

Schlussbericht

zum FuE-Vorhaben 062-143 286

gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (AZ 20945/45)

Restaurierungsatelier Karsten Püschner und

Fraunhofer-IWS Dresden / Dr. Wiedemann et al.

Bearbeitungszeitraum vom 03.12.2003 bis 15.07.2005

Modellhafte Beseitigung von Schadstoffen an biozidbelasteten Kulturgütern aus Holz unter Anwendung eines Lasergerätes

In Kooperation mit Fh-UMSICHT,
Oberhausen

Projektleiter:

Dipl.-Rest. Karsten Püschner

Telefon: 037326/1570

Telefax: 037326/85967

e-mail: karsten.pueschner@t-online.de

Institutsleiter Fraunhofer-IWS:

Prof. Dr.-Ing. habil. Eckhard Beyer

Mitarbeiter:

Dipl. Erich Jelen, Fh-UMSICHT

Dr.-Ing. Günter Wiedemann, Fh-IWS

Dipl.-Ing. Stefanie Mälzer, Fh-IWS

Fraunhofer-Institut
Werkstoff- und Strahltechnik
Winterbergstraße 28
D-01277 Dresden

Juni 2005

Inhalt

1	Zusammenfassung	3
2	Laserabtragsuntersuchungen an den Reinsubstanzen	5
3	Laserabtragsuntersuchungen an kontaminierten Proben	6
4	Laserstrahlabtragsuntersuchungen an Modellobjekten	10
5	Ausblick	17
6	Literatur	20

1 Zusammenfassung

Die Dekontamination biozidbelasteter Holzoberflächen ist ein landesweites Problem in der Restaurierung und Denkmalpflege, da noch während der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts nahezu alle Kunst- und Kulturgüter aus Holz mit Pestiziden gegen den Befall durch Insekten und Mikroorganismen behandelt worden sind (Dachstühle, Möbel, Skulpturen, Musikinstrumente). Bis 1980 waren dabei auch die bedenklichen Wirkstoffe PCP, DDT und Lindan gebräuchlich [1,2,3,4]. Diese Stoffe treten im Laufe der Zeit wieder aus den behandelten Objekten aus, wobei PCP und Lindan aufgrund ihrer Flüchtigkeit die Umgebung deutlich belasten können, während DDT als weißer Belag auf der Holzoberfläche sichtbar wird. Die bisher entwickelten und genutzten Verfahren zur Dekontamination weisen spezifische Grenzen auf (z.B. Vakuumwaschverfahren hinsichtlich Topographie der Oberfläche, überkritisches CO₂ hinsichtlich Volumen), so dass die Untersuchung weiterer Methoden sinnvoll ist.

Insbesondere für ortsfeste, stark profilierte Oberflächen (geschnitztes Gestühl, Skulpturen mit Kantenlängen > cm) wird nach Alternativen gesucht.

Das berührungslose und medienfreie Laserstrahlabtrage bzw. -reinigen bietet dazu prinzipiell einen Ansatz, zumal die Oberflächen neben der Biozidbelastung in der Regel absorptions erhöhende Verschmutzungen aufweisen.

Es wurden Laserabtragsuntersuchungen mittels Reinigungslaser Artlight NL102 ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $t_p = 6 \text{ ns}$) an:

- Reinsubstanzen DDT, PCP und Lindan
- Kontaminierten Proben (Brettstücke von Objekten)
- Modelloberflächen (gotische Madonna, Burg Kriebstein; Tafelklavier, Händelmuseum Halle)

durchgeführt.

Zur Bewertung/Charakterisierung der Abtragsmechanismen dienen:

- Visuelle Beurteilung des Abtragsresultates (makroskopisch und teilweise mikroskopisch)
- Untersuchung der mittels Messgaspumpe aus den Abtragsprodukten definiert entnommenen und auf PU-Schaum abgetrennten Substanzen mittels GC/MS-Analyse
- Zerkleinerung von Holzproben bzw. entnommenen Spanproben von Objekten – Extraktion und Analyse der Extrakte ebenfalls mittels GC-MS

Bezogen auf DDT konnten Abreicherungsraten um 50% bezogen auf das Proben bzw. Spanvolumen nachgewiesen werden. Die μ -RFA zeigte anhand der Auswertung der Chlor-Counts eine Dekontamination der Oberfläche von ca. 90%. Anhand der Auswertung der PU-Schäume konnten DDT-Mengen in der Abluft beim Laserstrahlabtrag von $>470 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen werden.

