

Staatliche Museen zu Berlin
Preussischer Kulturbesitz
Rathgen-Forschungslabor

**Detoxifizierung Holzschutzmittel belasteter national
wertvoller Kunstobjekte mit Farbfassungen und
Oberflächenveredelungsschichten am Beispiel des
Epitaphs von Döben und des
Heiligen Grabes des Stiftes Neuzelle**

Abschlussbericht zum Projekt,
gefördert unter dem Az 17314 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Projektteam unter der Leitung von
Dr. Achim Unger

Berlin, September 2003

Inhaltsverzeichnis

		Seite
0	Zusammenfassung	6
1	Einleitung	7
2	Hauptteil	9
2.1	Detoxifizierung durch superkritisches Kohlendioxid	9
2.1.1	Charakterisierung des Modellobjektes	9
2.1.2	Eigenschaften von superkritischem Kohlendioxid	10
2.1.3	Aufbau und Inbetriebnahme einer Sichtzellenanlage	11
2.1.4	Versuche in der Sichtzellenanlage	12
2.1.4.1	Zielstellung	12
2.1.4.2	Probenauswahl und –vorbereitung	12
2.1.4.3	Versuchsdurchführung	12
2.1.4.4	Ergebnisse und Diskussion	13
2.1.5	Versuche in einer 5L-UHDE-Anlage	14
2.1.5.1	Zielstellung	14
2.1.5.2	Probenauswahl und –vorbereitung	14
2.1.5.3	Versuchsdurchführung	15
2.1.5.4	Ergebnisse und Diskussion	15
2.1.6	Versuche in einer Anlage der Oregon State University (USA)	17
2.1.6.1	Zielstellung	17
2.1.6.2	Probenauswahl und –vorbereitung	17
2.1.6.3	Versuchsdurchführung	17
2.1.6.4	Ergebnisse und Diskussion	20
2.1.7	Pilotversuch zur Dekontamination des Modellobjektes in einer 245L-Technikumsanlage	22
2.1.7.1	Zielstellung	22
2.1.7.2	Vorbereitung der Versuche	23
2.1.7.3	Versuchsdurchführung	23
2.1.7.4	Ergebnisse und Diskussion	24
2.1.8	Testversuche zur Detoxifizierung ethnologischer Objekte aus den Staatlichen Museen zu Berlin	30
2.1.8.1	Zielstellung	30
2.1.8.2	Probenauswahl und –vorbereitung	31
2.1.8.3	Versuchsdurchführung	31
2.1.8.4	Ergebnisse und Diskussion	32
2.1.9	Schlussfolgerungen und Ausblick	32
2.2	Detoxifizierung durch flüssige Entgiftungsmittel	34
2.2.1	Charakterisierung des Modellobjektes	34
2.2.2	Zusammensetzung der Entgiftungsmittel	35
2.2.3	Wirkprinzip der Entgiftungsmittel	36
2.2.4	Nachweis des Detoxifizierungseffektes	36
2.2.4.1	Zielstellung	36
2.2.4.2	Beschreibung des mobilen Röntgenfluoreszenz (RFA)- Spektrometers „ArtTAX“	37
2.2.4.3	Messmethodik	38
2.2.5	Laborversuche zum Einsatz der Entgiftungsmittel	38
2.2.5.1	Zielstellung	38
2.2.5.2	Probenauswahl und –vorbereitung	39
2.2.5.3	Versuchsdurchführung	39
2.2.5.4	Ausgewählte Ergebnisse und Diskussion	40

	Seite	
2.2.5.4.1	Chlor-Zählrate von Holz	40
2.2.5.4.2	Biozidverteilung über den Holzquerschnitt	41
2.2.5.4.3	Korrelation zwischen Chlor-Zählrate und Biozidgehalt	42
2.2.5.4.4	Eindringverhalten der Entgiftungsmittel	43
2.2.5.4.5	Dekontaminationsgrad und Transportvorgänge	44
2.2.5.4.6	Wirksamkeit von Entgiftungsmitteln und –technologien	45
2.2.5.4.7	Behandlung des Modellobjektes mit Entgiftungsmitteln	50
2.2.5.4.8	Detoxifizierungstechnologie für das Vakuumwasch-Verfahren	50
2.2.6	Praxisversuche unter Einsatz des Vakuumwasch-Verfahrens	51
2.2.6.1	Einsatz des Vakuumwasch-Verfahrens am Modellobjekt	51
2.2.6.2	Versuche zur Detoxifizierung von Holzbauteilen in Dachstühlen	52
2.2.7	Schlussfolgerungen und Ausblick	54
2.3	Testversuche zur Detoxifizierung mit Mikrowellen	54
2.3.1	Zielstellung	54
2.3.2	Probenauswahl und –vorbereitung	54
2.3.3	Versuchsdurchführung	55
2.3.4	Ergebnisse und Diskussion	55
2.3.5	Schlussfolgerungen und Ausblick	57
3	Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation	58
4	Fazit	58
5	Projektbezogene Publikationen	59
6	Abbildungsverzeichnis	60
7	Tabellenverzeichnis	62
8	Abkürzungsverzeichnis	63

0 Zusammenfassung

Das Projekt befasste sich mit der Entwicklung von Detoxifizierungstechnologien und der Überprüfung ihrer Praxistauglichkeit für mit Holzschutzmitteln kontaminiertes Kunst- und Kulturgut mit und ohne Farbfassung bzw. Oberflächenveredelung. Im Zentrum standen solche Holzgegenstände und –bauteile, die mit öligen Alt-Holzschutzmitteln auf der Basis von Organochlor-Bioziden wie DDT, Lindan und PCP behandelt worden waren. Die zu erarbeitenden Detoxifizierungstechnologien sollten sowohl auf mobiles Kunst- und Kulturgut als auch auf großformatige oder ortsfeste Holzkonstruktionen (z.B. bemalte Holztafeln oder Dachstühle) anwendbar sein.

Als Modellobjekte wurden die bemalten Figuren eines Epitaphs aus der Dorfkirche von Döben (Krs. Grimma) aus dem Fundus des Landesamtes für Denkmalpflege Sachsen und einseitig gefasste Bildtafeln des „Heiligen Grabes“ aus dem Stift Neuzelle in Zusammenarbeit mit dem Brandenburgischen Landesamt für Denkmalpflege ausgewählt. In die Untersuchungen waren aber auch ethnologische Objekte der Staatlichen Museen zu Berlin sowie Teile der Wandtäfelung des Grünen Gewölbes aus dem Residenzschloss Dresden und ausgewählte Elemente der Dachkonstruktion des Gotischen Hauses im Wörlitzer Park einbezogen. Zu den umfangreichen Ergebnissen trugen folgende Partner bei:

- Landesamt für Denkmalpflege (LfD) Sachsen Dresden (Herr Eisbein, Frau Kelm),
- Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege (BLFD) Wünsdorf (Herr Menrad, Herr Ziems, Frau Stachat),
- Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor (Herr Dr. Unger, Frau Krug),
- Kulturstiftung Dessau-Wörlitz (Herr Hartmann)
- Fraunhofer Institut UMSICHT Oberhausen (Herr Weber, Herr Jelen, Herr Michalski, Frau Dr. Möhle),
- TU Berlin, Institut für anorganische und analytische Chemie (Herr Dr. Bartoll, Frau Dr. Stege),
- TU München, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft (Herr Ulmer),
- Oregon State University Corvallis, Forest Product Laboratory (Herr Dr. Kang Sungmo, Herr Prof. Dr. Morrell),
- Firma bhd Bautenschutz und Hygienesdienstleistung GmbH Dresden (Herr Föckel),
- Firma Messer Griesheim GmbH Krefeld (Herr Berger, Herr Gockel),
- Firma MTB Mikrowellen Technik Bauwerkserhaltung GmbH Berlin (Herr Steinbach, Frau Hoffmann),
- Firma Püschner Hartmannsdorf/Sachsen (Herr Püschner).

Für die Dekontamination von transportablen Einzelobjekten mit Oberflächenveredelungsschichten wurde die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid gewählt. Als Probematerial dienten Holzteile mit unterschiedlichen originalen Farbfassungen aus dem Bestand des LfD Sachsen, aber auch Prüfkörper mit rezenten Farbfassungen. Für die Experimente wurde am Fraunhofer Institut UMSICHT Oberhausen eine Sichtzellenanlage gebaut, mit der insbesondere das Verhalten einzelner natürlicher Harze untersucht wurde. Weitere Versuche in Oberhausen fanden in einer 5L-UHDE-Anlage statt. In dieser Anlage wurde vor allem das Verhalten der Farbfassungen und des Holzträgers unter wechselnden Verfahrensbedingungen untersucht und eine Optimierung vorgenommen. Im Ergebnis reagierten Leim- und Casein-tempera-Fassungen weniger empfindlich auf die Behandlung als Öl/Harz gebundene Farbfassungen und Vergoldungen. Bei einigen Pigment/Bindemittelsystemen kam es zu Veränderungen der Helligkeit. Beispielweise zeigten von 31 unterschiedlichen Fassungen 9 eine Aufhellung und 7 eine Verdunkelung/Vergrauung. Polituren, insbesondere solche auf Schellackbasis, verloren in den meisten Fällen ihren Glanz. Der Biozid-Abreicherungsgrad lag im Labormaßstab je nach Fassungs-system bei 60% - 90%. Die Figuren des Epitaphs von Döben wurden auf der Grundlage der im Labor ermittelten Verfahrensparameter in der Technikumsanlage der Firma Messer in Krefeld dekontaminiert. *Ad oculos* waren die Figuren hinsichtlich Form, Oberflächenbeschaffenheit und Farbgebung unverändert. Der Dekontamina-

tionsgrad betrug je nach Verfahrensregime mehr als 90%. Zwei der Figuren wurden am LfD Sachsen restauriert. Die Ergebnisse der Dekontamination flossen in einen Patententwurf ein und sind die Basis für den geplanten Aufbau einer zentralen Großanlage. Ethnologische Objekte aus den Staatlichen Museen zu Berlin, die Arsen- und Quecksilberverbindungen enthielten, ließen sich in Testversuchen erfolgreich dekontaminieren.

Zur Detoxifizierung holzsichtiger Flächen wurden zahlreiche im Handel befindliche Reinigungsmittel hinsichtlich ihres Lösevermögens für Organochlor-Biozide geprüft. Dabei fanden insbesondere solche Systeme Beachtung, die in Verbindung mit Wasser Emulsionen bildeten. Zwei der emulgierbaren Reinigungsmittel (im Folgenden als Entgiftungsmittel bezeichnet) sowie selbst hergestellte Gemische zeigten ein hohes Biozid-Lösevermögen und wurden in Bezug auf ihr generelles Verhalten und ihre Wirksamkeit an kontaminierten Holzobjekten näher untersucht. Als Markerelement diente das in den Bioziden enthaltene Chlor, dessen Verteilung auf der Oberfläche und im Inneren des Holzes mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) ermittelt wurde. Dadurch konnten der Biozidbelastungsgrad vor und nach einer Detoxifizierungsmaßnahme und die dabei ablaufenden Transportprozesse erfasst werden. Eine Korrelation zwischen der Chlor-Zählrate und des durch Gaschromatographie ermittelten Biozidgehaltes in mg/kg ließ sich dann herstellen, wenn ein Biozid allein oder in großem Überschuss vorlag und eine homogene Verteilung im Holz vorhanden war oder nachträglich vorgenommen wurde.

Mit Hilfe der Mikro-RFA wurden zahlreiche technologische Varianten der Detoxifizierung unter Einbeziehung der flüssigen Entgiftungsmittel und des Vakuumwasch-Verfahrens untersucht und im Hinblick auf solche Alt-Holzschutzmittel wie Hylotox 59 oder Hylotox IP optimiert. Dabei konnten Dekontaminationsgrade von ca. 80% – 90% erreicht werden. Zur Überprüfung der Praxistauglichkeit der neu entwickelten Entgiftungstechnologien, die in einer Patentanmeldung ihren Niederschlag fanden, wurde an ausgewählten Holzkulissen des Heiligen Grabes aus dem Stift Neuzelle und im Dachstuhl des Gotischen Hauses im Wörlitzer Park eine partielle Dekontamination der oberflächennahen Zone durchgeführt.

In Testversuchen wurde geprüft, ob sich mit Hilfe von Mikrowellen die im Holz befindlichen Biozide und Lösemittelreste an die Oberfläche transportieren lassen und von dort abgesaugt werden können. Es zeigte sich, dass unter Verwendung von Flachantennen, mit denen eine Temperatur von etwa 80°C im Holzinneren erzeugt werden kann, die Biozide an die Holzoberfläche wandern und dort ein Ausgasen stattfindet. Die Anwendbarkeit und Effektivität dieser lösemittelfreien Variante der Dekontamination sollte künftig in einem eigenständigen Projekt näher untersucht werden.

1 Einleitung

Ausgehend vom DBU-Projekt Az 08118 mit dem Titel „Dekontaminierung ölicher, chlorkohlenwasserstoffhaltiger Holzschutz- und Holzfestigungsmittel aus musealen und denkmalgeschützten Objekten“ (Abschlussbericht 2000), in dem verschiedene Möglichkeiten der Biozidabreicherung und Schadstoffmaskierung untersucht wurden, befasst sich das vorliegende Projekt mit zwei aussichtsreichen Verfahren der Entfernung von Alt-Holzschutzmitteln aus Kunst- und Kulturgut. Es handelt sich dabei um

1. die Anwendung der Supercritical Fluid Extraction (SFE) mit Kohlendioxid auf mobile Objekte in geschlossenen Anlagen mit Kreislaufführung
2. den Einsatz des Vakuumwasch-Verfahrens an Holzschutzmittel behandelten großformatigen oder ortsfesten Holzobjekten bzw. –bauteilen unter Verwendung von Wasser und emulgierbaren Entgiftungsmitteln.

Für die SFE mit Kohlendioxid wurde ein Epitaph mit Farbfassung aus der Dorfkirche von Döben (Sachsen) ausgewählt. Als Modellobjekt für die Anwendung des Vakuumwasch-Verfahrens in Verbindung mit flüssigen Entgiftungsmitteln dienten einseitig bemalte Kulissen aus dem Stift Neuzelle (Brandenburg). Damit war von vornherein die Praxisrelevanz der Untersuchungen gesichert. Die beiden Modellobjekte sollten den Abschluss zahlreicher zielgerichteter Experimente im Labor- und Technikumsmaßstab bilden. Im Hinblick auf den Einsatz

von superkritischem Kohlendioxid war im Vorläuferprojekt Az 08118 geklärt worden, wie die kulturgutrelevanten Holzarten Kiefer, Fichte, Linde und Eiche prinzipiell zu behandeln sind, damit es zu keinen Schäden in Form von Verwerfungen und Rissen an ungefassten Vollholzobjekten kommt. Während der Laufzeit dieses Projektes sollte geklärt werden, wie eine hohe Dekontaminationsrate ohne Veränderung von Farbfassung und Holzmatrix erreicht werden kann. Es war zu prüfen, wie sich einzelne Verfahrensparameter auf unterschiedlich aufgebaute Farbfassungen, Oberflächenveredelungsschichten und Metallauflagen aus Gold, Silber und Schlagmetall auswirken und welchen Einfluss sie auf verschiedenartige Bindemittelsysteme ausüben. Der Biozid-Abreicherungsgrad sollte möglichst so hoch sein, dass sich keine erneuten Ausblühungen bilden und die absoluten Gehalte an DDT, Lindan und PCP im Holz nach der Behandlung bei < 100 mg/kg liegen. Bei harzhaltigen Nadelhölzern kommt es im Verlaufe der Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid zu Harzaustritten auf der Holzoberfläche. Dieser nachteilige Effekt sollte durch geeignete Verfahrensbedingungen verhindert oder wenigstens minimiert werden.

Da großformatige oder ortsfeste Holzobjekte nicht mit superkritischem Kohlendioxid detoxifiziert werden können, wurde für die Oberflächendekontamination das Vakuumwasch-Verfahren entwickelt und bisher Wasser als Reinigungsmittel eingesetzt. Weil sich DDT, Lindan und PCP nicht in Wasser lösen, wurden auf diese Weise lediglich die DDT-Kristalle und der biozidhaltige Staub auf der Holzoberfläche weitgehend entfernt. Unter der Holzoberfläche befindliches Biozid wurde nicht abgereichert. Für das Auswaschen/Auslaugen der Biozide aus dem Holz können organische Lösemittel eingesetzt werden. Mit ihnen lässt sich allerdings nur ein Teil der im Holz vorhandenen Biozide und Lösemittelreste des Alt-Holzschutzmittels entfernen. Der im Holz zurück bleibende Teil wird aber aktiviert und mobilisiert, so dass es unter dem Einfluss von Klimaschwankungen zu Migrationsvorgängen kommt, was zu einer erneuten Bildung von DDT-Kristallen auf der Holzoberfläche und zu einem verstärkten Ausgasen von PCP und Lindan aus dem Holz führt.

Einen besseren Ansatz zur Lösung des Problems bieten emulgierbare Entgiftungsmittel. Diese Mittel müssen in der Lage sein, DDT, Lindan und PCP in den oberflächennahen Holzschichten zu lösen. Anschließend werden die Biozide mit Wasser unter Emulsionsbildung ausgewaschen. Die Verwendung von Wasser trägt dazu bei, eine Sekundärkristallisation von noch im Holz verbliebenen, wasserunlöslichem DDT nach dem Auswaschprozess zu verhindern.

Die im Rahmen des Projektes zu lösende Aufgabe besteht darin, emulgierbare Entgiftungsmittel zu finden oder zu formulieren, welche die genannten Biozide aus dem Holz herauslösen, und eine entsprechende Technologie auf der Basis des Vakuumwasch-Verfahrens für ihre Anwendung auf kontaminierte Holzobjekte zu erarbeiten. Von besonderem Interesse ist dabei das Eindring-, Löse- und Transportverhalten des Entgiftungsmittels während des Dekontaminationsprozesses sowie der erzielbare Detoxifizierungsgrad nach der Emulsionsbildung und dem Auswaschen mit Wasser.

Der Gehalt an DDT, Lindan und PCP wird bisher gaschromatographisch bestimmt. Dazu müssen von den Objekten Proben entnommen werden, deren Aufarbeitung und Analyse relativ langwierig und teuer ist. Außerdem sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Probenanzahl und der Verteilung der Probenahmestellen mit einem relativ hohen statistischen Fehler belastet. Nicht invasiv arbeitende Schnellmethoden zur Charakterisierung des Belastungsgrades von Oberflächen und des Abreicherungsgrades stehen bislang nicht zur Verfügung. Da es sich bei den genannten Bioziden um Organochlor-Verbindungen handelt, kann Chlor als Markerelement dienen, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wird. Die Höhe der Chlor-Zählrate stellt ein Maß für den Kontaminationsgrad vor und nach einer Behandlung dar. Es sollte möglich sein, eine Korrelation zwischen der Chlor-Zählrate und dem Gehalt eines einzelnen Biozides (z.B. DDT) herzustellen. Für die Untersuchungen stand ein neu entwickeltes, mobiles Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (Mikro-RFA) zur Verfügung mit dem Messungen an den Objekten direkt „vor Ort“ möglich sind.

Neben der Anwendung von superkritischem Kohlendioxid und von flüssigen Entgiftungsmitteln sollte auch versucht werden, weitere nicht mit Lösemitteln arbeitende Verfahren zur Dekontamination zu testen. Besondere Bedeutung kommt dabei physikalischen Verfahren zu. In diesem Zusammenhang erschien die Untersuchung der Wirkung von Mikrowellen von Interesse.

2 Hauptteil

2.1 Detoxifizierung durch superkritisches Kohlendioxid

2.1.1 Charakterisierung des Modellobjektes

Das LfD Sachsen bewahrt ein Epitaph aus der Dorfkirche von Döben bei Grimma (Sachsen) auf. Das gesamte Epitaph besteht aus 8 geschnitzten und farbig gefassten Skulpturen aus Lindenholz und stellt eine Familie dar, die aus einem Vater, zwei Müttern und 5 Kindern besteht.

Die stilistisch nicht ganz einheitlichen Objekte lassen sich in die 2. Hälfte des 16. Jh. datieren. Sie zählen zu den wichtigsten Beispielen bildhauerischer Kunst jener Zeit im sächsischen Raum. Die Skulpturen tragen eine magere Temperafassung und weisen partiell Schäden durch Holz zerstörende Insekten auf (Abb. 1 u. 2).



Abb. 1: Epitaph von Döben (Sachsen)
Figur des Vaters



Abb. 2: Epitaph von Döben (Sachsen)
Figur einer Mutter

Wahrscheinlich fand zu Beginn des 20. Jh. die letzte Restaurierung der Figuren statt, bei der sie vollständig übermalt wurden. Zur Bekämpfung eines Anobienbefalls wurden sie 1960 mit dem Schädlingsbekämpfungsmittel „Duotex-Spezial“, einem DDT-haltigen Präparat, getränkt. Im Laufe der Jahre hat sich auf der polychromen Oberfläche der Objekte ein Belag aus DDT-Kristallen gebildet. Zwischenzeitlich vom LfD durchgeführte Reinigungsversuche zur Entfernung der gesundheitsgefährdenden Ausblühungen mit organischen Lösemitteln waren nicht von Erfolg gekrönt. Vielmehr kam es nach der Beseitigung der DDT-Kristalle zu einer sich über Monate und Jahre hinziehenden Nachkristallisation. Die DDT- und Lindan-Gehalte sind in Tab. 1 enthalten.

Tabelle1: Abmessungen, Massen und Biozidgehalte der Epitaph-Figuren

Nr.	Figur	Höhe [cm]	Querschnittsfläche (ca.) [cm x cm]	Masse [g]	Gehalt [mg/kg]	
					DDT	Lindan
1	Vater	70	41 x 22	ca. 12000	23629	80
2	Mutter 1	68	32 x 27	ca. 9000	2270	11
3	Mutter 2 ohne Kopf	54	35 x 30	ca. 7000	1214	804
4	Tochter	54	35 x 24	4247	3082	12
5	Sohn	43	23 x 23	2311	9487	411
6	Sohn ohne Kopf	35	20 x 20	1903	3888	13
7	Sohn	31	20 x 15	1135	9875	33
8	Kind ohne Kopf	25	18 x 17	886	1975	19

2.1.2 Eigenschaften von superkritischem Kohlendioxid

Werden Flüssigkeiten und Gase unter Druck erhitzt, so erreichen sie oberhalb des kritischen Punktes, der durch die kritische Temperatur, den kritischen Druck und die kritische Dichte charakterisiert ist, den sogenannten über- oder superkritischen Zustand. Am kritischen Punkt endet die Dampfdruckkurve, die den Bereich markiert, in dem Flüssigkeit und Dampf miteinander im Gleichgewicht stehen. Für Kohlendioxid sind die Werte für die kritische Temperatur ($T_c = 31,06 \text{ }^\circ\text{C}$), den kritischen Druck ($p_c = 73,83 \text{ bar}$) und die kritische Dichte ($\rho_c = 0,47 \text{ g/cm}^3$) relativ leicht zu erreichen. Das Phasendiagramm für Kohlendioxid (Abb. 3) verdeutlicht noch einmal die Zusammenhänge.

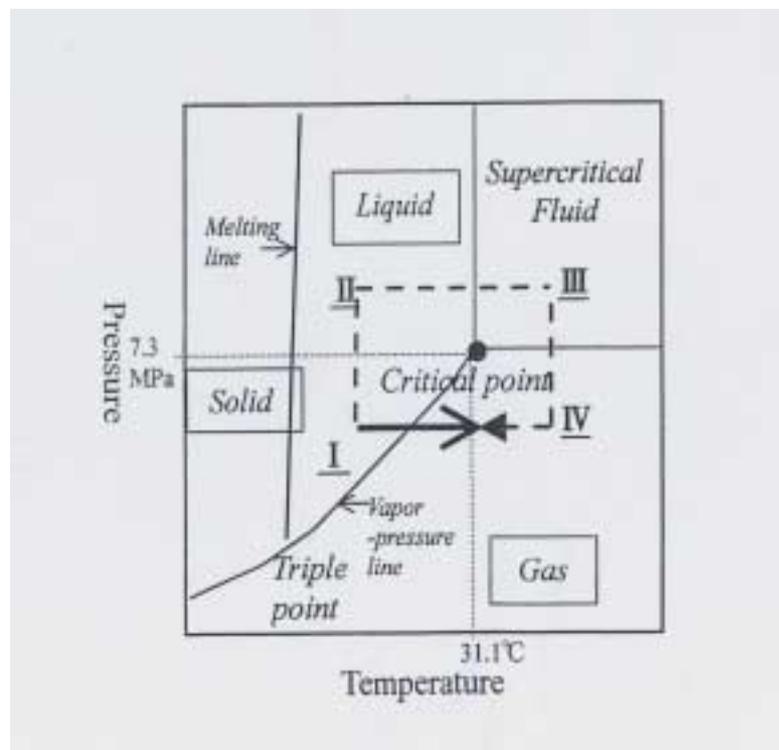


Abb. 3: Phasendiagramm des Kohlendioxids

Überkritische Fluide weisen gegenüber echten Flüssigkeiten eine geringere Dichte, niedrigere Viskosität und Oberflächenspannung sowie einen höheren Diffusionskoeffizienten auf. Diese Eigenschaften bewirken ein hervorragendes Lösevermögen für zahlreiche Substanzen. Besonders geeignet ist superkritisches Kohlendioxid (SC-CO₂) für die Extraktion von Stoffen aus porigen Materialien wie Kaffee, Tee, Gewürzpflanzen oder Holz geeignet. Fett- und öllösliche Biozide wie DDT, Lindan und PCP lösen sich ebenfalls gut in SC-CO₂ (Abb. 4).

