att de någon gång efter behandling har utsatts för förhöjd och ojämn luftfuktighet, vilket har resulterat i att PEG har migrerat ut ur träföremålen.

Undersökningen omfattar fyra föremål med ljusa beläggningar som förvaltas av Bohusläns museum (se figur 5-8). Samtliga beläggningar skiljer sig i något avseende ifrån varandra. Det rör sig om skillnader i utseende, viskositet, utbredning och var de tenderar att uppenbara sig på träets ytstruktur.

⁵³ Föremålsdata

⁵⁴ Informant 1

- Föremål 2469

Beläggningen är ljus och omfattande och är främst orienterad till de rundade ytterkanterna av föremålet. Det vill säga till de delar av föremålet som har den mest ojämna ytan. Det yttrar sig främst som ett lager på träfibrerna men också i sprickor och i ojämnheter i träet. Den är vaxartad men också torr och porös. Viskositeten skiljer sig, men utseendemässigt uppträder den likartat över föremålets yta. Mot träets mörka färgnyans observeras beläggningarna mycket tydligt, se figur 5. Objektet förvaras med ytterligare två föremål, vilka inte uppvisar någon beläggning. För analysen av objektet avlägsnades 12 milligram av beläggningen. En mindre del av vikten utgörs troligen av träfibrer och/eller annat material som damm.



Figur 5. Föremål 2469. Detaljbild av en ljus beläggning som yttrar sig distinkt mot det mörka träet. Foto: A. Berndt 2012.

- Föremål 1787

Beläggningen är ljus, hård och uppträder fläckvis, vid framför allt svåråtkomliga delar av föremålet, vid böjar och veck, se figur 6. Den är inte hårt bunden till träet och hela fläckar går att avlägsna i ett stycke. Detta beror troligen på att träet är i bra kondition och ytan är homogen med få synliga håligheter och sprickor. De observeras mycket tydligt och stjälar uppmärksamhet från föremålet. För analys avlägsnades 8 milligram av beläggningen från föremålet. En mindre del av vikten är troligen träfibrer och/eller annat material som damm.



Figur 6. Detaljbild av föremål 1787. Beläggningen är främst orienterad till svåråtkomliga delar av föremålet. Foto: A. Berndt 2012.

- Föremål 1774

Beläggningen är ljus och är främst orienterat till sprickor och håligheter i träet, se figur 7. Den är inte lika omfattande som på föremål 2469 är. Den uppträder med liknande fysiska karaktär, aningen vaxartad men också torr och porös. Beläggningen observeras tydligt och stjälar uppmärksamhet från objektet. För analys av föremålet togs 5 milligram av beläggningen. En mindre del av vikten är troligen träfibrer och/eller annat material som damm.



Figur 7. Detaljbild av föremål 1774, ljus beläggning, vilken främst är orienterad till sprickor och ojämnheter i träet. Foto: A. Berndt 2012.

- Föremål 35

På föremålet går att observera beläggningar med olika utseende, såväl gula som blå förekommer. Beläggningar uppträder i föremålets båda ändar, i ändträet, där trästrukturen är mycket heterogen, se figur 8. De känns torra och är till skillnad från föremål 1787, hårt bundet till träet. Beläggningen framträder mycket tydligt mot träets mörka utseende och stjälar uppmärksamhet från objektet. För analys togs 15 milligram av den gula beläggningen från föremålet. En mindre del av vikten är troligen träfibrer och/eller annat material som damm.



Figur 8. Detaljbild av föremål 35, ljus gula och blågrå beläggningar observeras i ändarna av föremålet. Foto: A. Berndt 2012.

3.3 Magasinsklimat

De fyra föremål som det här arbetet omfattar förvaras i magasinet på Bohusläns museum. De har inte varit föremål för någon av museets utställningar utan har förvarats i magasinet sedan de förvärvades.⁵⁵ Objekten förvaras i kartonger placerade på hyllor, sorterat efter fyndort. De förvaras av den anledningen inte på samma plats i magasinet. Magasinet är utrustat med en klimatanläggning som reglerar luftfuktighet och temperatur. Klimatet i magasinet skall vara styrt till 50 % relativ luftfuktighet och temperaturen 18 grader.⁵⁶ Grafer från klimatanläggningen, uppmätta 1987, 1997, 2007, 2010, 2011 och 2012 har studerats. Luftfuktigheten varierar mellan 24 % (mars 1997) och 62 % (juli 2011) och temperaturen är stabil, runt 20 grader. Under sommarhalvåret är den relativa luftfuktigheten i magasinet vanligen högre än under vinterhalvåret.⁵⁷ Det finns inga inventerings- eller städrutiner av det arkeologiska trämaterialiet.⁵⁸

3.4 Provtagning och experimentdel

Föremålen fotodokumenterades före och efter det att analysmaterialiet avlägsnats. Analysmaterialiet avlägsnades från objekten med skalpell. För att förhindra kontaminering av analysmaterialiet, rengjordes skalpellbladet efter att analysmaterial tagits från varje föremål. Intentionen var att ta analysmaterialiet direkt ned i en glasbehållare. På grund av den lilla mängd analysmaterial som gick att avlägsna användes ett plastkort försedd med färgstarka ”stickers”/klisterlappar. Detta för att den lilla mängd material som avlägsnas skulle falla ner på platsbyrån och att det då skulle vara lätt att se det avlägsnade materialet och därigenom inte låta något material gå förlorat. Analysmaterial placerades därefter i oanvända, märkta glasbehållare, en behållare för varje föremål, där det förvarades till tidpunkten för MALDI-TOF analysen. Den mängd analysmaterial som togs från föremålen varierar mellan fem och femton milligram.

Analysmaterialiet löstes upp i kloroform. 4 µl av det upplösta provmaterialiet blandades med 10 µl av matrisen DTCB och 3 µl av saltet natrium-trifluorättiksyra (TFA), vilka båda är upplösta i tetrahydrofuran. 1 µl av blandningen med analysmaterial, matris och saltlösning droppades på en metallplatta och placeras i MALDI-TOF instrumentet av märket Autoflex.

3.5 MALDI-TOF

MALDI-TOF är en kvalitativ och kvantitativ masspektrometrisk analysmetod som började användas på 1980-talet. Metoden bygger på att ett organiskt material som blandas med en matris beskjuts med laser. Genom att det organiska materialet blandas med en matris separeras molekylerna i ämnet och gör dem mottagliga för att absorbera laserenergi. Härigenom får de hjälp av den absorberade energin att förflytta sig mot en detektor. Detektorn registrerar tiden det tar för molekylerna att färdas sträckan, de lättare molekylerna når detektorn före de tyngre molekylerna. Ett masspektrum för ämnet erhålls i vilket information om dess molekylvikt men också fördelningen av de olika

⁵⁵ Informant 1

⁵⁶ Informant 3

⁵⁷ Klimatgrafer

⁵⁸ Informant 1

molekylvikterna finns att utläsa.^{59,60} Informationen åskådliggörs i ett diagram där molekulmassan utläses på x-axeln och intensiteten utläses på y-axeln.

Spektra kan därefter jämföras med spektra för referensprover. I detta fall ren PEG 400, PEG 1500 och PEG 4000. Metoden ger detaljerad information och används idag exempelvis för identifiering av molekulstorlekar av PEG inom forskning i konservatorsfältet.

3.6 Referens

Då ett material analyseras med MALDI-TOF erhålls värden för molekulvikten samt fördelningen av dessa. För att veta hur värdena ser ut för ren PEG av olika molekulstorlek, användes referensprov. Tre referensprover användes, samtliga erhållna av Studio Västsvensk Konservering i Göteborg. Då det var känt att ett av föremålen har behandlats med PEG 400 och PEG 4000, togs referensprover av PEG med samma molekulvikter. Referensprov togs även av PEG 1500. Samtliga prover lades i glasbehållare rengjorda med tensider.

PEG 400 förvarades på Studio Västsvensk Konservering i en plastdunk och är inköpt av företaget PEMCO chemicals AB 2003.

PEG 1500 förvarades i en plastburk och har av Studio Västsvensk Konservering erhållits från Statens Maritima Museer 2011. Ingen information om tillverkare.

PEG 4000 förvarades i en plastsäck på Studio Västsvensk Konservering och erhöles från Statens Maritima Museer 2011. Produkten är inköpt av företaget Hoechst Aktiengesellschaft vid okänd tidpunkt.

3.7 Felkällor

Skalpellbladet som användes för tagning av analysprover har tidigare använts till okänt ändamål. Bladet rengjordes med etanol innan provtagningen påbörjats samt efter det att tillräcklig mängd analysprov tagits från varje föremål. Detta för att minimera risken för att överföra ämnen från ett objekt till ett annat. En viss mängd av analysmaterialet från föremålen kom i kontakt med ”stickers”/klisterlappar innan det placerades i glasbehållare, det kan inte uteslutas att detta har kunnat påverka analysresultatet.

Referensmaterialet som användes har förvarats i plastdunk och i plastsäck på SVK. Referens PEG 400 inköptes av SVK 2003 och referensprov PEG 1500 och PEG 4000 erhöles 2011 men information om tillverkningsår saknas. PEG tenderar att brytas ned av rad faktorer och med tanke på att en del av materialet bytt ägare går det inte att utesluta att referensproverna PEG 400, PEG 1500 och PEG 4000 kan vara kontaminerade.

