

# NASJONALE OPPGAVER 2023

Frysing av vandige rensmidler, del 3

Berg, Dagheid, Elena Platania







**Norsk institutt for kulturminneforskning (NIKU)**  
 Storgata 2, Postboks 736 Sentrum, 0105 Oslo  
 Telefon: 23 35 50 00  
[www.niku.no](http://www.niku.no)

Tittel Nasjonale oppgaver 2023 Frysing av vandige rensedmidler, del 3	Rapporttype/nummer NIKU Rapport 330	Publiseringsdato 30.01.2024
	Prosjektnummer 1022554-05	Sider 12
	Avdeling Konservering	Tilgjengelighet Åpen
Forfatter(e) Berg, Dagheid, Elena Platania	ISSN 2703-7797 ISBN 978-82-8101-478-7	Oppdragstidspunkt / periode utført 2023
	Forsidebilde Vandige rensedmidler, NIKU	

Prosjektleder Christina Spaarschuh
Prosjektmedarbeider(e) Elena Platania, Dagheid Berg
Kvalitetssikrer Kjersti Marie Ellewsen

Oppdragsgiver / finansiert av Klima- og miljødirektoratet (KLD)
--

Sammendrag Forskjellige vandige rensedmidler med justert pH og/ eller konduktivitet, utarbeidet til bruk for rens av malte overflater, fryses for å teste om det er mulig å forlenge holdbarheten. Kryokonservering (dvs fryseoppbevaring) er mye utnyttet for konservering av prøver i laboratorieskala. På samme måte har storskala kryokonservering stor industriell betydning. Prosjektet startet i 2021, og vil fortsette inntil vi ikke har mer fryst rensedmiddel igjen (2026), eller ser en reduksjon i kvalitet på rensedmidlene som er fryst ned.
Abstract Various aqueous cleaners with adjusted pH and/or conductivity, prepared for use for cleaning of painted surfaces, are frozen to test whether it is possible to extend shelf life. Cryopreservation (i.e. storage in freezer) is widely utilized for the preservation of samples on a laboratory scale. Likewise, large-scale cryopreservation has great industrial significance. The project started in 2021 and will continue until we run out of frozen aqueous cleaners (2026) or see a reduction in the quality of the detergents that have been frozen.

Emneord Rens, bemalt kunst, kryokonservering, metodeutvikling
Keywords Cleaning, painted art, cryopreservation, method development

Avdelingsleder  
 Kjersti Marie Ellewsen



---

## Innholdsfortegnelse

1	Introduksjon .....	7
2	Bakgrunn for prosjektet .....	7
3	Vandige rensedmidler i dette prosjektet .....	7
3.1	pH og buffer .....	7
3.2	Konduktivitet .....	8
3.3	Forholdet mellom pH og konduktivitet .....	8
4	Metode .....	8
5	Resultatene så langt .....	9
5.1	Bufferløsningene .....	9
5.2	«Justert vann»-løsningene .....	11
6	Formidling av prosjektet .....	12
7	Veien videre .....	12



## 1 Introduksjon

NIKU fikk i 2023 i oppgave av Klima- og Miljødepartementet å “utvikle kompetanse som er nødvendig for å bevare vernede og fredete bygninger og kirker med særlig henblikk på bemalte interiører, herunder inventar, dekor og kunst av nasjonal betydning.” Utover dette skal NIKU “bidra til økt kompetanse i det utøvende konservatormiljøet i Norge, også utenfor instituttet.” Oppgaven skal blant annet omfatte testing, evaluering, og tilpasning av nye konserveringsmetoder.

For å utvikle og øke konserveringskompetansen må NIKU sørge for å evaluere innarbeidete metoder, holde seg oppdatert på gjeldende forskning om konserveringsmetoder og utvikle og tilpasse nye metoder med hensyn til norsk kulturarv og norske forhold. Frysing av vandige rensemidler er et delprosjekt under metodeutviklingen.