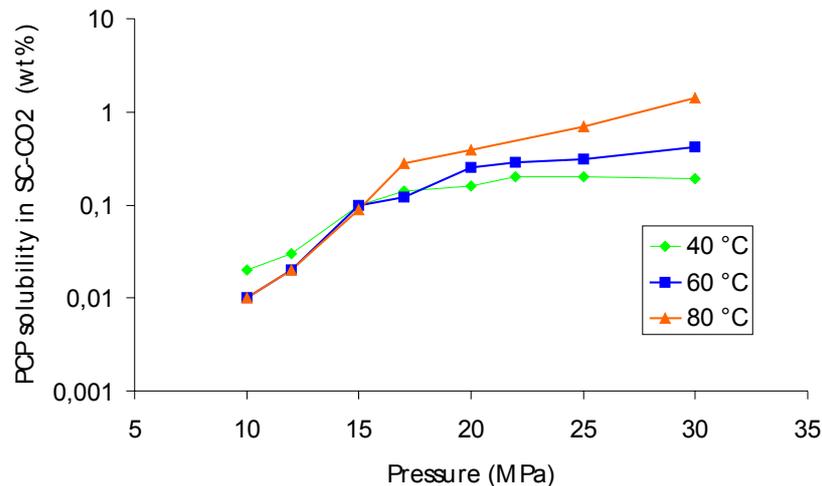


Abb. 4: Löslichkeit von Pentachlorphenol (PCP) in superkritischem Kohlendioxid

Somit können ölige Holzschutzmittel mit diesen Gefahrstoffen aus dem Holz wieder entfernt und separiert werden. Allerdings lassen sich Holzhackschnitzel leichter dekontaminieren als Vollholzobjekte. Es ist jedoch auch der umgekehrte Vorgang, eine Imprägnierung des Holzes mit Schutzmitteln unter Verwendung von SC-CO₂, möglich. Dieser Weg wird gegenwärtig zur Reduzierung der Schutzmittelmenge und ihrer gleichmäßigeren Verteilung insbesondere bei schwer tränkbareren Holzarten beschränkt.

Die Löslichkeit bestimmter Stoffe in SC-CO₂ kann durch die Zugabe geringer Mengen von Cosolventien/ Modifiern verbessert werden. Als Cosolventien werden vor allem organische Lösemittel wie z.B. Methanol oder Ethanol eingesetzt.

2.1.3 Aufbau und Inbetriebnahme einer Sichtzellenanlage

Für die Optimierung der Verfahrensparameter wurde eine 150 mL Sichtzellenanlage (Abb. 5) am Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen aufgebaut (Jelen et al. 2003). Sie erlaubte eine genaue Steuerung des Extraktionsprozesses bei gleichzeitiger visueller Beobachtung der auftretenden Phänomene.

Flüssiges Kohlendioxid wurde mit Hilfe einer Kolbenpumpe (Maximator MSF 72) P1 bis auf einen Druck von 400 bar komprimiert, dann in einen Wärmeaustauscher E2 auf eine Temperatur von 40°C - 70°C gebracht, so dass superkritische Bedingungen vorlagen. Anschließend gelangte das SC-CO₂ in die Hochdruck-Sichtzelle A1 mit der zu untersuchenden Probe. Dort konnte das Probematerial kontinuierlich extrahiert werden. Die extrahierten Holzschutzmittelbestandteile wurden in einem Aktivkohlefilter A2 aufgefangen.



Abb. 5: Sichtzellenanlage des Fraunhofer Instituts UMSICHT

2.1.4 Versuche in der Sichtzellenanlage

2.1.4.1 Zielstellung

In Screening-Versuchen sollte das Verhalten von verschiedenen reinen Naturharzen, synthetischen Harzen, ausgehärtetem Anlegeöl und Metallaufträgen unter verschiedenen Bedingungen (Druck, Temperatur) in SC-CO₂ beobachtet und eine Minimierung nachteiliger Effekte erreicht werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die eintretenden Veränderungen bei einer schnellen und langsamen Entspannung in der Extraktionszelle gelegt.

2.1.4.2 Probenauswahl und –vorbereitung

Für eine erste Versuchsserie wurden kleine Stückchen folgender reiner Naturharze verwendet:

Bernstein, Cellodammar, Gummikopal, Kolophonium, Mastix, Rubinschellack und Sandarak. Als synthetisches Harz kam Paraloid B 72 zum Einsatz. Weiterhin wurde das Anlegeöl Mixture Rapid, das auf einem Holzstück aufgestrichen war, nach seiner Aushärtung getestet. Die Substanzen wurden vor und nach dem Versuch auf innere Risse und ihre Oberflächenbeschaffenheit untersucht und fotografisch erfasst. Dazu wurden die Harzstückchen an einer Seite angebrochen, wodurch mit Ausnahme des Paraloid eine klare Bruchfläche entstand. Außerdem wurde die Masse vor und nach dem Versuch bestimmt.

Die zweite Versuchsserie umfasste mit Schlagmetall versehene Holzproben. Sie hatten einen Kreidegrund, auf den mittels Anlegeöl das Schlagmetall aufgebracht worden war.

2.1.4.3 Versuchsdurchführung

Bei den Harz-Versuchen mit schneller Entspannung wurden folgende Bedingungen eingestellt:

- Start mit 55 bar (Druck in der Gasflasche)
- Druckaufbau auf 350 bar, Dauer 7 min, Temperatur 40°C
- Beibehaltung von 350 bar für 5 min
- Druckabbau auf 0 bar, Dauer ca. 10 min

Für die Versuche mit langsamer Entspannung unter Verwendung von Kolophonium und Paraloid B 72 wurden die Bedingungen variiert. Beispielhaft soll folgendes Verfahrensregime wiedergegeben werden:

- Temperierung (35°C) und Start mit 55 bar
- Druckaufbau auf 350 bar für 5 min
- Beibehaltung von 350 bar für 5 min
- Druckabbau auf 0 bar, Dauer 5 h

Druckabbau-Zyklus

20 bar/min von 350 bar auf 160 bar

7 bar/min von 160 bar auf 100 bar

0,4 bar/min von 100 bar auf 22 bar

0,24 bar/min von 22 bar auf 1 bar

Die Proben mit den Vergoldungen wurden einem Druck von 350 bar und einer Temperatur von 40°C ausgesetzt. Die Entspannung von 70 bar bis 0 bar erfolgte bei einer Temperatur von 35°C oder 18°C im Verlaufe von ca. 2-4 Stunden.

2.1.4.4 Ergebnisse und Diskussion

Das Verhalten der Harze bei schneller Entspannung wird in Tab. 2 wiedergegeben, wobei die Substanzen nach dem Grad der Veränderung geordnet sind.

Tabelle 2: Verhalten von reinen Harzen nach der Behandlung mit SC-CO₂

Nr.	Harz	Beginn der Veränderungen	Beschreibung
1	Bernstein		keine Veränderungen
2	Rubinschellack		keine Veränderungen
3	Gummikopal	nach dem Versuch	Blasenbildung an der Bruchstelle
4	Sandarak	nach dem Versuch	leicht milchig; rau an der Bruchstelle; geringe Rissbildung
5	Mastix	10 bar 0 bar	Blasenbildung an der Bruchstelle; leichte Explosionen an der gesamten Oberfläche
6	Cellodammar	nach dem Versuch	ganzflächige Explosionen an der Oberfläche
7	Kolophonium	166 bar 0 bar	leichte Rauheit der Bruchstelle; Oberfläche explodiert
8	Paraloid B 72	10 bar	kräftige Explosion des gesamten Harzes
9	Anlegeöl Mixtion Rapid	125 bar	Lack erweicht und bildet Blasen

Danach zeigen nur Bernstein und Rubinschellack keine visuellen Veränderungen. Allerdings ist aus früheren Versuchen bekannt, dass Schellackoberflächen matt werden. Für die Versuche mit langsamer Entspannung wurden Kolophonium und Paraloid B 72 ausgewählt, weil diese Harze bei schneller Entspannung die größten Veränderungen aufwiesen. Versuchsbedingungen, die eine Minimierung der Veränderungen bewirken, müssen sich daher an diesen Harzen am augenscheinlichsten manifestieren. Es wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einem Erweichen der Harze und zur Blasenbildung führt. Je länger die Behandlungszeit, desto tiefer dringt das Kohlendioxid in das Innere der Harze ein. Die Folge sind Blasen und Explosionen im Inneren und auf der Oberfläche.

Bei den unter verschiedenen Verfahrensregimen durchgeführten Versuchen an Proben mit einer Schlagmetall-Auflage konnte festgestellt werden, dass in jedem Falle Veränderungen der Oberfläche stattfinden und diese während des Druckabbaus eintreten. Durch die stufenweise Entspannung und das Anhalten des Druckabbaus war es möglich zu beobachten, dass bei einem Druck von 85 bar die ersten Veränderungen eintreten, die sich beim weiteren Entspannen verstärken. Je langsamer der Druckabbau und je tiefer die dabei herrschende Temperatur ist, desto weniger verändert sich die Schlagmetallschicht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Naturharze, aber auch bestimmte synthetische Harze, ausgehärtete Anlegeöle und unter Verwendung von Anlegeölen hergestellte Metallauflagen anfällig gegenüber einer Behandlung mit SC-CO₂ sind. Die Veränderungen können zwar in der Entspannungsphase durch eine geschickte Druck-/Temperaturführung reduziert, aber nicht völlig vermieden werden.

2.1.5 Versuche in einer 5L-UHDE-Anlage

2.1.5.1 Zielstellung

In der 5L-UHDE-Anlage des Fraunhofer Instituts UMSICHT Oberhausen sollten verschiedene Trägermaterialien und Fassungssysteme mit und ohne Holzschutzmittelbehandlung, wie sie im Bereich der Denkmalpflege vorkommen, der Wirkung von SC-CO₂ ausgesetzt werden. Eventuell auftretende Veränderungen an Träger und Fassung waren durch Variation der Versuchsbedingungen zu unterbinden oder wenigstens zu minimieren. Außerdem sollte bei den Biozid belasteten Proben ein hoher Detoxifizierungsgrad erreicht werden.

2.1.5.2 Probenauswahl und –vorbereitung

Die Bereitstellung des Probematerials (Tab. 3) erfolgte durch das LfD Sachsen.

Tabelle 3: Unkontaminierte und kontaminierte Prüfkörper mit Fassungssystemen
K = Kontamination

Nr.	K	Träger	Grundierung	Fassung
1	-	Fichte	Nicht grundiert	Ei-Caseintempera (hellblau)
2	-	Birkensperrholz	Gessogrund	Ei-Tempera, darüber Harzölfarbe in verschiedenen Abtönungen (ocker bis olivgrün)
3	-	Birkensperrholz	Gessogrund	Ei-Tempera (blaugrün) und Ei-Tempera mit Harzölfarbe (dunkelgrün)
4	-	Tanne/Kiefer (altes Material)	Vorleimung	Leimfarbe
5	-	Tanne/Kiefer (altes Material mit Anobienfraß)	Vorleimung	Leimfarbe
6	-	Linde	Gessogrund	Tempera-Ausmischungen (gelb, blau, rotbraun)
7	-	Fichte und Linde (verleimt)	Kreidegrund	Ölvergoldung, Tempera (schwarz)
8	-	Fichte (verleimt)	Kreidegrund	Schlagmetall mit Überzug
9	-	Kirschbaum mit eingelegten Adern (Birnbäumchen und Ebenholz)	Bimsstein u. Schellack	Schellackpolitur
10	-	Linde	Kreidegrund	Vergoldung mit Harzlack (Lüster)
10D	-	Linde	Kreidegrund	Versilberung mit Harzlack (Lüster)
11	-	Eiche	Kreidegrund	Pressbrokat (Zinnfolie mit Harzlacken)
12	+	Fichte/Kiefer	Vorleimung(?)	Harzölfarbe (braun) 19. Jh.
13	+	Fichte/Kiefer	Vorleimung(?)	Harzölfarbe (braun) 19. Jh.
14	+	Kiefer (altes Material mit Pilzschaden)	Vorleimung(?)	ungefasst, rückseitig mit Harzölfarbe (braun) 19. Jh.
15	+	Fichte/Kiefer (altes Material)	Vorleimung(?)	Harzölfarbe (braun) 19. Jh.
16	+	Kiefer (altes Material mit Pilzschaden)	Vorleimung(?)	teils ungefasst, Harzölfarbe (braun) 19. Jh.
17	+	Fichte/Tanne	sägerau	ggf. Brandschutzanstrich
18	+	Fichte/Tanne (altes Material)	Vorleimung	magere Ei-Caseintempera

Aus Depotbeständen wurden verschiedene Träger und Fassungssysteme ausgewählt und aus den Holzelementen Proben in geeigneter Größe zugeschnitten.

Es wurde jeweils eine Serie mit unkontaminierten und kontaminierten Prüfkörpern angefertigt und fotografisch dokumentiert. Von jedem Fassungssystem der beiden Serien wurden unbehandelte Prüfkörper für Vergleichszwecke zurückgestellt. Die kontaminierten Holzelemente waren mit Hylotox 59 oder Hylotox IP imprägniert. Sie stammten sowohl aus dem Grünen Gewölbe des Residenzschlosses Dresden als auch aus der Kirche von Ehrenfriedersdorf (Sachsen) und der Kreuzkirche in Zittau (Sachsen).

2.1.5.3 Versuchsdurchführung

Das Fließbild zur 5L-UHDE-Anlage wurde bereits im Abschlussbericht zum DBU-Projekt 08118 veröffentlicht. Die Parameter für die fünf Versuche mit den Fassungssystemen 1-9 (vgl. Tab 3) sind in Tab. 4 enthalten. Der CO₂-Durchsatz lag bei ca. 45 kg/h. Die einzelnen Probekörper wurden vor und nach den Versuchen vermessen und ihre Masse bestimmt.

Tabelle 4: Parameter für die Versuche mit unkontaminierten Fassungssystemen (Nr. 1-9) in der 5L-UHDE-Anlage

Versuch Nr.	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Druckaufbau [min]	Extraktion [min]	Druckabbau [min]
1	250	40	60	30	120
2	250	40	60	30	120
3	350	40	60	30	120
4	350	60	60	30	120
5	350	60	60	30	120

Die Versuchsparameter für die Fassungssysteme 10-18 lehnten sich an die Tab. 4 enthaltenen Bedingungen an.

2.1.5.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Veränderungen an den verschiedenen Systemen von Träger, Grundierung und Fassung gibt Tab. 5 wieder.

Tabelle 5: Verhalten verschiedener Träger und Fassungen unter dem Einfluss von SC-CO₂ (vgl. Tab. 3)

Träger/Fassung Nr.	Träger	Veränderungen an Grundierung/Fassung
1	Harzaustritt aus den Hirnholzflächen	keine sichtbaren Veränderungen
2/3	Sperrholz verwirft sich, wird teilweise rund	mattere Oberfläche, aber keine Farbveränderung
4/5	-	keine sichtbaren Veränderungen
6	-	keine sichtbaren Veränderungen
7	Leimfuge teilweise gequollen	bei der Ölvergoldung Bläschen- und Runzelbildung; bei der Tempera keine sichtbare Veränderung
8	Leimfuge teilweise gequollen	narbige Oberfläche
9	-	mattere Oberfläche; Politurschicht ist dünner

Danach sind Leimfarben und mit gewissen Einschränkungen Temperafassungen gegenüber SC-CO₂ stabil (Abb. 6).

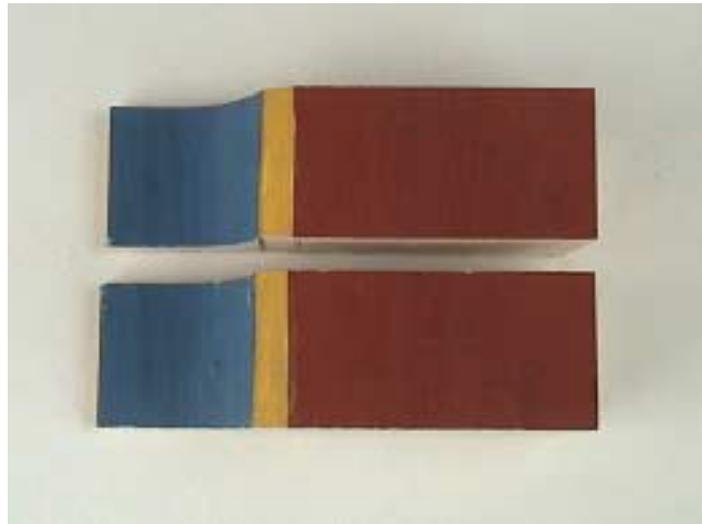


Abb. 6: Temperafassung auf Linde vor (oben) und nach (unten) der Behandlung mit SC-CO₂

Sobald jedoch Öle und Harze am Fassungs Aufbau beteiligt sind, kommt es zu deutlichen Veränderungen (Abb. 7, unten). Damit werden die Ergebnisse mit den reinen Harzen und dem Anlegeöl in der Sichtzellenanlage bestätigt. Hinsichtlich des Veränderungsgrades ergeben sich keine visuell sichtbaren Unterschiede in Abhängigkeit von den in Tab. 4 angegebenen Versuchsbedingungen. Das gilt auch dann, wenn Vorversuche in der Sichtzellenanlage bei 150 bar und 40°C (30 min Druckaufbau, 5 min Extraktion, 30 min Druckabbau) mit einbezogen werden.



Abb. 7: Ölvergoldung und Tempera vor (oben) und nach (unten) der Behandlung mit SC-CO₂

Nach den bisherigen Erkenntnissen sind aber die Veränderungen weniger gravierend, wenn bei niedrigen Drücken und Temperaturen gearbeitet wird, die Extraktionszeit kurz ist und der Druckabbau sehr langsam vorgenommen wird. Eine weitere Optimierung erscheint im Hinblick auf den Erhalt der Fassung am ehesten durch eine Senkung des Arbeitsdruckes wäh-

rend der Extraktion möglich. Allerdings dürfte dann auch der Dekontaminationsgrad sinken, was die weiteren Versuche bestätigten.

Auf eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse zu den Fassungssystemen 10-18 wird verzichtet, weil die bereits bekannten Tendenzen lediglich bestätigt wurden.

2.1.6 Versuche in einer Anlage der Oregon State University (USA)

2.1.6.1 Zielstellung

Durch die Versuche sollten an 31 Fassungssystemen und Polituren, die häufig auf Holzobjekten zu finden sind, sowohl der Grad der Veränderung des Fassungssystems als auch der Dekontaminationsgrad unter definierten Bedingungen festgestellt werden. Weiterhin war zu untersuchen, ob es Zusammenhänge zwischen dem Fassungsaufbau und dem erreichten Dekontaminationsgrad gibt.

2.1.6.2 Probenauswahl und –vorbereitung

Prüfkörper (50 mm x 25 mm x 15 mm) aus Kiefernspint- und Lindenholz wurden mit den in Tab. 6 aufgeführten Fassungssystemen und Polituren völlig ummantelt, nach einjähriger Lagerung mit Hylotox 59 eingestrichen und an der Luft getrocknet. Hylotox 59 enthielt 3,5% technisches DDT und 0,5% Lindan. Das technische DDT bestand aus ca. 30% des 2,4- und ca. 70% des 4,4-Isomeren. Das Lösemittelgemisch beinhaltete das Erdöldestillationsprodukt „Laval 300“ (~95%), Isobornylacetat (0,5%) und Terpentinöl (0,25%). Laval 300 setzte sich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (~15%) und hoch siedenden Cycloalkan-Derivaten (~10% - 30%) zusammen.

Die mit Holzschutzmittel behandelten Prüfkörper gelangten auf einen Digital-Scanner, wo die beiden 50 mm x 25 mm – Flächen farbmetrisch vermessen wurden. Die Analyse erfolgte mit Adobe Photoshop auf Helligkeit und die Farbintensität für Rot, Grün und Blau. Je Fassungssystem wurden 4 Prüfkörper untersucht. Nach der Behandlung mit SC-CO₂ wurden die Prüfkörper erneut vermessen und die Mittelwerte unter Verwendung des t-Tests mit $\alpha = 0,01$ oder 0,05 miteinander verglichen.

2.1.6.3 Versuchsdurchführung

Die Prüfkörper wurden in einen Hochdruck-Extraktor mit einem inneren Durchmesser von 90,8 mm und einer Länge von 1036 mm platziert, der auf 45°C vorgeheizt war. Das Kohlendioxid wurde mit einer Druckrate von 10 psi/sec (~0,7 bar/sec) zugegeben bis ein Druck von 3000 psi (~211 bar) erreicht war. Die Prüfkörper verblieben 10 min unter statischen Bedingungen bei diesem Druck, dann durchströmte Kohlendioxid mit einer Flussrate von 94,4 mL/min den Extraktor für 20 min. Anschließend erfolgte der Druckabbau mit 500 psi/min (~35 bar/min).

Die extrahierten und farbmetrisch analysierten Prüfkörper wurden in zwei gleiche Teile geschnitten, jedes Teil gemahlen und das Mahlgut mit einem 20 mesh-Sieb ausgesiebt. Von den sorgfältig gemischten Spänen wurden 0,15 g mit 10 mL Methanol versetzt und mit Ultraschall drei Stunden bei 65°C behandelt. Die Analyse des DDT-Gehaltes in den Extrakten erfolgte durch Injektion von 1 µL in einen hochauflösenden Gaschromatographen der Firma Shimadzu gekoppelt mit einem Massenspektrometer niedriger Auflösung. Die Trennung wurde mit einer XTI-5 – Kapillarsäule (Restek) (0,25 mm ID, 30 m Länge) vorgenommen. Die Säule enthielt Quarzglas, das mit einem 0,25 µ dicken Film von 95% Dimethyl-6-diphenylpolysilylen beschichtet war. Als Trägergas diente Helium (Grade 5) bei Fluss- und Spülraten von 1,2 mL/min bzw. 5 mL/min. Die Injektor- und Detektor-Temperaturen lagen bei 250°C und 280°C. Nach einer Haltezeit von 2 min nach der Injektion wurde die Säulentemperatur von 35°C auf 260°C mit 25°C/min gebracht. Der DDT-Gehalt wurde durch Vergleich mit Standards bestimmt.

Tabelle 6: Aufbau der Fassungssysteme und Polituren

Nr.	Träger	Fassung	A*	Farbschicht	A*	Politur	A*
1	Linde	Leinölfirnis (verdünnt in Terpentinöl)	1	-	-	-	-
		Leinölfirnis	2	-	-	-	-
2	Kiefer	Leinölfirnis (verdünnt in Terpentinöl)	1	-	-	-	-
		Leinölfirnis	2	-	-	-	-
3	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Smalte/ Gelatine	2	-	-
		Gelatine					
		<u>Grundierung</u>	2				
		Weißer Bolus, Lithopone, Gelatine					
		<u>Absperrung</u>	1				
		Schellack in Spiritus (10%ig)					
4	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Neapelgelb/ Ammonium-Casein	1	-	-
		Ammonium- Casein					
		<u>Grundierung</u>	2				
		Marmormehl, Titanweiß, Ammonium-Casein					
		<u>Absperrung</u>	1				
		Ammonium-Casein					
5	Kiefer	<u>Vorleimung</u>	1	Englischrot/ Primacryl- Malmittel	1	-	-
		Primal AC 33					
		<u>Grundierung</u>	2				
		Titanweiß, Blanc fixe, Primal AC 33					
6	Linde	-	-	-	-	Rubinschellack/ Benzoe (5:1) in Spiritus	7
7	Kiefer	-	-	-	-	Rubinschellack in Spiritus (ca. 25 %ig)	5
8	Linde	-	-	-	-	<u>Grundierung</u>	2
						Lemonschellack in Spiritus (ca. 25 %ig)	
						<u>Wachspolitur</u>	1
						Bienenwachs/ Kolophonium (26:5) in Siedegrenzbenzin	
9	Linde	-	-	-	-	<u>Grundierung</u>	1
						Lemonschellack in Spiritus (ca. 25%ig)	
						<u>Politur</u>	2
						Sandarak, Manilakopal, Benzoe in Spiritus, Mohnölzusatz	
10	Kiefer	<u>Vorleimung</u>	1	Neapelgelb (hell)/ Dammar, Leinöl, Terpentinöl	2	-	-
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Champagnerkreide, Zinkweiß, Knochenleim					
11	Linde	-	-	-	-	<u>Grundierung</u>	2
						Rubinschellack, Benzoe (5:1) in Spiritus	
						<u>Politur</u>	2
						Wachsseife: Pottasche, Bienenwachs	
12	Linde	-	-	-	-	Sandarak, Mastix, Lemonschellack (15:15:150) in Spiritus	4
13	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Chromoxidhydratgrün/ Ei-Tempera (fett) (Ei, Dammar, Walnussöl)	1	-	-
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Champagnerkreide, Zinkweiß, Knochenleim					
		<u>Absperrung</u>	1				
		Lemonschellack in Spiritus					
14	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Chromoxidhydratgrün/ Mussini-Harz/Ölfarbe	1	-	-
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Champagnerkreide, Zinkweiß, Knochenleim					
		<u>Absperrung</u>	1				
		Lemonschellack in Spiritus					
15	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Terra di Siena/ Klucel E in Spiritus	1	-	-
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Bologneser Kreide, Titanweiß, Knochenleim					

Nr.	Träger	Fassung	A*	Farbschicht	A*	Politur	A*
16	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Terra di Siena/ Mussini-Harz/Ölfarbe	1	-	
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Bologneser Kreide, Titanweiß, Knochenleim					
		<u>Absperrung</u>	1				
17	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Azurit/ Ei-Tempera (mager) (Ei, Dammar)	2	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Hasenhautleim					
		<u>Leinwandunterklebung</u>					
		Mit Hasenhautleim					
		<u>Grundierung</u>					
		1. Steinkreide, Zinkweiß, Hasenhautleim	2				
		2. Champagnerkreide, Zinkweiß, Hasenhautleim	3				
		<u>Absperrung</u>	1				
18	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Zinnober/ Dammar, Terpentinöl	1	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Hasenhautleim					
		<u>Wergunterklebung</u>					
		Mit Hasenhautleim					
		<u>Grundierung</u>					
		1. Steinkreide, Zinkweiß, Hasenhautleim	2				
		2. Champagnerkreide, Zinkweiß, Hasenhautleim	3				
		<u>Absperrung</u>	1				
19	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Goldocker/ Casein-Wachs-Tempera (Bienenwachs, Ammonium-Casein)	1	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Gelatine					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Weißer Bolus, Lithopone, Gelatine					
		<u>Absperrung</u>	1				
20	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Zinnober/ Ei-Tempera (fett) (Ei, Dammar, Leinöl)	1	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Gelatine					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Weißer Bolus, Lithopone, Gelatine					
		<u>Absperrung</u>	1				
21	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Kremserweiß, Dammar, Leinöl, Terpentinöl	2	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Roter Bolus, Champagnerkreide, Knochenleim					
		<u>Absperrung</u>	1				
22	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Lapislazuli/ Ei-Tempera (mager) (Ei, Dammar)	2	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Weißer Bolus, Champagnerkreide, Blanc fixe, Knochenleim					
		<u>Absperrung</u>	1				
23	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Mennige/ Leinölfirnis, Dammar, Terpentinöl	1	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Champagnerkreide, Zinkweiß, Knochenleim					
		<u>Absperrung</u>	1				
24	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Ultramarin/ Casein-Tempera (Topfen, Ammoniak-Wasser, Dammar, Leinöl)	1	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Knochenleim					
		<u>Grundierung</u>	3				
		Champagnerkreide, Zinkweiß, Knochenleim					
		<u>Absperrung</u>	1				
25	Linde	Lemonschellack in Spiritus		Neapelgelb/ Ammonium-Casein	1	-	
		<u>Vorleimung</u>	1				
		Ammonium-Casein					
		<u>Grundierung</u>	2				
		Marmorermehl, Titanweiß, Ammonium-Casein					
		<u>Absperrung</u>	1				
		Ammonium-Casein					

Nr.	Träger	Fassung	A*	Farbschicht	A*	Politur	A*
26	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Englischrot (hell)/	1	-	
		Topfen-Casein, Leinöl		Topfen-Casein,			
		<u>Grundierung</u>	1	Dammar in Terpentinöl			
27	Linde	Marmormehl, Titanweiß, Topfen-Casein					
		<u>Absperrung</u>	1				
		Lemonschellack in Spiritus					
28	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	Ultramarin (hell)/	1	-	
		Knochenleim		Mussini-Harz/Ölfarbe			
		<u>Grundierung</u>	3				
29	Linde	Champagnerkreide, Zinkweiß, Knochenleim, Leinöl					
		<u>Vorleimung</u>	1	<u>Versilberung</u>		-	
		Knochenleim		1. Grundierung	2		
		<u>Grundierung</u>		Hautleim, roter Bolus			
		1. Steinkreide, Hautleim	1	Anlegeöl (Mixtion)	1		
		2. Champagnerkreide, Bologneser Kreide, Hautleim	2	2. Blattsilber			
3. Grundierung wie 2. modifiziert	2	3. Goldlack					
30	Linde	<u>Absperrung</u>	1				
		Hautleim, Zusatz von rotem Poliment					
		Siehe 28		<u>Vergoldung</u>		-	
31	Linde	<u>Vorleimung</u>	1	1. Grundierung			
		Knochenleim		Hautleim, Roter Bolus	2		
		<u>Grundierung</u>	3	Anlegeöl (Mixtion)	1		
32	Linde	Champagnerkreide, Zinkweiß, Knochenleim, Leinöl		2. Blattgoldauflage (Dukaten-Doppelgold)			
		<u>Vergoldung</u>		<u>Vergoldung</u>		-	
				1. Polimentauftrag	2		
33	Linde	Hautleim, roter Bolus		2. Blattgoldauflage,			
		<u>Vergoldung</u>		Citrongold			
				Goldocker/ Mussini-Harz/Ölfarbe	1	-	

* Anzahl der Aufstriche

2.1.6.4 Ergebnisse und Diskussion

Durch die Extraktion mit SC-CO₂ werden sowohl die Helligkeit der Fassungssysteme und Polituren als auch die Farbintensitäten für Rot, Grün und Blau beeinflusst, wobei sich die Helligkeit am deutlichsten ändert. Von den 31 Fassungen und Polituren verschiebt sich bei 16 die Helligkeit (Tab. 7 u. 8). Sieben Systeme dunkeln nach und neun hellen sich auf. Von den Bindemitteln der Fassungssysteme scheinen Ammonium-Casein, Casein-Wachs-Tempera, Ei-Tempera (mager u. fett) sowie das Rembrandt-Öl am stärksten beeinträchtigt zu werden (Tab. 7).