Vid analystillfället preparerades proverna av Zandra George, doktorand på polymerteknologi, Chalmers. Det lösta provmaterialet lades på en metallbricka, som tidigare kan ha använts för MALDI-TOF analys av annat ämne. Detta skulle kunna påverka analysresultatet.⁶¹ Instrumentella faktorer som kan påverka resultatet vid analyser med MALDI-TOF är laserenergi, försenad extraktion, fragmentering samt detektorn.⁶²

⁵⁹ Almqvist 2008 s. 33-34

⁶⁰ Informant 4

De instrument som används för MALDI-TOF analyser är mycket känsliga och ytterst små mängder analysmaterial krävs för analysen. Detta innebär att andra ämnen från de undersökta objekten kan ha följt med analysmaterialet vid avlägsningen av provmaterial. Detta kan påverka analysresultatet.

Då laserenergin träffar molekylerna går de sönder och fragment av dessa kan på nytt beskjas. Det medför då att värden av mindre molekylvikter kan erhållas.⁶³

⁶¹ Informant 4

⁶² Almkvist 2008 s. 34

⁶³ Informant 4

4. Resultat

Provmaterial från fyra föremål har MALDI-TOF analyserats och resultatet kommer att diskuteras och analyseras i det här kapitlet. Värdena finns att läsa i bilaga II: Resultat MALDI-TOF. Slutsatser om de orsaker som kan ligga till grund för MALDI-TOF-resultaten kommer att redovisas.

4.1 MALDI-TOF

De spektra som erhöles efter att analysmaterialet har körts i MALDI-TOF instrumentet skiljer sig ifrån varandra. Resultaten kan tolkas som att i varje fall ett av analysproverna är PEG 400. Detta gäller föremål 2469. Värdena för föremål 2469 stämmer bra överens med värdena för referens PEG 400, se figur 9 och 10 på sidan 21. Skillnaden är att intensiteten för referens PEG 400 är som högst vid molekyllvikter strax under 500 gram/mol. För föremål 2469 är intensiteten högst strax under 400 gram/mol. Gemensamt är att intensiteten avtar på ett liknande sätt, framförallt mot högre molekyllvikter men även i viss mån mot lägre molekyllvikter. Föremål 2469 har dock högre intensitet på de lägre molekyllvikterna. Inga utslag gavs för molekyllvikter runt 4000 gram/mol som föremålet också är behandlat med.

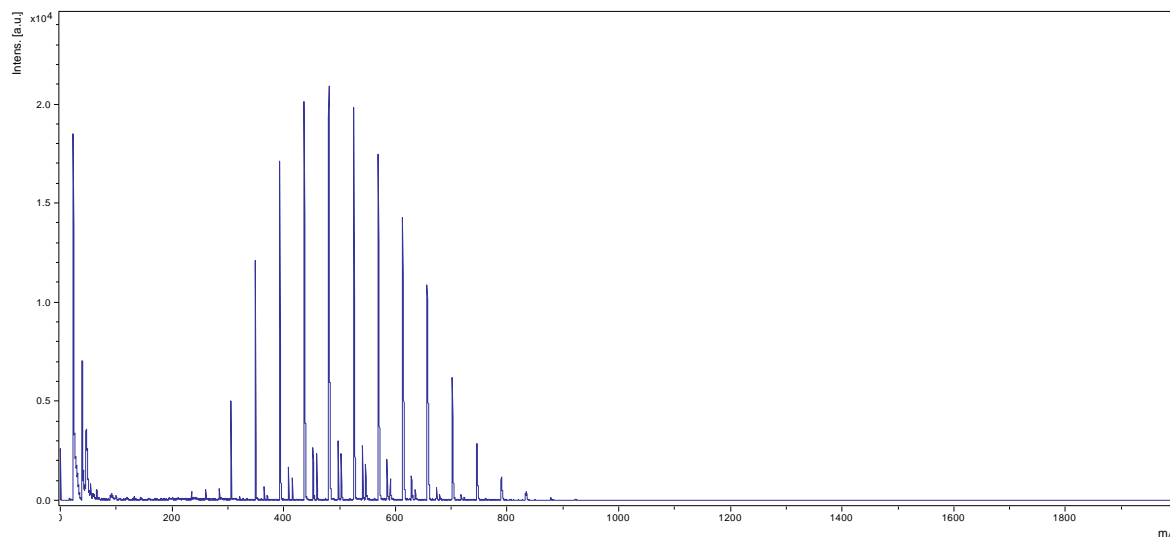
Gemensamt för alla prover är hög intensitet på molekyllvikter runt 100, 150 och 300 gram/mol. Gemensamt är också att inget av analysmaterialen har någon registrering på molekyllvikter över 800 gram/mol.

Värdena för föremål 35, 1774 och 1787 går inte att tolka som PEG. Detektorn gav inga utslag som indikerar PEG av någon molekyllstorlek. Det går dock inte att utesluta PEG.⁶⁴

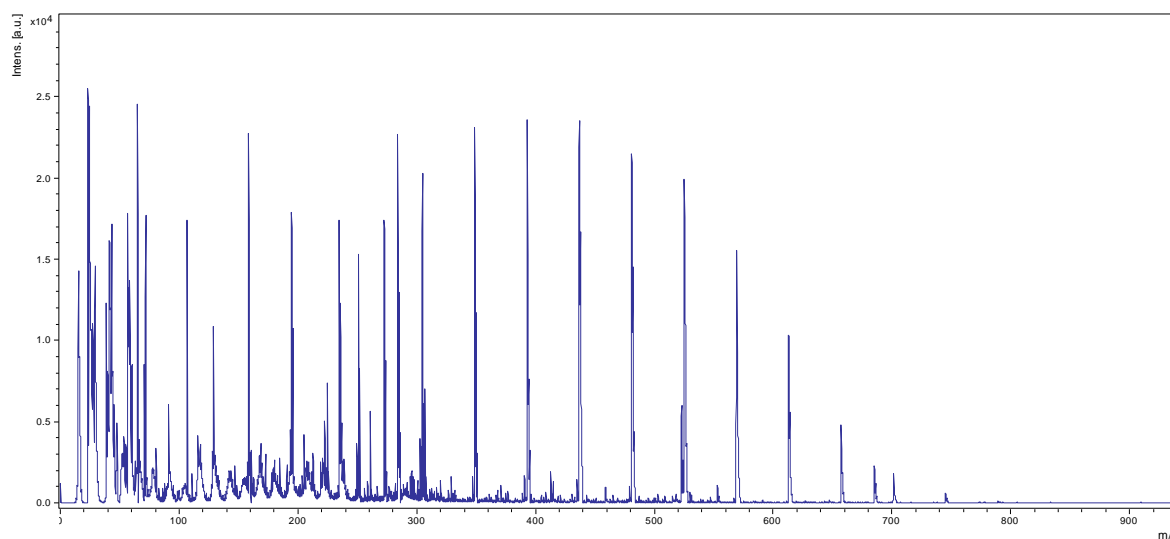
De första analysresultaten som erhöles ansågs inte helt tillförlitliga.⁶⁵ Analysmaterialet borde ha fått längre tid att lösa sig i det lösningsmedel som användes. Av denna anledning analyserades samtliga prover med MALDI-TOF vid ytterligare ett tillfälle. Denna andra analys gjordes ett dygn efter första analystillfället. Den andra analysen visade dock inga förändrade värden i förhållande till den första analysen.

⁶⁴ Informant 4

⁶⁵ Informant 4



Figur 9. MALDI-TOF spektra för referens PEG 400. Molekylvikt utläses på x-axeln och koncentration på y-axeln.



Figur 10. MALDI-TOF spektra för föremål 2469. Molekylvikt utläses på x-axeln och koncentration utläses på y-axeln.

4.2 Sammanfattning av resultat

För att ge läsaren en sammanfattning av den information som framkommit om de fyra föremålen som arbetet omfattar, presenteras här nedan denna information i tabellform. Tabellinnehållet grundas på uppgifter ur Bohusläns museum databas Sofie, informant 1, en konserveringsrapport, egna iakttagelser samt resultat från MALDI-TOF analyser.

Föremål	Mått	Trädslag	Konserveringsmetod	Kondition	Kort beskrivning av beläggning	Analysresultat
35		Okänt	Okänd	Något sprucken	Gul och blå. Torr och hårt bunden till träet	Indikerar inte PEG
1774	Längd: 195 mm	Okänt	Okänd	Torr och sprucken	Ljus, ”vaxig”, torr, porös	Indikerar inte PEG
1787	Diameter: 17 mm	Okänt	Okänd	God	Ljus, torr	Indikerar inte PEG
2469	Höjd: 100 mm Diameter: 180 mm	Ek	PEG-behandlad enligt två-steps metoden. PEG 400 (25 %) och PEG 4000 (15 %) Vakuumfrystorkning (5 månader)	God	Ljus, ”vaxig”, torr, porös	Indikerar PEG

Tabell 1. Information om de fyra konserverade arkeologiska träföremålen som arbetet omfattar.

