

Staatliche Museen zu Berlin
Preußischer Kulturbesitz
Rathgen-Forschungslabor

**Dekontaminierung ölicher, chlorkohlenwasserstoffhaltiger
Holzschutz- und Holzfestigungsmittel aus musealen und
denkmalgeschützten Objekten**

Abschlussbericht zum Projekt,
gefördert unter dem Az: 08118 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Projektgruppe unter der Leitung von
Dr. Achim Unger

Berlin, August 2000

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	08118	Referat	21/0	Fördersumme	1.500.600,00 DM
Antragstitel	Förderschwerpunkt Holz: Dekontaminierung öliger, chlorkohlenwasserstoffhaltiger Holzschutz- und Holzfestigungsmittel aus musealen und denkmalgeschützten Objekten				
Stichworte	Denkmal , Schwerpunkt-Holz Verfahren , Holz				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
36 Monate	06/1996	04/2000	2		
Zwischenberichte	2				
Bewilligungsempfänger	Rathgen-Forschungslabor			Tel	(030)32674916
	Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz Berlin			Fax	(030)32674912
	Schlossstr. 1A			Projektleitung	
	14059 Berlin			Dr. Unger	
				Bearbeiter	
				s. Kooperationspartner	
Kooperationspartner	Fachhochschule Eberswalde Firma Bautenschutz und Hygienesdienstleistung Langebrück Firma LIVOS Wieren Institut für Holztechnologie gGmbH Dresden Institut für Getreideverarbeitung GmbH Bergholz-Rehbrücke Materialprüfungsamt des Landes Brandenburg, Außenstelle Eberswalde Restauratorenvereine Bendin/Rieß und Preuß/Jakob				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Untersuchung von Mitteln und Methoden zur Dekontaminierung und Maskierung holzschutzmittelbehandelten Kunst- und Kulturgutes am Beispiel des Präparates „Hylotox 59“. Analytischer Nachweis der Effektivität der Maßnahmen. Ziel des Projektes war die Erarbeitung von Verfahrensvarianten zur Oberflächen-, Teil- und Voll-Dekontaminierung sowie zur Maskierung für transportable und in Einbaulage verbleibende Holzobjekte unter weitgehendem Erhalt ihrer Originalität.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Durch das Rathgen-Forschungslabor und die beteiligten Kooperationspartner wurden folgende Dekontaminierungs- und Maskierungsvarianten im Labor- und Technikumsmaßstab untersucht:

- Einsatz physikalisch-mechanischer und thermischer Verfahren zur Oberflächen- und Teil-Dekontaminierung. Überprüfung von feucht-wässrigen Reinigungssystemen, Schäumen, Spezialgeweben, Haftfolien sowie Erwärmungs- und Hochfrequenzverfahren auf ihre Eignung. Gezielte Anwendung des Vakuum-Waschverfahrens an ortsfesten Holzbauteilen
- Verarmung der oberflächennahen Holzpartien an DDT und Lindan durch anorganische und organische Adsorbentien in Form von Kompressen, Gelen und Pasten in Verbindung mit geeigneten, kulturgut- und umweltverträglichen Lösemitteln
- Teil- und Voll-Dekontaminierung von Alt-Holzschutz- bzw. Alt-Holzfestigungsmitteln aus mobilen Objekten durch Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid
- Detoxifizierung von DDT und Lindan durch substratabbauende Pilze und deren Enzyme
- Auslaugung von Alt-Festigungsmitteln auf Öl/Harz-Basis und anschließende Neustabilisierung
- Entwicklung von Maskierungsmitteln für DDT-, Lindan- und PCP-haltige Untergründe auf Naturstoffbasis
- Restauratorische Anwendung und Bewertung der Dekontaminierungsverfahren in der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1) und an Teilen des Heiligen Grabes im Dom zu Zwickau (Modellobjekt 2)

Ergebnisse und Diskussion

a) Physikalisch-mechanische und thermische Dekontaminierung

Eine Grobreinigung zur Entfernung des DDT- und Lindan-haltigen Liegestaubes durch Spezialstaubsauger mit geschlossenem Kreislauf führt zu einer deutlichen Reduktion der Biozidbelastung. Eine anschließende feucht-wässrige Feinreinigung größerer ungefasster oder mit fest haftender Farbschicht versehener Holzbauteile mit Hilfe des Vakuum-Waschverfahrens verringert die Biozidmenge weiter. Mit diesem Verfahren lassen sich je nach Kontaminationsgrad und Intensität des Waschvorganges etwa 30-80 % des an der Holzoberfläche angereicherten DDT entfernen. Das Waschwasser wird komplett aufgefangen. Mit Hilfe des Pilzes *Trametes versicolor* kann das im Waschwasser enthaltene DDT zumindest teilweise abgebaut werden.

b) Dekontaminierung durch organische Lösemittel und Adsorbentien

Durch den Einsatz von Adsorbentien in Form von Pasten, Kompressen und Gelen in Kombination mit wässrigen und/oder organischen Lösemitteln lassen sich die stark belasteten oberflächennahen Bereiche des Holzes entgiften. Als Adsorbentien sind modifizierte Kieselsäuren und Cellulosen sowie silicatische Materialien wie Meerschaumpulver unter Verwendung von 1,3-Dioxolan, n-Heptan, Testbenzin oder wässriger, schwach alkalischer Lösungen (in Abhängigkeit vom Fassungssystem) besonders geeignet. Es werden Abreicherungsraten von bis zu 80 % erreicht.

c) Dekontaminierung durch Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid

Für demontierbare Holzbauteile von Gebäuden und mobiles Kunstgut ist eine Extraktion nicht fixierender, öliger Holzschutzmittel und deren Wirkstoffe mit superkritischem Kohlendioxid in bereits existierenden technischen Anlagen durchführbar. Bei hylotoxgetränktem Vollholz können der DDT- und Lindan-Gehalt in einem Extraktionszyklus um bis zu 75 % bzw. 90 % reduziert werden. Durch eine holzartenspezifische Prozessführung wird gewährleistet, dass sich die Formstabilität ungefasster Vollholzobjekte nur unwesentlich verändert. Die Extraktion oberflächenvergüteter oder farblich gefasster Vollholzobjekte mit und ohne Klebfugen wurde nur ansatzweise untersucht und bedarf einer weiteren Bearbeitung.

d) Dekontaminierung durch Pilze und deren Enzyme

Bestimmte Weißfäulepilze und deren Enzyme sind in der Lage, das im hylotoxbehandelten Holz vorhandene DDT und Lindan teilweise abzubauen. Die beim Abbau entstehenden Spaltprodukte sind hinsichtlich ihrer Toxizität und des Verhaltens gegenüber der Holzmatrix und Farbfassungen noch zu untersuchen. Eine schnelle Anwendung mikrobiologischer *in situ*-Biozid-Abbauverfahren an Kunst- und Kulturgut erscheint wegen des hohen Aufwandes und der geringen Abbaurate bei Vollholzobjekten gegenwärtig nicht realisierbar.

e) Modifizierung von Maskierungsmitteln

Das Einsatzgebiet eines bereits auf dem Markt befindlichen Maskierungsmittels auf der Basis von Naturharzen zur Reduktion der Schadstoffemission bei mit PCP und Lindan belasteten Holzbauteilen wurde nach einer Modifizierung auf DDT erweitert. Außerdem wurde ein nichtglänzendes Maskierungssystem entwickelt, das für kontaminierte Konstruktionshölzer im Dachbereich verwendet werden kann.

f) Dekontaminierung von Holzfestigungsmitteln

Alte, nicht irreversibel ausgehärtete Holzfestigungsmittel auf der Basis von Öl/Harz-Gemischen können aus dem Holz im Tauchbad mit geeigneten Lösemitteln unter ständigem Rühren oder durch Lösemittelzirkulation wieder ausgelaugt und anschließend durch neue Acrylharz-Stabilisierungsmittel ersetzt werden. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des konsolidierten Holzes gewährleisten eine ausreichende Standsicherheit der Objekte.

g) Übertragung der Dekontaminierungsverfahren auf die Modellobjekte

Die verschiedenen Verfahren wurden zunächst an kleineren Holzbauteilen aus der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1) und am Heiligen Grab aus dem Dom zu Zwickau (Modellobjekt 2) getestet und bewertet. Davon ausgehend schlossen sich eine komplette Sanierung der Kirche Blochwitz und eine Stabilisierung einzelner, besonders stark geschwächter Holzbauteile des Heiligen Grabes an.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Forschungsaktivitäten innerhalb des Projektes waren bisher Gegenstand von zwei Fachbeiträgen in den Zeitschriften „Restauro“ (104(3)/98) und „Holz-Zentralblatt“ (Heft 51/2000), in denen die generellen Möglichkeiten einer Dekontaminierung dargelegt wurden. Zur Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid wurde ein Patent angemeldet (DE 19714302 A 1). Die von Alt-Holzschutzmitteln verursachten Schäden und die von ihnen ausgehende Gefährdung von Mensch und Umwelt wurden in zahlreichen Vorträgen auf Holzschutz- und Restauratoren-Tagungen dargestellt und die Möglichkeiten einer Dekontaminierung belasteter Objekte erläutert.

Fazit

Im Projekt sind zahlreiche Dekontaminierungsmethoden überprüft und hinsichtlich ihrer Praxisrelevanz an Modellobjekten getestet worden. Durch eine geschickte Auswahl und Kombination der Methoden lässt sich die Biozidbelastung musealer und denkmalpflegerischer Objekte aus Holz stark reduzieren.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
0	Zusammenfassung	7
1	Einleitung	8
2	Hauptteil	11
2.1	Dekontaminierungsverfahren für Holzschutzmittel	11
2.1.1	Physikalisch-mechanische und thermische Dekontaminierung	11
2.1.1.1	Testversuche	11
2.1.1.2	Beschreibung und Anwendung des Vakuum-Waschverfahrens	13
2.1.2	Dekontaminierung durch organische Lösemittel und Adsorbentien	15
2.1.2.1	Tauchbäder	15
2.1.2.2	Adsorbentien	15
2.1.3	Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid	19
2.1.3.1	Verfahrensbeschreibung	19
2.1.3.2	Internationaler Stand der Anwendung superkritischer Flüssigkeiten (SCF) auf Holz	21
2.1.3.3	Untersuchungen zur Extraktion von DDT und Lindan	21
2.1.3.4	Untersuchungen zur Ermittlung und Optimierung der Verfahrensparameter für ungefasste Vollholzobjekte	23
2.1.3.5	Orientierende Versuche zum Einfluss von superkritischem Kohlendioxid auf Farbfassungen sowie vergütete Oberflächen	25
2.1.3.6	Orientierende Versuche zum Einfluss von superkritischem Kohlendioxid auf Klebstoffe	26
2.1.4	Detoxifizierung durch Pilze und Enzyme	26
2.1.4.1	Screeningversuche	27
2.1.4.2	Enzymatische Dekontaminierung von Modellproben	28
2.1.4.3	Enzymatische Dekontaminierung von Originalproben	28
2.1.5	Entwicklung von Maskierungsmitteln	30
2.1.5.1	Absperrverhalten des BASKO-Systems auf DDT-haltigen Untergründen	30
2.1.5.2	Versuche zur Herstellung von Mattlacken	31

2.1.6	Restauratorische Entfernung des Holzschutzmittels Hylotox 59 in der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1)	33
2.1.6.1	Denkmalpflegerische Dokumentation und Kartierung der Schäden	34
2.1.6.2	Maßnahmen zur Dekontaminierung der Holzbauteile	34
2.2	Dekontaminierungsverfahren für Holzfestigungsmittel	36
2.2.1	Identifizierung und Extraktion des Festigungsmittels vom „Heiligen Grab“ aus dem Dom St. Marien Zwickau (Modellobjekt 2) und Methoden zur Neukonsolidierung	36
2.2.1.1	Problemstellung	36
2.2.1.2	Analyse des Festigungsmittels	37
2.2.1.3	Extraktionsverfahren	39
2.2.1.4	Verfahren zur Festigung	40
2.2.2	Restauratorische Entfernung des Holzfestigungsmittels aus Bauteilen des Heiligen Grabes sowie einer gefassten Skulptur	42
2.2.2.1	Auslaugung und Stabilisierung von Holzbauteilen des „Heiligen Grabes“	42
2.2.2.2	Auslaugung und Neukonsolidierung einer gefassten Skulptur	43
3	Fazit	43
4	Literaturverzeichnis	46

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

- Abbildung 1 Gerätetechnik für das Vakuum-Waschverfahren
- Abbildung 2 Biozid-Abreicherung durch Adsorbentien
- Abbildung 3 CO₂-Kreislauf, Verfahrensschema der Hochdruckanlage (IGV)
- Abbildung 4 Schematische Darstellung zur Hochdruck-Verfahrensführung für einen Zyklus im p,t-Diagramm – Linde
- Abbildung 5 Kirche Blochwitz, Ansicht von Südwesten
- Abbildung 6 DDT-Ausblühungen
- Abbildung 7 "Heiliges Grab" im Dom St. Marien Zwickau
- Abbildung 8 Vergleich der Extraktionsleistung verschiedener Lösemittel
- Abbildung 9 Auslaugung eines öligen Festigungsmittels aus einer gefassten Skulptur
-
- Tabelle 1 Dekontaminierung von DDT mit Pasten
- Tabelle 2 Extraktionsbedingungen der IGV-Anlage
- Tabelle 3 Holzartenspezifische Verfahrensparameter für die Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid
- Tabelle 4 Quantitativer Abbau von DDT und Lindan in Schüttelkulturen
- Tabelle 5 Enzymatische Spaltung von DDT und Lindan
- Tabelle 6 DDT- und Lindan-Gehalt in enzymbehandelten unzerkleinerten Dielelholproben
- Tabelle 7 Schadstoffgehalte [ng/m³] vor und nach der Maskierung mit dem BASKO-System Nr. 730
- Tabelle 8 PCP-Emission vor und nach der Behandlung mit Mattlacken ("Bio-Check PCP-Test")
- Tabelle 9 Vergleich von Proben vom Heiligen Grab und insektengeschädigtem Lindenholz nach der Festigung mit Paraloid B 72

0 Zusammenfassung

Innerhalb des Projektes wurden folgende Dekontaminierungs- und Maskierungsverfahren für chlororganische Holzschutzmittel (speziell „Hylotox 59“) untersucht: Physikalisch-mechanische und thermische Dekontaminierung, Dekontaminierung durch organische Lösemittel und Adsorbentien, Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid, Detoxifizierung durch Pilze und deren Enzyme, Maskierung gereinigter, biozidbelasteter Holzoberflächen.

Zur Entfernung von Holzfestigungsmitteln auf Öl/Harz-Basis und erneuter Stabilisierung des Holzes kamen folgende Methoden zum Einsatz: Extraktion mit Lösemitteln (zirkulierend, mit Ultraschall-Unterstützung) oder mit superkritischem Kohlendioxid, Stabilisierung des extrahierten Holzes mit gelösten Acrylpolymeren oder durch *in situ*-Polymerisation von Methylmethacrylat.

Für den Nachweis der Effizienz der Dekontaminierung wurden die GC-Methoden zur DDT- und Lindan-Bestimmung im Hinblick auf die speziellen Eigenschaften des Hylotox 59 modifiziert und die Röntgenfluoreszenzanalyse als Marker-Methode für die Erfassung des Chlorgehaltes im Holz getestet.

Als Modellobjekte dienten die mit DDT und Lindan („Hylotox 59“) kontaminierte Dorfkirche Blochwitz bei Großenhain (Sachsen) und das mit einem öligen-harzigen Konsolidierungsmittel behandelte „Heilige Grab“ im Dom zu Zwickau (Sachsen).

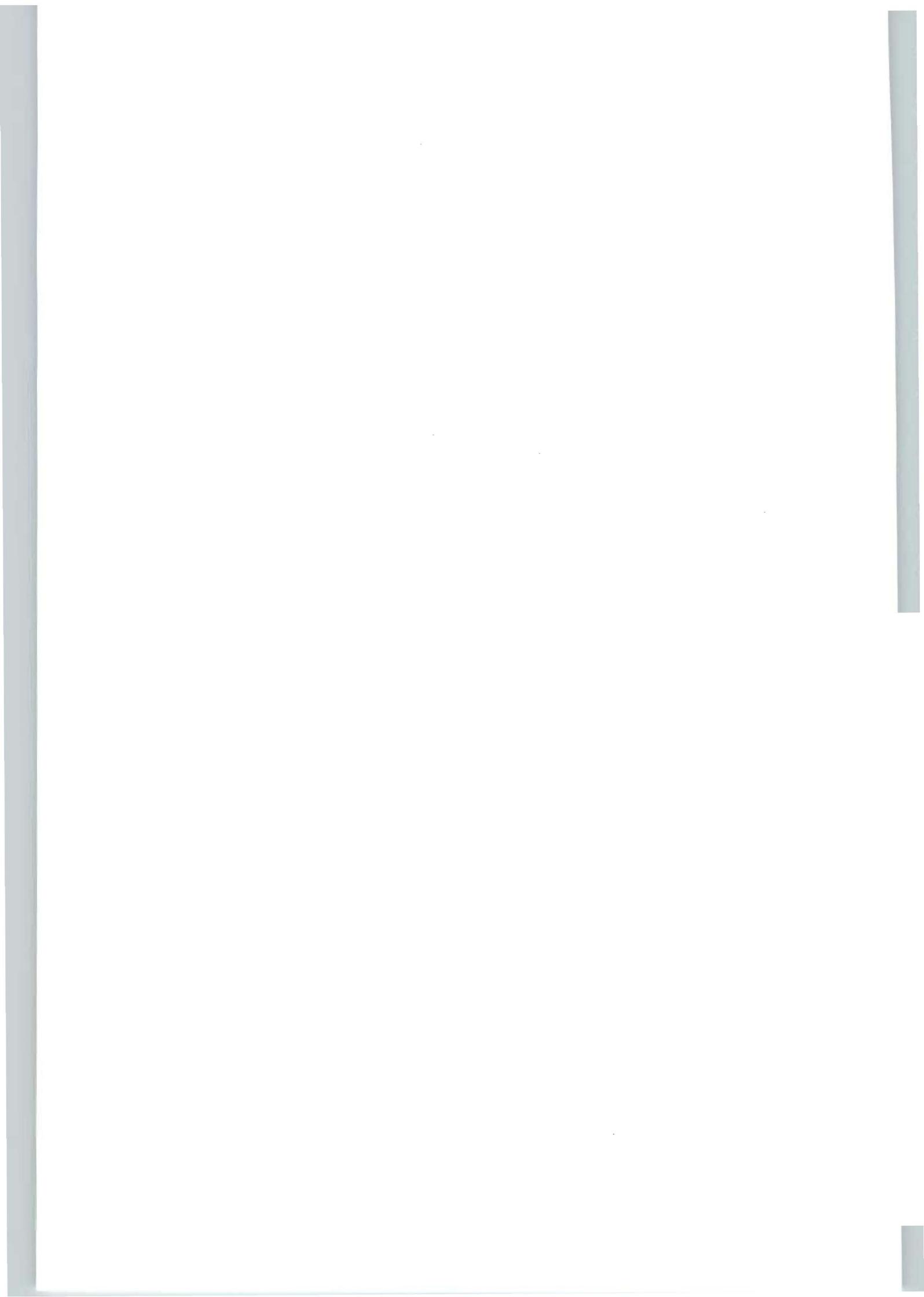
An der Erarbeitung der Forschungsergebnisse waren folgende Partner beteiligt:

Firma Bautenschutz und Hygienesdienstleistung GmbH Langebrück (1. u. 2. Projektphase) - A. Föckel, Dr. K. Winkler; Firma LIVOS-Pflanzenchemie Wieren (1. Projektphase) - Dr. U. Eggers; Fachhochschule Eberswalde, Bereich Holztechnik (2. Projektphase) - F. Hartung, Prof. Dr. Gutwasser; Institut für Holztechnologie gGmbH Dresden (1. u. 2. Projektphase) - Dr. A. Wagenführ, K. Aehlig, K. Kruse; Materialprüfungsamt des Landes Brandenburg, Außenstelle Eberswalde (1. Projektphase) - Dr. R. Wegner; Restauratorenvereinigung Bendin/Rieß, Dresden (1. u. 2. Projektphase); Restauratorenvereinigung Preuß/Jakob, Klipphausen/Berlin (1. u. 2. Projektphase); Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor (1. u. 2. Projektphase) - Dr. A. Unger, H.-P. Wunderlich, D. von Derschau.

Die Projektbegleitung erfolgte durch das Landesamt für Denkmalpflege Sachsen in Dresden (M. Eisbein, C. Kelm).

Bei mit Hylotox 59 kontaminierten Holzbauteilen konnten nach einer Grobreinigung zur Entfernung des Liegestaubes mit Hilfe von Spezialstaubsaugern und anschließender feucht-wässriger Feinreinigung mit einem GREGOMATIC-Vakuum-Waschautomaten etwa 30-80 % des an der Holzoberfläche befindlichen DDT eliminiert werden. Es wurde gefunden, dass das im Waschwasser befindliche DDT teilweise durch den Weißfäulepilz *Trametes versicolor* abgebaut werden kann. Die Kombination von Grob- und Feinreinigung wurde in der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1) und dem Schloss Weesenstein bei Dresden erprobt. Bestehen aus denkmalpflegerischer und restauratorischer Sicht keine Einwände, dann kann das oberflächengereinigte Holz zusätzlich mit einem Maskierungsmittel behandelt werden. Die Firma LIVOS hat dafür das BASKO-Saniersystem entwickelt, das aus einer alkalisch eingestellten Grundierung und einem glänzenden Deckanstrich auf der Basis von Naturharzen besteht. Ist ein Glanz nicht erwünscht, lässt sich das System mit einem Mattlack kombinieren. Zur Dekontaminierung kleinerer, ungefasster und farblich gefasster Oberflächenareale eignen sich Adsorbentien auf der Basis modifizierter Kieselsäuren und Cellulosen sowie silicatischer Materialien unter wahlweiser Anwendung wässriger und organischer Lösemittelsysteme. Die mit organischen Lösemitteln und Adsorbentien entfernbare DDT-Menge ist im Vergleich zu wässrigen Systemen größer. Es muss jedoch mit einer Mobilisierung der noch im Holz verbliebenen Hylotox-Reste und damit einem erneuten Ausblühen von DDT gerechnet werden. Transportable Vollholzobjekte ohne Farbfassung können in einer geschlossenen Anlage mit superkritischem Kohlendioxid ohne merkliche Formveränderungen dekontaminiert werden. Durch erschöpfende Extraktion ist eine völlige Entfernung des Hylotox 59 und seiner Wirkstoffe prinzipiell möglich. In einem Extraktionszyklus lassen sich 90 % des Lindans und 75 % des im Holz enthaltenen DDT entfernen. Farblich gefasste Objekte sind ebenfalls dekontaminierbar, wobei die genauen Verfahrensparameter noch ermittelt werden müssen. Für eine enzymatische Detoxifizierung mit DDT und Lindan belasteter ungefasster Holzoberflächen wurden Ansatzpunkte gefunden, die durch weitere Grundlagenuntersuchungen abzuklären sind.

Historische Holzfestigungsmittel auf Öl/Harz-Basis konnten durch zirkulierende Lösemittel oder Ultraschallextraktion aus mobilen Objekten ausgelaugt und anschließend ohne Formveränderungen erneut durch Acrylat-Lösungen oder *in situ*-Polymerisation stabilisiert werden. Die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid führte nur in Kombination mit Lösemitteln (Modifier) zu einer teilweisen Entfernung der Holzfestigungsmittel. Mit Hilfe der im Labor- und Technikumsmaßstab erprobten Verfahren wurden die Dorfkirche Blochwitz dekontaminiert und Teile des „Heiligen Grabes“ im Dom zu Zwickau konsolidiert.



1 Einleitung

Im Bereich der Denkmalpflege und der Museen wurden in der Vergangenheit viele Objekte aus Holz mit stark humantoxischen und umweltgefährdenden **Holzschutzmitteln** (HSM), aber auch objektunverträglichen **Holzfestigungsmitteln** (HFM) behandelt. Nach 1945 fanden in den Industrieländern HSM Verwendung, die Organochlorverbindungen wie Chlornaphthalene, 1,2-Dichlorbenzen, DDT, γ -HCH (Lindan), PCP und Na-PCP als Wirkstoffe enthielten. Die HSM dienten zur Bekämpfung und/oder zum vorbeugenden Schutz gegen Insekten und Pilze. Heute weisen in Deutschland nicht nur viele historische Gebäude (z.B. Kirchen) und Museumsdepots mit imprägnierten Sammlungsbeständen, sondern auch Profanbauten eine hohe Schadstoffbelastung auf. Auf dem Gebiet der ehemaligen DDR wurde von 1960-1987 ein insektenbekämpfendes HSM mit der Bezeichnung „Hylotox 59“ eingesetzt, das 3,5 % technisches DDT und 0,5 % Lindan enthielt. Die Wirkstoffe waren in einem öligen Lösemittelgemisch, bestehend aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (ca. 95 %), Isobornylacetat und Terpentinöl gelöst. Hylotox 59 war jahrelang das einzige insektenbekämpfende HSM und wurde deshalb fast universell verwendet, u.a. auch im Wohn- und Arbeitsbereich. Die vorgeschriebene Aufwandmenge von 330-350 g/m² wurde dabei oftmals überschritten (z.B. beim Aussprühen von Dachstühlen). In Abhängigkeit von der Hylotox-Konzentration im Holz, der Verdunstungsgeschwindigkeit der leichter flüchtigen Lösemittelbestandteile in Zusammenhang mit Klimaschwankungen kam es früher oder später bei allen Objekten zu einer DDT-Migration an die Holzoberfläche. Nach Überschreitung der Sättigungskonzentration bildeten sich dort weiße Ausblühungen bzw. Kristalle. Wegen seines niedrigen Dampfdruckes ist DDT nur in geringen Mengen in der Raumluft vorhanden. Hohe Konzentrationen sind dagegen im Liegestaub nachweisbar. DDT ist ein Kontaktgift und kann wegen seiner Lipidlöslichkeit über die Haut aufgenommen werden. Durch das Einatmen DDT-haltiger Stäube gelangt der Wirkstoff direkt in den Körper. DDT wird eine Organ- und Nervengiftwirkung zugeschrieben, und es wird verdächtigt, ein krebserzeugendes Potential zu besitzen. Die Substanz gehört zu den Persistent Organic Pollutants (POP's).

Wegen seiner beträchtlichen Human- und Ökotoxizität und der Behinderung restauratorischer Maßnahmen an den Objekten durch das ausblühende DDT (z.B. Niederlegung von Farbschollen, Neufassungen und -verleimungen) müssen daher Wege gefunden werden, die Biozide und Lösemittelreste objektschonend zu entfernen. Kontaminierte Holzbauteile in Gebäuden werden bisher oftmals ausgebaut und auf Sondermüll-Deponien gebracht. Dieser Weg ist bei erhaltenswerter Bausubstanz in denkmalgeschützten Gebäuden nicht akzeptabel. Gegenwärtig ist der erreichte Stand von Wissenschaft und Technik in der Anwendung von Dekontaminierungsverfahren besonders im Hinblick auf Kunst- und Kulturgut als äußerst dürftig zu bezeichnen. Von biozidbelasteten Holzbauteilen in Gebäuden wird der Liegestaub abgesaugt und teilweise eine trockene oder wässrig-feuchte Feinreinigung vorgenommen. Sind die Konstruktionshölzer ausreichend stark dimensioniert und sprechen keine denkmalpflegerischen Aspekte dagegen, dann ist auch ein Abstrahlen oder Abfräsen der Mantelflächen möglich. Die Balken können auch mit dampfundurchlässigen Folien ummantelt oder mit einem filmbildenden Maskierungsmittel behandelt werden. Bekannt geworden sind z.B. Maskierungsmittel mit Acrylharzen bzw. mit Naturharzen (u.a. Schellack). Im Gegensatz zu mit PCP-belasteten Bauteilen, für die eine Sanierungsrichtlinie existiert, gibt es für

DDT weder entsprechende Vorschriften noch gesetzlich festgelegte Richtwerte, die im Verlaufe einer Dekontaminierung zu erreichen sind. Das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) empfiehlt zwar analog zu verfahren, jedoch ist die Anwendung der PCP-Sanierungsrichtlinie wegen des unterschiedlichen Verhaltens von DDT und PCP nur bedingt möglich. Bei der Entfernung von DDT und Lindan muss zwischen einer Flächen- und Volumen-Dekontaminierung bzw. einer Teil- und Voll-Dekontaminierung unterschieden werden. Bei einer Flächen-Dekontaminierung wird lediglich das auf der Holzoberfläche bzw. das in den oberflächennahen Schichten vorhandene DDT und Lindan stark reduziert. Die im Holzinneren vorhandenen Biozidanteile bleiben bestehen. Diese Vorgehensweise ist bei der Sanierung ortsfester Holzbauteile in Gebäuden angebracht, denn damit bleibt die ursprünglich beabsichtigte Schutzwirkung zumindest teilweise erhalten. Eine Voll-Dekontaminierung ist ohnehin illusorisch. Bei kleineren, mobilen Holzobjekten, wie sie häufig in Museums- und Privatsammlungen zu finden sind, steht oftmals der Wunsch nach einer völligen Dekontaminierung (Volumen-Dekontaminierung) im Vordergrund. In solchen Fällen ist auch kaum mit einem erneuten Insektenbefall zu rechnen. Alle Dekontaminierungs- und Maskierungsverfahren sollen verhindern, dass das im Holz noch zurückbleibende Hylotox 59 sich im Laufe der Zeit wieder an der Holzoberfläche anreichert und dort erneut ausblüht.

Neben den Holzschutzmittel-Wirkstoffen DDT und Lindan bereiten auch historische Holzfestigungsmittel in der Restaurierung von Kunst- und Kulturgut große Probleme. Bei Alt-Restaurierungen wurden zur Stabilisierung stark insektenzerstörter Objekte oftmals Gemische von fetten Ölen, Naturharzen und -wachsen sowie Paraffin benutzt. Besonders häufig dienten Lein- und Holzöl als Lösemittel für die Harz- und Wachskomponenten. Derartige Öle härten im Holzinneren nie völlig aus, erweichen die Holzsubstanz, treten bei Klimaschwankungen an der Oberfläche des Objektes aus („Blutende Heiligenfiguren“) und unterliegen nach längerer Zeit häufig einer Desmolyse (Ranzigwerden). Ein besonders markantes Beispiel ist das früher im Bereich des Landesamtes für Denkmalpflege Sachsen und an den Staatlichen Museen zu Berlin verwendete Holzfestigungsmittel „Puckelin“. Das „Puckelin“ wurde Anfang der zwanziger Jahre des 20. Jh. formuliert, in der Rezeptur laufend modifiziert und nach dem 2. Weltkrieg mit DDT und γ -HCH als Insektizid zur Konsolidierung von Kunstwerken in der DDR benutzt. Auf Grund der aufgeführten Nachteile sind mit derartigen Öl/Harz-Gemischen gefestigte Kunstobjekte in ihrem Bestand nur zu retten, wenn diese Gemische entfernt und durch alterungsbeständigere Festigungsmittel ersetzt werden.

In der 1. Phase des Projektes sollten für Kunst- und Kulturgut nach einer genauen analytischen Erfassung und Charakterisierung der im Holz enthaltenen HSM und HFM geeignete, innovative Dekontaminierungsverfahren ermittelt und im Labor- und Techniksmaßstab auf ihre Wirksamkeit getestet werden. Anschließend sollten in der 2. Phase des Projektes die aussichtsreichsten Varianten näher untersucht und an den Modellobjekten angewendet werden.

Beim Nachweis der Effizienz der Dekontaminierungsverfahren wurde vom Vorhandensein einer geeigneten Methode zur DDT- und Lindan-Bestimmung im Holz ausgegangen. Es zeigte sich jedoch, dass weder genormte Vorschriften zur Probenahme noch eine hinreichend genaue Methode zur Analyse des im Hylotox 59 vorhandenen DDT und Lindan vorhanden waren. Daher mussten zwangsläufig die existierenden Analysemethoden zusätzlich überprüft und angepasst werden.

Wegen der weitgespannten Thematik und den wenigen Ansatzpunkten erschien es notwendig, zunächst möglichst viele potentielle Dekontaminierungsvarianten zu untersuchen, bevor eine Eingrenzung auf die wirksamsten und am schnellsten umsetzbaren Verfahren vorgenommen wurde. Hierfür war die Mitwirkung zahlreicher Kooperationspartner erforderlich. Die Arbeitsplanung erfolgte nach Forschungsschwerpunkten, die von den Kooperationspartnern weitgehend selbstständig bearbeitet wurden. Im Einzelnen waren folgende Firmen, Einrichtungen und Restauratorengemeinschaften beteiligt:

1. **Physikalisch-mechanische und thermische Dekontaminierung der HSM**
Fa. Bautenschutz und Hygienesdienstleistung GmbH, Langebrück
Bearbeiter: Herr Dr. K. Winkler, Herr A. Föckel
2. **Dekontaminierung der HSM durch Lösemittel und Adsorbentien**
Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor
Bearbeiter: Frau D. von Derschau
Materialprüfungsamt Brandenburg, Außenstelle Eberswalde
Bearbeiter: Herr Dr. R. Wegner
3. **Eliminierung von HSM und HFM durch superkritische Gase**
Institut für Getreideverarbeitung GmbH, Bergholz-Rehbrücke
Bearbeiter: Herr H. Franke, Frau K. Döbel, Frau E. Mrowietz
Fachhochschule Eberswalde, Bereich Holztechnik
Bearbeiter: Herr F. Hartung, Herr Prof. Dr. F. Gutwasser
4. **Detoxifizierung von HSM durch Pilze und Enzyme**
Institut für Holztechnologie gGmbH, Dresden
Bearbeiter: Herr Dr. A. Wagenführ, Herr K. Aehlig, Frau K. Kruse
5. **Entwicklung und Modifizierung von Maskierungsmitteln für HSM**
Fa. LIVOS, Wieren
Bearbeiter: Frau Dr. U. Eggers
6. **Dekontaminierung von HFM durch Extraktion und erneute Stabilisierung**
Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor
Bearbeiter: Herr H.-P. Wunderlich
7. **Restauratorische Entfernung der HSM-Wirkstoffe in der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1)**
Restauratorengemeinschaft Bendin/Rieß, Dresden
8. **Restauratorische Entfernung des HFM aus Holzbauteilen des „Heiligen Grabes“ und ihre erneute Konsolidierung**
Restauratorengemeinschaft Preuß/Jakob, Klipphausen und Berlin

Die vorliegende zusammenfassende Darstellung beruht auf den Abschlussberichten zu den einzelnen Forschungsschwerpunkten.

2 Hauptteil

2.1 Dekontaminierungsverfahren für Holzschutzmittel

2.1.1 Physikalisch-mechanische und thermische Dekontaminierung

2.1.1.1 Testversuche

Für die Oberflächen-Dekontaminierung mit Insektiziden wie DDT und Lindan behandelte ortsfester oder ortsveränderlicher, ungefasster oder farblich gefasster Holzobjekte bzw. Holzbauteile kommen folgende Verfahren in Betracht:

a) Trockenreinigungsverfahren

- Trockenabsaugung mittels Spezialstaubsauger
- Pulver-Strahlverfahren mit mineralischen Strahlmitteln zur Eliminierung schwer entfernbare Ausblühungen bei gleichzeitiger Absaugung des kontaminierten Strahlmittels
- Strahlreinigung der Oberfläche mittels Trockeneis (Cryo-Verfahren)
- Reinigung und Abtragung der kontaminierten Oberflächenareale mit Lasern, Ultraschallspachteln, Elektroradiieren und Radierstiften
- Reinigung der Oberflächen unter Verwendung von Haftfolien und Abziehlacken

b) Feuchtreinigungsverfahren (Basis: Wasser, ohne und mit Tensidzusatz)

- Wasch-Verfahren mit gleichzeitiger Absaugung der biozidbelasteten Waschflüssigkeit
- Feuchtreinigung der Oberflächen mit Spezialtextilien und/oder Wischab-Schwämmen
- Behandlung der kontaminierten Oberflächen mit Schaumschichtbildnern

c) Thermische Verfahren

- Heißluft-, Hochfrequenz- oder Mikrowellenerwärmung des Holzes zur Erhöhung des Dampfdruckes der Biozide bei simultaner Absaugung, ggf. in Kombination mit einer Feuchtezufuhr

Die Entfernung von Ausblühungen und die Auslaugung des kontaminierten Holzes durch organische Lösemittel wird in Abschn. 2.1.2 behandelt.

Bei der Überprüfung der Eignung der Verfahren wurde darauf geachtet, ob bereits auf dem Markt befindliche Geräte direkt oder in modifizierter Form eingesetzt werden konnten. Nach der Testung der Verfahren erfolgte eine Eingrenzung auf die aussichtsreichsten Varianten. Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Trockenreinigung mit Spezialstaubsauger

Der Spezialstaubsauger „Tieger“ der Firma Vorwerk, Wuppertal, wurde in der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1) an der Decke des Blasebalgraumes unter Verwendung verschiedener Düsen- und Bürstenarten getestet. Der Staubsauger besitzt ein Vierfach-Filterssystem (1. doppelwandige Filtertüte, 2. Sicherheitsfilter, 3. Aktiv-Filter-System, 4. Hygiene-Mikrofilter). Die DDT-Ausblühungen wurden am besten bei Verwendung einer Teppichbürste mit Luftspülung (6000 U/min) entfernt und im Filtersystem sicher aufgefangen. Das Verfahren ist jedoch für kontaminierte, lockere Farbfassungen nicht geeignet.

Trockenreinigung mit Ultraschallgeräten

Mit dem Ultraschallgerät „EMS Piezon Master 400“ aus der Stomatologie lassen sich unter Verwendung eines 5 mm breiten Spachtels kontaminierte Holzoberflächen vollständig säubern. Das Verfahren eignet sich besonders für kleine Oberflächenareale. Farblich gefasste Partien können auf diese Weise nur gereinigt werden, wenn die

216 km

Fassung noch fest auf dem Trägermaterial haftet.

Trockenreinigung mit Haftfolien

In der US-Mikroelektronik werden zur Partikelbeseitigung in Reinräumen Haftfolien mit der Bezeichnung BASAMAT eingesetzt. Das Folienpaket besteht aus 30 Lagen PE-Folie (1200 x 650 mm² oder 1200 x 450 mm²) mit einer Gesamtdicke von 1,5 mm. Jede dieser durchsichtigen Folien ist mit einem Hochleistungshaftmaterial ausgerüstet. Die Folien können geschnitten werden. Beim Auflegen der Folie auf die kontaminierte Holzoberfläche bleiben sowohl der anhaftende Staub als auch die DDT-Kristalle kleben. Die Haftfolie lässt sich anschließend ohne Widerstand von der Holzoberfläche lösen. Bei lockeren Farbfassungen kann sie jedoch nicht angewendet werden.

Feuchtreinigung mit dem GREGOMATIC-Vakuum-Waschautomaten

Mit Hilfe des von der Schweizer Firma GREGO AG entwickelten Gerätes lassen sich größere kontaminierte Holzoberflächen effektiv reinigen. Schmutz und kristallisierte toxische Wirkstoffe können unter Verwendung von Wasser bei gleichzeitigem intensivem Absaugen entfernt werden, wobei nur eine geringe Restfeuchte auf der Holzoberfläche zurückbleibt. Unterschiedlich gestaltete Düsen ermöglichen einen wirksamen Einsatz auf nahezu allen Oberflächenstrukturen. Das Waschverfahren ist für wasserempfindliche Farbfassungen nicht geeignet. Auf Grund der positiven Testergebnisse wurde der Vakuum-Waschautomat in der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1) und anderen Objekten eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung der Wirkungsweise des Gerätes und die Versuchsergebnisse werden im Anschluss an die Testergebnisse zu den einzelnen Dekontaminierungsmöglichkeiten mitgeteilt.

Feuchtreinigung mit Spezialtextilien

Bestimmte im Handel erhältliche Spezialtextilien sind auf Grund der Kapillarkräfte in der Lage, gelöste Oberflächenkristallite sicher zu binden. Auf diese Weise konnten durch das Abwischen ungefasster Holzoberflächen mit DDT-Kristallen unter Verwendung von Wasser sehr gute Reinigungseffekte erzielt werden. Beim Einsatz von Testbenzin oder Aceton kam es dagegen zu Verschmierungseffekten. Ein Zusatz von Biotensiden zum Reinigungswasser ergab keine Verbesserung der Wirksamkeit. Durch die Feuchtbehandlung wird die Aufwirbelung von Staub vermieden. Es besteht die Möglichkeit, aus den Spezialtextilien die Schadstoffe wieder auszuwaschen und die Gewebe erneut zu verwenden.

Reinigung der kontaminierten Oberflächen mit Schaumschichtbildnern

Es ist bekannt, dass anorganische und organische Wirkstoffe von Holzschutzmitteln durch Verschäumen ausreichend tief in das Holz transportiert werden können und der Schaum auch schwer zugängliche Partien von Holzbauteilen erreicht. Sind die Biozide nicht chemisch an die Holzsubstanz gebunden, sollten sie sich auf die gleiche Weise wieder entfernen lassen. Die getesteten Schäume waren jedoch nicht in der Lage, die auf der Holzoberfläche vorhandenen DDT-Kristalle anzulösen und aufzunehmen. Außerdem war die Standzeit der Schäume für ein problemloses Absaugen zu kurz.

Erwärmung des kontaminierten Holzes zur Erhöhung des Dampfdruckes der Biozide

In Analogie zur *in situ*-Bodensanierung mit hochfrequenten elektromagnetischen Feldern sollte eine schnelle Dekontaminierung von im Holz enthaltenen organischen Wirkstoffen durch die temperaturbedingte Erhöhung ihres Dampfdruckes möglich sein. DDT hat allerdings im Vergleich zum PCP und Lindan einen sehr niedrigen Dampfdruck. Daher konnte bei der HF-Erwärmung des Holzes bis zu 100 °C keine merkliche

Reduktion der DDT-Kristalle auf der Holzoberfläche erreicht werden. Außerdem kam es durch die thermische Belastung zu einem Schwund der Holzteile um 5 %. Auch die Einwirkung von Wasserdampf und IR-Strahlung führte nicht zu einem deutlich messbaren Dekontaminierungseffekt.

2.1.1.2 Beschreibung und Anwendung des Vakuum-Waschverfahrens

Das umweltgerechte und den Untergrund schonende Reinigungsverfahren arbeitet mit kaltem Wasser. Ein Frisch- und Schmutzwasserbehälter mit einem Fassungsvermögen von 30 bzw. 60 Liter sind auf einem Transportwagen montiert (Abb. 1).



Abbildung 1: Gerätetechnik für das Vakuum-Waschverfahren

Aus dem Frischwasserbehälter wird das klare Wasser durch eine Pumpe in einem Druckschlauch zum Absauggerät am Einsatzort gefördert. Das Absauggerät ist mit einer Gummimanschette umschlossen und unten offen. Durch Düse, Prallblech und Bürstenlamelle werden unter der Manschette des Absauggerätes spezielle Strömungsbedingungen ermöglicht. Der Wasseraustritt im Absauggerät wird mittels Ventil von Hand geregelt. Die DDT-Kristalle auf der Holzoberfläche werden gemeinsam mit dem vorhandenen Schmutz und Staub vom Wasser unter dem Abschlussgummi erfasst und abgesaugt. Das Schmutzwasser wird über die Saugleitung dem Schmutzwasserbehälter zugeführt. Mit einer Saugpumpe, die den Schmutzwasserbehälter nach oben abdichtet, wird ein Unterdruck von 32 bzw. 34 kPa erzeugt. Durch dieses geschlossene System wird jegliche Umweltbelastung vermieden. Die Druckverhältnisse im Absauggerät bleiben bis zu einer Entfernung von 80 m und einer Höhe von 20 m stabil. Eine Arbeitskraft kann bei Wänden und Decken eine Flächenleistung bis zu 40 m²/h erreichen. Der Wasserverbrauch an den Wänden liegt bei ca. 30 l/h. Das belastete Schmutzwasser ist als Sondermüll zu entsorgen.

Vor der technischen Anwendung des Vakuum-Waschverfahrens wurden im Labor die Wasseraufnahme durch die Holzoberfläche und die Verteilung des Wirkstoffes DDT über den Brettquerschnitt bestimmt. Bei einer Ausgangs-Holzfeuchte von 17 % betrug

die Holzfeuchte nach einmaliger Behandlung mit dem Absauggerät in Faserrichtung ca. 40 %, nach 5 Behandlungen wurden 55 % erreicht. Die Holzfeuchte stellte sich nach 2,5 h Lagerung in Raumatmosphäre wieder auf den Ausgangswert ein.

Die Analyse von Bohrkernen, die aus mit Hylotox 59 behandelten Brettern entnommen wurden, ergab unterschiedliche Konzentrationsprofile für DDT und Lindan. Während die DDT-Gehalte in Oberflächennähe am höchsten lagen und im Bereich von 2-8 mm stark abfielen, stiegen die Lindan-Gehalte zum Brettinneren hin an.

Die Art der Probenahme entscheidet daher über die Höhe der gemessenen Wirkstoff-Gehalte. Bisher ist die Probenahme noch nicht standardisiert und im allgemein eine Bestimmung der Wirkstoff-Gehalte in an der Holzoberfläche entnommenen Spänen üblich. Bei Spanproben lag der mittlere DDT-Gehalt gegenüber Bohrkernen mehr als zwei- bis dreimal so hoch. In den Spanproben wurden Maximalwerte von über 14 g DDT pro kg Holz ermittelt. Der in den Spänen gefundene DDT-Gehalt in g/kg repräsentiert daher nicht die DDT-Belastung des gesamten Bauteils. Der mittlere Lindan-Gehalt lag dagegen bei den Spanproben im Vergleich zu den Bohrkernen um etwa 75 % niedriger. Die Ursache dürfte im höheren Dampfdruck des Lindans gegenüber dem DDT zu suchen sein. Da durch das Vakuum-Waschverfahren lediglich die Holzoberfläche dekontaminiert wird, wurde die Wirksamkeit des Verfahrens anhand von Spanproben bewertet.

Das Vakuum-Waschverfahren fand sowohl in der Dorfkirche Blochwitz (Modellobjekt 1) als auch auf der Burg Gndstein und im Schloss Weesenstein bei Dresden zur Oberflächen-Dekontaminierung von Holzbauteilen Anwendung. Die DDT-Abreicherung von Brettern aus der Dorfkirche Blochwitz lag zwischen 30 und 85 %, im Mittel bei etwa 60 %. Nach dem Waschprozess wurde keine Sekundärkristallisation von im Holz verbliebenem DDT an der Oberfläche beobachtet.

Bei der Fraktionierung des Liegestaubes vom Dachtragwerk der Burg Gndstein und der Analyse der einzelnen Fraktionen stellte sich heraus, dass die Feinstaubfraktion (< 0,25 mm) den höchsten DDT- und Lindan-Gehalt besitzt und somit vom Feinstaub die größte Gefahr für Mensch und Umwelt ausgeht.