Damit wurde der Nachweis erbracht, dass die Dekontamination biozidbelasteter Kunst- und Kulturgüter mittels Laser möglich ist und damit ein weiteres Verfahren zur Dekontamination bereitgestellt werden kann. Dazu sind in jedem Fall weitere Untersuchungen zur Quantifizierung notwendig. Zum Einen sind eine Reihe von, während der Experimente beobachteten Phänomenen (z.B. Verbleib reiner DDT-Kristalle) weiter zu untersuchen, die Messtechnik/Analytik ist soweit zu qualifizieren, dass sie auch quantitative Angaben zur Abreicherung von PCP und Lindan ermöglicht. Hinsichtlich Sicherheit der Ausführenden besteht Optimierungsbedarf der Absaugung des Abbrauches und die Notwendigkeit der Erarbeitung quantitativer Vorgaben bezüglich der Absaugtechnik. Ebenso konnten im Rahmen dieses Projektes keine Abgaben für die im Antrag bereits erwähnten eventuell notwendigen Behandlungswiederholungen gemacht werden.

2 Laserabtragsuntersuchungen an den Reinsubstanzen ¹⁾

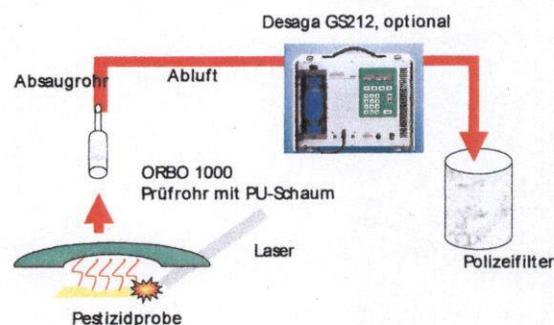
Die Untersuchungen erfolgten unter folgenden Aspekten

- Gewinnung von Anhaltspunkten bzw. Erfahrungen zum Verhalten der Reinsubstanzen der Biozide unter Laserbeschuss
- Test der Rahmenbedingungen adsorptiver Probenahme für die Charakterisierung der Abprodukte
- Ermittlung der Schwellenwerte für die Verdampfung der Reinsubstanzen

Es wurden ca. 10 mg Substanz auf einem Uhrglas vorgelegt und mit einem planparallelen zweiten Uhrglas abgedeckt. Durch das planparallele Glas hindurch wurde dann in einem Abzug gelasert.

Nach dem Lasern wurde der entstandene Rauch mit Hilfe einer Messgaspumpe auf einen PU-Schaum gezogen. Dazu wurde die Absaugung des Abzuges abgestellt und das obere Uhrglas vorsichtig angehoben und der Rauch wurde so auf das Röhrrchen gezogen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Versuchsaufbau zur Abrauchmessung mit der Messgaspumpe.



a) prinzipiell



b) real

Abb. 1 Versuchsanordnung im Laborabzug

¹⁾ Die Ausführungen in den Punkten 2-4 sind in [8] weiter untersetzt.

Die PU-Schäume wurden im UMSICHT-Labor mit 200 ml Toluol versetzt und 8 Stunden im Soxleth extrahiert. Das erhaltene Extrakt wurde anschließend auf 10 ml eingengt und mittels GC-MS analysiert. Für die Bestimmung von DDT und Lindan ist dies direkt möglich, für PCP muss erst eine Derivatisierung durchgeführt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Verdampfte Mengen sowie Laserintensität

	Lindan	DDT	PCP
Verdampfte Menge (μg)	≤ 20	≤ 50	≤ 50
Schwellenintensität (J/cm^2)	$\geq 0,5$	$\geq 1,2$	$\geq 0,5$

Die Schwellenintensitäten zum Verdampfen der Reinsubstanzen liegen relativ hoch, was in dem allgemeinen niedrigen Absorptionsverhalten polymerer Substanzen im NIR begründet ist. Crackprodukte können auf Grund der geringen aufgefangenen Abproduktmengen zunächst nicht nachgewiesen werden.

Bei den Untersuchungen der größeren Abproduktmengen am Tafelklavierboden erbrachte jedoch ein Scanverlauf im Massenspektrometer den qualitativen Nachweis verschiedener Fragmente. Die Probennahmemethode mittels Messgaspumpe sowie der Nachweis funktionieren prinzipiell.

3 Laserabtragsuntersuchungen an kontaminierten Proben

Nach den Versuchen mit Reinsubstanzen in Oberhausen und der Erkenntnis, dass Schmutz an der Oberfläche zu einer besseren Abreinigung führen könnte, wurden Versuche an kontaminiertem Altholzbestand mit natürlicher Biozidalterung vorgenommen. Zum einen wurden Bretter aus der Wandverkleidung des Grünen Gewölbes untersucht, zum anderen wurden

Probenkörper mit bekanntem Biozidgehalt aus einem anderen Kontaminierungsprojekt ausgewählt.