## 2 Bakgrunn for prosjektet

Dette er en videreføring av et prosjekt som startet i 2021, som undersøkte holdbarheten ved lagring i frossen tilstand av vandige rensemidler brukt i konservering av bemalte objekter.. Eldre bemalte gjenstander varierer svært mye når det gjelder hva maleflaten tåler av rensemidler, og hva som faktisk virker på det som ønskes fjernet. Det er derfor som regel nødvendig å teste mange forskjellige rensemidler for å komme frem til det som virker best. Noen av rensemidlene tar tid å lage og har relativt kort holdbarhet. Det var derfor ønskelig å teste om noen av disse rensemidlene kunne fryses, slik at små mengder ferdig rensemidler kunne tas rett opp av fryseboksen før feltarbeid som innebærer rensing av overflater.

I 2021 ble en liten mengde bufferløsninger fryst ned, og tint med jevne mellomrom for å teste for eventuelle endringer i pH og konduktivitet. Resultatene var lovende, og i 2022 ble prosjektet utvidet. Nye løsninger ble laget i større mengder, slik at testingen kunne fortsette lenger. Noen flere løsemidler ble også lagt til. I 2023 fortsatte målingen på de rensemidlene som ble fryst ned i 2022.

Kryokonservering (dvs fryseoppbevaring) er mye utnyttet for konservering av prøver i laboratorieskala. På samme måte har storskala kryokonservering stor industriell betydning.<sup>1</sup>

## 3 Vandige rensemidler i dette prosjektet.

I dette prosjektet har vi testet vandige rensemidler som er godt etablert innenfor konservering av bemalte gjenstander. Dette er oppskrifter som er utarbeidet for å være så skånsomme som mulig i kontakt med den malte overflaten.

Noen av oppskriftene er «bufferløsninger», hvor pH er justert og poenget er å beholde pH konstant gjennom hele prosessen.

Andre løsninger som er fyst ned i dette prosjektet er såkalt «justert vann». Dette er løsninger hvor både pH og konduktivitet er justert. Noen av disse løsningene er bufferløsninger, og andre ikke.

### 3.1 pH og buffer

Bufferløsninger har den nyttige egenskapen å motstå endringer i pH når hydrogenioner er lagt til eller trukket fra løsningen ved kjemiske reaksjoner eller på annen måte. Dette er fordi en bufferløsning inneholder både en sur og en basisk komponent. Bufferløsninger er

---

<sup>1</sup> Kolhe, P., Amend, E., & K. Singh, S. (2010). Impact of freezing on pH of buffered solutions and consequences for monoclonal antibody aggregation. *Biotechnology progress*, 26(3), 727-733.

viktig fordi mange reaksjoner vil fungere best innenfor et visst område av pH-verdier.<sup>2</sup> En kjemisk buffer er en løsning som ved syre-base-reaksjoner er i stand til å absorbere mindre mengder av tilsatt sterk syre og tilsatt sterk base uten å endre pH. Siden syrer reagerer med baser og ikke med andre

syrer, mens baser reagerer med syrer, men ikke med andre baser, vil bare en løsning som inneholder både en syre og en base motstå effekten av begge typer tilsetning ved reaksjon<sup>3</sup>. Derfor inneholder en kjemisk buffer et konjugert syre-base-par med begge stoffene til stede i løsning på rimelige konsentrasjoner, dvs. to stoffer hvis formler avviker med bare én  $H^+$ . Dette paret kan bestå av en svak syre og dens salt (f.eks. eddiksyre og natriumacetat) eller en svak base og dets salt (f.eks. ammoniakk og ammoniumklorid). Tilstedeværelsen av både syren og basen er nødvendig hvis bufferen skal kunne håndtere både addisjon og subtraksjon av hydrogenioner.<sup>4</sup>

### 3.2 Konduktivitet

Konduktivitet er et mål på ledningsevnen i vannet, det vil si evnen til å lede elektrisk strøm. SI-enheten for konduktivitet er Siemens per meter (S/m)