Auf Schloss Weesenstein war bereits vor der Dekontaminierung mit der Sanierung des Dachtragwerkes durch eine Fremdfirma begonnen worden. Dadurch wurden die Wirkstoffe aufgewirbelt und unkontrolliert verschleppt. Die Handwerker waren einem erhöhten Gesundheitsrisiko ausgesetzt. Staubproben wiesen beispielsweise einen DDT-Gehalt von bis zu 64 g/kg auf. Bei kontaminierten Räumen muss die Oberflächen-Dekontaminierung als erster Schritt in der Abfolge der Gewerke eingeplant werden.

Das beim Vakuum-Waschverfahren anfallende Schmutzwasser ist als Sondermüll zu entsorgen. Um die Schmutzwassermenge zu senken, wurde das Schmutzwasser filtriert und die Verteilung von DDT und Lindan im Filtrat sowie im Filtrerrückstand bestimmt. Es zeigte sich, dass sowohl DDT als auch Lindan im Filtrerrückstand angereichert sind. Die niedrigen Werte im Filtrat können durch die geringe Wasserlöslichkeit des DDT und Lindan erklärt werden. Daraus resultierte die Überlegung, Wasser und Feststoffpartikel durch Dekantieren zu trennen. Die Absetzgeschwindigkeit des Feststoffanteils war jedoch sehr gering. Zur Beschleunigung des Absetzvorganges (z.B. durch Flockungsmittel) sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Als Alternative zur kostenintensiven Entsorgung des Schmutzwassers als Sondermüll wurden die Möglichkeiten eines biologischen Abbaus der organischen Schadstoffe durch Pilzkulturen geprüft. Durch den Weißfäulepilz *Trametes versicolor* sank im

Schüttelkultur-Versuch nach 4 Wochen der DDT-Gehalt im Abwasser auf 30 % des Ausgangswertes. Wird das Abwasser weiter verdünnt, dann steigt die Abbaurate auf 88 %. Bei einer DDT-Konzentration oberhalb von ca. 460 mg/l ist eine Verdünnung des Abwassers erforderlich, weil sonst die Abbaurate zu gering ist. Unter Verwendung des *Pseudomonas*-Tests nach prEN 30712 konnte nachgewiesen werden, dass sich mit dem DDT-Abbau auch die Toxizität verringert und keine toxischen Spaltprodukte in nennenswertem Umfang entstehen. Ungeklärt ist, inwieweit toxische Substanzen an die Pilzzellen (Biomasse) adsorbiert bzw. in den Zellen aufgenommen werden. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung der mykologischen Abwasseraufbereitung sind eine deutliche Verringerung des Fermentationsaufwandes und der Behandlungszeit notwendig.

2.1.2 Dekontaminierung durch organische Lösemittel und Adsorbentien

2.1.2.1 Tauchbäder

Die nicht fixierenden Wirkstoffe des Holzschutzmittels Hylotox 59 waren in einem Gemisch organischer Lösemittel in die Holzobjekte eingebracht worden. Demzufolge sollten sie auch durch bestimmte organische Lösemittel wieder aus dem Holz entfernt werden können. Die Lösemittelauswahl musste unter dem Aspekt der Löslichkeit der Wirkstoffe, der Indifferenz der Lösemittel gegenüber dem Holz und den Farbfassungen sowie einer möglichst geringen Gesundheits- und Umweltgefährdung erfolgen. Weiterhin sollten sowohl Verfahren zur Dekontaminierung ortsveränderlicher als auch ortsfester Holzbauteile entwickelt werden. Dabei wurden zwei Richtungen verfolgt:

- Möglichst vollständige Beseitigung des Wirkstoffes aus ortsveränderlichen Holzbauteilen durch Eintauchen in Lösemittelbäder (Auslaugprinzip)
- Teil-Dekontaminierung durch Verarmung der oberflächennahen Bereiche behandelter, ortsfester Holzbauteile durch lösemittelhaltige Kompressen, Pasten und Gele.

Auf Grund der eingangs formulierten Prämissen wurden zahlreiche Lösemittel überprüft, wobei keines der Lösemittel alle Anforderungen erfüllte. In die engere Wahl kamen Cyclohexanon, Dioxan, 1,3-Dioxolan, Ethylacetat, Toluol, n-Hexan, n-Heptan und Testbenzin (100 – 140 °C). Eine 24stündige Auslaugung ohne Zirkulation des Lösemittels ergab bei n-Hexan und Dioxan eine Reduzierung des DDT-Gehaltes im Holz von 88 bzw. 85 %. Mit 1,3-Dioxolan ließen sich unter Lösemittelzirkulation sogar fast 95 % auslaugen. Durch den Einsatz von Lösemittel-Tauchbädern kann das DDT zwar weitgehend wieder aus dem Holz entfernt werden, der Umgang mit größeren Lösemittelmengen ist aber sehr aufwendig und kostenintensiv sowie hinsichtlich des Arbeits- und Brandschutzes problematisch. Die Aufarbeitung oder Entsorgung der kontaminierten Lösemittel stellt eine enorme Hürde dar. Beim Einsatz organischer Lösemittel werden die noch im Holz befindlichen Holzschutzmittelreste mobilisiert. Verläuft die Auslaugung nicht vollständig, dann bilden sich u.U. bereits nach einiger Zeit wieder DDT-Kristalle auf der Holzoberfläche. Diese müssen dann durch eine zusätzliche feucht-wässrige Reinigung entfernt werden.

2.1.2.2 Adsorbentien

Das Prinzip der Adsorption wird bereits in einigen Bereichen der Restaurierung angewandt. Beispielsweise wird die Entsalzung von Einzelobjekten aus Stein und von Zie-

gelmauerwerk durch Kompressen unter Verwendung von Zellstoff-Flocken, Bentonit und Attapulgit beschrieben. Verschmutzte, ungefasste Gipsoberflächen lassen sich mit Gelen auf der Basis von Laponite® reinigen. Zum Entfernen löslicher Stempelfarben von Papier und Pergament dient Magnesium-Trisilicat.

Damit DDT und Lindan adsorbiert werden können, müssen sie zunächst gelöst werden. Dazu eignen sich reine organische Lösemittel als auch Gemische von Lösemittel und Wasser unter Zusatz von Lösevermittlern. Die Lösemittel müssen von der Oberfläche aus möglichst tief in das Holz eindringen. Die gelösten Wirkstoffe lassen sich dann mit Hilfe der Adsorbentien, die auf die Holzoberfläche aufgetragen werden, aus den oberflächennahen Schichten entfernen. Je nach Art des Adsorbens kann es trocken oder feucht aufgebracht werden. Die Adsorbentien können sowohl direkt als auch in Form von Kompressen und Pasten angewendet werden.

In einem ersten Schritt wurden Adsorbentien aus den Stoffklassen der Celluloseether, Polyacrylate und pyrogenen Kieselsäuren bzw. Silicate ausgewählt. Carbopol (Polyacrylat) unter Zusatz von Ethomeen C 25 brachte bei Verwendung eines Ethanol-Xylen-Wasser-Gemisches (70:17:10 Vol.-Teile) eine deutliche Reduktion der DDT-Kristalle auf der Holzoberfläche. Das Gel ließ sich ohne größere Probleme wieder entfernen, und die Farbschicht wurde nicht beeinträchtigt (Versuche von der Restauratorenengemeinschaft Bendin/Rieß).

Um die Verminderung des DDT-Gehaltes durch saugfähige Überzüge quantifizieren zu können, wurden Prüfkörper (100 mm x 80 mm x 14 mm) aus einem kontaminierten, ungefassten Bauteil einer Orgel geschnitten und die offenen Hirnholzflächen mit Glutinleim versiegelt, um ein Abdampfen des Lösemittels über diese Flächen zu verhindern. Als Lösemittel diente Testbenzin, mit dem die Prüfkörper dreimal gestrichen wurden, bevor die Überzüge auf die Oberflächen gelangten. Es kamen die in Tab. 1 angegebenen Überzüge im Mischungsverhältnis 1:2 Vol.-Teile zum Einsatz. Aus der Übersicht ergibt sich, dass die Systeme Silicon/Meerschaumpulver oder Silicon/Bentonit die größte Reduzierung der im Holz enthaltenen DDT-Menge bewirken. Die Tyloseschicht haftete fest auf der Holzoberfläche und war nur schwer wieder zu entfernen (Versuche von S. Ehricht, Händelhaus Halle).

Tabelle 1: Dekontaminierung von DDT mit Pasten

Nr.	System	Gehalt von 4,4'-DDT (mg/kg)		DDT-Abnahme (%)
		vorher	nachher	
1	Silicon/Meerschaumpulver	2032	528	74
2	Tylose/Meerschaumpulver	1449	607	58
3	Tylose/Bentonit	1000	513	49
4	Silicon/Bentonit	1416	417	71
5	Silicon/Bentonit (einseitig aufgetragen)	1242	660	47

Für die weitere Optimierung des Verfahrens der Teil-Dekontaminierung des Holzes mit Adsorbentien wurden sowohl kontaminierte Schalungsbretter aus der Kirche Blochwitz als auch frisch mit Hylotox 59 eingestrichene, rezente Kiefernholzbretter verwendet, da im Verlaufe der Untersuchungen bei den Brettern aus Blochwitz starke Schwankungen

im Wirkstoffgehalt zu verzeichnen waren. Aus den Brettern wurden Prüfkörper mit den Abmessungen 5 cm x 5 cm x 2,5 cm (Brettdicke) hergestellt. Von den Prüfkörpern wurden vor und nach der Behandlung Streifen (5 cm x 1 cm x 2,5 cm) für die Bestimmung des Wirkstoffgehaltes abgesägt.

Die Prüfkörper wurden auf eine Holzfeuchte von $u = 12\%$ klimatisiert und die Seitenflächen mit Hautleim abgedichtet. Die Seitenflächen der Prüfkörper wurden anschließend mit einem 3 cm breiten Aluminiumklebeband umklebt, so dass die überstehenden 0,5 cm eine Begrenzung um die zu behandelnde Oberfläche bildeten.

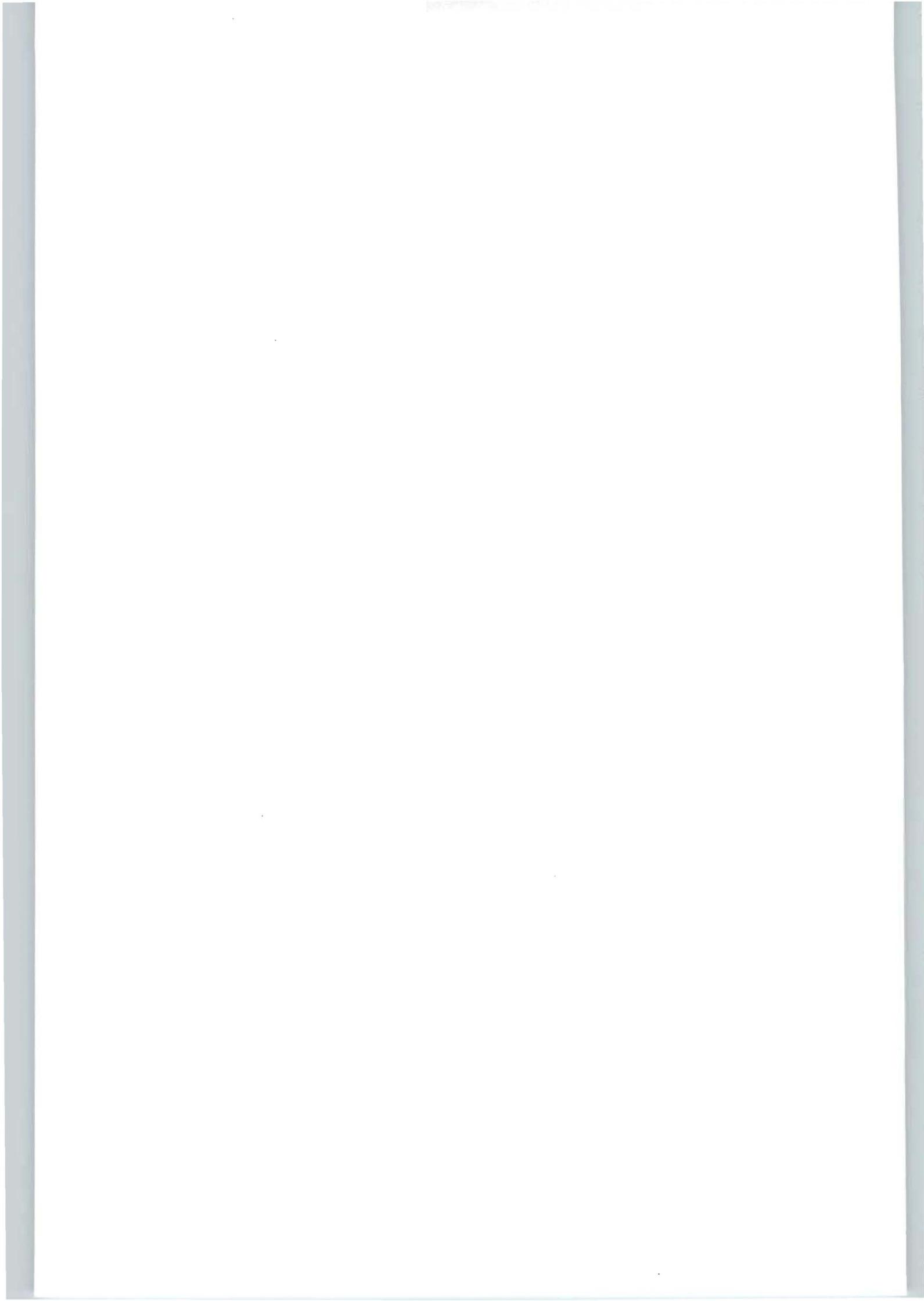
Die einzusetzenden Lösemittel sollten ein gutes Lösevermögen für DDT aufweisen, toxikologisch unbedenklich sein und Holz sowie Farbfassungen wenig beeinflussen. Die Wahl fiel auf 1,3-Dioxolan, n-Heptan, n-Hexan und Testbenzin (100-140 °C) sowie Diisopropylether und Methylisopropylketon, obwohl nicht alle Anforderungen durch die Lösemittel erfüllt wurden. Beispielsweise wies 1,3-Dioxolan eine sehr gute Lösewirkung für DDT auf, frisches Holz wurde aber gequollen und Farbfassungen teilweise an- und abgelöst. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigten ein schlechteres Lösevermögen für DDT, beeinträchtigten aber Holz und Fassung nur unwesentlich.

Für die Auswahl der Adsorbentien waren die Quellung, Konsistenz, das Trocknungsverhalten und das Aufnahmevermögen für DDT maßgebend. In die Untersuchungen wurden folgende Materialien einbezogen:

- Silicate bzw. Phyllosilicate: Bentonit, Attapulgit, Magnesium-Aluminium-Silicat, Meerschaumpulver, Laponite RD, Tixogel, Kaolin
- modifizierte Kieselsäuren: Aerosil, Kieselgel 60 G, Sident 22 S
- Aluminiumverbindungen: Aluminiumoxid C
- modifizierte Cellulose: Klucel, Tylose C 6000, Arbocel-Cellulosefasern, Löschkarton
- PE-Faservlies: P 110 Powersorb 3 M
- polymeres Adsorberharz: Amberlite XAD-4
- Aktivkohle und Magnesiumcarbonat

Bei Verwendung von 1,3-Dioxolan zeigten die Celluloseether Klucel HF und M, die Silicate Bentonit, Attapulgit, Magnesium-Aluminium-Silicat, Laponite RD und Tixogel sowie P 110 Powersorb 3 M und Arbocel-Cellulosefasern die besten anwendungstechnischen Eigenschaften. In Bezug auf das Retentionsverhalten einer DDT-Lösung erwiesen sich Aerosil 300, Arbocel BC 1000 und Meerschaumpulver als besonders geeignet.

Die besten Adsorbentien wurden zunächst unter Verwendung von 1,3-Dioxolan auf die Prüfkörper, die aus den Brettern aus der Dorfkirche Blochwitz hergestellt worden waren, angewendet. Die Effektivität der Adsorbentien wurde in der Anfangsphase durch die Bestimmung des DDT-Gehaltes in den Adsorbentien mittels HPLC und des DDT- und Lindan-Gehaltes im Holz durch GC/MS erfasst. Dabei zeigte sich, dass die von den Adsorbentien aufgenommene DDT-Menge nicht mit der Abnahme der DDT-Menge im Holz korrelierte. Ursache waren eine ungeeignete Probenahme, starke Unterschiede in den Parallelmessungen und eine Mobilisierung der Wirkstoffe in den tieferen Holzschichten durch das Lösemittel. Bei der Ermittlung des Adsorptionsvermögens der einzelnen Materialien wurde deshalb auf die DDT-Bestimmung in den Adsorbentien orientiert. Danach wiesen Meerschaumpulver, Löschkarton, Kieselgel G 60, Aerosil 300, Arbocel BC 1000 und Laponite RD das stärkste Adsorptionsvermögen auf. Die Adsorbentien waren teilweise braun verfärbt, was auf eine Aufnahme von Resten des Lösemittels vom Hylotox 59 hindeutete. Die IR-spektroskopische Untersuchung des



braunen Extraktes vom Meerschaumpulver bestätigte diese Vermutung.

Wurden anstelle von 1,3-Dioxolan n-Heptan oder n-Heptan/1,3-Dioxolan-Gemische eingesetzt, war der Dekontaminierungseffekt schlechter. Weil der größte Teil der pastenartig aufgetragenen Adsorbentien nach dem Auftrocknen nicht mehr völlig entfernt werden konnte, empfiehlt sich für die praktische Anwendung eine Konfektionierung in Form von Kompressen oder Kissen.

Da die Schwankungen der gaschromatographisch ermittelten DDT-Werte sowohl bei frisch mit Hylotox 59 eingestrichenen Kiefern Brettern als auch in historischen Brettern aus der Dorfkirche Blochwitz größer als die erzielten Abreicherungsraten waren, wurde nach einer weniger zeitaufwendigen Methode zur Charakterisierung des Abreicherungseffektes gesucht. Hierfür bot sich die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an. Die Geräte wurden vom Institut für Gerätebau GmbH Berlin und von der Fa. Röntgenanalytik Messtechnik GmbH Taunusstein für Probemessungen zur Verfügung gestellt. Mit der Mikro-RFA kann der DDT-Gehalt nicht direkt bestimmt werden. Es ist jedoch möglich, über den Chlorgehalt der Holzproben die Abreicherung der Organochlor-Biozide zu verfolgen. Der Chlorgehalt wird über die Zählraten (Impulszahlen) ermittelt. Es wurde gefunden, dass sich die Verteilung des Chlors bei frisch kontaminierten Kiefernholzprüfkörpern deutlich von derjenigen bei kontaminierten Brettern aus der Kirche Blochwitz unterscheidet. In dem frisch mit Hylotox 59 eingestrichenen Kiefernholzproben ist der Chlorgehalt über dem Holzquerschnitt (Brettdicke) in den ersten 8 mm am höchsten, sinkt dann deutlich ab und steigt an der Unterseite der Proben wieder an. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Hylotox 59 die gesamte Probe durchdringt und sich an der Unterseite anreichert. Etwa 70 % des Gesamt-Chlorgehaltes befinden sich in den ersten 10 mm. Dagegen wurde bei den alt-kontaminierten Prüfkörpern aus den Brettern der Kirche Blochwitz ein kontinuierlicher Anstieg des Chlorgehaltes mit zunehmender Eindringtiefe festgestellt. Diese Tendenz ist jedoch nicht allgemeingültig, was durch weitere Untersuchungen belegt wird (s. Zwischenbericht v. Juli 1997). Offensichtlich spielen die Holzart, der Vorzustand des Holzes (frisch oder gealtert), das Imprägnierverfahren und die aufgetragene Hylotox-Menge eine entscheidende Rolle. Mit Hilfe der RFA konnte auch festgestellt werden, dass die Wirkstoffe völlig inhomogen innerhalb eines bestimmten Eindringtiefen-Bereiches verteilt sind. Weiterhin ließ sich nachweisen, dass die Adsorbentien innerhalb einer Eindringtiefe von ca. 10 mm eine starke Abreicherung an Biozid bewirken. Sie betrug bei Meerschaum, Aerosil 300 und Arbocel BC 1000 unter Verwendung von 1,3-Dioxolan ca. 57 %, 55 % und 81 % (Abb. 2).

Alle Ergebnisse mit der Mikro-RFA beruhen auf stichprobenartig vorgenommenen Messungen, so dass die statistische Absicherung noch unbefriedigend ist. Da die Mikro-RFA erst am Ende der Projektlaufzeit als akzeptable „Schnellmethode“ zur Charakterisierung kontaminierten Holzes erkannt und eingeführt wurde, sollte dieser Methode zukünftig verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Zur Quantifizierung der Ergebnisse ist u. a. eine Korrelation zwischen Chlor- und DDT-Gehalt herzustellen. Die Anwendung der Mikro-RFA auf mit Organochlor-Verbindungen kontaminiertes Holz ist neu und sollte Bestandteil eines Folgeprojektes sein.

Im Hinblick auf polychrome Fassungen ist 1,3-Dioxolan wegen seiner Quell- und Lösewirkung kaum geeignet, obwohl historische Fassungen dem Lösemittelangriff widerstanden. Hier muss auf n-Heptan in Verbindung mit den am besten geeigneten

Adsorbentien ausgewaschen und der Dekontaminierungseffekt mittels Mikro-RFA nachgewiesen werden. Lose Farbschollen sind vorher unter Verwendung solcher Bindemittel zu fixieren, die nicht durch organische Lösemittel wie 1,3-Dioxolan, n-Heptan oder Testbenzin wieder angegriffen werden.

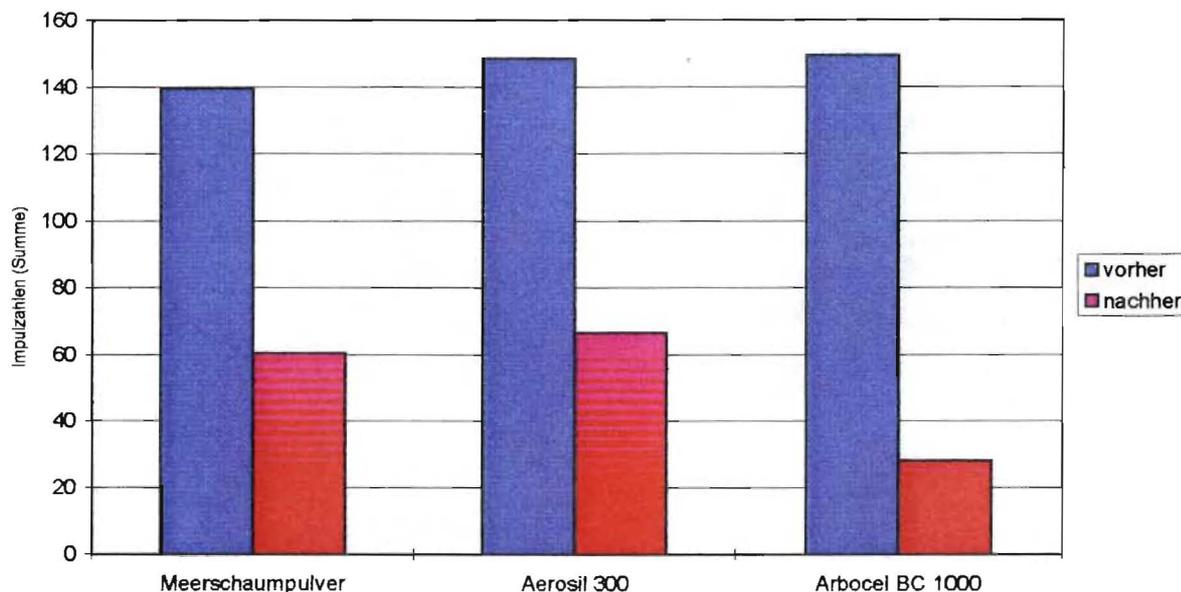


Abbildung 2: Biozid-Abreicherung durch Adsorbentien

2.1.3 Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid

Holzschutz- und Holzfestigungsmittel können durch verschiedene Tränkverfahren in das Holz eingebracht werden. In neuerer Zeit wird versucht, superkritische Fluide (SCF) wie Kohlendioxid für den Transport von Bioziden und Stabilisierungsmitteln (z. B. PEG) in das Holz einzusetzen. Das mit dem Biozid beladene Fluid durchdringt die gesamte Holzsubstanz und bewirkt eine gleichmäßige Verteilung des Schutzmittels im Träger. Wenn es möglich ist, organische Biozide auf diese Weise in das Holz zu transportieren, dann sollten diese Substanzen auch durch superkritisches Kohlendioxid wieder extrahiert werden können. Von Bedeutung ist dabei, dass die Biozide nicht chemisch an die Holzsubstanz fixiert sind. Im Verlaufe der Untersuchungen war zu prüfen, welche Anteile an DDT und Lindan wieder entfernt werden können und ob es zu Veränderungen an den Objekten im Verlaufe der Behandlung kommt. Außerdem sollte ansatzweise festgestellt werden, ob bestimmte Farbfassungen durch das superkritische Kohlendioxid angegriffen werden.

2.1.3.1 Verfahrensbeschreibung

Reine Stoffe bzw. Substanzen werden als über- oder superkritisch definiert, wenn Temperaturen und Drücke derart eingestellt sind, dass diese oberhalb des für diese Substanzen charakteristischen kritischen Punktes liegen. Dieser ist bestimmt durch die kritische Temperatur T_c , den kritischen Druck p_c und die kritische Dichte ρ_c . Zugleich bedeutet er das Ende der Dampfdruckkurve, in deren Zustandsbereich Flüssigkeit und

Dampf miteinander im Gleichgewicht stehen. Im überkritischen Zustand tritt bei manchen Gasen ein sprunghafter Anstieg des Lösevermögens für bestimmte Stoffe auf. Besonders geeignet ist Kohlendioxid, dessen Werte für die kritische Temperatur, den kritischen Druck und die kritische Dichte bei $T_c = 31,06 \text{ °C}$; $p_c = 73,83 \text{ bar}$ und $\rho_c = 0,47 \text{ g/cm}^3$ liegen. Überkritische Fluide können besser als herkömmliche Lösemittel in porige Materialien eindringen und dort extrahierbare Substanzen herauslösen. Durch eine Erhöhung des Druckes und der Temperatur wird die Lösekraft des Fluids verstärkt. Die für die Untersuchungen benutzte Labor-Extraktionsanlage der Firma UHDE (Bj. 1992) befindet sich am Institut für Getreideverarbeitung GmbH Bergholz-Rehbrücke (Abb. 3) und arbeitet mit folgenden Parametern: Schüttvolumen ... 4 Liter, Druck ... 500 bar, Temperatur ... 80 °C, Lösemitteldurchsatz ... 30 kg/h. Das flüssige CO_2 aus dem Sammelbehälter D1 wird im folgenden Wärmetauscher E4 unterkühlt, von der Membranpumpe P1 angesaugt und auf Extraktionsdruck komprimiert. Im folgenden Wärmetauscher E1 wird das CO_2 auf die erforderliche Extraktionstemperatur erwärmt und strömt in den Extraktor C1. Die Extraktionstemperatur wird darin über einen Heizmantel konstant gehalten. Eine im Eintritt des Einsatzkorbes eingebaute Siebplatte bewirkt, dass das Lösemittel gleichmäßig durch das zu extrahierende Material strömt. Dabei werden die löslichen Bestandteile aus dem Rohstoff im Lösemittel gelöst. Der Extraktionsdruck im Extraktor C1 wird durch die Druckregelung PD1 konstant gehalten. Dabei strömt kontinuierlich mit Extrakt beladenes Lösemittel über den Wärmetauscher E2 zum Abscheider A1. Im Wärmetauscher E2 wird eventuell flüssiges Lösemittel verdampft und die Abscheidetemperatur eingestellt. Im Wärmetauscher E4 wird das CO_2 durch die Kondensatorrohrschlange E3 abgekühlt und in den Sammelbehälter D1 geleitet.

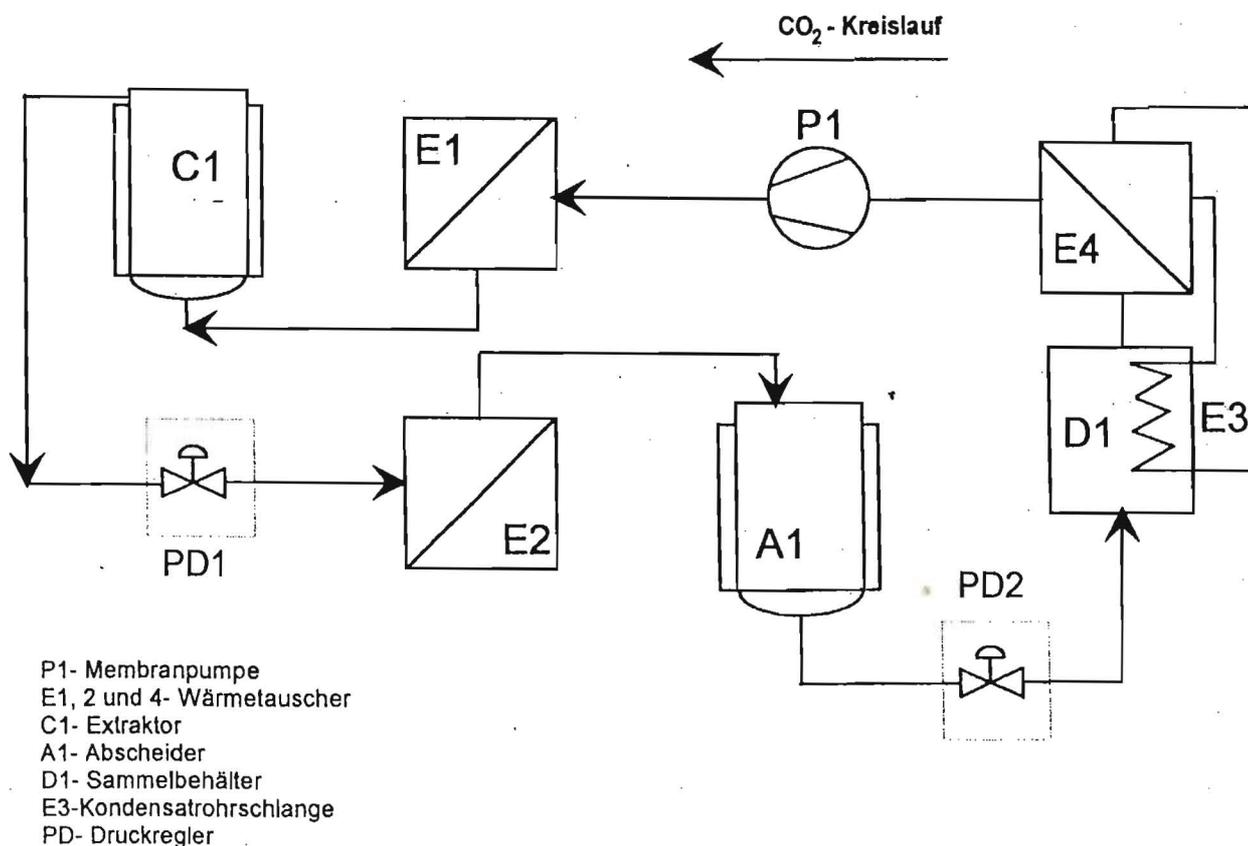


Abbildung 3: CO_2 -Kreislauf, Verfahrensschema der Hochdruckanlage (IGV)

Im Abscheider A1 wird der Extrakt vom Lösemittel getrennt und sammelt sich am Boden des Behälters, während das Lösemittel am Kopf des Behälters austritt und zum Sammel-tank D1 zurückströmt. Der Druck im Abscheider A1 wird durch die Druckregelung PD2 konstant gehalten, wobei kontinuierlich Lösemittel zum Sammel-tank D1 strömt. Dieser Sammel-tank ist mit einer Kondensatrohrschlange E3 ausgerüstet, um das gasförmige Lösemittel wieder zu verflüssigen.

2.1.3.2 Internationaler Stand der Anwendung superkritischer Flüssigkeiten (SCF) auf Holz

SCFs werden bisher zur Gewinnung von Extrakten aus Holz [OTY 94], zur Extraktion von Formaldehyd aus Spanplatten [LJG 92], zur Imprägnierung von Holz und Holzwerkstoffen mit Schutzmitteln [MLSA 97], zur Stabilisierung von Nassholz mit PEG [CCTP 98] und zur Entfernung von PCP aus zerspantem Altholz [LMKS 94] eingesetzt. Eine Dekontaminierung von Bioziden aus ortsveränderlichen Vollholzobjekten, insbesondere Kunst- und Kulturgut, wurde bisher noch nicht vorgenommen. Bei der Extraktion PCP-haltiger Holzspäne mit superkritischem Kohlendioxid konnten 18-94 % des Biozids entfernt werden [LMKS 94]. Weitere Versuche am Forest Research Lab der Oregon State University [MLSA 97] ergaben, dass bei Prüfkörpern aus Fichten- und Zedernholz während der SCF-Imprägnierung mit Kohlendioxid teilweise die Zellen kollabieren, wodurch es bei größeren Objekten zu Formveränderungen kommen kann. Da bei Kunst- und Kulturgut aus Holz im Verlaufe der Entfernung der Biozide möglichst keine Dimensionsänderungen auftreten dürfen, galt dem Auffinden geeigneter Verfahrensparameter besondere Aufmerksamkeit.

Die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid bietet folgende Vorteile:

- Ausgereifte Anlagentechnik vorhanden
- Anpassung der Eigenschaften der Fluide an das Extraktionsproblem durch Variation von Temperatur und Druck möglich
- Einfache Abtrennung der Fluide von flüssigen und festen Produkten (z.B. Bioziden)
- Geschlossener Kreislauf
- Kohlendioxid als Fluid hat gute Löseeigenschaften für Organochlor-Verbindungen, ist leicht verfügbar und verfahrenstechnisch problemlos handhabbar.

Als Nachteile sind die hohen Anlagenkosten, der Transport des Kunst- und Kulturgutes zur Anlage und die eingeschränkte Kontrolle des Extraktionsprozesses anzusehen. Generell ist das Verfahren nur auf ortsveränderliche Holzobjekte anwendbar.

2.1.3.3 Untersuchungen zur Extraktion von DDT und Lindan

In der Hochdruckextraktionsanlage des Instituts für Getreideverarbeitung Bergholz-Rehbrücke (IGV) wurde zunächst die Verteilung der Schadstoffe und ihre Dekontaminierung anhand eines Holzstückes aus der Kirche Blochwitz untersucht. Das Holzstück wurde in 2 Hälften geteilt und eine der Hälften in 5 annähernd gleiche Holzschichten zersägt. Die am stärksten kontaminierten, oberflächennahen Schichten hatten eine Fläche von 20 x 220 mm (Schicht 1) und 30 x 220 mm (Schicht 2) und wurden vorrangig untersucht. Die Extraktionsbedingungen sind in Tab. 2 enthalten. Die Analysen der Proben zeigten, dass der DDT- und Lindan-Gehalt in einem Zyklus durch die Extraktion max. um 74 bzw. 89 % reduziert werden können. An einer stark kontaminierten Blau-

Tabelle 2: Extraktionsbedingungen der IGV-Anlage

Parameter	Extraktor	Abscheider
Druck p in bar	250	55
Temperatur T in °C	40	40
CO ₂ –Durchsatz in kg/h	12...15	
Totaldurchsatz in kg/Charge	12...15	

druck-Model des Ethnologischen Museums Berlin (11,4 g DDT/kg, 128 mg Lindan/kg) wurde das DDT um 94 % und das Lindan um 60 % abgereichert. Die Versuche belegen, dass es grundsätzlich möglich ist, die Schadstoffe nahezu völlig wieder zu entfernen. Durch die CO₂ –Extraktion wurden verschmutzte Oberflächen gereinigt. Bei farblich gefassten Proben kam es zu Farbaufhellungen, und bei stark harzhaltigen Nadelhölzern trat das Harz teilweise an der Oberfläche aus.

Auf Grund des positiven Verlaufes der Voruntersuchungen wurden durch die Restauratorengemeinschaft Bendin/Rieß 240 farblich gefasste Decken- und Rahmenbretter aus Kiefernholz aus der Kirche Blochwitz ausgebaut und zur Fa. Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co in Wolnzach gebracht. Die Decken- und Rahmenbretter hatten die Abmessungen 93 cm x 27-30 cm x 2,8-3 cm bzw. 93 cm x 23,5 cm x 6,5-7 cm. Die Dekontaminierung wurde in einem Extraktor (Ø = 0,4 m, h = 2,0 m) mit 200 l Nutzvolumen der Bauart KRUPP/UHDE durchgeführt. Die Versuche erfolgten unter 250 bar und 40 °C über 1, 2 und 3 Extraktionsstunden mit einem CO₂ –Durchsatz von 500 kg/h. Nach den Versuchen wurden an den Brettern folgende Veränderungen festgestellt:

- Die Farbfassungen wirkten wie gereinigt und wiesen keine Ausblühungen mehr auf
 - Teilweise erschienen die Farben etwas verwischt bzw. verschleiert
 - Die Bretter rochen nach Naturharz, nicht mehr nach Hylotox
 - Wasserflecke auf den ungefassten Partien ließen sich nicht entfernen
 - Insbesondere bei kernholzreichen Brettern war während der Extraktion Harz ausgetreten oder lief noch nach der Entnahme der Bretter aus dem Holz durch expandierendes CO₂ heraus
 - Einige Bretter zeigten starke Verwerfungen an der Grenze von Früh- und Spätholz und an den Jahrringgrenzen
 - Äste in den Brettern verursachten Risse oder bewirkten noch 3-5 Stunden nach der Extraktion ein Zerbersten der Bretter.
 - Einige harzreiche Bretter zerrissen auch unter lautem Knall entlang der Harzkanäle
 - Nicht mehr fest auf dem Holzträger fixierte Fassungsschichten wurden durch die Behandlung weiter gelockert oder sogar abgelöst
 - Von Fassungsschichten verdeckte Schlupflöcher und Fraßgänge wurden geöffnet.
- Die in einigen Fällen auftretende Destruktion von Brettern wurde auf ein zu schnelles Entspannen nach der Extraktion zurückgeführt. Das Kohlendioxid erwärmt sich durch die Anpassung an die Umgebungstemperatur. Im Holzinneren kommt es zu einer Ausdehnung des Gases, das auf die Zellwände einen starken Druck ausübt.

Bei der Extraktion in der Industrieanlage in Wolnzach wurden für DDT und Lindan nur Abreicherungsraten von 54 und 40 % erzielt. Aus den Beobachtungen während der

Versuche ging hervor, dass insbesondere die Prozessbedingungen für die jeweilige Holzart ermittelt werden müssen, die garantieren, dass keine Risse, Verwerfungen, Abplatzungen und Absprengungen am Vollholzobjekt auftreten und seine Maßhaltigkeit gewährleisten. Bei harzhaltigen Hölzern sollte eine Mobilisierung der Holzinhaltsstoffe vermieden werden. Außerdem waren die Aufhellung der Farbfassung und die Abreicherung der in ihr enthaltenen Bindemittel zumindest ansatzweise zu klären. Die Versuche haben gezeigt, dass DDT und Lindan sowie die Lösemittelreste des Hylotox 59 aus dem Holz entfernt werden können, wobei der Abreicherungsfaktor > 90 % betragen muss, damit es nicht zu erneuten Ausblühungen kommt.

2.1.3.4 Untersuchungen zur Ermittlung und Optimierung der Verfahrensparameter für ungefasste Vollholzobjekte

Für die Untersuchungen [Har 99] wurden die aus restauratorischer und holzanatomischer Sicht relevanten Laubhölzer Linde und Eiche sowie die Nadelhölzer Fichte und Kiefer ausgewählt. Im Hinblick auf die in der Praxis auftretenden, unterschiedlichen Gestaltungsformen des Holzes gelangten naturbelassene Kanthölzer (20 mm x 20 mm x 150 mm), Zylinder ($\varnothing = 100$ mm, $h = 300$ mm) und gedrechselte, kugelige Docken ($l = 300$ mm) zum Einsatz. An den klimatisierten Prüfkörpern wurden die Abmessungen, die Masse und die Rohdichte vor und nach der Extraktion bestimmt. Einige Prüfkörper erhielten in Faserlängsrichtung Bohrungen, um direkt nach ihrer Entnahme aus dem Extraktor Temperaturmessungen im Holzinneren durchführen zu können. Außerdem wurden an den unbehandelten und behandelten Prüfkörpern vergleichende makroskopische und mikroskopische Untersuchungen vorgenommen.

Die Versuche gliederten sich in zwei Abschnitte:

1. Erfassung der Form- und Dimensionsstabilität, der Temperaturen bei der Entnahme aus dem Extraktor und eventuellen Extraktablagerungen auf der Holzoberfläche an den Kanthölzern aus Linden- und Kiefernholz bei unterschiedlichen Zeit-Druck-Regimen während der Entspannungsphase
2. Charakterisierung der Einflüsse des Gesamtregimes (Druckaufbau, Extraktion, Entspannung) auf die unter Pkt. 1 genannten Messgrößen anhand der Prüfzylinder und -docken aus Linde, Eiche, Fichte und Kiefer. Optimierung der Verfahrensparameter für die einzelnen Holzarten.

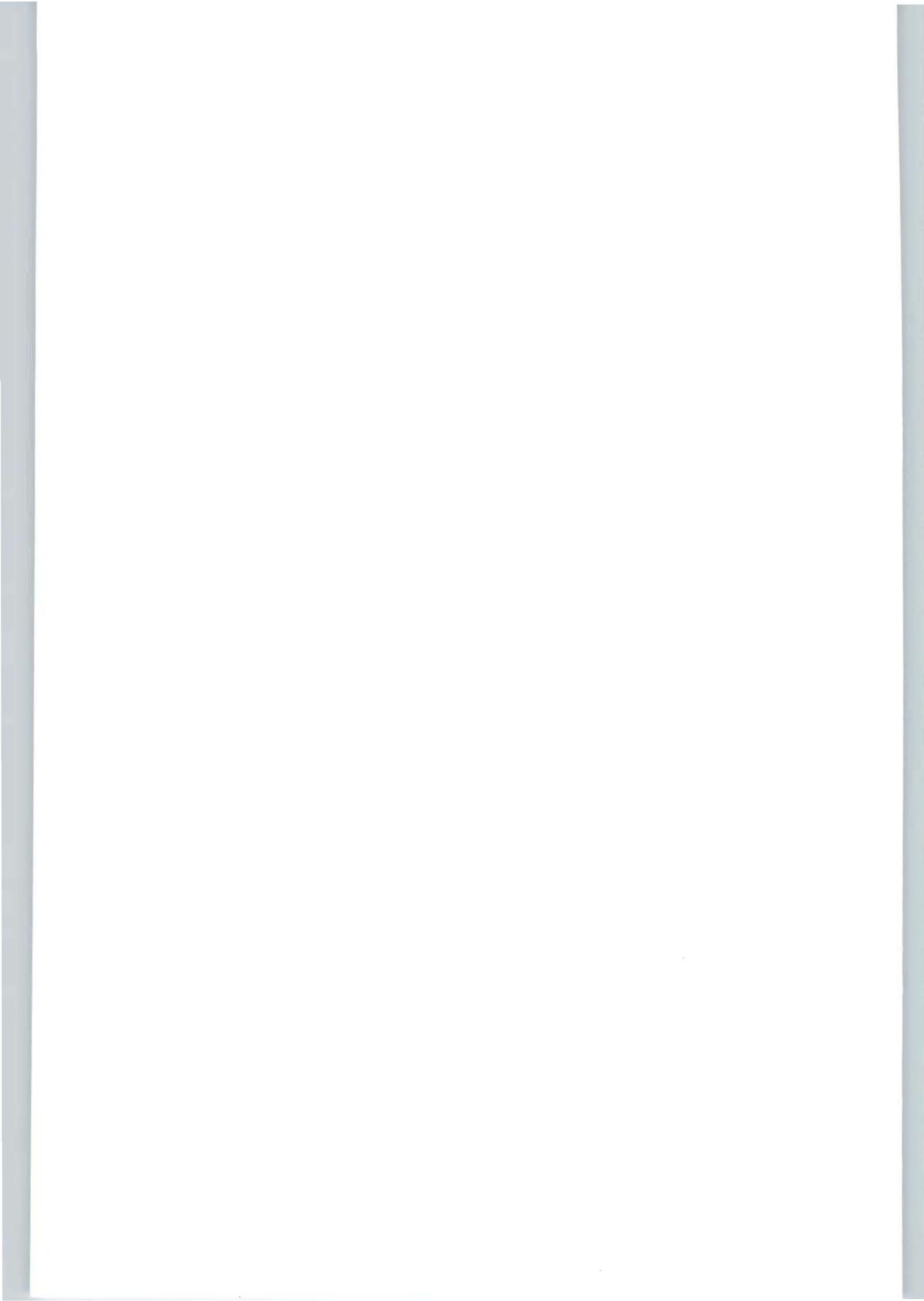
Die diesbezüglich gewonnenen Daten sind in Tab. 3 enthalten. Ein Zyklus besteht aus Druckaufbau, Extraktion und Entspannung. Der CO_2 -Durchsatz wurde mit 15 kg/h konstant gehalten. Die Extraktionstemperatur lag für Linde und Eiche bei 40 °C, für Fichte und Kiefer im Bereich von 40...60 °C. Der Extraktionsdruck betrug 250 bar (Linde und Eiche) bzw. 350 bar (Fichte und Kiefer). Für Linde erwies sich eine kontinuierliche Fahrweise, für die anderen Holzarten eine diskontinuierliche Fahrweise als geeignet. Der Druckaufbau erfolgte bei Fichte und Kiefer bis 150 bar in dynamisch-statischen Phasen, dann dynamisch bis 350 bar, für Eiche auf Grund der stark eingeschränkten Permeabilität durch Verthyllung bis zum Erreichen des Extraktionsdruckes von 250 bar in dynamisch-statischen Phasen. Der Druckaufbau im Bereich der dynamisch-statischen Phasen wurde bei den betreffenden Holzarten in 15 bar-Schritten mit 5minütigem statischem Druckausgleich vorgenommen.