Die Messbegleitung bestand wiederum darin, den Abrauch beim Lasern durch adsorptive Probennahme zu erfassen. Es wurde eine modifizierte Messanordnung aufgebaut.

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Versuchsaufbau zur Abrauchmessung mit der Messpumpe.

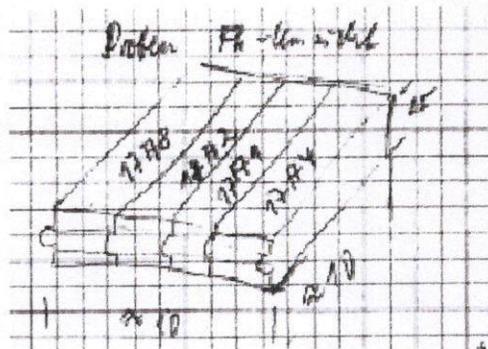


Abb. 2 Versuchsanordnung zur Bearbeitung kontaminierter Althölzer und Proben

Zu den verschiedenen Messungen des Abbrauchs wurden Holzproben vor und nach dem Lasern genommen.



Abb. 3 Laserstrahlabtrag an Altholzteilen mit natürlicher Biozidalterung



a) prinzipiell



b) real mit Laserplasma

Abb. 4 Versuchsanordnung für Probekörper (Fh-UMSICHT)

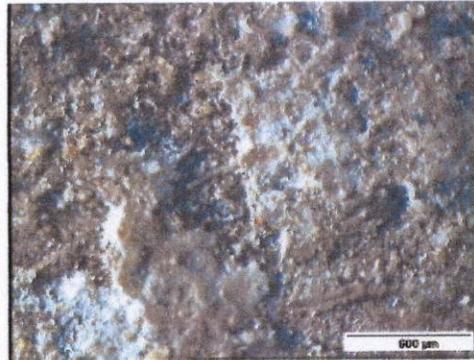
Die Holzproben wurden zerkleinert und extrahiert, das Extraktionsvolumen betrug 30 ml. Anschließend wurden die Extrakte mittels GC-MS analysiert. Die PU-Schäume wurden im UMSICHT-Labor mit 200ml Toluol versetzt und 8 Stunden im Soxleth extrahiert. Das erhaltene Extrakt wurde anschließend auf 10 ml eingengt und mittels GC-MS analysiert. Für die Bestimmung von DDT

und Lindan ist dies direkt möglich, für PCP muss erst eine Derivatisierung durchgeführt werden.

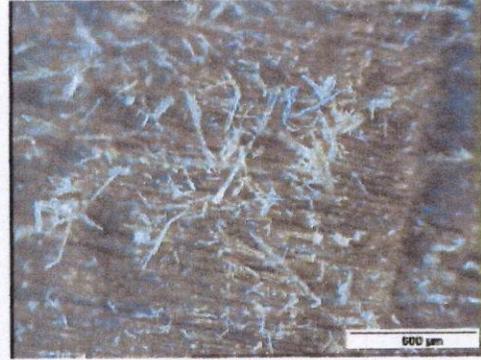
Zunächst erfolgten Orientierungsversuche zur Schwellenwertbestimmung Schmutz/Holz. Dabei zeigte sich, dass bereits bei niedrigen Intensitäten ($0,25 \text{ J/cm}^2$) ein deutlicher Abtrag einschließlich der Kristalle einsetzte, was den begünstigenden Einfluss der Verschmutzung auf die Absorption zeigt. Bei den im Punkt 1 angegebenen Schwellenintensitäten für die reinen Substanzen erfolgte eine heftige Reaktion und visuell makroskopisch eine vollständige Abreinigung, wobei diese Werte ($0,5$ bzw. $1,1 \text{ J/cm}^2$) noch deutlich unter den Schwellenintensitäten für eine Holzschädigung ($> 1,5 \text{ J/cm}^2$) lagen. Damit erfolgten die Abtragsuntersuchungen mit $0,5 \text{ J/cm}^2$ bzw. bei einem Altholzteil mit $1,1 \text{ J/cm}^2$.

