

# Dekontamination biozidbelasteter Sammlungsobjekte aus Holz durch Fest-Flüssig-Extraktion mit organischen Lösemitteln

Achim Unger, Sabrina Zoppke, Jörg Weber



## Dekontamination biozidbelasteter Sammlungsobjekte aus Holz durch Fest-Flüssig-Extraktion mit organischen Lösemitteln

Achim Unger, Sabrina Zoppke, Jörg Weber

Museales Sammlungsgut aus Holz und transportable Kleinobjekte aus der Denkmalpflege wurden in der Vergangenheit oftmals intensiv mit biozidhaltigen Holzschutzmitteln in Form von Anstrichen oder Volltränkungen behandelt. Die Konzentrationen von Organochlorverbindungen (PCP, DDT, Lindan) im Holz liegen deshalb bei vielen Gegenständen im Bereich einer sehr hohen Belastung.

Die bisher in der Praxis angewandten Technologien zur Dekontamination des schadstoffbelasteten Holzes reichen vor allem hinsichtlich des erforderlichen Minimierungsgrads bei Weitem noch nicht aus, um die von den Objekten ausgehende latente Gesundheitsgefährdung dauerhaft zu beseitigen.

Im Rahmen eines ZIM-Projekts mit der Bezeichnung „RWTec-DeTox“ wurden deshalb Methoden zur Tiefendekontamination entwickelt. Sie beinhalten eine Reduzierung der genannten Biozide durch Extraktion oder Auslaugung mittels organischer Lösemittel und deren Gemische.

Die Ergebnisse der Lösemittelbehandlung an kontaminierten Sammlungsgegenständen im Technikumsmaßstab lassen den Schluss zu, dass hohe Schadstoffkonzentrationen objektschonend bis in den Bereich einer geringen Belastung abgesenkt werden können. Das Gesundheitsrisiko bei weiterem Umgang mit den Gegenständen wird nachhaltig minimiert.

Durch die gegenwärtig angewandten Methoden der Dekontamination von mit Organochlorbioziden wie Pentachlorphenol (PCP), Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und Lindan ( $\gamma$ -HCH) belasteten Holzobjekten wird zwar die Gesundheitsgefährdung gemindert, aber nicht im notwendigen Maße nachhaltig minimiert. Eine Reduzierung der teilweise sehr hohen Biozidgehalte in den Objekten von großen ethnologischen Museen, aber auch von Regionalmuseen und Naturalienkabinetten, in den Bereich einer geringen Belastung ist jedoch die Voraussetzung für einen risikoarmen Umgang mit ihnen. Insbesondere in Bezug auf die aktuellen Forderungen hinsichtlich der Restitution von kolonialem Raubgut an die Ursprungsländer ist die Frage nach ihrer Biozidfreiheit von entscheidender Bedeutung. Darüber hinaus spielt die Dekontamination der Biozide in Kulturgut aus Holz auch bei Restaurierungsmaßnahmen, Ausstellungen und Ausleihen sowie Vorführungen von Handwerkskünstlern eine große Rolle.

### *Dekontamination of biocide-contaminated wooden collection objects by solid-liquid extraction with organic solvents*

*In the past, wooden museum collection objects and small transportable objects from monument preservation often received intensive treatment with wood preservatives containing biocides by coating or complete impregnation. The concentrations of organochlorine compounds (PCP, DDT, lindane) in the wood are therefore in the very high contamination range for many objects. The technologies used in practice to date to decontaminate polluted wood are still far from sufficient, particularly with regard to the required degree of minimization, to permanently eliminate the latent health hazards posed by the objects.*

*Methods for deep decontamination have therefore been developed as part of a ZIM project called "RWTec-DeTox". They include a reduction of the biocides mentioned by extraction or leaching using organic solvents and their mixtures.*

*The results of the solvent treatment of contaminated collection objects on a pilot plant scale allow the conclusion that high concentrations of pollutants can be reduced to low levels in a way that protects the object. The health risk associated with further handling of the items is sustainably minimized.*

Um das Ziel einer geringen Biozidbelastung des gesamten kontaminierten Objektes zu erreichen, ist eine Tiefendekontamination notwendig, welche mit einer sogenannten Fest-Flüssig-Extraktion mit organischen Lösemitteln realisiert werden kann. Bei diesem Extraktionstyp wird ein Feststoff, beispielsweise ein mit einem Schutzmittel behandeltes Holz, einem geeigneten Extraktionsmittel ausgesetzt. Das Mittel soll die Biozide und schwerflüchtigen Lösemittelreste des ehemals verwendeten Präparats herauslösen. Es diffundiert in die Holzmatrix und mobilisiert dort zunächst die Schadstoffe, die sich dann in ihm anreichern. Infolge des Diffusionsgefälles wandert die kontaminierte Flüssigkeit an die Holzoberfläche und geht von dort in das umgebende Extraktionsmittel über.