4.2 Diskussion

PEG har egenskapen att det är hygroskopiskt, vilken ökar med minskad molekylvikt. Resultaten från tidigare gjord forskning tolkas som att det är de låga molekylstorlekarna som tenderar att migrera ut ur träet.⁶⁶ Föremålen som nu undersöks förvaras i ett magasin där det uppmätts en luftfuktighet på över 60 % vid ett flera tillfällen.⁶⁷ Detta är en olämplig miljö för föremål behandlade med lågmolekylär PEG.⁶⁸ PEG 400 är flytande, oljelig och transparent i rumstemperatur. Om det är PEG 400 som existerar på föremål 2469 så måste något ha förändrats. En möjlighet är att det reagerat med yttre faktorer såsom damm eller andra föroreningar som medfört att utseende och viskositet har ändrats. En annan möjlighet är att små mängder PEG har bundits till ett annat ämne, vilket skulle kunna förklara beläggningens utseende och viskositet.

Anmärkningsvärt är också att toppar på molekylvikterna runt 4000 inte registrerades för objekt 2469. Enligt konserveringsrapporten för 2469, är föremålet behandlat enligt tvåstegsmetoden, PEG 400 följt av PEG 4000. Vanligtvis så binder lågmolekylär PEG till cellväggarna av de mindre nedbrutna partierna i träet, där högmolekylär PEG inte kommer åt, vilket för det mesta är längre in i träet. Högmolekylär PEG fyller upp hålrummen vid de mer nedbrutna delarna av träet, vanligtvis de yttre delarna. Spår av PEG 4000 borde alltså

⁶⁶ Jones 2003 s. 61

⁶⁷ Klimatgraf

⁶⁸ Jones 2003 s. 64

finnas i ytskiktet av föremålet. En förklaring till detta skulle kunna vara, som i exemplet med regalskeppet Vasa där teorier förts fram om att PEG-innehållet i ytan kan ha avlägsnats genom rengöring eller behandling med buffrande ämnen som karbonater. Inga sådana uppgifter har kommit till min kännedom gällande föremål 2469. Det kan också vara så att PEG 4000 har trängt in längre i träet och att det därför inte existerar på ytan av föremålet. Liknande resultat har erhållits av Mortensen et al vid forskning av mycket nedbrutet trä från Vasa. Träet är behandlat med PEG 4000 men MALDI-TOF påvisade endast PEG 600 och PEG 1500 i ytskiktet. Dessa resultat menar man kan bero på termisk nedbrytning av PEG 4000 och bildandet av PEG 2500 som påträffas längre in i träet. Den termiska nedbrytningen tror man kan vara ett resultat av att PEG 4000 har smälts med värmeluft. Det finns ingen information om att föremål 2469 är behandlat med värmeluft men då det är en vanlig metod kan det anses högst möjligt.

Vad gäller objekten 35, 1774 och 1787 är det troligt att det inte finns någon PEG i beläggningarna. Inga värden stämmer överens med värdena för referenserna av ren PEG 400, 1500 och 4000. Sannolikt är att de molekylvikter som registrerats, är molekyler från andra ämnen. Dessa skulle kunna härstamma från ämnen i träet eller ämnen från plastkortet med ”stickers” som användes då analysmaterialet avlägsnades från föremålen. Ämnen som analyserats vid tidigare tillfällen och som funnits på metallbrickan skulle också kunna vara en orsak. Det vore intressant att med någon kvalitativ analysmetod, till exempel FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy), erhålla ämnessammansättningen av dessa beläggningar. Samtliga föremål som undersöktes har ljusa beläggningar/utfällningar som i flera avseenden liknar varandra men analysresultaten skiljer dem åt. Det visar på den problematik som finns i att endast okulärt identifiera beläggningar på trä.

Enligt produktbladet för PEG 400, erhållet av företaget PEMCO, varierar referens PEG 400 härstammar, varierar molekylstorleken mellan 380 och 420 gram/mol. Resultatet från referens PEG 400 har högst intensitet av molekylvikter runt 500 gram/mol. Föremål 2469 har högst intensitet på molekylvikter runt 400 gram/mol, vilket skulle kunna tyda på att molekylerna av någon anledning har brutits ned. En orsak som tros påverka PEG-molekyler negativt är högt järninnehåll i träet. Forskning visar att PEG-molekyler tenderar att brytas ned i regioner i träet med höga järnhalter. Järn fungerar som en katalysator av oxidationsprocesser vilket troligen bryter ned PEG.⁶⁹ Vanligt idag är att arkeologiska träföremål lakas ur innan de behandlas med PEG. Vid tiden då föremål 2469 konserverades utfördes inte denna typ av behandling i någon större omfattning. Det är därför troligt att järninnehållet är högt och kan ha kommit att bryta ned PEG-molekyler.

Som konservator bör man vara tydlig med att informera om att den PEG som används vid konservering kan vara av annan storlek än vad den av tillverkare utges för att vara. PEG 400 är inte sällan ett produktnamn än korrekt information vad avser PEG-produktens molekylstorlek.

4.3 Förslag till vidare forskning

Resultaten som erhöles med MALDI-TOF metoden resulterade i sig i ett antal nya frågor kring fenomenet migrerad PEG. Hur är det möjligt att endast PEG 400 observeras som en ljus vaxig beläggning på ytan av ett arkeologiskt träföremål som behandlats enligt tvåstegsmetoden? Då föremålet är behandlat med PEG 400 och PEG 4000, borde båda dessa molekylstorlekar existera på dess yta. Vad gäller föremål 2469, vore det intressant att komplettera den här studien med att utföra ytterligare tester med en kvalitativ analysmetod.

⁶⁹ Almkvist & Persson 2008 s. 64-70

Att få en bekräftelse på ämnessammansättningen och således kunna få ytterligare indikationer på att det är PEG.

Det skulle också vara mycket intressant att ta prover längre in i träet för att se i vilken del av träet som PEG 4000 eventuellt finns.

Det finns ett antal aspekter som kan ge upphov till fenomenet migrerad PEG och som vore intressanta att undersöka vidare. Framst gäller detta träslag, träföremålets dimensioner, nedbrytningsgrad vid tiden då träet behandlas, PEG-koncentration, PEG-metod, varmluft som ytbehandling, klimat, pH och järnföreningar i träet. Dessutom i vilken utsträckning tidsaspekten har någon betydelse, det vill säga hur lång tid efter konservering som fenomenet uppstår.

5. Sammanfattning

Utifrån observationer och diskussioner med konservator tog idén till detta arbete form. Observationerna som ligger till grund för de inledande diskussionerna bestod i ljusa beläggningar på ytan av ett antal konserverade arkeologiska träföremål. Efter att senare ha avlägsnat överskott av polyetylenglykol (PEG), på nyligen vakuumfrystorkat arkeologiskt trä, grundades hypotesen att de ljusa belägningarna som observerats skulle kunna vara migrerad PEG.

Ett antal föremål med liknande beläggningar lokaliserades varpå en omfattande dokumentationssökning om dessa föremål inleddes. Det visade sig vara svårt att finna information om konserveringen av flertalet av dessa föremål. Resultatet av dokumentationssökningen är inte tillfredsställande, då informationen om konserverade föremål inte gick att finna vare sig hos museet som förvaltar dem, eller hos de som utfört konserveringen. Trots avsaknad om dokumentation undersöktes fyra arkeologiska träföremål med ljusa beläggningar vidare.

Trä är ett hygroskopiskt material som är uppbyggt av kol, väte, syre och mineraler. Dessa ämnen bygger upp cellulosa, hemicellulosa och lignin, vilka bildar celler i träet. Trä är en del av det naturliga kretsloppet och tenderar att snabbt brytas ned. I en vattenrik miljö sker kemiska och biologiska förändringar i träet, bland annat utsätts träet för mikrobiell nedbrytning. Erosionsbakterier är de stora nedbrytarna av vattendränkt arkeologiskt trä, vilka bryter ner de cellulosarika delarna av träcellerna. Då ett föremål i en vattendränkt miljö befinner sig i ett nedbrutet skick fylls håligheter upp med vatten, vilket upprätthåller träets tredimensionella struktur. En metod att behålla dess struktur efter torkning är att behandla träet med PEG. Metoden har kommit att praktiseras i stor utsträckning, för konservering av vattendränkt arkeologiskt trä.

PEG ersätter det vatten som finns i träet och binder sig troligen till träets cellväggar. Metoden har kommit att anpassas efter hur nedbrutet träet är. Vanligt är att behandla träet enligt tvåstegsmetoden där man först låter en lågmolekylär PEG penetrera de mindre nedbrutna delarna av träet. Därefter används en högmolekylär PEG som fyller upp det mer nedbrutna delarna. PEG är hygroskopiskt, vilket gör att det är känsligt för hög luftfuktighet. Tester utförda vid tiden då Vasa-skeppet bärgades och konserverades visar att PEG läcker ut ur trä vid höga luftfuktigheter. Forskning kan tyda på att PEG molekyler som bryts ner kapas och mindre PEG molekyler bildas. Dessa mindre PEG-molekyler blir då mer hygroskopiska och kan komma att migrera ut ur träet.

