

### Aarhus School of Architecture // Design School Kolding // Royal Danish Academy

#### Konservering af arkæologisk vanddrukkent læder

Botfeldt, Knud Bo; Hovmand, I.

*Published in:*

Meddelelser om Konservering

*Publication date:*

2007

*Document Version:*

Også kaldet Forlagets PDF

[Link to publication](#)

*Citation for published version (APA):*

Botfeldt, K. B., & Hovmand, I. (2007). Konservering af arkæologisk vanddrukkent læder. *Meddelelser om Konservering*, 2, 25-31.

#### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# KONSERVERING AF ARKÆOLOGISK VANDDRUKKENT LÆDER

## INLEDELING

I det følgende vil en række kommentarer og overvejelser om de tre gængse konserveringsmetoder blive gennemgået. Disse overvejelser er et resultat af frysetørningsseminariet i Rudkøbing d. 30.1.2007. Det er med fuldt overlæg at der tages udgangspunkt i danske forhold, og der kun medtages erfaringer fra frysetørningsseminariet. Således omtales konserveringen af vanddrukkent læder ved hjælp af glycerol ikke, selvom erfaringer fra udlandet viser, at der er lige så gode erfaringer med denne metode, som med de metoder der er omtalt i denne artikel.

Almindeligt kendskab til garvning og læderteknologi forudsættes bekendt, der henvises til R. Larsen og L. Rahme (1999). Ligeledes forudsættes almindeligt kendskab til frys-tørring, der henvises til L.M. Andersen (1993).

*De tre gængse metoder er:*

1. Dehydrering i acetone/imprægnering med BAVON ASAAB ABP
2. Imprægnering PEG 400/frysetørring.
3. Imprægnering PEG 2000/frysetørring

*Om metoderne se bilag I-3.*

## NEOBRYONDING AF LÆDER

Med arkæologisk læder menes i denne artikel vanddrukkent vegetabilsk garvet læder. Det antages at vanddrukkent læder er vegetabilsk garvet,

faktisk er dette aldrig blevet verificeret, men det er en almindelig antagelse, at det forholder sig sådan. Andre læder typer findes stort set ikke i de danske arkæologiske fund, da garvestoffet i disse udvaskes og læderet herefter nedbrydes. Vegetabilsk læder bevares bedst mellem pH 3-6, nyt vegetabilsk garvet læders egen pH er mellem 3,5-5,2 (Stambolov, 1969, p. 36). I dette interval er bindingerne mellem garvestoffet og proteinet mest stabilt. Under pH 3 og mellem pH 6-7 vil en sur hydrolyse være fremherskende, og læderet nedbrydes (Fig. 1).

Over pH 7 vil der finde en basisk hydrolyse sted, og læderet nedbrydes (Fig. 2).

Vigtigste bevarings parameter er dog udelukkelsen af ilt, derfor bevares læder kun i

anaerobe omgivelser.

Den mikrobielle aktivitet vil være stærkt begrænset, da anaerobe bakterierne virker langsomt. Er fundomstændighederne således at bakteriernes nedbrydningsprodukter ikke bortfjernes fra læderet vil dette yderligere nedsætte den mikrobielle aktivitet.

*Der findes i Danmark tre typiske fundmiljøer:*

1. Havfund - typisk omkring pH 8.
2. Mosefund - højmoser ca. pH 3, lavmoser ca. pH 6 og derover.
3. Bylag - typisk omkring pH 5-6.

1. Havfund har ikke de optimale bevaringsforhold. Især to forhold gør sig gældende, pH i havvand er omkring 8 (derfor vil der være basisk hydrolyse), og de mikrobi-

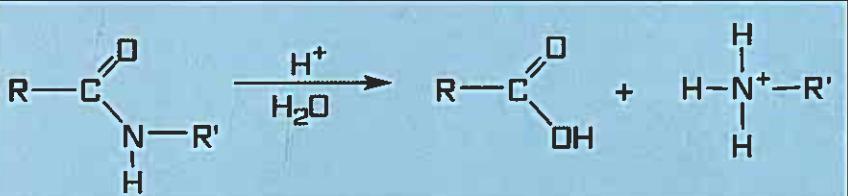


Fig. 1 Sur hydrolyse af collagenets peptidbinding.