Die Analyse erwies sich auf Grund der geringen Probemengen als schwierig. Dazu kommt, dass bei den Probestücken des Fh-UMSICHT nicht die gleiche Probe vor und nach dem Lasern zerkleinert werden kann, wodurch sich Inhomogenitäten der Verteilung der Holzschutzmittel zusätzlich negativ auswirken. Dennoch waren nach dem Laserstrahlreinigen eine deutliche Abreinigung hinsichtlich der Konzentration von DDT und PCP im Holz bis zu 50% festzustellen, ebenso wurden auf den PU-Schaumfiltern in einigen Fällen nach dem Lasern DDT und PCP nachgewiesen. Hinsichtlich Lindan lagen die Werte unter der Nachweisgrenze von $0,5 \mu\text{g}$.

Mikroskopische Untersuchungen lassen weiterhin den Schluss zu, dass die DDT-Kristalle nicht gänzlich verdampft werden (was auch aus den Versuchen mit den Reinsubstanzen erkennbar war), sondern auch mechanisch zerkleinert werden. Dies wird anhand von mikroskopisch sichtbaren nadelförmigen Kristallen deutlich (Abb. 5).



vor dem Lasern



nach dem Lasern

Abb. 5 Mikroskopaufnahme einer Eichenholzoberfläche

Mit steigender Intensität werden die Nadeln kleiner und damit die Reste geringer, woraus die Schlussfolgerung gezogen werden muss, stets mit der für den jeweiligen Untergrund maximal erträglichen Intensität zu arbeiten. Der Bestimmung der jeweiligen, objektbezogenen Zerstörschwelle kommt daher hohe Bedeutung zu. (Im vorhergehenden Fall erfolgte dies nicht.) Diesbezügliche Untersuchungen an verschiedenen Holzproben zeigten, dass neben der Holzart das Alter, die Vorbehandlung und die Lagerbedingungen einen starken Einfluss auf den Schwellenwert für eine Zerstörung ausüben, so dass es nach gegenwärtigem Erkenntnisstand nicht möglich ist von gesicherten Schwellenintensitäten auszugehen.

4 Laserstrahlabtragsuntersuchungen an Modellobjekten

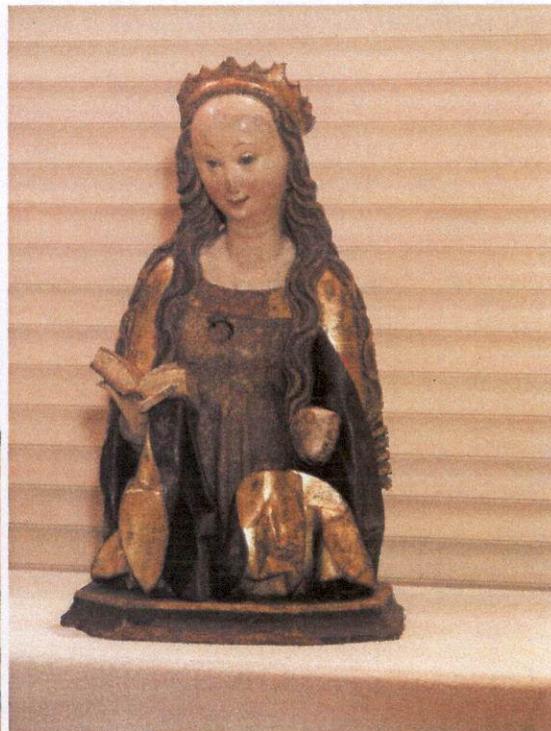
Die dargelegten Erfahrungen und Ergebnisse wurden im Rahmen der Restaurierung zur oberflächlichen Abreinigung von Pestiziden an einer gotischen Maria-Figur aus dem Museumsbestand der Burg Kriebstein und an einem Tafelklavier von Ignatz Hill aus dem Museumsbestand des Händelhauses – Musikmuseum Halle/Saale angewandt.

Bei der Maria-Figur wurde visuell eine gute Abreinigung der bioziden Auflagen und Ausblühungen einschließlich eines unansehnlichen, dunklen und fettig wirkenden Schmutzfilms festgestellt.

Die Fotodokumentation in Abb. 6. zeigt die Madonna in verschiedenen Bearbeitungsphasen. Insbesondere die Bilder von der ungedassten Rückseite zeigen deutlich die Ausblühungen und das Reinigungsergebnis, das voll der restauratorischen Zielstellung entsprach.



vor der Laserreinigung



nach der Laserreinigung



Beginn der Laserreinigung

während der Laserreinigung

Abb. 6 Fotodokumentation Oberflächenreinigung der Gotischen Figur aus dem Museumsbestand der Burg Kriebstein

Zur Analyse wurde aus dem oberflächennahen Bereich je eine Spanprobe vor und nach der Laserbehandlung entnommen. Diese wurden entsprechend der Proben, wie in 2. beschrieben analysiert. Es wurde eine Absenkung der DDT-Belastung um > 50% nachgewiesen.