### 3.3 Forholdet mellom pH og konduktivitet

I løsninger bæres strømmen av ioner: positivt ladede kationer [+] som  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$  osv. og negative anioner [-] som  $OH^-$ ,  $Cl^-$ , Acetat- osv. Konduktiviteten til en løsning avhenger av konsentrasjonen av alle ionene som er til stede, jo større konsentrasjonene deres er, desto større er ledningsevnen. Disse ionene viser alle de elektriske enhetsladningene gjennom symbolene deres, men de beveger seg med forskjellig hastighet [mobiliteter] gjennom løsningen og bidrar dermed forskjellig til ledningsevnen. Av de vanlige ionene er det mest mobile kationet hydrogenionet [ $H^+$ ] med en verdi på 350 enheter, og det mest mobile anionet er hydroksylionet [ $OH^-$ ], 199 enheter. De andre vanlige ionene har verdier mellom 40 og 80 enheter. Sterkt sure (eller sterkt basiske) løsninger er preget av høy konduktivitet. Siden pH er et mål på konsentrasjonen av hydrogen (og hydroksyl)-ionene i en løsning vil ledningsevnen være større jo lavere pH-en er (dvs. jo høyere  $H^+$  konsentrasjon).<sup>5</sup>

## 4 Metode

I 2021 ble det gjort et lite forsøk med å fryse bufferløsninger. Testene i 2021 ga grunn for optimisme om at frysing kunne være en egnet metode for å lagre slike rensemidler. I 2022 ble det derfor lagt opp til forsøk med frysing i større skala og med forbedret utstyr som forventes å gi mer nøyaktige svar på om de kjemiske egenskapene (pH og konduktivitet) i vandige systemer endres over tid i frossen tilstand.

Det ble anskaffet et mer nøyaktig pH-meter (Horiba Laquatwin-pH-33). I tillegg ble det anskaffet en ny fryseboks til prosjektet med tilstrekkelig volum til oppbevaring av det nødvendige antallet med flasker.

Flaskene er av HDEP-plast. Det ble fylt på ca 20 mL løsning på hver flaske. Det ble laget 16 sett med 6 forskjellige bufferløsninger som ble fryst ned i juli 2022. I desember 2022 ble det i tillegg fryst ned 16 sett med 4 forskjellige typer justert vann.

pH og konduktivitet ble målt i alle løsningene før de ble fylt på flasker og fryst.

Hver måling ble repetert tre ganger og gjennomsnittet av de tre målingene ble deretter regnet ut og oppført i tabellen under punkt 5.

<sup>2</sup> Burgot, J. L., & Burgot, J. L. (2012). Buffer solutions. *Ionic equilibria in analytical chemistry*, 107-118.

<sup>3</sup> Burgot, J. L., & Burgot, J. L. (2012). Buffer solutions. *Ionic equilibria in analytical chemistry*, 107-118.

<sup>4</sup> Burgot, J. L., & Burgot, J. L. (2012). Buffer solutions. *Ionic equilibria in analytical chemistry*, 107-118.

<sup>5</sup> Leveling, T. (2002). *The relationship between pH and conductivity in a Lithium Contaminated, De-ionized water system* (No. FERMILAB-PBAR-NOTE-674). Fermi National Accelerator Lab.(FNAL), Batavia, IL (United States).



Ca hver tredje måned ble tre sett med buffere og justert vann tatt frem og tint til romtemperatur for å måle løsningsenes pH og konduktivitet. Det er fryst nok rensmiddel til at det kan måles frem til midten og slutten av 2026: Siste måling vil etter planen være i juli 2026 for bufferløsningene og i desember 2026 for justert vann.

Fire sett med justert vann ble også satt i romtemperatur fra starten av prosjektet. Disse settene skal fungere som en referanse/sammenligningsgrunnlag for settene som er fryst ned.

