

Lösemittelhaltige Gelkompressen

Eine neue Methode zur Schadstoffreduzierung biozidbelasteter Objekte aus Holz

Julian Schmid



Lösemittelhaltige Gelkompressen

Eine neue Methode zur Schadstoffreduzierung biozidbelasteter Objekte aus Holz

Julian Schmid

Bis in die 1990er Jahre wurden chemische Holzschutzmittel wie Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) zum Schutz von Bau- und Kunstwerken vor Schädlingen eingesetzt. Heute gelten sie als gesundheitsschädlich, weshalb praxistaugliche, denkmalgerechte Verfahren zur Schadstoffreduktion für fest verbaute Objekte wie Kirchengestühl, Orgel, Wandvertäfelung oder Tragwerk benötigt werden.

Im Rahmen des ZIM-Projektes „RWTec-DeTox“ wurde ein innovatives Verfahren zur Oberflächendekontamination entwickelt, das mit lösemittelhaltigen Gelkompressen arbeitet. Das mit Cellulosefasern verdickte Gel lässt sich einfach auf unterschiedlich geformte Oberflächen auftragen und haftet weitgehend selbstständig. Die Dekontamination erfolgt durch molekulare Diffusion in zwei Phasen, der Lösungsmittleinwirkung und der Lösungsmittelverdunstung.

In drei Modellversuchen, die vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege (BLfD) begleitet wurden, konnte die neue Methode zur Schadstoffreduzierung auf holzsichtigen Oberflächen überprüft werden. Die Ergebnisse zeigten hohe Dekontaminationsraten der Biozide PCP und Lindan von über 80 % in den oberen 2 mm der Objekt Oberfläche. Lösemittelhaltige Gelkompressen sind eine innovative Methode zur Reduktion gesundheitsschädlicher Holzschutzmittel und könnten in Zukunft verstärkt im Denkmalschutz, insbesondere bei ortsfesten Objekten, eingesetzt werden.

Chemische Holzschutzmittel wie Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) wurden bis in die 1990er Jahre eingesetzt, um Bau- und Kunstwerke vor Insekten- und Pilzbefall zu schützen. Heute gelten diese Stoffe als stark gesundheitsgefährdend.¹ Das Bewusstsein für die krebserregende und toxische Wirkung früherer Holzschutzmittel ist in den letzten Jahrzehnten deutlich gestiegen und es werden zunehmend Maßnahmen ergriffen, um mögliche Belastungen zu erkennen und zu reduzieren.² In der Denkmalpflege werden insbesondere für große, fest eingebaute Objekte wie Kirchengestühle, Beichtstühle, Wandvertäfelungen oder Orgeln praxistaugliche Verfahren für die Anwendung vor Ort (in situ) benötigt. Die Entwicklung universeller Dekontaminationsverfahren stellt dabei eine anspruchsvolle Aufgabe dar, da die Objekte vielfälti-

Solvent-containing gel compresses

a new method for reducing pollutants in biocide-contaminated wooden objects

Until the 1990s, chemical wood preservatives such as pentachlorophenol (PCP) and gamma-hexachlorocyclohexane (lindane) were used to protect buildings and works of art from pests. Today, they are considered to be harmful to health, which is why practical methods for reducing harmful substances are needed for permanently installed objects such as church pews, organs, wall panelling or supporting structures.

As part of the ZIM project 'RWTec-DeTox', an innovative process for surface decontamination was developed that works with solvent-based gel compresses. The gel, which is thickened with cellulose, can be easily applied to differently shaped surfaces and adheres largely independently. Decontamination is achieved by molecular diffusion in two stages, solvent exposure and solvent evaporation.

This new method for reducing harmful substances on wooden surfaces was tested in three model trials accompanied by the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (Bavarian State Office for the Preservation of Historical Monuments). The results showed high decontamination rates of the biocides PCP and lindane of over 80 % in the first 2 mm of the object surface. Solvent-based gel compresses are an innovative method for reducing harmful wood preservatives and could be widely used in the future for the protection of historical monuments, especially for stationary objects.

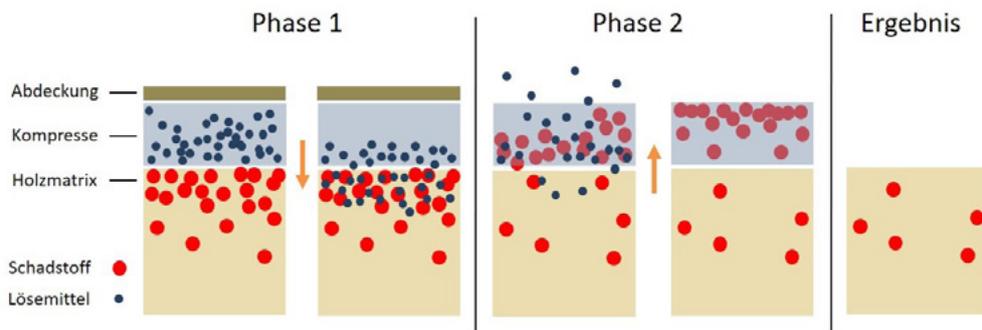
ge und komplexe Anforderungen aufweisen, wobei häufig eine Kombination mehrerer Maßnahmen erforderlich ist, um ein denkmal- und gesundheitsgerechtes Gesamtkonzept umzusetzen.³

Im Rahmen des bundesweiten ZIM-Kooperationsprojektes „RWTec-Detox“⁴, das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) gefördert und von der Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (HTWK) Leipzig initiiert wurde, konnten in Zusammenarbeit verschiedener Institutionen neue Konzepte zur Dekontamination von Kunst- und Kulturgut entwickelt werden. Die Projektgruppe der Fachhochschule Potsdam beschäftigte sich mit lösemittelbasierten Extraktionsverfahren. Dabei wurden Verfahren

Beschreibung des Verfahrens

zur Tiefendekontamination durch Auslaugung in Lösungsmittelbädern oder großtechnische Soxhlet-Extraktionen speziell für museales Sammlungsgut und transportable Kleinobjekte entwickelt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in der CONSERVA Heft Nr. 02 (2024)⁵ veröffentlicht. Darüber hinaus wurde in Zusammenarbeit mit dem BLfD ein neuartiges Gelkompressenverfahren mit besonderem Fokus auf die Anforderungen der Denkmalpflege entwickelt. Dieses Verfahren eignet sich für den Einsatz vor Ort (in situ) und ermöglicht eine effektive Reduzierung von chlororganischen Bioziden wie PCP und Lindan auf unbeschichteten Holzoberflächen. Im Rahmen der Maßnahmenentwicklung wurde das Verfahren nach Abschluss des Forschungsvorhabens an drei Objekten unter Begleitung des BLfD erfolgreich erprobt und für geeignet befunden. In diesem Beitrag werden die lösemittelhaltigen Gelkompressen erstmals als neue Methode zur Schadstoffreduzierung von biozidbelasteten Holzobjekten vorgestellt.