Als weiteres Objekt wurde ein Tafelklavier von Ignaz Hill von 1812 aus dem Besitz des Händel-Hauses in Halle/Saale ausgewählt, wo insbesondere der ungefaste Unterboden in Vorbereitung einer Restaurierung zu dekontaminieren war.

Hier wurden 2 Kampagnen durchgeführt. Während der ersten Kampagne wurden die Laserparameter auf Basis der Laboruntersuchungen sowie der restauratorischen Zielstellung ermittelt, sowie Probereinigungen durchgeführt. Während der zweiten Kampagne erfolgte die komplette Abreinigung des Klavierunterbodens.

Die Messbegleitung bestand wiederum darin, den Abrauch beim Lasern durch adsorptive Probennahme zu erfassen. Die nachfolgende Abbildung

zeigt den Versuchsaufbau zur Abrauch-Messung mit der Messgaspumpe. Vor den eigentlichen Versuchen wurde sowohl die Luftgeschwindigkeit im Raum, als auch der Volumenstrom der Laserrauchabsaugung mittels eines Prandtl-Staurohres überprüft.

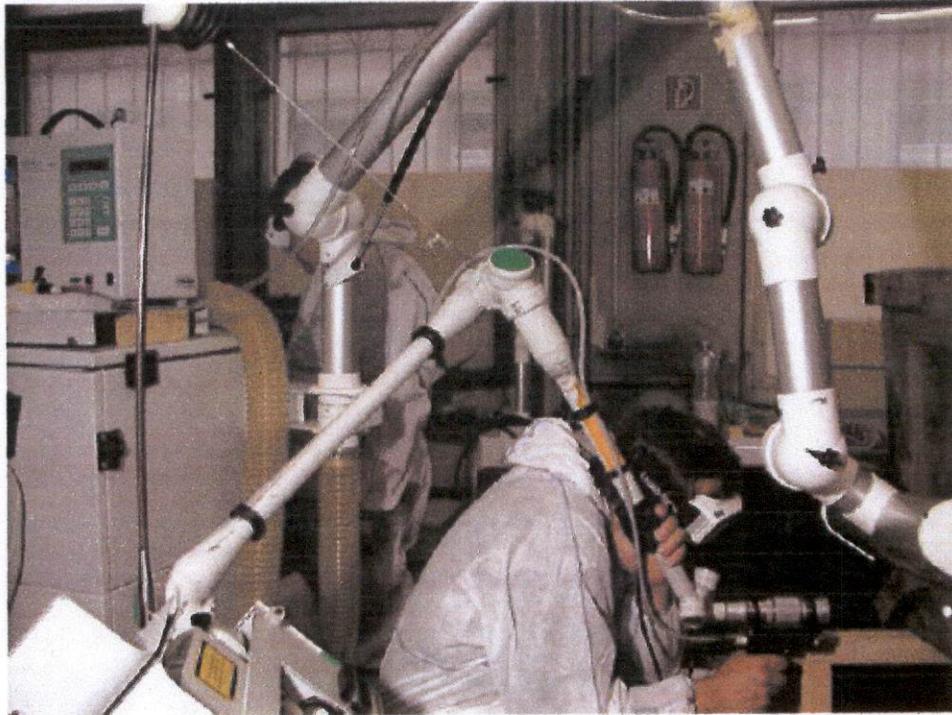


Abb. 7 Versuchsaufbau zur Abrauchmessung

Die Messsonde wurde im Abstand des dreifachen Durchmessers ($3d$) von der letzten Beugung des Absaugarmes in die Mitte des Rohres eingeführt und befestigt. Die zweite Messstelle befand außen sich direkt am Absaugtrichter. Über eine Messgaspumpe der Firma DESAGA wurden so definierte Gasvolumen während des Laserns über einen PU-Schaum gezogen.