Es ist allerdings nicht möglich, die im Holz enthaltenen Biozide zu 100 % zu eliminieren. Durch eine optimale Prozessführung lässt sich jedoch dieser Wert nahezu erreichen, wodurch die Biozidbelastung auf ein Mindestmaß reduziert werden kann.

Zu den häufig benutzten Techniken der Fest-Flüssig-Extraktion gehören die Soxhlet-Extraktion sowie verschiedene Auslaug- und Elutionsverfahren. Bei der Soxhlet-Extraktion handelt es sich um einen temperaturabhängigen Kreisprozess, während eine Auslaugung auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Die beiden Prozesse unterscheiden sich hinsichtlich des Zeitfaktors deutlich. So liegt er bei der Soxhlet-Extraktion für Sammlungsobjekte im Stundenbereich, während er bei der Auslaugung Wochen oder sogar Monate betragen kann.

Die Anwendung der Fest-Flüssig-Extraktion zur Dekontamination setzt voraus, dass die in den Alt-Holzschutzmitteln (Alt-HSM) enthaltenen Organochlorbiozide lediglich in die Zellstruktur des Holzes eingelagert sind und keine chemisch stabilen Verbindungen mit dem Material eingehen. Salzartige, anorganische Alt-HSM, die beispielsweise mit Dichromaten im Holz fixiert wurden, lassen sich auf diesem Wege kaum entfernen.

In den Alt-HSM wird das Fungizid PCP oftmals mit den Insektiziden Lindan oder DDT kombiniert (Tab. 11). Die drei Biozide besitzen eine unterschiedliche Polarität. Das polare PCP tritt mit den Hauptkomponenten des Holzes stärker in Wechselwirkung als Lindan und DDT. Um diese Biozide gemeinsam in ausreichendem Maße entfernen zu können, müssen daher geeignete Lösemittel bzw. Lösemittelgemische für ihre Entfernung aus dem Holz ermittelt werden. Eine wichtige Prämisse ist dabei eine geringe Quellung des Holzes durch das Lösemittelsystem.

Als Maß für die Effizienz der einzelnen Lösemittel beziehungsweise ihrer Gemische dient bei den Laborversuchen der Dekontaminationsgrad (DKG) in Prozent. Bei den Technikversuchen mit realen Objekten (Abb. 1) werden in den Ergebnistabellen die Biozidgehalte des Holzes vor und nach der Dekontamination in mg/kg angegeben, um eine Einstufung hinsichtlich der Biozidbelastung des Objekts auf Basis der Angaben des Bremer Umweltinstitutes e. V. (1995)<sup>2</sup> vornehmen zu können (Tab. 2).

Alt-Holzschutzmittel	Enthaltene Biozide
<b>BRD</b>	
Xylamon LX-Hell	PCP, Lindan
Xylamon BV	PCP, Lindan
Xylamon Holzwurm-Tod	Lindan
Xyladecor farblos	PCP, Lindan, Dichlofluamid
Xylophen SC	PCP, Lindan
Xylamon bzw. Basileum LX härtend	Lindan, erst Cumaronharz, dann Plexigum P 28
Impra Hgf	PCP, Lindan
<b>DDR</b>	
Anobitol	DDT, Lindan, 1,2-Dichlorbenzen
Hylotox 59	DDT, Lindan
Hylotox IP	PCP, DDT
Paratectol HvEO	PCP

Tabelle 1 Alt-Holzschutzmittel mit den Bioziden PCP, DDT und Lindan (Auswahl)

Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen fanden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) geförderten ZIM-Kooperationsprojekts mit der Bezeichnung „RWTec-Detox“<sup>3</sup> statt, welches von der Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (HTWK) Leipzig initiiert wurde.

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

\* Für DDT kann das Bewertungsraster von PCP angewendet werden.



1 Technikum des  
bbz Chemie in Berlin

## Teil 1: Laborversuche zur Ermittlung von Lösemitteln für Organochlorbiozide im Holz

### Einsatz von Prüfkörpern aus kontaminiertem Holz

Generell gelangten keine mit Alt-HSM frisch imprägnierten Prüfkörper zum Einsatz, sondern solche von kontaminierten Altholzresten aus der Sanierung denkmalgeschützter Gebäude. Dadurch wurden die im Laufe der Zeit mögliche, veränderte Zugänglichkeit des Materials durch das in ihm enthaltene HSM und ihr Einfluss auf die Extraktion beziehungsweise den Auslaugprozess berücksichtigt.