Das Gelkompressenverfahren basiert auf der lösungsmittelinduzierten Molekulardiffusion⁶ und läuft in zwei Phasen ab (Abb. 1). Zunächst wird die Gelkomresse in einer Schichtdicke von ca. 1,0 g/cm² gezielt auf die zu dekontaminierende Fläche aufgetragen und möglichst dampfdiffusionsdicht abgedeckt. In dieser ersten Phase dringt das Lösungsmittel in die Holzmatrix ein und mobilisiert die darin enthaltenen Schadstoffe. Nach einer Einwirkzeit von 48 Stunden wird die Abdeckung entfernt, sodass das Lösungsmittel langsam aus der Tiefe der Holzmatrix durch die trocknende Gelkomresse verdunsten kann. Während dieses Verdunstungsprozesses wandern die gelösten Schadstoffe in die Komresse. Sobald die Komresse vollständig getrocknet ist, wird sie vom Objekt entfernt und das kontaminierte Material sachgerecht entsorgt. Anhaftende Rückstände können je nach Bedarf trocken, wässrig oder mit Lösungsmitteln nachgereinigt werden. Das Ergebnis ist eine Objektoberfläche mit reduziertem Schadstoffgehalt (Abb. 3–6).



1 Schematische Darstellung der lösungsmittelinduzierten Molekulardiffusion zur Reduzierung der Schadstoffe durch aufliegende Gelkompressen an der Oberfläche



2 Auftrag der Gelkomresse auf ein Profil – die Masse passt sich den Unebenheiten an und haftet auch an den senkrechten Flächen.

Die Gelkomresse besteht aus einem zu dünnem Gel verdickten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und einem Füllstoff, der dem Gel seine Festigkeit verleiht. Dadurch entsteht eine streichfähige Paste, die auch an senkrechten Flächen weitgehend selbständig haftet und auf unterschiedlich geformte Oberflächen aufgetragen werden kann (Abb. 2). Optional können weitere Additive zugesetzt werden, die in der Lage sind, die Effizienz der Komresse zu erhöhen.

Die nach dem derzeitigen Entwicklungsstand favorisierten Kompressen bestehen aus einem Lösungsmittelgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus 4 Teilen Aceton und 1 Teil Methanol oder Ethanol. Als Verdickungsmittel wird die Polyacrylsäure Carbopol® EZ-2 in Kombination mit der geeigneten Base Ethomeen® C 25 eingesetzt. Als Füllstoff wird feines Cellulosefasermehl Arbocel® BWW 40 im Verhältnis 4:1 hinzugefügt. Wahlweise kann das funktionelle Additiv γ -Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) als *Adsorbens* zugesetzt werden. Dieses basische, kristalline Aluminiumoxid zeichnet sich durch eine hohe Porosität und spezifische Oberfläche aus und hat sich in Versuchen zur Anreicherung von PCP als besonders geeignet erwiesen. Für die Abdeckung der Komresse wird eine lösemittelbeständige Folie aus Polyethylenterephthalat (PET) verwendet. (Abb. 3–6)



3



4



5



6

- 3 Auftrag der Gelkomresse
- 4 Einwirkung der abgedeckten Gelkomresse nach dem Auftrag
- 5 Verdunstung der Lösemittel durch die aufgedeckte Gelkomresse (gelöste Holzinhaltstoffe wie z. B. Harz werden ebenso in die Gelkomresse transportiert)
- 6 Abnahme der trockenen Gelkomresse

Entwicklungsschritte und Ergebnisse im Labormaßstab

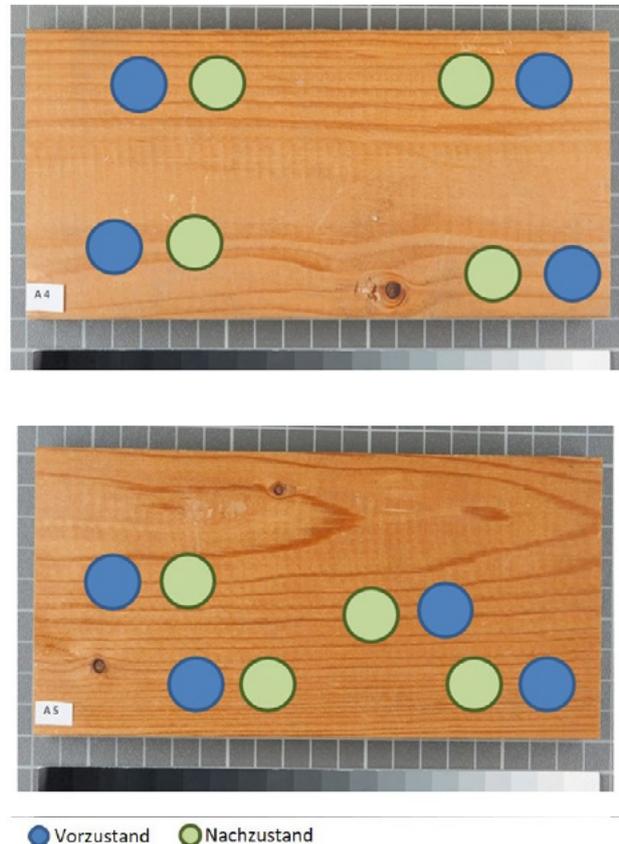
Im Forschungsprojekt wurden verschiedene Versuchsreihen an Prüfkörpern im Labormaßstab durchgeführt. Der folgende Abschnitt zeigt die Entwicklungsschritte und Ergebnisse – von den ersten Versuchen mit Aktivkohlevliesen und der Auswahl geeigneter Lösemittel bis hin zur finalen Gelkompresse.

Prüfkörper, Probennahme, Analyse

Für die Versuchsreihen wurden Nut- und Federbretter aus Fichtenholz als Prüfkörper verwendet. Die Bretter stammten aus einem Dachstuhl, der in den 1970er Jahren intensiv mit dem Holzschutzmittel „Impra Hg“ (PCP und Lindan) behandelt wurde. Zugeschnitten hatten die Prüfkörper die Maße 9 cm x 15 cm x 1,5 cm. Oberflächenmessungen ergaben eine starke Belastung der Oberflächen im Vorzustand. In den oberen 2 mm des Holzes wurden durchschnittlich ca. 1600 mg/kg PCP und ca. 90 mg/kg Lindan gemessen. Die in der Praxis gemessenen Konzentrationen von PCP liegen oft deutlich höher als die von Lindan und stellen somit häufig die Hauptproblematik dar.⁷ Dementsprechend liegt bei der Auswertung der Ergebnisse der Schwerpunkt auf PCP. Die Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen vor und nach den Versuchen erfolgte durch Gaschromatografie/Massenspektrometrie-Analyse (GC/MS)⁸. Zur Probenahme wurden an vier möglichst homogenen Stellen jedes Prüfkörpers Späne bis zu einer Tiefe von 2 mm mit einem Forstnerbohrer (Durchmesser 20 mm) entnommen und zu einer Mischprobe zusammengeführt. Für jeden Versuch kamen zwei Prüfkörper zum Einsatz, wobei das Versuchsergebnis jeweils als Mittelwert der beiden Einzelmessungen angegeben wird (Abb. 7).