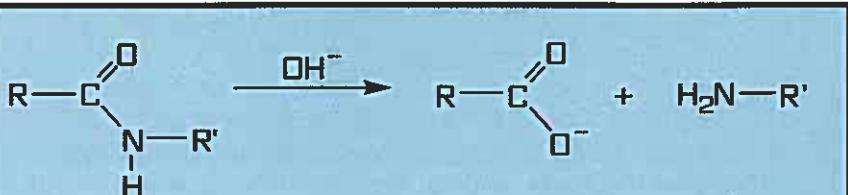


Fig. 2. Basisk hydrolyse af collagenets peptidbinding.

elle nedbrydningsprodukter vaskes kontinuerligt væk fra læderet, og virker derfor ikke selvforgiftende på bakterierne. Derfor vil havfundet læder sjældent være velbevaret, eller velbevaret havfundet læder vil sjældent have en ret høj arkæologisk alder. Dog kan havfundet læder være massivt imprægneret / cementeret med / i jernforbindelser, som gør det samlede fund meget holdbart. Havfundet læder ældre end renæssancen er sjældent, eller ikke eksisterende.

2. Mosefundet (højmose) læder har næsten optimale betingelser, pH omkring 3-4, humussyre som virker garvende (det vil sige bevarende) og sphagnum planter som afgiver sphagnol der virker antisepisk (Aasen, 1982). Den samlede fundmængde fra højmoserne er dog minimal, hvorfor mosefundet læder også er ganske sjældent, men der findes velbevaret læder fra før romersk jernalder.

3. Læder fra vanddrukkne bylag fra vikingetiden og frem er så langt den største kilde til de arkæologiske læderfund i Danmark. Fundmiljøet er meget egnet til vegetabilsk garvet læder, pH er omkring 5-6, læderet ligger i kompakte lag som ikke udvaskes meget, hvorfor miljøet virker selvforgiftende på bakterierne. Der uddover gør et specielt fænomen sig gældende. De vegetabiliske garvestoffer kan gå i forbindelse med jernforbindelser i det omkringliggende miljø. Dette giver en "kombinations" garvning, som formentlig virker stabiliserende på vanddrukkent anaerobt læder. Garvestoffer og jernioner danner herefter jerntannater,

som farver læderet sort, hvis de dannes.

#### EGENSKABER FØR VANDDRUKKENT ARKÆOLOGISK LÆDER

Arkæologisk læder er ved udgravingen som oftest vådt, smattet og sortfarvet. Det vanddrukkne læder er altid kvældet. Graden af kvældning er dog afhængigt af hvor på dyret skindet er skåret. En hver konservering, hvor vandet fjernes, vil derfor resultere i en krympning, normalt ca. 10 %. Vand indholdet er 45-60 %, medens det for nyt læder er cirka 14 % (Dienst, 1985, p. 87). Fedtindholdet er mellem 0-1 %, nyt læder har en fedtprocent på 15-23 %, mens historisk læder typisk har en fedtprocent på 1,5-2 % (Dienst, 1985, p. 87).

Hvis der er dannet jerntannater, kan dette opfattes som en "kombinationsgarvning", sådant læder kan have en høj krympningstemperaturen  $T_s$  er 85-90°C (Larsen og Vest, 1991), det vil sige som recent læder, fjernes jernionerne falder krympningstemperaturen til 75-80°C (Chahine og Vilmont 1987; Larsen og Vest, 1991).

B/A forholdet (forholdet mellem de basiske og de sure aminosyrer) er omkring 0,55 medens det for nyt læder er 0,69, det vil sige de basiske aminosyre mindskes i det arkæologiske læder (Larsen og Vest, 1991).

Læderet surhedsgrad vil ved fundtidspunktet være identisk med fundmiljøet, det vil sige omkring pH 5-6 for vanddrukkne bylag.

Hertil kommer at vegetabilisk garvet læder allerede fra brugstidspunktet har været af

meget forskellig beskaffenhed. Dels har læderet alle grader af mekanisk slid og oxidativ nedbrydning allerede før indlejring, dels har læderet tjent mange forskellige formål og kan derfor være svært at sammenligne. Overlæderet på en sko vil for eksempel ofte være mere fleksibelt end sålen og hælekappen som skal have en vis stivhed. Garvekvaliteten kan variere meget, især spiller fænomenet "dødgarvning" ind. Dødgarvning opstår når læderet ikke gennemgarves, hvorefter der vil ske fiberkollaps i midten af læderet. Dette menes at være gjort bevidst for at gøre skoen mere vandtæt, i de arkæologiske fund ses konsekvensen af dette ofte som spaltning i læderet mellem narvlaget og corium.