Im Einzelnen handelte es sich um holzsichtige Bauteile aus der Schuttbergung einer Wandvertäfelung aus Kiefernholz des Grünen Gewölbes in Dresden, behandelt mit den DDR-Holzschutzmitteln „Hylotox 59“ (DDT, Lindan) und „Hylotox IP“ (PCP, DDT), sowie um Kiefernholzdielen aus dem Dachstuhl des Gemeindehauses der Kirche Pankow/Heinersdorf in Berlin, ebenfalls behandelt mit „Hylotox 59“ und „Hylotox IP“.

Die daraus hergestellten Prüfkörper besaßen in den meisten Fällen eine Tiefe von 20 mm, eine Breite von 25 mm und eine Länge von 50 mm in Faserrichtung und waren sägerau. Wenn möglich, wurden jeweils zwei Splintholz- und zwei Kernholzprüfkörper mit kantenparallelem Jahringverlauf pro Lösemittelversuch eingesetzt.

### Kriterien für die Lösemittelauswahl

Vorrangig sollten solche reinen Lösemittel oder Lösemittelgemische gefunden werden, mit denen sich PCP, DDT und Lindan simultan in hohem Grade aus dem Holz entfernen lassen. Dabei sollten keine oder nur minimale, reversible Dimensionsänderungen an holzsichtigen und gefassten Objekten auftreten und bei den am häufigsten vorkommenden Fassungen und Leimverbindungen keine nachteiligen Veränderungen stattfinden.

Aufgrund der unterschiedlichen Polarität von PCP, DDT und Lindan werden diese Biozide in Übereinstimmung mit der bekannten Chemiker-Regel *Similia similibus solvuntur* (Ähnliches wird von Ähnlichem gelöst) in unterschiedlich starkem Maße durch die einzelnen Lösemittel aus dem Holz herausgelöst. Für das polare PCP eignen sich das polare Methanol und Ethanol besonders gut. Allerdings verursachen diese beiden Lösemittel eine merkliche Quellung des Holzes. Lindan löst sich bevorzugt in schwach polaren Lösemitteln wie Aceton und verschiedenen aliphatischen Ethern. DDT ist in apolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan, *n*-Heptan oder Cyclohexan leicht löslich.

Es ist bekannt, dass sich reines PCP auch in *n*-Hexan löst, aber sobald die Substanz im Holz vorliegt, tritt seine phenolische OH-Gruppe mit den phenolischen OH-Gruppen des Lignins unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung. Diese Bindungen sind zwar recht schwach, aber mit apolaren Lösemitteln lassen sie sich dennoch nur sehr langsam lösen, was insbesondere bei Vollholz von Nachteil ist.

Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der drei Biozide war abzusehen, dass die Verwendung eines nicht quellenden Lösemittels allein wahrscheinlich nicht möglich sein würde und deshalb ein Lösemittelgemisch für die simultane Dekontamination herangezogen werden muss. Bei der Soxhlet-Extraktion sind jedoch Lösemittelgemische prozessbedingt nur dann einsetzbar, wenn es sich um Azeotrope handelt.

Hinter einem Azeotrop verbirgt sich ein Lösemittelgemisch, welches sich nicht durch Destillation trennen lässt und sich wie ein Reinstoff mit definiertem Siedepunkt verhält.

### Verwendete Laborgeräte und Versuchsbedingungen

Die Extraktionen fanden in einem 150 ml-Soxhlet-Aufsatz aus Glas statt (Abb. 2). Die kontaminierten Vollholzprüfkörper wurden direkt in ihm platziert. Die Extraktionszeit betrug in den überwiegenden Fällen vier bis sechs Stunden. Vor und direkt nach der Extraktion wurden die Abmessungen der Prüfkörper sowie ihre Masse bestimmt. Danach wurde an ihnen nach einer vereinfachten Methode in Anlehnung an DIN 52184<sup>4</sup> ihre Quellung in tangentialer und radialer Richtung ermittelt. Somit handelt es sich lediglich um Näherungswerte zur Charakterisierung des Ausmaßes der Quellung durch das jeweilige organische Lösemittel.<sup>5</sup>