Tabelle 3: Holzartenspezifische Verfahrensparameter für die Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid

Parameter	Sym- bol	Einheit	Linde (<i>Tilia cordata</i> Mill.)	Eiche (<i>Quercus petraea</i> Liebl.)	Fichte (<i>Picea abies</i> Karst.)	Kiefer (<i>Pinus silvestris</i> L.)
CO ₂ -Durchsatz		kg/h	...15...	...15...	...15...	...15...
Temperatur	T	°C	40	40	40...60	40...60
Extraktionsdruck	p	bar	250	250	350	350
Zeit für Druck- aufbau	t	min	ca. 15	ca. 90	ca. 60	ca. 60
Reine Extrakti- onszeit je Zyklus	t	min	30...	30...	30...	30...
Anzahl der Zyk- len	n		1...	1...	2...	2...
Zeit für Entspan- nung	t	min	90	120	120	120
Gesamtzeit der extraktiven Be- handlung für einen Zyklus	t	min	135...	240...	ca. 210	ca. 210

Die Extraktionszeit ist vom zu erreichenden Dekontaminierungsgrad abhängig. Daher können die Tabellenwerte nur Orientierungsgrößen darstellen. Bei harzhaltigen Hölzern ist eine polyzyklische Regimeführung erforderlich, wobei sich 30 Minuten pro Zyklus als ausreichend erwiesen haben. Die in Tab. 3 angegebenen Entspannungszeiten sind als Mindestwerte zu verstehen, die nicht weiter unterschritten werden sollten. Bei Eiche, Fichte und Kiefer ist die Entspannungszeit deutlich länger als bei Linde. Auch die Gesamtbehandlungszeit ist bei den einzelnen Holzarten sehr unterschiedlich. Beispielsweise beträgt sie für Linde bei einem 30minütigen Extraktionszyklus 135 Minuten, bei Kiefer mit sechs 30minütigen Zyklen 1260 Minuten. Abb. 4 zeigt ein Ausführungsbeispiel zur Hochdruckbehandlung von Linde.

Für die Gewährleistung der Formstabilität spielen auf Grund der Untersuchungen weniger die bereits bekannten Werte für die Verfahrensparameter Temperatur, Druck und Stoffdurchsatz eine Rolle, sondern insbesondere der Druckaufbau (Phase A) und der Entspannungsprozess (Phase C). Die Gestaltung dieser Phasen entscheidet darüber, ob es an Vollholzobjekten zu Rissbildungen und einem größeren Verlust an



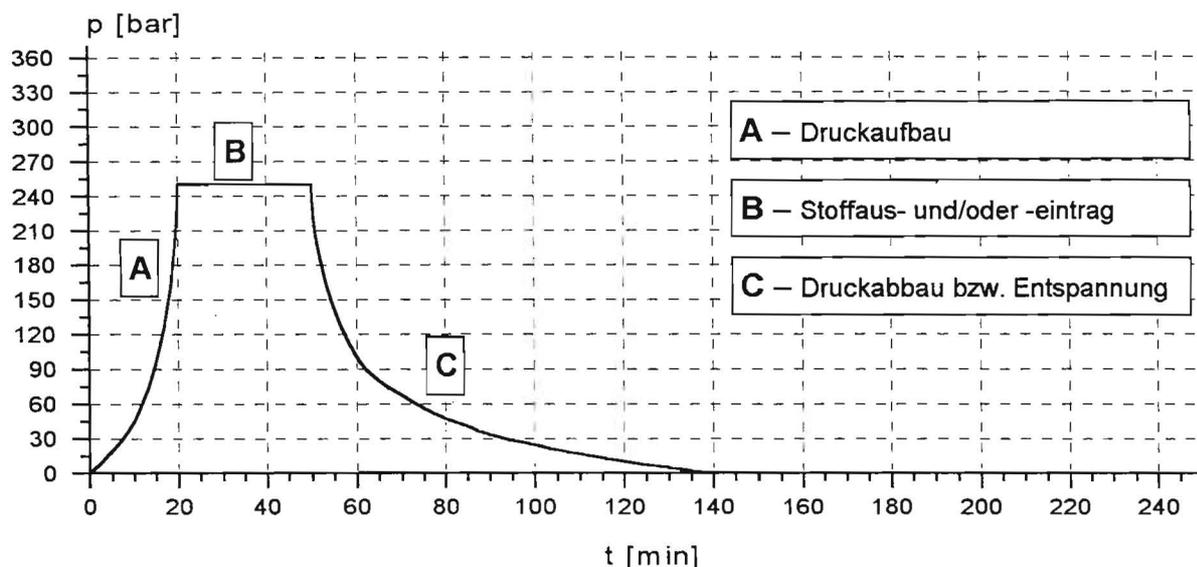


Abbildung 4: Schematische Darstellung zur Hochdruck-Verfahrensführung für einen Zyklus im p,t -Diagramm – Linde

Wasser bzw. Extraktstoffen kommt. Beispielsweise kann der Druckaufbau in Abhängigkeit von der Holzart kontinuierlich und/oder diskontinuierlich erfolgen, wobei letzterer in Form dynamisch-statischer Phasen realisierbar ist. Die Entspannung sollte kontinuierlich und langsam vorgenommen werden, dass es nicht zu einem Temperaturabfall im Vollholz kommt und das Kohlendioxid noch im Extraktor aus dem Holz entweichen kann.

Bei Anwendung des optimierten Verfahrensregimes kam es nur zu geringfügigen Dimensionsänderungen und Rissbildungen an den Prüfkörpern infolge von Schwindprozessen durch eine Entfeuchtung des Holzes. Nach einer Lagerung im Raumklima schlossen sich die Risse wieder. Spezielle Untersuchungen zur Entfeuchtungswirkung von superkritischem Kohlendioxid bei den einzelnen Holzarten ergaben deutliche Unterschiede. Während bei Linde die Holzfeuchte und das hygroskopische Verhalten praktisch nicht verändert wurden, kann es bei Fichte zu einem merklichen Feuchteverlust. Der Extraktionsprozess wirkt sich bei niedrigeren Ausgangsfeuchten des Holzes weniger nachteilig als bei höheren aus.

2.1.3.5 Orientierende Versuche zum Einfluss von superkritischem Kohlendioxid auf Farbfassungen sowie vergütete Oberflächen

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3.3 beschrieben, kam es an den farblich gefassten Deckenbrettern aus der Dorfkirche Blochwitz durch die Hochdruckextraktion (SFE) mit Kohlendioxid teilweise zu Farbwertänderungen und einer Abreicherung von Bindemittel. Um die Ursachen der Veränderungen besser erfassen zu können, wurden in einer ersten Versuchsserie 30 unterschiedliche Fassungs-systeme auf 15 mm x 25 mm x 50 mm große Prüfkörper aus Linde und Kiefer durch die Diplomrestauratorin H. Fritsche, Berlin, aufgetragen. Die Prüfkörper wurden anschließend halbiert und die Schnittflä-

chen für spätere mikroskopische Querschnittsuntersuchungen geschliffen und poliert. Jeweils eine Hälfte der Prüfkörper gelangte in die SFE. Vor und nach der SFE wurden die Proben fotografiert und Farbdifferenzmessungen vorgenommen. Die Verfahrensparameter wurden in Analogie zu den an Linde und Kiefer ermittelten Werten gewählt. Sowohl die visuelle und mikroskopische Betrachtung als auch die Farbwert- und Glanzmessung ergaben zwischen den einzelnen Systemen deutliche Unterschiede. Während einige Fassungen völlig unverändert erschienen, kam es bei anderen zu Farbintensitäts- und Glanzverlusten. Nachteilig verändert wurden insbesondere Fassungssysteme auf Öl/Wachs-Basis sowie mit Schellack behandelte Oberflächen. Einige Oberflächen wirkten rauher als vor der Behandlung, was sich auf eine Bindemittelanreicherung zurückführen ließ. In keinem Fall wurde ein Abplatzen der Farbfassung beobachtet. Im Rahmen einer künftigen Optimierung der Verfahrensparameter für bestimmte Gruppen von Fassungssystemen müssen Schutzüberzüge vor der SFE sowie regenerative Maßnahmen nach der SFE in die Überlegungen einbezogen werden.

2.1.3.6 Orientierende Versuche zum Einfluss von superkritischem Kohlendioxid auf Klebstoffe

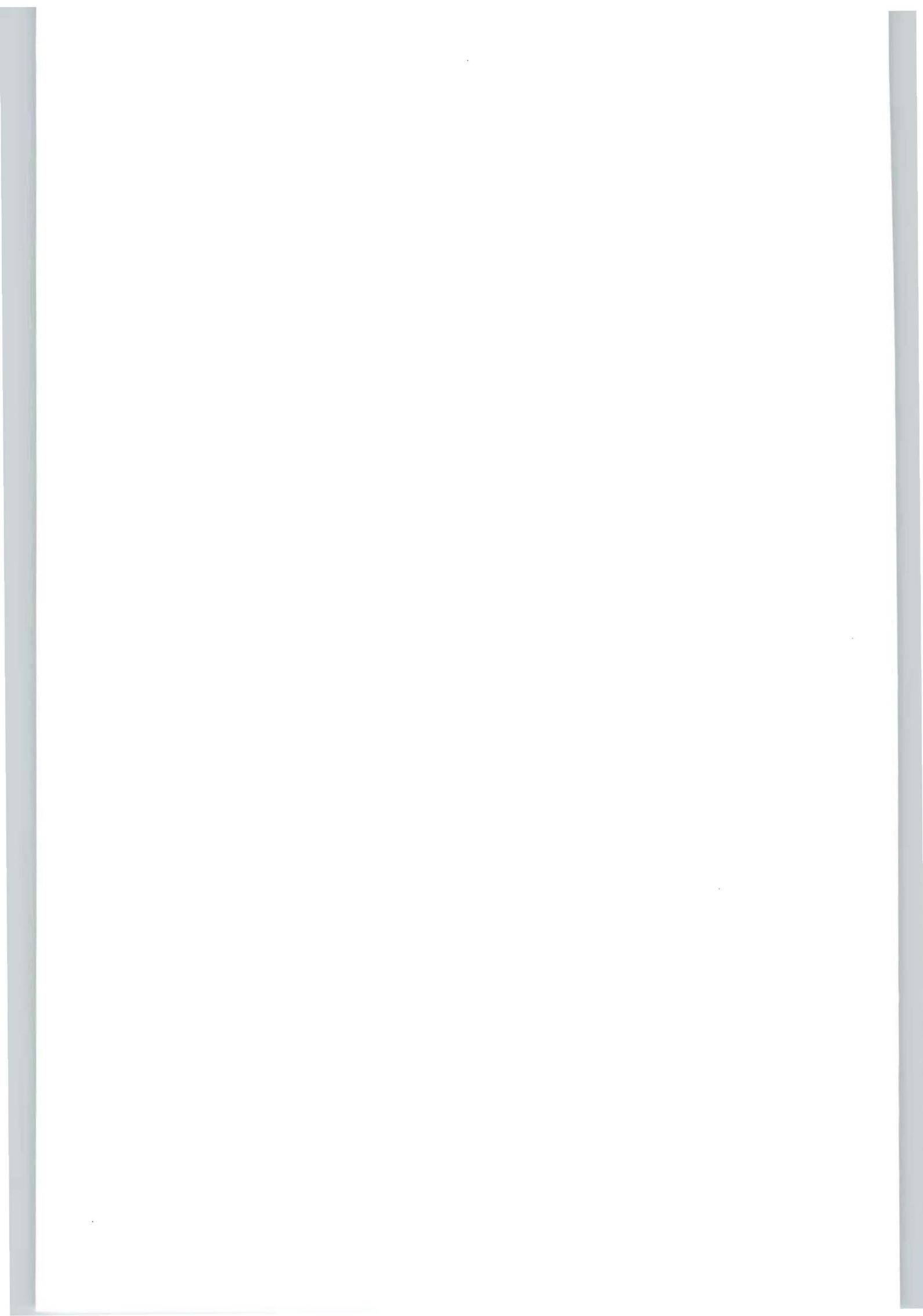
Für die Versuche wurden unter Beachtung restauratorischer Aspekte die Klebstoffe Knochenleim, Stärkekleister und Ponal-Super 3 ausgewählt und damit jeweils zwei Kiefernholzprüfkörper mit 20 mm x 20 mm x 180 mm Kantenlänge verleimt, so dass Biegestäbe der Abmessungen 20 mm x 20 mm x 360 mm entstanden.

Im Verlaufe der Hochdruckextraktion kam es bei Stärkekleister und Ponal-Super 3 zu keinen visuell erkennbaren Veränderungen, und die Festigkeit der Leimverbindungen wurde nicht merklich geschwächt. Dagegen wurde der Knochenleim gequollen und weich, so dass sich die Klebfugen lösten und keine Biegeprüfungen möglich waren. Nach der Abkühlung der Proben auf Normaltemperatur wurde der Knochenleim wieder fest. Bei zukünftigen Experimenten sollte versucht werden, die Klebfugen auf Knochenleimbasis vor der SFE zu sichern.

2.1.4 Detoxifizierung durch Pilze und Enzyme

Den Ausgangspunkt für diese Dekontaminierungsvariante bildeten bereits früher am Institut für Holztechnologie Dresden durchgeführte Forschungsarbeiten zum mikrobiellen Abbau von Teeröl und anderen Holzschutzmittelkomponenten. In diesen Arbeiten [Wag 93] wurde u.a. nachgewiesen, dass ausgewählte Basidiomyceten (Weißfäulepilze) sowohl DDT als auch Lindan metabolisieren. Der mykologische Abbau aromatischer Holzschutzmittelwirkstoffe durch Basidiomyceten wird auch bei Lee beschrieben [Lee 92]. Weißfäulepilze gehören zu den holzerstörenden Pilzen und sind auf den Abbau des Lignins, einer polymeren Verbindung aus Benzenderivaten, spezialisiert. Die von den Pilzen zu diesem Zweck gebildeten Enzymsysteme, wie z.B. Laccasen und Peroxidasen, besitzen eine geringe Substratspezifität und katalysieren deshalb auch die Abbauprozesse anderer aromatischer Verbindungen. Daraus ergab sich die Überlegung, dass Weißfäulepilze mittels ihrer spezifischen Enzymsysteme möglicherweise befähigt sind, DDT und Lindan zu spalten.

Im Rahmen des Projektes sollte ein Verfahrensansatz erarbeitet werden, in welchem



extrazelluläre lignolytische Enzymsysteme ausgewählter Pilzkulturen für die Dekontaminierung von mit Hylotox 59 behandelten Objekten genutzt werden. Durch den Einsatz von Enzymlösungen sollte eine Oberflächen- und Teil-Dekontaminierung behandelter Hölzer ohne Farbfassung erreicht werden.

Am Anfang der Versuche stand ein Screening zur Ermittlung eines hinsichtlich DDT- und Lindan-Abbau leistungsstarken Pilzstammes. Anschließend war zu klären, ob die für die DDT- und Lindan-Spaltung verantwortlichen Enzyme bzw. Enzymsysteme extrazellulär wirksam werden, d.h. ob die DDT- bzw. Lindan-Spaltung unabhängig vom Pilzorganismus erfolgt. Des Weiteren sollte eine Methode zur Gewinnung der zellfreien Enzymlösung gefunden werden. Die Wirksamkeit der Enzymlösung war an ausgewählten Proben aus der Kirche Blochwitz zu prüfen und die Applikation an ungefassten Holzobjekten zu optimieren.

2.1.4.1 Screeningversuche

Auf Grund bereits vorliegender Erfahrungen zum Abbau polyaromatischer Schadstoffe mit Pilzen wurden folgende 5 Pilzstämme ausgewählt:

Trametes versicolor (*Tr. vers.*)

Pleurotus ostreatus (*Pl. ostr.*)

Pleurotus pulmonarius (*Pl. pulm.*)

Lentinus degner (*L. degner*)

Ceriporiopsis subvermispora (*C. subv.*)

Das Screening erfolgte zunächst durch Kultivierung der Pilzstämme in Petrischalen. Im Untermischverfahren wurde das Holzschutzmittel Hylotox 59 in den Konzentrationen 1 % und 10 % in den Nährboden (Malzagar) eingebracht. Nach dem Abdampfen des Lösemittels erfolgte die Kultivierung. Zur Beurteilung der Akzeptanz bzw. Verwertung der Schadstoffe durch die Pilze wurde in regelmäßigen Abständen die Wachstumsrate ermittelt. Im Ergebnis des Screenings konnte für alle eingesetzten Pilze eine DDT- und Lindan-Toleranz nachgewiesen werden. *L. degner* wurde allerdings stärker gehemmt als die anderen Versuchspilze. Bei den Pilzen *Tr. vers.*, *Pl. ostr.*, *Pl. pulm.* und *C. subv.* sind eindeutige Unterschiede in der Hemmwirkung nicht belegbar. Alle 4 Pilzstämme hatten die Platten mit 10 % Hylotox nach 21 Tagen vollständig bewachsen.

Die Ergebnisse des Screenings liefern nur einen qualitativen Nachweis für eine prinzipielle DDT- und Lindan-Akzeptanz. Da nicht mit Minimal-Mährmedien gearbeitet wurde, ist eine Metabolisierung dieser Substanzen durch die Pilze nicht belegbar. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Versuch zum Abbau von DDT und Lindan in submersen Schüttelkulturen durchgeführt, der eine quantitative Bewertung der Abbaukapazität und somit einen eindeutigen Vergleich zwischen den im Agarplattentest nicht differenzierbaren Versuchspilzen ermöglicht.

Den auf einem Horizontalschüttler angezogenen Pilzkulturen wurden jeweils 5 g kontaminierte Holzspäne zugesetzt. Das Spangut wurde aus einem mit Hylotox 59 behandelten Stück Kiefernholz hergestellt (45 g Hylotox 59/m³) und bei 100 °C im Dampftopf 30 min sterilisiert. Nach der Schadstoffzugabe wurden die Kulturen 2 bzw. 4 Wochen weiter inkubiert. Die ermittelten Abbauraten zeigt Tab. 4. Danach können durch den Pilz *Tr. vers.* DDT-Abbauraten von bis zu 76 % erreicht werden. Für den Lindan-Abbau ist jedoch der Pilz *Pl. pulm.* vorzuziehen (Abbauraten bis zu 93 %).

Tabelle 4: Quantitativer Abbau von DDT und Lindan in Schüttelkulturen

Pilz	Abbau nach 2 Wochen in %		Abbau nach 4 Wochen in %	
	DDT	Lindan	DDT	Lindan
<i>Tr. vers.</i>	<u>64</u>	35	<u>76</u>	45
<i>Pl. ostr.</i>	50	54	68	78
<i>Pl. pulm.</i>	38	<u>67</u>	55	<u>93</u>
<i>C. subv.</i>	21	13	36	40

2.1.4.2 Enzymatische Dekontaminierung von Modellproben

Nach der Bestimmung des Abbaus von DDT und Lindan durch lebende Pilzkulturen war zu prüfen, ob die wirksamen Enzymsysteme von *Trametes versicolor* und *Pleurotus pulmonarius* auch unabhängig vom Pilzorganismus eine entsprechende Aktivität aufweisen.

Die beiden Versuchspilze wurden 1 Woche im Schüttelkolben inkubiert und durch Zusatz DDT- und Lindan-belasteter Kiefernspäne zur Bildung der gewünschten Enzymsysteme angeregt. Die Enzymlösungen wurden anschließend durch Filtration unter Abtrennung der Feststoffe der Pilze gewonnen. Den Enzymlösungen wurden 20 mg kontaminierte Kiefernspäne zugesetzt und die Suspension 5 h inkubiert. Der Reaktionsabbruch erfolgte durch die Zugabe von Toluol.

Nach Tab. 5 liegt die DDT-Abbaurrate bei *Tr. vers.* im Vergleich zu den Submerskulturen nach 4 Wochen um 13 % niedriger. Der deutliche Unterschied in der DDT-Abbaurrate von *Tr. vers.* und *Pl. pulm.* im Schüttelversuch wird beim Einsatz der Enzymlösungen nicht bestätigt. Auch die Lindan-Abnahme ist im Enzymversuch wesentlich niedriger als im Pilzversuch. Zwischen den Enzymlösungen der beiden Pilze ist kein ausgeprägter Unterschied erkennbar. Die weiteren Untersuchungen beschränkten sich daher auf die Verwendung einer Enzymlösung von *Tr. vers.*.

Tabelle 5: Enzymatische Spaltung von DDT und Lindan

Enzymlösung (Pilz)	Lindan-Gehalt [mg/kg]	Lindan-Abbau [%]	DDT-Gehalt [mg/kg]	DDT-Abbau [%]
Wasser	49,1	-	99,1	-
<i>Tr. vers.</i>	35,6	<u>27</u>	36,3	<u>63</u>
<i>Pl. pulm.</i>	37,6	23	40,2	60

2.1.4.3 Enzymatische Dekontaminierung von Originalproben

Nachdem die Wirksamkeit der isolierten Pilzenzyme anhand definierter schadstoffbelasteter zerkleinerter Proben nachgewiesen wurde, war eine Applikation der Enzymlösung auf ein Stück ungefasstes, kontaminiertes Dielenbrett aus der Kirche Blochwitz vorgesehen. Hierbei ging es um die Fragestellung, ob die Enzyme auch an einer mechanisch intakten Holzmatrix (unzerkleinerte Proben) eine nachweisliche

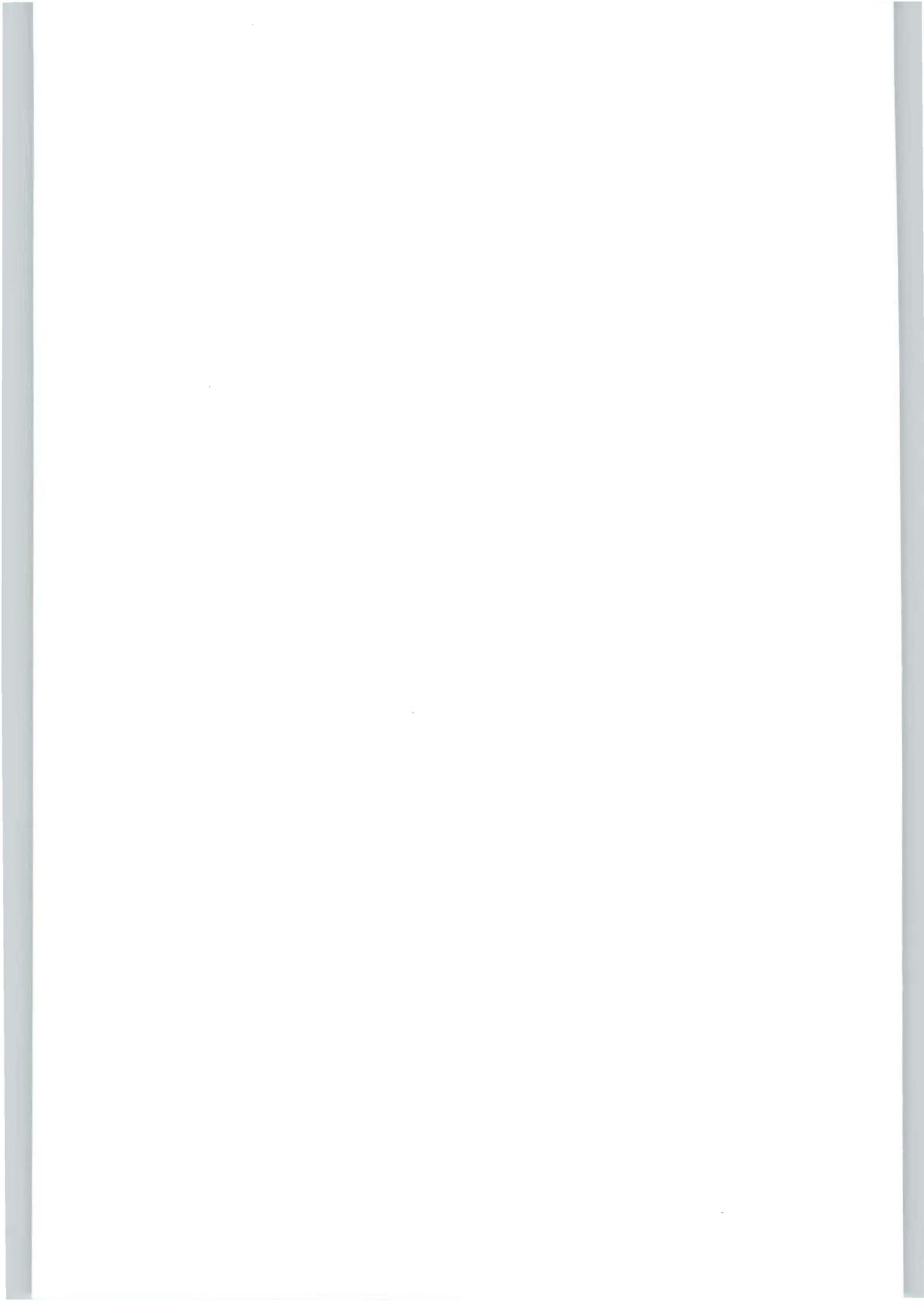
Reduzierung des DDT- und Lindan-Gehaltes in den oberen Holzschichten bewirken können.

Zum Nachweis der DDT/Lindan-Spaltung in der unzerstörten Holzmatrix wurden definierte Probekörper mit einem quadratischen Querschnitt von 10 mm x 10 mm und einer Dicke von 5 mm aus dem Dielenbrett herausgeschnitten. Zur Herstellung der Enzymlösung wurde der Pilz *Trametes versicolor* in einem 5 l-Bioreaktor mit 5 %iger Malzlösung als Nährmedium 5 Tage kultiviert. Die Prüfkörper wurden mit der Enzymlösung (pH 5) entsprechend einem festgelegten Zeitschema bei Raumtemperatur getränkt. Die Inkubationsdauer variierte zwischen 0,5 h und 72 h. Die Kontroll-Prüfkörper wurden mit Wasser behandelt. Nach der Tränkung und Lufttrocknung der Holzproben erfolgte eine Bestimmung des DDT- und Lindan-Gehaltes der gesamten Probe (Tab. 6). An den unzerkleinerten Dielenbrettproben konnte ein Abbau von DDT und Lindan nicht in dem Maße nachgewiesen werden wie an den kontaminierten Spanproben. Innerhalb von 2 h wurde der 2,4'-DDT-Gehalt um 30 % und der 4,4-DDT-Gehalt um 26 % reduziert. Nach 72 h nahm der DDT-Gehalt weiter ab (37 % bzw. 31 %). Für Lindan kann eine signifikante Abnahme der Konzentration innerhalb der ersten 5 h nicht nachgewiesen werden. Da die wässrige Enzymlösung nur wenig in die intakte Holzmatrix eindringt, ist eine Dekontaminierung nur an der Holzoberfläche und in den obersten Schichten von 1 bis 2 mm möglich. Entsprechend problematisch ist die repräsentative Probenahme für die chemische Analyse (Oberflächenprobe – Aufarbeitung der gesamten Probe). Dies erklärt die im Vergleich zu den bisherigen Versuchen geringe DDT-Abnahme und die nicht nachweisbare Reduzierung von Lindan bei einer enzymatischen Behandlung von unzerkleinerten Proben.

Wegen der geringen Enzymaktivität an den Originalbrettern und der noch erforderlichen langwierigen Optimierungsversuche sowie der Klärung der enzymatischen Abbauewege einschließlich der Toxizität der entstehenden Spaltprodukte wurden die diesbezüglichen Untersuchungen nach Ablauf der 1. Projektphase beendet.

Tabelle 6: DDT- und Lindan-Gehalt in enzymbehandelten unzerkleinerten Dielenholzproben

Tränklösung	Tränkdauer [h]	2,4-DDT-Gehalt [mg/kg]	4,4-DDT-Gehalt [mg/kg]	Lindan-Gehalt [mg/kg]
Wasser	5	6,2	15,6	0,6
Enzymlösung	0,5	6,4	15,7	0,9
Enzymlösung	2	4,3	11,5	0,6
Enzymlösung	5	4,7	13,4	0,7
Enzymlösung	72	3,9	10,8	0,5



2.1.5 Entwicklung von Maskierungsmitteln

Eine Möglichkeit, das Ausgasen von humantoxischen Wirkstoffen aus dem Holz zu verhindern, besteht in der Versiegelung seiner Oberfläche mit geeigneten Anstrichsystemen. Bisher sind Maskierungssysteme auf der Basis von Natur- oder Acrylharzen sowie Kieselsäurepräparaten bekannt geworden. Die Firma LIVOS-Pflanzenchemie hat in der Vergangenheit ein Maskierungssystem (BASKO-System) auf der Basis von natürlichen Substanzen entwickelt, mit dem die Emissionen der Schadstoffe PCP, Lindan, polychlorierte Biphenyle (PCB) und Formaldehyd über längere Zeit in Innenräumen wirksam verhindert werden können. Zum BASKO-System gehört eine alkalisch eingestellte Grundierung, die eine teilweise Umwandlung von PCP und Lindan im Holz bewirkt. Das BASKO-System ist für einen Einsatz an HSM-haltigen ungefassten Holzbauteilen in der Denkmalpflege und zur Maskierung von schadstoffbelasteten Hölzern im Wohnbereich prinzipiell geeignet. Für ungefasstes und gefasstes Kunst- und Kulturgut kommt jedoch eine Verwendung dieses Systems nicht in Frage. Da das BASKO-System u.a. Schellack und Lärchenharz enthält, glänzen die damit behandelten Flächen sehr stark. Außerdem kann die alkalisch eingestellte Grundierung Schäden an der Farbfassung verursachen.

Im Hinblick auf einen erweiterten Einsatz sollte zunächst festgestellt werden, ob das bestehende BASKO-Maskierungssystem auch eine ausreichende Behinderung der DDT-Emission bewirkt. Weiterhin galt es, ein mattiertes System zu entwickeln, wobei die bisher erreichten Werte bezüglich der Lackqualität (z.B. chemische Beständigkeit, mechanische Beanspruchbarkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit) beibehalten oder noch verbessert werden sollten. Schließlich war die Wirksamkeit des Mattlackes an mit Hylotox 59 behandelten Probewerkstücken zu überprüfen.

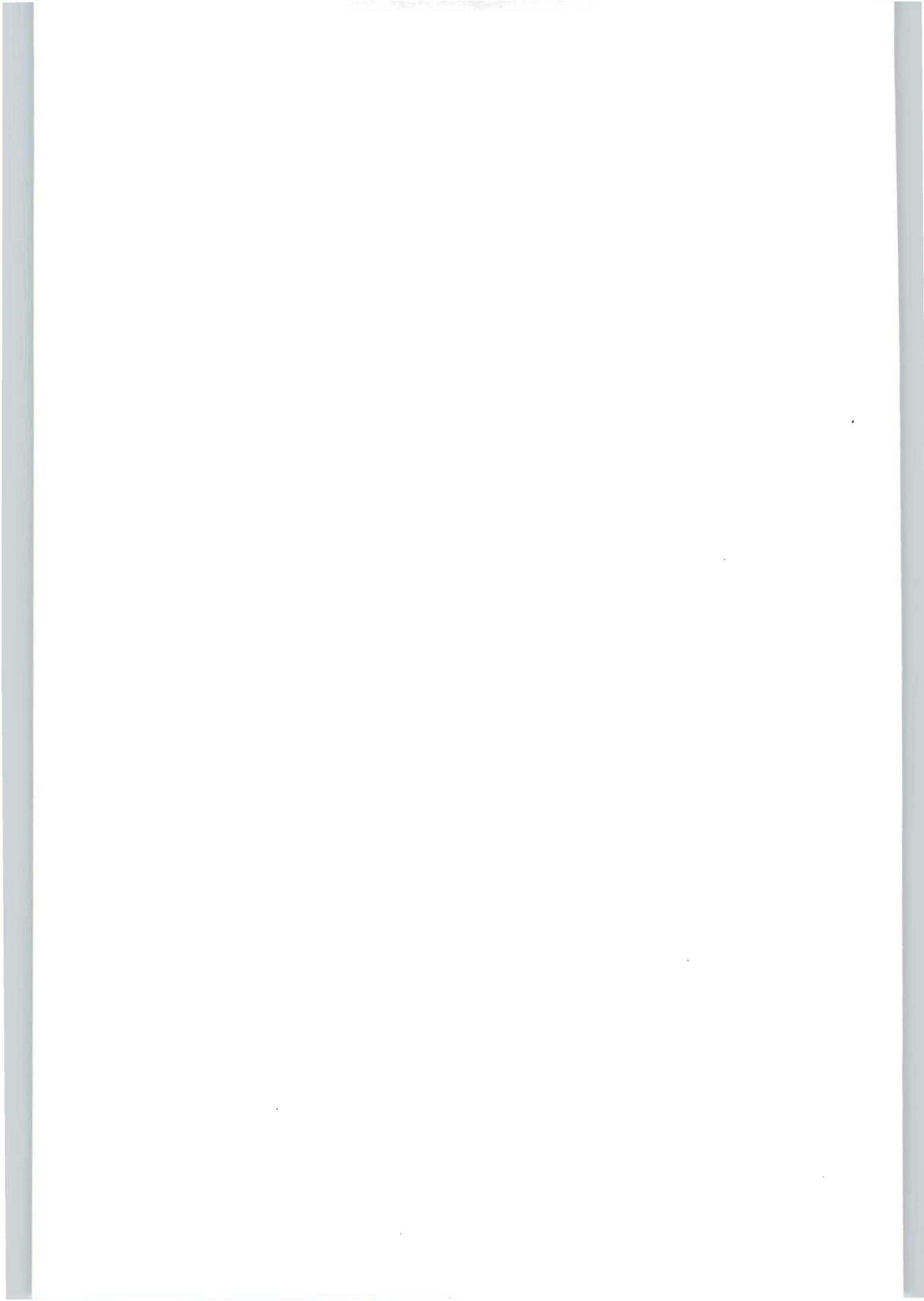
2.1.5.1 Absperrverhalten des BASKO-Systems auf DDT-haltigen Untergründen

Um die Effektivität des Absperrverhaltens der Mattlacke einordnen zu können, wurde die Absperrwirkung des Referenz-Systems BASKO Nr. 730 an zwei Proben mit DDT/Lindan-Kontamination untersucht. Bei der ersten Probe handelte es sich um ein Fichtenbrett, das mit Hylotox 59 nach den Vorgaben des Hersteller-Merkblattes gestrichen wurde und anschließend drei Tage trocknete. Mit der Messung der Absperrwirkung an diesem Brett wurde das Maskiervermögen des BASKO-Systems bei einwandfreier Oberfläche und unter Testbedingungen wie bei den bereits geprüften Wirkstoffen PCP, Lindan und PCB ermittelt.

Die zweite Probe war ein Brett mit DDT-Ausblühungen und Schmutz vom Orgelüberbau aus der Kirche Blochwitz, das vorher nicht gereinigt worden war. Es entsprach den realen Bedingungen in der Praxis.

Mit der Durchführung der Prüfkammer-Versuche wurde der TÜV Nord beauftragt. Für beide Proben wurden zunächst die Emissionswerte ohne Behandlung bestimmt (Tab. 7). Dann wurden die Hölzer mit dem Maskierungsmittel gestrichen. Nach einwöchiger Trocknung erfolgte die Bestimmung der Emissionswerte. Dazu wurden jeweils 3 Luftproben hintereinander innerhalb von 24 h aus der Prüfkammer entnommen und mit GC/MS auf γ -HCH, 2,4'-DDT und 4,4'-DDT untersucht. Dieser Messvorgang wurde nach einem Monat wiederholt.

Nach Tab. 7 lässt sich das BASKO-System auch zur Emissionsminderung bei mit



Hylotox 59 kontaminiertem Holz einsetzen. Beim behandelten Fichtenbrett wird für Lindan und die DDT-Isomeren ein Wirkungsgrad von 98 % erreicht. Für das ungesäuberte Brett aus der Kirche Blochwitz ist die Minderung der DDT-Emission noch als zufriedenstellend zu bezeichnen. Die reduzierte Absperrwirkung bezüglich des Lindans im Vergleich zum Fichtenbrett muss noch näher untersucht werden, da normalerweise auch dieser Wirkstoff unter Realbedingungen zu 98 % maskiert wird. Vergleicht man die Ausgangskonzentrationen für Lindan und DDT beim frisch gestrichenen Fichtenbrett und wesentlich früher behandelten Blochwitzer Brett, dann fällt die deutlich höhere Abdampftrate des Lindans auf.

Tabelle 7: Schadstoffgehalte [ng/m³] vor und nach der Maskierung mit dem BASKO-System Nr. 730

Schadstoff	vorher	nach 1 Woche	E [%]	nach 1 Monat	E [%]
Fichtenbrett					
γ-HCH	6064	50	99	77	99
2,4'-DDT	228	4	98	4	98
4,4'-DDT	259	5	98	6	98
Brett aus der Kirche Blochwitz					
γ-HCH	332	44	87	45	86
2,4'-DDT	131	15	89	14	89
4,4'-DDT	101	22	78	19	81

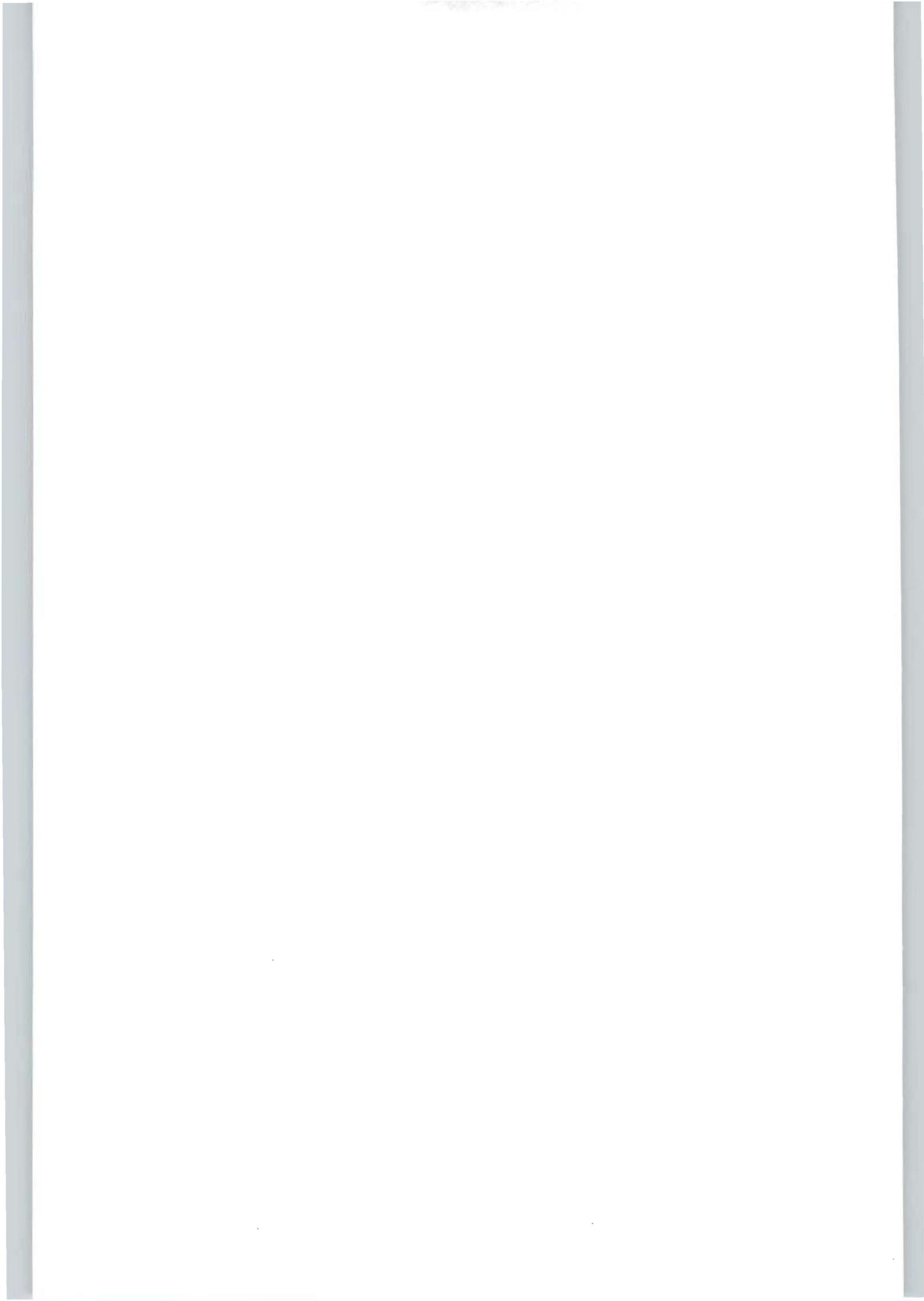
E = Emissionsminderung

2.1.5.2 Versuche zur Herstellung von Mattlacken

Weil das bisherige BASKO-System eine hochglänzende Oberfläche ergibt, die für Kunst- und Kulturgut häufig nicht akzeptabel ist, sollte ein mattiertes System entwickelt werden, dessen Anstrichaufbau aus zwei Schichten besteht: 1. Auftrag: Bisheriges BASKO-System, 2. Auftrag: Mattlack.

Diesbezüglich wurden verschiedene Naturstoffe auf ihre Mattierungseigenschaften unter Berücksichtigung einer einwandfreien Applikation überprüft. Um die Oberflächeneigenschaften unter Erhalt der Maskierungseigenschaften so wenig wie möglich zu verändern, wurden Mattierungsmittel gesucht, die die Pigment-Volumen-Konzentration des Anstriches niedrig halten, die Viskosität nur wenig verändern und die Polymerisation des Harzes nicht zu stark beschleunigen. Zum Einsatz gelangten verschiedene Wachse, Kieselsäuren, Ruße und inerte Füllstoffe sowie Celluloseether als Verdickungsmittel.

Zur Herstellung des Mattlackes V22 wurde eine Mischung verschiedener Kieselsäuren und Celluloseether verwandt. Die Mattierung des Lackes V24 erfolgte durch eine Füllstoffzugabe auf der Basis von Siliciumdioxid und Wachs sowie unter Verwendung von Celluloseethern.



Die beiden Mattlacke V22 und V24 zeichnen sich durch eine sehr gute Mattierung aus. Beide Systeme besitzen eine gute Beständigkeit gegen Wasser und Chemikalien, sehr hohe Härte und hohe Abriebfestigkeit. Die sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit der neu entwickelten Lacke deutet auf eine hohe Absperrwirkung gegen Holzschutzmittel-Wirkstoffe hin. Um erste Angaben zur Absperrwirkung ohne aufwendige Prüfkammer-Versuche zu erhalten, wurden „Bio-Check-Tests“ der Fa. Dräger, Lübeck, vorgenommen. Weil es für DDT noch keinen Schnelltest gibt, wurde auf den Test für PCP zurückgegriffen. Dazu wurden Probehölzer stark mit PCP kontaminiert und dann wahlweise mit den Lacken V22 und V24 sowie mit dem bisherigen BASKO-System beschichtet. Nach der Trocknung der beschichteten Oberflächen wurde der als „Bio-Check PCP“ bezeichnete Schnelltest durchgeführt. Er erlaubt eine objektbezogene Probenahme ohne Beschädigung der Oberfläche. Das ausgasende PCP wird in einem Sorptionsmaterial gesammelt, das mittels einer Klebefolie auf dem zu messenden Objekt befestigt wird. Die Analyse erfolgt im Labor der Fa. Dräger durch Enzym-Immunoassay. Obwohl der Kalibrierungsbereich des Schnelltestes nur bis max. 270 ng reicht, ist dennoch bei höheren Wirkstoffkonzentrationen eine Abschätzung des Absperr-effektes möglich.

Tabelle 8: PCP-Emission vor und nach der Behandlung mit Mattlacken („Bio-Check PCP-Test“)

Präparat	PCP-Gehalt [ng]	Schadstoffminderung [%]
unbehandelt	24 000	0
BASKO-Lack Nr. 730	19	> 99
Mattlack V22	135	99
Mattlack V24	~ 270	~ 99

Die Mattlacke V22 und V24 besitzen bei einer hohen Grundbelastung an PCP eine gute Absperrwirkung (Tab. 8). Welcher der beiden Mattlacke die besseren Eigenschaften bezüglich der Absperrwirkung hat, muss noch im Prüfkammerversuch ermittelt werden. Mit dem bereits für PCP, Lindan und PCB belastete Untergründe entwickelten BASKO-System können auch mit DDT kontaminierte Oberflächen mit hohem Wirkungsgrad abgesperrt werden. Die zur Erweiterung des Anwendungsbereiches hergestellten Mattlacke zeigen ebenfalls eine sehr gute Absperrwirkung gegenüber Schadstoffen bei gleichzeitiger Gewährleistung guter lacktechnischer Eigenschaften wie Wasserdampfdurchlässigkeit, Elastizität, Härte und Chemikalienbeständigkeit. In der Praxis empfiehlt sich ein zweischichtiger Anstrich, bei dem das glänzende BASKO-System als Grundanstrich fungiert und vom Mattlack überzogen wird. Ob die entwickelten Mattlacke gegebenenfalls auch allein zur Absperrung eingesetzt werden können, muss noch geprüft werden. Neben dem Einsatz des Maskierungssystems an kontaminierten Hölzern im Bereich der Denkmalpflege kann es auch zur Sanierung von schadstoffhaltigen Holzbauteilen in Innenräumen (z.B. von Schulen, Kindergärten, Behörden) verwendet werden.

Die Untersuchungen zur Entwicklung von Maskierungsmitteln wurden nach der 1.

Projektphase eingestellt, weil zwischenzeitlich auch von anderen Firmen derartige Mittel auf den Markt gebracht worden waren. Außerdem sollten die Verfahren zur Dekontaminierung vorrangig weiter bearbeitet werden.

2.1.6 Restauratorische Entfernung des Holzschutzmittels Hylotox 59 in der Kirche Blochwitz

Die als Modellobjekt ausgewählte evangelische Dorfkirche Blochwitz (Abb. 5) bei Großenhain in Sachsen ist eine frühe christliche Saalkirche, die vor ca. 1000 Jahren erbaut wurde. Die Kirche hat in der Gotik, Renaissance und im Barock zahlreiche bauliche und ausstattungsseitige Veränderungen erfahren. Von besonderer Bedeutung waren die Mitte des 17. Jahrhunderts erfolgten Umbauarbeiten. Die Kirche erhielt ein neues Dachgebälk mit bemalter Holzbalkendecke und eine Empore.



Abbildung 5: Kirche Blochwitz, Ansicht von Südwesten

Infolge eines starken, aktiven Insektenbefalls der Holzbauteile im Dach- und Innenraum sowie im Turm der Kirche wurde um 1960 eine Bekämpfung mit dem DDT- Holzschutzmittel Hylotox 59 vorgenommen. Das Mittel wurde in den einzelnen Gebäudeteilen versprüht. Im Laufe der Jahre blühte das im Hylotox 59 enthaltene DDT auf der Holzoberfläche aus. Die Kirche Blochwitz ist ein exemplarisches Beispiel für die zahlreichen Kirchen im ostdeutschen Raum, die mit Hylotox 59 behandelt worden sind. 1993 wurde mit der baulichen Instandsetzung der Kirche begonnen, zu der auch restauratorische Maßnahmen gehörten.



Das mit der Restaurierung der Kirche beauftragte Team stand wegen einer unzureichenden und lückenhaften Informationslage zunächst vor der Aufgabe, eine ausführliche und detaillierte Dokumentation zur Baugeschichte und zum Erhaltungszustand des Bauwerkes zu erstellen. Nach diesen grundlegenden Arbeiten musste eine Kartierung der in der Kirche durch den Einsatz von Hylotox aufgetretenen Schäden vorgenommen werden. Auf der Basis eines Sanierungs- und Restaurierungskonzeptes sollten anschließend die DDT-Ausblühungen bzw. das noch im Holz vorhandene Hylotox 59 möglichst weitgehend entfernt werden. Ohne eine Dekontaminierung der Holzbauteile waren weitere restauratorische Maßnahmen nicht möglich.