## 5 Resultatene så langt

### 5.1 Bufferløsningene

Det er velkjent at pH i konvensjonelle buffere kan endres med temperaturen. I frossen tilstand kan funksjonen til buffere bli forstyrret av en rekke fryseinduserte spenninger<sup>6</sup>, økt konsentrasjon av oppløste stoffer på grunn av fjerning av vann<sup>7</sup>, slik som fraksjonert krystallisering av komponentene<sup>8</sup> og frysekonsentrasjon og Workman-Reynold-effekten<sup>9</sup>. Frysing omfatter en kompleks serie av hendelser, det første stadiet er veksten av iskrystallene, som driver ut alle oppløste stoffer til iskorngrensene; i dette området konsentrerer de oppløste stoffene seg og danner en frysekonsentrert løsning (FCS) i venene også kjent som «triple cross».<sup>10</sup>

Dato for måling	Buffer pH 5,5	Buffer pH 7	Buffer pH 8,5	Buffer pH 5,5 med sitronsyre	Buffer pH 7 med sitronsyre	Buffer pH 8,5 med sitronsyre
21.07.2022	5,5	6,9	8,4	5,5	6,9	8,5
10.11.2022	5,5	8,6	8,4	5,6	6,9	8,4
23.01.2023	5,5	8,7	8,6	5,5	7,2	8,6
24.04.2023	5,5	8,7	8,4	5,5	7,0	8,6
20.10.2023	5,6	8,5	8,7	5,5	7,1	8,7

Tabell 1: Bufferløsningene, måling av pH.

<sup>6</sup> Authelin, J. R., Rodrigues, M. A., Tchessalov, S., Singh, S. K., McCoy, T., Wang, S., & Shalae, E. (2020). Freezing of biologicals revisited: scale, stability, excipients, and degradation stresses. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 109(1), 44-61.

<sup>7</sup> Vetráková, L., Vykoukal, V., & Heger, D. (2017). Comparing the acidities of aqueous, frozen, and freeze-dried phosphate buffers: Is there a "pH memory" effect? *International journal of pharmaceuticals*, 530(1-2), 316-325.

<sup>8</sup> Heger, D., Govindarajan, R., Lu, E., Ewing, S., Lay-Fortenbery, A., Yuan, X., ... & Shalae, E. (2023). Beyond pH: Acid/Base Relationships in Frozen and Freeze-Dried Pharmaceuticals. In *Principles and Practices of Lyophilization in Product Development and Manufacturing* (pp. 39-61). Cham: Springer International Publishing.

<sup>9</sup> Imrichová, K., Veselý, L., Gasser, T. M., Loerting, T., Neděla, V., & Heger, D. (2019). Vitrification and increase of basicity in between ice Ih crystals in rapidly frozen dilute NaCl aqueous solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 151(1).

<sup>10</sup> Vetráková, L., Neděla, V., Runštuk, J., & Heger, D. (2019). The morphology of ice and liquid brine in an environmental scanning electron microscope: a study of the freezing methods. *The Cryosphere*, 13(9), 2385-2405; Susrisweta, B., Veselý, L., Štůsek, R., Hauptmann, A., Loerting, T., & Heger, D. (2023). Investigating freezing-induced acidity changes in citrate buffers. *International journal of pharmaceuticals*, 643, 123211.

pH-Målingene (se tabell 1) viser at bufferløsningene har holdt seg stort sett stabile over de første målingene. I bufferløsninger med pH 7,0 hadde imidlertid pH-verdien økt betydelig fra en gjennomsnittlig pH på 6,9 til 8,6. Deretter har målingene holdt seg nokså jevnt på en forhøyet pH. Den aktuelle bufferløsningen inneholder natriumbikarbonat og HCl. En vitenskapelig artikkel fra Kolhe et al.<sup>11</sup> viser at en "Tris-HCl" bufferløsning øker pH etter frysing på ca. 1,2 enheter. Initiell pH for bufferen er rundt 7,37, mens etter frysing/tining øker verdien av pH til 8,54. I vårt tilfelle observerer vi en høyere økning på 1,7 enheter i løsningsens pH. Bufferen viser derfor en tendens til å bevege seg mot alkalisk pH når den fryses. Det ville imidlertid være mer nøyaktig å gjenta eksperimentet for en slik løsning for å observere et mer statistisk signifikant resultat.