Für die Auslaugversuche kamen Schraubdeckelgläser zum Einsatz. Das Volumenverhältnis von Prüfkörper zu Lösemittel betrug etwa 1:2,5. Die Auslaugzeit lag bei 40 Tagen. Danach wurde das kontaminierte Lösemittel entfernt, frisches Lösemittel in die Probengläser mit den Vollholzprüfkörpern eingefüllt, einige Minuten umgeschüttelt und 24 Stunden in der Flüssigkeit belassen. Anschließend wurde der gleiche Vorgang für weitere 24 Stunden wiederholt und die Prüfkörper wurden unter einem Abzug getrocknet. Nachdem das jeweilige Lösemittel verdampft und die Massekonstanz der Prüfkörper erreicht war, wurden mittels eines Forstnerbohrers Spanproben für die Bestimmung des Biozidgehalts entnommen. Vor der Extraktion sowie Auslaugung wurde ebenfalls eine Beprobung an den Prüfkörpern bis zur mittleren Eindringtiefe (4 mm) des Holzschutzmittels vorgenommen (Abb. 2, helles Bohrloch).

Die Biozidanalyse aller Holzproben (Bohrspäne) wurde durch das AnalySELabor in Berlin (ALAB GmbH) vorgenommen. Eine Liste der relevanten Prüfberichte befindet sich am Ende des Beitrags. Ein Aliquot der Probe wurde im Soxhlet mit Aceton/Methanol extrahiert. Der eingeeengte Extrakt wurde im Alkalischen zur Derivatisierung des PCP mit Essigsäureanhydrid versetzt und anschließend in Toluol überführt. Die Analyse erfolgte nach dem akkreditierten Hausverfahren ALAB 9a 1996 mittels Kapillar-Gaschromatografie und Elektroneneinfang-Detektor (GC/ECD) bzw. Massenspektrometer (GC/MS). Die einzelnen Substanzen wurden nach der Methode des Internen Standards über Vergleichsgemische quantifiziert.



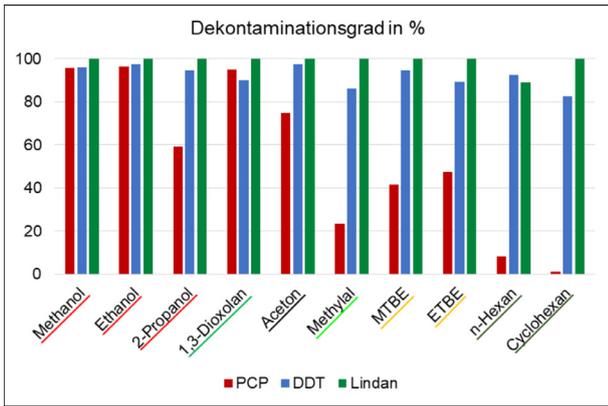
2 Labor-Soxhlet-Aufsatz mit Vollholzprüfkörper

### Resultate und Diskussion der Soxhlet-Extraktionen

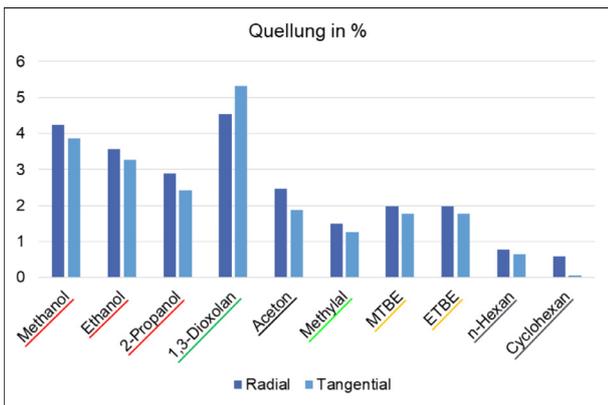
Diagramm 1 gibt den durch Soxhlet-Extraktion mit verschiedenen, nach abnehmender Polarität geordneten Lösemitteln erreichten Dekontaminationsgrad (DKG) für PCP, DDT und Lindan der mit „Hylotox IP“ (PCP + DDT) kontaminierten Vollholzprüfkörper wieder. Hinter den Abkürzungen MTBE und ETBE verbergen sich dabei die als Kraftstoffadditive eingesetzten Ether Methyl-*tert*-butylether und Ethyl-*tert*-butylether.