#### BJERGNING OG OPBEVARING AF VANDDRUKKENT ARKÆOLOGISK LÆDER FØR KONSERVERING

Det anbefales at rense læderet for snavs m.m. og at placere det i en lukket (svejset) plastpose med et vandfast nr.; både indeni og udenpå posen. Der skal tilsættes så meget vand, at læderet er konstant vådt, men det må ikke svømme. Fundposen og nummerposen kan med fordel svejses ind i en tredje plastpose således at nummeret tydeligt kan læses udenpå. Bliver læderet ikke konserveret inden for 1-2 uger, skal det opbevares i køleskab. Skrækken for mikroorganismer er stærkt overdrevet, og brugen af fungicider kan helt undgås.

#### RENSNING AF LÆDER

Læderet renses for overflade snavs og smuds, brug kun

vand (postevand) brug af non ioniske detergenter eller andre sæber anbefales af nogle (Ganaris et al., 1982) og frarådes af andre, da det kan udfælde i læderet (Peacock, 1987).

Normalt renser man arkæologisk læder for at befri det for de sorte jerntannater og

(Larsen og Vest, 1991; Florian, 2006)

Til at fjerne jerntannater (og eventuelt andre metal- og kalkforbindelser) anvendes især et dinatriumsalt af EDTA (Na<sub>2</sub>EDTA) for eksempel Komplexon III med en pH på 5,5. Læderets egen pH er 3,5-5,2,

og fundmiljøet pH er omkring 5-6, så en pH på 5,5 skulle ikke kunne skade læderet kemisk; men at Na<sub>2</sub>EDTA ændrer læderet, således at Ts falder er blevet dokumenteret (Chahine og Vilmont 1987; Larsen og Vest 1991). Om det har nogen konsekvenser for det videre konserveringsforløb, er uvist. Dog fjernes originalt garvestof sammen med de jernioner der binder sig hertil. Det vil sige at en Na<sub>2</sub>EDTA behandling af garver læderet, men sandsynligvis vil det kun være det løst bundne garvestof som bliver fjernet sammen med jernionerne. Det stabile garvestof i arkæologisk læder er bundet meget stærkt (Ganaris et al., 1982).

Man bør lade læderet ligge i Na<sub>2</sub>EDTA natten over, som mindste mål, eventuelt op til 2 døgn. Ved udvaskningen i vand farves vandet brunt, når jerntannaterne fjernes fra læderet. 5-10 bade hver af et døgn



Fig. 3 To lædergenstande efter konservering. Den øverste (sorte) er ikke behandlet med Na<sub>2</sub>EDTA, den nederste (lyse) er behandlet med 0,1 M Na<sub>2</sub>EDTA. Foto: Knud Botfeldt



Fig. 4. To lige store sko (før udtrættningen). Den øverste er sort/stiv og ekstremt skrumpet (havfundet lædersko som ingen konservering har fået). Den nederste er lys/fleksibel og med minimal skrumpning (renset og frysetørret). Foto: Knud Botfeldt

varighed skønnes at være nødvendig for at fjerne jerntannaterne. Så længe udvaskningsvandet farves af jernsalte bør man fortsætte udvaskningen. Overdreven genanvendelse af Na<sub>2</sub>EDTA anbefales ikke; men det har dog næppe den i litteraturen frygtede effekt, at pH falder under 3 (Carlson, 1980).

Udvaskningen har desuden den fordel, at der fjernes snavs og opløselige salte. Brug af ultralyd (normalt 20KHz) kan anbefales med mindre der er tale om meget nedbrudt læder.

#### DOKUMENTATION

Foto kan anbefales til almindelig dokumentation. Detaljer samt målestoks forhold dokumenteres bedst med tegning 1:1 (Erlandson 1980, p.145-150). Gode anvisninger kan også fås hos O. Goubitz (1984, p 184-196)

#### VANDET FJERNES

Får læderet lov til at tørre ud, kan der ske fiberkollaps og crosslinking, især efter at jernioner og dermed en del garvestof er fjernet, og læderet vil blive hårdt og hornagtigt (Fig. 4).