Interessant nok presenterer bufferløsningen med samme pH, men med sitronsyre til stede, en normal trend for pH-målingene. Dette kan forklares med at karboksylsyrer, som eddiksyre, ravsyre og sitronsyre, viser svært lave endringer i pH som funksjon av temperatur (lav  $dpK_a/dT$  koeffisient)<sup>12</sup>. Som vist eksperimentelt av Kolhe et al.<sup>13</sup> viser en veldig svak avhengighet av  $pK_a$  på temperaturen i løsningstilstand. Derfor spiller ikke syrestyrken noen rolle når det gjelder endringer i pH i forhold til temperatur for karboksylsyrer. Sitronsyre har i tillegg fordelen av å ikke krystalliseres under fryseprosessen.<sup>14</sup>

De andre løsningene har kun små avvik, og avvikene ser ut til å gå i begge retninger så det er ikke mulig å se noen trend.

De oppnådde resultatene er svært relevante og viser at fryseprosessen for bufferløsningene i våre eksperimenter ikke påvirker det endelige pH-resultatet i nevneverdig grad. Bortsett fra bufferløsningen ved pH 7, viser ikke løsningene signifikante endringer i pH.

Mens pH holdt seg konstant etter tining, ble større endringer i konduktivitet observert. Dette er generelt svært avhengig av buffersystemet som er brukt.<sup>15</sup>

---

<sup>11</sup> Kolhe, P., Amend, E., & K. Singh, S. (2010). Impact of freezing on pH of buffered solutions and consequences for monoclonal antibody aggregation. *Biotechnology progress*, 26(3), 727-733.

<sup>12</sup> Kolhe, P., Amend, E., & K. Singh, S. (2010). Impact of freezing on pH of buffered solutions and consequences for monoclonal antibody aggregation. *Biotechnology progress*, 26(3), 727-733.

<sup>13</sup> Kolhe, P., Amend, E., & K. Singh, S. (2010). Impact of freezing on pH of buffered solutions and consequences for monoclonal antibody aggregation. *Biotechnology progress*, 26(3), 727-733.

<sup>14</sup> Shalaev, E. Y., Johnson-Elton, T. D., Chang, L., & Pikal, M. J. (2002). Thermophysical properties of pharmaceutically compatible buffers at sub-zero temperatures: implications for freeze-drying. *Pharmaceutical research*, 19, 195-201.

<sup>15</sup> Spadiut, O., Gundinger, T., Pittermann, B., & Slouka, C. (2020). Spatially resolved effects of protein freeze-thawing in a small-scale model using monoclonal antibodies. *Pharmaceutics*, 12(4), 382; Wöll, A. K., Schütz, J., Zabel, J., & Hubbuch, J. (2019). Analysis of phase behavior and morphology during freeze-thaw applications of lysozyme. *International Journal of Pharmaceutics*, 555, 153-164.

Dato for måling	Buffer pH 5,5	Buffer pH 7	Buffer pH 8,5	Buffer pH 5,5 med sitronsyre	Buffer pH 7 med sitronsyre	Buffer pH 8,5 med sitronsyre
21.07.2022	2,0	3,2	1,0	0,8	4,7	1,5
10.11.2022	1,9	4,2	1,2	1,2	6,0	1,9
23.01.2023	1,8	3,1	0,8	0,9	4,7	1,4
24.04.2023	1,6	3,1	1,1	1,0	5,0	1,5
20.10.2023	1,9	3,4	1,0	0,8	5,3	1,6

Tabell 2: Bufferløsningene, måling av konduktivitet. (mS/cm)

Avslutningsvis ser bufferløsningen ved pH 7 (uten sitronsyre) ut til å være den mest problematiske. Det er imidlertid ikke klart om de høye variasjonene i pH er relatert spesifikt til de kjemiske komponentene i denne bufferløsningen, eller om det er et problem relatert til fryse-/tinnings syklusen.