Forskning som studerat det PEG-behandlade träet i Vasa har tittat på nedbrytning av PEG och hur det förändras över tid. En mycket använd kvalitativ och kvantitativ analytisk metod är Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time Of Flight (MALDI-TOF), med vilken PEG molekyler separeras och beskjuts med laser. Molekylerna laddas och färdas en sträcka. En detektor läser av och registrerar tiden det tar för molekylerna att nå detektorn. De tyngre molekylerna tar längre tid än det lättare och värden för molekylvikt och intensitet erhålls. Värdena jämförs sedan med värdena för en referens av samma ämne. Slutsatser kan då dras om huruvida molekylvikten har förändrats i ämnet. Denna analytiska metod valdes för att analysera de beläggningar som finns på fyra konserverade arkeologiska föremål.

MALDI-TOF analyserna visar att ett av de fyra föremål som detta arbete omfattar troligen har en beläggning av PEG 400. Värdena för beläggningen tagen från föremål 2469 stämmer relativt bra överens med värdena för referens PEG 400. Värdena som erhöles för föremål 35, 1774 och 1787 stämde inte alls med värdena för referenserna.

Resultatet kan tyckas märkligt då spår av PEG 4000 inte finns i analysmaterialet för föremål 2469. Föremålet är behandlat enligt tvåstegsmetoden, med PEG 400 och PEG 4000. PEG 4000 bör därför finnas representerat i de yttre delarna av föremålet. PEG 400 är flytande i rumstemperatur vilket beläggningen på föremål 2469 inte är. Något har sannolikt hänt med de fysikaliska egenskaperna som gjort att viskositeten har ändrats. Ett annat ämne kan ha bundit till sig PEG 400, vilket gör att det observeras som en ljus och mindre viskös beläggning, och inte en som en transparent flytande beläggning.

Intressant vore att utföra tester av beläggningarna med en kvalitativ analytisk metod. Detta för att erhålla information om dess kemiska sammansättning och således kunna bekräfta MALDI-TOF resultaten.

Illustrationsförteckning

Omslagsbild och figur 1-8 är tagna på Bohusläns museum av Andreas Berndt, 2012. Figur 9-27 erhöles vid analystillfället på Chalmers tekniska högskola 2012.

Omslagsbild: Föremål 2469. Detaljbild av ljus beläggning som analyserats med MALDI-TOF.

Figur 1: Föremål 2469. Den del av föremålet där beläggningen är som mest påtaglig.

Figur 2: Föremål 1787. Ljusa beläggningar som främst är orienterade till svåråtkomliga delar av föremålet.

Figur 3: Föremål 1774. På föremålet finns ljusa beläggningar.

Figur 4: Föremål 35. Gul och blå beläggning som är orienterat till ändarna av föremålet.

Figur 5: Se omslagsbild.

Figur 6: Detaljbild av beläggning på föremål 1787.

Figur 7: Detaljbild av beläggning på föremål 1774.

Figur 8: Detaljbild av beläggning på föremål 35.

Figur 9: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av referens PEG 400.

Figur 10: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av beläggning från föremål 2469.

Figur 11-13: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av beläggning från föremål 1787.

Figur 14-19: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av beläggning från föremål 2469.

Figur 20-21: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av beläggning från föremål 1774.

Figur 22-24: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av beläggning från föremål 35.

Figur 25: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av referens PEG 400.

Figur 26: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av referens PEG 1500.

Figur 27: MALDI-TOF spektra som erhöles vid analys av referens PEG 4000.

Käll- och Litteraturförteckning

Otryckta källor

Informanter:

Informant 1: Ingela Lundin, föremålsansvarig, Bohusläns museum, Uddevalla.

Informant 2: Vivian Smits, konservator, Studio Västsvensk Konservering, Göteborg.

Informant 3: Marie Johansson, konservator, Bohusläns museum.

Informant 4: Zandra George, doktorand, avdelningen för polymerteknologi, Chalmers tekniska högskola, Göteborg.

Konserveringsrapporter:

Bohusläns museum

UM 019606 0118A: Laggkärl, tunna av trä.

UM 019606 0183A: Laggkärl av trä.

UM 028888 2469: Rackklot av trä.

UM 029429 9: Cylinderformat svarvat rör av trä med genomgående borrar hål.

Studio Västsvensk Konservering:

UM 028888 0267: Block av trä.

Andra källor:

Gotland

Riksantikvarieämbetet

Kopior ur log-bok, 2002-2003.

Uddevalla

Bohusläns museum

Föremålsdata, databasen Sofie

Klimatgrafer från magasin

Göteborg

PEMCO Chemicals

Produktblad, Polyetylen glycol PEG 400, 1998.

Tryckta källor

Almkvist, Gunnar (2008). *The chemistry of the Vasa: iron, acids and degradation*. Diss. Uppsala: Sveriges lantbruksuniversitet, 2008.

Almkvist, G & Persson I. (2008) Degradation of polyethylene glycol and hemicellulose in the Vasa. *Holzforschung*, vol. 62: 1, s. 64-70

Björdal, Charlotte. (1999). Trämateriäl – historiskt och arkeologiskt I: Fjæstæd, M (red) *Tidens tand: förebyggande konservering : magasinshandboken*. 1. uppl. Stockholm: Riksantikvarieämbetet s. 113-127

Characterisation of the polyethylene glycol impregnation of the Swedish warship Vasa and one of the Danish Skuldelev Viking ships (2007) Mortensen M.N, Esgaard H, Hvilsted S, Shashoua Y, Glastrup J. *Journal of Archaeological Science*, vol. 34: 8, s. 1211-1218

Glastrup, Jens. (1997). Degradation of PEG – A Review I: *Proceedings of the 6th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, York 1996*. Bremerhaven: International Council of Museums (ICOM), Committee for Conservation Working Group on Wet Organic Archaeological Materials s. 377-383

Hoffmann, Per. (2001) To be and continue being a Cog : the conservation of the Bremen Cog of 1380. *The International Journal of Nautical Archaeology*, vol. 30: 1, s. 129-140

Håfors, Birgitta (2010). *Conservation of the wood of the Swedish warship Vasa of A.D. 1628: evaluation of polyethylene glycol conservation programmes*. Göteborg: Acta Universitatis Gothoburgensis

International Council of Museums. *Code of ethics* (2006). Paris
http://icom.museum/fileadmin/user_upload/pdf/Codes/code2006_eng.pdf (2012-05-11)

International Council of Museums. Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials. Conference (1997). *Proceedings of the 6th ICOM group on wet organic archaeological materials conference: York 1996*. Bremerhaven: International Council of Museums, Committee for Conservation, Working Group on Wet Organic Archaeological Materials

Jones Mark (red.) (2003). *For Future Generation – Conservation of a Tudor Maritime Collection*. Portsmouth

Mills, John Stuart & White, Raymond (1987). *The organic chemistry of museum objects*. 2. Uppl. London: Butterworths

Pearson, Colin (red.) (1987). *Conservation of marine archaeological objects*. London: Butterworths

Bilagor

Bilaga I. Konserveringsrapport
Bilaga II. Resultat MALDI-TOF

Bilaga I. Konserveringsrapport

SVKStiftelsen Västsvensk Konservatorsateljé
Arkeologisk-Etnografisk avdelningKonserveringsrapport
Huvudregister

SVK nr: K 980828

Fyndnr/Inv nr: 2469

Ägare: Bohusläns museum

Ägar inform:

RAÄ nr: 32

Anläggning: Fredricus

Landskap: Bohuslän

Schakt/provgrop:

Socken: Marstrand

Lager, kontext:

Fastighet:

Koordinater:

Ej konservering	Läderanalys	Textilanalys	Fotbeklädad	Utökad beskrivning
Åter ägare	X	Metallanalys	Träanalys	Utställning:

Föremål

Riggdetalj ? Cirkulärt stycke med rundade kanter och två flata sidor. Genomgående centralt hål (diam c 50 mm) och ränna på utsidan. Hål efter spik/ten på båda sidorna. Hålen löper snett. lagning ? Jfr 1329.
Diam 180 mm, h/tj 100 mm. Vikt 2123 g

Material

Trä

Tillstånd

fyra delar, brott i samband med spikhål.

Ockulärt: inga synliga angrepp av mikroorganismer. Vikt och hållfasthet: Viss nedbrytning av träts cellstruktur.