Aktivkohleversuche zur Lösemittelauswahl

Das grundsätzliche Vorgehen orientierte sich am Artikel „Solvent Cleaning of Fragile Artifacts without Mechanical Agitation“ von Robert Kaiser, der das Prinzip der lösungsmittelinduzierten molekularen Diffusion zur Reinigung empfindlicher Oberflächen mithilfe von Aktivkohlekompressen beschreibt.⁹ Für die ersten Versuche zur Oberflächendeckung wurden daher feine Aktivkohlevliese mit einer Stärke von 4 mm und einem Aktivkohlefaseranteil von 100 % als Kompressenmaterial eingesetzt.¹⁰ Die Vliese wurden vollständig mit Lösemittel durchtränkt, wobei überschüssiges Lösemittel abtropfen konnte, bevor das Vlies auf die Oberfläche der Prüfkörper aufgelegt und anschließend dampfdiffusionsdicht abgedeckt wurde. Nach zwei Tagen wurde die Abdeckung entfernt, wodurch das Lösemittel verdunsten konnte. Die gelösten Schadstoffe sammelten sich in der Kompresse aus Aktivkohlefaser.



7 Prüfkörper der Laborversuche – exemplarische Darstellung der Stellen zur Probenentnahme

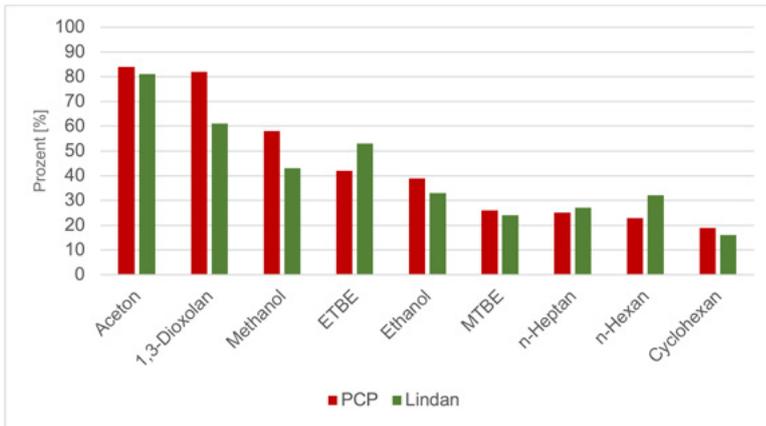


Diagramm 1 Dekontaminationsgrad der reinen Lösemittel in Prozent, absteigend geordnet. ETBE = Ethyl-tert-butylether, MTBE = Methyl-tert-butylether, PCP = Pentachlorphenol

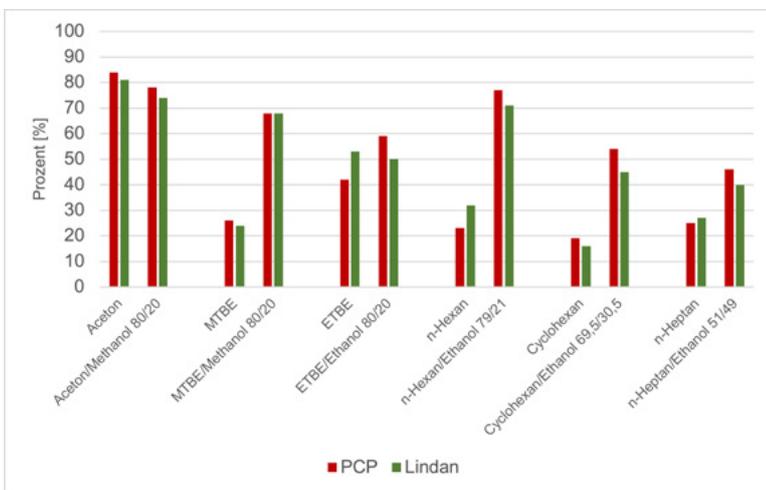


Diagramm 2 Dekontaminationsgrad der Gemische im Vergleich zu den reinen Lösemitteln in Prozent. ETBE = Ethyl-tert-butylether, MTBE = Methyl-tert-butylether, PCP = Pentachlorphenol

Ein zentrales Ziel der Lösungsmittelauswahl war es zunächst, möglichst apolare Lösungsmittelsysteme zu verwenden, um Quellprozesse im Holz zu vermeiden und auch gefasste Objekte behandeln zu können. Vorangegangene Versuche hatten positive Ergebnisse mit aliphatischen Ethern wie Methyl-tert-butylether (MTBE) und Ethyl-tert-butylether (ETBE) gezeigt.¹¹ Somit wurden im ersten Schritt die reinen apolaren Lösungsmittel MTBE und ETBE sowie die Kohlenwasserstoffe n-Heptan, n-Hexan und Cyclohexan getestet. Die dabei erzielten Ergebnisse zeigten jedoch unzureichende Dekontaminationsgrade. Deshalb wurden zusätzlich die polaren Lösungsmittel Aceton, 1,3-Dioxolan, Methanol und Ethanol untersucht. Dabei erzielten Aceton und 1,3-Dioxolan eine Verringerung von über 80 % für PCP und damit die höchsten Dekontaminationsgrade. Methanol folgte mit einer Reduktion von PCP von ca. 60 %. Das apolare ETBE und das polare Ethanol verringerten PCP jeweils um etwa 40 %, wobei ETBE eine deutlichere Reduktion von Lindan aufwies. Die verbleibenden reinen apolaren Lösungsmittel zeigten nur eine geringe Effektivität (PCP-Reduktion unter 30 %) (Diag. 1).

In der Konsequenz wurde die Wirksamkeit von binären Lösungsmittelgemischen untersucht, welche aus apolaren und polaren Lösungsmitteln bestehen. Laut Zumbühl steigt die Materiallöslichkeit eines Lösungsmittelgemischs mit wachsendem Polaritätsunterschied. Die geringe Affinität zwischen den Molekülen verringert die Kohäsionsenergie des Gemischs, was zu einer erhöhten Lösungsentropie führt.¹² Im Detail wurden MTBE und ETBE jeweils mit einer Alkoholkomponente (Methanol oder Ethanol) in den Mischungsverhältnissen 4:1, 1:1 und 1:4 getestet. Die Kohlenwasserstoffe n-Hexan, Cyclohexan und n-Heptan wurden analog zu den Versuchen zur Tiefendekontamination (Soxhlet) in azeotropen Mischungen mit Ethanol erprobt.¹³ Zum Vergleich wurde zusätzlich ein Gemisch aus den polaren Lösungsmitteln Aceton und Methanol in denselben Verhältnissen untersucht (Diag. 2).