Nicht in jedem Fall ist für die Veränderung nur das Bindemittel verantwortlich. Beispielsweise enthalten die Ammonium-Casein-Fassungen (Nr. 4 u. 25) sowie die Öl gebundene Fassung Nr. 10 Neapelgelb, was offensichtlich nachdunkelt. Bei der Casein-Wachs-Tempera und der Ei-Tempera (mager u. fett) kommt es zu einer Aufhellung. Wahrscheinlich werden Wachs, Harz und Öl in der Farbschicht abgereichert. Auffällig ist, dass das Fassungssystem Nr. 20 mit einer fetten Ei-Tempera eine deutliche Aufhellung zeigt, während bei Nr. 13 mit gleichem Bindemittel keine Veränderung beobachtet wird. Eventuell ist die Ei-Tempera nicht richtig angesetzt worden oder die Schellackabsperrung fehlt.

Fassungssysteme mit Rembrandt-Öl (Nr. 18 u. 21) zeigen unterschiedliche Veränderungen der Helligkeit. In einem Fall (Nr. 14) wird auch das Mussini-Harz/Öl-System beeinträchtigt.

Bezüglich der Reduzierung des DDT-Gehaltes gibt es keine klaren Tendenzen. Die Abreicherungsrate liegt zwischen knapp 30% und fast 85%, im Mittel bei 62%. Es deutet sich an, dass leimgebundene Fassungen (Nr. 3) und mit Anlegeöl aufgebraute Metallaufgaben (Nr. 29) die DDT-Extraktion behindern. Im Vergleich zur Polimentvergoldung ohne Bindemittel (Nr. 30) mit einer DDT-Abnahme von fast 70% liegt sie bei der Ölvergoldung nur bei etwa

27% (Nr. 29). Der Goldlack auf der Polimentversilberung (Nr. 28) hemmt wahrscheinlich auch die DDT-Abreicherung. Moderne Malfarben auf Acrylbasis (Nr. 5) scheinen für die Extraktion von DDT mit SC-CO₂ weniger problematisch zu sein.

Bei 6 von 8 Polituren (Tab. 8) sind deutliche Veränderungen der Helligkeit zu verzeichnen.

Tabelle 7: Veränderung von Helligkeit/Glanz und Abnahme des DDT-Gehaltes bei Fassungen

Pigment-Bindemittel	Nr.	SFE		t-Wert	DDT-Abnahme %
		vor	nach		
Leim	3	137,72	136,11	1,17	28,97
Acrylharz-Dispersion	5	137,81	138,03	0,14	84,05
Klucel E (Celluloseether)	15	152,67	153,14	0,41	68,34
Ammonium-Casein	4	196,23	193,68	3,33** ¹	64,88
	25	197,26	194,41	4,23**	63,59
Ammonium-Casein-Wachs-Tempera	19	166,43	176,64	17,81**	70,30
Topfen-Casein-Tempera	24	137,58	137,14	0,63	64,66
	26	153,07	151,53	1,67	62,85
Ei-Tempera (mager)	17	148,62	181,90	9,45**	83,46
	22	178,74	190,60	10,28**	62,60
Ei-Tempera (fett)	13	205,64	207,79	1,32	59,98
	20	142,68	151,17	10,50**	59,10
Öl (Rembrandt)	10	222,95	220,61	4,84**	66,45
	18	129,89	135,06	2,95**	70,35
	21	235,34	232,75	2,30* ²	65,32
Anlegeöl (Mixture)	29	184,31	182,02	1,23	27,40
Harz/Öl (Mussini)	14	184,90	190,55	3,40**	64,64
	16	164,54	164,40	0,23	64,66
	27	124,17	127,09	1,45	64,12
	31	159,19	160,59	1,77	57,25
Dammar/Leinölfirnis	23	140,05	139,89	0,32	68,32
Polimentversilberung/ Goldlack	28	189,12	187,73	1,60	44,50
Polimentvergoldung (ohne Bindemittel)	30	173,41	170,18	1,70	68,71

Tabelle 8: Veränderung von Helligkeit/Glanz und Abnahme des DDT-Gehaltes bei Polituren

Politur	Nr.	SFE		t-Wert	DDT-Abnahme %
		vor	nach		
Leinölfirnis	1	194,13	193,18	1,46** ¹	47,16
	2	201,60	198,61	7,45**	52,26
Schellack	7	178,22	174,96	3,86**	87,60
Schellack/Benzoe	6	180,07	189,45	15,15**	55,84
Schellack, Benzoe/ Wachsseife	11	194,59	194,87	0,41	56,71
Schellack/Wachspolitur	8	195,62	195,66	0,09	50,32
Schellack/Sandarak, Manila-Kopal, Benzoe, Mohnöl	9	195,18	199,35	5,01**	67,34
Sandarak, Mastix, Schellack	12	186,19	191,06	5,99* ²	30,57

¹ $\alpha = 0,01$ ² $\alpha = 0,05$ SFE = Supercritical Fluid Extraction

Schellack allein dunkelt nach (Nr. 7), während Schellack/Harz-Systeme (Nr. 6, 9 u. 12) aufhellen. Polituren auf der Grundlage von Leinölfirnis dunkeln nach (Nr. 1 u. 2). Das Ergebnis bei den Wachs- bzw. Wachsseifen-Polituren (Nr. 8 u. 11) ist nicht einleuchtend, zumal beim Pilotversuch in der 245L-Technikumsanlage bei diesen Polituren ebenfalls Veränderungen eintraten. Die Abnahme des DDT-Gehaltes bei den Polituren lag zwischen 31% und 88%, im Mittel bei 56%. Eindeutige Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der Politur und der Reduzierung des DDT-Gehaltes konnten nicht erkannt werden. Die Extraktion des DDT wird im vorliegenden Fall nicht von der Holzart beeinflusst. Linde und Kiefernspiltholz sind sehr permeabel. Daher werden bei der Leinölfirnis-Politur auf Linde (Nr. 1) und auf Kiefernspiltholz (Nr. 2) etwa gleiche Abreicherungsraten erzielt. Bei weniger permeablen Holzarten (Eichenkernholz) dürfte die DDT-Abnahme unter gleichen Bedingungen niedriger ausfallen. An den 31 untersuchten Fassungen und Polituren blieben sonstige Phänomene wie Harzaustritt beim Nadelholz, Blasen- und Craquelé-Bildung etc. undokumentiert. Sie werden beim Pilotversuch in der 245L-Technikumsanlage (siehe 2.1.7.4) beschrieben. Insgesamt betrachtet müssen die Veränderungen an den Fassungen und Polituren weiter reduziert werden. Der Dekontaminationsgrad sollte über 95% liegen, damit es nicht zu erneuten DDT-Ausblühungen kommt. Daher muss versucht werden, durch Variation von Temperatur, Druck und Extraktionsdauer sowie den Einsatz von Cosolventien den Dekontaminationsgrad deutlich zu erhöhen, ohne dass die Fassungen und Polituren beeinträchtigt werden.

2.1.7 Pilotversuch zur Dekontamination des Modellobjektes in einer 245L-Technikumsanlage

2.1.7.1 Zielstellung

Mit den Versuchen in der Technikumsanlage (Abb. 8) der Firma Messer Griesheim GmbH in Krefeld sollte die generelle Möglichkeit der Detoxifizierung von wertvollem Kulturgut demonstriert werden. Den Verantwortlichen der Firma Messer sei an dieser Stelle für ihre Bereitschaft zur Durchführung der Versuche gedankt.



Abb. 8: Kopf der Technikumsanlage der Firma Messer Griesheim GmbH

Die in Abschnitt. 2.1.1 beschriebenen Figuren des Modellobjektes waren im Hinblick auf ihre vorgesehene Restaurierung ohne Schäden an Träger und Fassung mit hohem Biozid-Abreicherungsgrad durch SC-CO₂ zu dekontaminieren. Im Verlaufe der fünf Versuche sollten unterschiedliche Verfahrensparameter gewählt werden, um ihren Einfluss auf Fassungsveränderungen und Abnahme des DDT-Gehaltes zu charakterisieren. Weiterhin war beabsichtigt, erste Erfahrungen für die Erarbeitung eines Konzeptes zur Errichtung einer zentralen Großanlage zu sammeln. Dabei standen neben den Verfahrensbedingungen sicherheitstechnische Aspekte im Vordergrund.

2.1.7.2 Vorbereitung der Versuche

Vor und nach den Versuchen wurden von den Epitaph-Figuren mit Hilfe eines Hohleisens an geeigneten Stellen der Plinthe Proben für die Bestimmung des Biozidgehaltes entnommen. Außer den Epitaph-Figuren wurden auch zwei kontaminierte Orgelpfeifen aus Kiefernholz (große Orgelpfeife „fis“, kleine Orgelpfeife „dis“) von der Buchholzorgel in Barth sowie eine Blaudruckmodel vom Museum Europäischer Kulturen in Berlin mit in die Behandlung einbezogen. Die Maße der großen und kleinen Orgelpfeife betragen 75 cm x 7 cm x 7 cm und 68 cm x 7 cm x 7 cm. Ihre Masse lag bei 1318,5 g und 1001 g. In die Blaudruckmodel mit den Abmessungen 16 cm x 14 cm x 7 cm und einer Masse von ca. 770 g waren Bronzestifte für das Muster eingeschlagen. Weiterhin gelangten auch die in Tab. 6 beschriebenen Fassungssysteme und Polituren in den Extraktor und wurden in zwei Versuchen mit unterschiedlichen Parametern getestet. Schließlich wurden vom LfD Sachsen zur Verfügung gestellte Fassungsproben und Scherfestigkeitsprüfkörper in drei Versuchen eingesetzt. Die Maße der Fassungsproben betragen 60 mm x 60 mm x 7 mm. Der Träger bestand aus Fichtenholz von Klavierrückwänden. Das Holz wies nahezu stehende Jahrringe auf und war ohne Harzgallen. Die Proben waren 1996 hergestellt worden und erhielten später eine halbseitige Maskierung mit einem SiO₂-Nanosol auf der Fassung und eine Rückseitenbehandlung mit Hylotox 59. Der Aufbau der einzelnen Fassungen ist in der Ergebnistabelle 13 enthalten. Alle Prüfkörper lagerten auf Lochplatten des Einhängekorbes für die Epitaph-Figuren.

Mit Hilfe der Scherfestigkeitsprüfungen sollte die Stabilität von Leimfugen nach der Behandlung mit SC-CO₂ überprüft werden. Dazu wurden folgende Leime ausgewählt:

Lederleim (Warmleim), Fischleim (kalter Glutinleim) und Kunstharzleim auf PVAC-Basis (Ponal, Kaltleim). Das Verleimen erfolgte durch einfaches Zusammendrücken von zwei mit Leim bestrichenen Fichtenholzhälften mit den Maßen 25 mm x 50 mm x 50 mm. Die Holzfeuchte betrug 11%. Es wurden jeweils 20 Prüfkörper je Leimsorte hergestellt und davon 10 Proben SC-CO₂ ausgesetzt. Die Scherfestigkeitsprüfung erfolgte an der HTW Dresden, Lehrgebiet Baustoffe (Prof. Dr. Christoph Grieger).

2.1.7.3 Versuchsdurchführung

Die Parameter für die fünf Versuche sind in Tab. 9 enthalten. Ein Druck von 250 bar und eine Temperatur von 40°C waren in den Vorversuchen im Hinblick auf die verschiedenen Fassungen als geeignet ermittelt worden. Mit einem Druck von 150 bar (Versuch Nr. 5) sollte besonders fassungsschonend extrahiert werden. Der Druckwechsel bei Versuch Nr. 3 wurde unter dem Aspekt einer Intensivierung der Abreicherung vorgenommen. Bei Versuch Nr. 4 wurde beim Druckabbau im Gegensatz zu den anderen Versuchen auf eine kontinuierliche Dichteänderung geachtet.

Das Fraunhofer Institut UMSICHT und die Firma Messer erstellten für die Versuche ein Sicherheitskonzept. Das Kohlendioxid wurde in der Technikumsanlage nicht im Kreislauf geführt, sondern in einem offenen System gearbeitet. Nach der Adsorption der Biozide an Aktivkohle gelangte das auf Biozidfreiheit geprüfte Kohlendioxid in die Atmosphäre. Am Ende der Versuche wurde die gesamte Anlage gereinigt und die Einhaltung der MAK-Werte durch Wischtests geprüft.

Tabelle 9: Versuchsparameter für die 245L-Technikumsanlage

Vers. Nr	Druck [bar]	Temp. [°C]	Zeit [min]				Fahrweise
			Extraktion	Druckaufbau	Druckabbau	gesamt	
1	250	40	112	51	127	290	kontinuierlich
2	250	45	33	41	146	220	kontinuierlich
3	250	40	233	38	120	391	Druckwechsel
4	250	40	66	43	120	229	kontinuierlich
5	150	39	114	39	180	333	kontinuierlich

2.1.7.4 Ergebnisse und Diskussion

Nach den fünf Extraktionsversuchen waren alle Figuren im Gegensatz zu früheren Versuchen mit Vollholzobjekten hinsichtlich des Trägermaterials voll intakt, was auf den langsamen Druckabbau zurückgeführt wird (Abb. 9). Eine Rissbildung im Holz oder ein Absprennen von Holz- und Fassungsteilen fand nicht statt. Bei den Orgelpfeifen aus Kiefernholz trat jedoch Harz aus. Die Menge auslaufenden Harzes erhöhte sich mit der Extraktionsdauer. So war bei Versuch Nr. 1 der Harzfluss deutlich stärker als bei Versuch Nr. 2. Der Druckwechsel bei Versuch Nr. 3 verursachte ein leichtes Abbröckeln von Fassungspartikeln. Die visuelle Begutachtung der Fassungsfarben ergab bei allen Versuchen keine Veränderung.



Abb. 9: Entnahme dekontaminierter Figuren aus dem Extraktor

Nach den in Tab. 10 angegebenen Werten wurde bei einzelnen Objekten ein Dekontaminationsgrad (DKG) für DDT von über 90% bzw. sogar über 97% erreicht. Der DKG schwankte stark. In einem Fall wurden lediglich 27% DDT extrahiert. Es deutet sich an, dass der DKG mit zunehmender Extraktionszeit ansteigt (Versuch Nr. 1 vs. Versuch Nr. 2), wobei aber auch der Objektquerschnitt von Bedeutung ist. Beispielsweise werden an den dünnwandigen Orgelpfeifen ähnliche Abreicherungsraten für DDT nach einer Extraktionszeit von 2 Stunden (Versuch Nr. 1) bzw. 30 min (Versuch Nr. 2) erreicht, während bei den dickeren Figuren deutliche Unterschiede auftreten. Positiv ist zu vermerken, dass das biologisch wirksame 4,4'-DDT entsprechend den Vorgaben stärker abgereichert wird als das 2,4-DDT. Die Lin-

dan-Abreicherungsraten schwanken sehr stark und liegen zwischen 16,7% und 99,6%. In zwei Fällen ist sogar eine Zunahme des Lindangehaltes nach der Extraktion zu verzeichnen, was u. a. auf den Analysenfehler in der Lindan-Bestimmung zurückgeführt wird. Der Druckwechsel bei Versuch Nr. 3 scheint höhere Abreicherungsraten für DDT und Lindan zu bewirken, was durch weitere Versuche geklärt werden müsste.

Generell ist der DKG noch zu niedrig, wobei nicht die prozentuale Abreicherung, sondern der Absolutwert in mg/kg von Bedeutung ist. Für DDT sollte ein Wert von < 100 mg/kg, für Lindan von < 20 mg/kg angestrebt werden.

Tabelle 10: Veränderung des Feuchtesatzes und Biozid-Abreicherung durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Vers. Nr.	Figur	Feuchtesatz [%]		DDT(gesamt) [mg/kg]		DKG %	Lindan [mg/kg]		DKG %
		vor	nach	vor	nach		vor	nach	
1	Sohn ohne Kopf	-	-	3888	268	93,1	13	3	77,0
	Gr. Orgelpfeife „fis“	13	7	4634	419	91,0	16	4	75,0
	Blaudruckmodel	-	-	1095	490	55,2	49	7	85,7
2	Kl. Sohn mit Kopf	11	9	9875	7220	26,9	33	23	30,3
	Kind ohne Kopf	11	9	1975	1103	44,2	19	13	31,6
	Kl. Orgelpfeife „dis“	12	10	18816	482	97,4	42	4	90,5
3	Mutter ohne Kopf	10	7	1214	462	61,9	804	3	99,6
	Gr. Sohn mit Kopf	-	-	49950		97,2	195		92,8
4				9487	1393	85,3	411	14	96,6
	Mutter mit Kopf	-	-	2270	1048	53,8	11	16	-
	Tochter	-	-	3082	537	82,6	12	10	16,7
5	Vater	-	-	23629	9458	60,0	80	82	-

DKG = Dekontaminationsgrad

Es wurde beobachtet, dass sich bei allen Figuren und sonstigen Objekten (Orgelpfeifen, Blaudruckmodel) bereits kurze Zeit nach der Extraktion wieder DDT-Kristalle auf den Oberflächen bildeten. Der Effekt war an den Objekten mit niedrigen Abreicherungsraten bzw. noch hohen absoluten DDT-Gehalten besonders deutlich zu sehen. Möglicherweise wird der Transport von Biozid und Lösemittelresten des Alt-Holzschutzmittels zur Holzoberfläche durch das nach der Extraktion noch im Holz enthaltene Kohlendioxid begünstigt. Bei Versuch Nr. 5 hatte sich DDT an der Wandung des Extraktors nieder geschlagen (Abb. 10) und auch auf der Figur des Vaters waren noch DDT-Kristalle sichtbar. Wahrscheinlich muss der Extraktor nach der Entspannung noch mit Kohlendioxid gespült werden, um die DDT-Kristalle abzutransportieren.

Der Holzfeuchtesatz der Figuren und Orgelpfeifen nahm durch die Extraktion teilweise deutlich ab, obwohl bei bestimmten Versuchen befeuchtete Holzstücke mit in den Extraktor eingebracht wurden. Trotzdem waren keine Schäden an Träger und Fassung zu erkennen.

Die Adsorption der Biozide an die Aktivkohle verlief ohne Probleme. Die während der Versuche gesammelten Erfahrungen und erzielten Ergebnisse gingen in eine Patentanmeldung durch die Firma Messer Griesheim GmbH ein. Zwei der Epitaph-Figuren sind wie beabsichtigt durch das LfD Sachsen restauriert worden.

Auf den unkontaminierten Prüfkörpern mit den Fassungen und Polituren (vgl. Tab. 6) hatten sich sowohl nach dem Versuch Nr. 1 als auch nach dem Versuch Nr. 2 teilweise DDT-Kristalle gebildet (Tab. 11).



Abb. 10: DDT-Kristalle an der Extraktorwandung

Tabelle 11: Veränderungen bei Fassungen durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Pigment-Bindemittel	Nr.	Beobachtungen bei einer Extraktionsdauer von		Veränderung der Fassung (+ ja - nein)
		0,5 h (2. Versuch)	2 h (1. Versuch)	
Leim	3	DDT-Kristalle auf der Oberfläche	DDT-Kristalle auf der Oberfläche	-
Acrylharz-Dispersion	5	DDT-Kristalle auf der Oberfläche	DDT-Kristalle auf der Oberfläche	-
Klucel E	15		DDT-Kristalle auf der Oberfläche	-
Ammonium-Casein	4	DDT-Kristalle auf der Oberfläche	DDT-Kristalle auf der Oberfläche	-
	25			-
Ammonium-Casein-Wachs-Tempera	19	Vergrauung, Glanzverlust	Vergrauung, Glanzverlust	+
Topfen-Casein-Tempera	24		DDT-Kristalle auf der Oberfläche	-
	26	Geringe Runzelbildung u. Vergrauung	Runzelbildung, Vergrauung	+
Ei-Tempera (mager)	17	Leichte Vergrauung	Vergrauung, Glanzverlust	+
	22	Farbaufhellung	Starke Farbaufhellung	+
Ei-Tempera (wenig fett)	20	Farbaufhellung	Starke Farbaufhellung	+
Ei-Tempera (fett)	13			-
Öl (Rembrandt)	10			-
	18	Verwölbungen im Untergrund	Verwölbungen im Untergrund	+
	21			-
Anlegeöl (Mixture)	29	Blasen, Runzelbildung, feine Rissbildung	Hohe Anzahl großer Blasen	+
Harz/ Öl (Mussini)	14			+
	16		Graustich	+
	27	Geringe Farbaufhellung	Farbaufhellung	+
	31		Graustich	+
Dammar/ Leinölfirnis	23			-
Polimentversilberung/ Goldlack	28	(nicht vorhanden)	Runzel- u. Bläschenbildung (schaumig), Glanzverlust	+
Polimentvergoldung	30	Schwache Runzelbildung, wenige Blasen	Blasenzahl nimmt zu	+

Es wird angenommen, dass sich DDT beim Druckabbau des Kohlendioxids auf die Prüfkörper niedergeschlagen hat.

Fassungen auf der Basis von Leim, Acrylharz-Dispersion, Klucel E, Ammonium-Casein, fetter Ei-Tempera und Dammar/Leinölfirnis zeigen keine Veränderungen. Nicht einheitlich ist das Bild bei der Topfen-Casein-Tempera und der Rembrandt-Ölfarbe. Deutlich verändert werden Ammonium-Casein-Wachs-Tempera, magere und wenig fette Ei-Tempera, Vergoldung mit Anlegeöl, Harz Öl-Farbe (Mussini) sowie die Polimentversilberung mit Goldlacküberzug. Die Polimentvergoldung (Nr. 30) wird zwar auch verändert, aber merklich weniger als die Ölvergoldung (Nr. 29) und die Polimentversilberung (Nr. 28). Bei der Ammonium-Casein-Wachs-Tempera wird wahrscheinlich das Wachs teilweise extrahiert, was zur Veränderung der Fassung führt. Die Topfen-Casein-Tempera kann als weitgehend stabil gelten, obwohl bei Prüfkörper Nr. 26 leichte Veränderungen auftreten, deren Ursachen noch nicht eindeutig geklärt werden konnten. Die Prüfkörper mit der mageren und wenig fetten Ei-Tempera (Nr. 17, 20, 22) zeigen eine deutlich sichtbare Vergrauung oder Farbaufhellung. Besonders markant ist die Farbaufhellung bei der wenig fetten Ei-Tempera mit Zinnober als Pigment (Abb. 11). Die Aufhellung verstärkt sich mit zunehmender Extraktionszeit. Auf der Unterseite der Prüfkörper haben sich die Öffnungen der Lochplatte markiert. An diesen Stellen ist die Aufhellung viel stärker als an den vor Kohlendioxid geschützten Bereichen. Vermutlich wird das Bindemittel kräftig abgereichert, und der Zinnober sackt in den Kreidegrund ab. Beim Abreiben der Flächen wird der Rot-Ton wieder sichtbar. Da sich bei den anderen Prüfkörpern mit einer mageren bzw. wenig fetten Ei-Tempera die Öffnungen der Lochplatte nicht abzeichnen, muss ein fehlerhafter Fassungsaufbau bei Prüfkörper Nr. 20 in Erwägung gezogen werden. Prüfkörper Nr. 17 und Nr. 18 weisen eine Leinwand- bzw. Werg-Unterklebung auf, die sich nach der Extraktion insbesondere bei Nr. 18 durch Verwölbungen zu erkennen gab. Das Ölsystem Rembrandt ist gegenüber SC-CO₂ wenig anfällig. Auch beim Mussini Harz/ Öl-System sind die Veränderungen relativ gering.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Krefelder Versuche mit denen an der Oregon State University hinsichtlich der Veränderung der Fassungen (vgl. Tab. 7), ergibt eine weitgehende Übereinstimmung, obwohl die Versuchsparameter recht unterschiedlich waren. Somit sind für die Veränderung der Fassung nicht so sehr die Versuchsbedingungen, sondern vielmehr die chemische Natur und Löslichkeit der einzelnen Fassungskomponenten in SC-CO₂ verantwortlich. Diese Resultate lassen den Schluss zu, dass einer Optimierung der Versuchsbedingungen bei bestimmten Fassungen Grenzen gesetzt sind. Das Verhalten der Fassungen gegenüber SC-CO₂ wird wahrscheinlich auch von ihrem Alterungsgrad beeinflusst. Während die stärker gealterte magere Ei-Tempera auf den Epitaph-Figuren und anderen Praxisproben keine Veränderungen zeigt, wurde die jüngere Ei-Tempera auf den Prüfkörpern geschädigt.