Beim PCP bewirkten die polaren Lösemittel Methanol, Ethanol und 1,3-Dioxolan einen DKG von über 90 %. Für DDT ließ sich mit allen Lösemitteln ein DKG von über 80 % erzielen. Lindan konnte in den überwiegenden Fällen nahezu vollständig eliminiert werden. Dieses Ergebnis ist aber mit Vorbehalt zu betrachten, weil Lindan normalerweise nicht im „Hylotox IP“ enthalten war und im behandelten Holz nur in sehr geringer Menge als Verunreinigung vorlag. Diese Einschränkung für Lindan gilt auch in den folgenden Diagrammen für die mit „Hylotox IP“ kontaminierten Prüfkörper.

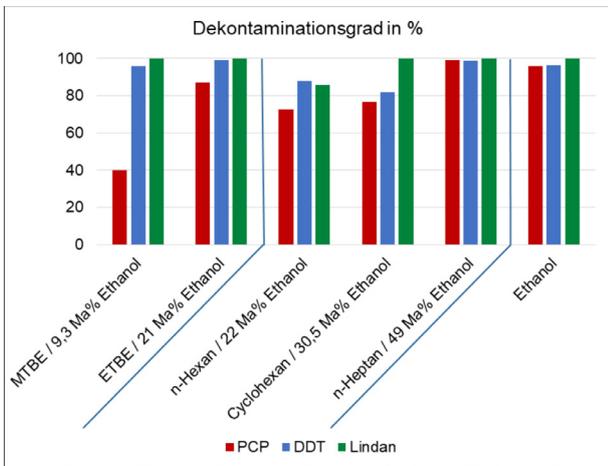
Mit MTBE ließ sich in einem früheren Beitrag<sup>6</sup> bei DDT-haltigen Holzobjekten ein hoher DKG erzielen. Deshalb wurden dieser Ether und ETBE zunächst auch für PCP- und Lindan-haltige Objekte wegen ihres niedrigen Quellungsvermögens favorisiert. Das Diagramm 1 zeigt aber, dass die beiden Lösemittel nur unzureichend in der Lage sind, das polare PCP aus dem Vollholz herauszulösen.



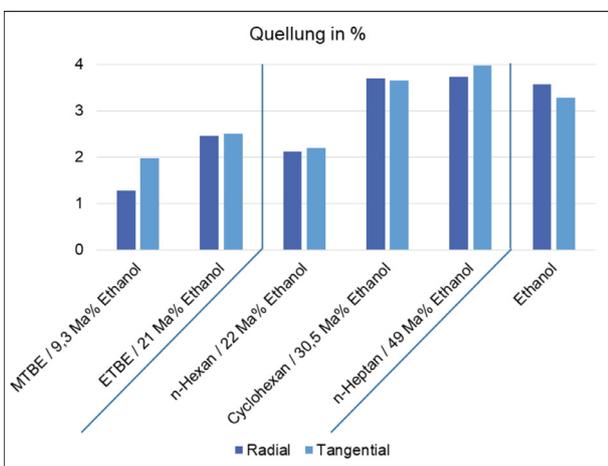
**Diagramm 1** Vergleich des Dekontaminationsgrads von Prüfkörpern aus kontaminiertem Kiefernspilnholz nach der Soxhlet-Extraktion mit reinen Lösemitteln



**Diagramm 2** Vergleich der Quellung von Prüfkörpern aus kontaminiertem Kiefernspilnholz nach der Soxhlet-Extraktion mit reinen Lösemitteln



**Diagramm 3** Vergleich des Dekontaminationsgrads von Prüfkörpern aus kontaminiertem Kiefernspilnholz nach der Soxhlet-Extraktion mit Azeotropen



**Diagramm 4** Vergleich der Quellung von Prüfkörpern aus kontaminiertem Kiefernspilnholz nach der Soxhlet-Extraktion mit Azeotropen

## Resultate und Diskussion der Auslaugversuche

Die Bestimmung der Quellung der Prüfkörper nach der Soxhlet-Extraktion ergab, dass die Lösemittel mit den höchsten DKG für PCP auch die stärkste Quellung des Holzes verursachen (**Diagramm 2**). Besonders ausgeprägt war dieser Effekt bei Verwendung von 1,3-Dioxolan.

Geht man beim Ethanol von einer mittleren Quellung von etwa 3 % aus, kann ein Objekt mit 15 cm Breite um 4 bis 5 Millimeter quellen. Die Quellung war zwar nach dem Verdampfen des jeweiligen Lösemittels aus dem Holz reversibel, für gefasste Objekte ist sie aber kaum beziehungsweise nicht tolerierbar. Außerdem ist bei holzsichtigen Objekten mit bereits vorhandenen Schäden, wie beispielsweise einer starken Rissbildung oder offenen Leimfugen, Vorsicht geboten.