Ytterligere tester bør utføres for å forstå variablene som kan være involvert i endringene som ble registrert.

## 5.2 «Justert vann»-løsningene

Løsningene med justert vann ble produsert og fryst i desember 2022. Det er brukt eddiksyre i løsningene, og den har en pKa på 4.756. (se tabell 3). pH-målingene som er utført så langt, viser en ganske stabil trend over tid. Variasjonen i pH er svært liten og er lavere enn 1 enhet (<1).

Dato	pH 5 + 6000 $\mu$ Sv	pH 5 + 1000 $\mu$ Sv	pH 6,5 + 6000 $\mu$ Sv	pH 6,5 + 1000 $\mu$ Sv
12/13.12.2022	5,0	5,0	6,5	6,5
15.03.2023	4,9	5,0	6,6	6,9
14.09.2023	4,9	5,0	6,3	6,9

Tabell 3. Justert vann, måling av pH, \* justert vann med pH 5 er også en bufferløsning

Når det gjelder konduktivitet, er de oppnådde resultatene i tråd med de forventede verdiene for konduktivitet for både 6000  $\mu$ S og 1000  $\mu$ S justert vann. Variasjonene i konduktivitet er svært små og lavere enn 1 enhet (<1).

Dato	pH 5 + 6000 $\mu$ Sv	pH 5 + 1000 $\mu$ Sv	pH 6,5 + 6000 $\mu$ Sv	pH 6,5 + 1000 $\mu$ Sv
12/13.12.2022	6,2	1,0	5,5	1,0
15.03.2023	5,8	0,9	4,4	0,8
14.09.2023	6,5	1,2	5,9	1,2

Tabell 4. Justert vann, måling av konduktivitet, \* justert vann med pH 5 er også en bufferløsning

## **6 Formidling av prosjektet**

Prosjektet formidles på NIKUs internettside. Det er dessuten formidlet på et webinar for skandinaviske konservatorer høsten 2022, og det er planer om nytt foredrag blant NKF-N (Nordisk Konservatorforbund – den norske seksjonen) sine medlemmer i 2024.

## **7 Veien videre.**

Det er fremdeles løsninger i fryseboksen. De gjenværende løsningene vil tines og måles med ca 3 mnd mellomrom for å samle mer data. Det lages en ny buffer 7 løsning. Kontrolløsningene som står i romtemperatur skal også måles.



Norsk institutt for kulturminneforskning er et uavhengig forsknings- og kompetansemiljø med kunnskap om norske og internasjonale kulturminner.

Instituttet driver forskning og oppdragsvirksomhet for offentlig forvaltning og private aktører på felter som by- og landskapsplanlegging, arkeologi, konservering og bygningsvern.

Våre ansatte er konservatorer, arkeologer, arkitekter, ingeniører, geografer, etnologer, samfunnsvitere, kunsthistorikere, forskere og rådgivere med spesiell kompetanse på kulturarv og kulturminner.

[www.niku.no](http://www.niku.no)

## NIKU Rapport 330

**NIKU hovedkontor**  
Storgata 2  
Postboks 736, Sentrum  
0105 OSLO  
Telefon: 23 35 50 00

**NIKU Tønsberg**  
Farmannsveien 30  
3111 TØNSBERG  
Telefon: 23 35 50 00

**NIKU Bergen**  
Dreggsallmenningen 3  
Postboks 4112, Sandviken  
5835 BERGEN  
Telefon: 23 35 50 00

**NIKU Trondheim**  
Kjøpmannsgata 1b  
7013 TRONDHEIM  
Telefon: 23 35 50 00

**NIKU Tromsø**  
Framsenteret  
Hjalmar Johansens gt. 14  
9296 TROMSØ  
Telefon: 77 75 04 00