Næste led i konserveringsprocessen bliver derfor at fjerne vandet, uden at der sker fiberkollaps og crosslinking. Dette kan enten gøres ved dehydrering i for eksempel acetone eller ethanol efterfulgt af en BAVON ASAABP (heretter kaldet ASAAB) imprægnering eller ved en PEG 400 eller PEG 2000 imprægnering efterfulgt af en frysetørring. Man kan opnå glimrende resultater med begge metoder. Ulempen ved dehydrering er, at der kommer meget affald af organiske opløsningsmidler,

- frysetørring derimod kræver dyrt apparatur. ASAAB er et kommersIEL produkt, hvor den eksakte sammensætning ikke er kendt. Nyere undersøgelser har vist at ASAAB konserveret læder stadigvæk er en god og effektiv konservering efter 25 år (Botfeldt et al., 2007; Cameron et al., 2006).

Uanset hvad man vælger, kan begge metoder være for effektive. Nyt vegetabilsk garvet læder indeholder cirka 14 % vand. Historisk læder har et mindre indhold af vand typisk mellem 7-11 % (Dienst, 1985, p. 87). Fjernes det sidste vandindhold, vil læderet blive stift og hårdt. Bliver læderet rigtig effektivt overtørret, vil de polære grupper i læderet forbinde sig med hinanden (crosslinking) og ikke længere være i stand til at binde vandet. En dehydrering eller frysetørring, der er så effektiv, at læderet mister sit bundne vand, er ødelæggende for læderet. For at beholde det bundne vand, kan man ved en frysetørring standse procesen, lige så snart den "frie is" er forsvundet, hvilket kan ses ved, at de mørke isfyldte partier er sublimeret væk. Tilstedsvarelsen af is kontrolleres bedst med en temperaturløber, processen stoppes når temperaturen stiger til -5°C. Ved en dehydrering kan man nogenlunde måle forholdet mellem vand / acetone med en flydevægt og derigennem sikre, at ikke alt vandet fjernes, eventuelt kan man anvende dehydreringsbade med en bestemt vandprocent for eksempel acetone / vand i forholdet 70/30. Det vigtigste er dog at man efterlader et restvand indhold i læderet. Undersøgelser (Ga-

naris et al., 1982, p.19) viser at korte dehydreringsbade på 4-6 timer er lige så effektive som lange, derfor burde et dehydreringsbad på 8-16 timer være tilstrækkeligt.

#### ADITIVER

Når man skal vælge additiver, skal disse tjene som en erstatning for de tabte garvestoffer, en gengarvning om man vil. Bruger man dehydreringsmetoden, er ASAAB i mineralsk terpentin en udmærket gengarvning. ASAAB binder sig kemisk til læderets polære grupper, og processen skulle være irreversibel, hvad der eventuelt kan forhindre/besværliggøre en senere analyse og omkonservering. Bruger man frysetørringsmetoden anbefales normalt PEG 400, som også er i stand til at "mætte" læderets polære grupper. Til meget nedbrudt læder (eksempelvis havfundet læder) anbefales PEG 2000/ frysetøring.

Hvad ældning og bestandighed af de nævnte konserveringsmidler angår, viser de forgangne 25 år gode resultater (Botfeldt et al., 2007; Cameron et al., 2006).

#### FRYSETØRRING

Frysetørring af læder imprægneret med Peg 400, er egentlig ikke nogen rigtig frysetørring; man bruger blot det samme apparatur. PEG 400 fryser ud og bliver til fast stof ved -80°C, og da en normal frysetørring finder sted ved -20°C til -35°C, vil PEG 400 forblive på flydende form, og nærmest virke som et smøremiddel på læderet.

Derimod fryser vandet (eller i hvert fald en stor del af det) til is, denne is vil virke som fyldmateriale (filler) og

forhindre læderet i at kollapse. Når denne is sublimeres bort, vil det meste arkæologiske læder have tilstrækkelig stor styrke til herefter at bære sig selv. Er læderet ikke stærkt nok til dette bør man vælge at imprægnere med PEG 2000 i stedet (se senere).

Læderet "frysetørres" til al den frie is er væk, dette kan ses med det blotte øje, men kan også konstateres ved hjælp af et termometer, når temperaturen er omkring -5°C, er læderet ved at være færdigt (se bilag 2).