Åtgärder, generella

Våtrengöring, kranvatten och pensel

Åtgärder, specifika

PEG 400 o 4000, 25 % o 15%, Vacuumfrystorkning RAÄ, Stockholm

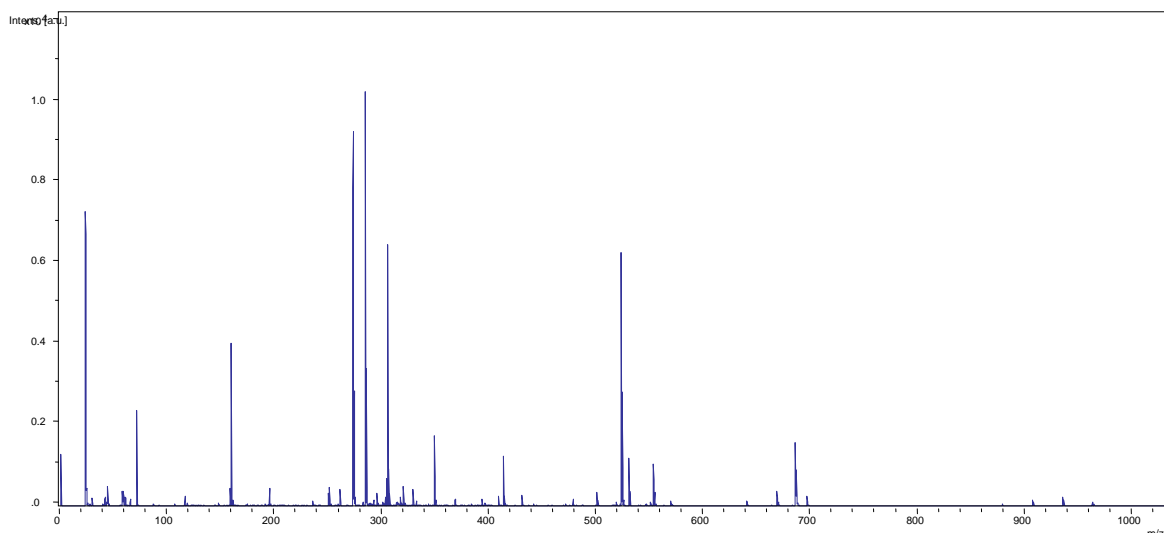
Stabiliserande ytbehandling**Dokumentation**

Skriftlig rapport. Färgdia före konservering A 99-25:7-13

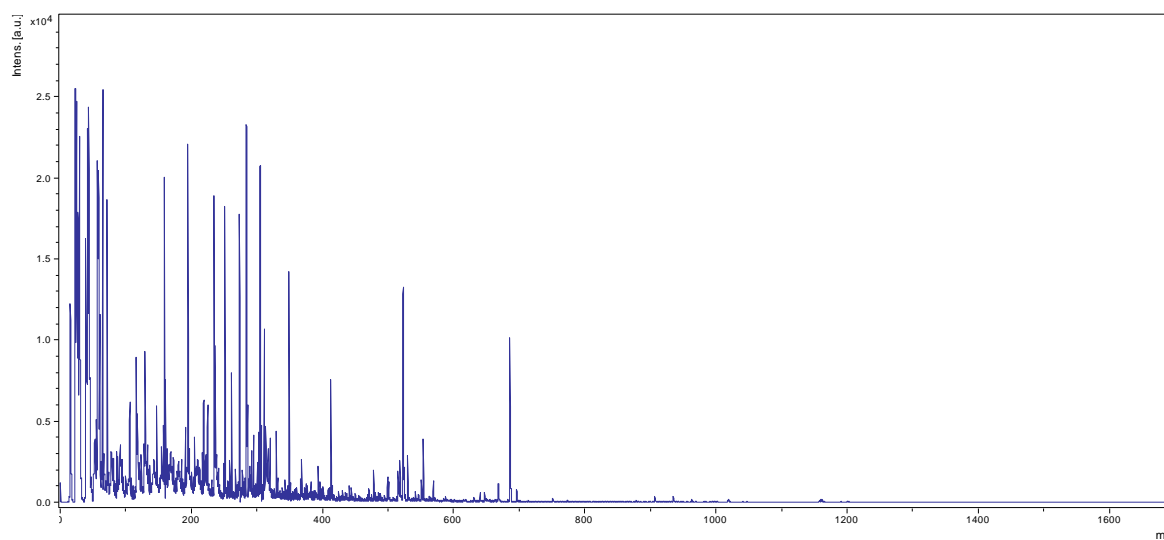
Konservator Inger Nyström

Datum 990407

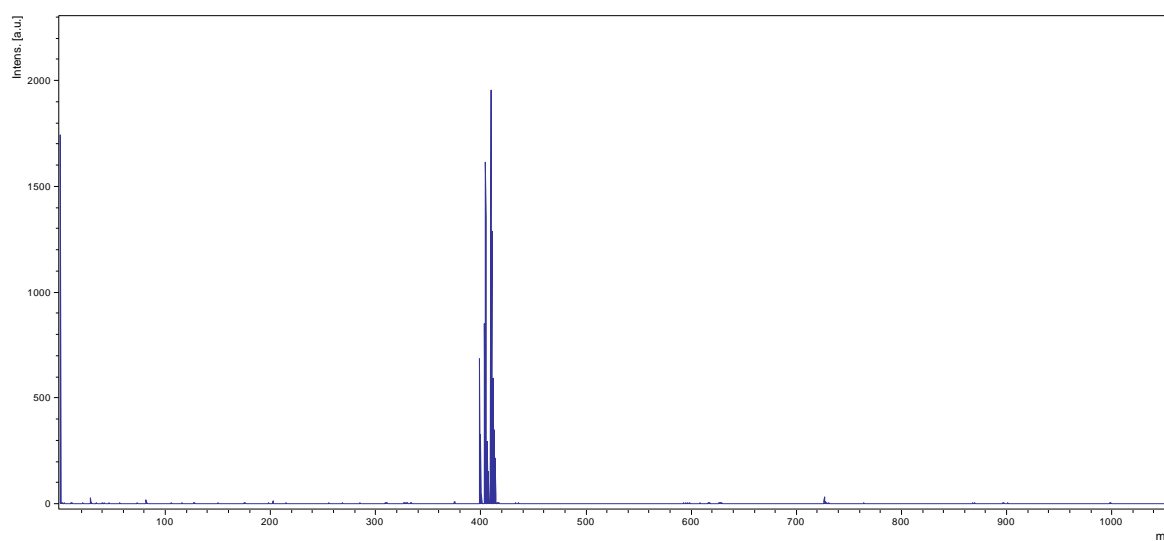
Bilaga II. Resultat MALDI-TOF



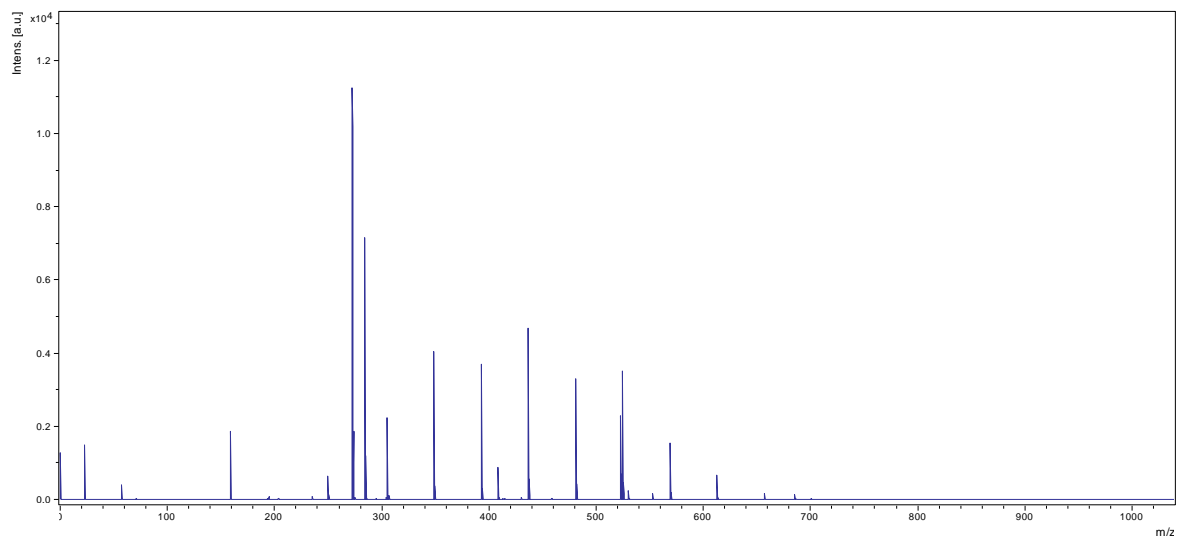
Figur 11. MALDI-TOF spektra för föremål 1787



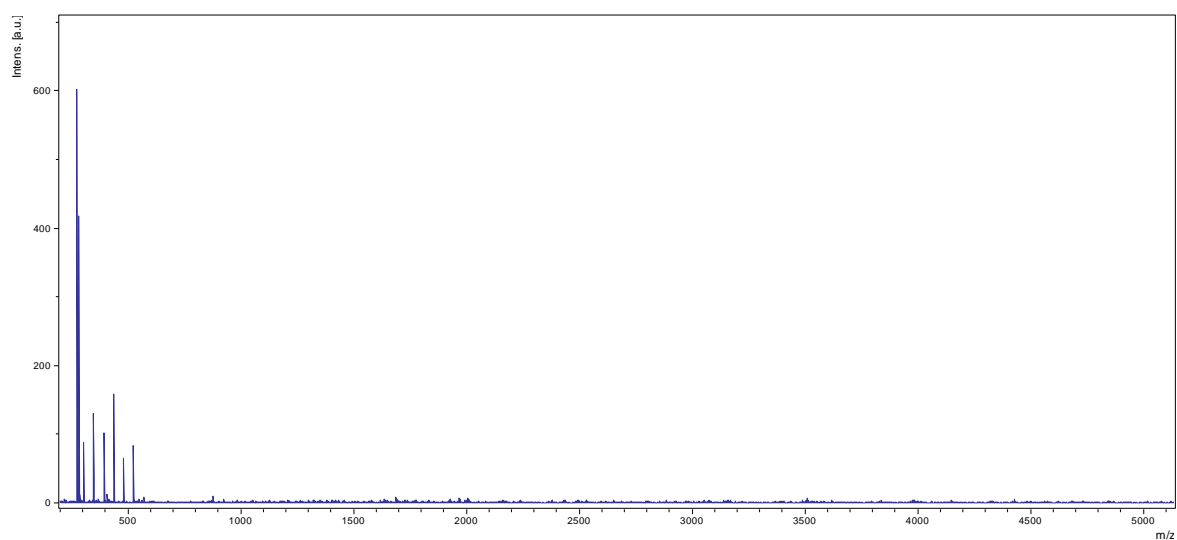
Figur 12. MALDI-TOF spektra för föremål 1787