Um bei gleichzeitiger Anwesenheit von PCP, DDT und Lindan im Holz einen hohen DKG bei moderater Quellung des Trägermaterials erreichen zu können, war daher der Einsatz binärer Lösemittelsysteme mit einer polaren und apolaren Komponente vonnöten.

Um die verfahrensmäßig gebotenen Bedingungen einer Soxhlet-Extraktion zu erfüllen, wurden zwei Ether-Azeotrope und drei Kohlenwasserstoff-Azeotrope mit unterschiedlichen Ethanolanteilen ausgewählt. Die Ether-Azeotrope hatten die Zusammensetzung MTBE/Ethanol (90,7/9,3 Ma %) und ETBE/Ethanol (79/21 Ma %). Die Kohlenwasserstoff-Azeotrope enthielten folgende Komponenten und Anteile: *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %); Cyclohexan/Ethanol (69,5/30,5 Ma %); *n*-Heptan/Ethanol (51/49 Ma %).

Aus **Diagramm 3** ist ersichtlich, dass sich der DKG für PCP mit wachsendem Ethanolgehalt im Azeotrop erhöht. 49 Ma % Ethanol im Azeotrop mit *n*-Heptan bewirken prinzipiell die gleiche Reduktion der drei Biozide wie Ethanol allein. Bei einem Anteil von ca. 20 Ma % Ethanol ist das Azeotrop mit ETBE demjenigen mit *n*-Hexan im Hinblick auf die Dekontamination der Biozide überlegen. Bei Betrachtung der dazugehörigen Quellungswerte (**Diagramm 4**) fällt auf, dass die Quellung bei den Azeotropen mit einem Anteil deutlich über 20 Ma % Ethanol größer als bei reinem Ethanol ist. Dagegen nimmt die Quellung mit sinkendem Ethanolanteil ab und steht mit etwa 2 % bei den Azeotropen mit ca. 20 Ma % in einem akzeptablen Verhältnis zum DKG der drei Biozide. Wegen der beim *n*-Hexan-Azeotrop gegenüber dem ETBE-Azeotrop geringeren Quellung wird Ersteres bei den weiteren Untersuchungen favorisiert.

Ob für die Reduktion der Quellung allein der abnehmende Anteil an Ethanol verantwortlich ist oder dabei auch die sinkende Siedetemperatur der Azeotrope eine Rolle spielt, wurde nicht weiter untersucht.

Die Versuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, die aufwendigere Soxhlet-Extraktion durch ein technisch einfacheres Auslaugverfahren zu substituieren, wobei trotzdem die gleichen oder höhere DKG ohne merkliche Quellung des Holzes durch das Lösemittel erreicht werden sollten.

Es zeigte sich, dass mit den für die Auslaugung ausgewählten reinen Lösemitteln (Ethanol, 1,3-Dioxolan, MTBE und ETBE) tendenziell ähnliche DKG erzielbar sind. Ein Vergleich der Quellungswerte ergab jedoch, dass die Soxhlet-Extraktion gegenüber der Auslaugung bei allen Lösemitteln eine stärkere Quellung des Holzes verursacht. Wahrscheinlich sind hierfür die höheren Temperaturen<sup>7</sup> und der ständige Austausch des Lösemittels durch die Umläufe bei der Soxhlet-Extraktion verantwortlich.

Bei den binären Lösemittelgemischen galt das Interesse den Systemen mit 20%igem polarem Anteil, da mit diesem Mischungsverhältnis bei der Soxhlet-Extraktion eine akzeptable Quellung im Verhältnis zum DKG erzielt werden konnte. Es wurden folgende Azeotrope verwendet: ETBE/Ethanol (79/21 Ma %); MTBE/1,3-Dioxolan (81,1/18,9 Ma %); *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %).

Nach der Behandlung der Prüfkörper lagen die DKG für PCP in der angegebenen Reihenfolge bei 42 %, 85 % und 98 %. DDT ließ sich zu 81 %, 84 % und 95 % reduzieren. Die DKG für Lindan betragen 46 %, 57 % und nahezu 100 %.

In einem Auslaugtestversuch zeigte sich, dass *n*-Hexan durch das weniger gesundheitsschädliche *n*-Heptan in einem Gemisch nahezu gleicher Zusammensetzung substituiert werden kann und sich dadurch ebenfalls hohe DKG für die einzelnen Biozide erzielen lassen. Allerdings gibt es beim *n*-Heptan kein geeignetes Azeotrop mit Ethanol für die Soxhlet-Extraktion (**Diagramm 4**).