Der findes to skoler indenfor "PEG 400". Den første plæderer for at imprægnere med 5-10 % ud fra den teori, at glykolen skal mætte de polære grupper i læderet, men ikke noget derudover, den anden "skole" mener at foruden en mættning af de polære grupper skal der tilføjes et overskud af PEG 400, der så skal virke som smøremiddel.

Nye undersøgelser viser at 15 % PEG 400 i nogle tilfælde kan tilføje en så stor mængde smøremiddel at læderet "sveder" PEG'en ud (Botfeldt et al., 2007). Derfor anbefales at bruge koncentrationer nærmere 10 % end 15 % (hvis man er med i 10-15 % gruppen).

Udtørring ved frysetørring er især aktuelt for ikke PEG behandelte arkæologisk læder og specielt for læder behandlet med Na<sub>2</sub>EDTA (Storch-Christiansen, 2007).

Læder der er så nedbrudt, at strukturen ikke kan bære sig selv efter en konservering med PEG 400 eller ASAAB, bør konserveres med 40 % PEG 2000, fuldstændig ligesom man konserverer arkæologisk træ (se bilag 3). Herved opnår man ikke et fleksibelt læder, men deri-

mod et stabilt læder, som ikke kollapsede

#### EFTERBEHANDLING

Der findes en stor mængde opskrifter til smøremidler, dressinger og emulsioner baseret på olier, fedtstof og voks, som er udarbejdet til recent læder. Fælles for dem er, at de formentlig kun smører mellemrummene mellem fibrene, selve fibrene bliver ikke blødgjort, selv om læderet virker blødere. Dette kan forlede til at håndtere læderet hårdere, end det kan tåle, med det resultat, at fibrene knækker. Efter vores skøn skal man ikke regne med, at smøremidlet har nogen som helst blødgørende virkning på fibrene i arkæologisk læder. Blødgøring ved hjælp af fugtkammermetoden kan anbefales frem for smøremidler. Bliver læderet ikke blødgjort i løbet af 2-3 dage, opgives metoden. Denne blødgøring virker dog kun midlertidigt (Gelting, 2007); derfor anbefales metoden kun ved opsætning / eller nymonitoring for eksempel en lædersko på en læst.

Forsøg viser (Dienst, 1985, p. 87) at vanddrukkent arkæologisk læder fem år efter behandling med smøremidler havde tabt størstedelen af sin fedtprocent, det vil sige at det kun er i en kort årrække, at man eventuelt kan nogen effekt af et smøremiddel på arkæologisk læder.

#### OPBEVARING

Konserveret arkæologisk læder bør pakkes i syrefrit papir, og derefter i tætluttende syrefri papkasser. For at undgå stov og forurening samt mindre oxidationen. Pakning

i et oxygen-frie systemer kan overvejes eventuelt ved brug af Ageless.

RH % skal være mellem 50-60 % og temperaturen 18°C (Dienst 1985), 40 % og 16°C (Cameron et al., 2006). For høj RH % skaber betingelser for mikroorganismer, for lav RH % udtørrer læderet

Dagslys skal helt undgås, og lys niveauer skal max være 50 lux (Thomson, 1986). Lys kan blege læderet og give energi til foto-oxidative processer.

UV strålingen skal være under 75 µ watt/lumen. UV strålingen er årsagen til fotolyse.

*N.B. BAVON ASAABP* er baseret på en alkylsubstitueret ravsyre eller derivater heraf i form af halvestre, halvsæber eller anhydriter. Forhandleren oplyser kun, at det er en "blanding af syntetiske estre og højmolekulære kulbrinter" (Allik, 1980).

#### TAK

Specielt tak til Rektor René Larsen, Konservatorskolen for korrekturlæsning og rettelser.

#### LITTERATUR

Aasen, I.(1982) "Jordkultur JK 5. Torv og myr" Samandrag av forelesninger ved Noregs landbrukskole, Landbruksboghandelen 1982.

Allik, F. R.(1980) "Konservering av arkeologiska läderforemlål på Kulturen". Konservering og restaurering af läder, skind och pergament. Konserverorskolen, Köpenhamn 1980, p. 151-164.

Andersen, L. M.(1993) "Frysetørring af arkæologisk træ". Det Kongelige Danske Kunstabakademie. Konserverorskolen, Köpenhamn 1993.