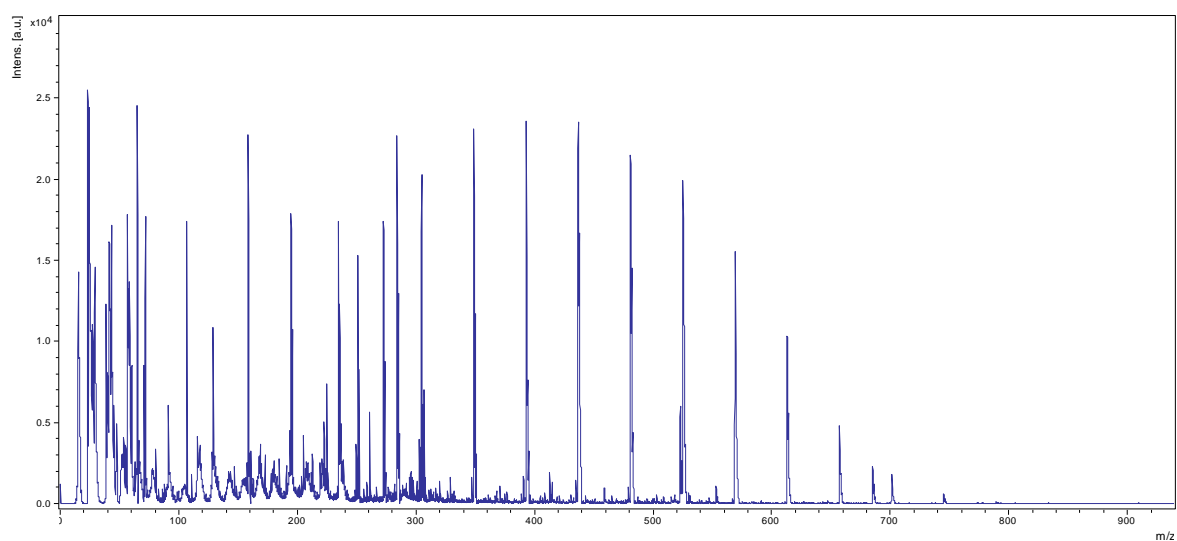
Figur 13. MALDI-TOF spektra för föremål 1787



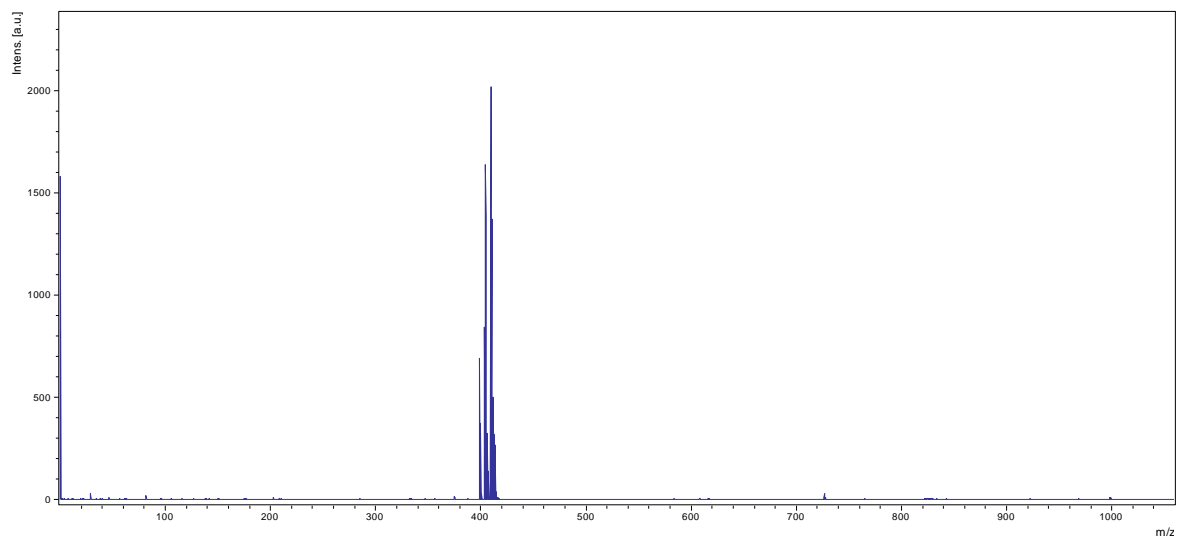
Figur 14. MALDI-TOF spektra för föremål 2469



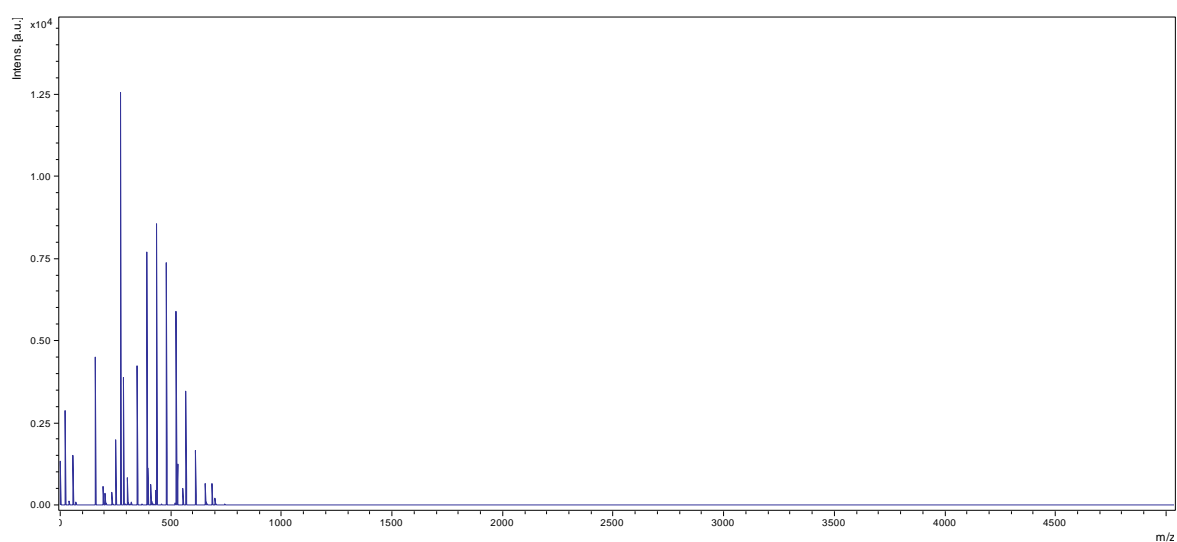
Figur 15. MALDI-TOF spektra för föremål 2469



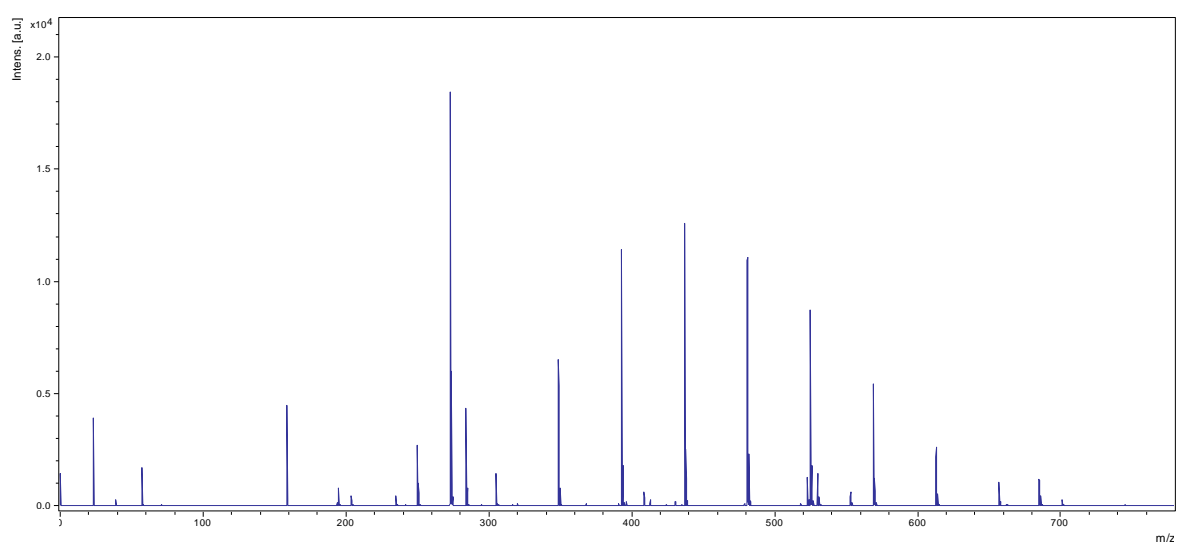
Figur 16. MALDI-TOF spektra för föremål 2469