Formulierung der Gelkompressen

Mischungsverhältnisse von etwa 4:1 (apolare zu polaren Komponenten) erwiesen sich als besonders effektiv. Tatsächlich übertrafen die Ergebnisse dieser Gemische die der reinen Lösungsmittel, was sich besonders anschaulich beim Gemisch n-Hexan/Ethanol zeigt: Während reines n-Hexan PCP um 23 % und reines Ethanol um 39 % reduziert, senkt das Gemisch n-Hexan/Ethanol (79/21) den PCP-Gehalt um beeindruckende 77 %. Der Effekt der erhöhten Löslichkeit durch eine hohe Polaritätsdifferenz bestätigte sich. Allerdings führt bereits ein geringer Anteil polarer Lösungsmittel dazu, dass die vorteilhafte Eigenschaft reiner apolarer Lösungsmittel, keine polar löslichen Oberflächenbeschichtungen anzugreifen, verloren geht. Das Gemisch der polaren Lösungsmittel Aceton und Methanol zeigte hingegen einen negativen Effekt: Mit zunehmendem Anteil des weniger stark lösenden Methanols sinkt der Dekontaminationsgrad des Gemischs im Vergleich zu reinem Aceton.

Zusammenfassend können folgende Erkenntnisse aus der ersten Phase der Lösemittelauswahl festgehalten werden: Reine apolare Lösemittel erwiesen sich in dieser Versuchsreihe als wenig geeignet, die Biozide in der gewünschten Anwendung ausreichend zu reduzieren. Dagegen wurden mit polaren Lösemitteln, insbesondere Aceton, höhere Dekontaminationsgrade erreicht. Mischungen von Lösemitteln mit starkem Polaritätsunterschied im Verhältnis 4:1 apolar: polar erwiesen sich gegenüber reinen apolaren Lösemitteln als besonders effektiv. Sie lösen jedoch nicht das Problem des Quellverhaltens und der Beeinträchtigung organischer Oberflächenbeschichtungen. Letztlich wurde die ursprüngliche Idee, möglichst apolare Lösemittel für die Behandlung von gefassten Objekten zu wählen, verworfen. Stattdessen verlagerte sich der Schwerpunkt auf die Entwicklung von Gelkompressen zur gezielten Schadstoffreduktion auf Holzoberflächen ohne erhaltenswerte Beschichtungen (Tab. 1).

Die Versuche mit Aktivkohlevliesen führten zu grundlegenden Erkenntnissen über die Löslichkeit von Bioziden in reinen und binären Lösungsmittelsystemen. Allerdings zeigte sich, dass die Vliese an senkrechten Flächen die Lösungsmittel nicht ausreichend zurückhielten und ihre Struktur nicht flexibel genug war, um sich den unebenen Oberflächen vieler Objekte in der Praxis anzupassen. Dies machte eine Weiterentwicklung der Methode für praktische Anwendungen erforderlich, woraus die hier vorgestellten Gelkompressen zur Oberflächendekontamination hervorgingen. Basierend auf der Idee, ähnlich wie bei der Entsalzung von Mauerwerk¹⁴ mit Kompressen zu arbeiten, begann die Suche nach geeigneten Materialien. Ziel war es, die präferierten Lösungsmittel (Tab. 1) in gut verarbeitbare, pastenartige Kompressen einzubinden, die gezielt auf die Oberfläche der Objekte aufgetragen und nach dem Trocknen leicht entfernt werden können. Verschiedene wasserquellfähige Produkte organischen oder mineralischen Ursprungs, wie sie bei gängigen Entsalzungskompressen verwendet werden, erwiesen sich jedoch in Kombination mit den Lösungsmitteln als nicht verarbeitungsfähig. Daher erschien es sinnvoll, die Lösungsmittel zunächst mit einem Gelbildner zu verdicken und anschließend mit einem Füllstoff und gegebenenfalls geeigneten Additiven zu kombinieren.

Tabelle 1 Lösemittel/-gemische mit der höchsten Wirksamkeit nach den Aktivkohlevlies-Tests. MTBE = Methyl-tert-butylether, PCP = Pentachlorphenol

Lösemittel	Dekontaminationsgrad in %	
	PCP	Lindan
Aceton	84	81
Aceton/Methanol (80/20)	78	74
n-Hexan/Ethanol (79/21)	77	71
MTBE/Methanol (80/20)	68	68

Ergebnisse der Gelkompressenversuche

Die Wahl des Verdickungsmittels fiel auf Polyacrylsäure (Carbopol®) in Kombination mit einer geeigneten Base (Amin), weil diese Kombination sowohl polare als auch apolare Lösemittel zuverlässig verdicken kann.¹⁵ Da die Verdickungsmittel bei unsachgemäßer Anwendung jedoch unerwünschte Rückstände hinterlassen können, war eine sorgfältige Rezeptentwicklung für die Gelkompressen erforderlich. Die Formulierungen wurden gezielt auf die Anwendung abgestimmt, sodass der Anteil an Carbopol® und Amin im Gegensatz zu herkömmlichen, hochviskosen Gelformulierungen deutlich reduziert werden konnte. Bei acetonhaltigen Gelen liegt der Anteil von Amin und Carbopol® nun jeweils unter 0,5 %, wodurch das Risiko problematischer Rückstände deutlich minimiert wird. Kontrollen mithilfe der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) bestätigten, dass auf behandelten Oberflächen keine Aminrückstände mehr nachweisbar waren.¹⁶ Im Gegensatz dazu erforderte die Herstellung apolarer Gele jedoch hohe Aminzusätze, weshalb diese in dieser Entwicklungsphase verworfen wurden. Die verbleibenden polaren Lösungsmittel – Aceton, Methanol und Ethanol – standen nun im Fokus. Ein Wechsel des Gelbildners auf Klucel™ wäre theoretisch möglich gewesen, da es sich gut für polare Lösungsmittel eignet und Rückstände in kleineren Mengen auf der Oberfläche akzeptabel wären. Versuche zeigten jedoch, dass sich Klucel™ in getrockneten Kompressen stark verhärtet und an der Oberfläche eine Kruste bildet. Im Gegensatz dazu bleibt die Carbopol®-Komresse auch im trockenen Zustand leicht elastisch und lässt sich gut als Platte von der Objektoberfläche entfernen. Aufgrund dieser positiven Verarbeitungsmerkmale wurde Carbopol® als Verdickungsmittel beibehalten. Dem dünnflüssigen Gel wurde als Füllstoff und Kompressenmaterial das feine Cellulosefasermehl Arboce®l® BW 40 hinzugefügt. In Vorversuchen hat sich dieses Material aufgrund der guten verarbeitungstechnischen Vorteile behauptet. Als Additiv zur Steigerung der Aufnahmefähigkeit wurde γ -Alumina getestet, da Versuche des Projektpartners der HTWK Leipzig im Voraus positive Eigenschaften zeigten.