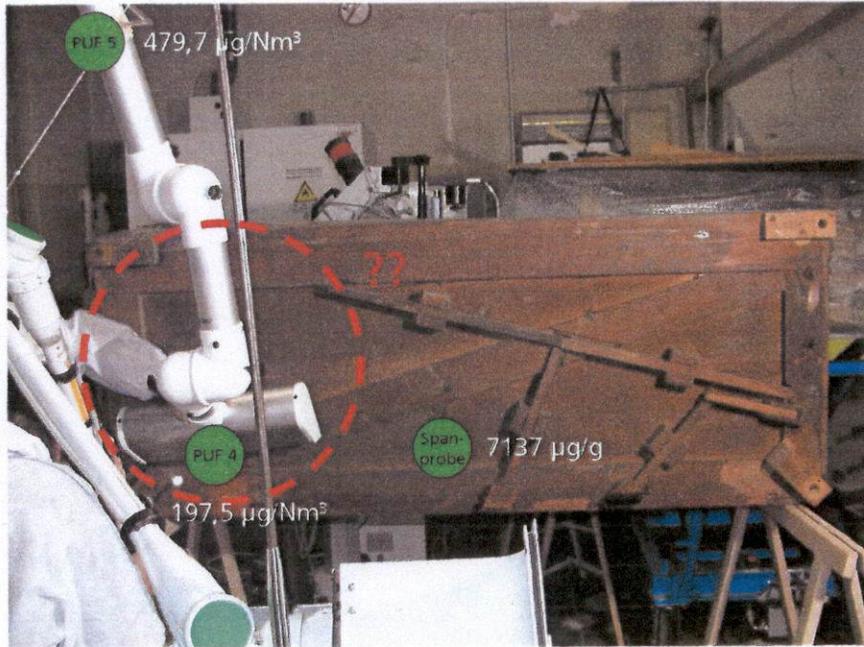


Abb. 8 Messstellen und Ergebnisse der Abrauchuntersuchungen der kompletten Unterbodenbearbeitung

Während der ersten Kampagne wurde neben der bisher beschriebenen und bezüglich der Probennahme ständig verfeinerten Methodik zur Bewertung des Ergebnisses (visuell/Abrauch-Messung, GC-MS-Analyse) zusätzlich die μ -RFA-Analyse angewandt.

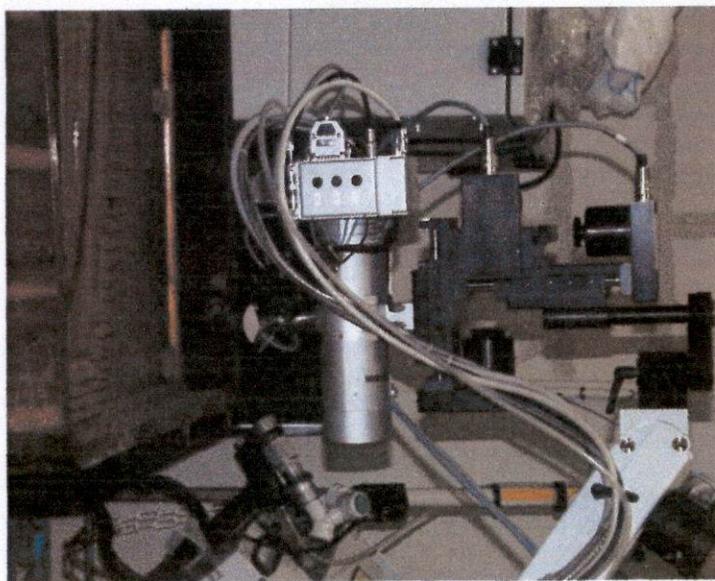
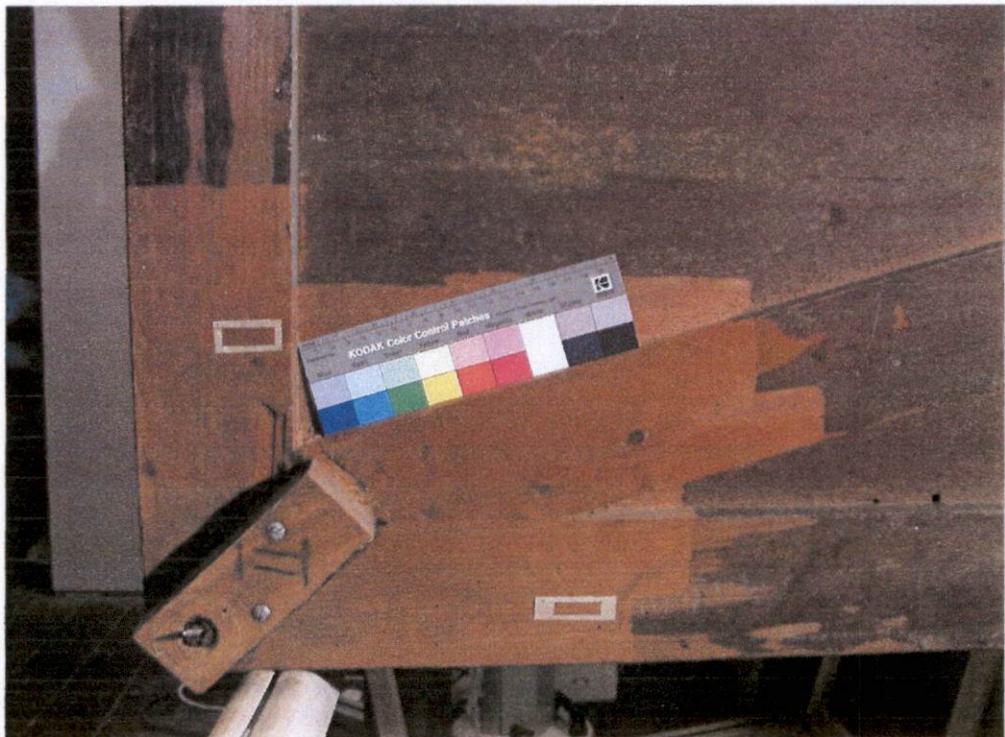