Für das ETBE/Ethanol-Gemisch wurden Quellungswerte von 0,8 % und 1,2 % in radialer und tangentialer Richtung ermittelt. Das MTBE/1,3-Dioxolan-System verursachte eine radiale und tangentiale Quellung von 1,2 % und 1,5 %. Für *n*-Hexan/ Ethanol wurden 1,8 % und 2,0 % Quellung in radialer und tangentialer Richtung bestimmt.

### Vergleich der Resultate von Soxhlet-Extraktion und Auslaugung mit binären Lösemittelsystemen

Für den Vergleich wurden die DKG für PCP, DDT und Lindan nach Anwendung der drei Azeotrope ETBE/Ethanol, MTBE/1,3-Dioxolan und *n*-Hexan/Ethanol mit einem Gehalt des polaren Ethanols oder 1,3-Dioxolans von jeweils ca. 20 Ma % herangezogen. Bei den Ether-Azeotropen mit Ethanol und 1,3-Dioxolan zeigte sich, dass die Soxhlet-Extraktion der Auslaugung hinsichtlich der drei Biozide überlegen ist. Dagegen bewirkte das *n*-Hexan-Azeotrop bei der Auslaugung eine stärkere Biozidreduktion als bei der Soxhlet-Extraktion.

Bei der Gegenüberstellung der Werte für die Quellung war zu erkennen, dass auch bei den binären Systemen die Soxhlet-Extraktion gegenüber der Auslaugung eine stärkere Dimensionsänderung der Prüfkörper auslöst. Allerdings war der Unterschied beim *n*-Hexan-Azeotrop sehr gering. Mit Quellungswerten um 2 % erscheint seine Anwendung bei holzsichtigen, kontaminierten Objekten mit Schäden wie Rissbildung oder offenen Leimfugen noch möglich.

### Dekontaminationsversuch eines holzsichtigen Museumsobjekts durch Auslaugung

Zur Ermittlung des DKG, der Quellung und der Stabilität von Leimfugen bei realen Objekten mit gegenüber den Vollholzprüfkörpern größeren Dimensionen wurde ein holzsichtiger, aus Birnbaum angefertigter Backmodel ohne Oberflächenüberzug vom Museum für Thüringer Volkskunde in Erfurt eingesetzt. Die Vorzustandsanalyse ergab, dass der Model höchstwahrscheinlich mit dem Alt-HSM „Hylotox 59“ (DDT + Lindan) behandelt worden war. In ihm wurde auch eine sehr geringe Menge an PCP gefunden, die als Verunreinigung gedeutet wird<sup>8</sup>.

Der Model (Inv.-Nr. 1512) hatte die Abmessungen 18,8 cm x 33,9 cm x 1,4 cm und wies mittig zwei nahezu durchge-

hende Längsrisse auf. Auf seiner Oberfläche waren Ausblühungen sichtbar, die typisch für das in „Hylotox 59“ enthaltene DDT sind (Abb. 3).

Die Analysenproben zur Bestimmung des Biozidgehalts wurden vor und nach der Auslaugung an den 1,4 cm starken Hirnholzseiten entnommen. Die Bohrtiefe betrug 10 mm und der Durchmesser 8 mm.

Für die Auslaugung kam ein dampfdicht verschließbares, durchsichtiges Gefäß aus Polyethylen zum Einsatz. Als Lösemittel wurde Ethanol wegen des mit ihm erreichten DKG und zur Überprüfung seines Quellungsvermögens bei realen Objekten ausgewählt. Die Gesamtdauer der Auslaugung wurde mit 40 Tagen festgelegt, wobei nach 20 Tagen ein Wechsel des Lösemittels erfolgte. Nach den 40 Tagen wurde der Model noch für zwei Tage in frischem Lösemittel, unter gelegentlichem Umschütteln desselben, gelagert.

Der Model hatte sich nach 20 Tagen nicht verworfen und gewölbt. Die weißen DDT-Kristalle waren verschwunden (Abb. 4). Da jedoch die etwa 2%ige Quellung des Holzes ein leichtes Öffnen des durchgängigen Risses verursachte, wurde er bereits zu diesem Zeitpunkt aus dem Ethanolbad entfernt, zum Trocknen unter den Abzug gestellt und anschließend eine Probe für eine Zwischenanalyse entnommen. Der Riss wurde danach mit einem Gemisch aus Knochen- und Hautleim geschlossen und der Model für weitere 20 Tage in Ethanol deponiert, weil nach den ersten 20 Tagen die DKG für PCP, DDT und Lindan lediglich 78 %, 69 % und 57 % betragen. Die Leimverbindung blieb auch nach 40-tägiger Auslaugung stabil, und die Farbigkeit sowie das Erscheinungsbild der Holzoberfläche hatten sich nicht verändert. Im Endergebnis lagen die DKG für PCP, DDT und Lindan bei 90 %, 88 % und 89 %. Quellungswerte um 2 % wie im Falle des Ethanols lassen daher seine Anwendung bei kontaminierten, holzsichtigen Objekten mit Schäden, wie Rissen oder offenen Leimfugen, durchaus möglich erscheinen.