Im ersten Schritt wurden die Gelkompressen mit den polaren Lösungsmitteln Ethanol, Aceton und dem Aceton/Methanol-Gemisch (4:1) ohne weitere Zusätze getestet. Die Komresse mit Ethanol erreichte mit einer Reduktion des PCP-Gehalts um 60 % die geringsten Werte. Aceton und das Aceton/Methanol-Gemisch erzielten hingegen eine Reduktion des PCP-Gehalts über 70 %, wobei das Gemisch eine leicht bessere Wirksamkeit aufwies (Diag. 3). Im zweiten Schritt wurden jeweils 4 % γ -Alumina und im Falle des Aceton/Methanol-Gemischs auch 8 % des Adsorbens zugegeben. Die Zugabe von γ -Alumina steigerte die Effizienz in allen Fällen, besonders deutlich bei PCP, während der Effekt bei Lindan weniger ausgeprägt war. Eine Erhöhung des Adsorbensanteils im Aceton/Methanol-Gemisch von 4 % auf 8 % brachte keine wesentliche zusätzliche Verbesserung der Dekontaminationsgrade. Erneut führten Aceton und das Aceton/Methanol-Gemisch zu den effektivsten und diesmal annähernd gleichen Ergebnissen, PCP wird zwischen 83 und 85 % und Lindan zwischen 58 und 60 % reduziert. Bei Betrachtung aller Ergebnisse kristallisierte sich das Aceton/Methanol-Gemisch (4:1) unter Zusatz von 4 % γ -Alumina als wirksamste Lösung heraus (Tab. 3). Im Vergleich mit den Aktivkohlevliesverfahren liegen die Werte gleichauf mit Aceton oder 1,3-Dioxolan. Gegenüber reinem Aceton hat die Mischung mit einem Alkohol (Methanol oder Ethanol) den Vorteil einer unkomplizierteren Herstellung bei der Verdickung mit Carbopol®.¹⁷

Diagramm 3 Dekontaminationsgrad der polaren Gelkompressen im Vergleich: ohne und mit Adsorbens in Prozent. PCP = Pentachlorphenol, γ -Al₂O₃ = Aluminiumoxid Adsorbens

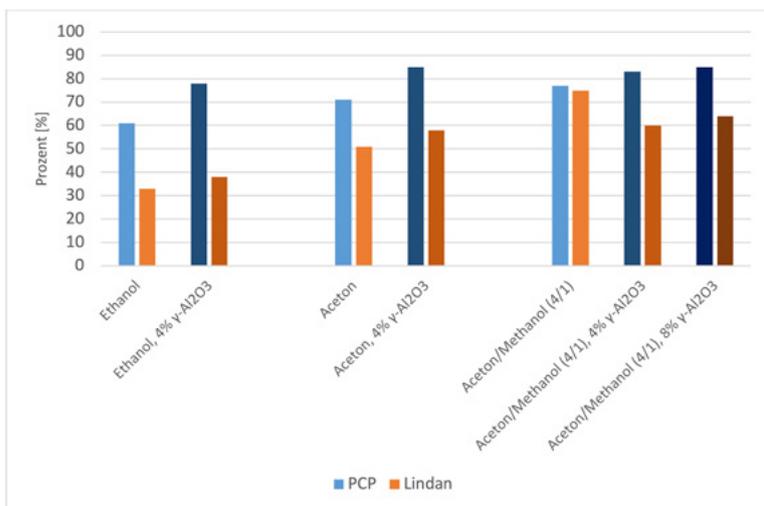


Tabelle 2 Bewertung des Belastungsgrads des Holzes durch die Biozide PCP, DDT und Lindan nach dem Bremer Umweltinstitut (1995)

Belastung mit PCP	Belastung mit Lindan	Bewertung
bis 30 mg/kg	bis 5 mg/kg	geringe Belastung
30-200 mg/kg	5-30 mg/kg	deutliche Belastung
200-1000 mg/kg	30-100 mg/kg	hohe Belastung
über 1000 mg/kg	über 100 mg/kg	sehr hohe Belastung

Tabelle 3 Ergebnisse der polaren Gelkompressen mit Adsorbens in mg/kg und Prozent als Einzel- und Mittelwerte in der Übersicht

	PCP				Lindan			
	Vorzustand	Nachzustand	Änderung in mg/kg	Änderung in %	Vorzustand	Nachzustand	Änderung in mg/kg	Änderung in %
Ethanol								
A	1300	244	1056	81,2	93,6	55,3	38,3	40,9
B	984	258	726	73,8	91,5	59,8	31,7	34,6
Ø	1142	251	891	-78	93	58	35	-38
Aceton								
A	1680	254	1426	84,9	107	49,7	57,3	53,6
B	1670	259	1411	84,5	137	51,3	85,7	62,6
Ø	1675	257	1419	-85	122	51	72	-58
Aceton/Methanol								
A	1260	231	1029	81,7	116	52,3	63,7	54,9
B	959	152	807	84,2	81,8	28,9	52,9	64,7
Ø	1110	192	918	-83	99	401	58	-60

Überprüfung der Ergebnisse im Tiefenprofil

Es bestand der Verdacht, dass das eingesetzte Lösemittel möglicherweise einen Teil der Biozide tiefer in das Holz transportiert und so eine falsche Biozidreduktion im oberflächennahen Bereich (2 mm) des Holzes vortäuscht. Um die Verteilung der Biozide im Holz vor und nach der Behandlung zu bestimmen, wurden Tiefenprofilmessungen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)¹⁸ durchgeführt. Die Mes-

sungen haben gezeigt, dass die Reduktion der Schadstoffe zu einem großen Teil bis in eine Tiefe von 1 mm – 1,5 mm stattfindet. Zusätzlich wurden die Kompressen an der Kontaktfläche zum Objekt und auf der Außenseite gemessen, wodurch bestätigt wurde, dass die gelösten Schadstoffe in die Komresse migrieren und nicht in die Tiefe verlagert werden.¹⁹