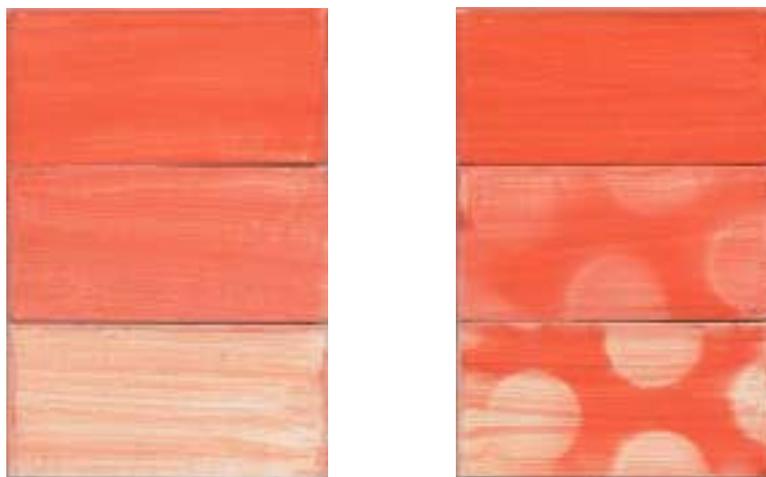


Abb. 11: Farbaufhellung bei einer wenig fetten Ei-Tempera mit Zinnober als Pigment
Links: Oberseite, rechts: Unterseite
Reihenfolge von oben nach unten: unbehandelt, 0,5 h u. 2 h behandelt

Nach Tab. 12 werden alle Polituren durch SC-CO₂ in ihrer Struktur verändert, die meistens einen Verlust des Tiefenlichtes der Politur beinhaltet. Je länger die Extraktionszeit, desto stärker sind Glanzverlust, Vergrauung und Bläschenbildung. Die Ergebnisse der Krefelder Versuche korrelieren gut mit denen an der Oregon State University (vgl. Tab. 8). Somit sind Öl-, Wachs- und Harzpolituren generell als instabil gegenüber SC-CO₂ einzustufen. Eine Behandlung von Möbeln mit originalen Polituren ist daher kaum in Betracht zu ziehen. Möbel mit überarbeiteten Polituren und Lacken können dann dekontaminiert werden, wenn eine Regenerierung des Überzugs möglich ist. Entsprechende Testversuche ergaben positive Resultate. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, SC-CO₂ vorher mit den Bindemitteln anzureichern, die später zumindest zum Teil bei der Biozid-Dekontamination mit extrahiert werden.

Tabelle 12: Veränderungen bei Polituren durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Politur	Nr.	Beobachtungen bei einer Extraktionsdauer von		Veränderung der Politur (+ ja - nein)
		0,5 h (2. Versuch)	2 h (1. Versuch)	
Leinölfirnis	1	Oberfläche angeraut, matt	Oberfläche aufgeraut, stumpf, graustichig	+
Schellack	2	Oberfläche angeraut	Oberfläche aufgeraut	+
	7	Geringe Bläschenbildung, geringfügiges Verblässen der Farbigkeit	Schaumartige Bläschen, matt, Farbigkeit verblasst	+
Schellack/ Benzoe	6	Geringe Bläschenbildung, vergraut	Schaumartige Bläschenbildung, matt, stark vergraut	+
Schellack/ Benzoe/ Wachsseife	11	Beginnende Schollenablösung, matt, vergraut, stark krepierete Hirnholzflächen	Schollen lösen sich ab, Oberfläche stumpf u. vergraut, stark krepierete Hirnholzflächen	+
Schellack/ Wachspolitur	8	Geringe Veränderungen	Oberfläche angelöst u. neu verschmolzen, stärkerer Glanz, Farbigkeit verblasst	+
Schellack/ Sandarak/ Manila-Kopal/ Benzoe/ Mohnöl	9	Geringe Veränderungen, beginnende Bläschenbildung, Oberfläche etwas matt	Schaumartige Bläschenbildung, Oberfläche matt, Farbigkeit verblasst,	+
Sandarak/ Mastix/ Schellack	12	Oberfläche angeraut, matt, Farbigkeit verblasst	Raue, stumpfe, versprödete Oberfläche, Farbigkeit stark verblasst	+

An den Fassungsproben des LfD Sachsen (Tab. 13) sind nach der Behandlung mit SC-CO₂ bei fast allen Versuchen Veränderungen zu verzeichnen. Es deutet sich an, dass die stärksten Veränderungen beim Druckwechsel-Versuch Nr. 3 auftreten. Die waschbrettartige Struktur des Trägers nach den Versuchen hängt vermutlich mit einem stärkeren Feuchteverlust der Frühholzzellen zusammen. Ein Einfluss durch die als Maskierungsmittel aufgebrauchte SiO₂-Schicht konnte nur bei Fassung 12 festgestellt werden.

Tabelle 13: Veränderungen an den Fassungsproben des LfD Sachsen durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Fassung Nr.	Fassungsaufbau	Beobachtungen		
		Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
1	ohne	Keine Veränderungen		
2	Schellack (2 Schichten)	Leichte Aufhellung	Keine Aufhellung	Leichte Aufhellung
3	Vorleimung (2x) (7% Kölner Leim), mehrschichtiger Kreidegrund mit Hylotox 59 bestrichen	Keine sichtbaren Veränderungen	Keine sichtbaren Veränderungen	Wenige stecknadelkopfgröße Abhebungen, waschbrettartige Verformung des Trägers, Fassungseinbrüche am eingedrückten Holz Träger trotz Leimfuge kaum verformt, Fassung intakt
4	Vorleimung (2x) (7% Kölner Leim), mehrschichtiger Kreidegrund, Schellackabspernung, Ölfarbe mit Terpentin, Dammarfirnis	Einige stecknadelkopf- bis erbsengroße Abhebungen		
5	Vorleimung (2x) (7% Kölner Leim), mehrschichtiger Kreidegrund, Schellackabspernung, Ölfarbe mit Terpentin, Dammarfirnis	Stecknadelkopfgröße Abhebungen		Waschbrettartige Verformungen u. Verwölbung des Trägers, Fassung intakt
6	Vorleimung (2x) (7% Kölner Leim), dünner Kreidegrund mit Leimfarbe (10% Kölner Leim)	Waschbrettartige Verformungen des Trägers, Abplatzungen entlang des eingedrückten Holzes	Waschbrettartige Verformungen des Trägers, keine Abplatzungen	
7	Vorleimung (2x) (7% Kölner Leim), mehrschichtiger Kreidegrund, Schellackabspernung, Ei-Casein-Tempera (hell bzw. dunkel)	Stecknadelkopf- bis erbsengroße Abplatzungen	Waschbrettartige Verformungen des Trägers, keine Abplatzungen	
8	Vorleimung (2x) (7% Kölner Leim), mehrschichtiger Kreidegrund, roter Bolus (5 Schichten), Schlagmetall	Stecknadelkopfgröße Abplatzungen, über die gesamte Fläche verteilt	Holzstruktur markiert sich durch die Fassung, keine Abhebungen	Träger rückseitig mit Riefen, Holzstruktur markiert sich durch die Fassung, keine Abhebungen
9	Siehe Nr. 8	Siehe Nr. 8	Siehe Nr. 8	Siehe Nr. 8
10	Siehe Nr. 8	Träger verworfen u. waschbrettförmig eingedrückt, einige Abhebungen		Träger leicht verwölbt, rückseitig mit Riefen, Holzstruktur markiert sich durch die Fassung
11	Vorleimung (2x) (7% Kölner Leim), mehrschichtiger Kreidegrund, roter Bolus (5 Schichten), Blattgold u. Blattsilber	Stecknadelkopfgröße Abhebungen im gesamten versilberten Bereich, in der Vergoldung nur wenige Abhebungen	Nur im versilberten Bereich stecknadelkopfgröße Abhebungen	Holzstruktur markiert sich durch die Fassung
12	Siehe Nr. 11	Siehe Nr. 11	Siehe Nr. 11	Siehe Nr. 11, stecknadelkopfgröße Abhebungen im versilberten Bereich (besonders in der SiO ₂ -Schicht)
13	Siehe Nr. 11	Siehe Nr. 11		
14	Siehe Nr. 11	Siehe Nr. 11		

Die bei 250 bar und 40°C mit SC-CO₂ behandelten Scherfestigkeitsprüfkörper zeigten nur in wenigen Fällen eine Verformung, wodurch sich die Leimfugen leicht öffneten. Die übrigen Leimfugen wirkten äußerlich unverändert. Dennoch müssen während der Behandlung Veränderungen stattgefunden haben, da beispielsweise beim Fischleim die Scherfestigkeit ansteigt (Tab. 14).

Tabelle 14: Scherfestigkeit mit SC-CO₂ behandelter Prüfkörper des LfD Sachsen (Versuche Krefeld)

Klebstoff		Rohdichte [kg/m ³] (Durchschnitt)	Holzfeuchtesatz [%]	Scherfestigkeit [N/mm ²] (Durchschnitt)
Fischleim	vorher	420	11,0	1,9
	nachher	440	11,0	3,3
Knochenleim	vorher	440	11,0	4,5
	nachher	450	11,0	4,5
Ponal	vorher	470	11,0	3,4
	nachher	480	11,0	3,4

Es ist anzunehmen, dass der Fischleim während der Behandlung erweicht und später wieder erstarrt. Ein ähnliches Verhalten zeigte bereits Knochenleim (siehe Abschlussbericht zum DBU-Projekt Az 08118). Allerdings sind im Gegensatz zu den früheren Versuchen, bei denen die Scherfestigkeit abnahm, keine Unterschiede zu erkennen. Ponal war im Vorgängerprojekt ebenfalls getestet worden. Hier stimmen die Ergebnisse der Scherfestigkeitsprüfung überein.

Offensichtlich sind tierische Leime auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften gegenüber SC-CO₂ weitaus anfälliger als PVAC-Leime. Deshalb ist bei Objekten mit Leimfugen auf der Basis von tierischem Eiweiß mit Entleimungen zu rechnen.

Die Veränderungen in der Rohdichte (vgl. Tab. 14) gehen nicht auf die Behandlung, sondern auf Prüfkörper mit unterschiedlicher Ausgangsrohichte zurück. Unmittelbar nach der Extraktion konnte ein Absinken der Holzfeuchte um 1% - 2% registriert werden. 3 Wochen später hatten sich die Differenzen in der Holzfeuchte wieder ausgeglichen.

2.1.8 Testversuche zur Detoxifizierung ethnologischer Objekte aus den Staatlichen Museen zu Berlin

2.1.8.1 Zielstellung

Das Ethnologische Museum der Staatlichen Museen zu Berlin besitzt über 500.000 Einzelobjekte. Davon sind schätzungsweise zwei Drittel mit Organochlor-Bioziden (DDT, Lindan, PCP) sowie Arsen- und Quecksilberverbindungen zum Teil erheblich belastet. Auch im Museum Europäischer Kulturen und im Museum für Indische Kunst befinden sich zahlreiche kontaminierte Objekte.

In der Vergangenheit dienten hochgiftige Arsen- und Quecksilberverbindungen zur Schädlingsbekämpfung und zum vorbeugenden Schutz vor Schädlingsbefall an Objekten aus organischen Materialien. Mit Arsenik (Arsen(III)-oxid) und Sublimat (Quecksilber (II)-chlorid) wurden Leder, Pelze, Haare, Häute, Felle, Federn, Tierbälge ect. eingestäubt. Später fanden DDT, Lindan und PCP Anwendung.

Für Restauratoren, die mit der Bearbeitung arsenhaltiger Objekte befasst sind, besteht Vergiftungsgefahr beim Einatmen des Staubes und bei wiederholter Berührung mit der Haut. Der Staub verursacht eine starke Reizwirkung und Entzündung der Atmungs-Schleimhäute und Augen. Die Substanz wird nach der GefStoffV als sehr giftig, krebserzeugend (Kategorie 1) und ätzend eingestuft.

Sublimat-Stäube wirken ebenfalls stark haut- und schleimhautreizend. Weiterhin können Nieren- und Nervenschädigungen ausgelöst werden.

In Anbetracht der prekären Situation beim Umgang mit den belasteten Objekten und bei ihrer Restaurierung, erschien es angebracht, nach Lösungswegen zur Entfernung dieser toxischen Substanzen zu suchen. Insbesondere sollte geprüft werden, ob sich neben den Organochlor-Bioziden auch die genannten anorganischen Biozide mit SC-CO₂ unter der Prämisse abreichern lassen, dass keine Veränderungen an den Objekten eintreten.

2.1.8.2 Probenauswahl und –vorbereitung

Aus den Beständen des Ethnologischen Museums wurden folgende kontaminierte Objekte für die Versuche ausgewählt: Pelzband, Federbüschel, Tapa (Stoff), Leder, Mischobjekt (Leder, Schnur, Haare), Gewebestück (Wolle), Gewebestück (Baumwolle).

Der Zustand des Probematerials wurde makroskopisch, mikroskopisch und fotografisch vor und nach der Behandlung charakterisiert. Die Bestimmung der Ausgangswerte für Arsen, Quecksilber, DDT, Lindan und PCP erfolgte an Parallelproben. Das Probematerial wurde in den meisten Fällen geteilt. Ein Teil diente als Rückstellmuster, der andere Teil gelangte in den Versuch. Das Pelzband wurde in vier Teile zerlegt.

2.1.8.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche fanden in der Sichtzellenanlage des Fraunhofer Instituts UMSICHT in Oberhausen statt. Dabei wurde von den in Tab. 15 enthaltenen Bedingungen ausgegangen. Ethanol diente als Cosolvent, Trimercaptotriazin TMT 15 als Chelatbildner. Die Bedingungen wurden bei allen Versuchen von einem Computer erfasst und geregelt. An den Proben wurden die Massen vor und nach der Behandlung ermittelt und eventuelle optische Veränderungen registriert.

Tabelle 15: Versuchsparameter für die Extraktion der ethnologischen Objekte
 Druck: 350 bar, Temperatur: 40°C, Druckaufbau: 15 min,
 Extraktionsdauer: 7 h, Druckabbau: 1 h, Massenstrom CO₂: ca. 2 kg/h

Probe Nr.	Bedingungen	Bemerkungen
2a1 (T1)	reines CO ₂	keine
4	reines CO ₂	keine
5	reines CO ₂	keine
7	reines CO ₂	keine
8	reines CO ₂	keine
2a2 (T2)	CO ₂ + Ethanol	Zusatz von 500 mL Ethanol, Volumenstrom: 500 mL/h
2a3 (T3)	CO ₂ + Ethanol + Trimercaptotriazin TMT 15	Konz. TMT 15 in EtOH <10 Vol.-%. Volumenstrom der Lösung 300 mL/4h. Danach wurden noch 500 mL 95 % EtOH (5 % Wasser) mit einem Volumenstrom von 5 mL/min zum Spülen eingebracht. Anschließend noch ca. 2 h reines CO ₂ zum Trocknen.
3	CO ₂ + Ethanol + Trimercaptotriazin TMT 15	Konzentration des TMT 15 in EtOH < 1 Vol.-%. 200 mL Lsm. mit 100 mL/h
6	CO ₂ + Ethanol + Trimercaptotriazin TMT 15	Konzentration des TMT 15 in EtOH < 1 Vol.-%. 200 mL Lsm. mit 100 mL/h

2.1.8.3 Ergebnisse und Diskussion

Die einzelnen Materialien zeigen nach der Extraktion teilweise deutliche Masseverluste, die auf die Entfernung von Staub, Fett und Bioziden zurückgeführt werden können, was sich auch aus den Beobachtungen ergibt (Tab. 16). Bei den meisten Objekten treten keine merklichen Veränderungen auf. Lediglich die Pelzproben werden in Abhängigkeit von den Versuchsparametern unterschiedlich stark entfettet. Hier muss von restauratorischer Seite geprüft werden, ob die Möglichkeit eines Rückfettens besteht.

Aus Tab. 17 ist zu entnehmen, dass der Quecksilbergehalt in den einzelnen Materialien durch reines Kohlendioxid deutlich reduziert wird. Der Einsatz von Ethanol und Trimercaptotriazin bewirkt keine wesentliche Verbesserung des Ergebnisses. Es deutet sich an, dass Arsenverbindungen durch reines Kohlendioxid kaum entfernt werden. Erst eine Zugabe von Ethanol und Trimercaptotriazin führt zu verminderten Arsengehalten. Die teilweise höheren Werte nach der Behandlung lassen sich auf Schwankungen der Arsengehalte im Vergleichs- und Probematerial, auf solche im Bereich der Bestimmungsgrenzen sowie auf den Analysefehler zurückführen. Der Dekontaminationsgrad für DDT liegt in den meisten Fällen zwischen 80% und annähernd 100%. Anscheinend werden DDT und Lindan stärker abgereichert als PCP. Hierzu sollten künftig noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Tabelle 16: Masseverlust und optische Veränderungen an den ethnologischen Objekten

Probe Nr.	Masseverlust [%]	Beobachtungen
2a1	9,38	Etwas trockener, leicht entfettet
2a2	10,02	Sehr stark ausgetrocknet, entfettet, brüchig
2a3	5,75	Trocken, sehr stark entfettet, spröde, Festigkeit reduziert
3	*)	Farben u. Brillanz unverändert, Zugfestigkeit etwas reduziert
4	4,85	Keine Veränderung der Farbigkeit u. Flexibilität
5	3,98	Oberflächenbeschaffenheit u. Elastizität wie vorher
6	3,93	Keine Veränderung der Flexibilität, Kristalle auf der Oberfläche
7	5,07	Reinigungseffekt, keine Veränderung der Flexibilität
8	4,02	Reinigungseffekt, keine Veränderung der Flexibilität

*) = Massezunahme

2.1.9 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass sowohl ungefasste als auch mit Fassungen und Oberflächenveredelungsschichten versehene Holzobjekte bei der Wahl geeigneter Prozessparameter mit SC-CO₂ ohne gravierende Schäden dekontaminiert werden können. Dekontaminationsgrad und Veränderungen an Farbfassungen, Vergoldungen und Polituren stehen in Wechselwirkung zueinander. Höhere Dekontaminationsgrade bedingen längere Extraktionszeiten, die wiederum eine stärkere Bindemittel-Abreicherung zur Folge haben können. Hier muss geprüft werden, ob sich durch eine Zugabe von Bindemitteln als Modifier während des Prozesses oder durch regenerative Maßnahmen nach dem Prozess die Veränderungen an Fassungen und Polituren in vertretbaren Grenzen halten lassen. Denkbar sind auch Schutzüberzüge, die vor der Behandlung mit SC-CO₂ auf die Objekte aufgetragen werden. Generell müssen die Verfahrensbedingungen im Hinblick auf die vielfältige Objektpalette noch weiter optimiert werden. Trotzdem ist es auch dann möglich, dass bestimmte Objekte auf Grund ihres Aufbaus nicht dekontaminiert werden können. Es besteht die Notwendigkeit, außer Holzobjekten auch ethnologische Objekte in die Untersuchungen zu integrieren. Ethnologische Objekte bestehen oftmals aus Materialkombinationen (Holz, Leder, Fell, Federn, Haare, Pflanzenfasern, textile Gewebe), die in der Vergangenheit sowohl mit anorganischen (Arsen- und Quecksilberverbindungen) als auch organischen

Tabelle 17: Biozidgehalte [mg/kg] und Dekontaminationsgrade [%] ethnologischer Objekte vor und nach der Behandlung mit SC-CO₂

Probe Nr.	Bezeichnung	Arsen			Quecksilber			DDT			Lindan			PCP		
		v.	n.	DKG %	v.	n.	DKG %	v.	n.	DKG %	v.	n.	DKG %	v.	n.	DKG %
2a1	Pelz	8	19	-	800	94	88,2	358	8,4	97,6	3,9	0,3	92,3	n.b.	0,2	-
2a2	(Nord-Ostasien)	8	5	37,5	800	100	87,5	358	38,1	89,4	3,9	1,0	74,4	n.b.	0,7	-
2a3		8	5	37,5	800	105	86,9	358	8,3	97,7	3,9	n.b.	-	n.b.	0,3	-
3	Federbüschel (Amer. Ethno.)	< 1	2	-	171	16	90,6	66,3	0,3	99,5	0,1	n.b.	-	n.b.	0,2	-
4	Tapa (Afrika)	< 1	1	-	125	30	76,0	8,3	1,6	80,7	0,8	0,3	62,5	n.b.	0,7	-
5	Leder (Afrika)	< 1	< 1	-	< 0,5	4	-	1,2	1,0	16,7	0,1	n.b.	-	0,6	0,3	50,0
6	Mischobjekt	106	250	-	43	16	62,8	0,7	n.b.	-	n.b.	n.b.	-	0,2	0,1	50,0
7	Gewebe (Wolle) (Amer. Archäo.)	< 1	4	-	42	10	76,2	n.b.	0,2	-	n.b.	n.b.	-	0,4	0,3	25,0
8	Gewebe (Baumwolle) (Amer. Archäo.)	10	12	-	10	3	70,0	15,7	0,3	98,1	0,3	0,1	66,7	0,4	0,3	25,0

v. = vorher n. = nachher n.b. = nicht bestimmbar DKG = Dekontaminationsgrad
 Der geschätzte Analysenfehler beträgt ± 15%, unterhalb der doppelten Bestimmungsgrenze ± 30%

Bioziden (z.B. DDT, Lindan, 1,4-Dichlorbenzen) vorbeugend und bekämpfend behandelt wurden. Durch die gleichzeitige Anwesenheit anorganischer und organischer Biozide wird die Gesundheitsgefährdung für Restauratoren und Kunstwissenschaftler sehr hoch eingeschätzt. Außerdem ist mit einer starken Sekundärkontamination von Depotschränken und Räumen zu rechnen. Nach ersten Testversuchen lassen sich Arsen- und Quecksilberverbindungen durch SC-CO₂ entfernen. Die Eliminierung dieser Biozide aus den betroffenen Objekten muss aber noch näher untersucht werden. Der noch vorhandene Forschungsbedarf ist jedoch nach Auffassung der Projektpartner kein Hindernis für die Konzipierung und den Aufbau einer zentralen Großanlage im industriellen Maßstab. Forschungsseitig liegen bereits zahlreiche Untersuchungsergebnisse vor, welche die Installation einer derartigen Anlage gestatten. In diesem Zusammenhang sind neben den positiven Resultaten bei Holzobjekten und ethnologischem Sammlungsgut auch die am Germanischen Nationalmuseum Nürnberg im Rahmen des „PEDEKON“-Projektes (DBU-Projekt Az 17159) an Textilien erreichten Resultate zu nennen.

Die zu errichtende Großanlage sollte so dimensioniert sein, dass wenigstens 80% aller mobilen kontaminierten Objekte darin behandelt werden können. Hierfür erscheint es zweckmäßig, die in Frage kommenden kontaminierten Objekte nach Art, Menge und Größe zu klassifizieren. Der Standort für die Großanlage kann entweder an einem Zentralmuseum mit hohem Sanierungsbedarf oder an einem zentralen Ort mit guter Verkehrsanbindung und großem Einzugsbereich an kontaminierten Objekten angesiedelt sein. Für einen künftigen privaten Betreiber ist es wichtig zu wissen, mit welcher Menge an zu dekontaminierenden Objekten er im Hinblick auf die Amortisation der Anlagen- und Prozesskosten zu rechnen hat.

Es wird vorgeschlagen, ein Anschlussprojekt zu fördern, das den Aufbau und die Erprobung einer Pilotanlage zur Dekontamination von Kunst- und Kulturgut beinhaltet. Diese Anlage wäre weltweit die erste ihrer Art. Die Bundesrepublik Deutschland würde dadurch ihre Spitzenposition in Sachen Umwelt- und Kulturgüterschutz weiter ausbauen.

2.2 Detoxifizierung durch flüssige Entgiftungsmittel

2.2.1 Charakterisierung des Modellobjektes

Das brandenburgische Stift Neuzelle, südlich von Frankfurt/Oder gelegen, besitzt ein bemerkenswertes Barockprospekt des „Heiligen Grabes“ von Joseph Felix Seyfried aus der Zeit um 1750. In der Tradition der mittelalterlichen Passionsspiele waren seit der 2. Hälfte des 16. Jh. bemalte Prospekte und Kulissen aus Holz und Leinwand gebräuchlich, die während der Karwoche und zur Osterliturgie für Theateraufführungen errichtet wurden.

Bei den Neuzeller Prospekten handelt es sich um ca. 61 bemalte Holztafeln (4 m x 1,10 m x 0,02 m), ca. 56 bemalte, auf Rahmen befestigte Leinwände (2,20 m x 2,20 m x 0,06 m) und ca. 135 auf Holz gemalte und in den Umrissen ausgesägte Figuren und Gruppen (Abb. 12).