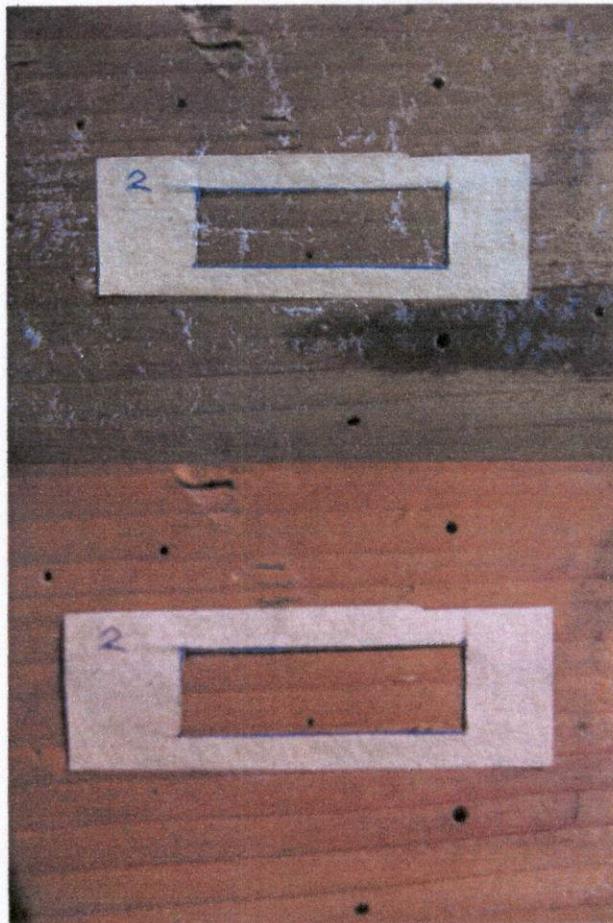
Abb. 9 μ -RFA-Analysesystem während der Einrichtearbeiten



a) Detail während Reinigung



b) Detail nach der Reinigung



c) Messbereich (ca. 5 cm Länge) für μ -RFA vor und nach der Reinigung

Abb. 10 Fotodokumentation Oberflächenreinigung Tafelklavier

Hierbei dienen die beim Abrastern einer definierten Fläche gezählten Chlorcounts vor und nach der Reinigung als Bewertungsgrundlage (Chlor ist ein in allen betrachteten Pestiziden (DDT, PCP und Lindan) vorkommendes Element). Die Laserstrahlintensität wurde nach dem restauratorischen Reinigungsziel und visueller, makroskopischer Beurteilung festgelegt und betrug $H \geq 0,5 \text{ J/cm}^2$.

Auf Grund der größeren Abscheideraten infolge längerer Bestrahlungsdauer (4 h 15 min) wurde für DDT $479,68 \mu\text{g/m}_N^3$ sicher im Absaugstrom nachgewiesen.

Die μ -RFA Analyse von an 3 Stellen durchgeführten Messungen erbrachte ein Verhältnis an CL-Counts von 61123 vor zu 5784 nach der Reinigung, was einer durchschnittlichen Abreinigungsrate von $\approx 90\%$ entspricht. Die Kampagnen in Halle erbrachten auch ein weiteres wesentliches Resultat aus der Sicht der Arbeitssicherheit während des Laserstrahlreinigens. Auffallend war zunächst die starke Belastung des PU-Schaums 4 (vgl. Bild ...) mit $646 \mu\text{g DDT}$, was einer Menge von $197,5 \mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ entspricht. Dies deutet darauf hin, dass nicht der gesamte Laserabtrag von der Absaugung erfasst wurde.