Die Modellversuche

Das Gelkompressenverfahren zur Reduzierung von Bioziden auf holzsichtigen Oberflächen wurde in Machbarkeitsstudien bisher an drei Objekten im denkmalpflegerischen Kontext erprobt. Konkret handelt es sich dabei um ein Laienstuhl, einen Dachstuhl und eine Bibliotheksausstattung. Im Folgenden wird exemplarisch die Anwendung des Verfahrens an den ersten beiden Objekten näher beschrieben. Aus Datenschutzgründen erfolgt die Beschreibung der Objekte nur in groben Zügen. Die Ergebnisse aller Versuche sind in **Tabelle 4** zusammengefasst, im Durchschnitt konnte PCP um 90 % und Lindan um 84 % reduziert werden. Zum Einsatz kam jeweils die finalisierte Gelkompressen, bestehend aus einem Aceton/Methanol-Gemisch im Verhältnis 4:1, mit 4 % γ -Alumina. Die Probenahme erfolgte mit einem handgeführten Hohleisen quer zur Faser, um Früh- und Spätholz-

anteile gleichmäßig zu berücksichtigen. Die Proben wurden 2 mm tief, an mehreren Stellen pro Untersuchungsbereich gesammelt und jeweils zu einer Mischprobe zusammengeführt. Die Biozidkonzentrationen wurden vor und nach der Behandlung mittels GC/MS-Analyse in mg/kg bestimmt.²⁰ Die Einstufung der Biozidbelastung im Vor- und Nachzustand orientiert sich an den Angaben des Bremer Umweltinstituts e. V. (1995)²¹ (Tab. 2). Als Orientierungswert wird der Wert von 50 mg/kg berücksichtigt, der nach der PCP-Richtlinie bei großflächiger Anwendung in bewohnten Innenräumen Handlungsbedarf empfiehlt.²² Das zur Erfüllung des Gesundheitsschutzes erforderliche Dekontaminationsziel muss jedoch immer objektspezifisch und im Gesamtzusammenhang der einzelnen Objekte definiert werden.

Tabelle 4 Ergebnisse der favorisierten Gelkompressen Aceton/Methanol (4/1) mit Adsorbens in mg/kg und Prozent als Einzel- und Mittelwerte in der Übersicht

	PCP				Lindan			
	Vorzustand	Nachzustand	Änderung in mg/kg	Änderung in %	Vorzustand	Nachzustand	Änderung in mg/kg	Änderung in %
Gestühl								
A	405	20	385	-95	13	6	7	-56
B	285	16	269	-94	42	7	35	-83
Ø	345	18	327	-95	28	6	21	-70
Dachstuhl								
A	310	48	262	-85	27	0,4	26	-99
B	273	66	206	-76	36	0,6	35	-98
Ø	291	57	234	-80	32	0,5	31	-98
Bibliothek								
A	174	11	163	-94				
B	234	25	210	-89				
C	384	22	362	-94				
Ø	264	19	245	-93				
Ø (in Summe)	295	30	265	-90	30	3,5	26	-84

Laiengestühl

Der erste Modellversuch wurde an Rückenlehnen eines Laiengestühls des 18. Jahrhunderts durchgeführt. Diese sind aufgrund ihrer hohen Belastung mit PCP und Lindan aktuell ausgebaut. Für eine Rückführung bedarf es einer effizienten Schadstoffreduzierung, die es ermöglicht, gleichzeitig den geforderten Gesundheitsschutz mit dem Denkmalschutz zu vereinen. Die Rückenlehnen sind aus Fichtenholz in Rahmen-Füllung-Bauweise konstruiert (Abb. 8). Die Oberflächen wurden im eingebauten Zustand mit einer bräunlichen Lasur behandelt, die wahrscheinlich Biozide enthält. Ein sehr dünner transparenter Anstrich auf Alkydharzbasis wurde lasierend aufgetragen. Zur Bewertung der Methode wurden an einem Segment zwei Untersuchungsbereiche festgelegt: Bereich A umfasst die Rahmenbauteile mit strukturierter Oberfläche und Schäden durch holzerstörende Insekten, während Bereich B die weniger beschädigten, glatten Füllungsbretter umfasst.

Nach der Anwendung der Gelkompressse erscheint die Oberfläche im Oberflächenglanz stumpfer und aufgehellert (Abb. 9). Dies ist auf den Abtrag der sehr dünnen Beschichtung und der Reduzierung der bräunlichen Lasur zurückzuführen. Im Ergebnis wird PCP in beiden Testfeldern um 95 % reduziert. Lindan wird um 56 % und 83 % reduziert, was einer durchschnittlichen Dekontamination von 70 % entspricht. Dabei sank der PCP-Wert von anfänglich durchschnittlich 345 mg/kg um 327 mg/kg auf 18,1 mg/kg. Lindan wurde von einem Ausgangswert von durchschnittlich 28 mg/kg auf 6 mg/kg verringert. Das Verfahren erweist sich als geeignet, die Schadstoffe von einer hohen Belastung in den Bereich geringer Belastung zu reduzieren. Dies eröffnet die Möglichkeit, in Kombination mit weiteren Maßnahmen, wie z. B. geeigneten Maskierungsanstrichen, ein gesundheitlich und denkmalpflegerisch verträgliches Gesamtkonzept zu erarbeiten, das die Rückführung und Nutzung der historisch wertvollen Bauteile des Gestühls wieder ermöglicht.

Dachstuhl

Beim zweiten Objekt handelt es sich um einen großformatigen, zweigeschossigen historischen Dachstuhl, der seit den 1970er Jahren ausgebaut und für öffentliche Veranstaltungen genutzt wurde. Beim Ausbau wurden Holzschutzmittel in großem Umfang eingebracht. Nach Aktenlage wurde das Produkt „Impra Hgf“ (enthält PCP und Lindan) verwendet.²³ Aufgrund der hohen Belastung der Materialien und der Raumluft sind die Räume derzeit nicht nutzbar. An den historischen Balken wurden zwei Testfelder mit den Maßen 100 cm x 30 cm an senkrechten Flächen angelegt. Die Nadelholzbalken zeigen eine gealterte Oberfläche mit leichter Wurmstichigkeit und einer trockenen, leicht faserigen Struktur. Seit den 1970er Jahren herrscht im ausgebauten und gedämmten Dachstuhl trockene Raumluft. Die Balkenoberflächen zeigten keine farbgebenden oder filmbildenden Anstriche. Die Versuche in den beiden Testfeldern ergaben vergleichbare Ergebnisse. Der PCP-Gehalt wurde im