Viele der Prospektteile sind stark restaurierungsbedürftig, weil Holz zerstörende Insekten und Pilze größere Schäden verursacht haben. Es hatten sich Leimfugen geöffnet und Mal-schichten lösten sich ab. 1974-76 erhielten die Holzelemente einen rückseitigen Anstrich von Hylotox 59. Heute zeigen die meisten Rückseiten, teilweise auch die Vorderseiten, DDT-Ausblühungen. Außerdem sind die Teile stark verschmutzt und von Wasserflecken überzogen. Mit der Restaurierung der einzelnen Szenen und Bühnenbilder soll schrittweise begonnen werden. Als erster Schritt ist eine Oberflächendekontamination der Rückseiten unumgänglich, für die entsprechende Reinigungstechnologien entwickelt werden müssen.



Abb. 12: Bemalte Holztafel vom „Heiligen Grab“ des Stiftes Neuzelle

2.2.2 Zusammensetzung der Entgiftungsmittel

Im DBU-Projekt 08118 wurde das Vakuumwasch-Verfahren auf der Basis von Wasser zur Beseitigung von DDT, Lindan und PCP auf belasteten Holzoberflächen entwickelt. Da die genannten Biozide in Wasser praktisch unlöslich sind, werden sie lediglich mit dem Sprüh/Saugkopf des Vakuumwasch-Automaten abgespült und abgesaugt.

Nach den bisherigen Untersuchungen, befinden sich im Durchschnitt 90% des Biozids in den ersten 5 mm unter der Holzoberfläche. Daher ist eine Biozid-Abreicherung in dieser Zone sinnvoll. Voraussetzung dafür sind Lösemittel oder Lösemittelgemische, die in der Lage sind, die Organochlor-Biozide aus dem Holz heraus zu lösen. Derartige Mittel müssen folgende Prämissen erfüllen:

- Im Holz verbliebene Lösemittelreste dürfen keine Sekundärkristallisation auf der Holzoberfläche verursachen.
- Die Mittel sollten mit dem Vakuumwasch-Verfahren entfernt werden können.
- Sie dürfen die Biozide nicht noch tiefer in das Holz transportieren.

Im Hinblick auf die geforderten Eigenschaften wurden zahlreiche für Reinigungszwecke verwendete Produkte getestet und zwei ermittelt, die sowohl ein hohes Lösevermögen für die Biozide aufwiesen als auch gut emulgierbar und biologisch abbaubar waren.

A) Inhaltsstoffe des Entgiftungsmittels „S“ (Formulierung von der Firma Henkel, Düsseldorf)

- > 25% Isoparaffin
- 7-25% Nichtionische Tenside (1)
- 5-10% Nichtionische Tenside (2)
- 5-10% Ethanol
- > 25% Isohexadecan

Es handelt sich um ein farbloses Produkt mit einem pH-Wert von 9,8 (unverdünnt). In konzentrierter Form wirkt es reizend auf die Haut und die Augen. Die Tenside sind zu mindestens 90% biologisch abbaubar. Die enthaltenen Kohlenwasserstoffe können ins Abwasser eingeleitet werden. Das Produkt ist entzündlich.

B) Inhaltsstoffe des Entgiftungsmittels „E“
(Formulierung von der Firma ECOVER, Belgien)

- > 30% D-Limonen
- 6-16% Pflanzliches nichtionisches Tensid
- < 5% Tensid auf Zuckerbasis
- Wasser, Rosmarinextrakt

Die klare, gelb-orange gefärbte Flüssigkeit hat einen pH-Wert von 6 (unverdünnt). Sie wirkt reizend, entzündlich und ist biologisch leicht abbaubar.

In Anlehnung an die für das Entgiftungsmittel „E“ angegebene Zusammensetzung wurden eigene Entgiftungsmittel mit voll deklarierten Komponenten hergestellt und ihre Wirkung getestet. Als Beispiel soll folgendes Entgiftungsmittel dienen:

C) Inhaltsstoffe des Entgiftungsmittels VI

- 95% Orangerterpene
- 5% Tween 80 (ethoxylierter Sorbitanester)
- Weiterhin können wahlweise Ethanol, Isopropanol, und/oder Glycerol als Lösevermittler zum Einsatz kommen.

Sowohl die Orangerterpene als auch die Polysorbate sind als reine oder abgewandelte Naturstoffe aus ökotoxikologischer Sicht im Prinzip unbedenklich.

2.2.3 Wirkprinzip der Entgiftungsmittel

Die Entgiftungsmittel werden nicht in Form von Emulsionen, sondern zunächst in reiner Form auf die Gegenstände aufgebracht. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass bei Verwendung von Emulsionen die Lösewirkung hinsichtlich DDT, Lindan und PCP im Vergleich zu den reinen Entgiftungsmitteln ohne Wasser deutlich absinkt. Das Entgiftungsmittel muss die im Holz eingelagerten Biozide erst an- und auflösen, bevor es mit Wasser unter Emulsionsbildung ausgewaschen werden kann. Dabei darf das Entgiftungsmittel die angelösten Biozide vor dem Auswaschen mit Wasser nicht tiefer in das Holz transportieren, was durch geeignete technologische Maßnahmen verhindert werden kann. Die sich bildende, biozidhaltige Emulsion muss möglichst vollständig aus dem Holz ausgewaschen werden, da sonst eventuell eine Sekundärkristallisation stattfindet. Sind unter Praxisbedingungen noch Emulsionsreste im Holz vorhanden, müssen diese koaguliert werden, um Migrationsprozesse zu verhindern. Die koagulierten Bestandteile der Emulsion können gleichzeitig eine Sperrfunktion gegenüber noch im Holz vorhandenen Biozidresten übernehmen. Die in beträchtlichen Mengen anfallenden, biozidhaltigen Emulsionen müssen entsorgt werden. Zur Reduktion der Abwassermenge werden die biozidhaltigen Emulsionspartikel ausgeflockt und separiert. Das überstehende Wasser kann bei Einhaltung der Grenzwerte in den Vorfluter eingeleitet werden.

2.2.4 Nachweis des Detoxifizierungseffektes

2.2.4.1 Zielstellung

Für die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Organochlor-Bioziden wird gegenwärtig die Gaschromatographie (GC) in Verbindung mit verschiedenen Detektoren (FID, ECD, MS) eingesetzt. Das Mahlen der Proben und ihre Extraktion sind relativ zeitaufwändig, kostenintensiv und mit Fehlern behaftet. Daher wurde einer Schnellmethode gesucht, die rasch Rückschlüsse auf eine Veränderung des Biozidgehaltes sowohl auf der Holzoberfläche als auch an Hirnholzprofilen oder Bohrkernen vor und nach Detoxifizierungsmaßnahmen zulässt.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermöglicht eine rasche Bestimmung des in den Organochlor-Bioziden enthaltenen Chlors. Die Chlor-Zählrate ist ein Maß für die Stärke der Bela-

stung des Holzes durch Organochlor-Biozide. Abnehmende Chlor-Zählraten bei Detoxifizierungsmaßnahmen deuten auf eine Verringerung des Biozidgehaltes hin. Ob der Biozidgehalt tatsächlich abgenommen hat, muss sowohl durch Messung der Chlor-Zählrate auf der Holzoberfläche als auch anhand des Querschnittsprofils ermittelt werden. Während die RFA-Messung auf der Holzoberfläche zerstörungsfrei erfolgt, müssen für die Profile Bohrkernentnommen werden. Mit Hilfe der RFA können die einzelnen technologischen Schritte der Dekontamination mit Entgiftungsmitteln analytisch untersetzt und im Hinblick auf ihre Wirksamkeit untersucht werden. Weiterhin sollte geprüft werden, ob es eine quantifizierbare Beziehung zwischen der Chlor-Zählrate und dem Biozidgehalt gibt. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass nur ein Biozid im Alt-Holzschutzmittel vorhanden war. Ist das der Fall, dann könnte der Biozidgehalt mit Hilfe der Chlor-Zählrate schnell näherungsweise bestimmt werden. Die aufwändige Extraktion der Proben für die GC würde somit entfallen. Die Chlor-Zählraten sind die „Marker“ für den Biozid-Belastungsgrad des Holzes. Das einzusetzende Gerät sollte mobil sein und somit „vor Ort“ bereits aussagekräftige Werte liefern.

2.2.4.2 Beschreibung des mobilen Röntgenfluoreszenz (RFA)-Spektrometers „ArtTAX“

Für die Ermittlung der Chlor-Zählrate wurde das mobile energiedispersive Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer „ArtTAX“ von der Röntec GmbH Berlin eingesetzt (Abb. 13). Dieses Gerät besteht aus einer luftgekühlten Niedrigenergie-Molybdänröhre (30 W) als Anregungsquelle. Die Röntgenstrahlen gelangen mit Hilfe einer Polykapillar-Röntgenoptik (80-100 μm Spot) auf die Probe. In Abhängigkeit von der Energie der Röntgenquelle beträgt der Durchmesser des Messfeldes auf der Oberfläche der Probe 100 μm . Die Fluoreszenzstrahlung wird durch einen elektrothermisch gekühlten X-Flash-Detektor der Firma Röntec Berlin erfasst. Der Motor getriebene Messkopf kann in x, y und z-Richtung bewegt werden. Die Bewegung lässt sich mit einer CCD-Kamera beobachten. Der Messkopf kann in einem Winkel von -10° bis 100° eingestellt werden. Das erlaubt Messungen an Objekten in verschiedenen Positionen. Ein Vorteil des „ArtTAX“-Spektrometers ist seine offene Helium-Spülung. Durch die Helium-Spülung ist eine Erfassung von Elementen bis zum Natrium möglich. Vakuumbedingungen und in ihrer Größe begrenzte Probenkammern wie bei anderen Geräten können dadurch vermieden werden.



Abb. 13: Ansicht des Röntgenfluoreszenz-Spektrometers „ArtTAX“

2.2.4.3 Messmethodik

Alle Spektren wurden unter Verwendung einer Helium-Flussrate von 0,6 L/min, einer Spannung von 45 kV und einer Stromstärke von 600 μ A für die Anregung sowie einer Messzeit von 100 sec für die Detektion aufgenommen. Die Peakflächen-Kalkulation erfolgte im „Super Bayes“-Modus der „ArtTAX“-Ctrl-Software. Für den Vergleich der Fluoreszenz-Intensitäten wurden die K_{12} -Peaks der Elemente herangezogen. Das Element Chlor wurde in der Holzmatrix bis in eine geschätzte Tiefe von ca. 100 μ m erfasst.

Die RFA-Messungen am Holz liefen in verschiedener Weise ab (Abb. 14). Es wurde entweder im stationären (Abb. 14 a) oder im mobilen Modus (Abb. 14 b u. c) gearbeitet. Dabei wurde der Messkopf entweder auf bestimmte Positionen auf der Probe gerichtet oder in x- und/oder y-Richtung über die Objektfläche während der 100 sec Messzeit bewegt. Die Kontrolle der Schrittmotoren für die Bewegung in x- und y-Richtung während des mobilen Modus erfolgte dabei über die Eingabetastatur des Computers. Vorzugsweise wurde der Messkopf quer zu den Jahrringen des Holzes bewegt, um die aufgrund der Dichteunterschiede von Früh- und Spätholz schwankenden Messwerte auszugleichen.

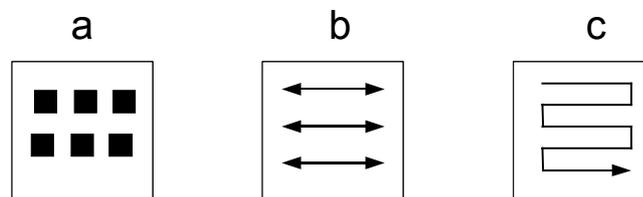


Abb. 14: Methoden der Chlor-Bestimmung durch Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Einzelpunkt- und Linescan-Messungen in einer oder zwei Richtungen liefern detaillierte Informationen über die Verteilung der Elemente auf der Oberfläche der Proben. Der mobile Messmodus ist für die Bestimmung der mittleren Konzentration von Elementen geeignet, die nicht homogen über einen großen Bereich verteilt sind. Der mobile Modus liefert gegenüber dem stationären nicht nur genauere, sondern auch statistisch besser abgesicherte Mittelwerte. Mit dem „Leiterscan“ im mobilen Modus lassen sich beispielsweise an Querschnitten von kontaminierten Holzproben Eindringprofile DDT- und Lindan-haltiger Holzschutzmittel erstellen.

2.2.5 Laborversuche zum Einsatz der Entgiftungsmittel

2.2.5.1 Zielstellung

Die Laborversuche sollten Antworten zu folgenden Fragen liefern:

- Wie tief dringen die reinen Entgiftungsmittel in das Holz ein?
- Wie verteilen sich die Biozide im Entgiftungsmittel?
- Transportieren die Entgiftungsmittel die Biozide durch Kriechvorgänge aus den oberflächennahen Bereichen tiefer in das Holz?
- In welchem Umfang werden die gelösten Biozide durch Emulsionsbildung mit Wasser aus dem Holz ausgewaschen?
- Lässt sich eine völlige Biozidfreiheit der Holzoberfläche erreichen?

Generell sollten durch die Laboruntersuchungen die einzelnen Schritte für eine in der Praxis anwendbare Technologie zur Behandlung von ortsfesten Bauteilen und Objekten mit größeren Dimensionen erarbeitet werden. Dabei war das spezifische Verhalten von PCP-haltigen Holzschutzmitteln zu berücksichtigen.

2.2.5.2 Probenauswahl und –vorbereitung

Ermittlung des Dekontaminationsgrades an der Holzoberfläche und des Eindringtiefenprofils

Für die Versuche wurden sowohl die 50 mm x 50 mm x 25 mm großen, kontaminierten Tannen-Altholz-Prüfkörper als auch kontaminierte Bretter verwendet, deren Aufteilung mit einem Bleistift in einzelne, gleich große Abschnitte von etwa 10 cm Breite erfolgte. Die mit Hylotox 59 kontaminierten, sägerauen Fichten-Altholzbretter (Brett I u. IV) stammten aus der Dorfkirche Blochwitz/Sachsen. Das Brett I hatte die Abmessungen 134 cm x 20,5 cm. Die Kiefern-Altholzbretter (Brett II u. X), bei denen eine Kontamination mit Hylotox IP vorlag, waren Überreste der Wandvertäfelung aus dem Emailzimmer des Grünen Gewölbes im Dresdener Residenzschloss. Das gehobelte Brett II war 172,5 cm x 12,8 cm groß.

Prüfung des Eindringverhaltens der Entgiftungsmittel

Folgende Holzarten kamen zum Einsatz: Kiefern-Splintholz (*Pinus sylvestris* L.), Fichte (*Picea abies* Karst.), Tanne (*Abies alba* Mill.), Eiche (*Quercus spec.* L.) und Linde (*Tilia cordata* Mill.). Von den genannten Holzarten wurden sowohl rezente Bretter als auch unkontaminierte und kontaminierte Altholzbretter beschafft. Die kontaminierten Altholzbretter waren mit Hylotox 59 bzw. Hylotox IP behandelt worden. Das nicht kontaminierte Altholz der Eiche stammte von einer Türschwelle aus dem Rathaus Hainichen/Sachsen (vor 1838). Das nicht kontaminierte Fichten-Altholz war ein Verkleidungsbrett von einer Barocktreppe aus einem Bürgerhaus in Freiberg/Sachsen. Beim mit Hylotox 59 kontaminierten Tannen-Altholz handelte es sich um ein Dielenbrett aus der Kreuzkirche Zittau. Das mit Hylotox IP kontaminierte Kiefern- und Eichen-Altholz waren Überreste der barocken Wandverkleidung aus dem Grünen Gewölbe des Dresdener Residenzschlosses.

Die Größe der Prüfkörper wurde nach DIN 52162-1 (Prüfung des Eindringvermögens von Holzschutzmitteln nach dem Anstrichverfahren) mit 50 mm x 50 mm x 20 mm gewählt. Bei den Altholzproben ließ sich die Holzdicke von 20 mm nicht einhalten, sondern es musste von der realen Brettdicke ausgegangen werden.

Die Hirn- und Schmalflächen der Prüfkörper wurden mit Leim (Haut- oder Hasenleim) abgedichtet.

2.2.5.3 Versuchsdurchführung

Ermittlung des Dekontaminationsgrades an der Holzoberfläche und des Eindringtiefenprofils

Der Dekontaminationsgrad (DKG) wurde sowohl an unkontaminierten und kontaminierten Prüfkörpern als auch nach an ihnen durchgeführten Detoxifizierungsmaßnahmen mit Hilfe der Mikro-RFA bestimmt. Im Labor erfolgten die Experimente mit einer kleinen Vakuumanlage, die das Vakuumwasch-Verfahren imitieren sollte. Die sich bildenden Emulsionen wurden mit einem selbst angefertigten Saugkopf entfernt. In Praxisversuchen fand der Vakuumwasch-Automat der Firma Bautenschutz und Hygienesdienstleistung GmbH Dresden Verwendung. Mit ihm wurden die einzelnen Abschnitte auf den kontaminierten Brettern in unterschiedlicher Weise quer zur Faser gereinigt und dekontaminiert. Zwischen den behandelten Abschnitten lagen solche ohne Behandlung. Die Bretter stammten aus der Dorfkirche Blochwitz (Brett I, mit Hylotox 59 kontaminiert) und aus dem Emailzimmer des Grünen Gewölbes des Residenzschlosses Dresden (Brett II, mit Hylotox IP kontaminiert).

Die Bretter wurden anschließend in die einzelnen Abschnitte zersägt und an ihnen zunächst der DKG auf der Holzoberfläche bestimmt. Daraufhin wurden die Abschnitte halbiert und an der Hirnfläche das Chlorprofil nach der Behandlung gemessen. Zum Vergleich dienten die Chlorprofile an den Hirnflächen der unbehandelten Abschnitte. In einigen Fällen wurde parallel zur Ermittlung des DKG durch Mikro-RFA auch der Biozidgehalt in mg/kg durch GC/MS oder GC/ECD bestimmt.

Prüfung des Eindringverhaltens der Entgiftungsmittel

Das Aufstreichen der Mittel und die Bestimmung der Eindringtiefe erfolgte in Anlehnung an die DIN 52162-1. Die Prüfkörper wurden vor und nach der Behandlung gewogen. Zum Einfärben des Wassers diente 0,1% Kristallviolett, für die Entgiftungsmittel „S“ und „E“ 0,01% oder 0,1% Fettblau B 01 (Firma Clariant). Vom Entgiftungsmittel „S“ wurden 100 g/m², vom Mittel „E“ 200 g/m² mit dem Pinsel aufgestrichen. Im Falle von Wasser (+Tensidzusatz) waren es 400 g/m².

Zur Prüfung der Eindringtiefe wurden die Prüfkörper in der Mitte quer zur Faser (parallel zur Hirnfläche) von der nicht behandelten Fläche her aufgetrennt, um die Mittel nicht zu verschmieren. Die Markierung der Flüssigkeitsfront erfolgte unmittelbar nach dem Aufsägen mit einem Graphitstift. Dadurch konnte die reale Eindringtiefe und eine eventuelle spätere Migration („Kriechen“) erfasst werden.

Prüfung der Auslaugbarkeit der Organochlor-Biozide

Das Entgiftungsmittel „S“ wurde auf die Oberseite eines mit Hylotox 59 belasteten Tannenholz-Prüfkörpers aus der Kreuzkirche Zittau aufgetragen. Danach wurde der Prüfkörper aufgetrennt und die linke Hälfte in ein Becherglas mit Wasser überführt. Zuvor erfolgte die Bestimmung des Eindringprofils durch Mikro-RFA an der rechten Schnittseite anhand der Chlor-Zählrate. Das Wasser wurde unter Zirkulation auf ca. 35...40°C erwärmt und nach jeweils 15 min erneuert. Die Gesamtauslaugzeit betrug 2 Stunden. Danach wurde erneut das Profil der Chlorverteilung gemessen.

Im Falle des Entgiftungsmittels „E“ wurde nicht das Handelsprodukt, sondern ein selbst entwickeltes Gemisch mit ähnlichen Komponenten, bestehend aus 85% Orangerterpene, 10% Ethanol (96%ig) und 5% Tween 80 (Gemisch X) getestet. Der Tannenholz-Prüfkörper wurde in zwei Hälften aufgesägt und eine Hälfte im Exsikkator einer Vollimprägnierung in Anlehnung an DIN 52 172-1 und DIN EN 84 unterzogen. Nach der Imprägnierung wurde die Prüfkörperhälfte mit fließendem Wasser abgespült, in ein Schraubdeckelglas mit 200 mL Wasser gegeben und das Glas in eine Schüttelmaschine eingespannt. Das Wasser wurde stündlich und insgesamt zehnmal gewechselt. Anschließend wurde an der Schnittfläche das Chlorprofil ermittelt und mit dem der unbehandelten Prüfkörperhälfte verglichen.

2.2.5.4 Ausgewählte Ergebnisse und Diskussion

2.2.5.4.1 Chlor-Zählrate von Holz

In frischem Kiefern (KI)-, Fichten (FI)-, Eichen (EI)- und Linden (LI)-Holz wurden Calcium, Kalium und Chlor gefunden. Darüber hinaus war im KI- und FI-Holz Mangan enthalten. Die Elementintensitäten schwankten in Abhängigkeit davon, ob auf der Oberfläche oder Hirnfläche der Prüfkörper gemessen wurde.

Auf der Oberfläche waren die Intensitäten für Chlor und für die anderen Elemente jeweils höher, was auf eine Verschmutzung hindeutet. Im Einzelnen ergaben sich für die Oberseite/Schnittseite folgende mittlere Chlor-Zählraten:

KI: 241/155 cps; FI: 463/157 cps; EI: 185/107 cps; LI: 361/290 cps

Die in rezenten, biozidfreien Hölzern ermittelten Chlor-Zählraten müssen bei der Berechnung der Abreicherungs-faktoren von Biozid belasteten Hölzern berücksichtigt werden.

Alte, vermutlich nicht Biozid belastete KI-, FI- und EI-Proben ließen teilweise Fluoreszenzlinien des Chlors erkennen, die wahrscheinlich von einer oberflächlichen Verschmutzung mit anorganischen Salzen stammen. Die Chlor-Zählraten erreichten Werte von ca. 650 cps (KI), 740 cps (FI) und 270 cps (EI). Man kann davon ausgehen, dass Chlor-Zählraten bis zu 1000 cps von einer Verschmutzung verursacht werden. Ionisches Chlor konnte dabei in einigen Fällen mit Wasser ausgewaschen und über Fällungsreaktionen nachgewiesen werden.

Diese Oberflächenverunreinigungen dringen im Allgemeinen nicht sehr tief in die Holzmatrix ein. Letzteres unterscheidet sich vom üblichen Bild einer Biozidbelastung. Ein Vergleich der Chlorsignale von Oberflächen und Schnittflächen kann somit Hinweise über die Natur des Chlors geben. Ein Vorhandensein von ionisch gebundenem neben organisch gebundenem Chlor auf der Oberfläche ist dann wahrscheinlich, wenn auch andere Elemente (Fe, Ti, Ca u.a.) in hoher Konzentration auftreten. Chlor-Zählraten über 1000 cps, insbesondere über 2000 cps deuten auf eine primäre oder sekundäre Biozidbelastung hin. Dabei können sehr starke Schwankungen auf Grund der ungleichmäßigen Verteilung der Biozide auf der Holzoberfläche auftreten.

2.2.5.4.2 Biozidverteilung über den Holzquerschnitt

Im Splint- und Kernholz eines mit Hylotox IP (DDT, PCP) nur auf einer Seite behandelten Kiefernholzbrettes aus dem Grünen Gewölbe des Residenzschlosses Dresden sind die Biozide in unterschiedlicher Menge und Verteilung enthalten (Abb. 15).

Wie zu erwarten, weist das KI-Splintholz gegenüber dem KI-Kernholz eine größere Biozidmenge auf. Der Biozidgehalt sinkt beim Splint- und Kernholz bis zu einer Eindringtiefe von 15 mm auf eine Chlor-Zählrate von ca. 1000 cps - 1500 cps ab, wobei sich beide Kurven einander annähern.

Werden die Chlor-Zählraten im Splint- und Kernholz summiert (Messkopf wurde hin und her bewegt, Leiterscan), dann ergibt sich bei einem beidseitig mit Hylotox IP behandelten Kiefernholzbrett folgender Verlauf (Abb. 16a): Beide Seiten sind bis in eine Tiefe von 5 mm imprägniert. Der innere Teil des Brettes ist mehr oder weniger frei von Bioziden (Pegel der natürlichen Cl-Belastung wird erreicht). In anderen Fällen kann die Biozidverteilung über den Holzquerschnitt auch relativ homogen sein (Abb. 16b). Als Ursachen kommen größere Mengen an eingebrachtem Schutzmittel und/oder eine leichte Tränkbarkeit infrage, wobei letztere bei dem hier untersuchten, mit Hylotox 59 kontaminierten TA-Holz aus der Kreuzkirche Zittau kaum zu erwarten ist.