2.1.6.1 Denkmalpflegerische Dokumentation und Kartierung der Schäden

Die Dokumentation umfasst die Chronologie der Besitzverhältnisse von Dorf und Kirche Blochwitz, gibt einen Überblick zur Bauwerksgeschichte in den zurückliegenden Jahrhunderten und geht auf den gegenwärtigen Erhaltungszustand der Kirche ein. Bei der Aufarbeitung der Bauwerksgeschichte konnte eine Reihe neuer Erkenntnisse zur Entstehung einzelner Bauwerksteile und des Kircheninterieurs gewonnen werden. Wichtige Details wurden fotografisch erfasst. Weiterhin wurden der bauliche Zustand der Kirche gründlich analysiert und Maßnahmen zur Bauwerkserhaltung abgeleitet. Sowohl das Schiff als auch der Turm der Kirche sind zur DDR-Zeit mit Holzschutzmitteln behandelt worden. Während das Kirchenschiff mit dem Mittel Hylotox 59 behandelt wurde, ließen sich im Holz des Turmes auch zinnorganische Verbindungen nachweisen, die auf den Einsatz des DDR-Holzschutzmittels Kombinal TO schließen lassen. Vom Kirchenschiff waren folgende Bereiche besonders stark von DDT-Ausblühungen (Abb. 6) betroffen: Dachstuhl (insbesondere die Dielenbretter), Holzbalkendecke (Balken, Einschubbretter), Empore, Geländer, Altarrückseite. Das Holzschutzmittel war nicht nur in die Holzbauteile eingedrungen, sondern teilweise auch in den Putz gelangt. Neben den durch das Holzschutzmittel Hylotox 59 verursachten Schäden wurden auch konstruktive Schäden sowie Beeinträchtigungen von Farbfassungen registriert und fotografisch dokumentiert.

2.1.6.2 Maßnahmen zur Dekontaminierung der Holzbauteile

Mechanische Entfernung der DDT-Ausblühungen

Absaugung des Staubes und der Kristalle

Für die Arbeiten wurde ein Absaug- und Filtergerät des Typs TKF P5 für Rauche und feinste Stäube mit einem Sicherheitsfilter EU 9 und einer auswaschbaren BIA geprüften Filterpatrone Kat. C mit 2,5 m² Filterfläche von der Fa. Fuchs Umwelttechnik, Ulm, verwendet. Die Kristalle wurden mit feinen Pinseln und Bürsten vom Träger gelöst und mit dem Absaugstutzen aufgenommen. Die Arbeiten erfolgten mit Maske und Einweg-Schutzanzügen.

Entfernung der DDT-Kristalle mit Stofffolien, Wischab-Schwämmen und Elektroradiern
Die Stofffolien mussten mehrmals auf die Oberfläche aufgelegt werden, um den größten Teil der DDT-Kristalle zu entfernen. Lose Fassungspartikel bleiben ebenfalls an den Stofffolien kleben. Hier waren vorher eine Niederlegung und Festigung der Farbpartikel notwendig.

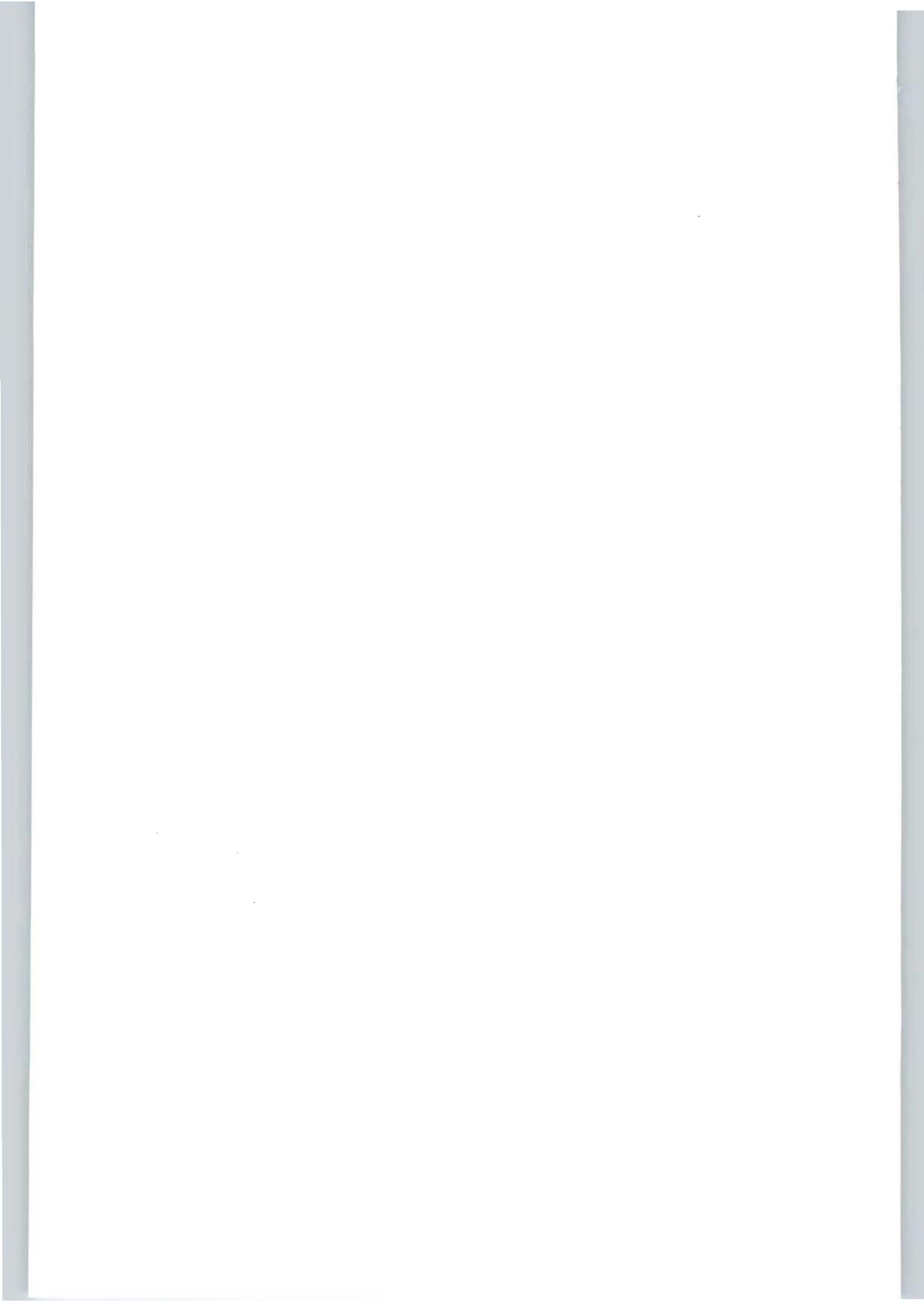




Abbildung 6: DDT- Ausblühungen

Auf stabilen Farbfassungen aufsitzende Kristalle wurden mit zum Reinigen von Grafiken geeigneten Wischab-Schwämmen mehrfach abradiert. Das Radiermehl wurde sofort abgesaugt. Die mit den Wischab-Schwämmen nicht entfernbaren Kristallstümpfe im Holz ließen sich mit einem Elektroradierer entfernen.

Feuchtreinigung mit Wasser

Aufnahme von DDT-Kristallen durch Kompressen

Lose Farbschichten und -schollen wurden mit einer 3 %igen Hausenblasenleim-Lösung gefestigt und niedergelegt, wobei das Anpressen mit Hilfe von feuchten Wattebäuschen erfolgte. Beim wiederholten Anpressen wurden die Kristalle abgeschert und vom Wattebausch aufgenommen. Stabile Farbfassungen konnten unter Verwendung von 2 %igem Ammoniakwasser gereinigt werden.

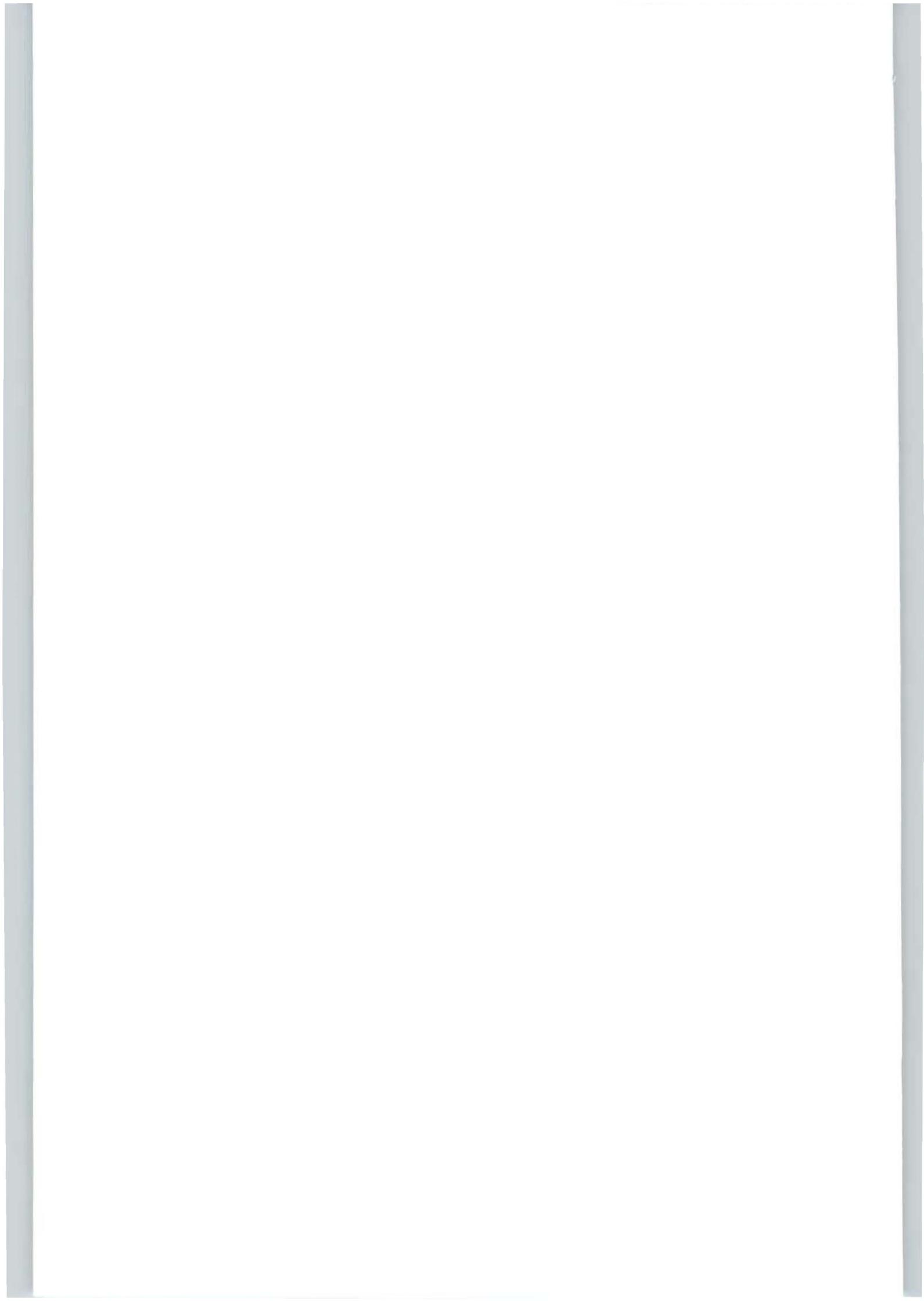
Anwendung des Vakuum-Waschverfahrens

Die meisten ungefassten Holzeinbauten, der Taufstein und der Kirchenfußboden wurden mit dem Vakuum-Waschautomaten gereinigt und der kontaminierte Staub sowie die DDT-Kristalle entfernt. Das Verfahren ist nur bei größeren ungefassten Flächen oder Flächen mit einem stabilen Ölfarbenanstrich einsetzbar.

Feuchtreinigung mit organischen Lösemitteln

Auslaugen mit Benzin

Hierfür wurden die stark kontaminierten Einschubbretter der Decke ausgebaut und in



verzinkte Eisenwannen mit Testbenzin gebracht. Die Bretter verblieben 3-4 Stunden im Benzinbad. Mit dem Anstieg der Raumtemperatur verbesserte sich die Löslichkeit der DDT-Kristalle. Bei der Hälfte der Bretter traten nach dem Abdampfen des Benzins keine DDT-Kristalle mehr auf. Einige Bretter mit extrem hoher Hylotox-Aufnahme zeigten aber nach einiger Zeit wieder DDT-Kristalle, die feucht-wässrig entfernt wurden.

Kompressen und Gele mit 1,3-Dioxolan oder anderen Lösemitteln

Als Adsorbentien für die Kompressen wurden Arbocel-Cellulosefasern BC 1000 und 3000, Löschkarton und Meerschaaupulver sowie als Lösemittel 1,3-Dioxolan ohne und mit Wasserzusatz verwendet. Mit reinem 1,3-Dioxolan ließen sich die DDT-Kristalle auf ungefassten Holzbauteilen in Lösung bringen und durch die Adsorbentien aufnehmen. Dioxolan-Wasser-Gemische hatten ein hohes Penetrationsvermögen und durchdrangen die historischen Bretter aus der Kirche Blochwitz komplett. Dadurch wurde das im Inneren des Holzes vorhandene DDT mobilisiert, und es kam nach dem Abdampfen des Gemisches zu erneuten DDT-Ausblühungen. 1,3-Dioxolan war für gefasste Holzbauteile nicht geeignet, weil es die Farben anquoll und anlöste.

Gele mit Carbopol brachten unter Verwendung eines Ethanol/Xylen/Wasser-Gemisches eine deutliche Reduktion der DDT-Kristalle.

Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid

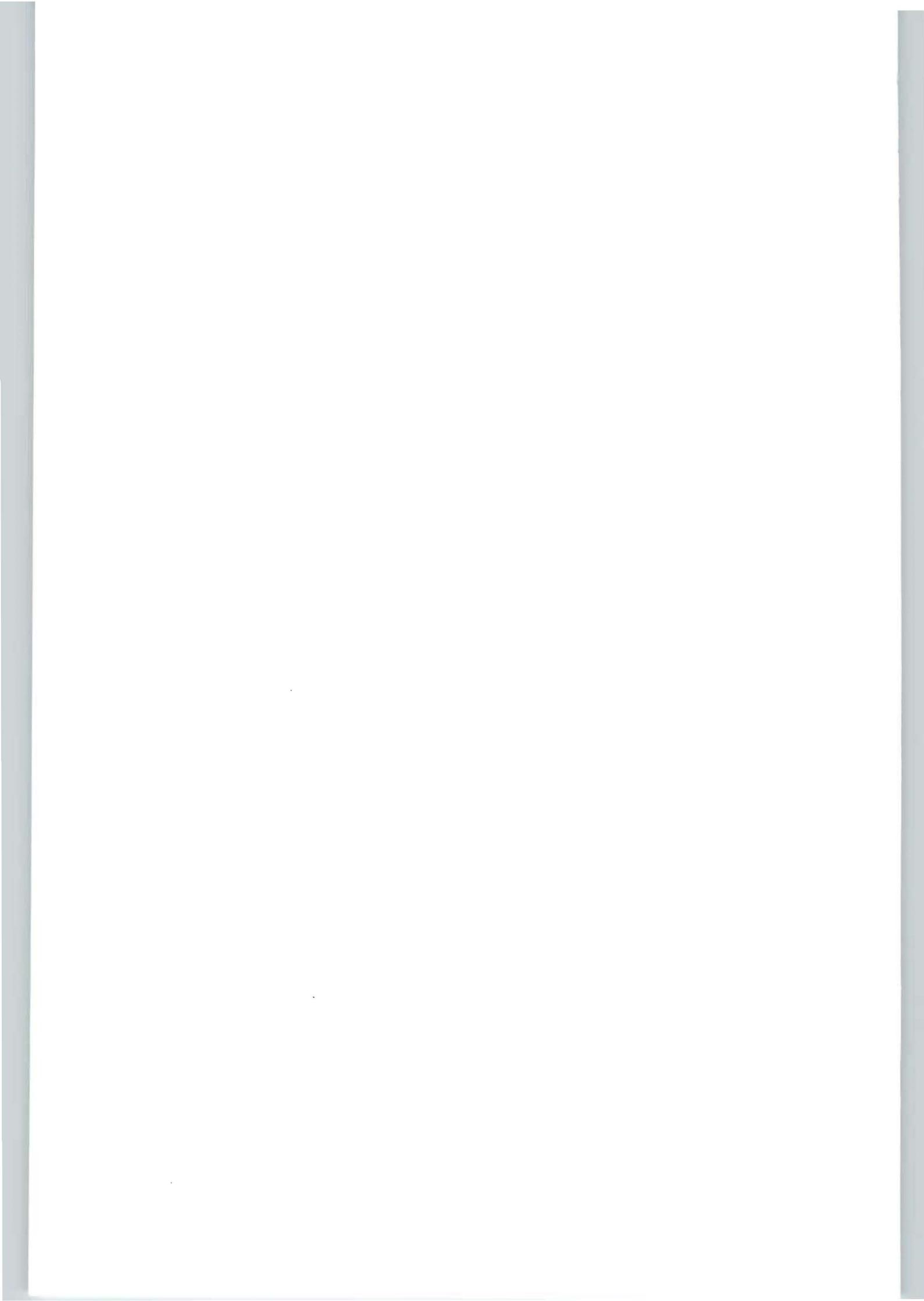
Wie bereits unter Abschn. 2.1.3.3 dargelegt, wurden 240 gefasste Kiefernholz-Einschubbretter mit DDT-Ausblühungen aus der Kirche Blochwitz ausgebaut, gekennzeichnet, lose Farbschichten gesichert und dann zur Fa. Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co in Wolnzach gebracht. Wegen der an einigen Brettern sowohl an der Oberfläche als auch der gesamten Holzmatrix aufgetretenen schadhaften Veränderungen wurden im Anschluss an diese Dekontaminierung die Verfahrensparameter für Vollholzobjekte genauer untersucht und optimiert (vgl. Abschn. 2.1.3.4). Insgesamt war zu beobachten, dass stark insektenzerstörte Bretter durch die Extraktion weniger als weitgehend intakte Bretter hinsichtlich des Holzgefüges verändert wurden.

2.2 Dekontaminierungsverfahren für Holzfestigungsmittel

2.2.1 Extraktion und Identifizierung des Festigungsmittels vom „Heiligen Grab“ aus dem Dom St. Marien Zwickau (Modellobjekt 2) und Methoden zur Neukonsolidierung

2.2.1.1 Problemstellung

Kulturgut aus Holz, das in früherer Zeit zur Festigung nach einer biologischen Schädigung mit öl-, wachs- und/oder harzhaltigen Mitteln konserviert wurde, zeigt heute vielfach eine deutliche Veränderung der alten Festigungsmittel mit negativen Auswirkungen auf den Zustand des Holzes. Als Beispiel wurde das „Heilige Grab“ aus dem Dom St. Marien in Zwickau (Abb. 7) ausgewählt. An diesem Kunstwerk sind durch den Einfluss des Festigungsmittels folgende Phänomene zu beobachten: Erweichung des Holzes, Rissbildung an der Oberfläche, tropfenförmiger Austritt des Festigungsmittels und leicht ranziger Geruch. Während bei den Untersuchungen zur Dekontaminierung von Hylotox 59 von vornherein die Zusammensetzung des Mittels bekannt war und sofort die Suche nach geeigneten Verfahren aufgenommen werden konnte, mussten im Falle des Heiligen Grabes zunächst die Bestandteile des Festigungsmittels identifiziert werden. Ein Hinweis auf seine mögliche Zusammensetzung fand sich in den Kirchenakten des Doms St. Marien. Darin wurde die Behandlung „mit kochender Masse



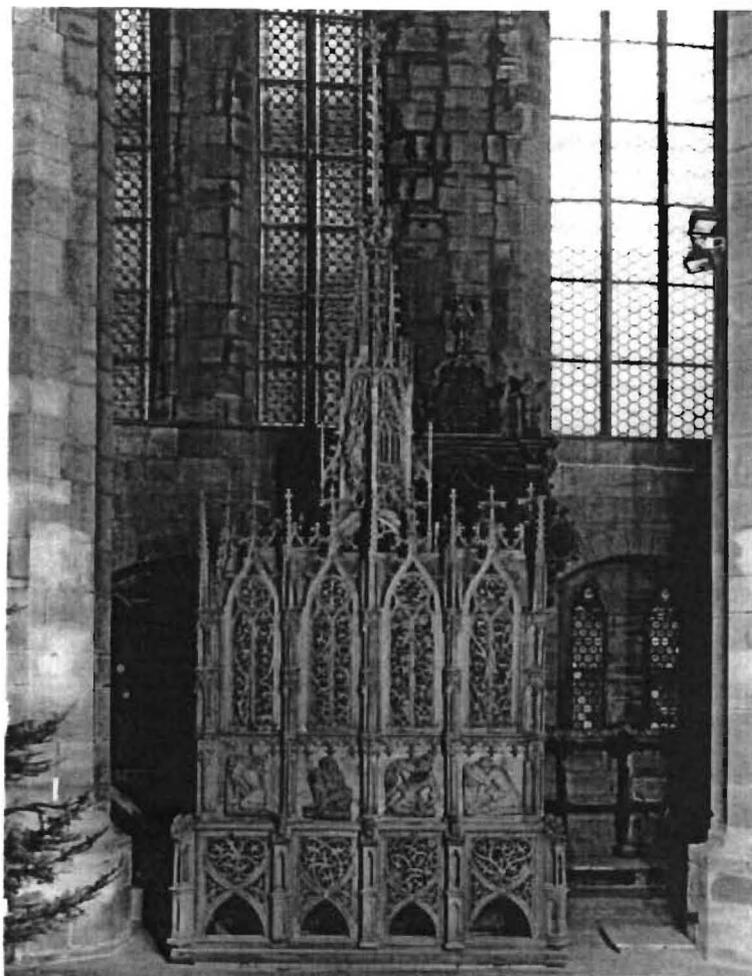
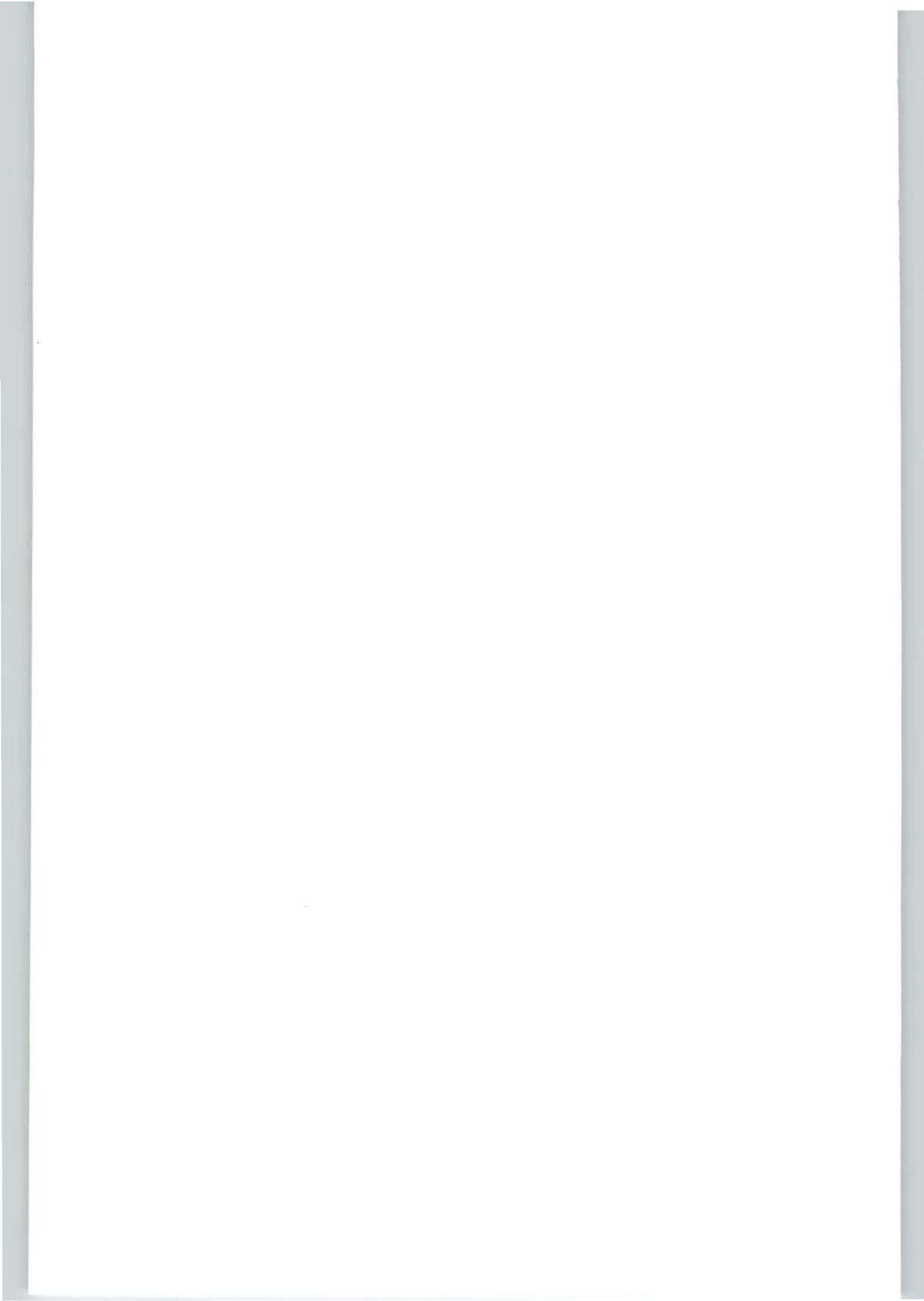


Abbildung 7: „Heiliges Grab“ im Dom St. Marien Zwickau

aus Leinöl und Ochsen-galle“ über drei Tage im Jahre 1907 vermerkt. Denkbar ist auch eine Festigung des Holzes durch den sächsischen Restaurator Otto Puckelwartz, der im Dom tätig war. Er hatte im Zeitraum 1923-25 ein Holzfestigungsmittel mit der Bezeichnung „Puckelin“ entwickelt, dessen Zusammensetzung er geheim hielt. In der Literatur [Bac 26] wird ein Gemisch aus Leinölfirnis, Campheröl und Bernsteinlack als mögliche Zusammensetzung des Puckelins angegeben. Eventuell ist das Heilige Grab nach 1945 auch mit DDT- und Lindan-haltigen Produkten behandelt worden. Neben der Klärung der Zusammensetzung des Festigungsmittels war deshalb auch eine Prüfung auf chlororganische Biozide erforderlich. Weiterhin war zu ermitteln, mit welchen Verfahren das Festigungsmittel extraktiv mit hohem Wirkungsgrad aus den Holzbauteilen entfernt werden kann. Im Hinblick auf die zukünftige restauratorische Bearbeitung des Objektes sollte schließlich untersucht werden, ob eine nachträgliche Härtung des Alt-Festigungsmittels möglich ist oder es unter Einbringung eines neuen Stabilisierungsmittels entfernt werden muss.

2.2.1.2 Analyse des Festigungsmittels

Für die Untersuchungen stand ein Führungsbrett vom Heiligen Grab mit den Abmessungen 66 cm x 7 cm x 3 cm zur Verfügung, aus dem Prüfkörper nach DIN der Größe



2 cm x 2 cm x 3 cm hergestellt wurden. Die im Holz enthaltenen Fraßgänge waren fast vollständig mit einer weichen Masse, vermutlich Festigungsmittel und Fraßmehl, gefüllt. Die Vergleichsproben wurden aus insektenzerstörtem Lindenholz in den Abmessungen 2 cm x 2 cm x 3 cm gefertigt. Vom Festigungsmittel „Puckelin“ standen zwei Vergleichsproben („Dresdener“ und „Berliner“ Puckelin) zur Verfügung.

Zur Untersuchung der Extrakte von den Holzproben des Heiligen Grabes und der Puckelinproben wurden folgende Analysenmethoden herangezogen: Dünnschichtchromatographie, FTIR-Spektroskopie, Gaschromatographie/Massenspektrometrie, Bestimmung der Iodzahl, Beilstein-Test und optische Emissionsspektroskopie.

Sowohl zur Gewinnung von Extrakten für die analytische Bestimmung als auch zur präparativen Entfernung des alten Festigungsmittels wurden folgende Verfahren angewendet:

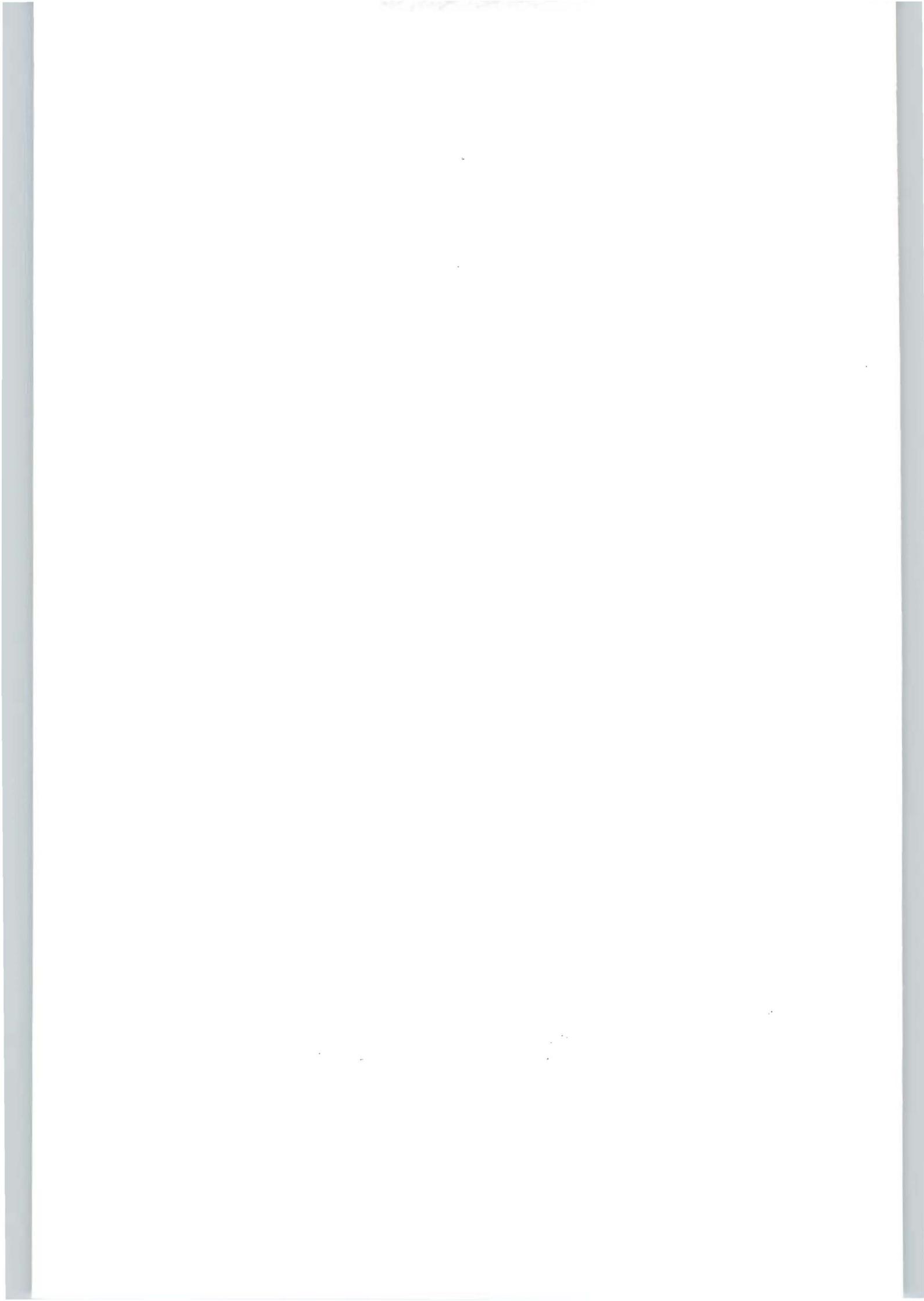
- normale („heiße“) Soxhlet-Extraktion
- „kalte“ Soxhlet-Extraktion (Auffropfen von Lösemittel)
- Extraktion mit Ultraschall
- Auslaugung durch zirkulierendes Lösemittel
- Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid
- Erwärmung mit Mikrowellen.

In den Extrakten aus den Proben vom Heiligen Grab konnten mit Hilfe des Beilstein-Testes keine halogenorganischen Biozide nachgewiesen werden. Durch die optische Emissionsspektralanalyse wurde lediglich Blei in signifikantem Anteil gefunden, was auf den Einsatz von Sikkativen und damit auf die Verwendung eines Firnisses zur Festigung hindeutet. Andere Schwermetalle konnten nicht nachgewiesen werden, woraus geschlossen werden kann, dass keine anorganischen Holzschutzmittel zur Konservierung des Heiligen Grabes verwendet wurden. Die Bestimmung der Iodzahl ergab, dass sowohl im extrahierten Festigungsmittel des Heiligen Grabes als auch in den Puckelinproben nur noch sehr wenige ungesättigte Verbindungen enthalten sind. Dieses Ergebnis kann sowohl auf den stark fortgeschrittenen Abbau der ungesättigten Fette als auch auf einen hohen Anteil an nichttrocknenden Substanzen (z.B. etherische Öle, gesättigte Fette) im Gemisch zurückzuführen sein. Eine Stabilisierung des Festigungsmittels in den Holzbauteilen des Heiligen Grabes durch Hydrierung oder oxidative Verknüpfung ist daher wenig erfolgversprechend.

Durch die dünnschichtchromatographische Auftrennung der Extrakte ließen sich als Hauptkomponenten freie Fettsäuren neben wenigen Triglyceriden sowie einige terpenartige Substanzen nachweisen. Kolophonium wurde nicht gefunden.

Das FTIR-Spektrum des extrahierten Festigungsmittels zeigte die beste Übereinstimmung mit gealtertem Leinölfirnis oder Holzöl.

Durch die GC/MS-Analysen wurde die Anwesenheit freier Fettsäuren wie Öl-, Palmitin- und Stearinsäure eindeutig nachgewiesen. Außerdem waren Autoxidationsprodukte (Acetale, Furane, Azelainsäure) in geringen Mengen vorhanden. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Hauptabbauweg des fetten Öles im Heiligen Grab in einer Spaltung der Glycerinester bestand und eine typische Autoxidation (Trocknung) und damit Festigung des Holzes nur in geringem Umfang stattfand. Der vorliegende Befund – die Abwesenheit von Terpenen in den Extrakten und das Vorhandensein einer Substanz, die am ehesten einem abgebauten, aber nicht getrockneten Leinöl oder Leinölfirnis ähnelt – sprechen gegen den Einsatz von Puckelin zur Stabilisierung des Heiligen Grabes und bestätigen die Angaben in den Zwickauer Kirchenakten, in denen



von einer Behandlung mit kochendem Leinöl die Rede ist.

Die in der Literatur angegebene Zusammensetzung des Puckelins (Leinölfirnis, Bernsteinlack und Campheröl) konnte anhand einer noch in der Dresdener Gemäldegalerie vorhandenen Puckelin-Abfüllung im Grundsatz bestätigt werden. Durch GC/MS wurden sowohl freie Fettsäuren als auch terpenoide Verbindungen nachgewiesen, die sich Leinöl bzw. Leinölfirnis und Campheröl zuordnen lassen. Die Analyse eines weiteren Puckelin-Präparates aus den Staatlichen Museen zu Berlin ergab jedoch Abweichungen vom Dresdener Puckelin (Vorhandensein von Erucasäure, die auf den Einsatz von Rapsöl hindeutet). Dieser Befund zeigt, dass das Puckelin wahrscheinlich mehrmals in seiner Zusammensetzung verändert wurde.

2.2.1.3 Extraktionsverfahren

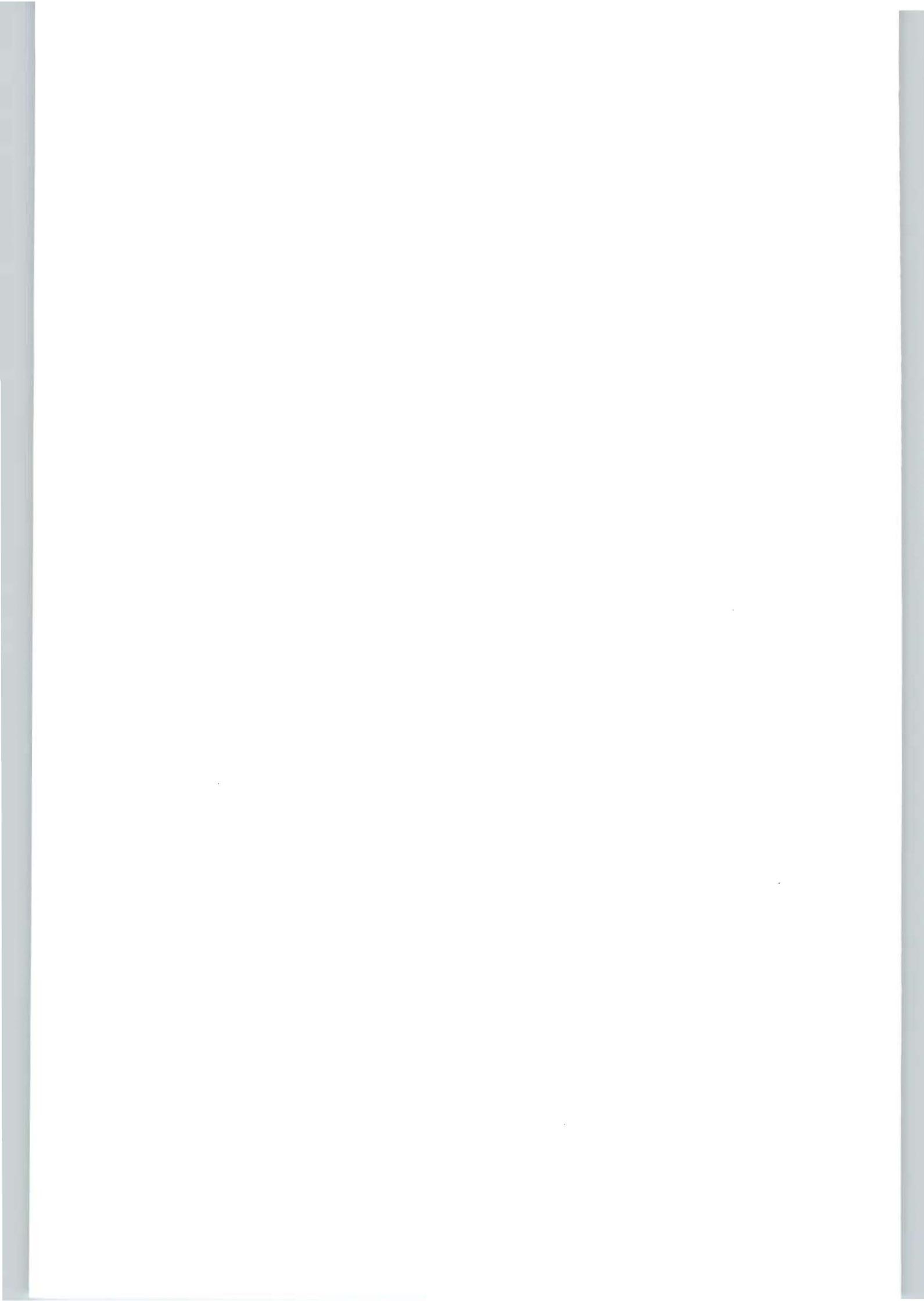
Für die Soxhlet-Extraktion des gemahlene Probenmaterials wurden nacheinander die Lösemittel n-Hexan, Toluol, Chloroform, Ethylacetat, iso-Propanol, Ethanol und Methanol eingesetzt. Durch die Verwendung dieser Lösemittel, deren Polarität in der angegebenen Reihenfolge ansteigt, konnte ein vollständiges Herauslösen des alten Festigungsmittels aus dem Holz erreicht werden. Der größte Anteil an Festigungsmittel wurde dabei bereits durch das n-Hexan und das darauffolgende Toluol herausgelöst. Der für das Holzfestigungsmittel gefundene Anteil lag bei 45 % der Gesamtmasse der Probe.

Während die vorgenommene Soxhlet-Extraktion für die analytische Erfassung des Anteils an Holzfestigungsmittel gut geeignet ist, kann sie an Kunst- und Kulturgut zur Dekontaminierung praktisch nicht angewendet werden. Ausschlaggebend hierfür sind die teilweise sehr hohen Extraktionstemperaturen (z.B. beim Toluol) und das Aufquellen des Holzes durch die polaren Lösemittel.

Ein Auftropfen von Lösemittel („kalte“ Soxhlet-Extraktion) bewirkte nur ein teilweises Herauslösen des Festigungsmittels.

Bei der Ultraschall-Extraktion wurden die höchsten Extraktionswerte (50 % Extrakt) mit einem Gemisch aus Chloroform/Methanol (2:1, v/v) erreicht. Das System wird häufig zur Fettextraktion verwendet. Auf Grund der Gesundheitsgefährlichkeit der Substanzen gilt ihr Einsatz in der restauratorischen Praxis als problematisch. Geeigneter erscheint ein Toluol/Aceton-Gemisch (2:1, v/v), mit dem 42 % Extrakt herausgelöst werden können. Durch die Schallwellen wurde aber ein großer Teil des Fraßmehls aus den Proben herausgespült. Daher ist das Verfahren nur für analytische Zwecke geeignet. Mit superkritischem Kohlendioxid wurden auch unter Verwendung verschiedener Modifizier nur Extraktmengen von unter 20 % im Vergleich zur Lösemittel-Extraktion entfernt.

Für die Auslaugung mit zirkulierendem Lösemittel fand eine Apparatur ähnlich der von Schniewind [Sch 88] angegebenen Verwendung. Durch Rühren wurden die Prüfkörper ständig mit Lösemittel bei Normaltemperatur umspült. Nach 24stündigem Auslaugen mit 1,3-Dioxolan wurden bis zu 55 % der Einwaage extrahiert (Abb. 8). Formveränderungen des Holzes durch das Lösemittel wurden bei den untersuchten Proben nicht beobachtet. Das gilt auch für Methylmethacrylat, dessen Extraktionsleistung bei 47 % lag.



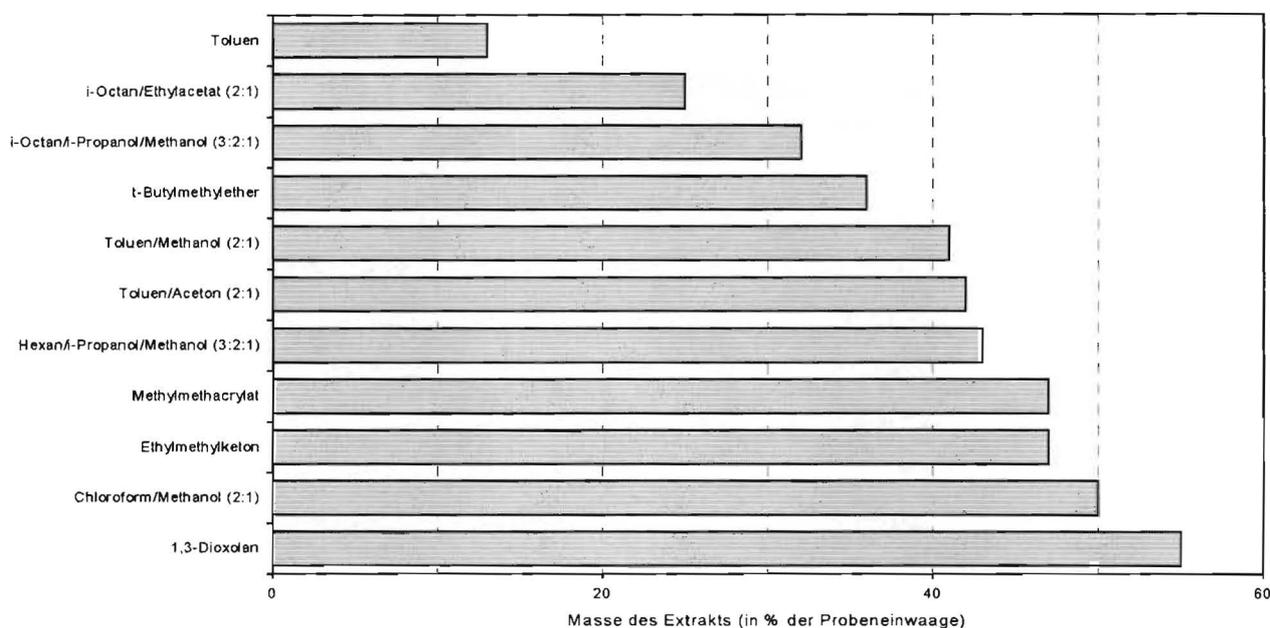


Abbildung 8: Vergleich der Extraktionsleistung verschiedener Lösemittel

Für die Extraktion des alten Holzfestigungsmittels aus dem Heiligen Grab ist 1,3-Dioxolan am besten geeignet. Für die Verbindung spricht ihr gutes Lösevermögen für Copolymere wie Paraloid B 72, die toxikologische Unbedenklichkeit und die relativ unproblematische Handhabbarkeit (Gefährlichkeitsmerkmale: leicht entzündlich). Mit einem Siedepunkt von 78 °C kann 1,3-Dioxolan leicht per Destillation zurückgewonnen werden, wodurch der Lösemittelbedarf minimiert werden kann.