8 Vorzustand – Detail der Rückenlehne in Rahmen-Füllung-Konstruktion



9 Nachzustand – Nach der Behandlung mit der Aceton/Methanol 4/1 + γ -Alumina Gelkompressse)

Durchschnitt um 80 % gesenkt, der Lindan-Gehalt um 98 %. Dabei sank der PCP-Wert um 234 mg/kg, von anfänglich durchschnittlich 291 mg/kg auf 57 mg/kg. Lindan wurde nahezu vollständig von einem Ausgangswert von durchschnittlich 31 mg/kg auf 0,5 mg/kg verringert. Die Methode ermöglicht eine deutliche Reduzierung des Schadstoffgehalts: Lindan wird nahezu vollständig entfernt, während der PCP-Gehalt im Durchschnitt um 80 % gesunken ist und mit einem Restgehalt von 57 mg/kg verbleibt. In einem weiteren Schritt könnte untersucht werden, ob eine zweimalige Anwendung den PCP-Gehalt noch weiter senken kann, um durchschnittlich weniger als 50 mg/kg zu erreichen. Für den zweigeschossigen Dachstuhl bedeutet dies, dass für die Konzeptentwicklung eine Methode zur Verfügung steht, die es ermöglicht, die Schadstoffgehalte insgesamt oder bereichsweise auf ein niedrigeres Niveau zu reduzieren. In Kombination mit weiteren Maßnahmen, wie z. B. der dichten Abschottung einzelner Bereiche durch eine Zwischensparrendämmung, denkmalverträglichen Maskierungsanstrichen und Lüftungs- bzw. Luftreinigungskonzepten, erscheint es möglich, unbedenkliche Raumluftwerte zu gewährleisten, die eine Nutzung der Räume wieder in Betracht kommen lassen.

Aktivkohleversuche

Testung verschiedener polarer/apolarer Lösemittel rein oder als Gemisch

Prüfkörper: Nut- und Federbretter, Fichtenholz, Dachstuhl der 1970er, 1600 mg/kg PCP, 90 mg/kg Lindan	Kompressenmaterial: Aktivkohlevliese, 4 mm stark, 100 % Aktivkohlefaseranteil
---	---

Aceton, Aceton/Methanol (4/1), n-Hexan/Ethanol (4/1) Dekontaminationsgrad PCP: > 80 %

Gelkompressenversuche

Testung verschiedener polarer Lösemittel mit oder ohne Additiv

Prüfkörper: Nut- und Federbretter, Fichtenholz, Dachstuhl der 1970er, 1600 mg/kg PCP, 90 mg/kg Lindan	Kompressenmaterial: Lösemittelgel (Carbopol®), Cellulosefaser, Additiv γ -Alumina
---	--

Aceton/Methanol (4:1) + 4 % γ -Alumina Dekontaminationsgrad PCP: > 80 %

Überführung in die Praxis

Experimentelle Testung an drei Objekten

Laiengestühl, 18. Jhd.
345 mg/kg PCP, 27 mg/kg
Lindan

Dekontaminationsgrad:
PCP: 95 %
Lindan: 70 %

Dachstuhl, 1970er
234 mg/kg PCP, 291 mg/kg
Lindan

Dekontaminationsgrad:
PCP: 80 %
Lindan: 98 %

Bibliothek, 18. Jhd.
245 mg/kg PCP, kein
Lindan

Dekontaminationsgrad:
PCP: 93 %
Lindan: N/A

Ergebnis

Neue Methode zur Oberflächendekontamination mittels Gelkompressen

- **Aceton/Methanol (4:1) (Gel) + Cellulosefaser + 4 % γ -Alumina**
- **Hohe Wirksamkeit** an der Oberfläche PCP über 80%, Lindan über 70%
- Präzise Dekontamination **ortsfester** Objekte möglich

10 Entwicklungsschritte der Oberflächendekontamination mittels lösemittelinduzierter Molekulardiffusion

Fazit und Ausblick

Im Rahmen des Forschungsprojekts „RWTec-DeTox“ (FH Potsdam) und der weiteren Entwicklungsarbeit am BLfD konnte ein neuartiges Verfahren mittels lösemittelhaltigen Gelkompressen zur effizienten Schadstoffreduktion der chlororganischen Biozide PCP und Lindan von Holzoberflächen entwickelt werden. Nach umfangreichen Testreihen in Laborversuchen, beginnend mit den ersten Aktivkohlevliesversuchen bis hin zu einer funktionstüchtigen Gelkomresse und der Überprüfung der Ergebnisse in der Praxis, konnte eine geeignete Gelkomresse mit dem höchsten Dekontaminationsgrad ermittelt werden. Diese setzt sich zusammen aus einem mit Carbopol® verdickten Lösungsmittelgemisch aus Aceton:Methanol (4:1) gemischt mit Cellulosefasern und einem Zusatz von 4 % Adsorptionsmittel γ -Alumina. Die Ergebnisse der Machbarkeitsstudien an drei Objekten – Kirchengestühl, Dachstuhl, Bibliotheksausstattung – bestätigen die hohe Wirksamkeit der Methode. Über alle Versuche hinweg konnte eine Reduktion von 90 % für PCP (basierend auf 7 Messwerten) und 84 % für Lindan (basierend auf 4 Messwerten) erzielt werden (Tab. 4). Die wesentlichen Entwicklungsschritte sind zur Übersicht in Abbildung 10 dargestellt.

Zukünftige Forschungsarbeiten könnten das Verfahren weiter optimieren, z. B. aus Gründen des Gesundheitsschutzes durch den Austausch von Methanol durch Ethanol oder von Aceton durch das strukturähnliche Methyläthylketon (MEK). Auch Experimente mit verschiedenen Additiven, angepasster Einwirkzeit, Wärmezufuhr oder Verdunstungsverzögerung könnten die Effizienz der Gelkomresse weiter steigern und die Anwendungsbereiche erweitern. Die Überprüfung der Schadstoffverteilung im Vor- und Nachzustand im Tiefenprofil mittels GC/MS-Untersuchung bleibt dabei eine wichtige Qualitätskontrolle.

Die Reduzierung von gesundheitsschädlichen Holzschutzmitteln bei ortsfesten Objekten und Bauteilen aus Holz stellt insbesondere in der Denkmalpflege eine häufige Herausforderung dar. Die neu entwickelten lösemittelhaltigen Gelkompressen bieten für diesen Anwendungsbereich eine innovative Lösung. Durch den gezielten Einsatz der Gelkompressen können schädliche Holzschutzmittel präzise und schonend vor Ort (in situ) mit hohem Wirkungsgrad reduziert werden. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur Entwicklung von Konzepten, die sowohl gesundheitliche als auch denkmalpflegerische Anforderungen bei der Dekontamination von Kunst- und Kulturgut aus Holz berücksichtigen.