Ein Vergleich der Volumenströme der Absaugung während der ersten und zweiten Kampagne zeigte hier, dass der Volumenstrom der zweiten Kampagne nur noch $< 50\%$ des Volumenstroms bei der ersten Kampagne mit der gleichen Absaugung betrug ($181 \text{ m}^3/\text{h}$ zu $81 \text{ m}^3/\text{h}$). Hieraus resultiert in jedem Fall Optimierungsbedarf bezüglich Auslegung und Wartung der Absaugtechnik durch den Hersteller und den Nutzer.

Für den Bearbeiter bedeutet dies in jedem Fall, dass die persönliche Schutzausrüstung (Laserschutzbrille, Schutzanzug) grundsätzlich durch eine FFP-3-Filtermaske zu ergänzen ist.

5 Ausblick

Im Projekt konnte der prinzipielle Nachweis erbracht werden, dass das Laserstrahlabtragen in Verbindung mit der Oberflächenreinigung erfolgreich zur Senkung der Biozidbelastung von Oberflächen aus Holz eingesetzt werden kann.

Unabhängig von diesem erfolgreichen Abschluss erbrachten die mit relativ geringen Budget durchgeführten Untersuchungen aber auch eine Reihe von offenen Problemen und Fragestellungen, deren Klärung für eine

erfolgreiche breite Nutzung des Verfahrens erforderlich ist. Nachfolgend sollen einige wesentliche stichpunktartig genannt werden.

- Optimierung der Analytik
 - Probennahme bei Offline-Analytik
 - Onlineanalytik
 - Partikelgrößenbestimmung des Laserabstrahes
 - Verbesserung der Mikroskopie (z.B. Anwenden von Kofokal-Mikroskopie)

- Klärung des Abreicherungsmechanismus
 - Verdampfen und/oder Zerkleinern der DDT-Kristalle, Cracken der Biozide
 - Verhalten von PCP und Lindan bei Laserbehandlung (bisher meist unter Nachweisgrenze)

- Klärung der Phänomene
Oberflächendekontamination/Volumenbelastung
 - Modellentwicklung für notwendige Folgeabreinigungen nach erneuter Anreicherung an der Oberfläche aus dem Materialinneren
 - Einfluss der Absorption (andere Laserwellenlängen)
 - Einfluss von Alter, Vorbehandlung und Holzfeuchte

- Optimierung der Laserrauchabsaugung
 - Adsorptionsstärke als Funktion verschiedener Adsorbentmaterialien
 - Abtragsleistung / -konstanz / Filterüberwachung

- Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen des Laserstrahlabtrags von Pestiziden von gefassten Oberflächen, insbesondere wässrig gebundener Fassungen
- Untersuchungen an vorgeschädigtem Holz (z.B. Schwammvorgeschädigt)

Die Notwendigkeit der Weiterführung der Untersuchungen zur Laserstrahldekontamination mit dem Ziel für Restauratoren, Museen und Gebäude eine sicheres und anwendungsbereites Verfahren zu schaffen, ist auf Grund der Brisanz der Problematik einerseits (EU-Osterweiterung, ...) und der positiven Projektergebnisse andererseits nach Auffassung der Bearbeiter dringend geboten.

6 Literatur

- [1] <http://enius.de/schadstoffe/lindan-d.html>
<http://www.presys.de>
- [2] <http://enius.de/schadstoffe/ddt.html>
<http://www.arguk.de/infos/ddtinfo.htm>
<http://www.presys.de>
- [3] <http://enius.de/schadstoffe/pcp.html>
<http://www.arguk.de/glossar.htm#pcp>
<http://www.presys.de>
- [4] Jelen, E.
„Belastung von Materialien und Werkstätten“
In: Restaurator im Handwerk, Ausgabe 2004/2005, S. 8-9
- [5] Winkler, K.; Föckel, A. u. Unger, A.
„Das Vakuumwaschverfahren – Dekontamination belasteter Hölzer im Einbauzustand“
Restauro 5/2002, S.339 – 433
- [6] Hartung, F.
„Untersuchungen zum Verfahren der Supercritical Fluid Extraction (SFE) mittels CO₂ an Holz“
Diplomarbeit 1999, Eberswalde
- [7] Jelen, E.
„Neues Verfahren zur Dekontamination von holzschutzmittelbelasteten Objekten“
In: Restaurator im Handwerk, Ausgabe 2004/2005, S. 18-19
- [8] Laborberichte und Quartalsberichte (projektintern)