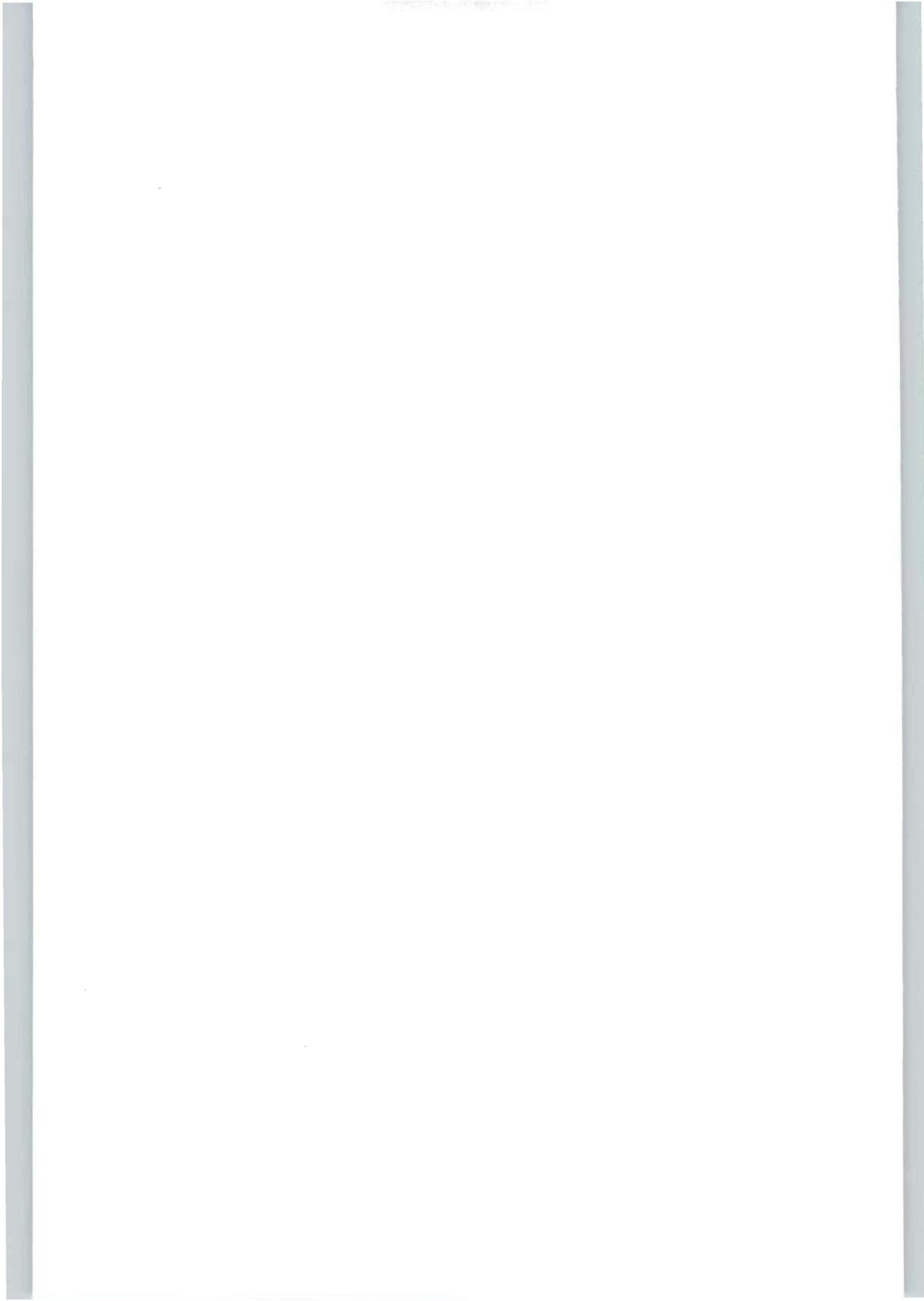
Methylmethacrylat ist trotz seiner etwas geringeren extraktiven Wirksamkeit von Interesse, weil die Substanz nach Zugabe eines Katalysators auch als Stabilisierungsmittel eingesetzt werden kann. Mit einem Siedepunkt von 100 °C lässt sich auch Methylmethacrylat gut per Destillation zurückgewinnen. Von Nachteil sind die schlechtere Handhabbarkeit und toxikologische Aspekte. Bei einem sachgerechten Umgang ist aber auch der Einsatz von Methylmethacrylat unproblematisch.

2.2.1.4 Verfahren zur Festigung

Kombinierte Extraktion und Festigung mit 1,3-Dioxolan und Paraloid B 72

Durch ein Auslaugen über 72 h mit 1,3-Dioxolan kann das alte Holzfestigungsmittel aus den Proben vom Heiligen Grab weitestgehend entfernt werden. Geringe Reste des alten Festigungsmittels im Holz stören die Aushärtung der neuen Stabilisierungsmittel nicht. Die Neukonsolidierung des Holzes ist ohne zusätzliche mechanische Beanspruchung möglich, da die Proben im Extraktor verbleiben können und nicht mehr bewegt werden müssen. Als Stabilisierungsmittel für die erneute Festigung des extrahierten Holzes diente Paraloid B 72, das sich in 1,3-Dioxolan löst und sich in der restauratorischen Praxis bewährt hat. Die Proben wurden sieben Tage unter ständigem Rühren mit einer Lösung aus 10 % Paraloid B 72 in 1,3-Dioxolan (m/v) behandelt.

Wichtige Kriterien für die Bewertung der Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung zur Behandlung des Heiligen Grabes sind sowohl die aufgenommene Menge an Festi-



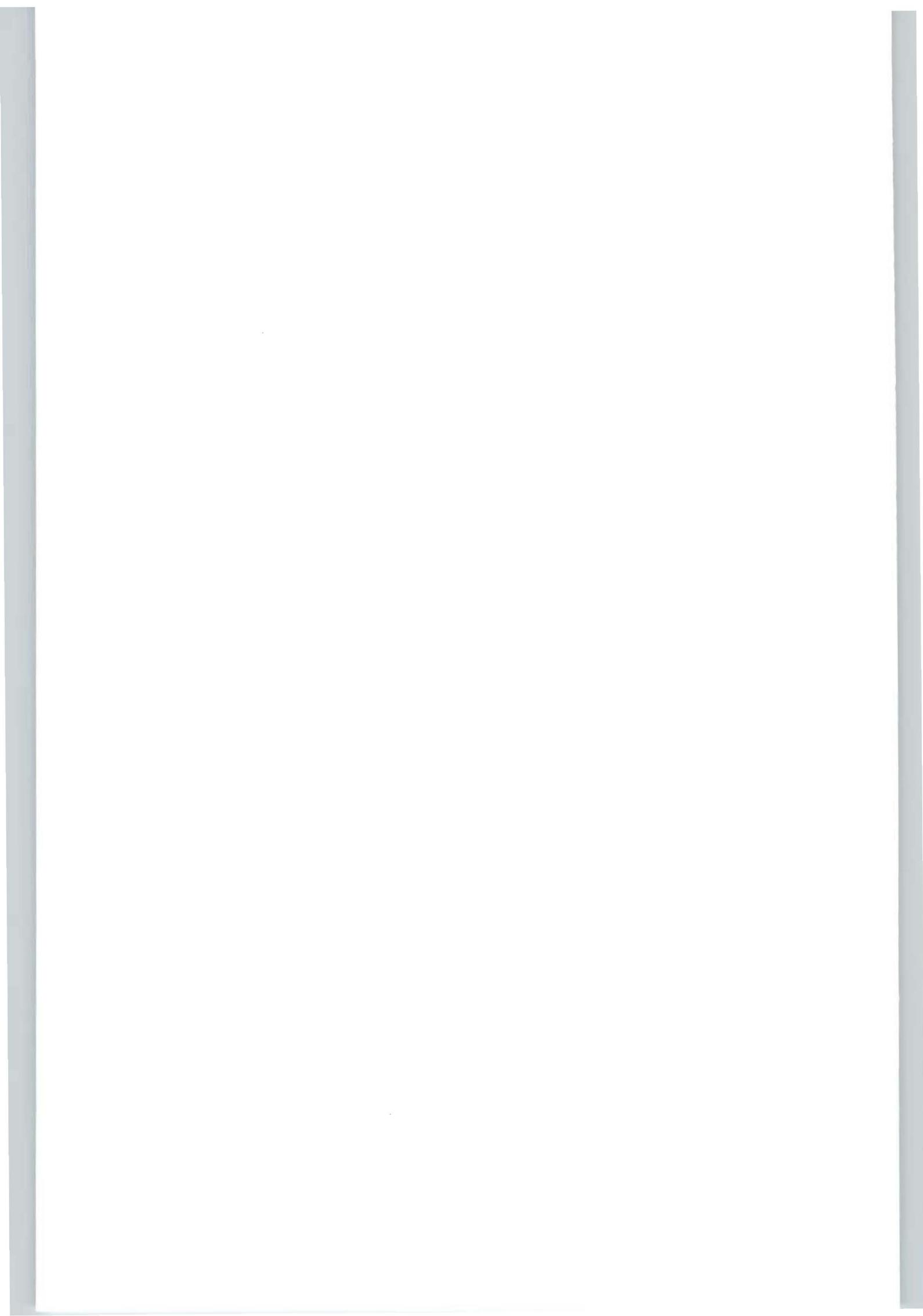
gungsmittel als auch das Quell- und Schwindverhalten sowie die Festigkeit des erneut stabilisierten Holzes. Daher wurden im Verlaufe der Versuche die Quellung und Schwindung des Holzes sowie die Druckfestigkeit der Proben parallel zur Faser gemessen. Da ein Vergleich dieser Werte mit Literaturdaten, die sich immer auf frisches Holz beziehen, nur bedingt möglich ist, wurden auch Prüfkörper aus insektengeschädigtem Holz in gleicher Weise behandelt.

Im Gegensatz zur starken Quellung von rezentem Lindenholz betrug die Quellung der Proben vom Heiligen Grab durch 1,3-Dioxolan nur 1 %. Möglicherweise wurde das Holz vom Heiligen Grab durch die 1907 erfolgte Behandlung mit heißem Leinöl bereits stark gequollen, so dass das 1,3-Dioxolan keine starke Quellung mehr verursachen konnte. Im Vergleich zu den Proben vom Heiligen Grab wurde das insektenzerstörte Lindenholz durch 1,3-Dioxolan deutlich stärker gequollen. Nach der Festigung mit Paraloid B 72 waren aber die Dimensionsänderungen minimal.

Tabelle 9 zeigt eine Gegenüberstellung von Masse, Dichte, Paraloidgehalt und Druckfestigkeit für insektenzerstörtes Lindenholz und Proben vom Heiligen Grab nach einer kombinierten Extraktion und Festigung. Anhand der Daten ist zu erkennen, dass auf Grund der Inhomogenität des Holzes die Werte stark streuen. Trotz der statistischen Unsicherheit der Daten kann aber aus den Ergebnissen abgelesen werden, dass durch eine Behandlung mit 1,3-Dioxolan und Paraloid B 72 am Heiligen Grab eine gleiche oder sogar leicht erhöhte Stabilität bei einer deutlichen Abnahme der Masse erzielt werden kann. Durch eine kombinierte Extraktion und Festigung des Heiligen Grabes mit 1,3-Dioxolan und Paraloid B 72 lässt sich demnach ohne größeren technischen Aufwand eine Verbesserung des derzeitigen Zustandes erreichen.

Tabelle 9: Vergleich von insektengeschädigtem Lindenholz und Proben vom Heiligen Grab nach Festigung mit Paraloid B 72

Probe	Masse (% der Einwaage)	Dichte (g/ml)	Gehalt an Paraloid B 72 (% der Holzmasse)	Druckfestigkeit (N/mm ²)
Heiliges Grab				
A 4	58	0,41	15	3,0
C 4	58	0,41	15	4,5
C 14	54	0,45	6	2,6
B 4	61	0,42	24	4,7
B 14	54	0,44	10	1,8
A 14	53	0,45	9	2,0
Mittelwert	56	0,43	13	3,1
unbehandelt, Mittelwert (n=6)	100	0,76	0	2,1 (1,7 - 2,9)
insektengeschädigtes Lindenholz				
P 1	119	0,31	19	3,0
P 2	116	0,42	16	7,6
P 3	119	0,34	19	3,3
P 4	117	0,26	17	3,7
P 5	121	0,36	21	4,8
P 6	117	0,39	17	3,5
Mittelwert	118	0,35	18	4,3
unbehandelt, Mittelwert (n=6)	100	0,28	0	4,4 (2,2 - 9,5)



Kombinierte Extraktion und Festigung mit Methylmethacrylat

Die Auslaugung des alten Festigungsmittels aus den Proben vom Heiligen Grab erfolgte bei einem konstanten Verhältnis von 10 ml Methylmethacrylat auf 1 g Probe. Nach jeweils 24 h wurde die entstandene Lösung dekantiert und durch frisches Lösemittel ersetzt. Nach 72 h Extraktion wurden die Proben sieben Tage unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 1 % Azodiisobutyronitril in Methylmethacrylat (m/m) behandelt. Dabei war auf eine ausreichende Kühlung zu achten, da durch zu hohe Umgebungstemperaturen die Polymerisation vorzeitig starten kann. Die getränkten Prüfkörper wurden in Aluminiumfolie gewickelt und über 18 h bei 60 °C im Trockenschrank ausgehärtet. Nach dem Entfernen der Aluminiumfolie wurden die Prüfkörper für weitere 2 h bei 60 °C im Trockenschrank getempert, um nicht polymerisiertes Methylmethacrylat zu entfernen.

Die Bestimmung der Quellung und Schwindung an Holz vom Heiligen Grab während der Behandlung mit Methylmethacrylat ergab, dass die Substanz auf Holz nicht quellend wirkt, was als Vorteil gegenüber 1,3-Dioxolan anzusehen ist. Nach der Festigung der Proben mit Methylmethacrylat wurde eine geringfügige Schrumpfung festgestellt, die auf ein Aufquellen des Holzes vom Heiligen Grab durch die frühere Leinöltränkung hindeutet. Während die aufgenommene Festigungsmittelmenge beim System Paraloid B 72/1,3-Dioxolan bei 13 % lag, betrug sie beim Methylmethacrylat 33 %. Letzteres war deutlich tiefer als das Paraloid B 72 in das Holz eingedrungen. Infolge des höheren Anteils an nicht extrahiertem Alt-Festigungsmittel wurde die Druckfestigkeit gegenüber den mit Paraloid B 72 behandelten Proben aber weniger stark erhöht. Trotzdem lässt sich auch mit Methylmethacrylat eine bessere Stabilität bei einer Reduzierung der Masse im Vergleich zum Vorzustand erreichen. Vorteile des Verfahrens sind die gleichzeitige Verwendung von Methylmethacrylat als Extraktions- und Stabilisierungsmittel, die Verfestigung von Fraßmehl im Holz und die gleichmäßige Verteilung des Mittels über den gesamten Querschnitt der Objekte. Nachteilig wirken sich der im Vergleich zu Paraloid B 72 höhere Aufwand und die geringere extraktive Wirksamkeit von Methylmethacrylat aus.

2.2.2 Restauratorische Entfernung des Holzfestigungsmittels aus Bauteilen des Heiligen Grabes sowie aus einer gefassten Skulptur

2.2.2.1 Auslaugung und Stabilisierung von Holzbauteilen des Heiligen Grabes

Für die Neukonservierung standen zwei Segmente eines ungefassten Führungsbrettes des Heiligen Grabes mit den Abmessungen und einer Masse von 421 bzw. 423 g zur Verfügung. Um Objekte mit Alt-Holzfestigungsmitteln auslaugen und neu stabilisieren zu können, musste eine Extraktions- bzw. Tränkwanne gebaut werden. Sie wurde von der Fa. Stahlbau Seerbaum GmbH in nichtrostendem Stahl ausgeführt. Im Inneren war die Wanne poliert und mit mehreren Halterungen versehen. Dadurch können die Objekte arretiert werden, um ein Aufschwimmen und die Berührung mit dem Wannenkörper zu vermeiden. Die Wanne hatte einen Ablasshahn und war mit einer Glasplatte abgedeckt. Zur Verbesserung der Auslaugung wurde die Wanne auf einer Platte installiert, die mit Hilfe eines Exzenters in Schwingungen versetzt wurde. Als Lösemittel für die viertägige Auslaugung diente 1,3-Dioxolan. Anschließend wurden die Segmente eine Woche an der Luft gelagert, damit das Lösemittel aus dem Holz entweichen konnte. Eines der Segmente wurde nur ausgelaugt, das andere direkt anschließend mit

Paraloid B 72 stabilisiert. Durch die Behandlung mit 1,3-Dioxolan konnten ca. 32 % des Alt-Holzfestigungsmittels entfernt werden. Die wesentlich niedrigere Extraktionsrate im Vergleich zu den Proben in Abschnitt 2.2.1.3 kann auf einen veränderten Auslaugprozess oder einen geringeren Anteil an Festigungsmittel im Holz zurückgeführt werden. Die visuelle Begutachtung des ausgelaugten Segmentes ergab einen guten „Entölungseffekt“.

Das mit Paraloid B 72 stabilisierte zweite Segment hatte nur 66 % der ursprünglichen Masse. Trotzdem wies das Segment eine deutlich höhere Festigkeit im Vergleich zum Ausgangszustand auf. Es wurde keinerlei Unverträglichkeit des Paraloid B 72 mit noch im Holz vorhandenen Resten des ölartigen Alt-Festigungsmittels beobachtet (vgl. Abschn. 2.2.1.4).

2.2.2.2 Auslaugung und Neukonsolidierung einer gefassten Skulptur

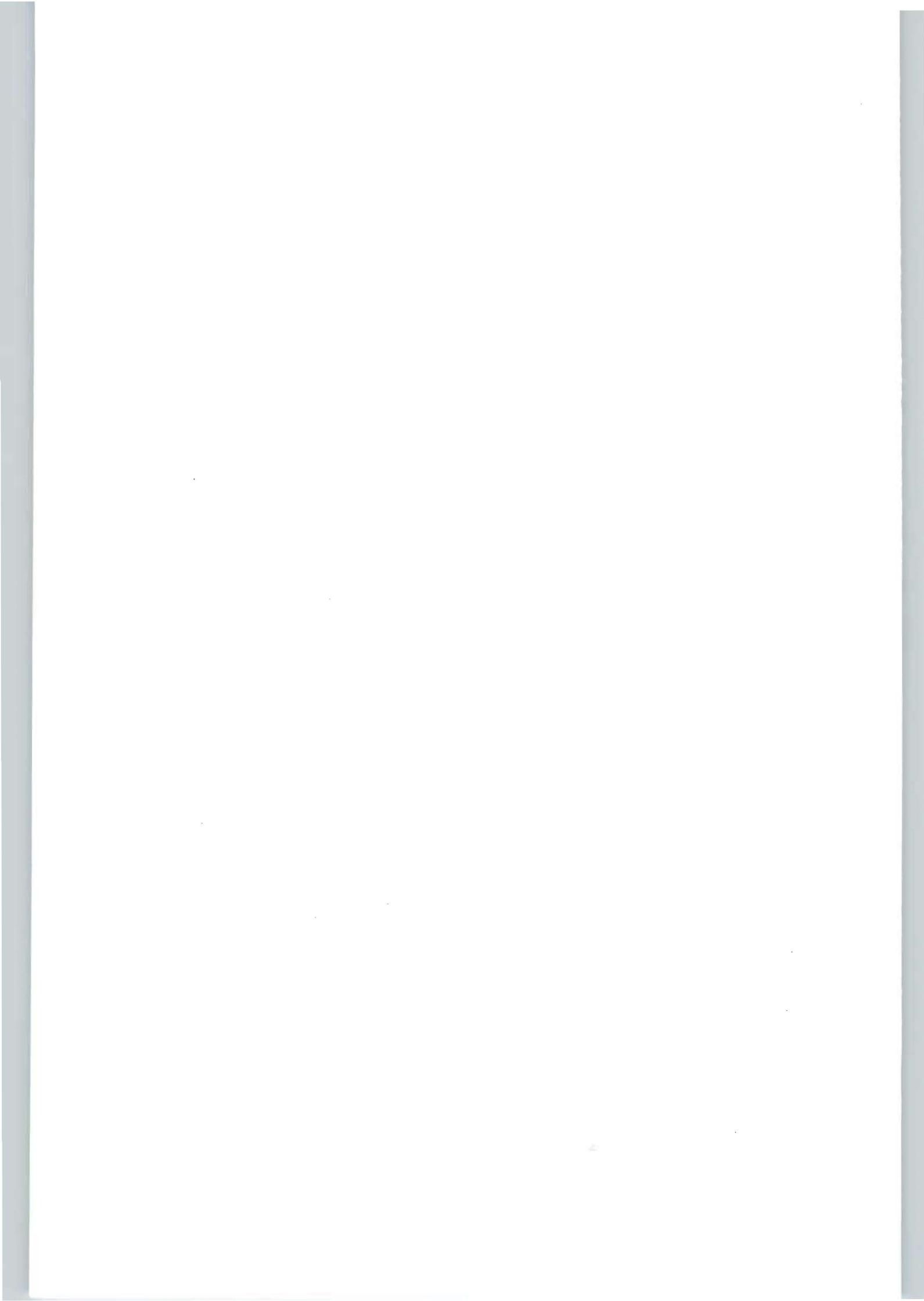
Die vom Sächsischen Landesamt für Denkmalpflege für die Untersuchungen zur Verfügung gestellte gefasste, ca. 50 cm hohe Skulptur der Heiligen Katharina aus der Evangelischen Pfarrkirche in Böhlen hatte in der Vergangenheit eine Volltränkung mit einem ölartigen Festigungsmittel erhalten. Sie war durch das Mittel dermaßen erweicht, dass sie nicht mehr aufgestellt werden konnte. Zur Sicherung der Fassung wurde die Figur mit Japanpapier und Gelatine beklebt. Entsprechende Vorversuche ergaben, dass Gelatine auch sehr gut einer lang anhaltenden Einwirkung von polaren Lösemitteln wie z.B. 1,3-Dioxolan widersteht. Daher wurden die gefassten Partien der Figur vor der Auslaugung noch einmal mit Gelatine als Schutzschicht überzogen. Anschließend wurde die Figur auf ein metallenes Stützgerippe aufgelegt und mit Drahtbandagen versehen. Damit sollte ein Zerfall des Objektes während der Auslaugung verhindert werden (Abb. 9).

Die Skulptur wurde über einen Zeitraum von 6 Wochen ausgelaugt. Bereits nach kurzer Zeit färbte sich das 1,3-Dioxolan braun, so dass jeweils nach 4 Tagen das alte Lösemittel entfernt und neues in die Wanne eingefüllt wurde. Die Intensität der Auslaugung hatte nach etwa drei Wochen ihr Maximum erreicht. Nach 6 Wochen wurde die Auslaugung beendet, obwohl noch Reste des alten Holzfestigungsmittels im Objekt vorhanden waren. Durch Zugabe von Paraloid B 72 zum 1,3-Dioxolan wurde anschließend die Neufestigung vorgenommen. Mit dem entwickelten Verfahren können stark gefährdete und teilweise verloren geglaubte Kunstobjekte gerettet werden. Dafür sind jedoch ein großer apparativer Aufwand und die Notwendigkeit, das verunreinigte Lösemittel durch Destillation wieder aufzuarbeiten, in Kauf zu nehmen.

3 Fazit

Im Rahmen des Projektes Az 08118 wurde eine Reihe grundlegender Untersuchungen zur Dekontaminierung von Holzschutz- und Holzfestigungsmitteln aus Kunst- und Kulturgut durchgeführt und die Anwendbarkeit der Ergebnisse in der Restaurierungspraxis überprüft. Die modifizierten oder neu entwickelten Verfahren berücksichtigen sowohl ungefasste und gefasste als auch ortsfeste und –veränderliche Objekte.

Für die Reinigung und Oberflächen-Dekontaminierung großflächiger ungefasster Holzbauteile, die in Gebäuden fest verankert sind, ist das Vakuum-Waschverfahren unter Verwendung von Wasser und Zusätzen von Hilfsstoffen wie Tensiden und schwa-



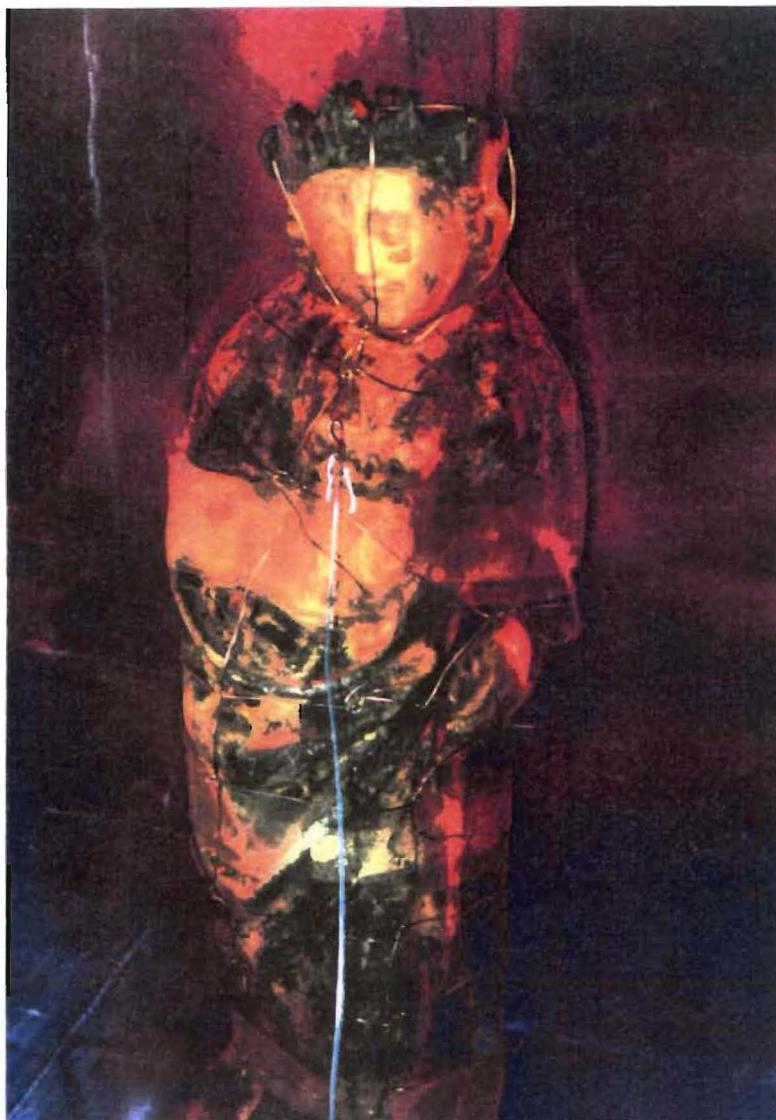


Abbildung 9: Auslaugung eines öligen Festigungsmittels aus einer gefassten Skulptur

chen Alkalien besonders geeignet. Weitere Untersuchungen sollten die Intensivierung des Reinigungs- und Dekontaminierungsprozesses durch eine Erweiterung der Palette der Hilfsstoffe zum Ziel haben, wobei insbesondere ihre Wirkung auf gefasstes Kulturgut geprüft werden muss.

Für die Oberflächen- und Teil-Dekontaminierung von ungefassten und gefassten Objekten mit stark unebener Oberflächenstruktur (Schnitzereien etc.) sind Adsorbentien wie Aerosil, Arbocel, Meerschaumpulver und Löschkarton in konfektionierter Form oder als Gele in Verbindung mit verschiedenen Lösemitteln gut geeignet. Mit 1,3-Dioxolan lassen sich an ungefassten Objekten die höchsten Abreicherungsraten erzielen. Für gefasste Objekte ist es nicht geeignet. Hierfür können in Abhängigkeit vom Fassungssystem n-Heptan oder Wasser mit schwach alkalischen Tensiden eingesetzt werden. Künftige Untersuchungen sollten sich auf die Suche nach weiteren geeigneten Löse-

mittelsystemen für gefasste Objekte konzentrieren, die weder Holz noch Fassungsquellen oder angreifen und das im Inneren des Holzes vorhandene DDT nicht mobilisieren.

In Hochdruckextraktionsanlagen, die mit superkritischem Kohlendioxid arbeiten, ist es möglich, mobile Vollholzobjekte ohne Formveränderungen in einer oder mehreren Extraktionsstufen praktisch vollständig zu dekontaminieren. Damit keine Dimensionsänderungen an den Objekten auftreten, ist es notwendig, ein holzartenspezifisches Verfahrensregime anzuwenden. Bisher wurden für die kulturgutrelevanten Holzarten Linde, Eiche, Kiefer und Fichte die optimalen Parameter für den Druckaufbau, die Extraktions- und die Entspannungsphase ermittelt. Wie Testversuche zeigten, ist das Hochdruckextraktionsverfahren nicht nur für ungefasste, sondern auch für Objekte mit Farbfassungen und vergüteten Oberflächen prinzipiell geeignet. Welche Verfahrensparameter hinsichtlich der einzelnen Fassungs-systeme optimal sind, muss noch geklärt werden. Das gilt auch für verschiedene in der Restaurierung benutzte Klebstoffe, die unter dem Einfluss des superkritischen Kohlendioxids unterschiedlich reagierten. Als notwendig werden auch weiterführende Untersuchungen zum Verhalten von insekten- und pilzzerstörtem Holz während der Extraktion angesehen. Die bisherigen und noch durchzuführenden Untersuchungen müssen nach der Ermittlung des objektspezifischen Zeitaufwandes für eine Dekontaminierung in eine Kostenkalkulation münden, die die Basis für eine Umsetzung des Verfahrens in der Praxis ist. Ein Teil der bisherigen Ergebnisse ist in der Offenlegungsschrift DE 19714302 A 1 [PFDNGU 98] enthalten. Eine weitere Patentanmeldung ist vorgesehen.

Durch eine enzymatische Behandlung von ungefasstem, kontaminiertem Kunst- und Kulturgut kann prinzipiell ein teilweiser Abbau von DDT und Lindan erreicht werden. Als aussichtsreich haben sich die Enzyme des Pilzes *Trametes versicolor* erwiesen. Die Enzymaktivität ist an Vollholzobjekten bei kurzen Behandlungszeiten aber noch zu gering. Bislang ist unbekannt, welche Enzyme für den Abbau des DDT und Lindan verantwortlich sind. Außerdem müssen noch die optimalen Reaktionsbedingungen für das verwendete Enzymsystem ermittelt werden. Die diesbezüglich notwendigen langwierigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sollten im Rahmen eines eigenständigen Projektes gelöst werden.

Im Verlaufe der Projektarbeiten wurde auch ein mattiertes Maskierungssystem auf Naturstoffbasis zur Produktreife entwickelt, das eine wirksame Schadstoffminderung gewährleistet. Maskierungsmittel sind jedoch nur für ungefasste Holzbauteile im Dachbereich von Gebäuden nach vorheriger Grundreinigung zu empfehlen. Wertvolles gefasstes Kunst- und Kulturgut sollte damit nicht behandelt werden.

Die im Verlaufe des Projektes entwickelten Verfahren zur Dekontaminierung von Hylotox 59 wurden in der stark verseuchten Dorfkirche Blochwitz (Modellobjekt 1) angewendet und mit ihrer Hilfe eine weitgehende Entgiftung des Baudenkmals erreicht, so dass es heute wieder genutzt werden kann. Es zeigte sich jedoch, dass die im Labormaßstab getesteten Verfahren unter Praxisbedingungen nicht alle Erwartungen erfüllten und ihre weitere Optimierung erforderlich ist.

Beim Nachweis der Effizienz aller untersuchten Dekontaminierungsmaßnahmen an Holz war zu erkennen, dass die bisherigen Methoden der Probenahme und der quantitativen Bestimmung der im Hylotox 59 enthaltenen Wirkstoffe DDT und Lindan nur in unzureichendem Maße den Anforderungen entsprachen. Daher mussten im Rahmen des Projektes die Probenahme und die Analysenverfahren mit hohem Zeit- und Materi-

alaufwand modifiziert werden. Als besonders nachteilig erwies sich das Fehlen einer Schnellmethode zum Nachweis des Abreicherungseffektes. Daher wurde die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse als Marker-Methode getestet, die perspektivisch als aussichtsreich einzuschätzen ist.

Die Analyse und Substitution von alten, öligen Holzfestigungsmitteln aus Vollholzobjekten ist an den Einsatz von Lösemitteln gebunden. Im Falle des Heiligen Grabes (Modellobjekt 2) aus dem Dom St. Marien in Zwickau konnte Leinöl als Festigungsmittel nachgewiesen werden. Die erneute Konsolidierung des Objektes ist nur durch die extraktive Entfernung des öligen Mittels und das Einbringen eines anderen Stabilisierungsmittels möglich. Hierzu wurden zwei Verfahren einer kombinierten Extraktion und Festigung unter Verwendung von Lösemitteln und Acrylharzen im Labormaßstab erarbeitet. Das erste Verfahren beruht auf dem Einsatz von 1,3-Dioxolan als Extraktions- und Lösemittel sowie Paraloid B 72 als Festigungsmittel, während das zweite Verfahren Methylmethacrylat als Extraktions- und Festigungsmittel (*in situ*-Polymerisation) nutzt. In beiden Fällen wird eine verbesserte Stabilität des Holzes bei geringerer Masse an Festigungsmittel gewährleistet. Die praktische Umsetzung der ersten Variante wurde an zwei ungefassten Segmenten eines Führungsbrettes vom Heiligen Grab mit Erfolg in einer speziell hierfür gefertigten Auslaugwanne vorgenommen. Auch an einer farblich gefassten Skulptur gelang es nach vorheriger Sicherung der Fassung mit Gelatine, die öligen Substanzen aus dem Holzkörper mit 1,3-Dioxolan auszuwaschen und eine anschließende Stabilisierung mit Paraloid B 72 vorzunehmen.

4 Literaturverzeichnis

- [Bac 26] BACHMANN, W. (1926/27) Das Imprägnieren wurmkranker Hölzer. Zeitschrift für Denkmalpflege I: 153-157
- [CCTP 98] COEURÉ, P.H.; CHAUMAT, G.; TRAN, Q.K.; PERRE, C. (1998) Die Konservierung von Naßholz. Versuche mit Polyethylenglycol in superkritischer Kohlendioxid-„Flüssigkeit“. Arbeitsblätter für Restauratoren (1): 262-265
- [Har 99] HARTUNG, F. (1999) Untersuchungen zum Verfahren der Supercritical Fluid Extraction (SFE) mittels CO₂ an Holz. Diplomarbeit, FH Eberswalde, Bereich Holztechnik 1999
- [Lee 92] LEE, D. et al. (1992) Fungal detoxification of organoiodine wood preservatives. Part 1: Decomposition of the chemicals in shake cultures of wood-decaying fungi. Holzforschung 46: 81-86
- [LJG 92] LARSEN, A.; JENTOFF, N.A.; GREIBROKK, T. (1992) Extraction of formaldehyde from particleboard with supercritical carbon dioxide. Forest Prod. J. 42 (4): 45-48
- [LMKS 94] LEVIEN, K.L.; MORRELL, J.J.; KUMAR, S.; SAHLE DEMESSIE, E. (1994) Process for removing chemical preservatives from wood using supercritical fluid extraction. US. Patent No 5 364 475, 1994
- [MLSA 97] MORRELL, J.J.; LEVIEN, K.L.; SAHLE DEMESSIE, E.; ACDA, M.N. (1997) Impregnating wood with biocides using supercritical carbon dioxide: process parameters, performance, and effects on wood properties, American Wood-Preservers Association, 93rd Annual Meeting, Pittsburgh, April 1997



- [OTY 94] OHIRA, T.; TERAUCHI, F.; YATAGAI, M. (1994) Tropolones extracted from the wood of western red cedar by supercritical carbon dioxide. *Holzforschung* 48: 308-312
- [PFDMGU 98] PULZ, O.; FRANKE, H.; DÖBEL, K.; MROWIETZ, E.; GEHRIG, M.; UNGER, A. (1998) Verfahren zur Entfernung von Schadstoffen. Offenlegungsschrift DE 197 14 302 A 1, 1998
- [Sch 88] SCHNIEWIND, A.P. (1988) On the reversibility of consolidation treatments of deteriorated wood with soluble resins. *Wooden Artifacts Group, Specialty Session, AIC Annual Meeting, New Orleans, 1988*
- [Wag 93] WAGENFÜHR, A. (1993) Biotechnologische Verwertung und Entsorgung von cellolytischen und lignocellulosen Abfällen, TV 1: Aufbereitung und biotechnologische Behandlung, 3. Zwischenbericht ihd (1993) FKZ 1450775 A 5



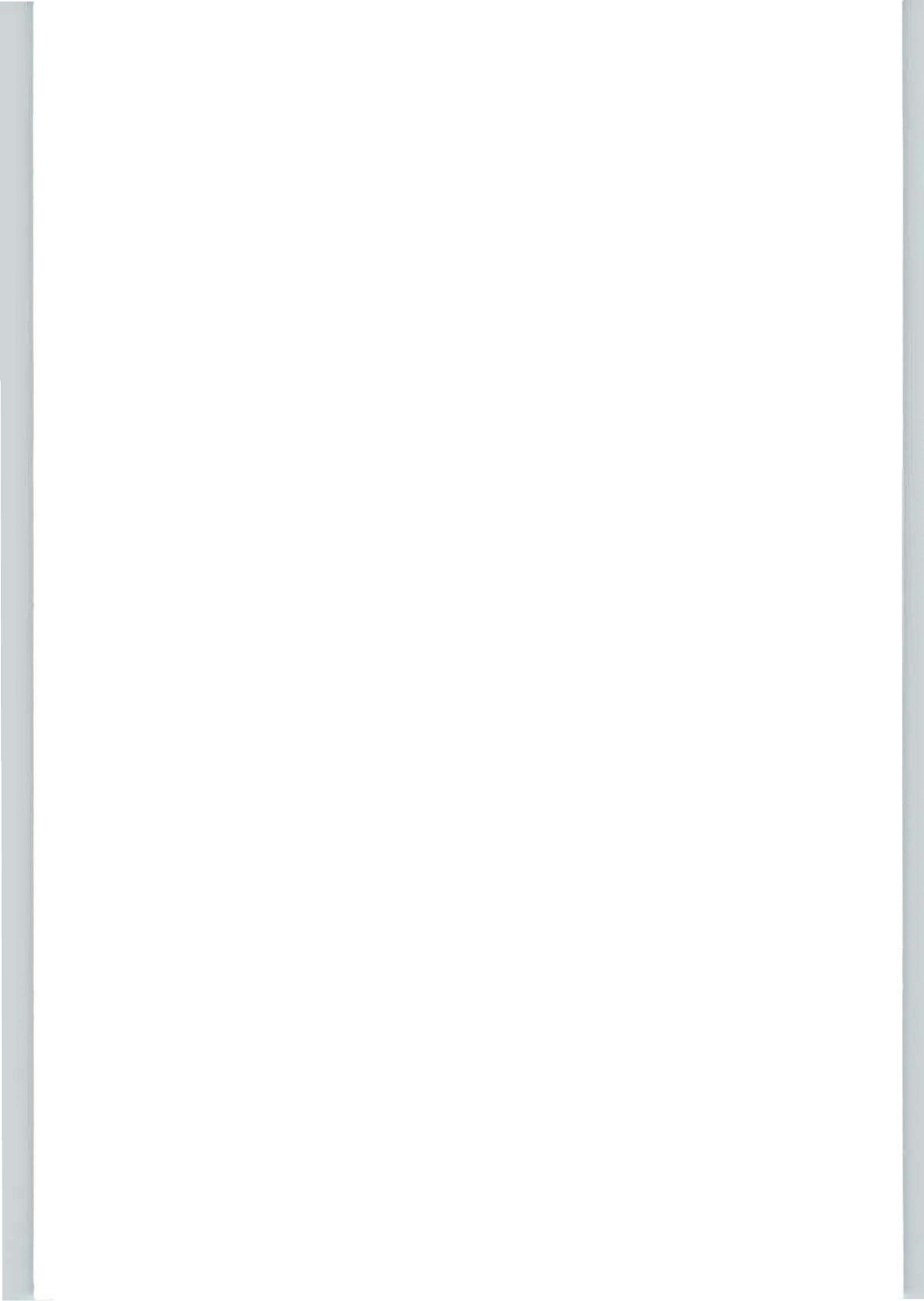
Staatliche Museen zu Berlin
Preußischer Kulturbesitz
Rathgen-Forschungslabor

**Dekontaminierung öliger, chlorkohlenwasserstoffhaltiger
Holzschutz- und Holzfestigungsmittel aus musealen und
denkmalgeschützten Objekten**

Abschlußbericht zur 1. Phase des Projektes,
gefördert unter dem Az: 08118 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Bearbeiterkollektiv unter der Leitung von
Dr. Achim Unger

Berlin, Juli 1997



Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	08118/	Referat	(21/0)	Fördersumme	474.241,00 DM
Antragstitel		Dekontaminierung öliger, chlorkohlenwasserstoffhaltiger Holzschutz- und Holzfestigungsmittel aus musealen und denkmalgeschützten Objekten			
Stichworte		Denkmal; Schwerpunkt-Holz Verfahren; Holz			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
12 Monate	03.06.1996	03.06.1997	1 von 2		
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger	Rathgen-Forschungslabor			Tel (030)32091-326	
	Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz			Fax (030)3221614	
	Berlin			Projektleitung	
	Schloßstr. 1a			Dr. Unger	
	14059 Berlin			Bearbeiter	
				s. Kooperationspartner	
Kooperationspartner	Materialprüfungsamt des Landes Brandenburg, Außenstelle Eberswalde Institut für Holztechnologie GmbH, Dresden Institut für Getreideverarbeitung GmbH, Bergholz-Rehbrücke Firma Bautenschutz und Hygienesdienstleist., Langebrück Firma Livos, Wieren Restauratorengemeinschaften Bendin/Rieß und Preuß/Jakob/Wehsig				

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Untersuchung der Zusammensetzung, Verteilung und Migration von ökotoxischen Holzschutzmitteln auf Chlorkohlenwasserstoffbasis (CKW) sowie von historischen Holzfestigungsmitteln in damit behandeltem Kunst- und Kulturgut. Ziel des Projektes war die Erforschung und Entwicklung von Dekontaminierungsverfahren für mobile und in Einbaulage verbleibende Holzobjekte unter Berücksichtigung aufliegender Oberflächenveredlungsschichten (z.B. Farbfassungen, Polituren).

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Unter dem Aspekt des erreichten Grades der Dekontaminierung bei weitgehendem Erhalt der Originalsubstanz wurden durch die beteiligten Kooperationspartner folgende Varianten im Labor- und Pilotmaßstab untersucht:

- Anwendung mechanischer und thermischer Verfahren zur Verringerung des Wirkstoffgehaltes. Überprüfung von Schäumen, Hochfrequenz, Haftfolien und adsorbierenden Textilien auf ihre Eignung
- Entfernung von Holzschutz- und Holzfestigungsmitteln durch kulturgutverträgliche Lösemittel unter Verwendung von Tauchbädern, Kompressen, Gelen, Pasten und sonstigen reversiblen Filmbildnern
- Entwicklung und Testung von Maskierungsmitteln für CKW-haltige Untergründe auf Naturstoffbasis
- Extraktion historischer Holzschutz- und Holzfestigungsmittel mittels superkritischer Gase
- Detoxifizierung CKW-haltiger Holzschutzmittel durch substratabbauende Pilze und deren Enzyme.

Weiterhin wurden ein Pilotversuch zur Entfernung von DDT und Lindan aus den farblich gefaßten Holzbauteilen der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1) sowie ein Austausch des Öl/Harz-Festigungsmittels an Prüfkörpern aus einem Führungsbrett vom Heiligen Grab im Dom zu Zwickau (Modellobjekt 2) durchgeführt.



Ergebnisse und Diskussion

Aus den analytischen Untersuchungen geht hervor, daß der Gehalt an Wirkstoffen auf CKW-Basis von der Holzoberfläche zum Holzinneren stark absinkt und in den äußeren 1-3 mm am höchsten ist. Demzufolge muß die Entgiftung nicht unbedingt den gesamten Holzkörper umfassen.

a) Mechanische und thermische Entfernung

Sowohl durch die Anwendung von speziellen Staubsaugern, aber auch Haftfolien und befeuchteten Geweben konnten Ausblühungen von DDT auf farblich gefaßtem Kulturgut weitgehend entfernt werden. Diese Verfahren eignen sich jedoch nur bei Objekten mit Farbfassungen, die noch fest auf dem Träger haften. Mit den Haftfolien und Adsorptions-Textilien lassen sich jeweils nur begrenzte Bereiche der Oberfläche dekontaminieren. Die Anwendung von Hochfrequenz führt zwar zu einer Erhöhung des Dampfdrucks von DDT und Lindan, die Ausgasungsrate liegt aber bezogen auf die Zeiteinheit noch zu niedrig. Die Entwicklung geeigneter Geräte wird als langwierig eingeschätzt. Aussichtsreich erscheint dagegen der Einsatz von Schaumschichtbildnern auf der Basis von Tensiden bzw. das Abstrahlen der kontaminierten Oberflächen mit CO₂-Trockeneis (Kryo-Verfahren) für fest verankerte Holzbauteile ohne und mit Farbfassung.

b) Der Gehalt an CKW-Wirkstoffen in mobilen Holzobjekten läßt sich in Tauchbädern mit Hilfe organischer Lösemittel stark reduzieren. Problematisch ist aber die Entsorgung und Aufarbeitung der kontaminierten Lösemittel. Außerdem wurde beobachtet, daß nach der Lösemittelbehandlung im Verlaufe von 1-2 Jahren erneut eine Schleierbildung durch im Holz verbliebene Wirkstoffreste auftrat. Vorteilhaft erscheint dagegen der Einsatz von Gelen und Pasten, weil damit nicht das gesamte Holzgefüge mit Lösemitteln beaufschlagt wird und dennoch eine Wirkstoffreduktion eintritt. Die bisher ermittelten aussichtsreichen Präparate lassen sich auch auf fixe Holzbauteile mit vertikalen Flächen infolge ihrer ausreichenden Haftung anwenden. Die Gele und Pasten können leicht wieder entfernt und entsorgt werden.

c) Die Palette der bisher bekannten Maskierungsmittel auf der Grundlage von Naturharzen zur Behandlung mit PCP und Lindan belasteter Holzuntergründe wurde auf den Schadstoff DDT erweitert und speziell abgestimmt. Weiterhin wurde ein nichtglänzendes Maskierungssystem entwickelt, das für kontaminierte Konstruktionshölzer im Dachbereich, aber auch Arbeits- und Wohnbereich von Gebäuden eingesetzt werden kann. Der Auftrag der Maskierungsmittel auf die Holzoberfläche bewirkt eine deutliche Absenkung der Schadstoffemission.

d) Für demontierbare Holzbauteile und mobiles Kunstgut ist eine Extraktion der Schadstoffe mit superkritischem Kohlendioxid in bereits existierenden technischen Anlagen prinzipiell möglich. Beispielsweise kann der Lindan-Gehalt in Holz in relativ kurzer Zeit um 90 % vermindert werden. Auf Grund der Ergebnisse des Pilotversuches sind bei Vollholz jedoch noch weiterführende Untersuchungen zur Konditionierung der Objekte vor und nach der CO₂-Extraktion notwendig.

e) Grundlagenuntersuchungen zur Detoxifizierung eines DDT- und Lindan-haltigen Holzschutzmittels haben gezeigt, daß bestimmte Weißfäulepilze über einen Abbaumechanismus für derartige Substanzen verfügen. In weiteren Versuchen muß jedoch geklärt werden, ob auch die isolierten Enzyme diesen Abbau bewirken und dabei in ihrer Anwendung auf ungefaßtes und gefaßtes Kulturgut keine Sekundärschäden verursachen.