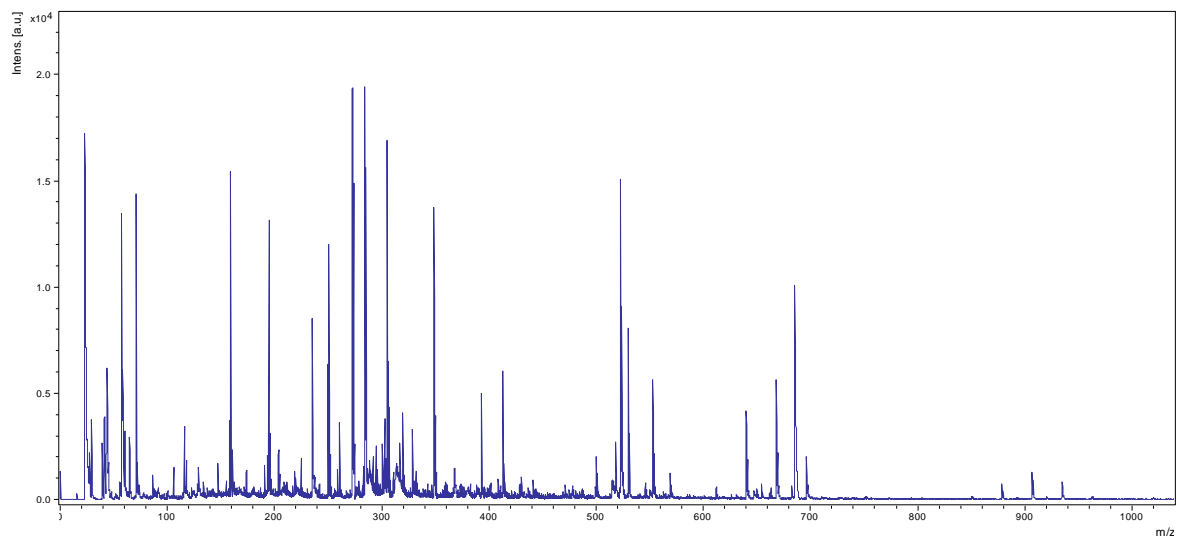
Figur 17. MALDI-TOF spektra för föremål 2469



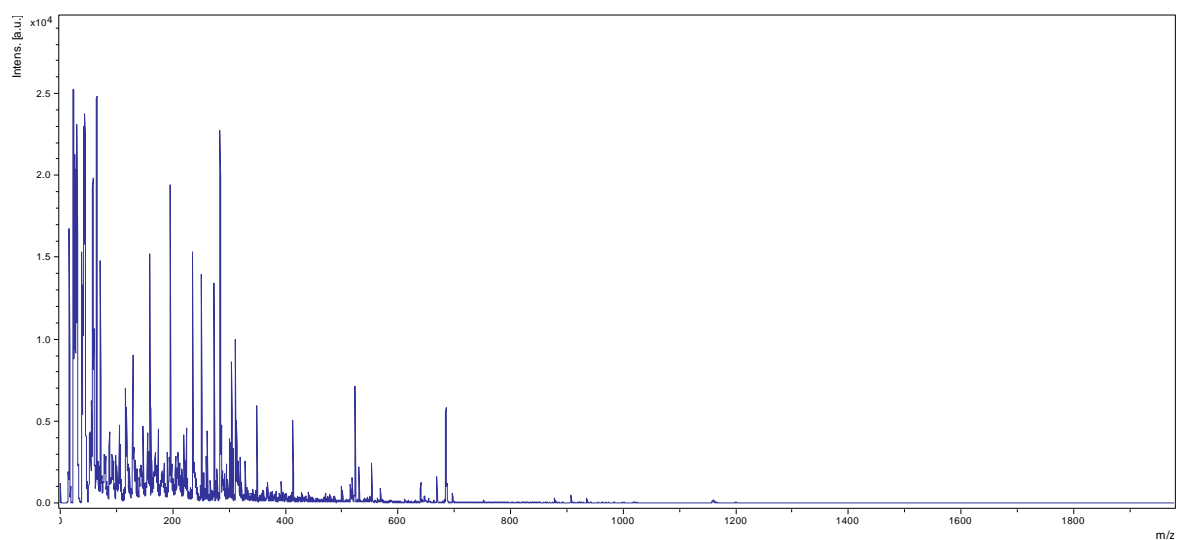
Figur 18. MALDI-TOF spektra för föremål 2469



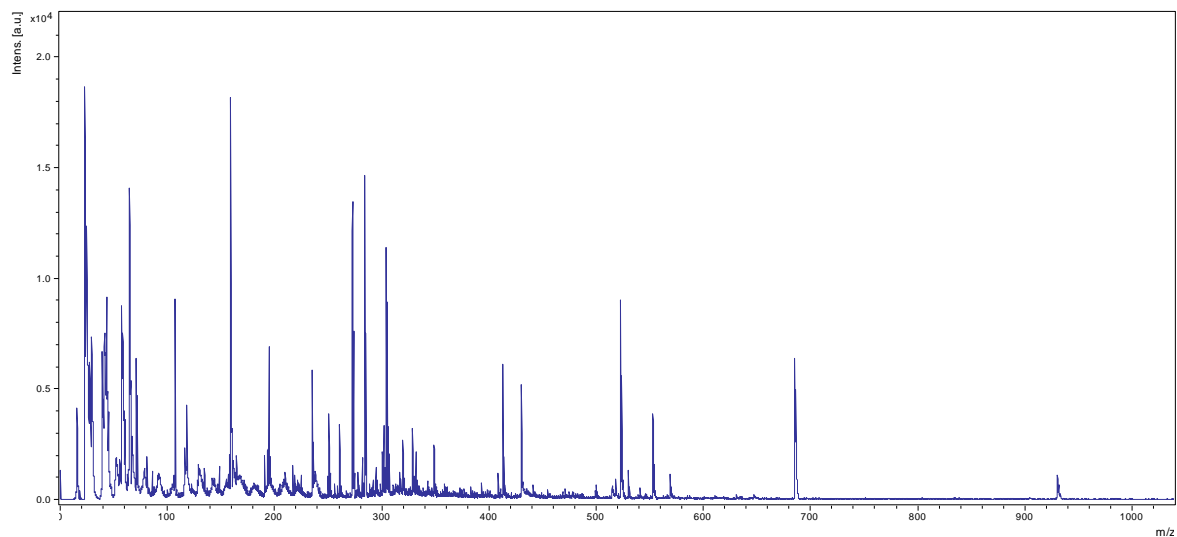
Figur 19. MALDI-TOF spektra för föremål 2469



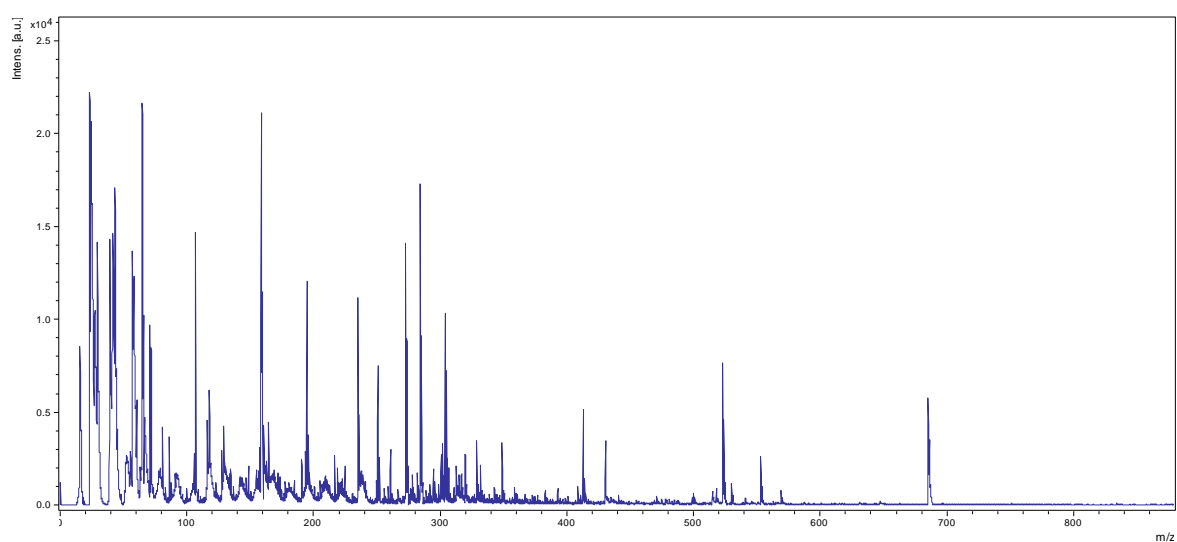
Figur 20. MALDI-TOF spektra för föremål 1774