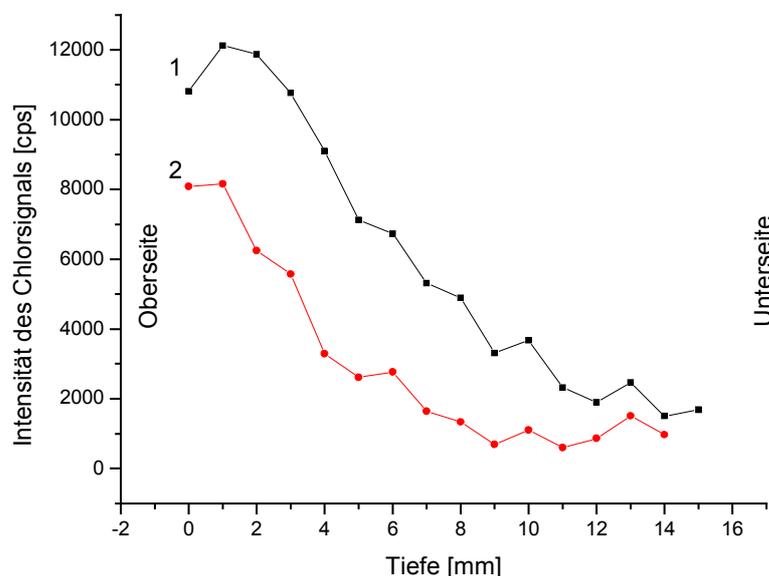


Abb. 15: Chlor-Verteilung im Splint- und Kernholz eines mit Hylotox IP belasteten Kiefernholzbrettes
1 – Splintholz 2 – Kernholz

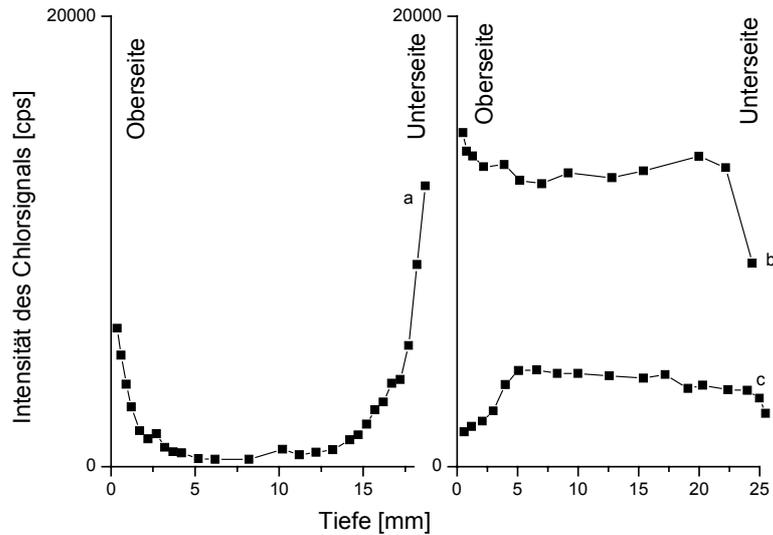


Abb. 16: Chlor-Verteilung bei mit Hylotox 59 kontaminierten Brettern
a – unbemalt b – Unterseite bemalt c – beidseitig bemalt

Die Chlor-Zählrate sinkt zur bemalten Unterseite hin ab. Die Aufnahme an Holzschutzmittel wird mithin durch Malschichten behindert. Noch deutlicher wird der Einfluss von Malschichten, wenn beide Seiten bemalt sind (Abb. 16c) Dann ist die Chlor-Konzentration im Holz gegenüber unbemalten oder einseitig bemaltem Holz merklich niedriger (TA-Holz aus der Kreuzkirche Zittau).

2.2.5.4.3 Korrelation zwischen Chlor-Zählrate und Biozidgehalt

Bezüglich des vor und nach einer Dekontamination im Holz tatsächlich vorhandenen Biozidgehalts, erschien es zweckmäßig zu prüfen, ob die durch Mikro-RFA ermittelte Chlor-Zählrate und die durch GC bestimmte absolute Biozidkonzentration miteinander korrelieren. Eine Korrelation zwischen Chlor-Zählrate und Biozidgehalt ist dann sinnvoll, wenn nur ein Biozid (z. B. DDT) eingesetzt wurde oder dieses im Überschuss vorliegt. Außerdem muss es homogen in der Holzmatrix verteilt sein. Eine derartige Korrelation würde eine raschere Abschätzung des Biozidgehaltes über die Eindringtiefe erlauben. Dazu müssen allerdings Bohrkern oder Querschnittssegmente aus den Holzbauteilen entnommen werden. Ist das Biozid nicht homogen über die zu messende Querschnittsfläche verteilt, was häufig der Fall ist, dann bietet sich die Herstellung von Pellets an. Von einem Bohrkern wird die zu untersuchende Schicht (z. B. 0 mm -2 mm) abgetragen und zerkleinert. Die Zerkleinerung kann im einfachsten Falle mit einer Holzfeile oder -raspel oder mit einem Mahlwerk vorgenommen werden. Die gut durchmischten Späne werden beispielsweise mit einer Presse für die Herstellung von KBr-Presslingen für die IR-Spektroskopie pelletiert. Anschließend wird die Chlor-Zählrate auf der Oberfläche der aus dem Mahlgut hergestellten Pellets durch Mikro-RFA bestimmt, die auch für das Volumen der Pellets repräsentativ ist. Danach werden die Pellets der üblichen GC-Analyse zur Ermittlung des Biozidgehaltes unterworfen.

Als Beispiel soll die Aufbereitung von Bohrkernen zu Pellets dienen, die aus dem Dachstuhl des Schlosses Köpenick in Berlin entnommen wurden. Der Dachstuhl ist mit Hylotox 59 (DDT, Lindan) imprägniert. Der DDT-Gehalt beträgt etwa das Hundertfache des Lindangehaltes. Aus Abb. 17 ist zu entnehmen, dass die Chlor-Zählrate und der DDT-Gehalt bis zu einer Menge von 4000 mg/kg gut miteinander korrelieren. Wenn bekannt ist, dass Hylotox 59 zur Holzimprägnierung verwendet wurde, dann kann über die Bestimmung der Chlor-Zählrate unter Hinzuziehung einer Eichkurve rasch der DDT-Gehalt ermittelt werden. Die relativ aufwändige Extraktion oder Thermodesorption der Proben entfällt somit.

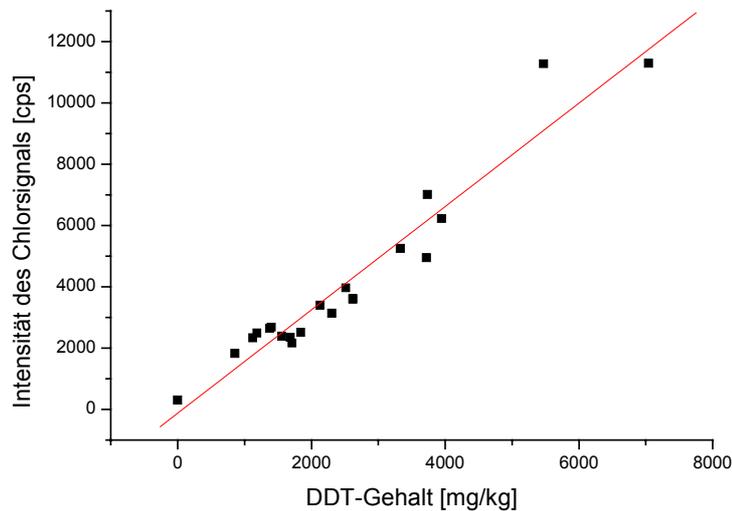


Abb. 17: Korrelation zwischen Chlor-Zählrate und DDT-Gehalt

2.2.5.4.4 Eindringverhalten der Entgiftungsmittel

Das Entgiftungsmittel „S“ zeigt in Abhängigkeit von der Holzart, dem Aufbau und der Struktur des Holzes sowie dem Alter ein unterschiedliches Eindringverhalten. Zwischen den einzelnen Holzarten Kiefer, Fichte, Tanne, Linde und Eiche gibt es sowohl bei frischem als auch altem Holz deutliche Unterschiede. In Altholz zieht das Mittel im Allgemeinen besser ein. Spätholz wird tiefer durchdrungen als Frühholz. Die Eindringtiefen liegen bei einer Auftragsmenge von 100 g/m² je nach Holzart und –alter sowie Jahrringverlauf zwischen 1 und 4 mm. Nach dem Aufschneiden der Prüfkörper kriecht das Mittel im Verlauf von Tagen über die markierte Entgiftungsmittelfront hinaus (Abb. 18).

Das Entgiftungsmittel „E“ dringt in frisches Kiefernspiltholz bei einer Auftragsmenge von 200 g/m² 2,7-8,5 mm ein. Sein Kriechverhalten ist gegenüber dem Entgiftungsmittel „S“ weniger ausgeprägt. Im Hinblick auf eine zu erarbeitende Reinigungstechnologie wurde auch geprüft, ob das Entgiftungsmittel „E“ durch eine vorherige Wasserbehandlung der Holzoberfläche (400 g/m²) und Zwischentrocknung an einem zu tiefen Eindringen in das Holz gehindert werden kann. Es wurde beobachtet, dass sich mit zunehmender Zwischentrocknungszeit nach der Wasserbehandlung die Eindringtiefe des Entgiftungsmittels „E“ erhöht. Die für ein Auswaschen der Biozide günstigste Eindringtiefe von 3-4 mm wurde nach 30 min Zwischentrocknung erreicht. Wahrscheinlich bildet das noch im Holz vorhandene Wasser mit dem Mittel „E“ eine Emulsion, die ein weiteres Vordringen des Mittels verhindert.

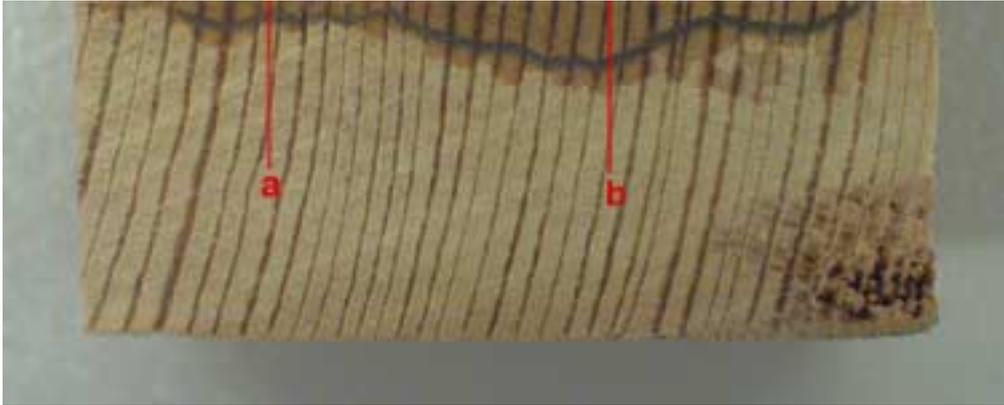


Abb. 18: Eindringverhalten des Entgiftungsmittels „S“

2.2.5.4.5 Dekontaminationsgrad und Transportvorgänge

Weil sich die Biozide DDT, Lindan und PCP nicht in Wasser lösen und somit kein oder kaum ein Hineinschwemmen der Biozide in das Holz stattfindet, kommt es nur im Falle der Anwendung von Wasser zu einer Verringerung der Chlor-Zählrate auf der Holzoberfläche, und damit zu einer tatsächlichen Abreicherung. Bei flüssigen Entgiftungsmitteln, die DDT, Lindan und PCP lösen, erfolgt in Abhängigkeit von der Zeit ein Transport der Biozide in das Holzinnere. Die Biozide können je nach der Zusammensetzung des Entgiftungsmittels in ihm mehr oder weniger gleichmäßig oder direkt an seiner Eindringgrenze angereichert sein. Ein Beispiel für den ersten Fall ist das Entgiftungsmittel „S“ (Abb. 19). Dagegen reichert das Entgiftungsmittel VI die Biozide an der Grenze der Flüssigphase an (Abb. 20). Durch den Transport der Biozide in das Holzinnere sinkt die Chlor-Zählrate auf der Holzoberfläche. Es findet jedoch keine Biozid-Abreicherung statt, sondern es ändert sich lediglich der Grad der Biozidbelastung der Holzoberfläche. Mit Hilfe der Chlor-Zählrate an der Holzoberfläche ist es daher nicht möglich, den DKG exakt zu ermitteln.

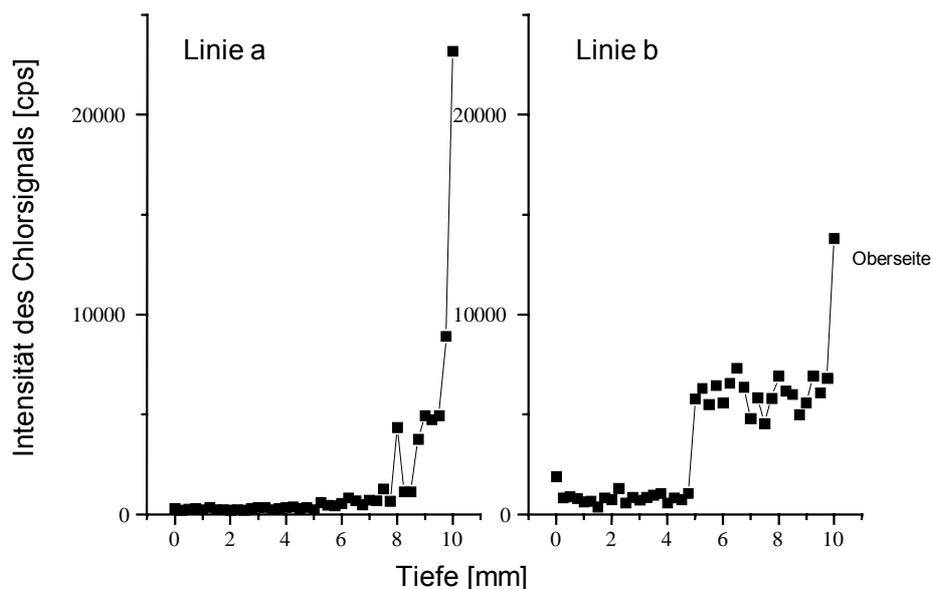


Abb. 19: Chlor-Verteilung im Entgiftungsmittel „S“
Linie a u. b - vgl. Abb. 18

Erst eine Bestimmung des Biozidgehaltes durch GC in mg/kg bzw. eine Korrelation der Chlor-Zählrate mit dem Biozidgehalt bringt Aufschluss darüber, ob die Dekontamination erfolgreich war.

Wenn die im Staub auf der Holzoberfläche vorhandenen Biozide durch das Entgiftungsmittel nicht zusätzlich in das Holz transportiert werden sollen, muss die Holzoberfläche vorher mit Wasser gereinigt werden. In diesem ersten Schritt wird die Biozidbelastung deutlich reduziert. Gleichzeitig kann das danach noch im Holz vorhandene Wasser als Barriere für das emulgierbare Entgiftungsmittel dienen, die sein zu tiefes Eindringen in das Holz durch Emulsionsbildung blockiert. Erst nach dem Auswaschen des Entgiftungsmittels mit Wasser unter Emulsionsbildung zeigt sich, wie tief und stark die oberflächennahen Holzschichten detoxifiziert wurden. Durch Mikro-RFA kann dabei die Auswaschtiefe anhand der Chlor-Zählrate, durch GC für einen definierten Bereich (z. B. 0-2 mm, 2-5 mm) der Biozidgehalt in mg/kg bestimmt werden.

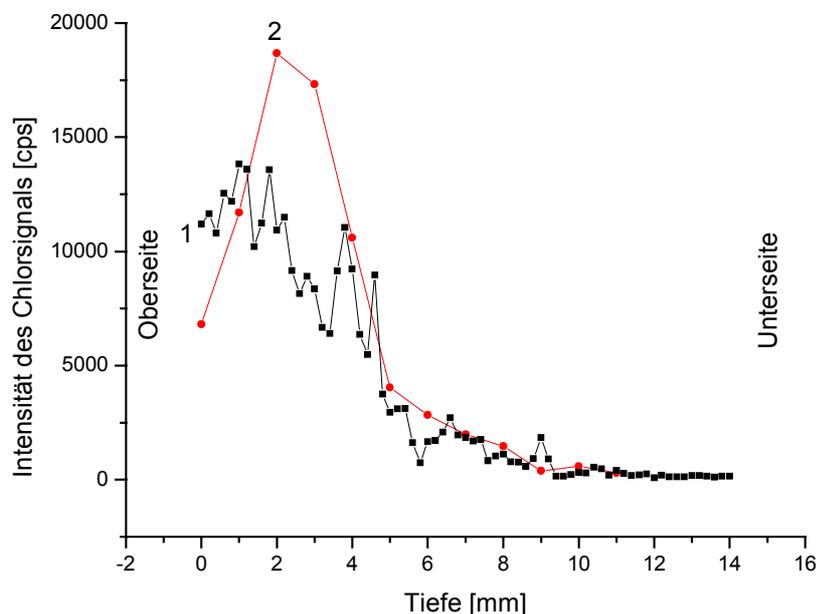


Abb. 20: Chlor-Verteilung im Entgiftungsmittel VI
1 - unbehandelt 2 - behandelt

2.2.5.4.6 Wirksamkeit von Entgiftungsmitteln und -technologien

Die generelle Wirksamkeit der beiden Entgiftungsmittel „S“ und „E“ im Hinblick auf die Entfernung von DDT, Lindan und PCP in Kombination mit einem Auswaschprozess sollte zunächst durch zwei Auslaugversuche nachgewiesen werden (vgl. Abschn. 2.2.5.3). Abb. 21 gibt den Verlauf des Chlorgehaltes über die Eindringtiefe vor und nach dem Auslaugen mit dem Entgiftungsmittel „S“ wieder. Durch das Auslaugen verringert sich die Chlor-Konzentration im Holz um etwa zwei Drittel bezogen auf den Ausgangswert. Diese Wirkung wird hauptsächlich in den ersten 2 mm Eindringtiefe nachgewiesen. Durch das Auslaugen verringert sich aber auch der Chlor-Gehalt im Holzinneren.

Durch die intensiven Auslaugbedingungen unter Verwendung des dem Entgiftungsmittel „E“ adäquaten Entgiftungsmittels X wird die über den Querschnitt des Holzes gemessene Chlor-Zählrate von 12000 cps - 13000 cps auf 2000 cps - 3500 cps erniedrigt (Abb. 22). Die Auslaugung der Biozide ist in den Randpartien erwartungsgemäß stärker, obwohl auch in der Mitte des Holzes eine deutliche Abreicherung eintritt.

Die Ergebnisse der beiden Versuche zeigen, dass das Herauslösen der Biozide aus dem Holz unter Emulsionsbildung grundsätzlich funktioniert. Da kontaminierte ortsfeste Holzbau-

teile nicht in Bädern ausgelaugt werden können, sondern nur ein Auswaschen ihrer Oberfläche möglich ist, müssen entsprechende Auswaschetechnologien gefunden werden, die zu einer maximalen Biozidabreicherung führen. Die beabsichtigten Effekte gibt Abb. 23 wieder. Auf ihr sind die aus den Auslaugversuchen resultierenden theoretischen Verläufe der Abreicherungskurven (I-IV) dargestellt. Zielvorstellung ist Kurve IV, bei der eine Biozidabreicherung bis in eine Tiefe von 5 mm stattfindet und dabei die Intensität des Chlorsignals auf den Grundpegel (P) von < 500 cps an der Oberfläche zurückgeht. Der nach der Behandlung noch mit Holzschutzmittel durchtränkte Bereich muss im Holz abgesperrt werden, um eine erneute Diffusion der Biozide an die Holzoberfläche zu verhindern. Wie die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, werden durch das Auswaschen mit dem Vakuumwasch-Automaten lediglich die ersten 2-3 mm teilweise detoxifiziert, was den Kurven I und II entspricht.

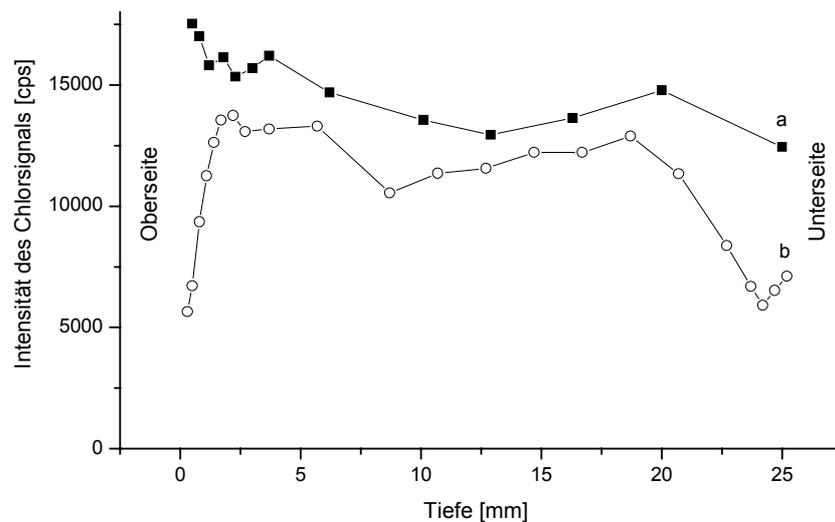


Abb. 21: Auslaugung von Biozid belastetem Holz mit dem Entgiftungsmittel „S“
a/ b - vor/ nach der Behandlung

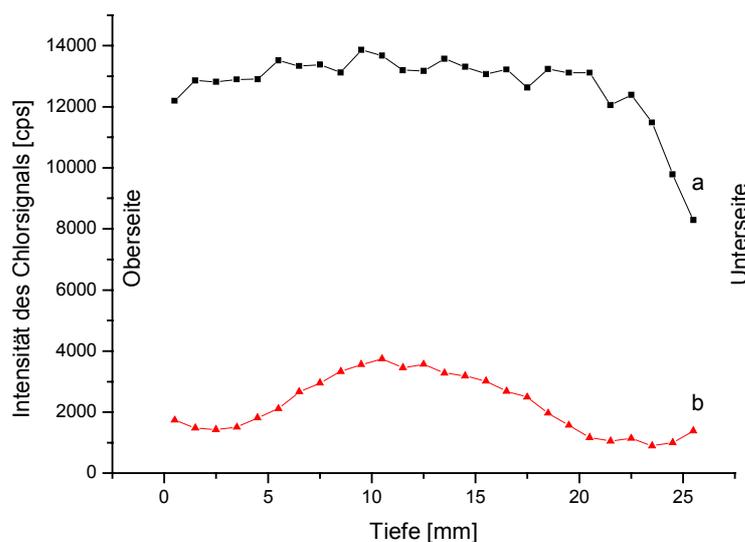


Abb. 22: Auslaugung von Biozid belastetem Holz mit dem Entgiftungsmittel X
a/ b - vor/ nach der Behandlung

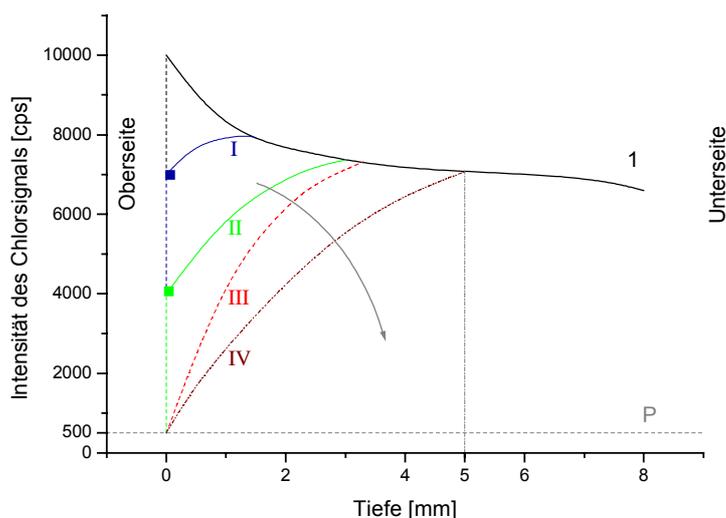


Abb. 23: Theoretische Verläufe der Abreicherungskurven I-IV
1 – Ausgangskurve P – Chlorpegel von unbelastetem Holz

Zur Entwicklung einer Technologie mit dem Entgiftungsmittel „S“ unter Verwendung des Vakuumwasch-Verfahrens wurden an einem gehobelten, mit Hylotox IP kontaminierten Kiefernholz Brett aus dem Emailzimmer des Grünen Gewölbes Dresden (Brett II) eine Behandlung mit Wasser, 5%iger Soda-Lösung, Entgiftungsmittel „S“ und einer Kombination von Entgiftungsmittel „S“ und 5%iger Soda-Lösung untersucht. Da Hylotox IP (DDT, PCP) vorlag, sollte geprüft werden, ob die 5%ige Soda-Lösung eine Umwandlung des wasserunlöslichen PCP in das wasserlösliche Na-PCP bewirkt und dieses dann mit Wasser ausgewaschen werden kann. Aus Tab. 18 ist zu entnehmen, dass der auf der Basis der Chlor-Zählrate auf der Holzoberfläche berechnete DKG nach der Wasserbehandlung bei 20% liegt. Bestimmt man die Abnahme des DDT-Gehaltes in mg/kg mittels GC, dann wird dieser DKG bestätigt. Offensichtlich werden die auf der Holzoberfläche befindlichen DDT-Kristalle abgespült. Der PCP-Gehalt bleibt praktisch unverändert. Zur Bestimmung des DDT- und PCP-Gehaltes wurden 1 cm² große Spanproben bis in eine Tiefe von 2 mm entnommen.

Nach der Behandlung mit Soda-Lösung sinkt die Chlor-Zählrate auf der Oberfläche, was einen DKG von 36,3 % ergeben würde. Der gegenüber dem Ausgangszustand erhöhte DDT- und PCP-Gehalt deutet aber darauf hin, dass die Biozide durch die Soda-Lösung lediglich in das Holz transportiert und nicht ausgewaschen werden. Hier liegt der Fall vor, dass allein durch die Bestimmung des DKG auf der Holzoberfläche mittels der Chlor-Zählrate keine eindeutige Aussage zur Abreicherung möglich ist. Wenn keine Analyse des Biozidgehaltes durch GC vorgenommen wird, lässt sich nur über das Chlor-Tiefenprofil eine Aussage zum Ausmaß der Dekontamination treffen.

Wird das Entgiftungsmittel „S“ eingesetzt, dann beträgt der anhand der Chlor-Zählrate ermittelte DKG ca. 54%. Etwa der gleiche DKG wird über die Bestimmung des DDT-Gehaltes ermittelt. Dagegen ist der DKG für PCP im Vergleich zum DDT nur etwa halb so groß.

Durch die Kombination Entgiftungsmittel „S“/Soda-Lösung erhöht sich der DKG sowohl für DDT als auch für PCP, wobei das 2:1-Verhältnis von DDT zu PCP praktisch bestehen bleibt. Wahrscheinlich löst das Entgiftungsmittel „S“ mehr DDT als PCP aus dem Holz heraus bzw. das DDT wird besser ausgewaschen.