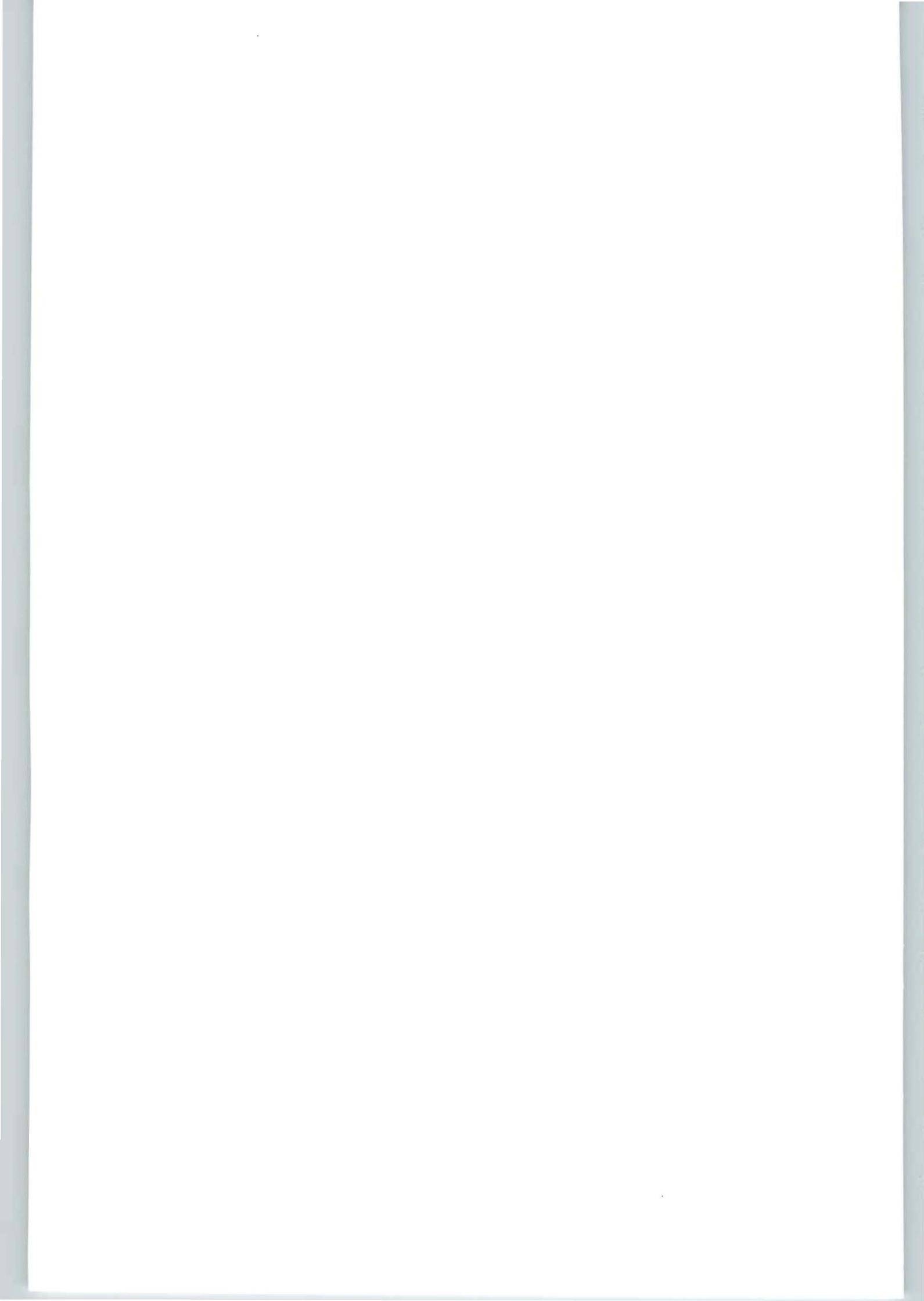
f) Alte, nicht völlig ausgehärtete Festigungsmittelgemische mit trocknenden Ölen und Harzen als Hauptkomponenten können aus dem Holz mit geeigneten Lösemitteln unter ständigem Rühren oder mit Ultraschallunterstützung ausgelaugt und durch ein neues, acrylathaltiges Stabilisierungsmittel ersetzt werden. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des konsolidierten Holzes gewährleisten die Standsicherheit größerer Holzbauteile.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die innerhalb des Projektes beabsichtigten Forschungsaktivitäten waren bisher Gegenstand von zwei Kurzbeiträgen in den Zeitschriften „Restaurio“ und „Holz-Zentralblatt“. Zur Hochdruckextraktion mit Kohlendioxid wurde ein Patent angemeldet.

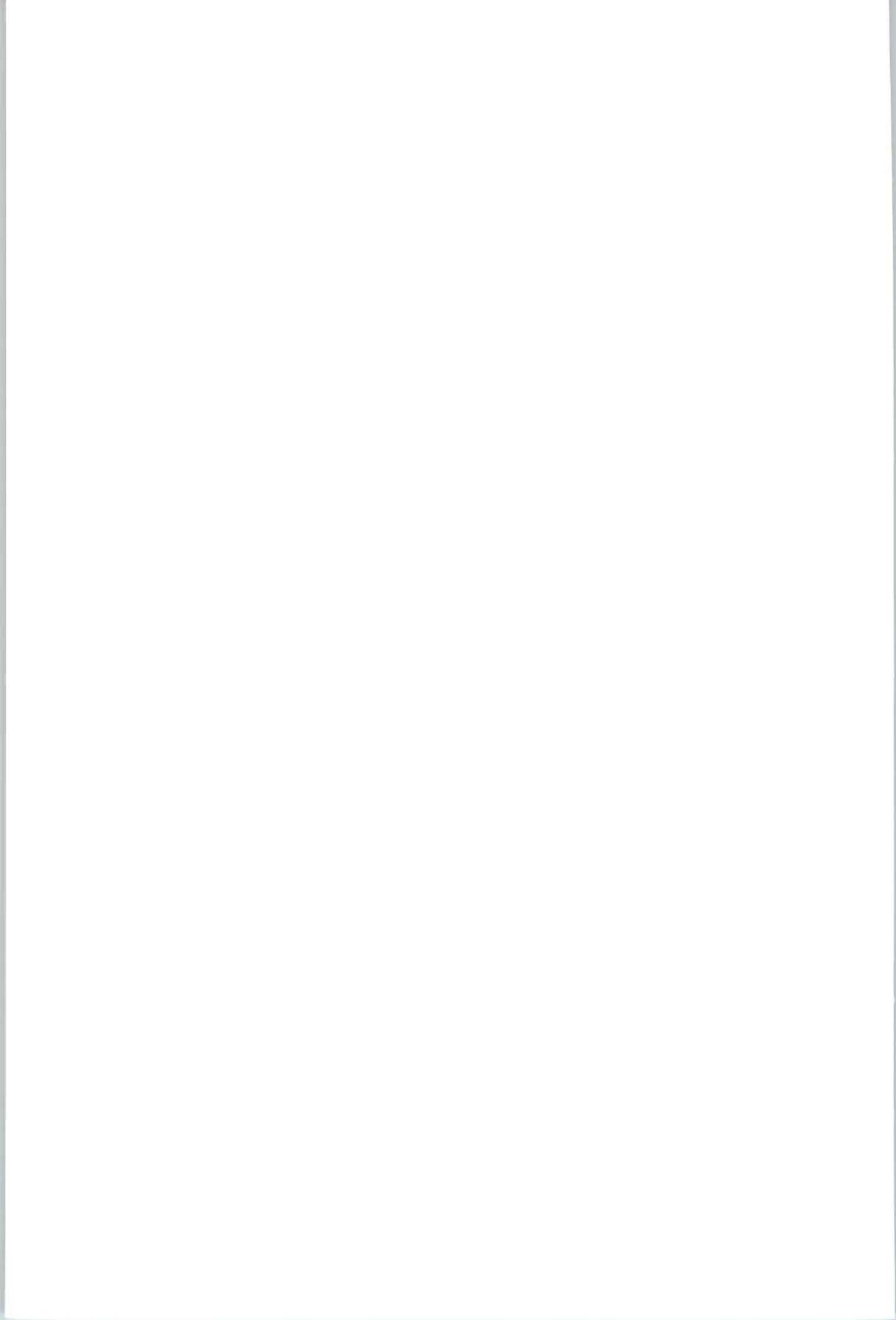
Fazit

Die bisherigen Ergebnisse von Testversuchen zeigen, daß sowohl an fest eingebauten Konstruktionshölzern als auch mobilem Kunst- und Kulturgut mit Farbfassungen eine signifikante Minderung der Schadstoffbelastung durch verschiedene Methoden möglich ist. In der 2. Projektphase müssen die Umsetzbarkeit der aussichtsreichsten Varianten in der Praxis überprüft und aufeinander abgestimmte, innovative Sanierungstechnologien entwickelt werden.



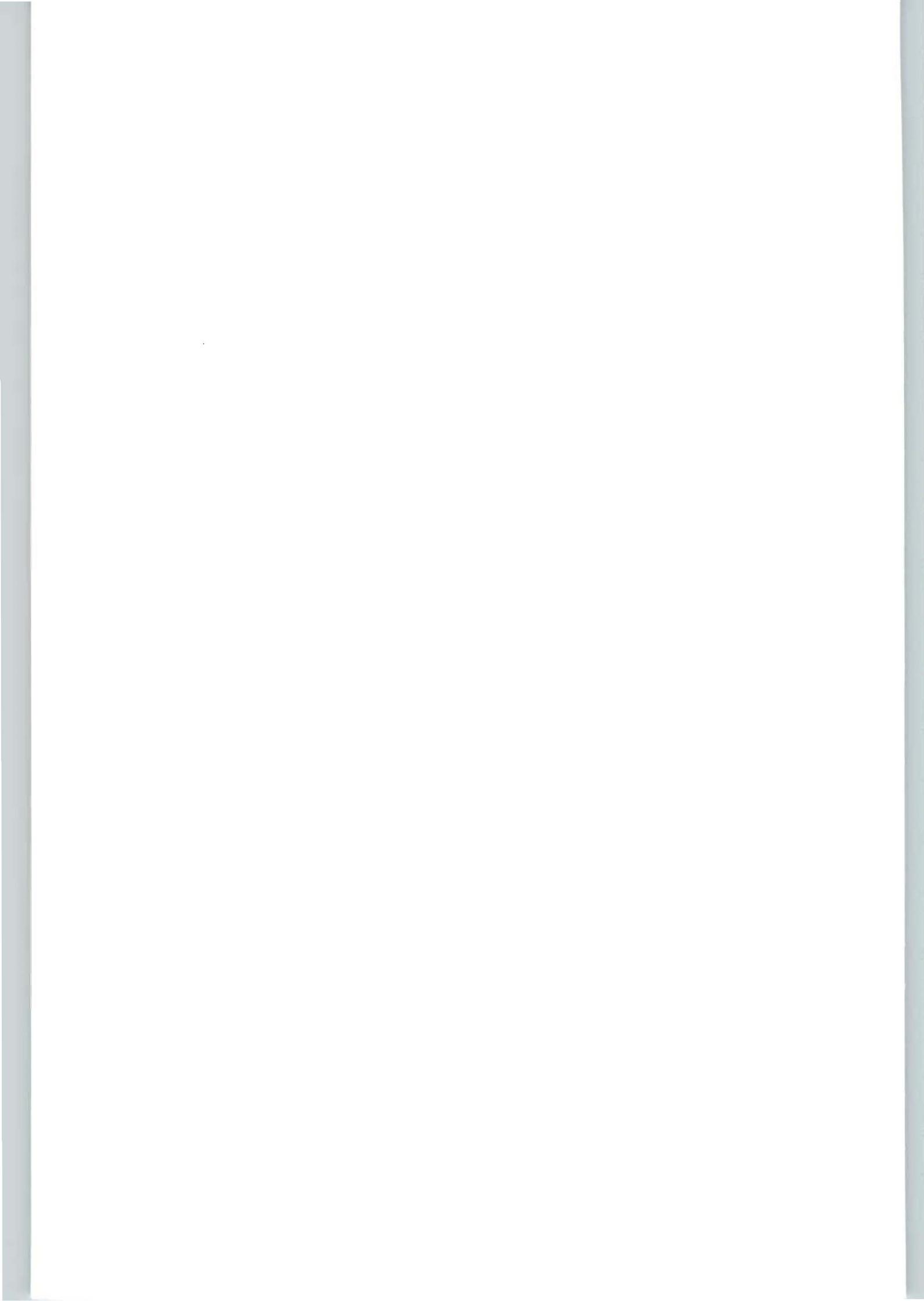
Inhaltsverzeichnis

	Seite	
0	Zusammenfassung	6
1	Einleitung	7
2	Hauptteil	10
2.1	Die Modellobjekte und ihre Kontaminierung	10
2.1.1	Modellobjekt 1: Kirche Blochwitz	10
2.1.2	Modellobjekt 2: "Heiliges Grab" im Dom zu Zwickau	11
2.2	Dekontaminierungsverfahren	13
2.2.1	Holzschutzmittel	13
2.2.1.1	Mechanische und thermische Dekontaminierung	13
2.2.1.2	Dekontaminierung durch organische Lösemittel	17
2.2.1.3	Entwicklung von Maskierungsmitteln	23
2.2.1.4	Detoxifizierung durch Enzyme	26
2.2.1.5	Dekontaminierung durch superkritische Gase	31
2.2.1.6	Restauratorische Entfernung der Holzschutzmittel- Wirkstoffe in der Kirche Blochwitz	38
2.2.2	Holzfestigungsmittel	41
2.2.2.1	Analytische Bestimmung und Extraktion des Festigungs- mittels vom "Heiligen Grab"	41
2.2.2.2	Restauratorische Entfernung des Holzfestigungsmittels vom "Heiligen Grab" und erneute Konsolidierung	48
3	Fazit	51
4	Literaturverzeichnis	53



Verzeichnis der Bilder und Tabellen

	Seite	
Bild 1	Kirche Blochwitz, Ansicht von Südwesten	10
Bild 2	“Heiliges Grab” im Dom zu Zwickau	12
Bild 3	DDT-Verteilung im Holz	19
Bild 4	Probenschema	32
Bild 5	Blick in den mit kontaminierten Brettern befüllten Extraktor	34
Bild 6	Wirkstoffausblühungen auf der Holzbalkendecke der Kirche Blochwitz	39
Bild 7	Füllung und Stabilisierung von insektenzerstörtem Holz mit einem Gemisch aus Hohlglaskugeln und Paraloid B 72	50
Tabelle 1	Schadstoffgehalte im Filtersystem	15
Tabelle 2	DDT-Auslaugung durch Lösemittel	20
Tabelle 3	Verdickungsmittel	21
Tabelle 4	Zusammensetzung der Pasten	22
Tabelle 5	Dekontaminierung von DDT durch Pasten	22
Tabelle 6	Schadstoffgehalte [ng/m ³] vor und nach der Maskierung mit dem BASKO-System Nr. 730	24
Tabelle 7	PCP-Emission vor und nach der Behandlung mit Mattlacken (“Bio-Check PCP-Test”)	26
Tabelle 8	Abbau von DDT und Lindan in Schüttelkulturen	28
Tabelle 9	Enzymatische Spaltung von DDT und Lindan	29
Tabelle 10	DDT- und Lindangehalt in enzymbehandeltem, unzerkleinertem Dielenholz	30
Tabelle 11	Schadstoffgehalte [mg/kg] vor und nach der Extraktion in Abhängigkeit von der Probenlage	33
Tabelle 12	Versuchsprogramm zur Kohlendioxid-Hochdruckextraktion	34
Tabelle 13	Schadstoffgehalt [mg/kg] des Brettes F12 vor und nach der Extraktion in der Laboranlage des IGV und der industriellen Anlage in Wolnzach	37
Tabelle 14	Extraktionsvermögen verschiedener Lösemittel bei Anwendung von Ultraschall	44
Tabelle 15	Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung	47



0 Zusammenfassung

Im Verlaufe der 1. Projektphase wurden folgende Dekontaminierungsvarianten im Labor- und Technikumsmaßstab für organolösliche Holzschutz- und Holzfestigungsmittel am Beispiel zweier Modellobjekte untersucht:

- Mechanische und thermische Dekontaminierung
- Maskierung kontaminierter Holzoberflächen
- Auslaugung unter Verwendung von Lösemitteln
- Detoxifizierung durch Enzyme
- Dekontaminierung mit superkritischen Gasen

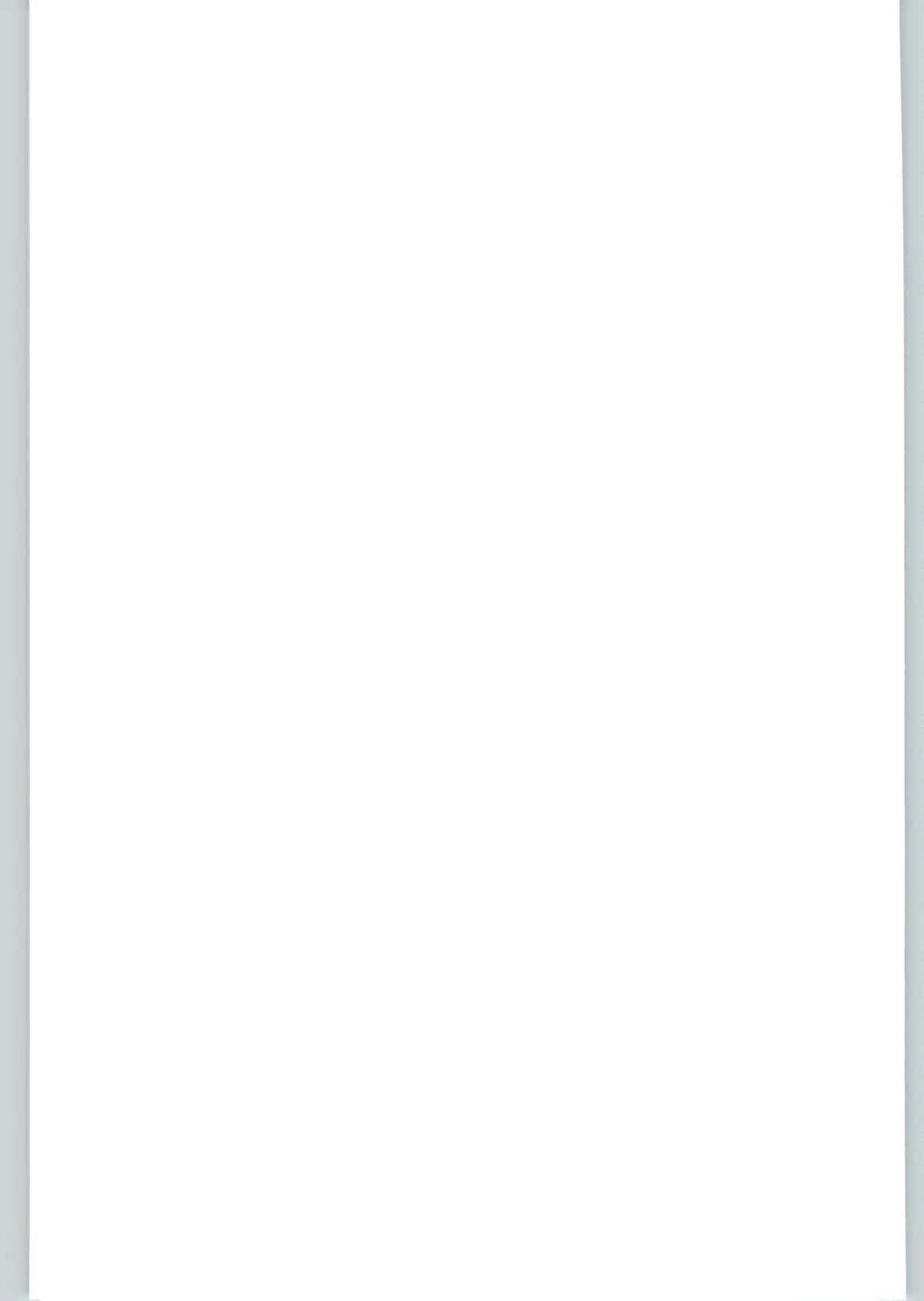
Bei den beiden Modellobjekten handelte es sich um die mit DDT und Lindan ("Hylotox 59") kontaminierte Dorfkirche Blochwitz bei Großenhain und um das mit einem ölig-harzigen Festigungsmittel behandelte "Heilige Grab" im Dom zu Zwickau.

An der Erarbeitung der Forschungsergebnisse waren folgende Partner beteiligt:

- Firma Bautenschutz und Hygienesdienstleistung GmbH Langebrück
- Firma LIVOS-Pflanzenchemie Wieren
- Materialprüfungsamt des Landes Brandenburg, Außenstelle Eberswalde
- Institut für Holztechnologie GmbH Dresden
- Institut für Getreideverarbeitung GmbH Bergholz-Rehbrücke
- Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor
- Restauratorenvereinigung Bendin/Rieß, Dresden
- Restauratorenvereinigung Preuß/Jakob/Wehrsig, Scharfenberg/Berlin

Durch die Anwendung spezieller Staubsauger, von Haftfolien und Adsorptions-Textilien konnten Biozid-Ausblühungen auf ungefaßten und fest haftenden, gefaßten Holzoberflächen weitgehend entfernt werden. Testversuche ergaben, daß mit Schaumschichtbildnern eine starke Minderung der Oberflächen-Kontamination durch organolösliche Holzschutzmittel zu erwarten ist. Mit Lösemittel-Tauchbädern ließen sich bis zu 89% des im Holz enthaltenen DDT auslaugen. Da jedoch ca. 90 % des Wirkstoffes in den ersten 12 mm unter der Holzoberfläche enthalten sind, erschien auch der Einsatz von Adsorptionsschichten aussichtsreich. Dabei gelang es, den DDT-Gehalt um 74 % zu reduzieren. Es wurde nachgewiesen, daß ein bereits im Handel angebotenes Maskierungsmittel auch für die Anwendung auf DDT-haltigen Untegründen geeignet ist und eine deutliche Schadstoffreduzierung bewirkt. Zur Erweiterung des Einsatzgebietes in der Denkmalpflege wurde das hochglänzende Maskierungsmittel mit einem neu entwickelten Mattlack kombiniert. Bestimmte Weißfäulepilze und die daraus isolierten Enzymsysteme waren prinzipiell in der Lage, DDT- und Lindan-haltige Substrate anzugreifen und abzubauen. Durch die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid ließen sich bis zu 90 % des Lindans und bis zu 75 % des DDT aus transportablen Holzobjekten (ohne und mit Fassung) entfernen. Historische Festigungsmittel auf Öl/Harz-Basis konnten durch zirkulierende Lösemittel oder Ultraschallextraktion ausgelaugt und die Objekte ohne Formveränderungen erneut durch Acrylatlösungen stabilisiert werden.

Die bisherigen Ergebnisse können nicht nur im musealen und denkmalpflegerischen Bereich, sondern auch zur Sanierung von kontaminierten Altbauten sowie Arbeits- und Wohnräumen genutzt werden. Das Projekt wird durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt gefördert (Az 08118).



1 Einleitung

In der Vergangenheit ist Kunst- und Kulturgut im Bereich der Denkmalpflege und Museen häufig mit stark humantoxischen und umweltgefährdenden **Holzschutzmitteln** (HSM), aber auch objektunverträglichen **Holzfestigungsmitteln** (HFM) behandelt worden. Als sehr schwerwiegend und folgenreich hat sich der Einsatz von Organochlorverbindungen wie DDT, γ -HCH (Lindan), PCP, Na-PCP und Chlornaphthalenen als Wirkstoffe in den HSM erwiesen. Viele historische Gebäude (z.B. Kirchen) und deren Interieur, aber auch Museumsdepots mit ihren Sammlungsbeständen, zeigen eine enorme Schadstoffbelastung. Zahlreiche Sakral- und Profanbauten in den neuen Bundesländern sind besonders betroffen, weil dort - oftmals in unzulässig hoher Menge - ein DDT/HCH-haltiges Holzschutzmittel mit der Bezeichnung "Hylotox 59" ausgebracht worden ist. Kunstobjekte, die durch holzerstörende Insekten befallen waren, wurden in der Regel ebenfalls mit diesem bekämpfend und vorbeugend wirkenden, öligen HSM behandelt. Gegenwärtig ist die Tatsache zu verzeichnen, daß das im "Hylotox 59" enthaltene DDT aus den meisten Objekten wieder ausblüht und sich auf ihrer Oberfläche in kristalliner Form abscheidet. Abgesehen von einer Erhöhung der Raumluftkonzentration durch die mangelhafte Fixierung der Wirkstoffe sind notwendige Restaurierungsmaßnahmen an diesen kontaminierten Objekten praktisch unmöglich. Daher ist es dringend erforderlich, effektive Entgiftungstechnologien zu entwickeln.

Neben den historischen Holzschutzmittel-Wirkstoffen bereiten auch Alt-Holzfestigungsmittel in der Restaurierung von Kunst- und Kulturgut große Probleme. Bei früheren Restaurierungen wurden oftmals zur Stabilisierung stark insektenzerstörter Objekte Gemische von fetten Ölen, Naturharzen und -wachsen benutzt. Besonders häufig dienten Leinöl und Holzöl als Lösemittel für die Harzkomponenten. Derartige Öle härten im Holzinneren nie völlig aus, erweichen die Holzsubstanz, treten bei Klimaschwankungen an der Oberfläche des Objektes aus und unterliegen im Laufe der Zeit häufig einer Desmolyse (Ranzigwerden). Ein besonders typisches Beispiel ist das früher im Bereich des Landesamtes für Denkmalpflege Sachsen und an den Staatlichen Museen zu Berlin verwendete Holzfestigungsmittel "Puckelin". Das "Puckelin" wurde Anfang der zwanziger Jahre formuliert, in der Rezeptur laufend modifiziert und nach dem 2. Weltkrieg mit DDT und HCH als Insektizid zur Konsolidierung von Kunstwerken benutzt. Auf Grund der genannten Nachteile sind mit derartigen Öl/Harz-Gemischen gefestigte Kunstobjekte in

ihrem Bestand nur zu retten, wenn diese Gemische entfernt und durch alterungsbeständigere Festigungsmittel ersetzt werden.

Ausgebaute, schadstoffhaltige Althölzer werden bisher in der Industrie einer stofflichen oder energetischen Verwertung zugeführt. Der Ausbau kontaminierter Holzbauteile in Gebäuden ist aus ökonomischer Sicht nur als letzte Möglichkeit anzusehen und bei denkmalgeschützten Objekten mit erhaltenswerter Bausubstanz nicht immer realisierbar. Für Kunst- und Kulturgut besteht die Forderung darin, die toxischen Holzschutzmittel-Bestandteile zu entfernen, ohne daß weitere Veränderungen am Einzelobjekt eintreten. Der bisher erreichte Stand von Wissenschaft und Technik in der Anwendung von Dekontaminierungsverfahren ist besonders im Hinblick auf Kunst- und Kulturgut als äußerst dürftig zu bezeichnen. Von belasteten Holzbauteilen in historischen Gebäuden wird der Staub abgesaugt und die Oberfläche naß oder trocken gereinigt. Sind die Konstruktionshölzer ausreichend stark dimensioniert, dann ist auch ein Abhobeln der Mantelflächen möglich. Die abgehobelten Späne sind Sondermüll. Die Balken können auch mit dampf- und durchlässigen Folien ummantelt oder mit einem filmbildenden Maskierungsmittel behandelt werden. Bekannt geworden sind z.B. Maskierungsmittel mit Acrylharzen bzw. mit Naturharzen (z.B. Schellack). Im Rahmen der industriellen Entsorgung von belasteten Althölzern wird auch an der stofflichen Verwertung bzw. Kompostierung durch Pilze und Bakterien gearbeitet. Eine Übertragung der Abbauvorgänge auf fest eingebautes Vollholz mit dem Ziel einer Dekontaminierung ist bisher noch nicht durchgeführt worden. An mobilem Kunst- und Kulturgut ohne und mit Farbfassung hat es vereinzelt Versuche gegeben, vorhandene Holzschutz- und Holzfestigungsmittel mit organischen Lösemitteln auszulaugen bzw. zu extrahieren. Der Wirkungsgrad solcher Maßnahmen ist u.a. abhängig vom Lösemittel, der Temperatur und der Dauer der Behandlung. Es muß sichergestellt werden, daß die verwendeten Lösemittel Oberflächenveredlungsschichten nicht angreifen.

Ausgehend von einer genauen analytischen Erfassung und Charakterisierung der im Material enthaltenen Holzschutz- und Holzfestigungsmittel sollten für Kunst- und Kulturgut geeignete, innovative Dekontaminierungsverfahren gefunden und in einer 1. Phase im Labor- bzw. Technikumsmaßstab auf ihre Wirksamkeit getestet werden. In der sich anschließenden 2. Phase war dann die Umsetzung der aussichtsreichsten Varianten vorgesehen. Es sollten sowohl Dekontaminierungstechnologien für in Einbaulage verbleibende Hölzer als auch ortsveränderliche Holzobjekte entwickelt werden. Dabei waren eventuell auf der Holzoberfläche vorhandene Farbfassungen, Metallauflagen, Lacke und

Polituren zu berücksichtigen. Die Wirkstoffkonzentration in den Objekten sollte nur soweit gesenkt werden, daß keine Ausblühungen mehr auftreten, Mensch und Umwelt nicht mehr akut gefährdet werden und trotzdem noch ein ausreichender vorbeugender Schutz gegen erneuten Schädlingsbefall gewährleistet ist. Bei der Entfernung der historischen Öl/Harz-Gemische wurden solche Methoden favorisiert, die einen simultanen Austausch des alten Konsolidierungsmittels gegen ein neues Mittel unter Erhalt des überkommenen Holzgefüges zum Ziele hatten.

Wegen der weitgespannten Thematik erschien es in der 1. Projektphase notwendig, möglichst viele potentielle Dekontaminierungsvarianten im Hinblick auf ihren Wirkungsgrad zu untersuchen. Hierfür war die Mitwirkung zahlreicher Kooperationspartner erforderlich. Die Arbeitsplanung erfolgte nach Forschungsschwerpunkten, die von den Kooperationspartnern weitgehend selbständig bearbeitet wurden. Folgende Institutionen und Arbeitsgruppen waren beteiligt:

1. **Mechanische und thermische Dekontaminierung der HSM**

Fa. Bautenschutz und Hygienesdienstleistung GmbH, Langebrück. Bearbeiter: Herr Föckel

2. **Dekontaminierung der HSM unter Verwendung von organischen Lösemitteln**

Materialprüfungsamt Brandenburg, Außenstelle Eberswalde. Bearbeiter: Herr Dr. Wegner

3. **Entwicklung von Maskierungsmitteln für HSM**

Fa. LIVOS, Wieren. Bearbeiter: Frau Dr. Eggers

4. **Detoxifizierung von HSM durch Enzyme**

Institut für Holztechnologie GmbH, Dresden. Bearbeiter: Herr Dr. Wagenführ, Herr Aehlig, Frau Kruse

5. **Eliminierung von HSM durch superkritische Gase**

Institut für Getreideverarbeitung GmbH, Bergholz-Rehbrücke. Bearbeiter: Herr Franke, Frau Mrowietz

6. **Restauratorische Entfernung der HSM-Wirkstoffe in der Kirche Blochwitz (Modellobjekt 1)**

Restauratorenngemeinschaft Bendin/Rieß

7. **Analytische Bestimmung und Extraktion des HFM aus Holzbauteilen des "Heiligen Grabes" im Dom zu Zwickau (Modellobjekt 2)**

Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor. Bearbeiter: Herr Dr. Unger, Herr Wunderlich

8. **Restauratorische Entfernung des HFM aus Holzbauteilen des "Heiligen Grabes" und seine erneute Konsolidierung**

Restauratorenngemeinschaft Preuß/Jakob/Wehrsig

2 Hauptteil

2.1 Die Modellobjekte und ihre Kontaminierung

2.1.1 Modellobjekt 1: Kirche Blochwitz

Vor Beginn der F/E-Arbeiten wurden in Absprache mit der DBU und dem Landesamt für Denkmalpflege Sachsen zwei Modellobjekte ausgewählt, die typisch für die Kontaminierung von Kunst- und Kulturgut mit organolöslichen Holzschutz- und Holzfestigungsmitteln in den neuen Bundesländern sind. Das Modellobjekt für die Kontaminierung mit organolöslichen Holzschutzmitteln war die Dorfkirche Blochwitz in der Nähe von Großenhain in Sachsen (Bild 1). Die 1220 erstmals urkundlich erwähnte romanische Saalkirche hat in der Gotik, Renaissance und im Barock zahlreiche bauliche und ausstattungsseitige Veränderungen erfahren. Von besonderer Bedeutung waren die Mitte des 17. Jahrhunderts erfolgten Umbauarbeiten. Die Kirche erhielt ein neues Dachgebälk mit bemalter Holzbalkendecke und eine Empore.



Bild 1: Kirche Blochwitz, Ansicht von Südwesten

Infolge eines starken, aktiven Insektenbefalls der Holzbauteile im Dach- und Innenraum der Kirche wurde Anfang 1960 eine Bekämpfung mit dem DDR-Holzschutzmittel "Hylotox 59" vorgenommen. "Hylotox 59" enthielt 3,5 % technisches DDT und 0,5 % Lindan als

insektizide Wirkstoffe, gelöst in einem Kohlenwasserstoffgemisch mit der Bezeichnung "Laval 300", dem 0,5 % iso-Bornylacetat und 0,25 % Terpentinöl zugesetzt waren. Das "Laval 300" bestand hauptsächlich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, ca. 15 % Aromaten und 10-30 % Naphthenen und hatte einen Siedebereich von 220-230 °C. Während die Wirkstoffgehalte über den gesamten Zulassungszeitraum des Mittels gleich blieben, war das Lösemittel aus Gründen der Verfügbarkeit gelegentlichen Veränderungen unterworfen. Die für eine bekämpfende Wirkung notwendigen Einbringmengen von 300 bis 350 g Schutzmittel/m² Holzoberfläche dürften im Falle der Kirche Blochwitz überschritten worden sein, weil das "Hylotox 59" offensichtlich im Dach- und Deckenbereich in großen Mengen versprüht wurde. Gegenwärtig sind auf der gesamten Holzbal-kendecke, der Empore und dem Gestühl sowohl lokale als auch großflächige, weiße Ausblühungen zu verzeichnen. Die Analysen durch das Materialprüfungsamt Brandenburg, Außenstelle Eberswalde, das Institut für Getreideverarbeitung Bergholz-Rehbrücke und das Institut für Holztechnologie Dresden haben übereinstimmend ergeben, daß es sich um DDT handelt. Das Ausmaß der Kontaminierung wird von der Restauratorngemeinschaft Bendin/Rieß in der Dokumentation zur Kirche Blochwitz detailliert dargelegt (vgl. Abschn. 2.2.1.6). Aus dieser Dokumentation geht weiterhin hervor, daß die vollständige Restaurierung der Kirche Blochwitz ohne vorherige Dekontaminierung nicht in Angriff genommen werden kann. Daher war die Entwicklung geeigneter Methoden für die Dekontaminierung von ungefaßten und farblich gefaßten, ortsfesten und mobilen Holzbauteilen zwingend notwendig.

2.1.2 Modellobjekt 2: "Heiliges Grab" im Dom zu Zwickau

Das "Heilige Grab" im Dom zu Zwickau wurde 1507 geschaffen (Bild 2). Es handelt sich dabei um ein von gotischen Maßwerkfialen und Wänden mit durchbrochenem Rankende-kor umgebenes Holzgehäuse. In ihm liegt das Abbild des Leichnams Christi. Bereits Anfang des 19. Jahrhunderts wies das ursprünglich fast völlig aus Lindenholz gefertigte und mit farbiger Fassung versehene Werk schwere Schäden durch holzzerstörende Insekten auf. Eine Wiederherstellung wurde 1833 und 1839/40 veranlaßt. Dabei fiel offensichtlich die farbige Fassung zum Opfer, schwer zerstörte Teile wurden ersetzt und die besser erhaltenen Holzpartien konserviert. 1956 ist das "Heilige Grab" erneut in-standgesetzt worden.

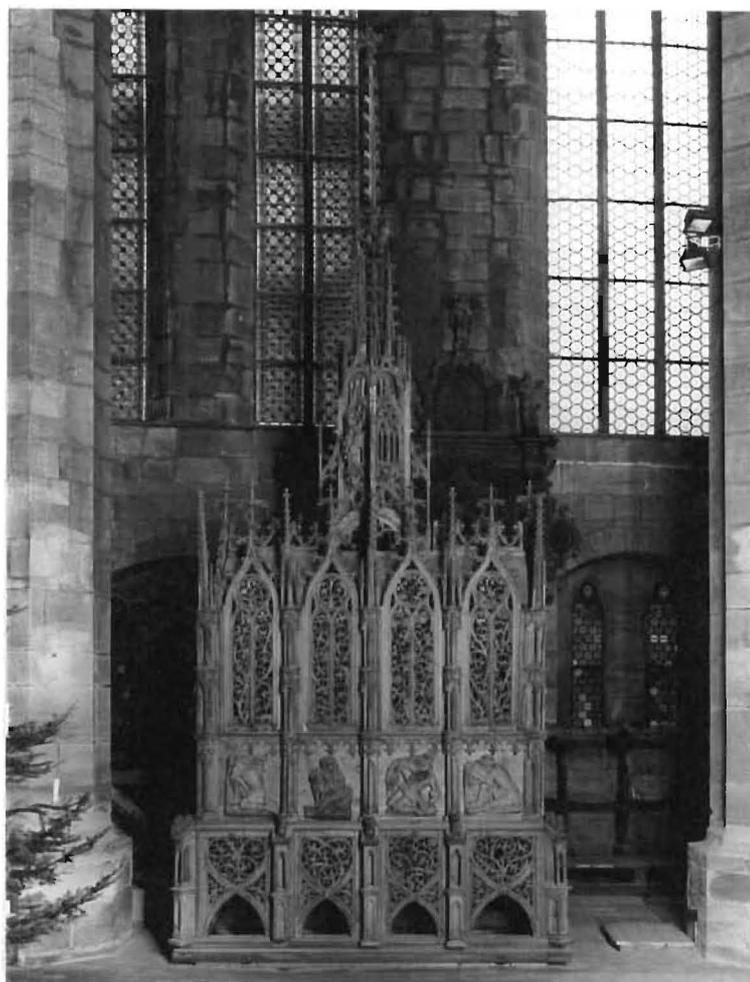


Bild 2: "Heiliges Grab" im Dom zu Zwickau

Wann das ölig-harzige Festigungsmittel in die Holzteile eingebracht wurde, ist nicht definitiv nachweisbar. Im 19. Jahrhundert und Anfang des 20. Jahrhunderts waren Gemische von trocknenden Ölen wie Leinöl und Tungöl mit Naturharzen sowie Wachs-Naturharz-Mischungen (z.B. aus Bienenwachs und Kolophonium) zur Festigung besonders beliebt. 1925/26 verkaufte der Dresdener Restaurator Otto Puckelwartz ein Festigungsmittel mit der Bezeichnung "Puckelin". Dieses Mittel kam bei zahlreichen Objekten im Bereich der Denkmalpflege Sachsens und darüber hinaus zum Einsatz. Es bestand nach Literaturangaben aus Leinölfirnis, Bernsteinlack und Campheröl.

Möglicherweise verwendete Otto Puckelwartz sein Mittel auch zur Festigung des Epitaphs Teuffel aus dem Zwickauer Dom, da er diesen 1937 restauratorisch mit bearbeitet hat. Ob das "Heilige Grab" ebenfalls mit "Puckelin" gefestigt worden ist, bleibt fraglich. Der Sohn von Otto Puckelwartz, Hans Puckelwartz, hat vermutlich nach 1960 in Zusammenarbeit mit dem ehemaligen VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt ein neues, puckelin-ähnliches Produkt folgender Zusammensetzung formuliert: 41 % Kolophonium, 45 %

Tersilven, 10 % Chlorkogasin, 3,3 % DDT und 0,7 % Lindan. 1959 war übrigens vom gleichen Betrieb das "Hylotox 59" auf den Markt gebracht worden. Die Ähnlichkeit der Insektizidgehalte ist daher nicht weiter verwunderlich. Mit dem kombinierten Holzschutz- und Holzfestigungsmittel sind zahlreiche Holzobjekte der Staatlichen Museen zu Berlin (Ost) behandelt worden, da dort H. Puckelwartz als Chefrestaurator tätig war.

Das in der originalen Holzsubstanz des "Heiligen Grabes" enthaltene ölig-harzige Festigungsmittel hat im Laufe der Zeit das Trägermaterial stark erweicht und dadurch zunehmend geschwächt. Das Holz ist an einigen Stellen so weich, daß es mit dem Messer geschnitten werden kann. Offensichtlich hat es nach der Konservierung der Holzbauteile des "Heiligen Grabes" mit dem leinölartigen Festigungsgemisch eine Massezunahme infolge der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft gegeben. Die Teile sind schwer, ohne die nötige Tragfähigkeit zu besitzen. Schrauben finden keinen Halt in der aufgeweichten Holzsubstanz. Deshalb mußte nach Wegen gesucht werden, das Festigungsmittel im Holz entweder nachträglich zu härten oder schonend zu entfernen und gleichzeitig die Holzsubstanz erneut zu stabilisieren. Voraussetzung war eine genaue chemische Untersuchung der Bestandteile des alten Festigungsmittels.

2.2 Dekontaminierungsverfahren

2.2.1 Holzschutzmittel

2.2.1.1 Mechanische und thermische Dekontaminierung

(Fa. Bautenschutz und Hygienesdienstleistung Langebrück)

Für die Dekontaminierung mit Insektiziden wie DDT und Lindan behandelter ortsfester oder ortsveränderlicher ungefaßter oder farblich gefaßter Holzobjekte bzw. Holzbauteile kommen prinzipiell folgende Verfahren in Betracht:

- Trockenreinigung mittels Staubsauger zur Entfernung des mit Insektiziden beladenen Schmutzes bzw. Staubes
- Abwaschen der Ausblühungen bei gleichzeitigem Absaugen der insektizid- und schmutzbeladenen Waschflüssigkeit (Wasser)
- Feuchtreinigung der Oberflächen mit Spezialtextilien zur Beseitigung der Ausblühungen
- Reinigung der kontaminierten Oberflächen mittels Schaumbildnern
- Pulver-Strahlverfahren mit mineralischen Strahlmitteln zur Eliminierung schwer entfernen-

- barer Ausblühungen bei gleichzeitiger Absaugung des kontaminierten Strahlmittels
- Strahlreinigung der Oberfläche mittels Trockeneis (Kryo-Verfahren)
 - Reinigung der Oberflächen unter Verwendung von Haftfolien und Abziehlacken
 - Säuberung oder Abtragung der kontaminierten Oberflächen durch Einsatz von Ultraschall
 - Laserreinigung und -abtragung der kontaminierten Oberflächenareale
 - Heißluft-, Hochfrequenz- oder Mikrowellenerwärmung des Holzes zur Erhöhung des Dampfdruckes der Insektizide bei simultaner Absaugung, ggf. in Kombination mit einer Feuchtezufuhr.

Die Entfernung von Ausblühungen und die Auslaugung des kontaminierten Holzes unter Verwendung organischer Lösemittel wird unter Abschn. 2.2.1.2 behandelt.

Bei der Überprüfung der Eignung der Verfahren wurde darauf geachtet, ob bereits auf dem Markt befindliche Geräte direkt oder in modifizierter Form eingesetzt werden können.

Die Untersuchung ausgewählter Dekontaminierungsverfahren brachte folgende Ergebnisse:

Trockenreinigung mit Spezialstaubsauger

Für die probeweise Trockenreinigung ungefaßter und gefaßter Hölzer des Blasebalg-raumes in der Kirche Blochwitz wurde der Bodenstaubsauger "Tiger" der Fa. Vorwerk, Wuppertal, getestet. Der Staubsauger besitzt ein Vierfach-Filterssystem (1. doppelwandige Filtertüte, 2. Sicherheitsfilter, 3. Aktiv-Filter-System, 4. Hygiene-Mikrofilter) mit dem TÜV-Zertifikat für Allergiker. Für die Säuberung der Oberflächen wurden verschiedene Düsen und Bürsten in Verbindung mit einer Luftdusche verwendet.

Die Ausblühungen wurden am besten mit der Teppichbürste und Luftdusche (6000 U/min) entfernt. An der Kontaktstelle der Bürste mit dem Brett waren mit bloßem Auge keine DDT-Kristalle mehr erkennbar. Fest haftende Farbfassungen blieben unbeschädigt. Die Schadstoffe wurden vom Vierfach-Filterssystem wirkungsvoll zurückgehalten, was folgende Analysenergebnisse belegen (Tab. 1).

Es zeigte sich, daß bei bereits gelockerten Farbfassungen die Borsten der Teppichbürste zu hart sind und noch modifiziert werden müssen. Außerdem kann die Drehzahl für die Luftdusche verringert werden.

Tabelle 1: Schadstoffgehalte im Filtersystem

Filter	DDT [mg/kg]	Lindan [mg/kg]
1. doppelwandige Filtertüte	1268,00	0,75
2. Sicherheitsfilter	2,90	-
3. Aktiv-Filter-System	3,80	0,01
4. Hygiene-Mikrofilter	0,03	-

Vakuum-Waschen mit kaltem Wasser

Für dieses Verfahren hat die Schweizer Firma GREGO AG ein Gerät mit der Bezeichnung "GREGOMATIC-Vakuum-Waschautomat" entwickelt, mit denen sich beeindruckende Reinigungseffekte erzielen lassen. Unterschiedliche Düsengestaltung ermöglicht den wirksamen Einsatz auf nahezu allen Oberflächenstrukturen. Schmutz und kristallisierte toxische Wirkstoffe auf der Holzoberfläche können unter Verwendung von Wasser bei gleichzeitigem intensivem Absaugen entfernt werden, wobei nur eine geringe Restfeuchte auf der Holzoberfläche zurückbleibt. Das Verfahren muß für Kunst- und Kulturgut noch getestet werden, insbesondere in Hinblick darauf, wie stark Farbfassungen auf Leim-, Casein- oder Eitempera-Basis durch das Wasser beeinträchtigt werden.

Feuchtreinigung der Oberflächen mit Spezialtextilien

Bestimmte im Handel erhältliche Spezialtextilien sind auf Grund der Kapillarkräfte in der Lage, gelöste Oberflächenkristallisate sicher zu binden. Durch Abwischen einer ungefaßten Holzoberfläche mit DDT-Kristallen unter Verwendung von Wasser konnten sehr gute Reinigungseffekte erzielt werden. Dagegen bildete sich beim Einsatz von Wundbenzin eine schmutzige, graue Schicht. Durch die Feuchtbehandlung wird die Aufwirbelung von Staub vermieden. Es besteht die Möglichkeit, aus den Spezialtextilien die Schadstoffe wieder auszuwaschen und sie erneut zu verwenden.