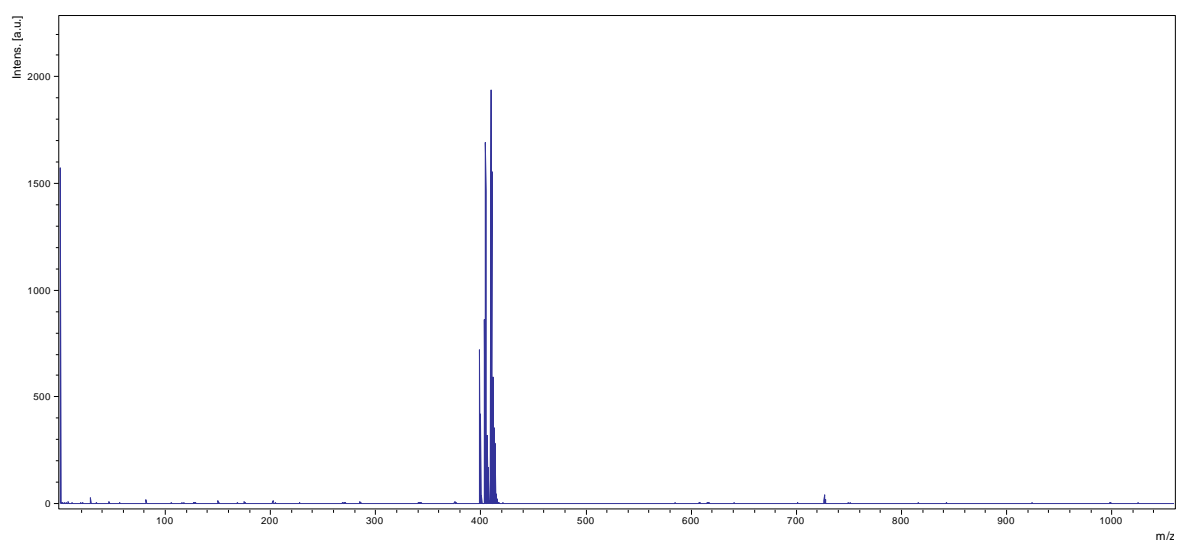
Figur 21. MALDI-TOF spektra för föremål 1774



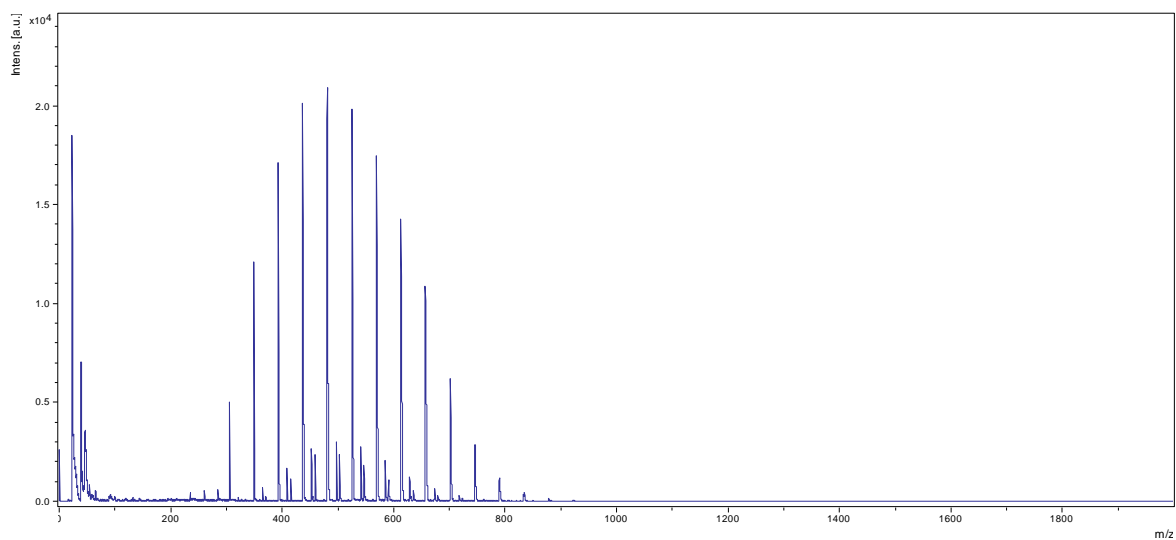
Figur 22. MALDI-TOF spektra för föremål 35



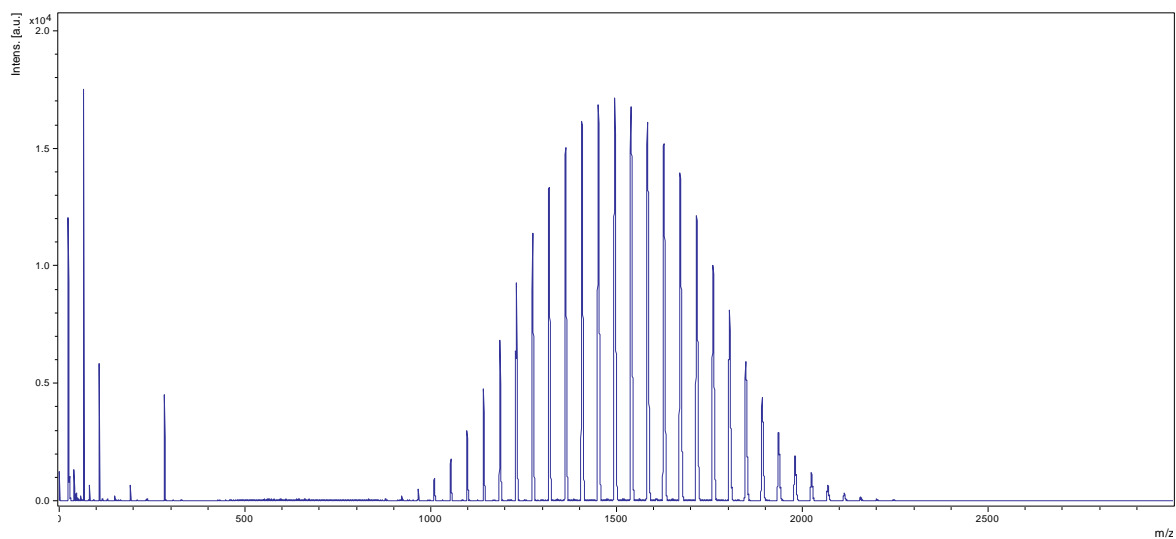
Figur 23. MALDI-TOF spektra för föremål 35



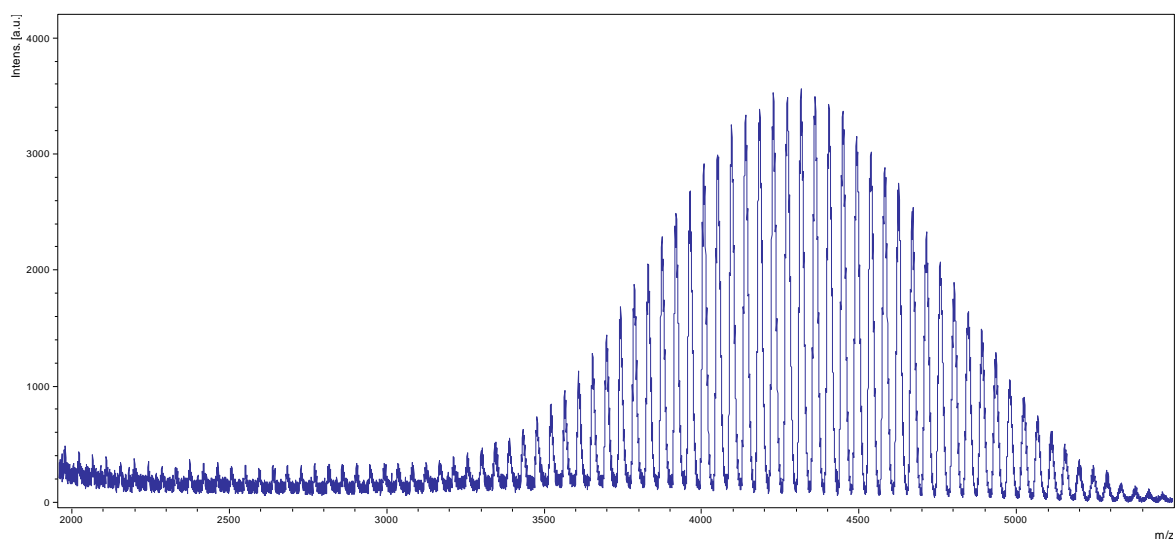
Figur 24. MALDI-TOF spektra för föremål 35



Figur 25. MALDI-TOF spektra för referens PEG 400



Figur 26. MALDI-TOF spektra för referens PEG 1500



Figur 27. MALDI-TOF spektra för referens PEG 4000