Betrachtet man die Intensität des Chlorsignals in Abhängigkeit von der Auswaschtiefe (Abb. 24), dann werden die bisher festgestellten Tendenzen bestätigt. Beim nicht detoxifizierten Brettsegment fällt die Chlor-Zählrate von der Oberseite bis in eine Tiefe von 5 mm stark ab und steigt dann zur Unterseite wieder an. Daraus folgt, dass auch die Brettunterseite mit Hylotox IP behandelt wurde. Die Behandlung der Brett oberfläche mit Wasser wirkt sich nicht

Tabelle 18: Bestimmung der Chlor-Zählrate und des Biozidgehaltes nach einer Detoxifizierung mit verschiedenen Entgiftungsmitteln und – technologien

Nr.	Mittel	Behandlung	Brettabschnitt	Chlor-Zählrate [cps]	DKG [%]	DDT [mg/kg]	DKG [%]	PCP [mg/kg]	DKG [%]
1	Ohne	ohne	2	16225		3720		2858	
			8	14218		1450		2326	
			(M)	(15222)		(2585)		(2592)	
2	Wasser	4 x besprüht, 2 x abgesaugt	9	12162	20,1	2010	22,2	2679	-
3	Soda-Lsg. (5%ig)	3 x besprüht u. Überschuss abgesaugt; 20 min Einwirkzeit; 4x mit Wasser besprüht u. abgesaugt	7	9689	36,3	3950	-	2894	-
4	EM „S“	2 x besprüht u. Überschuss abgesaugt; 2 min Einwirkzeit; 4 x mit Wasser besprüht u. abgesaugt	13	7045	53,7	1240	52,0	1958	24,5
5	EM „S“/ Soda-Lsg. (5%ig)	2 x mit „S“ besprüht u. Überschuss abgesaugt; 2 min Einwirkzeit; 3 x mit Soda-Lsg. besprüht u. Überschuss abgesaugt; mit Wasser bis pH 7 gewaschen	11	6864	54,9	970	62,5	1730	33,3

DKG = Dekontaminationsgrad

EM = Entgiftungsmittel

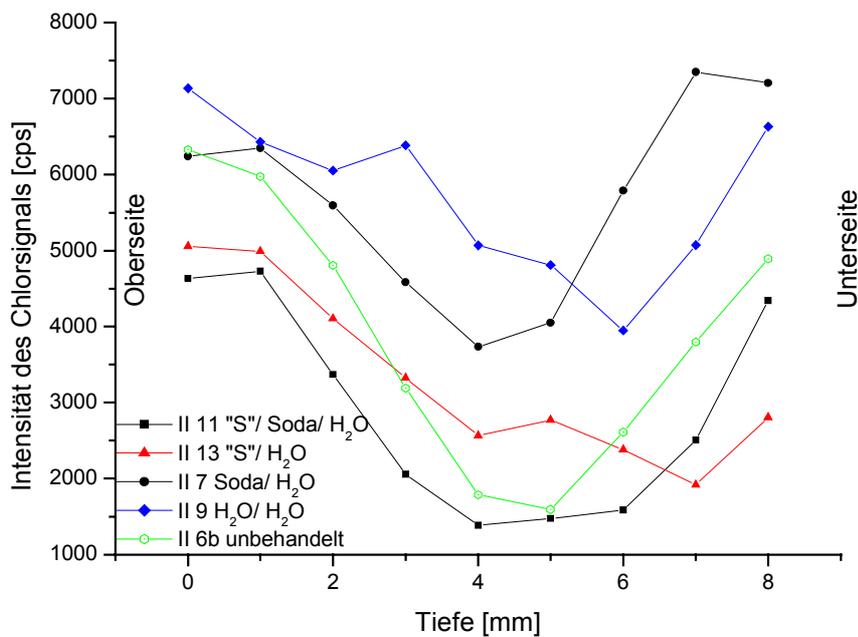


Abb. 24: Beziehung zwischen Chlor-Zählrate und Auswaschtiefe beim Einsatz des Entgiftungsmittels „S“

auf den oberflächennahen Bereich des Holzes aus. Von der Oberseite nimmt die Chlor-Zählrate fast stetig bis in eine Tiefe von 6 mm ab, um dann wieder anzusteigen.

Die unterschiedlichen Intensitätsverläufe beim unbehandelten und mit Wasser behandelten Holz lassen sich auf eine ungleichmäßige Verteilung des Holzschutzmittels zurückführen.

Durch den Einsatz von Soda-Lösung wird zwar die Chlor-Zählrate im Vergleich zum unbehandelten Zustand und zur Wasser-Variante innerhalb des ersten Millimeters unter der Holzoberfläche erniedrigt, aber aus dem weiteren Verlauf der Kurve ergibt sich, dass das in Na-PCP umgewandelte PCP in das Holz transportiert wird und somit eine Abreicherung vorgetäuscht wird (vgl. Ergebnisse der GC in Tab. 18). Das schwach alkalische Entgiftungsmittel „S“ überführt das PCP vermutlich ebenfalls in Na-PCP, das sich über den gesamten mit Mittel durchtränkten Bereich verteilt. Beim Auswaschen wird das Na-PCP an die Holzoberfläche zurück transportiert. Dabei erniedrigt sich wahrscheinlich der pH-Wert in Richtung Neutralpunkt, wobei das Na-PCP möglicherweise wieder als PCP ausfällt. Das könnte die Ursache dafür, dass es zu keinem Abknicken der Kurve innerhalb des ersten Millimeters unter der Holzoberfläche kommt, sondern zu einem leichten Anstieg. Dennoch ist eine deutliche Abnahme der Chlor-Zählrate gegenüber dem unbehandelten, mit Wasser sowie mit Soda-Lösung behandelten Zustand festzustellen. Durch die kombinierte Entgiftungsmittel „S“/Soda-Behandlung lässt sich eine merkliche Abreicherung im Vergleich zum Ausgangszustand erzielen. Der Abreicherungseffekt ist auch gegenüber der reinen „S“-Variante besser, was durch die GC-Analyse bestätigt wird.

Um die Wirksamkeit der im Entgiftungsmittel „E“ vermutlich enthaltenen Hauptkomponenten zu testen, wurde ein Gemisch aus 95% Orangenterpene und 5% Tween 80 (Entgiftungsmittel VI) hergestellt und in folgender Weise eingesetzt: Ein Segment eines mit Hylotox IP kontaminierten Kiefernholzbrettes (Brett X) aus dem Grünen Gewölbe Dresden wurde unter Verwendung des Vakuumwasch-Automaten 4 x mit Wasser vorgewaschen. Nach einer Zwischentrocknung von 30 min wurde es 4 x mit dem Gemisch X besprüht und 50 min feucht belassen. Daraufhin erfolgte ein viermaliges Besprühen mit 5%iger Soda-Lösung und ein anschließendes Absaugen.

Der letzte Schritt bestand in einer viermaligen Behandlung mit Wasser im Sprüh-/Saug-Modus. Der auf der Basis der Chlor-Zählrate auf der Holzoberfläche ermittelte DKG für das Kiefernholz lag bei 36,4%. Abb. 25 zeigt die geglätteten Kurven der Chlor-Zählrate in Abhängigkeit von der Eindringtiefe vor und nach der Behandlung des Kiefernholzes. Der

Auswascheffekt erstreckt sich etwa bis in eine Tiefe von 4 mm. Er ist beim Kernholz nicht allzu groß, da die Kurve 2 nur wenig nach unten abknickt.

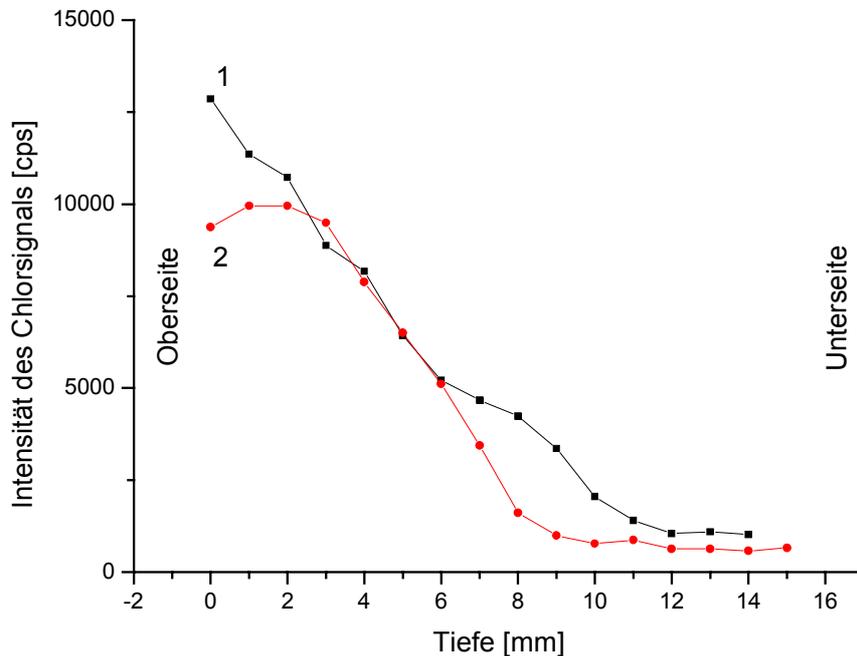


Abb. 25: Beziehung zwischen Chlor-Zählrate und Auswaschtiefe beim Einsatz des Entgiftungsmittels VI
1 – unbehandelt 2 – behandelt

2.2.5.4.7 Behandlung des Modellobjektes mit Entgiftungsmitteln

Zur Überprüfung der Eignung der Entgiftungsmittel unter restauratorischen Gesichtspunkten wurde eine Kulissentafel (K(Ga)-1/3/1) des "Heiligen Grabes" ausgewählt und auf ihrer Rückseite Arbeitsproben in unterschiedlichen Bereichen angelegt. Dabei handelte es sich um eine unbehandelte Oberflächenpartie mit Verschmutzungen und DDT-Ausblühungen sowie um ein im Vakuumwasch-Verfahren behandeltes Areal. Zur Reinigung wurden das Entgiftungsmittel „S“ und ein dem Entgiftungsmittel „E“ analoges Orangenterpene / Tween 80 – Gemisch (Gemisch VI) herangezogen. Die Mittel wurden mit einem weichen Pinsel aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von max. 60 sec mit einem feuchten Wattetupfer, Mikrofaser Tuch oder Blitz-Fix-Schwamm wieder abgewaschen. Es zeigte sich, dass das Gemisch VI sowohl auf der unbehandelten als auch mit Wasser vorgereinigten Fläche den besten Reinigungseffekt ergab, wenn mit einem feuchten Wattetupfer oder Mikrofaser Tuch abgerieben wurde. Der Blitz-Fix-Schwamm war weniger geeignet. Während Gemisch VI nur eine leichte bis mittlere Farbsättigung der Holzoberfläche verursachte, führte das Entgiftungsmittel „S“ mit wachsender Einwirkzeit zu einer immer stärkeren Verdunkelung. Der durch das Mittel „S“ erzielte Reinigungseffekt war weitgehend unabhängig davon, wie seine Abnahme mit Wasser erfolgte. Die visuelle Begutachtung der behandelten Bereiche ergab im Hinblick auf eine Sekundärkristallisation von DDT keine Veränderungen.

2.2.5.4.8 Detoxifizierungstechnologie für das Vakuumwasch-Verfahren

Nach den bisherigen Untersuchungen zeichnet sich ab, dass sich mit den Entgiftungsmitteln „S“ und „E“ ähnliche Dekontaminationsgrade erreichen lassen. Das Entgiftungsmittel „S“ neigt auf Grund seiner Zusammensetzung und Konsistenz stärker zum Kriechen. Es enthält

synthetisierte Einzelkomponenten. Aus der Deklaration des Entgiftungsmittels „E“ geht hervor, dass in ihm weitgehend reine Naturstoffe und Tenside auf Naturstoffbasis vorliegen, die umweltverträglich sind und teilweise bereits in der Restaurierung eingesetzt werden. Unter restauratorischen Aspekten ist es allerdings sinnvoll, nicht in jedem Fall die industriellen Erzeugnisse anzuwenden, sondern eigene Gemische mit definierten Naturstoff-Komponenten herzustellen.

Unabhängig davon, welches Entgiftungsmittel angewendet wird, sind in Abhängigkeit von den im Holz enthaltenen Bioziden folgende Arbeitsschritte notwendig:

a) Holzschutzmittel ohne PCP (z. B. Hylotox 59)

- Holzbauteil gründlich mit Wasser unter Verwendung des Vakuumwasch-Automaten reinigen (mindestens 4 x die Holzoberfläche im Sprüh-/Saug-Modus bearbeiten).
- Feuchtes Bauteil 20-30 min in Abhängigkeit von der Raumtemperatur abtrocknen lassen (Sichtprüfung der Holzoberfläche).
- Entgiftungsmittel mit dem Pinsel auf das Bauteil auftragen oder aufspritzen. Auftragsmenge in Abhängigkeit vom Holzzustand 200-250 g/m². Einwirkzeit: 10-15 min.
- Zur Emulsionsbildung Wasser auf das Bauteil aufspritzen und unmittelbar danach wieder absaugen. Behandlung mindestens 4 x wiederholen.
- Im Holz noch vorhandene Emulsionspartikel durch Aufstreichen einer 5%igen wässrigen Holzextraktstoff-Lösung unter Filmbildung ausflocken.

b) Holzschutzmittel mit PCP (z. B. Hylotox IP oder z.B. Xylamon-Präparate)

- Arbeitsschritte bis einschließlich Auftrag des Entgiftungsmittels siehe unter a).
- Zur Emulsionsbildung eine 5%ige wässrige Soda-Lösung auf das Bauteil mit dem Pinsel aufstreichen oder aufspritzen und nach einer Einwirkzeit von 5-10 min wieder absaugen.
- Anschließend Wasser aufspritzen und wieder absaugen. Vorgang insgesamt 4 x wiederholen.
- pH-Wert mit Unitest-Papier prüfen. Liegt er noch im alkalischen Bereich muss bis zum Erreichen des Neutralpunktes weiter mit Wasser gewaschen werden.
- Nach kurzer Zwischentrocknung das unter a) genannte Flockungsmittel dünn aufstreichen.

2.2.6 Praxisversuche unter Einsatz des Vakuumwasch-Verfahrens

2.2.6.1 Einsatz des Vakuumwasch-Verfahrens am Modellobjekt

Vom Brandenburgischen Landesamt für Denkmalpflege (BLfD) wurde eine Reihe geeigneter Holztafeln des „Heiligen Grabes“ für die Rückseitenbehandlung mit dem Vakuumwasch-Verfahren ausgewählt. Als Reinigungsmittel gelangte Wasser zum Einsatz, da zum Zeitpunkt der Behandlung die Laborexperimente zu den Entgiftungsmitteln „S“ und „E“ noch nicht abgeschlossen waren. Exemplarisch wurde an der Tafel F2-1/5/06 (alt: 276) die Chlor-Zählrate durch Mikro-RFA vor und nach der Reinigung bestimmt. Wegen der inhomogenen Verteilung des Holzschutzmittels wurden 11 Probefelder von je 2 cm x 1 cm ausgemessen. Die Felder lagen auf einer Linie in einem Abstand von jeweils etwa 2 cm.

Anhand von Markierungen war gewährleistet, dass exakt die gleichen Messflächen vor und nach der Reinigung erfasst wurden. Die Intensität des Chlorsignals auf der Holzoberfläche vor der Reinigung lag im Bereich von 12234 cps bis 45210 cps, im Durchschnitt bei 25127 cps. Nach der Detoxifizierung wurden Chlor-Zählraten von 5810 cps bis 30679 cps, im Mittel 16091 cps, gemessen. Das entspricht einer mittleren Abreicherung von ca. 36%. In einigen

Fällen konnten sogar Abreicherungsraten von 70% erzielt werden. Offensichtlich verlief die Reinigung der Holzoberfläche nicht gleichmäßig.

2.2.6.2 Versuche zur Detoxifizierung von Holzbauteilen in Dachstühlen

Die Kulturstiftung Dessau-Wörlitz betreut im Wörlitzer Park zahlreiche Gebäude, die einen unterschiedlichen Erhaltungszustand aufweisen und teilweise saniert werden müssen. Zu den sanierungsbedürftigen Baudenkmalen gehört das Gotische Haus. In der Vergangenheit sind in den Dachräumen dieses Hauses, aber auch in anderen Gebäuden im Wörlitzer Park Holzschutzmittel aus der DDR-Produktion in großer Menge ausgebracht worden. Im Gotischen Haus grenzen die Biozid belasteten Bodenkammern direkt an die für die Besucher zugänglichen Räume. Die Holzbauteile sind mit einer Schicht von DDT-Kristallen bedeckt, die vom Holzschutzmittel Hylotox 59 stammen (Abb. 26).



Abb. 26: Weiße DDT-Kristalle auf Dachgebälk im Gotischen Haus (Wörlitzer Park)

Von Seiten der Kulturstiftung bestand ein erhebliches Interesse, eine Probesanierung einer Bodenkammer unter Verwendung der neu entwickelten Entgiftungsmittel in Kombination mit dem Vakuumwasch-Verfahren durchzuführen. Der größte Teil der Bodenkammer wurde mit Wasser gereinigt. Ausgewählte Flächen verblieben für Vergleichszwecke im Originalzustand. An zwei Balken, an denen jeweils eine Behandlung mit den Entgiftungsmitteln „S“ und „E“ stattfand, wurden vor und nach der Detoxifizierung jeweils 3 Bohrkern von 3 cm Durchmesser an verschiedenen Stellen für die Bestimmung des Dekontaminationsgrades entnommen. Die Entnahme der Bohrkern nach der Behandlung erfolgte direkt neben denjenigen zur Charakterisierung des Ausgangszustandes. Die Behandlung wurde nach der in Abschnitt 2.2.5.4.8 angegebenen Detoxifizierungstechnologie vorgenommen.

An den Bohrkernen wurde zunächst die Chlor-Zählrate auf der Oberfläche ermittelt, bevor an jedem Kern eine 2 mm starke Schicht mit Hilfe einer Holzfeile abgetragen wurde. Die gut durchmischten Späne wurden pelletiert und an ihnen die Chlor-Zählrate sowie die Gehalte an DDT, Lindan und PCP in mg/kg bestimmt (vgl. Abschnitt 2.2.5.4.3).

Nach der Anwendung der Entgiftungsmittel „S“ und „E“ liegt die anhand der Chlor-Zählrate ermittelte Abreicherungsrate auf der Holzoberfläche zwischen 83% und 96% (Tab. 19). Bei Verwendung von Wasser werden nur 20% - 30% entfernt. Beide Mittel unterscheiden sich in Bezug auf die Entgiftungswirkung nur unwesentlich. Die gaschromatographisch an den Pellets bestimmten Biozid-Gehalte bestätigen den sehr guten Abreicherungeffekt. Die Mittelwerte für den DDT-Gehalt betragen für die beiden Entgiftungsmittel 87% und 85%. Die Lindan- und PCP-Menge wird ebenfalls reduziert. Die absoluten DDT-Gehalte bewegen sich zwar noch zwischen 500 und 1000 mg/kg, mit einer verbesserten Sprüh/Saugtechnik dürften sie sich aber unter 100 mg/kg absenken lassen.

Tabelle 19: Bestimmung des Dekontaminationsgrades (DKG) an den detoxifizierten Balken des Gotischen Hauses (Wörlitzer Park)

Balken Nr.	Mittel	Bohrkern Nr.	Chlor-Zählrate [cps]	DKG [%]	DDT (gesamt) [mg/kg]	DKG [%]	Lindan [mg/kg]	DKG [%]	PCP [mg/kg]	DKG [%]
1	S	S 1 (v)	39472	87,7	5374	82,9	< 10	-	< 10	-
		S 1a (n)	4874		921		< 10		< 10	
		S 2 (v)	41729	93,8	8548	89,8	< 10	-	< 10	-
		S 2a (n)	2576		869		< 10	-	< 10	-
		S 3 (v)	21230	88,3	5653	88,2	< 10	-	< 10	-
		S 3a (n)	2480		670		< 10		< 10	-
2	E	E 4 (v)	30923	82,9	4536	78,7	< 10	-	< 10	-
		E 4a (n)	5292		967		13		11	
		E 5 (v)	39884	95,7	7951	90,2	62	75,8	22	54,5
		E 5a (n)	1701		776		15		< 10	
		E 6 (v)	48376	89,2	5785	86,7	15	-	< 10	-
		E 6a (n)	5214		770		16		< 10	

(v) = vor der Behandlung
(n) = nach der Behandlung

2.2.7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit den Entgiftungsmitteln „S“ und „E“ sowie auf der Basis von Naturstoffen selbst formulierten Mitteln stehen in Verbindung mit dem Vakuumwasch-Automaten Technologien für verschiedene Anwendungsfälle zur Verfügung, die eine Teildetoxifizierung unbeschichteter Holzoberflächen ermöglichen. Nach dem Einsatz der Entgiftungsmittel ist der DKG der Oberfläche gegenüber Wasser bei mit DDT belasteten Objekten drei- bis viermal so hoch. Trotzdem ist sie noch nicht frei von DDT. Bis in ca. 2 mm - 3 mm Tiefe unter der Oberfläche werden die Gehalte für DDT, Lindan und PCP um etwa 85%, 75% und 55% reduziert. Die Absolutwerte für den Gehalt an DDT und PCP liegen allerdings noch über dem angestrebten Sanierungsleitwert von < 100 mg/kg Biozid. Auch die Chlor-Kontamination der Holzoberfläche bewegt sich mit etwa 2000 cps über der Altholz-Grundbelastung von ca. 1000 cps. Ob sich die Sanierungsleitwerte tatsächlich erreichen lassen, ist fraglich. Voraussetzung dafür sind eine weitere Intensivierung des Auswaschprozesses und Holzoberflächen, die ein verstärktes, tiefenwirksames Auswaschen zulassen (z. B. Dachgebälk, unversiegelte Fußböden und Treppen, Rückseiten von Wandvertäfelungen, holzsichtige Konstruktionselemente von Orgeln). In diesem Zusammenhang sind auch solche Faktoren wie die Schnittrichtung des Holzes und seine Tränkbarkeit, das Alter des Holzes sowie sein Abbau durch Pilze und Insekten von Bedeutung.

Die genannten Entgiftungsmittel und –technologien sind für kontaminierte Objekte mit Farbfassungen, Vergoldungen und sonstigen Oberflächenveredelungsschichten (Polituren, Lacke) wegen ihres Lösevermögens und der Verwendung von Wasser zur Emulsionsbildung ungeeignet. Die nach der Teildetoxifizierung im Holz verbleibende Biozidmenge muss an einer Migration an die Holzoberfläche gehindert werden. Dazu ist im Holz (nicht auf der Holzoberfläche!) eine für Wasserdampf diffusionsoffene, reversible Sperre anzulegen. Hierzu können beispielsweise bestimmte holzeigene Begleitstoffe Verwendung finden.

2.3 Testversuche zur Detoxifizierung mit Mikrowellen

2.3.1 Zielstellung

Auf der Suchenach Verfahren, die den Biozidgehalt nicht nur in den oberflächennahen Schichten, sondern über den gesamten Querschnitt des Holzes verringern, erschien die Anwendung von Mikrowellen interessant. Es ist bekannt, dass sich durch eine thermische Behandlung kontaminierten Holzes mit erwärmter Luft sein Biozidgehalt reduzieren lässt. Das Holz wird von außen nach innen auf Temperaturen von 60°C - 70°C gebracht, die über eine längere Zeit beibehalten werden. Weniger flüchtige Biozide wie DDT benötigen bei den genannten Temperaturen extrem lange Zeiten.

Mikrowellen erwärmen Holz von innen nach außen. Die Wärmewirkung ist umso stärker, je feuchter das Holz ist. Bei kontaminiertem Holz bewirkt die Erwärmung des Holzes von innen nach außen wahrscheinlich einen starken Anstieg des Dampfdruckes der Biozide. Die Biozide werden mobilisiert und aus der Tiefe des Holzes an seine Oberfläche transportiert. Dort gasen sie in die Atmosphäre aus, wenn nicht für eine wirksame Absaugung gesorgt wird. Können die Biozide durch Mikrowellen an die Oberfläche transportiert werden, dann entfällt möglicherweise der Einsatz von flüssigen Entgiftungsmitteln. Voraussetzung für den Einsatz von Mikrowellen ist, dass das Holz gleichmäßig durchwärmt wird. Es muss geprüft werden, ob sich mit Mikrowellen in vertretbaren Zeiten größere Biozidmengen entfernen lassen, ohne dass die Holzstruktur wesentlich verändert wird.

2.3.2 Probenauswahl und –vorbereitung

Für die Versuche wurde kontaminiertes Brettmaterial eingesetzt. Der erste Brettabschnitt aus gehobeltem Kiefernholz stammte aus dem Grünen Gewölbe des Residenzschlusses Dresden und war mit Hylotox IP (DDT, PCP) kontaminiert. Er hatte die Größe von 24 cm x 23,5 cm x 1,6 cm. Beim zweiten Brettabschnitt handelte es sich um sägeraues Tannenholz aus der Dorfkirche Blochwitz (Sachsen). Es war mit Hylotox 59 (DDT, Lindan) kontaminiert und hatte eine Größe von 24 cm x 23,5 cm x 2 cm. In die Hirnholzseiten der Brettabschnitte

wurden jeweils 4 Bohrungen eingebracht, in die während der Versuche Temperatursensoren gelangten.

2.3.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche fanden in der Firma MTB Mikrowellen Technik Bauwerkserhaltung GmbH (Dipl.-Ing. S. Steinbach) in Mittenwalde bei Berlin statt. Als Mikrowellen-Generator diente ein Gerät vom Typ MWTA 1.1R mit einer Frequenz von 2,45 GHz und einer Leistung von 250 W. Im Gegensatz zu den allgemein üblichen Stabantennen gelangten Flachantennen zum Einsatz, die eine den Brettabschnitten adäquate Größe aufwiesen. Jeder der 24 cm langen Brettabschnitte wurde halbiert und die linke und rechte Hälfte 15 min auf 80°C erwärmt. Danach wurde die rechte Hälfte auf der Position der linken Hälfte weitere 45 min auf die gleiche Temperatur erwärmt.

2.3.4 Ergebnisse und Diskussion

An dem mit Hylotox IP kontaminierten Brettabschnitt zeigten die ins Hirnholz eingelassenen Sonden nach 15 min unterschiedliche Temperaturen. Die Solltemperatur von 80°C wurde lediglich durch die am linken Rand fixierte Sonde 1 nach 10 min angezeigt. Je weiter die Sonde nach rechts eingelassen war, desto tiefer lag die nach 10 min erreichte Temperatur (75, 60 u. 45°C). Offensichtlich erfolgte die Energieeinstrahlung durch die Flachantenne nicht gleichmäßig. Wurde die rechte Bretthälfte auf die Position der linken gebracht und weitere 45 min erwärmt, dann betrug die Temperatur nach etwa 4 min 75-80°C.