Reinigung der kontaminierten Oberflächen mittels Schaumbildnern

Es ist bekannt, daß anorganische und organische Wirkstoffe von Holzschutzmitteln durch Verschäumen ausreichend tief in das Holz transportiert werden können und der Schaum auch schwer zugängliche Partien von Holzbauteilen erreicht. Das Schaumverfahren hat sich mittlerweile einen festen Platz in der Hausschwammsanierung erobert. Mit den auf dem Markt befindlichen Geräten lassen sich Schäume mit Lamellenstruktur erzeugen, die gut auf der Holzoberfläche haften und nur langsam zerfallen.

Wenn sich Biozide durch Schaumbildner in das Holz transportieren lassen, dann muß es auch möglich sein, diese mittels geeigneter Schäume wieder zu entfernen. Vorausset-

zung ist allerdings, daß die Biozide nicht an die Holzsubstanz chemisch gebunden, sondern nur physikalisch eingelagert sind. Vom Schaum muß gefordert werden, daß er die organolöslichen Wirkstoffe aufnimmt und eine ausreichende Standzeit besitzt, die ein problemloses Absaugen ermöglicht.

Der Einsatz von Schaum ist dann besonders von Vorteil, wenn schwer erreichbare, kontaminierte Flächen (z.B. Holzbalken- u. Kassettendecken) gesäubert werden müssen. Erste Versuche waren erfolgversprechend, die Verarmung der Holzoberfläche an Schadstoffen muß jedoch noch weiter optimiert werden.

Strahlreinigung mit Kohlendioxid-Trockeneis - "Cryoclean"-Verfahren

Im Reinigungsgerät "CryoMax" werden angelieferte CO₂-Pellets in den Druckluftstrom eines Kompressors dosiert und durch eine Hochleistungsdüse mit hoher Geschwindigkeit auf die zu säubernde Oberfläche geschossen. Verkrustungen und fest haftender Schmutz werden u.a. infolge der auftretenden thermischen Spannungen abgelöst und vom Druckluftstrom weggeführt. In bezug auf die DDT-Ausblühungen sind Testversuche mit der Linde AG, Dresden, für die 2. Phase des Projektes an ungefaßten Konstruktionshölzern vorabgestimmt.

Dekontaminierung der Ausblühungen mittels Haftfolien

In der USA-Mikroelektronik werden unter der Bezeichnung "BASAMAT" hergestellte Haftfolien zur Partikelbeseitigung in Reinräumen eingesetzt. Die Haftfolie besteht aus 30 Lagen zäher Polyethylen-Folie mit einer Gesamtdicke von nur 1,5 mm und ist mit einem Hochleistungshaftmaterial sowie einem Bakterizid ausgerüstet. Bei Berührung der Matte bleiben sowohl Schmutz als auch bakterienbeladene Staubpartikel haften. Das Folienpaket wird in Abmessungen 1200 x 650 x 1,5 mm oder 1200 x 450 x 1,5 mm geliefert. Die Folien können geschnitten werden.

Ein Testeinsatz von Mustern hat an ungefaßten Holzbauteilen der Kirche Blochwitz die ausgezeichneten Gebrauchseigenschaften bestätigt. Die Folie nimmt sofort allen Oberflächenschmutz und die Ausblühungen auf und löst sich beispielsweise bei der Holzdeke nach einiger Zeit von selbst wieder. Die Verwendung der Haftfolien bei lockeren Farbfassungen ist allerdings problematisch.

Oberflächen-Dekontaminierung durch Ultraschall

Kleinere Bereiche lassen sich beispielsweise mit dem Ultraschallgerät "EMS Piezon Master 400" aus der Stomatologie reinigen. Verwendet wurde ein 5 mm breiter Spachtel, mit dem der Oberflächenbelag zusammengesoben und abgesaugt wurde. Der Reinigungseffekt war gut. Gefaßte Partien können auf diese Weise nur gereinigt werden,

wenn die Fassung noch fest auf dem Trägermaterial haftet.

Erwärmung des kontaminierten Holzes zur Erhöhung des Dampfdruckes und der Löslichkeit

In Analogie zur in-situ-Bodensanierung mittels hochfrequenter elektromagnetischer Felder sollte auch eine schnellere Dekontaminierung von im Holz enthaltenen, organischen Wirkstoffen durch die temperaturbedingte Erhöhung ihres Dampfdruckes möglich sein. Wie im Rahmen des Projektes festgestellt wurde (vgl. Abschn. 2.2.1.2), dringt der größte Teil des DDT aber nur etwa 10 bis 12 mm ins Holz ein. Daher ist eine Hochfrequenzerwärmung des Holzes von innen nach außen wenig effektiv, was auch experimentell bestätigt wurde. Eine deutlich bessere Wirkung läßt sich erzielen, wenn das Holz von außen erwärmt wird, wobei die verdunstenden Alt-Biozide durch einen befeuchteten oder lösemittelhaltigen Luftstrom aufgenommen und weggeführt werden. Testversuche hierzu müssen in der 2. Projektphase noch stattfinden.

Einschätzung der Ergebnisse

Kleinere Oberflächenareale mit Biozidausblühungen, die ungefaßt sind oder deren Farbfassung fest haftet, können mittels Ultraschall, Spezialtextilien oder Haftfolien zufriedenstellend saniert werden.

Größere Areale mit Ausblühungen lassen sich mit Spezialstaubsaugern effektiv dekontaminieren. Auch das Cryo-Verfahren könnte sich hierzu eignen. Eine Verarmung oder Eliminierung der Alt-Biozide in den äußeren Schichten des Holzes ist aber mit Hilfe dieser Verfahren praktisch nicht möglich. Dagegen erscheinen die Anwendung des Vakuum-Waschverfahrens, der Einsatz von Schäumen oder die Erwärmung der Holzbau- teile in Gegenwart eines wäßrig-feuchten oder lösemittelhaltigen Gasstromes zur Aufnahme der Schadstoffe aussichtsreich. Diese Verfahren sollten in der 2. Projektphase untersucht werden.

2.2.1.2 Dekontaminierung durch organische Lösemittel

(Materialprüfungsamt Brandenburg, Außenstelle Eberswalde)

Während die mechanischen und thermischen Dekontaminierungsverfahren vorwiegend der Entfernung der Wirkstoffausblühungen auf den Holzoberflächen dienen, sollte durch eine Auslaugung des Holzes mit organischen Lösemitteln auch das im Material enthaltene DDT und Lindan weitgehend eliminiert werden. Die nicht im Holz fixierten Wirkstoffe waren mit einem Lösemittelgemisch in die Objekte eingebracht worden, so daß ihr

Herauslösen durch organische Lösemittel als gangbarer Weg erschien. Die Lösemittel- auswahl mußte unter dem Aspekt der Löslichkeit der Wirkstoffe und der Indifferenz der Lösemittel gegenüber der Farbfassung erfolgen. Es sollten sowohl Verfahren zur Be- handlung mobiler Holzbauteile als auch ortsfester Holzeinbauten entwickelt werden. Im Vordergrund der Bemühungen standen

- die Beseitigung der Wirkstoffe aus mobilen Holzbauteilen durch Eintauchen in Löse- mittelbäder

und das

- Auslaugen bzw. Verarmen der oberflächennahen Bereiche fixer Holzbauteile mittels lösemittelhaltiger Kompressen, Pasten oder Gele.

Voraussetzung für die Beurteilung der Effizienz der einzelnen Verfahren war eine ge- naue Bestimmung der Wirkstoffverteilung im kontaminierten Holz der Kirche Blochwitz.

Analytische Untersuchung des kontaminierten Holzes der Kirche Blochwitz

Für die qualitative und quantitative Analyse wurden ein mit "Hylotox 59" behandeltes Fußbodenbrett aus Kiefer mit einem Querschnitt von ca. 250 mm (Breite) x 35 mm (Dicke) aus dem Dachbereich verwendet. Es fand sowohl eine Bestimmung der Zu- sammensetzung der Ausblühungen auf den Brettern als auch eine Erfassung der Wirk- stoffverteilung im Holz statt. Zur orientierenden Charakterisierung der Wirkstoffverteilung wurde ein Probekörper von 50 mm (Breite) x 35 mm (Dicke) x 10 mm (Länge) herausge- schnitten und von der Oberfläche beginnend 10 Schichten entnommen. Die Zerkleine- rung der einzelnen Schichten erfolgte manuell. Anschließend wurde mit n-Hexan fünf Stunden im Soxhlet-Apparat extrahiert, über Natriumsulfat filtriert und mittels Gas- chromatographie mit massenselektiver Detektion der Gehalt der Extrakte an DDT und Lindan analysiert.

Bei den auf dem Dielenbrett vorhandenen Ausblühungen handelte es sich um das insektizidaktive 4,4'-DDT. Lindan wurde nicht nachgewiesen. Dagegen lagen im Holz 4,4'-DDT, 2,4'-DDT, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD sowie Lindan vor.

Der untersuchte Prüfkörper aus dem Dielenbrett wies sowohl auf der Ober- als auch der Unterseite eine starke Belastung mit Holzschutzmittel auf. Erfahrungsgemäß ist dies durch Streichen oder Spritzen nicht zu erreichen, so daß hier von einer unsachgemäßen Anwendung hinsichtlich Behandlungsverfahren und Einbringmenge ausgegangen werden kann. Der Gesamtgehalt an 4,4'-DDT betrug 943 mg/kg, die Flächenbelastung 12,7 g/cm². Bei einer vorgeschriebenen Aufbringmenge von 350 g "Hylotox 59"/m² und einem Anteil von 70 % 4,4'-DDT am technischen Produkt würden sich lediglich 8,6 g/m²

ergeben. Der Lindangehalt im Dielenbrett lag mit 64 mg/kg recht niedrig, was auf den vergleichsweise hohen Dampfdruck der Substanz zurückzuführen ist. DDT und Lindan wurden in allen Schichten des Prüfkörpers nachgewiesen. Ca. 50-65 % der Gesamtmenge an 4,4'-DDT bei angenommen einseitigem Anstrich befanden sich in den ersten 2-3 mm, ca. 90-95 % in den ersten 11-12 mm des Holzes (Bild 3). Die hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe des "Hylotox 59" waren ab dem 2. mm in den Chromatogrammen in Spuren erkennbar, mit deutlichen Anteilen zwischen dem 11. und 30. mm und einem Maximum zwischen dem 16. und 26. mm. Diese Lösemittelreste dürften für den Transport des DDT an die Holzoberfläche zumindest mitverantwortlich sein.

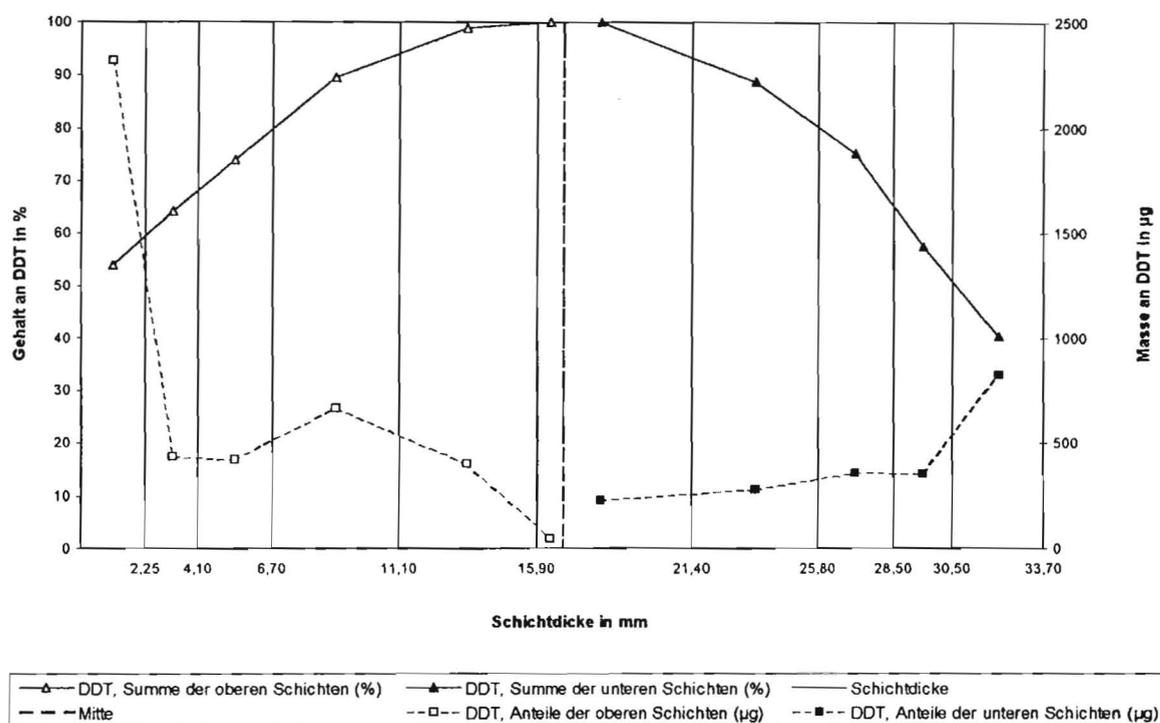


Bild 3: DDT-Verteilung im Holz (Messung der Schichtdicke beginnend von der Oberseite des Brettes)

Auslaugung der Wirkstoffe mit Lösemitteln

Zur Entfernung des DDT aus dem Holz wurden 5 verschiedene Lösemittel ausgewählt. Die Prüfkörper wurden einzeln in verschließbare Glasbehälter gebracht und 10 bzw. 24 Stunden mit 100 ml Lösemittel bei 20 °C ohne Zirkulation ausgelaugt.

Nach Tab. 2 ließ sich durch n-Hexan die DDT-Menge im Holz am stärksten verringern. Sank die Temperatur auf 15 °C bzw. 10 °C, so betrug die DDT-Dekontaminierung durch n-Hexan nach 10 Stunden lediglich noch 55 % bzw. 52 %. Eine Extraktion mit n-Hexan

im Ultraschallbad brachte im Vergleich zur 24 h-Auslaugung keine signifikante Verbesserung der DDT-Dekontaminierung. Mit Dioxan wurden nach 24 Stunden neben dem DDT auch Holzinhaltsstoffe herausgelöst. Die Zeitabhängigkeit der n-Hexan-Auslaugung muß noch näher untersucht werden, um möglichst in kurzer Zeit annähernd die gleichen Werte wie nach 24 Stunden zu erreichen.

Tabelle 2: DDT-Auslaugung durch Lösemittel

Lösemittel	Reduzierung des DDT-Gehaltes im Holz [%]	
	nach 10 h ^{x)}	nach 24 h ^{xx)}
n-Hexan	65	88
Toluen	50	-
Ethylacetat	49	-
Dioxan	41	85
Cyclohexanon	41	-

^{x)} Prüfkörpergröße: 10 mm x 35 mm x 70 mm

^{xx)} Prüfkörpergröße: 40 mm x 35 mm x 10 mm

Oberflächendekontaminierung durch Lösemittelgele und -pasten sowie saugfähige Überzüge

Die hierzu vorliegenden Versuchsergebnisse stammen nicht nur vom MPA Brandenburg, sondern wurden auch von der Restauratorengemeinschaft Bendin/Rieß und Herrn Stefan Ehricht, Händelhaus Halle, vorgelegt.

Eine Verdickung von Lösemitteln verringert ihre Verdunstung und erhöht ihre Kontaktzeit mit den zu behandelnden Untergründen. Die entstehenden Gele sind prinzipiell in der Lage, Rückstände auf Oberflächen wie z.B. DDT-Ausblühungen aufzulösen und zu adsorbieren. Durch die Zugabe feindisperser Silicate (z.B. Meerschaum, Bentonit) kann die Saugfähigkeit des Gels durch Erhöhung der Kapillarkräfte weiter verbessert werden, so daß auch aus den oberflächennahen Partien des kontaminierten Holzes DDT extrahiert wird und somit eine Schadstoffreduktion eintritt.

Für die Bereitung von Lösemittelgelen kommen die in Tab. 3 aufgeführten Verdickungsmittel in Frage.

In einem ersten Schritt sollte geprüft werden, wie entsprechende Gele auf der Oberfläche eines gefaßten Brettes aus der Kirche Blochwitz haften und sich wieder ablösen lassen bzw. wie die Adsorption der DDT-Ausblühungen erfolgt. Für die Versuche wurden als Verdickungsmittel Carbopol und Tixogel ausgewählt.

Tabelle 3: Verdickungsmittel

Stoffgruppe	Handelsname	geeignet für Lösemitteltyp		
		wäßrig	polar	unpolar
Celluloseether	Ethocel	x	x	(x)
	Klucel	x	x	
	Tylose	x	x	
Silicate	Aerosil	x	x	
	Meerschaum	x	x	
	Bentonit	x	x	
	Laponit	x	x	
	Tixogel	x	x	x
Polyacrylsäuren	Carbopol	x	x	(x)

Carbopol unter Zusatz von Ethomeen C25 und einem iso-Propanol-Wasser-Gemisch brachte nur eine geringe Reduzierung der DDT-Ausblühungen. Außerdem ließ sich das Gel schlecht vom Brett lösen. Die Farbfassung wurde allerdings nicht sichtbar beeinträchtigt. Bei Verwendung eines Gemisches aus Ethanol und Xylen konnte die Anzahl der DDT-Kristalle deutlich vermindert werden, das Gel war aber schwierig wieder von der Farbfassung abzunehmen. Außerdem hinterließ das Gel auf dem Versuchsbrett einen braunen Rand. Die Situation änderte sich, wenn dem Ethanol-Xylen-Gemisch noch eine geringe Menge Wasser zugesetzt wurde. Sowohl die Abnahme der Kristalle als auch die Entfernbarekeit des Gels waren deutlich verbessert. Der Einsatz von Tixogel und einem Testbenzin-Aceton-Gemisch verminderte die Anzahl der DDT-Kristalle auf der Oberfläche signifikant. Das Gel hinterließ jedoch einen weißen Niederschlag, der nur unter größerem Aufwand von der Farbfassung wieder abgelöst werden konnte.

Um die Verminderung des DDT-Gehaltes durch saugfähige Überzüge quantifizieren zu können, wurden Prüfkörper (100x80x14 mm) aus einem kontaminierten, ungefaßten Bauteil einer Orgel geschnitten und die offenen Hirnholzflächen mit Glutinleim versiegelt, um ein Abdampfen des Lösemittels über diese Flächen zu verhindern. Als Lösemittel diente Testbenzin, mit dem die Prüfkörper dreimal gestrichen wurden, bevor die Überzüge auf die Oberflächen gelangten. Es kamen die in Tab. 4 angegebenen Überzüge (Mischungsverhältnis 1:2 Volumenteile) zum Einsatz.

Das Siliconharz wurde erst mit dem Aktivator versetzt, dann das Meerschaumpulver, suspendiert in Testbenzin, zugegeben. Die Tylose wurde mit Wasser angequollen und

Tabelle 4: Zusammensetzung der Pasten

Nr.	System
1	Silicon/Meerschaumpulver
2	Tylose/Meerschaumpulver
3	Tylose/Bentonit
4	Silicon/Bentonit
5	Silicon/Bentonit

(einseitig aufgetragen)

auch das Meerschaumpulver in Wasser angerührt. Der Anstrich mit Tylose haftete fest auf der Holzoberfläche und war schwer wieder zu entfernen. Der Gehalt an 4,4'-DDT in der obersten, 2 mm dicken Schicht wurde mittels GC bestimmt (Tab. 5):

Tabelle 5: Dekontaminierung von DDT durch Pasten

Anstrich-System Nr.	Gehalt an 4,4'-DDT [mg/kg]		DDT-Abnahme [%]
	vorher	nachher	
1	2032	528	74
2	1449	607	58
3	1000	513	49
4	1416	417	71
5	1242	660	47

Aus der Übersicht ergibt sich, daß die Systeme Silicon/Meerschaumpulver o. Bentonit die größte Reduzierung der im Holz enthaltenen DDT-Menge bewirken. Die Untersuchung der abgespachtelten Schichten zeigte, daß das DDT in das Adsorptionsmaterial übergeht.

Einschätzung der Ergebnisse

Sowohl durch Auslaugung mobiler, kontaminierter Konstruktionshölzer im Tauchbad als auch durch das Auftragen von Gelen oder pastenartigen Überzügen auf orstfeste Holzbauteile kann der DDT-Gehalt deutlich reduziert werden. Die Auslaugung muß jedoch nicht nur statisch, sondern dynamisch entweder durch Rühren oder durch Zirkulation der Badflüssigkeit unter Entgiftung und Kreislaufführung vorgenommen werden, um den DDT-Gehalt im Holz noch weiter zu senken. Da der überwiegende Teil der hölzernen Einbauten in der Kirche Blochwitz fest verankert ist, muß die Entwicklung und Optimie-

zung reversibler Gele und Pasten sowie ihre Entsorgung in der 2. Projektphase verstärkt bearbeitet werden.

2.2.1.3 Entwicklung von Maskierungsmitteln

(Firma LIVOS-Pflanzenchemie Wieren)

Eine Möglichkeit, das Ausgasen von humantoxischen Wirkstoffen aus dem Holz zu verhindern, besteht in der Versiegelung seiner Oberfläche mit geeigneten Anstrichsystemen. Bisher sind Maskierungssysteme auf der Basis von Natur- oder Acrylharzen sowie Kieselsäurepräparaten bekannt geworden. Die Firma LIVOS-Pflanzenchemie hat in der Vergangenheit ein Maskierungssystem (BASKO-System) auf der Basis von natürlichen Substanzen entwickelt, mit dem die Emissionen der Schadstoffe PCP, Lindan, polychlorierte Biphenyle (PCB) und Formaldehyd über längere Zeit in Innenräumen wirksam verhindert werden können. Zum BASKO-System gehört eine alkalisch eingestellte Grundierung, die eine teilweise Umwandlung von PCP und Lindan im Holz bewirkt. Das BASKO-System ist für einen Einsatz an HSM-haltigen ungefaßten Holzbau-teilen in der Denkmalpflege und zur Maskierung von schadstoffbelasteten Hölzern im Wohnbereich prinzipiell geeignet. Für ungefaßtes und gefaßtes Kunst- und Kulturgut kommt jedoch eine Verwendung dieses Systems nicht in Frage. Da das BASKO-System u.a. Schellack und Lärchenharz enthält, glänzen die damit behandelten Flächen sehr stark. Außerdem kann die alkalisch eingestellte Grundierung Schäden an der Farbfasung verursachen.

Im Hinblick auf einen erweiterten Einsatz sollte zunächst festgestellt werden, ob das bestehende BASKO-Maskierungssystem auch eine ausreichende Behinderung der DDT-Emission bewirkt. Weiterhin galt es, ein mattiertes System zu entwickeln, wobei die bisher erreichten Werte bezüglich der Lackqualität (z.B. chemische Beständigkeit, mechanische Beanspruchbarkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit) beibehalten oder noch verbessert werden sollten. Schließlich war die Wirksamkeit des Mattlackes an mit "Hylotox 59" behandelten Probehölzern zu überprüfen.

Absperrverhalten des BASKO-Systems auf DDT-haltigen Untergründen

Um die Effektivität des Absperrverhaltens der Mattlacke einordnen zu können, wurde die Absperrwirkung des Referenz-Systems BASKO Nr. 730 an zwei Proben mit DDT/Lindan-Kontamination untersucht. Bei der ersten Probe handelte es sich um ein Fichtenbrett, das mit "Hylotox 59" nach den Vorgaben des Hersteller-Merkblattes gestrichen wurde

und anschließend drei Tage trocknete. Mit der Messung der Absperrwirkung an diesem Brett wurde das Maskiervermögen des BASKO-Systems bei einwandfreier Oberfläche und unter Testbedingungen wie bei den bereits geprüften Wirkstoffen PCP, Lindan und PCB ermittelt.

Die zweite Probe war ein Brett mit DDT-Ausblühungen und Schmutz vom Orgelüberbau aus der Kirche Blochwitz, das vorher nicht gereinigt worden war. Es entsprach den realen Bedingungen in der Praxis.

Mit der Durchführung der Prüfkammer-Versuche wurde der TÜV Nord beauftragt. Für beide Proben wurden zunächst die Emissionswerte ohne Behandlung bestimmt (Tab. 6). Dann wurden die Hölzer mit dem Maskierungsmittel gestrichen. Nach einwöchiger Trocknung erfolgte die Bestimmung der Emissionswerte. Dazu wurden jeweils 3 Luftproben hintereinander innerhalb von 24 h aus der Prüfkammer entnommen und mit GC/MS auf γ -HCH, 2,4'-DDT und 4,4'-DDT untersucht. Dieser Meßvorgang wurde nach einem Monat wiederholt.

Tabelle 6: Schadstoffgehalte [ng/m^3] vor und nach der Maskierung mit dem BASKO-System Nr. 730

Schadstoff	vorher	nach 1 Woche	E [%]	nach 1 Monat	E [%]
Fichtenbrett					
γ -HCH	6064	50	99	77	99
2,4'-DDT	228	4	98	4	98
4,4'-DDT	259	5	98	6	98
Brett aus der Kirche Blochwitz					
γ -HCH	332	44	87	45	86
2,4'-DDT	131	15	89	14	89
4,4'-DDT	101	22	78	19	81

E = Emissionsminderung

Nach Tab. 6 läßt sich das BASKO-System auch zur Emissionsminderung bei mit "Hylotox 59" kontaminiertem Holz einsetzen. Beim behandelten Fichtenbrett wird für Lindan und die DDT-Isomeren ein Wirkungsgrad von 98 % erreicht. Für das ungesäuberte Brett aus der Kirche Blochwitz ist die Minderung der DDT-Emission noch als zufriedenstellend zu bezeichnen. Die reduzierte Absperrwirkung bezüglich des Lindans im Vergleich zum Fichtenbrett muß noch näher untersucht werden, da normalerweise auch dieser Wirkstoff unter Realbedingungen zu 98 % maskiert wird. Vergleicht man die Ausgangskonzentrationen für Lindan und DDT beim frisch gestrichenen Fichtenbrett und wesentlich früher

behandelten Blochwitzter Brett, dann fällt die deutlich höhere Abdampftrate des Lindans auf.

Versuche zur Herstellung von Mattlacken

Weil das bisherige BASKO-System eine hochglänzende Oberfläche ergibt, die für Kunst- und Kulturgut häufig nicht akzeptabel ist, sollte ein mattiertes System entwickelt werden, dessen Anstrichaufbau aus zwei Schichten besteht: 1. Auftrag: Bisheriges BASKO-System, 2. Auftrag: Mattlack.

Diesbezüglich wurden verschiedene Naturstoffe auf ihre Mattierungseigenschaften unter Berücksichtigung einer einwandfreien Applikation überprüft. Um die Oberflächeneigenschaften unter Erhalt der Maskierungseigenschaften so wenig wie möglich zu verändern, wurden Mattierungsmittel gesucht, die die Pigment-Volumen-Konzentration des Anstriches niedrig halten, die Viskosität nur wenig verändern und die Polymerisation des Harzes nicht zu stark beschleunigen. Zum Einsatz gelangten verschiedene Wachse, Kieselsäuren, Ruße und inerte Füllstoffe sowie Celluloseether als Verdickungsmittel.

Zur Herstellung des Mattlackes V22 wurde eine Mischung verschiedener Kieselsäuren und Celluloseether verwandt. Die Mattierung des Lackes V24 erfolgte durch eine Füllstoffzugabe auf der Basis von Siliciumdioxid und Wachs sowie unter Verwendung von Celluloseethern.

Die beiden Mattlacke V22 und V24 zeichnen sich durch eine sehr gute Mattierung aus. Beide Systeme besitzen eine gute Beständigkeit gegen Wasser und Chemikalien, sehr hohe Härte und hohe Abriebfestigkeit. Die sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit der neu entwickelten Lacke deutet auf eine hohe Absperrwirkung gegen Holzschutzmittel-Wirkstoffe hin. Um erste Angaben zur Absperrwirkung ohne aufwendige Prüfkammer-Versuche zu erhalten, wurden "Bio-Check-Tests" der Fa. Dräger, Lübeck, vorgenommen. Weil es für DDT noch keinen Schnelltest gibt, wurde auf den Test für PCP zurückgegriffen. Dazu wurden Probehölzer stark mit PCP kontaminiert und dann wahlweise mit den Lacken V22 und V24 sowie mit dem bisherigen BASKO-System beschichtet. Nach der Trocknung der beschichteten Oberflächen wurde der als "Bio-Check PCP" bezeichnete Schnelltest durchgeführt. Er erlaubt eine objektbezogene Probenahme ohne Beschädigung der Oberfläche. Das ausgasende PCP wird in einem Sorptionsmaterial gesammelt, das mittels einer Klebefolie auf dem zu messenden Objekt befestigt wird. Die Analyse erfolgt im Labor der Fa. Dräger durch Enzym-Immunoassay. Obwohl der Kalibrierungsbereich des Schnelltestes nur bis max. 270 ng reicht, ist dennoch bei höheren Wirkstoffkonzentrationen eine Abschätzung des Absperr-effektes möglich.

Tabelle 7: PCP-Emission vor und nach der Behandlung mit Mattlacken
("Bio-Check PCP-Test")

Präparat	PCP-Gehalt [ng]	Schadstoffminderung [%]
unbehandelt	24 000	0
BASKO-Lack Nr. 730	19	> 99
Mattlack V22	135	99
Mattlack V24	~ 270	~ 99

Die Mattlacke V22 und V24 besitzen bei einer hohen Grundbelastung an PCP eine gute Absperrwirkung (Tab. 7). Welcher der beiden Mattlacke die besseren Eigenschaften bezüglich der Absperrwirkung hat, muß noch im Prüfkammerversuch ermittelt werden.

Einschätzung der Ergebnisse

Mit dem bereits für PCP, Lindan und PCB belastete Untergründe entwickelten BASKO-System können auch mit DDT kontaminierte Oberflächen mit hohem Wirkungsgrad abgesperrt werden. Die zur Erweiterung des Anwendungsbereiches hergestellten Mattlacke zeigen ebenfalls eine sehr gute Absperrwirkung gegenüber Schadstoffen bei gleichzeitiger Gewährleistung guter lacktechnischer Eigenschaften wie Wasserdampfdurchlässigkeit, Elastizität, Härte und Chemikalienbeständigkeit. In der Praxis empfiehlt sich ein zweischichtiger Anstrich, bei dem das glänzende BASKO-System als Grundanstrich fungiert und vom Mattlack überzogen wird. Ob die entwickelten Mattlacke gegebenenfalls auch allein zur Absperrung eingesetzt werden können, muß noch geprüft werden. Neben dem Einsatz des Maskierungssystems an kontaminierten Hölzern im Bereich der Denkmalpflege kann es auch zur Sanierung von schadstoffhaltigen Holzbau-teilen in Innenräumen (z.B. von Schulen, Kindergärten, Behörden) verwendet werden.

2.2.1.4 Detoxifizierung durch Enzyme

(Institut für Holztechnologie GmbH Dresden)

Den Ausgangspunkt für diese Dekontaminierungsvariante bildeten am Institut durchgeführte Forschungsarbeiten zum mikrobiellen Abbau von Teeröl und anderen Holzschutzmittelkomponenten. In diesen Arbeiten wurde u.a. nachgewiesen, daß einige Basidiomyceten (holzerstörende Pilze) sowohl DDT als auch Lindan metabolisieren. Daraus ergab sich die Überlegung, daß diese Pilze Enzymsysteme freisetzen, die die

genannten Schadstoffe mehrfach aufspalten und für die Pilze verwertbar machen können.

Zunächst stand die Auffindung eines hinsichtlich DDT- und Lindan-Abbau leistungsstarken Pilzstammes (Screening) im Vordergrund. Anschließend war zu untersuchen, ob die für die DDT- und Lindan-Spaltung verantwortlichen Enzyme extrazellulär wirksam werden, d.h. ob die Enzymwirkung unabhängig vom Pilzorganismus erfolgt. Des Weiteren mußte eine Methode zur Gewinnung einer zellfreien Enzymlösung gefunden und die prinzipielle Wirksamkeit der gewonnenen Enzympräparate an ausgewählten Proben aus der Kirche Blochwitz geprüft werden.

Screeningversuch

Die Untersuchungen galten dem Auffinden eines Pilzstammes mit hohem Abbaupotential gegenüber DDT und Lindan. Auf Grund der bereits vorliegenden Erfahrungen zum Abbau polyaromatischer Schadstoffe mit Pilzen wurden folgende 5 Pilzstämme ausgewählt:

Trametes versicolor (*Tr. vers.*)

Pleurotus ostreatus (*Pl. ostr.*)

Pleurotus pulmonarius (*Pl. pulm.*)

Lentinus degner (*L. degner*)

Ceriporiopsis subvermispota (*C. subv.*)

Das Screening erfolgte durch Kultivierung der Pilzstämme in Petrischalen. Im Untermischverfahren wurde das Holzschutzmittel "Hylotox 59" in den Konzentrationen 1 % und 10 % in den Nährboden (Malzagar) eingebracht. Nach dem Abdampfen des Lösemittel erfolgte die Kultivierung. Zur Bewertung der Akzeptanz bzw. Verwertung der Schadstoffe durch die Pilze wurde in regelmäßigen Abständen der Wachstumszuwachs ermittelt.

Im Ergebnis des Screenings konnte für alle eingesetzten Pilze eine DDT- und Lindan-Toleranz nachgewiesen werden. *L. degner* wurde allerdings stärker gehemmt als die anderen Versuchspilze. Bei den Pilzen *Tr. vers.*, *Pl. ostr.*, *Pl. pulm.* und *C. subv.* sind eindeutige Unterschiede in der Hemmwirkung nicht belegbar. Alle 4 Pilzstämme hatten die Platten mit 10 % Hylotox nach 21 Tagen vollständig bewachsen.

Die Ergebnisse des Screenings liefern nur einen qualitativen Nachweis für eine prinzipielle DDT- und Lindan-Akzeptanz. Da nicht mit Minimal-Nährmedien gearbeitet wurde, ist eine Metabolisierung dieser Substanzen durch die Pilze nicht belegbar. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Versuch zum Abbau von DDT und Lindan in submersen Schüttelkulturen durchgeführt.

Untersuchungen zum Abbau von DDT und Lindan in Submerskulturen

Der in submersen Schüttelkulturen untersuchte Abbau von DDT und Lindan ermöglicht eine quantitative Bewertung der Abbaukapazität und somit einen eindeutigen Vergleich zwischen den im Screening nicht differenzierbaren Versuchspilzen (*Tr. vers.*, *Pl. ostr.*, *Pl. pulm.*, *C. subv.*). Den Pilzkulturen wurden jeweils 5 g kontaminierte Holzspäne zugesetzt. Nach der Schadstoffzugabe wurden die Kulturen 2 bzw. 4 Wochen weiter inkubiert. Die ermittelten Abbauraten zeigt Tab. 8.

Tabelle 8: Abbau von DDT und Lindan in Schüttelkulturen

Pilz	Abbau [%]			
	nach 2 Wochen		nach 4 Wochen	
	DDT	Lindan	DDT	Lindan
<i>Tr. vers.</i>	<u>64</u>	35	<u>76</u>	45
<i>Pl. ostr.</i>	50	54	68	78
<i>Pl. pulm.</i>	38	<u>67</u>	55	<u>93</u>
<i>C. subv.</i>	21	13	36	40

Die Ergebnisse verdeutlichen, daß hinsichtlich des Abbaus von DDT der Pilz *Tr. vers.* mit Abbauraten bis zu 76 % favorisiert werden kann. Für den Lindan-Abbau ist jedoch der Pilz *Pl. pulm.* (Lindan-Abbau bis zu 93 %) vorzuziehen.

Enzymatische Spaltung von DDT und Lindan

Nach Bestimmung des Abbaus von DDT und Lindan durch lebende Pilzkulturen war zu prüfen, ob die wirksamen Enzymsysteme von *Trametes versicolor* und *Pleurotus pulmonarius* auch unabhängig vom Pilzorganismus eine entsprechende Aktivität aufweisen. Die beiden Versuchspilze wurden 1 Woche im Schüttelkolben inkubiert und durch Zusatz DDT- und Lindan-belasteter Kiefernspäne zur Bildung der gewünschten Enzymsysteme angeregt. Die Enzymlösungen wurden anschließend durch Filtration unter Abtrennung der Feststoffe der Pilze gewonnen. Den Enzymlösungen wurden 20 mg kontaminierte Kiefernspäne zugesetzt und die Suspension 5 h inkubiert. Der Reaktionsabbruch erfolgte durch die Zugabe von Toluol.

Nach Tab. 9 liegt die DDT-Abnahme in der gleichen Größenordnung wie beim DDT-Abbau in den submersen Pilzkulturen nach 4 Wochen. Der deutliche Unterschied in der DDT-Abbauleistung von *Tr. vers.* und *Pl. pulm.* im Schüttelversuch ließ sich beim Einsatz der Enzymlösungen aber nicht bestätigen. Auch die Lindan-Abnahme ist im Enzymversuch wesentlich niedriger als im Pilzversuch. Zwischen den Enzymlösungen der

beiden Pilze ist kein ausgeprägter Unterschied erkennbar. Die weiteren Untersuchungen können sich auf die Verwendung einer Enzymlösung von *Tr. vers.* beschränken, da sich der intensivere Lindan-Abbau durch *Pl. pulm.* bei der rein enzymatischen Behandlung nicht bestätigt hat.

Tabelle 9: Enzymatische Spaltung von DDT und Lindan

Enzymlösung (Pilz)	DDT-Konzentration [mg/kg]	Abnahme DDT gegenüber Kontrolle [%]	Lindan-Konzentration [mg/kg]	Abnahme Lindan gegenüber Kontrolle [%]
Wasser (Kontr.)	99,1	-	49,1	-
<i>Tr. vers.</i>	36,3	<u>63</u>	35,6	<u>27</u>
<i>Pl. pulm.</i>	40,2	60	37,0	23

Enzymeinsatz an einem Dielenbrett der Kirche Blochwitz

Nachdem die Wirksamkeit der isolierten Pilzenzyme anhand definierter schadstoffbeaufschlagter zerkleinerter Proben nachgewiesen wurde, sollte zunächst eine Applikation der Enzymlösung auf ein Stück ungefaßtes, kontaminiertes Dielenbrett erfolgen. Hierbei ging es um die Fragestellung, ob die Enzyme auch an einer mechanisch intakten Holzmatrix (unzerkleinerte Proben) eine nachweisliche Reduzierung des DDT- und Lindan-Gehaltes in den oberen Holzschichten bewirken können.

Zum Nachweis der DDT/Lindan-Spaltung in der unzerstörten Holzmatrix wurden definierte Probekörper mit einem quadratischen Querschnitt von 10x10 mm und einer Dicke von 5 mm aus einem Dielenbrett herausgeschnitten. Zur Herstellung der Enzymlösung wurde der Pilz *Trametes versicolor* in einem 5 l-Bioreaktor 5 Tage kultiviert. Die Enzymgewinnung durch Filtration erfolgte wie bereits beschrieben. Die Probekörper wurden mit der Enzymlösung entsprechend einem festgelegten Zeitschema getränkt. Die Inkubationsdauer variierte zwischen 0,5 h und 72 h.

Die Mittelwerte (Parallelbestimmung) der Analyse von DDT und Lindan nach Ablauf des Versuches sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

An den unzerkleinerten Dielenholzproben konnte ein Abbau von DDT und Lindan nicht in dem Maße wie an den Spanproben nachgewiesen werden. Innerhalb von 2 h wurden der 2,4'-DDT-Gehalt um 30 % und der 4,4'-DDT-Gehalt um 26 % reduziert. Nach 72 h nimmt der DDT-Gehalt weiter ab (36 % bzw. 31 %). Die DDT-Werte nach 5-stündiger Enzymbehandlung sind bei Betrachtung des Gesamtergebnisses vermutlich auf Meßfehler und/oder Inhomogenitäten des Probenmaterials zurückzuführen. Für Lindan kann

eine signifikante Abnahme der Konzentration innerhalb der ersten 5 h nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 10: DDT- und Lindangehalt in enzymbehandeltem, unzerkleinertem Dielenholz

Tränklösung	Tränkdauer [h]	Konzentration [mg/kg]		
		2,4'-DDT	4,4'-DDT	Lindan
Wasser (Kontrolle)	5	6,2	15,6	0,6
Enzymlösung	0,5	6,4	15,7	0,9
Enzymlösung	2	4,3	11,5	0,6
Enzymlösung	5	4,7	13,4	0,7
Enzymlösung	72	3,9	10,8	0,5

Da die wäßrige Enzymlösung nur wenig in die intakte Holzmatrix eindringt, ist eine Dekontaminierung nur an der Holzoberfläche und in den obersten Schichten von 1 bis 2 mm möglich. Dies erklärt die im Vergleich zu den bisherigen Versuchen geringe DDT-Abnahme und die nicht nachweisbare Reduzierung von Lindan bei einer enzymatischen Behandlung von unzerkleinerten Proben.

Einschätzung der Ergebnisse

Nach den bisherigen Ergebnissen ist eine enzymatische Behandlung von ungefaßtem Kunst- und Kulturgut zur Eliminierung von DDT und Lindan auf der Basis von Pilzenzymen prinzipiell möglich. Als aussichtsreich haben sich die Enzyme des Pilzes *Trametes versicolor* erwiesen. Die Enzymaktivität ist für kürzere Behandlungszeiten noch zu gering und muß gesteigert werden. Außerdem muß geklärt werden, welche Enzyme für den Abbau des DDT und Lindan verantwortlich sind. Wichtig ist auch die Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen für das verwendete Enzymsystem. Untersucht werden müssen weiterhin die Enzymstabilisierung und die Deaktivierung des Enzympräparates nach der Behandlung. Da es sich bei *Trametes versicolor* um einen Weißfäulepilz handelt, der bevorzugt Laubhölzer angreift, muß unbedingt geprüft werden, ob der Pilz das oftmals aus Laubholz bestehende Kunst- und Kulturgut befällt und zerstört. Dabei sind in die Untersuchungen auch Farbfassungen einzubeziehen.

Um den langen Forschungs- und Entwicklungsweg abzukürzen, erscheint es ratsam, industriell hergestellte Enzympräparate zu testen. Die bereits auf dem Markt befindlichen Enzyme Laccase und Phenoloxidase, die für *Trametes versicolor* typisch sind, können phenolische Verbindungen aufspalten und erscheinen deshalb für den Abbau von DDT

und Lindan geeignet. Weiterhin ist zu prüfen, ob durch die Zugabe der industriellen Enzympräparate zu geeigneten Gelen oder Pasten der Abbau der Schadstoffe verstärkt und beschleunigt werden kann.

2.2.1.5 Dekontaminierung durch superkritische Gase

(Institut für Getreideverarbeitung GmbH Bergholz-Rehbrücke)

Holzschutz- und Holzfestigungsmittel können mittels verschiedener Tränkverfahren in das Holz eingebracht werden. In neuer Zeit wird versucht, superkritische Gase wie Kohlendioxid für den Transport von Bioziden und Stabilisierungsmitteln (z.B. PEG) in das Holz einzusetzen. Das mit dem Biozid beladene Gas durchdringt die gesamte Holzsubstanz und bewirkt eine gleichmäßige Verteilung des Schutzmittels im Träger. Wenn es möglich ist, organische Biozide auf diese Weise in das Holz zu transportieren, dann sollten diese Substanzen auch durch superkritisches Kohlendioxid wieder extrahiert werden können. Von Bedeutung ist dabei, daß die Biozide nicht chemisch an die Holzsubstanz fixiert werden. Im Verlaufe der Untersuchungen war zu prüfen, welche Anteile an DDT und Lindan wieder entfernt werden können und ob es zu Veränderungen an den Objekten im Verlaufe der Behandlung kommt. Außerdem sollte festgestellt werden, ob Farbfassungen durch das superkritische Kohlendioxid angegriffen werden.

Versuche in einer Labor-Hochdruckextraktionsanlage

Das Verfahren beruht darauf, daß bei manchen Gasen im überkritischen Zustand ein sprunghafter Anstieg des Lösevermögens für bestimmte Stoffe auftritt. Besonders geeignet ist Kohlendioxid, dessen kritische Temperatur bei 31,06 °C und dessen kritischer Druck bei 73,83 bar liegt. In der Hochdruckextraktionsanlage (HDE) wird flüssiges CO₂ durch eine Pumpe auf den Extraktionsdruck komprimiert und durch einen Wärmetauscher auf die Extraktionstemperatur erwärmt und dann dem Extraktor zugeführt. Auf dem Weg durch den Extraktor mit dem kontaminierten Holz lösen sich die extrahierbaren Stoffe im CO₂. Das mit den Bioziden beladene CO₂ wird dem Separator zugeleitet. Im Separator werden die Biozide abgeschieden. Das gasförmige CO₂ wird erneut verflüssigt und wieder verwendet.

Ziel der Versuche war, unter Konstanzhaltung der äußeren Bedingungen, die Verteilung der Schadstoffe und ihre Dekontaminierung sowohl horizontal als auch vertikal im Holz zu erfassen. Dazu wurde ein Holzstück aus der Kirche Blochwitz in 2 Hälften geteilt und eine der Hälften in 5 annähernd gleiche Holzschichten zersägt. Es wurden zunächst

Schicht 1 und 2 untersucht (Bild 4).

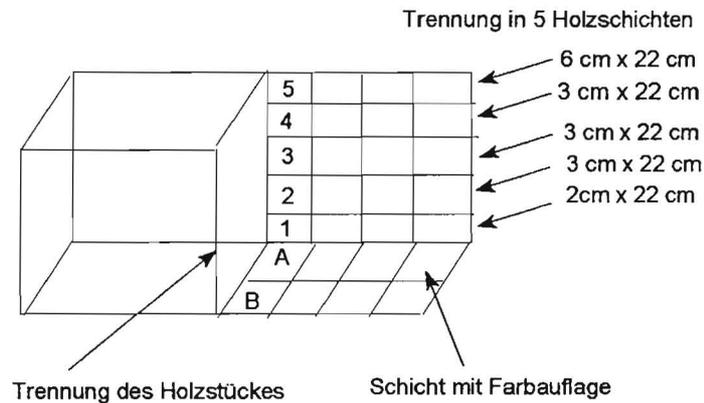


Bild 4: Schematische Darstellung der Vorbereitung des Holzes auf die Extraktion

Versuchsparameter:

<u>Extraktor</u>			<u>Abscheider</u>	
Druck	Temperatur	Dichte	Druck	Temperatur
[bar]	[°C]	[g/cm ³]	[bar]	[°C]
250	40	0,875	55	40

Gasfluß: ca. 12-15 kg/h

Totaldurchsatz: ca. 15 kg/Charge

Nach Tab. 11 liegen der 4,4'-DDT- und der Lindan-Gehalt vor der Extraktion bei den Proben 1.1 und 2.4 mit ca. 1,7 g/kg und 0,69-0,87 g/kg am höchsten. Durch die Extraktion mit superkritischem CO₂ ist es möglich, den 4,4'-DDT-Gehalt der Holzproben um max. 74 % und den Lindan-Gehalt um max. 90 % zu reduzieren. Nach der Extraktion ist das gesamte, oberflächlich anhaftende, kristalline DDT verschwunden.