Danksagung

Für die Förderung und Unterstützung der Arbeiten am Projekt gilt unser Dank folgenden Institutionen und Firmen:

- ALAB GmbH - Analyselabor in Berlin
- Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München
- Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz der BRD, Berlin
- Diözesanmuseum, Regensburg
- Fachhochschule Potsdam
- Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH, Leipzig
- Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig
- Jacobi Carbons AB
- Umweltanalytisches Labor Dr. Wolf Mehrer, Zeitlarn

Julian Schmid

Restaurator M.A.
 Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege
 Restaurierungswerkstätten
 Fachbereich Holzstichtige und gefasste
 Raumausstattung
 Hofgraben 4
 80539 München

Anmerkungen

- 1 STACHE 2014, S. 96
- 2 BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE ET AL. 2016
- 3 ZALEWSKI/TELLO 2014 (grundsätzliche Hinweise zur Problematik)
- 4 Laufzeit: 01/2021–12/2022
- 5 UNGER/ZOPPKE/WEBER 2024
- 6 KAISER 2010
- 7 Dieser Umstand ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass PCP in vielen älteren Holzschutzmitteln in Anteilen von 4–6 % enthalten war, während Lindan in der Regel nur in Konzentrationen von 0,5–1,5 % vorlag. Hinzu kommt der unterschiedliche Dampfdruck. LEIßE 1992, S. 79 f., 95 f.
- 8 Durchgeführt wurden die Analysen vom ALAB GmbH Analyselabor in Berlin, verantwortlich: Barbara Kafadaroglu.
- 9 KAISER 2010
- 10 Produktbezeichnung ACTITEX™ FC1501 der Firma Jacobi Carbons GmbH
- 11 WEBER/UNGER 2018
- 12 ZUMBÜHL 2017
- 13 Vgl. UNGER/ZOPPKE/WEBER 2024
- 14 WTA MB 3-13-01/D
- 15 WALCH-VON MILLER 2003, S. 34 ff.
- 16 Untersuchungsbericht vom 27.02.2023, Zentrallabor BLfD, Markus Roos: FTIR-Analysen bzgl. möglicher Aminkontamination von Schabeproben im Rahmen des RWTec-DeTox-Forschungsprojekts
- 17 Bei reinem Aceton muss nach dem Einstreuen des Carbopol® schnell das Amin zugegeben werden, da sonst das Carbopol® als zähe Masse ausfällt.
- 18 Die RFA Analysen wurden an der HTWK-Leipzig von Dipl.-Ing. Christian Hoyer durchgeführt. Hoyer verwendete das RFA-Gerät Vanta C-Serie der Fa. OLYMPUS, mit einer Silber-Anode als Röntgenquelle und einer Betriebsspannung von 40kV, das mit einem Silizium-Drift-Kammerdetektor ausgestattet war. Für leichte Elemente wie Chlor wurde mit 8 kV über 10s gemessen.
- 19 Untersuchungsbericht vom 14.12.2021, HTWK-Leipzig, Christian Hoyer: 20211214_RFA_GB1ab_GB2ab_tiefenaufgelöst
- 20 Durchgeführt wurden die Analysen vom Labor Dr. Wolf Mehrer in Zeitlarn, verantwortlich: Dr. Wolf Mehrer; Prüfbericht: 29022401 und 18062401
- 21 BREMER UMWELTINSTITUT e.V. 1995
- 22 PCP-RICHTLINIE 1996, S. 9
- 23 Aktendokument: Leistungsbeschreibung der Zimmermannsarbeiten, Baumeister LV 27.09.1976, Seite 9 f.

Literatur

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE ET AL. 2016:

Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (Hrsg.), Kontaminiert – Dekontaminiert, Strategien zur Behandlung biozidbelasteter Ausstattungen. Tagung im Rahmen der Werkstattgespräche des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, 16. und 17. Oktober 2014. München 2016

BREMER UMWELTINSTITUT e.V. 1995:

Bremer Umweltinstitut e. V. (Hrsg.), Gift im Holz mit Extrateil Formaldehyd. Bremen 1995

KAISER 2010:

Robert Kaiser, Solvent Cleaning of Fragile Artifacts without Mechanical Agitation. In: Pesticide Mitigation in Museum Collections: Science in Conservation: Proceedings from the MCI Workshop Series. Washington, D.C. 2010, S. 13–24

LEIßE 1992:

Bernhard Leiße, Holzschutzmittel im Einsatz; Bestandteile, Anwendungen, Umweltbelastungen. Wiesbaden/Berlin 1992

PCP-RICHTLINIE 1996:

Richtlinie für die Bewertung und Sanierung Pentachlorphenol (PCP)-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCP Richtlinie). Projektgruppe „Schadstoffe“ der Fachkommission Baunormung der Arbeitsgemeinschaft der für das Bau-, Wohnungs- und Siedlungswesen zuständigen Minister der Länder (ARGEBAU), 1996

STACHE 2014:

Andreas Stache, Holzschutzmittel: PCP, Lindan, DDT, Carboleum. In: Gesamtverband Schadstoffsanierung e.V. (Hrsg.), Schadstoffe in Innenräumen und an Gebäuden, 2. Auflage. Köln 2014, S. 95–113

UNGER/ZOPPKE/WEBER 2024:

Achim Unger, Sabrina Zoppke und Jörg Weber, Dekontamination biozidbelasteter Sammlungsobjekte aus Holz durch Fest-Flüssig-Extraktion mit organischen Lösemitteln. In: CONSERVA – Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut, Heft 2, 2024, S. 87–104; <https://doi.org/10.57908/cons.2024.2.105829>

WALCH-VON MILLER 2003:

Katharina Walch-von Miller, Lösemittelgele und Seifen zur Trennung von Überzügen: Fallstudien und Erfahrungen aus der restauratorischen Praxis. München 2003

WEBER/UNGER 2018:

Jörg Weber und Achim Unger, Experimente zur Entfernung alter Holzschutz- und Holzfestigungsmittel mit Methyl-tert-butylether (MTBE) aus ungefassten und gefassten Holzproben. In: VDR-Beiträge, Heft 2, 2018, S. 60–73

WTA MB 3-13-01/D:

Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen. Merkblatt 3 -13-01/D, 2023

ZALEWSKI/TELLO 2014:

Paul Zalewski und Helene Tello, Grundsätzliche Hinweise für den Umgang mit Biozidbelasteten Objekten. In: Paul Zalewski (Hrsg.), Biozidbelastete Kulturgüter, Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik. Frankfurt (Oder), 2014, S. 31–49

ZUMBÜHL 2017:

Stefan Zumbühl, Wie geht das? – Die Löslichkeit von Materialien. Teil II: Physikalische Grundlagen von Lösungsprozessen und Materiallöslichkeiten. In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Bd. 31-2, 2017, S. 258–272

Abbildungsnachweis

Abb. 1–10:

Julian Schmid, BLfD

Titel:

Detail aus Abb. 2

Lizenz

Dieser Beitrag ist unter der Creative-Commons-Lizenz CC BY-NC-ND 4.0 veröffentlicht.