Vor der Behandlung lag die mittlere Chlor-Zählrate auf der Holzoberfläche bei 5720 cps, nach 15 min Erwärmung bei 5016 cps und damit etwa in der gleichen Größenordnung. Wenn insgesamt 60 min erwärmt wurde, dann stieg die Chlor-Zählrate auf 9604 cps. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Biozide DDT und PCP zur Holzoberfläche hin ausgetrieben worden sind. Nach der nochmaligen Halbierung der 15 min und 60 min behandelten Hälften und der Messung des Tiefenprofils für Chlor innen und außen am Hirnholz wurde festgestellt, dass nach 60 min Behandlungsdauer die Chlor-Zählrate deutlich abnimmt. Dabei ist die Abnahme im Inneren größer als außen. Vermutlich wandern die Biozide zumindest zum Teil parallel zur Faser aus dem Inneren an die außen liegenden Hirnholzflächen und gehen dort in die Raumluft über (Abb. 27 u. 28). Wahrscheinlich ist es insbesondere PCP, das wegen des höheren Dampfdruckes in die Raumluft übertritt. Betrachtet man das äußere Hirnholzprofil des mit Hylotox 59 kontaminierten Blochwitzter Brettsegmentes, dann ist nach 60 min Behandlungsdauer eine Chlor-Abreicherung in der Mitte und eine Chlor-Anreicherung an der Antennen- und Rückseite zu erkennen (Abb. 29).

Es zeichnet sich ab, dass das im Hylotox 59 mengenmäßig am höchsten vorhandene DDT ebenfalls langsam aus dem Inneren des Holzes zur Oberfläche hin ausgetrieben wird. Darauf deutet auch die hohe mittlere Chlor-Zählrate von 25547 cps an der Holzoberfläche nach 60 min gegenüber 14463 cps vor der Behandlung hin.

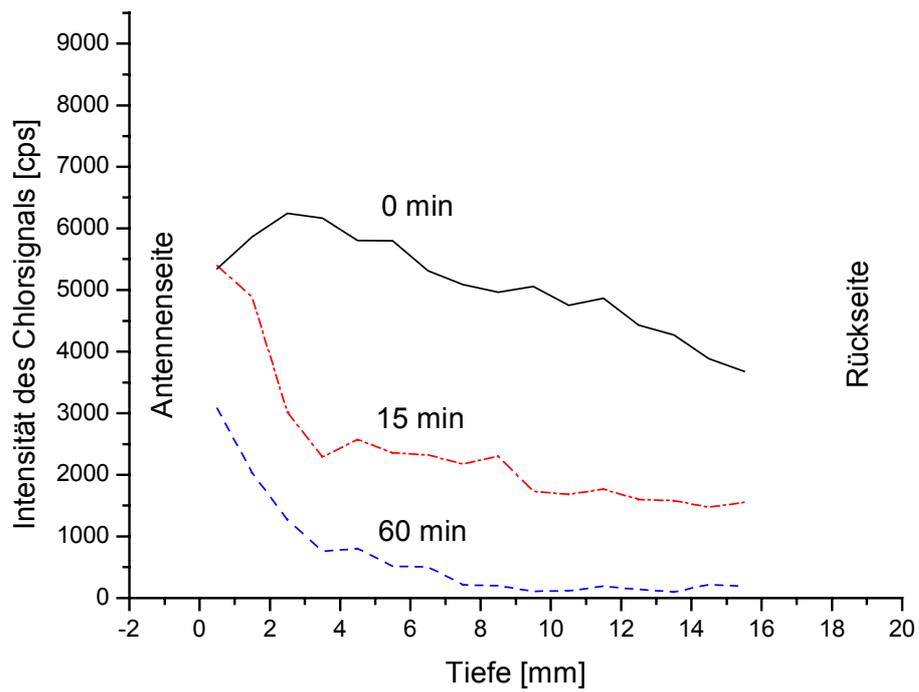


Abb. 27: Mikrowellen-Behandlung eines mit Hylotox IP belasteten Brettes
Inneres Hirnholzprofil

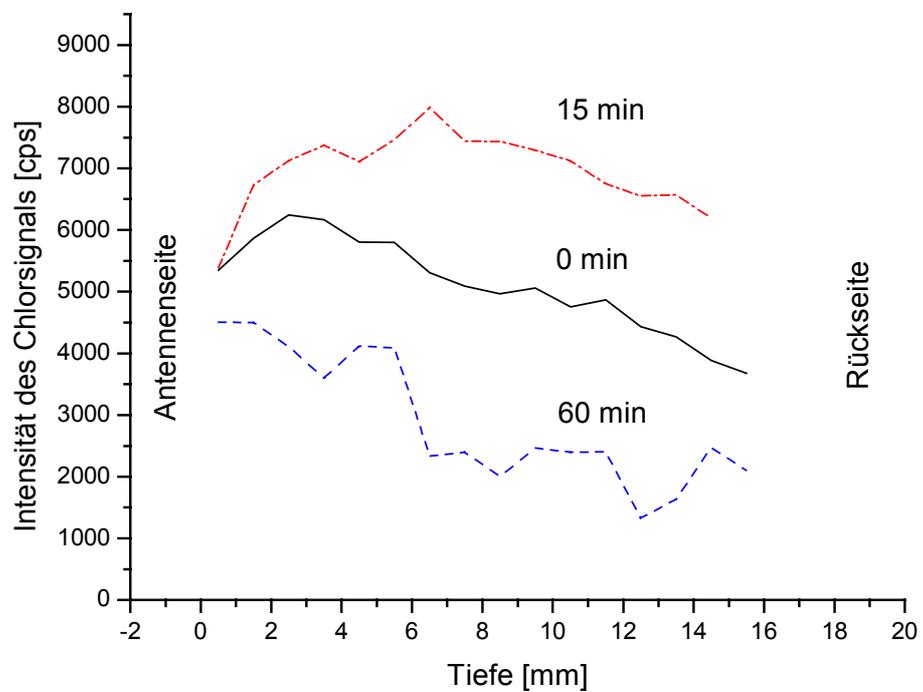


Abb. 28: Mikrowellen-Behandlung eines mit Hylotox IP belasteten Brettes
Äußeres Hirnholzprofil

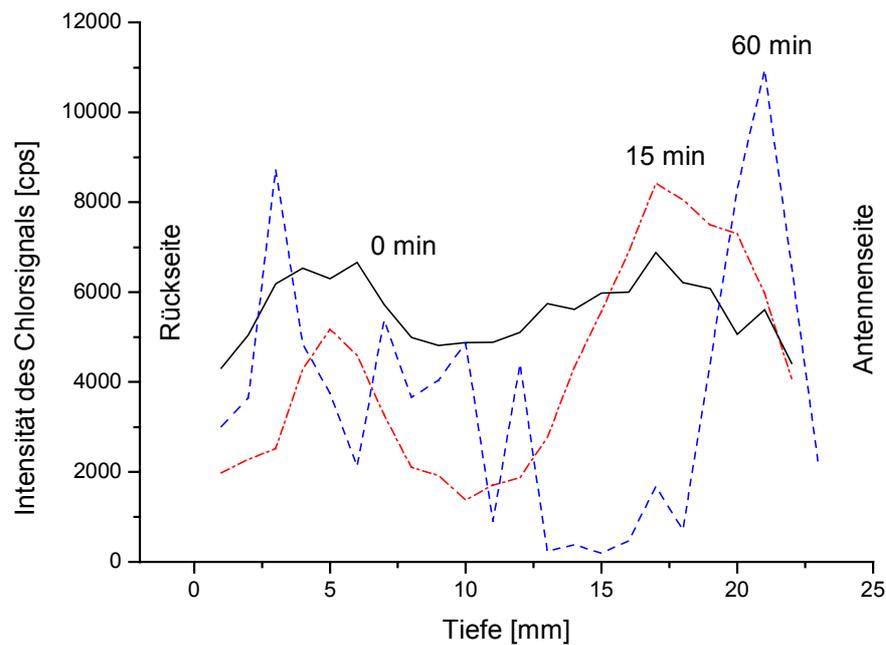


Abb. 29: Mikrowellen-Behandlung eines mit Hylotox 59 belasteten Brettes
Äußeres Hirnholzprofil

2.3.5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Testversuche haben gezeigt, dass im Holz enthaltene Biozide wie DDT, Lindan und PCP durch Mikrowellen mobilisiert und an die Oberfläche transportiert werden können, von der sie in die umgebende Atmosphäre übergehen. Unter welchen Bedingungen wieviel mg/kg DDT, Lindan und PCP aus dem Holz entfernt werden kann, ist noch näher zu untersuchen. Durch die verwendeten Flachantennen wird gewährleistet, dass das Holz gleichmäßig erwärmt und dadurch dekontaminiert wird. Über den zu dekontaminierenden Bauteilen muss eine wirksame Absaugvorrichtung angebracht werden, welche die ausgasenden Biozide auffängt und z. B. an Aktivkohle bindet. Gegenwärtig kann noch nicht abgeschätzt werden, wieviel m² oder m³ Holz sich pro Zeiteinheit dekontaminieren lässt. Möglicherweise ist die Mikrowellen-Detoxifizierung mit einer Behandlung durch flüssige Entgiftungsmittel zu kombinieren, um die durch Mikrowelleneinwirkung an der Holzoberfläche angereicherten Biozide in kürzerer Zeit zu entfernen. Weiterhin muss geprüft werden, ob die Mikrowellen so fokussiert werden können, dass ihre Wirkung an der Grenze des eingedrungenen Holzschutzmittels (in ca. 15 mm Tiefe maximal) einsetzt und bei stärker dimensionierten Bauteilen nicht ihr gesamter Querschnitt zu erwärmen ist. Wahrscheinlich wird der Einsatz von Mikrowellen dort besonders sinnvoll sein, wo eine lokale Dekontamination vorgenommen werden muss. Beispielsweise ist eine Behandlung von flächigen Elementen wie Wandvertäfelungen, Fußböden, Türen, Türrahmen und –schwelen, aber auch von Orgelpfeifen denkbar.

Generell sollte die Nutzung von Mikrowellen/Hochfrequenz zur Dekontamination von Biozid belasteten Objekten weiter untersucht werden. Die bisherigen Ergebnisse sind in das Patent EP/17.06.02/EPA 02012700 „Anordnung und Verfahrensweise zur Abtötung holzerstörender Insekten und Pilze und zur Behandlung von schadstoffbelasteten Materialien“ integriert worden.

3 Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Während der Projektlaufzeit wurden bisher über 12 Beiträge zur Problematik der Dekontamination und erzielter Teilergebnisse in einschlägigen Fachzeitschriften und in der Tagespresse veröffentlicht. Sie sind unter Abschnitt 5 „Projektbezogene Publikationen“ aufgeführt. Weiterhin wurden eine projektrelevante Diplomarbeit an der FH Köln angefertigt und drei Patente angemeldet. Der erreichte Forschungsstand wurde auf 5 Tagungen im In- und Ausland in Form von Vorträgen und Postern präsentiert. Am 26. 06. 2003 fand am LfD Dresden ein Pressegespräch zur Dekontamination von Kulturgut statt, auf dem die ersten mit SC-CO₂ detoxifizierten und restaurierten Skulpturen vorgestellt wurden. Die „Deutsche Welle“ strahlte am 15. 06. 2003 in der Serie „Projekt Zukunft“ einen Fernsehbeitrag mit dem Thema „Holzschutzentgiftungsverfahren“ aus. Nach Abschluss des Projektes wird ein Abstract zum Forschungsgegenstand in die Datenbanken MONUDOC und Hericare eingespeist. In Anbetracht der EU-Osterweiterung ist vorgesehen, Beiträge in polnischen und tschechischen Fachzeitschriften zu publizieren, weil in diesen Ländern ebenfalls Holzschutzmittel mit Organochlor-Bioziden in großem Umfang an Kunstwerken und Baudenkmälern eingesetzt wurden.

4 Fazit

Dem künftigen Nutzer stehen für die Detoxifizierung von mobilem und ortsfestem Kunst- und Kulturgut, das mit Organochlor-Biozide enthaltenden Schädlingsbekämpfungs- und Holzschutzmitteln belastet ist, zwei wirksame Abreicherungstechnologien zur Verfügung.

Die Extraktion der Biozide mit SC-CO₂ aus mobilem Kulturgut ist an das Vorhandensein einer stationären Anlage gebunden. Bereits existierende Anlagen werden vorzugsweise auf dem Ernährungssektor eingesetzt und sind für die Entfernung der Biozide nicht zugänglich. Es besteht daher die Notwendigkeit, für die Dekontamination von Kunst- und Kulturgut eine separate Hochdruck-Extraktionsanlage aufzubauen. Da die Zahl der Biozid belasteten Kulturgüter, die eine enorme Gesundheits- und Umweltbelastung darstellen, in die Tausende geht, ist die Auslastung einer solchen Anlage *a priori* gesichert. Hinzu kommt, dass nicht nur die Bundesrepublik Deutschland mit dem Problem der Kontamination seines Kulturguts (Holzobjekte, Textilien, ethnologische Objekte, Bücher, Leder) konfrontiert ist, sondern auch international der Ruf nach geeigneten Detoxifizierungstechnologien immer lauter wird. Die Extraktion mit SC-CO₂ ist gegenwärtig die einzige praktikable Methode mit der aus dem Inneren von porigem Trägermaterial und plastischen Körpern über 90 % des Gehaltes an Bioziden (Arsen-, Quecksilber- und Organochlor-Verbindungen) wieder entfernt werden können. Die zu errichtende Anlage sollte nicht nur Dienstleistungen erbringen, sondern auch zur Klärung ungelöster Forschungsprobleme sowie zur weiteren Optimierung der Technologie dienen. Das Anlagenkonzept soll noch im Jahre 2003 erstellt werden.

Das zur Entfernung von Bioziden an ortsfesten Holzbauteilen bereits eingesetzte Vakuumwasch-Verfahren konnte dahingehend modifiziert werden, dass durch die Kombination von Wasser und emulgierbaren Entgiftungsmitteln eine deutlich größere Biozid-Abreicherungsrate als mit Wasser allein erreicht wird. Das betrifft sowohl die Holzoberfläche als auch eine Schicht bis in etwa 3 mm Tiefe unter der Oberfläche. Durch eine weitere Verbesserung der Apparatechnik und Technologie dürften noch größere Auswaschraten und -tiefen (bis zu 5 mm) möglich sein. Hier ist noch Forschungsbedarf vorhanden.

Die Detoxifizierung im wässrigen Medium trägt dazu bei, dass im Holz noch vorhandene Biozid- und Lösemittelrückstände der öligen Alt-Holzschutzmittel nicht aktiviert werden und es bisher zu keiner Sekundärkristallisation an mit DDT-haltigen Präparaten belasteten Objekten kommt.

Um eine mögliche Sekundärkristallisation von DDT auf der Holzoberfläche und ein Ausgasen anderer Organochlor-Biozide in die Raumluft zu verhindern, wird nach der partiellen Abreicherung des oberflächennahen Bereiches eine Absperrung der noch im Holz vorliegenden Biozide vorgenommen. Hierfür werden wasserlösliche holzeigene Extraktstoffe herangezogen, die in Kombination mit dem Entgiftungsmittel im Holz eine Barriere gegen die Biozide bilden. Auf diese Weise behandelte Objekte zeigen bisher keine neuen Biozid-Ausblühung-

en. Die Absperwirkung und –dauer muss jedoch noch näher untersucht werden. Das Vakuumwasch-Verfahren ist besonders für die Sanierung Biozid belasteter historischer Dachstühle geeignet, die nicht abgerissen werden dürfen.

Die Erwärmung kontaminierten Holzes mit Mikrowellen bewirkt einen lösemittelfreien Transport von Organochlor-Bioziden an die Holzoberfläche, die dort abgesaugt werden können. Der Einfluss von Temperatur, Bestrahlungsdauer, Form und Wirkungsweise der Antennen sowie anderer Faktoren auf den Dekontaminationsgrad sollte Gegenstand eines weiteren Forschungsvorhabens sein.

5 Projektbezogene Publikationen

Bartoll J, Unger A, Krug S, Püschner K, Bronk H (2003) Determination of chlorine-containing wood preservatives in art objects using Micro-XRF. IRG-Paper prepared for the 34th Annual Meeting, Brisbane, Australia, May 18-23rd, 2003

Bartoll J, Unger A, Püschner K, Bronk H (2003) Micro-XRF investigations of chlorine-containing wood preservatives in art objects. *Studies in Conservation* 48,1-6

Föckel A, Püschner K, Unger A (2002) Verfahren zur Dekontaminierung eines mit chlororganischen Bioziden belasteten Objektes aus einem organischen Material. Deutsche Patentanmeldung 102 42 048.3-45, Anmeldetag: 11. 09. 2002

Föckel A, Winkler K, Unger A (2002) Neue Bundesländer befreien sich von DDT. *Holz-Zentralblatt* Nr. 14 (01. 02. 2002)

Grimm B (2003) Superkritische Gase gegen giftigen Rasen auf Kunstwerken. *Sächsische Zeitung* v. 27. 06. 2003

Hofmann S, Steinbach S, Klein E, Unger A (2003) Anordnung und Verfahrensweise zur Abtötung von holzerstörenden Insekten und Pilzen und zur Behandlung von schadstoffbelasteten Materialien. EP/17.06.02/EPA 020 12 700

Horn M (2002) Entgiftungskur für Kunstwerke. *Fraunhofer Magazin* 2.2002, 60-61

Jelen E, Weber A, Unger A, Eisbein M (2003) Detox cure for art treasures. *Pesticide Outlook*, February 2003, 7-9

Jelen E, Michalski R, Kümmel R, Weber A, Unger A, Eisbein M, Gockel F, Berger T (2003) Detox cure for wooden art treasures. Poster Versailles-Meeting

Kang SM, Unger A, Morrell JJ (2002) Effect of supercritical carbon dioxide extraction of DDT on color retention of wood artifacts. *Proceedings, Enhancing the durability of lumber and engineered wood products*. February 11-13, 2002, Kissimme, Florida. Forest Products Society. Publication No. 7249. Madison, Wisconsin, 313-316

Kang SM, Unger A, Morrell JJ (2003) Effect of supercritical carbon dioxide extraction on color retention and pesticide reduction of wooden artifacts. *Journal of the American Institute for Conservation (JAIC)*, in press

Krug S, Unger A, Ulmer R, Bartoll J (2003) Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) – Untersuchung der Detoxifizierung von Organochlor-Bioziden in Holz. *Internationale Fachtagung Oberflächenreinigung: Material und Methoden*, Düsseldorf, 29. 09. – 04. 10. 2003

Nathan C (2003) Sauber und wieder fröhlich. Wie ein neues Reinigungsverfahren die Holzskulpturen der Pfarrkirche von Grimma-Döben rettete. Monumente (Hrsg. Deutsche Stiftung Denkmalschutz), 7/8-2003, 38

Petrowitz S (2002) Holzwaschgang für Kunstwerke. Berliner Zeitung v. 14. 08. 2002 (Nr. 188)

Püschner K (2002) Versuche zur Detoxifizierung holzschutzmittelbelasteter Kunstobjekte durch Emulsionsbildung. Diplomarbeit, FH Köln, 18.04. 2002

Ruf C (2003) Etappensieg bei der Entgiftung. Dresdener Neueste Nachrichten v. 27. 06. 2003

Unger A, Schniewind A P, Unger W (2001) Conservation of wood artifacts. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 261-265

Unger A, Eisbein M (2003) Holzschutzmittelbelastete Skulpturen – Detoxifizierung mit superkritischem Kohlendioxid erreicht. Restauro 109 (5), 314

Winkler K, Föckel A, Unger A (2002) Das Vakuumwaschverfahren – Dekontaminierung belasteter Hölzer im Einbauzustand. Restauro 108 (5), 339-343

6 **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1: Epitaph von Döben (Sachsen) - Figur des Vaters

Abb. 2: Epitaph von Döben (Sachsen) - Figur einer Mutter

Abb. 3: Phasendiagramm des Kohlendioxids

Abb. 4: Löslichkeit von Pentachlorphenol (PCP) in superkritischem Kohlendioxid

Abb. 5: Sichtzellenanlage des Fraunhofer Instituts UMSICHT

Abb. 6: Temperafassung auf Linde vor (oben) und nach (unten) der Behandlung mit SC-CO₂

Abb. 7: Ölvergoldung und Tempera vor (oben) und nach (unten) der Behandlung mit SC-CO₂

Abb. 8: Kopf der Technikumsanlage der Firma Messer Griesheim GmbH

Abb. 9: Entnahme dekontaminierter Figuren aus dem Extraktor

Abb. 10: DDT-Kristalle an der Extraktorwandung

Abb. 11: Farbaufhellung bei einer wenig fetten Ei-Tempera mit Zinnober als Pigment
Links: Oberseite, rechts: Unterseite
Reihenfolge von oben nach unten: unbehandelt, 0,5 h u. 2 h behandelt

Abb. 12: Bemalte Holztafel vom „Heiligen Grab“ des Stiftes Neuzelle

Abb. 13: Ansicht des Röntgenfluoreszenz-Spektrometers „ArtTAX“

Abb. 14: Methoden der Chlor-Bestimmung durch Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

- Abb. 15: Chlor-Verteilung im Splint- und Kernholz eines mit Hylotox IP belasteten Kiefernholzbrettes
1 – Splintholz 2 – Kernholz
- Abb. 16: Chlor-Verteilung bei mit Hylotox 59 kontaminierten Brettern
a – unbemalt b – Unterseite bemalt c – beidseitig bemalt
- Abb. 17: Korrelation zwischen Chlor-Zählrate und DDT-Gehalt
- Abb. 18: Eindringverhalten des Entgiftungsmittels „S“
- Abb. 19: Chlor-Verteilung im Entgiftungsmittel „S“
Linie a u. b – vgl. Abb. 15
- Abb. 20: Chlor-Verteilung im Entgiftungsmittel VI
1 – unbehandelt 2 - behandelt
- Abb. 21: Auslaugung von Biozid belastetem Holz mit dem Entgiftungsmittel „S“
a/ b – vor/ nach der Behandlung
- Abb. 22: Auslaugung von Biozid belastetem Holz mit dem Entgiftungsmittel X
a/ b – vor/ nach der Behandlung
- Abb. 23: Theoretische Verläufe der Abreicherungskurven I-IV
1 – Ausgangskurve P – Chlorpegel von unbelastetem Holz
- Abb. 24: Beziehung zwischen Chlor-Zählrate und Auswaschtiefe beim Einsatz des Entgiftungsmittels „S“
- Abb. 25: Beziehung zwischen Chlor-Zählrate und Auswaschtiefe beim Einsatz des Entgiftungsmittels VI
1 – unbehandelt 2 - behandelt
- Abb. 26: Weiße DDT-Kristalle auf Dachgebälk im Gotischen Haus (Wörlitzer Park)
- Abb. 27: Mikrowellen-Behandlung eines mit Hylotox IP belasteten Brettes
Inneres Hirnholzprofil
- Abb. 28: Mikrowellen-Behandlung eines mit Hylotox IP belasteten Brettes
Äußeres Hirnholzprofil
- Abb. 29: Mikrowellen-Behandlung eines mit Hylotox 59 belasteten Brettes
Äußeres Hirnholzprofil

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abmessungen, Massen und Biozidgehalte der Epitaph-Figuren

Tabelle 2: Verhalten von reinen Harzen nach der Behandlung mit SC-CO₂

Tabelle 3: Unkontaminierte und kontaminierte Prüfkörper mit Fassungs-systemen
K = Kontamination

Tabelle 4: Parameter für die Versuche mit unkontaminierten Fassungs-systemen (Nr. 1-9) in der 5L-UHDE-Anlage

Tabelle 5: Verhalten verschiedener Träger und Fassungen unter dem Einfluss von SC-CO₂ (vgl. Tab. 3)

Tabelle 6: Aufbau der Fassungs-systeme und Polituren

Tabelle 7: Veränderung von Helligkeit/Glanz und Abnahme des DDT-Gehaltes bei Fassungen

Tabelle 8: Veränderung von Helligkeit/Glanz und Abnahme des DDT-Gehaltes bei Polituren

Tabelle 9: Versuchsparameter für die 245L-Technikumsanlage

Tabelle 10: Veränderung des Feuchtesatzes und Biozid-Abreicherung durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Tabelle 11: Veränderungen bei Fassungen durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Tabelle 12: Veränderungen bei Polituren durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Tabelle 13: Veränderungen an den Fassungsproben des LfD Sachsen durch SC-CO₂ (Versuche Krefeld)

Tabelle 14: Scherfestigkeit mit SC-CO₂ behandelter Prüfkörper des LfD Sachsen (Versuche Krefeld)

Tabelle 15: Versuchsparameter für die Extraktion der ethnologischen Objekte

Tabelle 16: Masseverlust und optische Veränderungen an den ethnologischen Objekten

Tabelle 17: Biozidgehalte [mg/kg] und Dekontaminationsgrade [%] ethnologischer Objekte vor und nach der Behandlung mit SC-CO₂

Tabelle 18: Bestimmung der Chlor-Zählrate und des Biozidgehaltes nach einer Detoxifizierung mit verschiedenen Entgiftungsmitteln und -technologien

Tabelle 19: Bestimmung des Dekontaminationsgrades (DKG) an den detoxifizierten Balken des Gotischen Hauses im Wörlitzer Park

8 Abkürzungsverzeichnis

A	Anzahl der Aufstriche
Az	Aktenzeichen
bhd	Bautenschutz und Hygienesdienstleistung
BLFD	Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DIN	Deutsche Industrienorm
DKG	Dekontaminationsgrad
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EI	Eiche
EN	Europäische Norm
EtOH	Ethanol
FI	Fichte
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GefStoffV	Gefahrstoff-Verordnung
HTW	Hochschule für Technik und Wirtschaft
K	Kontamination
KI	Kiefer
LfD	Landesamt für Denkmalpflege
LI	Linde
Lindan	γ -Hexachlorcyclohexan
Lsm.	Lösemittel
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MS	Massenspektrometer
MTB	Mikrowellen Technik Bauwerkserhaltung
Na-PCP	Natriumpentachlorphenolat
n.b.	nicht bestimmbar
p_c	Kritische Druck
PCP	Pentachlorphenol
psi	Pounds per square inch
PVAC	Polyvinylacetat
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SC-CO ₂	Superkritisches Kohlendioxid
SFE	Supercritical Fluid Extraction
TA	Tanne
T_c	Kritische Temperatur
TMT	Trimercaptotriazin
TU	Technische Universität
UMSICHT	Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik
vgl.	vergleiche
ρ_c	Kritische Dichte