Pilotversuch zur Dekontaminierung in einer industriellen Hochdruckextraktionsanlage

Zur Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid wurden durch die Restauratorengemeinschaft Bendin/Rieß 240 der farblich gefaßten Decken- und Rahmenbretter aus Kiefernholz aus der Kirche Blochwitz ausgebaut und zur Fa. Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co. in Wolnzach gebracht. Die Decken- und Rahmenbretter hatten die Abmessungen 93 cm x 27-30 cm x 2,8-3 cm bzw. 93 cm x 23,5 cm x 6,5-7 cm. Die Bretter

Tabelle 11: Schadstoffgehalte [mg/kg] vor und nach der Extraktion in Abhängigkeit von der Probenlage (A = vor der Extraktion; B = nach der Extraktion; R = Reduzierung in %)

Schadstoff	Probe 1.1			Probe 2.1			Probe 2.2			Probe 2.4		
	A	B	R	A	B	R	A	B	R	A	B	R
α -HCH	1,5	0,8		0,9	nn		2,5	0,2		1,3	0,1	
β -HCH	5,3	4,4		3,1	0,4		1,6	0,4		1,9	1,0	
γ -HCH	69,0	14,9	78,4	4,4	0,5	88,6	3,9	1,8	53,8	86,7	33,0	61,9
σ -HCH	2,2	1,7		0,8	nn		1,5	1,3		0,6	0,5	
2,4'-DDT	551	531		318	296		31	7,0		337	121	
<u>4,4'-DDT</u>	1756	755	57,0	1134	300	73,5	66	41	37,9	1738	519	70,1

waren vorher bereits einmal mit Leichtbenzin ausgelaugt worden, zeigten aber nach kurzer Zeit erneut DDT-Ausblühungen (siehe Abschn. 2.2.1.6). Die Dekontaminierung wurde am 21.-25.04.97 in einem Extraktor ($\varnothing = 0,4 \text{ m}$, $h = 2,0 \text{ m}$) mit 200 l Nutzvolumen der Bauart Krupp/Uhde durchgeführt (Bild 5).



Bild 5: Blick in den mit kontaminierten Brettern befüllten Extraktor

Unter Mitarbeit von Herrn Dr. Gehrig aus der Firma Hopfenextraktion HVG wurde folgendes Versuchsprogramm festgelegt (Tab. 12).

Tabelle 12: Versuchsprogramm zur Kohlendioxid-Hochdruckextraktion

Versuch Nr.	Anzahl Bretter	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Extraktionszeit [h]
1	6	250	40	3
2	13	250	40	3
3	13	250	40	2
4	13	250	40	1

Die restlichen Bretter wurden entsprechend der Bedingungen des Versuches 2 extrahiert, um einen hohen Wirkungsgrad bezüglich der Dekontaminierung zu erreichen. Der CO₂-Durchsatz wurde in Analogie zu den Vorversuchen gewählt. Dabei diente das zu behandelnde Volumen der Bretter als Basis für die Berechnung des Durchsatzes im Pilotbetrieb. Es wurde für alle Versuche ein Durchsatz von 500 kg/h festgelegt. Der Totaldurchsatz lag für 6 Bretter bei 1400 kg und für 13 Bretter bei 3000 kg.

Die visuelle Beurteilung der Bretter von Versuch Nr. 1 und 4 nach der Extraktion brachte folgende Ergebnisse:

Versuch 1:

Die Bretter zeigten keine deutlich erkennbaren Schäden bzw. Veränderungen. Ihre Maßhaltigkeit war gegeben. Die Farbfassungen wurden nicht abgelöst, aber leichte Farbverwischungen festgestellt. Die Farbfassungen wirkten wie gereinigt und wiesen keine Ausblühungen mehr auf. Die Bretter hatten nicht mehr den typischen "Hylotox"-Geruch, sondern rochen nach frischem Naturharz. Wasserflecke auf den ungefaßten Partien ließen sich nicht entfernen.

Versuch 4:

Der Extraktionsprozeß wurde analog durchgeführt, nur die Extraktionszeit wurde auf eine Stunde verkürzt. Folgende Erscheinungen wurden nach der Entnahme registriert:

Harzfluß: An der Oberfläche war Harz in Tropfenform ausgetreten oder lief noch nach der Entnahme der Bretter aus dem Holz heraus. Offensichtlich enthielten die Bretter noch CO₂, das sich teilweise in dem im Holz enthaltenen Wasser und im Harz gelöst hatte. Beim Expandieren des CO₂ blähte sich das austretende Harz ballonartig auf und erstarrte erst danach.

Beeinträchtigung der Holzstruktur: Wahrscheinlich infolge einer zu kurzen Entspannungs- und Ausgasungsphase in Verbindung mit einer zu raschen Überführung der Bretter in Normalklima kam es bei einigen Brettern zu Verwerfungen an der Grenze von Frühholz zu Spätholz und an den Jahrringgrenzen. Äste in den Brettern verursachten Risse oder bewirkten noch 3-5 Stunden nach der Extraktion ein Zerbersten der Bretter. Einige harzreiche Bretter zerrissen auch unter lautem Knall entlang der Harzkanäle. Interessant war, daß stärker insektenzerstörte Bretter keine derartigen Schäden zeigten.

Farbfassung: Nicht mehr fest auf dem Holzträger fixierte Fassungsschichten wurden durch die Behandlung weiter gelockert oder sogar abgelöst. Auf einigen Brettern war ein grauer Schleier zu verzeichnen, dessen Herkunft und Art noch nicht geklärt werden

konnte. Insgesamt betrachtet wurde die Farbfassung vom Schmutz befreit und aufgehellert. Schlupflöcher von Insekten, die mit Fassungsmaterial verschlossen waren, wurden durch die Extraktion geöffnet.

Reduzierung der Schadstoffe:

Ein Brett mit Farbfassung (F 12) wurde sowohl in der Laboranlage des Instituts für Getreideverarbeitung Bergholz-Rehbrücke (IGV) als auch in der industriellen Extraktionsanlage in Wolnzach dekontaminiert. Für die Extraktion am IGV wurde ein Teil aus dem Brett herausgeschnitten und die Schadstoffgehalte sowohl auf der Seite mit der Farbfassung als auch auf der Brettunterseite bestimmt. Der übrige Teil des Brettes gelangte in den Extraktor in Wolnzach (Versuch 1). Die Schadstoffgehalte vor und nach der Extraktion in Wolnzach wurden lediglich an der Brettunterseite ermittelt (Tab. 13).

Vergleicht man die Werte für die Schadstoffreduzierung bei γ -HCH und 4,4'-DDT für die Laboranlage, dann fallen die stärkeren Schwankungen auf, wobei kein bestimmter Trend zwischen Fassungsseite und Unterseite des Brettes zu erkennen ist. Im Falle des γ -HCH wird die Unterseite stärker dekontaminiert, beim 4,4'-DDT die Fassungsseite. Eine Dekontaminierung findet zwar generell statt, ist aber nicht immer in ausreichendem Maße. Stellt man die Werte für die Brettunterseite aus dem Labor- und Pilotversuch gegenüber, dann werden annähernd gleiche Größenordnungen in der Schadstoffverminderung erreicht. Insgesamt betrachtet ist aber der Abreicherungsfaktor noch zu niedrig.

Einschätzung der Ergebnisse

Die Dekontaminierung holzschutzmittelbehandelter Hölzer mit superkritischen Gasen ist ein erfolgversprechender Sanierungsweg mit innovativem Charakter. Die bisherigen positiven Ergebnisse haben zur Anmeldung eines Patentes geführt. Es ist jedoch notwendig, die Verfahrensbedingungen im Hinblick auf den Grad der Dekontaminierung weiter zu optimieren. Ziel muß eine Schadstoffreduzierung um mindestens 80-90 % sein, wobei die im Holz enthaltenen Lösemittelreste des "Hylotox 59" ebenfalls weitgehend zu entfernen sind. Erst dann kann ein erneutes Ausblühen der Wirkstoffreste verhindert werden. Von entscheidender Bedeutung bezüglich der Anwendbarkeit des Verfahrens bei Kunst- und Kulturgut ist die genaue Aufklärung der Vorgänge während der Entspannungsphase nach der eigentlichen Extraktion. Es müssen diejenigen Prozeßbedingungen ermittelt werden, die garantieren, daß keine Risse, Verwerfungen, Abplatzungen und Absprengungen am Objekt vorkommen und die Holzinhaltsstoffe nicht soweit mobilisiert werden, daß sie an der Oberfläche austreten.

Tabelle 13: Schadstoffgehalte [mg/kg] des Brettes F 12 vor und nach der Extraktion in der Laboranlage des IGV und der industriellen Anlage in Wolnzach (A = vor der Extraktion; B = nach der Extraktion; R = Reduzierung in %)

Schadstoff	Laboranlage						Industrieanlage		
	Fassungsseite			Brettunterseite			Brettunterseite		
	A	B	R	A	B	R	A	B	R
α -HCH	6,0	2,9		8,9	8,0		2,0	0,6	
β -HCH	3,0	1,1		8,4	4,0		7,5	2,3	
γ -HCH	357,5	241,4	32,5	785,0	289,4	63,1	78,8	36,5	53,7
σ -HCH	0,8	0,3		1,9	0,7		0,9	0,6	
2,4'-DDT	298	153		2941	994		964	623	
4,4'-DDT	2324	625	73,1	2044	1500	26,6	2859	1712	40,1

2.2.1.6 Restauratorische Entfernung der Holzschutzmittel-Wirkstoffe in der Kirche Blochwitz

(Restauratorengemeinschaft Bendin/Rieß)

Das mit der Restaurierung der Kirche beauftragte Team stand wegen einer unzureichenden und lückenhaften Informationslage zunächst vor der Aufgabe, eine ausführliche und detaillierte Dokumentation zur Baugeschichte und zum Erhaltungszustand des Bauwerks zu erstellen. Nach diesen grundlegenden Arbeiten mußte eine Kartierung der in der Kirche durch den Einsatz von "Hylotox 59" aufgetretenen Schäden vorgenommen werden. Schließlich wurden auf der Basis einer Sanierungs- und Restaurierungskonzeption erste Maßnahmen zur Dekontaminierung der ausblühenden Wirkstoffe und zur Sicherung der Farbfassung durchgeführt. In Anbetracht der im Blickfeld des Projektes stehenden Dekontaminierungsmöglichkeiten werden die Ergebnisse zur Dokumentation der Kirche und zur Schadenskartierung nur kurz besprochen.

Denkmalpflegerische Dokumentation und Maßnahmenkatalog

Die Dokumentation umfaßt die Chronologie der Besitzverhältnisse von Dorf und Kirche Blochwitz, gibt einen Überblick zur Bauwerksgeschichte in den zurückliegenden Jahrhunderten und geht auf den gegenwärtigen Erhaltungszustand der Kirche ein. Bei der Aufarbeitung der Bauwerksgeschichte konnte eine Reihe neuer Erkenntnisse zur Entstehung einzelner Bauwerksteile und des Kircheninterieurs gewonnen werden. Wichtige Details wurden fotografisch erfaßt.

Der bauliche Zustand der Kirche wird gründlich analysiert, und es werden zahlreiche Maßnahmen zur Bauwerkserhaltung empfohlen. Abgesehen von der absolut notwendigen Dekontaminierung der Kirche sind aus restauratorischer Sicht u.a. folgende Arbeiten dringend erforderlich:

- Turm: statische Überprüfung
- Kirchenschiff - außen:
 - Trockenlegung der Nordwand des Kirchenschiffes
- Kirchenschiff - innen:
 - Abtragen des maroden Putzes im Sockelbereich im Zusammenhang mit der Mauerwerkssanierung
 - Abtragen des Zementputzes im Turmdurchgang zum Kirchenschiff und Ersatz durch Kalkputz

Beseitigung des stillgelegten Heizungsschachtes neben der Eingangstür im Kirchenschiff

Erneuerung der elektrotechnischen Anlage

Heizungseinbau

Langfristig sollte die Freilegung der romanisch/gotischen Bemalung erwogen werden.

Kartierung der Schäden

Sowohl der Turm als auch das Schiff der Kirche sind mit Holzschutzmitteln behandelt worden. Im Holz des Turmes wurden zinnorganische Verbindungen nachgewiesen, die auf den Einsatz des DDR-Holzschutzmittels "Kombinal TO" schließen lassen.

Das Kirchenschiff ist mit dem Mittel "Hylotox 59" behandelt worden. Im einzelnen sind folgende Bereiche betroffen:

- Dachstuhl (insbesondere die Dielenbretter)
- Holzbalkendecke (Balken, Einschubbretter)
- Empore
- Geländer
- Altarrückseite

Die Wirkstoff-Ausblühungen sind an der Holzbalkendecke am gravierendsten (Bild 6). Das Holzschutzmittel ist nicht nur in die Holzbauteile eingedrungen, sondern teilweise auch in den Putz gelangt.



Bild 6; Wirkstoffausblühungen auf der Holzbalkendecke der Kirche Blochwitz

Neben den durch Holzschutzmittel verursachten Schäden sind auch zahlreiche konstruktive Schäden sowie Beeinträchtigungen der Farbfassungen registriert worden. Die konstruktiven Schäden betreffen vor allem die Auflage der Streckbalken und noch vorhandene Teile der Fußschwellen. Die Farbfassung ist in folgender Weise betroffen:

- Malschichtverluste im Deckenbereich
- schollenartige Ablösungen im Deckenbereich
- Verfärbung der Malschicht
- Schlupflöcher holzerstörender Insekten
- mechanische Verletzungen der Malschicht durch Ein- o. Umbau der Orgel

Alle Schäden wurden ausführlich fotografisch dokumentiert.

Bisherige Maßnahmen zur Dekontaminierung der Holzbauteile

Mechanische Entfernung der DDT-Ausblühungen

Für die Arbeiten wurde ein Absaug- und Filtergerät des Typs TKF P5 für Rauche und feinste Stäube mit einem Sicherheitsfilter EV 9 und einer auswaschbaren Filterpatrone Kat. C mit 2,5 m² Filterfläche von der Fa. Fuchs-Umwelttechnik, Ulm, verwendet. Die Kristalle wurden mit feinen Pinseln von der Unterlage gelöst und in die Düse des Absauggerätes gekehrt.

Auslaugen des DDT aus den Holzbauteilen mit Lösemitteln

Die Einschubbretter der Decke wurden in geerdete, verzinkte Eisenwannen gebracht und mit Leichtbenzin (Sdp. 21 °C) überschichtet. Während bei +15 °C die DDT-Kristalle in Lösung gingen, war bei +6 °C keine sichtbare Abnahme zu verzeichnen. Das Arbeiten mit dem Leichtbenzin gestaltete sich wegen seiner Flüchtigkeit und Feuergefährlichkeit schwierig. Problematisch war auch die Entsorgung des kontaminierten Lösemittels. Viele der Einschubbretter zeigten nach Wochen bzw. Monaten wieder einen weißen Belag. Vermutlich war noch nicht genügend DDT ausgelaugt worden. Daher erschien es notwendig, die Einschubbretter erneut zu behandeln (Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid, siehe Abschn. 2.2.1.5).

Dekontaminierung durch Gele

Siehe Ausführungen unter Abschn. 2.2.1.2.

Pilotversuch mit superkritischem Kohlendioxid

Wie unter Abschn. 2.2.1.5 bereits dargelegt, wurden 240 gefaßte Einschubbretter der Kirche Blochwitz ausgebaut, gekennzeichnet und lose Farbschichten gesichert. Nachdem sie sachgerecht verpackt worden waren, wurden sie nach Wolnzach in die Hoch-

druckextraktionsanlage gebracht. Zu den Verfahrensparametern und vorläufigen Ergebnissen siehe Abschn. 2.2.1.5.

Einschätzung der Ergebnisse

Auf der Basis der Dokumentation zur Kirche Blochwitz, den Ergebnissen der Schadstoffkartierung und ansatzweise durchgeführter Dekontaminierungsmaßnahmen kann das Restauratorenteam erst dann eine komplette und komplexe Schadstoffbeseitigung vornehmen, wenn die bisher durch die anderen Kooperationspartner erbrachten positiven Lösungsansätze soweit vervollkommen worden sind, daß ihre Anwendbarkeit in der Praxis weitgehend problemlos möglich ist. Als notwendige Vorleistung für die Dekontaminierung müssen labile Fassungsschichten so gesichert werden, daß sie die nachfolgenden Entgiftungsmaßnahmen überstehen.

2.2.2 Holzfestigungsmittel

2.2.2.1 Analytische Bestimmung und Extraktion des Festigungsmittels vom "Heiligen Grab"

(Rathgen-Forschungslabor Berlin)

Während bei den Untersuchungen zur Dekontaminierung von "Hylotox 59" von vornherein die Zusammensetzung des Mittels bekannt war und sofort die Suche nach geeigneten Verfahren aufgenommen werden konnte, mußten im Falle des "Heiligen Grabes" zunächst die Bestandteile des Festigungsmittels identifiziert werden. In einem ersten Schritt war zu klären, ob das Festigungsmittel DDT, HCH oder andere Biozide enthält. Dann sollten die öl- und harzartigen Komponenten erfaßt werden. Dazu war zu prüfen, mit welchen Verfahren das Festigungsmittel extraktiv mit hohem Wirkungsgrad aus den Holzbauteilen entfernt werden kann. Im Hinblick auf die zukünftige restauratorische Bearbeitung des Objektes sollte schließlich untersucht werden, ob eine nachträgliche Härtung des Alt-Festigungsmittels möglich ist oder es unter Einbringung eines neuen Stabilisierungsmittels entfernt werden muß.

Probenvorbereitung und Extraktionsverfahren

Für die Untersuchungen stand ein Führungsbrett vom "Heiligen Grab" mit den Abmessungen 66 cm x 7 cm x 3 cm zur Verfügung, aus dem Prüfkörper nach DIN der Größe 2 cm x 2 cm x 3 cm hergestellt wurden. Die im Holz enthaltenen Fraßgänge waren fast vollständig mit einer weichen Masse, vermutlich Festigungsmittel und Fraßmehl, gefüllt.

Zur Entfernung des alten Festigungsmittels wurden folgende Verfahren ausgewählt:

- normale ("heiße") Soxhlet-Extraktion
- "kalte" Soxhlet-Extraktion (Auftropfen von Lösemittel)
- Extraktion mit Ultraschall
- Auslaugung durch zirkulierendes Lösemittel
- Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid
- Erwärmung mit Mikrowellen.

Die Verfahren dienten sowohl zur Gewinnung von Extrakten für die analytische Bestimmung als auch zur präparativen Entfernung des Festigungsmittels.

Analyse des Festigungsmittels

Zur Prüfung auf Organochlor-Wirkstoffe wurden der Beilstein-Test sowie Nachweise mittels Dünnschicht- und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben keinen Hinweis auf eine Anwendung derartiger Wirkstoffe. Zur Klärung einer eventuellen Anwesenheit anorganischer Holzschutzsalze wurden das Holz und der Extrakt durch optische Emissionsspektralanalyse charakterisiert. Hierbei wurde lediglich Blei in signifikantem Anteil gefunden, was auf den Einsatz von Blei-Sikkativen zur Härtung der öligen Bestandteile des Festigungsmittels hindeutet.

Um zu ermitteln, wie hoch der Anteil ungesättigter Verbindungen im extrahierten Festigungsmittel ist, wurde die Iodzahl (nach Kaufmann) bestimmt. Im Vergleich zu trocknenden Ölen wie Leinöl und Mohnöl wurde beim Festigungsmittel aus dem "Heiligen Grab" eine deutlich niedrigere Iodzahl gefunden. Daraus kann geschlossen werden, daß das Festigungsmittel vom "Heiligen Grab" nur noch wenige ungesättigte Verbindungen enthält. Dieses Ergebnis läßt sich sowohl auf einen stark fortgeschrittenen Abbau der ungesättigten Fette als auch auf einen hohen Anteil an nichttrocknenden Substanzen (etherische Öle, gesättigte Fette) im Festigungsmittel zurückführen.

Die dünnschichtchromatische Untersuchung des extrahierten Festigungsmittels unter Verwendung von Kieselgel G, verschiedener Laufmittel wie Chloroform, Ethanol, Petroläther/Diethylether/Eisessig (65:34:1, v/v) und Mehrfachdetektion ergab als Hauptkomponenten freie Fettsäuren, wenige Triglyceride und einige terpenartige Substanzen. Kolophonium konnte nicht nachgewiesen werden.

Das FTIR-Spektrum des extrahierten Festigungsmittels zeigte die beste Übereinstimmung mit gealtertem Leinölfirnis oder Holzöl.

Durch die GC/MS-Analysen wurde die Anwesenheit freier Fettsäuren wie Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure eindeutig nachgewiesen. Außerdem waren Autoxidationsprodukte

(Acetale, Furane, Azelainsäure) in geringen Mengen vorhanden.

Das extrahierte Festigungsmittel des "Heiligen Grabes" entspricht in seiner Zusammensetzung eher einem gealterten Leinölfirnis als einem "Puckelin". Die in der Literatur angegebene Zusammensetzung des "Puckelins" (Leinölfirnis, Bernsteinlack u. Campheröl) konnte anhand einer noch in der Dresdener Gemäldegalerie vorhandenen "Puckelin"-Abfüllung im Grundsatz bestätigt werden. Die Analyse eines weiteren "Puckelin"-Präparates aus den Staatlichen Museen zu Berlin ergab jedoch Abweichungen vom Dresdener "Puckelin" (Vorhandensein von Erucasäure, die auf den Einsatz von Rapsöl hindeutet). Dieser Befund zeigt, daß das "Puckelin" wahrscheinlich mehrmals in seiner Zusammensetzung verändert wurde.

Das Auftreten großer Mengen freier Fettsäuren neben wenigen Autoxidationsprodukten im Festigungsmittel des "Heiligen Grabes" führen zu dem Schluß, daß der Hauptabbauweg des öligen Mittels in einer Spaltung der Glyceridester besteht. Die für trocknende Öle typische und beabsichtigte Autoxidation hat nur in geringem Maße stattgefunden. Der niedrige Anteil jetzt noch vorhandener, ungesättigter Verbindungen, die freien Fettsäuren und das bei der Spaltung der Glyceride zwangsläufig auftretende Glycerol lassen eine oxidierende oder hydrierende Härtung als aussichtslos erscheinen. Da das alte Festigungsmittel nicht aushärtet, muß es entweder von außen völlig abgesperrt oder gegen ein neues Stabilisierungsmittel ausgetauscht werden.

Extraktion des alten Holzfestigungsmittels

Soxhlet-Extraktion

Für die Entfernung des Festigungsmittels aus gemahlenem Probenmaterial wurden nacheinander die Lösemittel n-Hexan, Toluol, Chloroform, Ethylacetat, iso-Propanol, Ethanol und Methanol eingesetzt. Durch die Verwendung dieser Lösemittel, deren Polarität in der angegebenen Reihenfolge ansteigt, konnte ein vollständiges Herauslösen des alten Festigungsmittels aus dem Holz erreicht werden. Der größte Anteil an Festigungsmittel wurde dabei bereits durch das n-Hexan und das darauffolgende Toluol herausgelöst. Der für das Holzfestigungsmittel gefundene Anteil lag bei 45 % der Gesamtmasse der Probe.

Während die vorgenommene Soxhlet-Extraktion für die analytische Erfassung des Anteils an Holzfestigungsmittel gut geeignet ist, kann sie an Kunst- und Kulturgut zur Dekontaminierung praktisch nicht angewendet werden. Ausschlaggebend hierfür sind die teilweise sehr hohen Extraktionstemperaturen (z.B. beim Toluol) und das Aufquellen des Holzes durch die polaren Lösemittel.

Ein Auftropfen von Lösungsmittel ("kalte" Soxhlet-Extraktion) bewirkt nur ein teilweises Herauslösen des Festigungsmittels. Bei Anwendung eines Toluol/Aceton-Gemisches (2:1, v/v) werden gegenüber der Ultraschall-Extraktion mit 42 % lediglich 27 % extrahierbare Stoffe gewonnen.

Ultraschall-Extraktion

Auf der Suche nach einem geeigneten Lösemittel zur Entfernung des alten Festigungsmittels aus den Prüfkörpern wurden verschiedene Stoffe und Gemische unter Anwendung von Ultraschall getestet. Auswahlkriterien für die verwendeten Lösemittel waren ihre mögliche extraktive Leistung, ihr Einfluß auf das Holz (Quellung), ihre Einsetzbarkeit in der Praxis (Gesundheitsgefährdung) und ihr Lösevermögen für solche modernen Festigungsmittel, die für eine erneute Stabilisierung des Holzes in Betracht kamen.

Nach Tab. 14 werden die höchsten Extraktionswerte mit einem Gemisch aus Chloroform/Methanol (2:1, v/v) erreicht. Das System wird häufig zur Fettextraktion eingesetzt. Auf Grund der Gesundheitsgefährlichkeit der Substanzen gilt ihre Verwendung in der restauratorischen Praxis als problematisch. Nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen erfüllt die gestellten Anforderungen am ehesten ein Gemisch aus Toluol/Aceton (2:1, v/v). Allerdings liegt die Extraktionsrate unter derjenigen des Chloroform/Methanol-Systems. Die Mischungen von n-Hexan oder iso-Octan mit iso-Propanol und Methanol kommen nicht in Frage, weil sich die für eine erneute Stabilisierung des Holzes vorgesehenen Acrylharze wie Paraloid B 72 darin schlecht oder überhaupt nicht lösen. Es erscheint notwendig, noch weitere Lösemittel hinsichtlich ihrer

Tabelle 14: Extraktionsvermögen verschiedener Lösemittel bei Anwendung von Ultraschall

Lösemittel	Extrakt [%]
Chloroform/Methanol (2:1)	50
n-Hexan/iso-Propanol/Methanol (3:2:1)	43
Toluol/Aceton (2:1)	42
Toluol/Methanol (2:1)	41
iso-Octan/iso-Propanol/Methanol (3:2:1)	32
Ethylmethylketon	32
Toluol	13
iso-Octan	keine Wirkung
iso-Octan/Ethylacetat (2:1)	keine Wirkung

Verwendbarkeit zur Extraktion des Alt-Festigungsmittels zu untersuchen. Mit Hilfe des Ultraschalls gelingt zwar eine schnelle und vollständige Extraktion des alten Festigungsmittels für analytische Fragestellungen, sein Einsatz für Kunst- und Kulturgut ist aber abzulehnen. Durch die Ultraschallwellen wird ein großer Teil des Fraßmehls herausgelöst. Außerdem können lockere Fassungen abplatzen.

Auslaugung durch zirkulierendes Lösemittel

Zur Extraktion der Prüfkörper diente eine Apparatur ähnlich der von Schniewind [Sch88] angegebenen. Durch Rühren wurden die Prüfkörper ständig mit Lösemittel bei Normaltemperatur umspült. Nach 24stündigem Auslaugen mit einem Toluol/Aceton-Gemisch (2:1, v/v) ließen sich je nach Zerstörungsgrad des Prüfkörpers 45-52 % an Extrakt gewinnen. Das Fraßmehl wurde nur an der Oberfläche und in geringen Mengen aus den Fraßgängen herausgelöst. Bleibende Dimensionsänderungen an den Probekörpern nach dem Trocknen wurden nicht registriert.

Das Auslaugverfahren ist schonend und könnte in der restauratorischen Praxis zumindest für ungefaßtes Kunst- und Kulturgut Anwendung finden.

Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid

Die Versuche erfolgten in einer Technikumsanlage am Institut für Getreideverarbeitung Bergholz-Rehbrücke in Analogie zur Entfernung der Holzschutzmittel-Wirkstoffe. Die Versuchsbedingungen waren: Temperatur: 40 und 60 °C, Druck: 250 bar, Zeit: 40 min. Als "Schlepper" (Modifier) dienten Ethanol und iso-Propanol. Die Prüfkörper hatten eine Masse von 8 bis 10 g. Um eventuelle Dimensionsänderungen zu erfassen, wurden die Umrisslinien der Außenflächen der Quader aufgezeichnet.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen bewirkte das superkritische Kohlendioxid nur ein geringes Herauslösen des alten Festigungsmittels. Kleinere Anteile von Festigungsmittel und Fraßmehl waren lediglich aus den Fraßgängen herausgequollen, was auf eine Ausdehnung des Kohlendioxids in den äußeren Holzpartien zurückgeführt wird. Auch der Zusatz von "Schleppern" wie Ethanol und iso-Propanol brachte keine Verbesserung.

Da die Fluidextraktion ein sehr schonendes Verfahren ist, sollte die Methode nicht gänzlich verworfen werden. Änderungen der Temperatur, der Extraktionsdauer sowie die Auswahl anderer "Schlepper" und eine kontinuierliche Zugabe derselben könnten zu einer Verbesserung der Ergebnisse führen.

Erwärmung mit Mikrowellen

Die Erwärmung des Holzes in einer Haushalt-Mikrowelle zur Verflüssigung des Alt-

Festigungsmittels bewirkte lediglich ein Abdampfen von Wasser und das Austreten einiger Tropfen von Holzfestigungsmittel. Auf eine mikrowellenunterstützte Extraktion mit Lösemitteln wurde aus Sicherheitsgründen zunächst verzichtet.

Erneute Stabilisierung des Holzes

Stabilisierung durch Auftropfen

Die Prüfkörper wurden in einen Soxhlet-Extraktor gebracht und über einen aufgesetzten Tropftrichter das Lösemittel auf die Prüfkörper verteilt. Nach dem teilweisen Herauslösen des Alt-Festigungsmittels wurde auf die noch lösemittelfeuchten Prüfkörper eine 10 %ige Paraloid B 72-Lösung in Toluol/Aceton (2:1, v/v) getropft. Anschließend wurden die Proben getrocknet.

Im Vergleich zum Originalzustand vor der Behandlung konnte eine merkliche Zunahme der Festigkeit erreicht werden. Wie tief das neue Stabilisierungsmittel in das Holzeingedrungen war, ließ sich auch nach dem Aufsägen der Proben nicht erkennen. Auch eine Betrachtung der Schnittflächen unter UV-Licht bei 254 und 366 nm brachte keine Klärung. Weil die extrahierte Menge an Alt-Festigungsmittel durch das Auftropfen ("kalte" Soxhlet-Extraktion) gegenüber der Auslaugmethode zu gering war, wurde diese Variante nicht weiter verfolgt.

Stabilisierung nach Auslaugen unter Rühren

Zum Auslaugen und Festigen diente die bereits erwähnte Apparatur nach Schniewind [Sch88]. Die Prüfkörper wurden zunächst mit einem Toluol/Aceton-Gemisch (2:1, v/v) 24 Stunden ausgelaugt. Nach dem Dekantieren des Extraktes wurden die noch lösemittelfeuchten Prüfkörper mit einer 10 %igen Paraloid B 72-Lösung im gleichen Lösemittelgemisch weitere 24 Stunden behandelt. Danach trockneten die Prüfkörper unter dem Abzug. An den alt-gefestigten, extrahierten und neu-gefestigten Prüfkörpern wurde die Druckfestigkeit parallel zur Faser durch das Materialprüfungsamt Brandenburg, Außenstelle Eberswalde, bestimmt (Tab. 15).

Aus Tab. 15 geht hervor, daß beim alt-gefestigten Lindenholz des "Heiligen Grabes" trotz einer hohen Dichte nur eine geringe Druckfestigkeit vorhanden ist. Das extrahierte Holz weist eine höhere (!) Druckfestigkeit als das alt-gefestigte Holz auf, obwohl die Dichte deutlich abgenommen hat. Wahrscheinlich fungiert das alte Festigungsmittel regelrecht als Weichmacher des Holzes. Das mit Paraloid B 72 neu-gefestigte Holz bewirkt eine Zunahme der Druckfestigkeit von 33 % gegenüber dem alt-gefestigten Holz bzw. von 28 % gegenüber dem extrahierten Material. Die Steigerungsraten unter Verwendung von

Tabelle 15: Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung

Art der Behandlung	Dichte [g/cm ³]	Druckfestigkeit	
		[N/mm ²]	[N]
<u>Linde</u>			
alt-gefestigt	0,795	2,468	987
extrahiert	0,405	2,563	1025
neu-gefestigt (Paraloid B 72)	0,476	3,286	1315
<hr/>			
<u>Nadelholz^{x)}</u>			
insektenzerstört, ungefestigt	0,311	2,250	3375
gefestigt (Araldit BY)	-	5,416	8125

^{x)}nach Angaben von Cuany et al. [CSS89]

Paraloid B 72 entsprechen in erster Näherung den von Cuany et al. [CSS89] angegebenen Werten. Eine wesentlich höhere Druckfestigkeit wird dagegen durch den Einsatz von Araldit erreicht. Die Druckfestigkeitserhöhung liegt hier bei 140 %.

Inwieweit auch höher konzentrierte Paraloid B 72-Lösungen zur Stabilisierung eingesetzt werden können, muß noch geklärt werden. Gegenwärtig erscheint ein simultaner Austausch des öligen Alt-Festigungsmittels gegen Paraloid B 72 nicht zweckmäßig, weil die in ersterem enthaltenen Fettsäuren und abgespaltenes Glycerol ein Hartwerden des Acrylcopolymerisats verhindern könnten.

Einschätzung der Ergebnisse

Beim Festigungsmittel des "Heiligen Grabes" handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein Substanzgemisch auf der Basis von Leinölfirnis, dem geringe Mengen an Harz und terpenoiden Verbindungen zugesetzt wurden. Es besteht zwar eine gewisse Ähnlichkeit zu einem der "Puckelin"-Präparate ("Dresdener Puckelin"), jedoch erscheint der Einsatz eines "Puckelins" zweifelhaft. Das Festigungsmittel des "Heiligen Grabes" ist auf Grund von Spaltungs- und Abbaureaktionen nicht ausgehärtet. Die angestrebte Oxidation und Polymerisation der öligen Komponente hat praktisch nicht stattgefunden. Das nicht ausgehärtete Festigungsmittel kann durch verschiedene Lösemittelgemische und Extraktionsverfahren nahezu völlig wieder aus dem Holz entfernt werden. Dennoch sollte weiterhin versucht werden, ein nicht gesundheitsgefährdendes Lösemittel anstelle eines

Lösemittelgemisches zu finden und einzusetzen, weil dessen spätere Aufarbeitung weniger problematisch ist. Für die Entfernung des Alt-Festigungsmittels und die anschließende erneute Konsolidierung des Holzes steht eine brauchbare Praxisvariante zur Verfügung, bei der das Lösemittel bzw. die Stabilisierungslösung zirkuliert. Ob späterhin ein einfacher Rührvorgang - wie bisher angewendet - bereits völlig ausreicht oder das Lösemittel in einem Kreislaufprozeß periodisch erneuert und regeneriert werden muß, ist in der 2. Projektphase zu klären.

2.2.2.2 Restauratorische Entfernung des Holzfestigungsmittels vom “Heiligen Grab” und erneute Konsolidierung

(Restauratorengemeinschaft Preuß/Jakob/Wehrsig)

Ausgehend von der durch das Rathgen-Forschungslabor vorgenommenen Identifizierung des Festigungsmittels des “Heiligen Grabes” und den dort zur Extraktion angewendeten Lösemitteln und Verfahren, sollte eine Übertragung auf ausgewählte Teile des “Heiligen Grabes” vorgenommen werden. U.a. waren auch Varianten zu entwickeln, wie der Austausch des alten Festigungsmittels gegen das neue Stabilisierungsmittel an einzelnen unregelmäßig geformten Teilen durchgeführt werden kann, ohne daß das stark zerstörte Holzgefüge kollabiert. Abgesehen von einem äußeren Stützgerüst zur Sicherung der Form des jeweiligen Objektes während der Entfernung des alten Festigungsmittels war zu prüfen, ob die fragile, extrahierte Holzsubstanz nicht nur durch reine Stabilisierungslösungen, sondern auch mittels füllstoffhaltiger Formulierungen stabilisiert werden kann.

Prinzipielle Möglichkeiten der Extraktion der Holzbauteile des “Heiligen Grabes”

Die Auslaugung des Alt-Festigungsmittels und die Einbringung des neuen Stabilisierungsmittels ist sowohl im Tauchbadverfahren als auch über ein Auswaschen und Infundieren durch direktes Auftropfen des Lösemittels/Stabilisierungsmittels möglich. Beim Tauchbadverfahren liegen die Teile vollständig im Lösemittel und werden durchtränkt. Der Transport des Alt-Festigungsmittels aus dem Holzinneren an die Oberfläche wird mittels Diffusion erreicht. Der Auslaugprozeß wird durch ständiges Rühren des Lösemittels beschleunigt. Aufwendiger ist eine Kreislaufführung des Lösemittels und seine zwischengeschaltete Reinigung zur Entfernung des gelösten Festigungsmittels. Bei der technischen Umsetzung des Prozesses kann auf die Verfahren zur Tränkung des

Holzes mit Schutzmitteln zurückgegriffen werden, die entsprechend modifiziert werden müssen.

Die zweite Variante des Austausches durch Auftropfen des Lösemittels auf die jeweiligen Holzbauteile bedingt ihre äußere Umhüllung und Stabilisierung durch schichtbildende Substanzen wie beispielsweise durch Silicon-Kautschuk oder Latex-Präparate [Wih71]. Die Schichten müssen dicht anliegen, sollten aber nach der Behandlung wieder leicht entfernbar sein. Das Extraktionsmittel darf außerdem das Umhüllungsmaterial nicht angreifen.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen erscheint es effektiver, die Holzbauteile des "Heiligen Grabes" in einem Tauchbad mit zirkulierendem Lösemittel auszulaugen. Erstens wird in kürzeren Zeiten ein höherer Auslauggrad erreicht und zweitens kann gleichzeitig eine große Anzahl von Teilen behandelt werden. Die Umhüllung von zu extrahierenden Objekten hat dann ihre Berechtigung, wenn eine Fassung vorhanden ist, die bei mechanischer Belastung und vor Lösemittelangriff geschützt werden soll.

Da durch das Rathgen-Forschungslabor (vgl. Abschn. 2.2.2.1) erst die entsprechenden Vorbereitungen für eine anschließende Umsetzung in der Praxis erbracht werden mußten, bleibt die Auslaugung von Holzbauteilen des "Heiligen Grabes" der 2. Projektphase vorbehalten.

Vorversuche zum Einsatz von Stabilisierungsmitteln mit Füllstoffzusätzen

Nicht bei allen Holzbauteilen des "Heiligen Grabes" wird nach der Entfernung des alten Festigungsmittels im Tauchbad eine direkt anschließende erneute Stabilisierung im gleichen Behälter notwendig sein (vgl. Abschn. 2.2.2.1). Extrahierte Teile mit genügender Eigentragsfähigkeit können auch getrocknet und erst dann zusätzlich stabilisiert werden. Zur Stabilisierung und Ausfüllung größerer Hohlräume sind Gemische unter Verwendung von Hohlglaskugeln geeignet. Die Hohlglaskugeln wurden sowohl im Gemisch mit Klucel E (Celluloseether) und Kreide als auch mit Paraloid B 72 in Nitroverdünnung verarbeitet und in die Fraßgänge der holzerstörenden Insekten eingespritzt. Während die wäßrigen Gemische auf der Basis von Klucel E und Kreide unter Zusatz von Hohlglaskugeln unbefriedigende Ergebnisse brachten, konnten die im Holz enthaltenen Hohlräume unter Verwendung eines Gemisches von 8 g Hohlglaskugeln und 50 g Paraloid B 72 in Nitroverdünnung (gesättigt) unter Zugabe weiterer Nitroverdünnung weitgehend ausgefüllt werden (Bild 7). Das Fließverhalten war gut. Gleichzeitig wurde eine Festigkeitserhöhung bei geringer Massezunahme erzielt.



Bild 7: Füllung und Stabilisierung von insektenzerstörtem Holz mit einem Gemisch aus Hohlglaskugeln und Paraloid B 72

Einschätzung der Ergebnisse

Auf der Grundlage der im Rathgen-Forschungslabor erhaltenen Versuchsergebnisse und der konzeptionellen Abschätzung ihrer Übertragbarkeit in die Praxis erscheint die Entfernung des Festigungsmittels aus den Bauteilen des "Heiligen Grabes" realisierbar. Für die Auslaugung muß eine entsprechende Anlage konstruiert und gebaut werden, die auch für die Dekontaminierung von Holzfestigungsmitteln bei anderen Objekten genutzt werden kann. Durch das Einbringen von Hohlglaskugeln in die geschwächte Holzstruktur können Hohlräume ausgefüllt und ein Stützeffekt erreicht werden. Die bisher mit Hohlglaskugeln entwickelten Systeme müssen weiter optimiert werden, wobei die farbliche Anpassung an das Trägermaterial Holz im Vordergrund steht. Hierfür kommen beispielsweise der Einsatz farbiger Hohlglaskugeln und/oder ein Farbstoffzusatz zum Kunstharz in Frage.

3 Fazit

Die Vielzahl der während der 1. Projektphase in den einzelnen Forschungsschwerpunkten erarbeiteten positiven Ergebnisse, die neue Aspekte in der Dekontaminierung von Holzschutz- und Holzfestigungsmitteln aufzeigen, zwingt zu einer Neuformierung der Schwerpunkte und Bündelung der Aktivitäten in der 2. Projektphase. In dieser Phase sollten insbesondere solche Dekontaminierungsverfahren bearbeitet werden, die auf die Anforderungen der Praxis (Modellobjekte) zugeschnitten sind und sich bald umsetzen lassen sowie einen hohen Wirkungsgrad und innovativen Charakter besitzen.

Es wird vorgeschlagen, die einzelnen Forschungslinien zukünftig in folgender Weise zu bearbeiten:

1. Verstärkte Bearbeitung

- Voll-Dekontaminierung von organolöslichen Holzschutz- und Holzfestigungsmitteln an mobilen, ungefaßten und gefaßten Holzobjekten mit superkritischen Gasen
- Oberflächen-Dekontaminierung von organolöslichen Holzschutzmitteln an größeren, ungefaßten und gefaßten Flächen von eingebauten, ortsfesten Holzbauteilen mit Schaumschichtbildnern
- Oberflächen-Dekontaminierung von organolöslichen Holzschutzmitteln an kleinen ungefaßten und gefaßten Flächen von fixen Holzbauteilen oder mobilen Holzobjekten mittels adsorptiver Systeme (Gele, Pasten etc.)
- Voll-Dekontaminierung von organolöslichen Holzfestigungsmitteln durch zirkulierende Lösemittel und anschließende Neufestigung mit Acrylharzen.

Begründung: Die vier Forschungsrichtungen sind direkt auf die Praxisbedürfnisse ausgerichtet und innovativ. Ein hoher Wirkungsgrad ist nachgewiesen bzw. wird erwartet.

2. Eingeschränkte Bearbeitung

- Enzymatische Detoxifizierung der Schadstoffe

Begründung: Wegen der notwendigen, grundlegenden Untersuchungen werden lange Vorlaufzeiten benötigt bis praxisrelevante Versuchsergebnisse zur Verfügung stehen. Es sollten aber noch geeignete, bereits auf dem Markt befindliche, industrielle Enzyme hinsichtlich ihres Schadstoffabbauvermögens untersucht werden. Sind positive Resultate zu verzeichnen, dann sollte versucht werden, sie auch in den

Forschungslinien Schaumschichtbildner, Gele/Pasten und superkritische Gase zu nutzen.

3. Keine weitere Bearbeitung

- Maskierungsmittel für kontaminierte Oberflächen

Begründung: In der 1. Projektphase wurde ein mattiertes Maskierungssystem auf Naturstoffbasis zur Produktreife entwickelt, das eine wirksame Schadstoffminderung gewährleistet. Noch notwendige, ergänzende Untersuchungen können vom Kooperationspartner selbst vorgenommen werden. Die Maskierung ist keine Dekontaminierung und für Kunst- und Kulturgut nur eingeschränkt anwendbar. Für die Sanierung von Altbauten werden bereits mehrere Maskierungsmittel angeboten bzw. befinden sich in der Entwicklung.

Zum weiteren Ablauf der Forschungsaktivitäten werden folgende Vorschläge unterbreitet:

a) Dekontaminierung mit superkritischen Gasen

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse ist es erforderlich, daß ein Holztechniker und ein Restaurator in den Forschungsschwerpunkt integriert werden, die die Auswirkungen des superkritischen Kohlendioxids auf die Holzsubstanz und die Fassung untersuchen. Die holzseitigen Untersuchungen sollten im Rahmen einer Diplomarbeit an der FH Eberswalde erfolgen. Der Einfluß des Kohlendioxids auf die Farbfassung kann durch die Restauratorenngemeinschaft Bendin/Rieß ermittelt werden. Die analytische Charakterisierung der Schadstoffminderung und Durchführung der Hochdruck-Versuche obliegt wie bisher dem Institut für Getreideverarbeitung Bergholz-Rehbrücke.

b) Dekontaminierung mit Schaumschichtbildnern

Die wissenschaftliche Bearbeitung dieser Problematik übernimmt das Institut für Holztechnologie Dresden. Die praktische Umsetzung in Kombination mit einer mechanischen Vorreinigung erfolgt durch die Fa. Bautenschutz u. Hygienesdienstleistung Langebrück in Zusammenarbeit mit der Restauratorenngemeinschaft Bendin/Rieß. In diesen Komplex ist die Testung industrieller Enzyme zu integrieren.

c) Dekontaminierung mit Gelen/Pasten/Adsorbentien

Die Entwicklung und Herstellung geeigneter Systeme wird auf der Basis der bisher vorhandenen positiven Lösungsansätze durch das Rathgen-Forschungslabor Berlin übernommen. Der analytische Nachweis des Dekontaminierungseffektes wird vom Materialprüfungsamt Brandenburg, Außenstelle Eberswalde, durchgeführt. Die

Anwendung und Testung der Produkte übernimmt die Restauratorenengemeinschaft Bendin/Rieß.

d) Dekontaminierung ölig-harziger Festigungsmittel

Die Forschungsarbeiten werden planmäßig durch das Rathgen-Forschungslabor weitergeführt. Die Bestimmung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften des erneut stabilisierten Holzes übernimmt das Materialprüfungsamt Brandenburg, Außenstelle Eberswalde. Die Restauratorenengemeinschaft Preuß/Jakob/Wehrsig widmet sich der Auslaugung des alten Festigungsmittels aus Bauteilen des "Heiligen Grabes" und baut den Prototyp einer entsprechenden Anlage.

4 Literaturverzeichnis

- [CSS89] CUANY, F., V. SCHAIBLE und U. SCHIESSL: *Studien zur Festigung biologisch geschwächten Nadelholzes: Eindringvermögen, Stabilitäts-erhöhung, feuchtephysikalisches Verhalten*. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung. Seiten 249-292, 3 1989.
- [Sch88] SCHNIEWIND, A.: *On the reversibility of consolidation treatments of deteriorated wood with soluble resins*. Wooden Artifacts Group, Specialty Session, AIC Annual Meeting, New Orleans, 1988.
- [Wih71] WIHR, R.: *Zur Erhaltung von Mammutzähnen*. Arbeitsblätter für Restauratoren. Gruppe 8, Heft 2, Seiten 48-49, 1971.