3 Weiße, kristalline DDT-Ausblühungen auf dem Backmodel mit der Inv.-Nr. 1512 (Detailaufnahme)



4 Backmodel (Inv.-Nr. 1512) nach der ersten Dekontamination ohne DDT-Kristalle (Detailaufnahme)



5 Back- und Blaudruckmodel aus dem Museum für Thüringer Volkskunde in Erfurt mit Inv.-Nr. (MEK-Model aus dem Museum Europäischer Kulturen SPK, Berlin)

## Teil 2: Technikversuche an Prüfkörpern und realen Sammlungsobjekten Soxhlet-Extraktion

### Versuchsobjekte

Im Einzelnen wurde das Verhalten holzsichtiger Prüfkörper aus stark mit PCP und DDT belastetem Kiefernholzdielen mit einer Größe von 10 cm x 10 cm x 2 cm sowie von Spanplattenprüfkörpern (5 cm x 5 cm x 2 cm) mit einer 25 Jahre natürlich gealterten Kreidegrundierung sowie einer Polimentvergoldung untersucht.

Des Weiteren stand ein Konvolut holzsichtiger Back- und Blaudruckmodel vom Museum für Thüringer Volkskunde in Erfurt zur Verfügung, die mit „Hylotox 59“ kontaminiert waren (Abb. 5). Außerdem konnten geschnitzte und vergoldete Zierelemente aus Lindenholz von den Kunstsammlungen des Bistums Regensburg eingesetzt werden, die nicht mehr zuzuordnen waren.

### Apparatur und Versuchsparameter

Die Extraktionen wurden in einer technischen Soxhlet-Apparatur des Berufsbildungszentrums bbz Chemie in Berlin durchgeführt. Der vertikal installierte, zylindrische Extraktionsbehälter aus Glas für die Aufnahme von Feststoffen besaß ein Volumen von 10 l (Abb. 6). Er hatte eine Höhe von 500 mm und einen Innendurchmesser von 150 mm. Der Rundkolben aus Glas für das Extraktionsmittel umfasste 50 l (Abb. 7). Er wurde wegen der möglichen Bildung explosiver Gemische mit Heißdampf beheizt. Als Extraktionsmittel dienten Ethanol und MTBE sowie die Azeotrope MTBE/1,3-Dioxolan (81,1/18,9 Masse-%) und *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Masse-%).

Der Extraktionsbehälter der Soxhlet-Apparatur wurde jeweils mit holzsichtigen und gefassten Prüfkörpern sowie verschiedenen Model bestückt. Die Extraktionszeit betrug sechs Stunden, in der im Schnitt 16 Abhebungen<sup>9</sup> des jeweiligen Extraktionsmittels stattfanden. Die kontaminierten Lösemittel bzw. Lösemittelgemische wurden im Technikum destilliert und die Rückstände im dortigen Rotationsverdampfer weiter aufkonzentriert. Das zurückbleibende Konzentrat gelangte zur Entsorgung. Vor seiner Wiederverwendung wurde das jeweilige Destillat auf Biozidfreiheit geprüft.



## Resultate und Diskussion der Soxhlet-Extraktionen

### Reine Lösemittel – Holzlichtige Prüfkörper

Während bei den holzsichtigen Prüfkörpern mit Ethanol 86 % des im Holz eingelagerten PCP extrahiert werden konnten, waren es beim Einsatz von MTBE dagegen nur 12 % (Tab. 3). Andererseits betrug der DKG für DDT bei Verwendung von Ethanol nur 68 % gegenüber MTBE mit 96 %. Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtung bei den Laborversuchen, dass sich MTBE für das Herauslösen des polaren PCP aus dem Holz wenig eignet. Andererseits lässt sich mit diesem Lösemittel eine beträchtliche Reduzierung von DDT in damit belasteten Objekten erreichen. Generell lagen die Werte für die Quellung sowohl für Ethanol als auch für MTBE bei den Technikumsversuchen gegenüber den Laborversuchen niedriger. Im Falle des MTBE ging die Quellung in radialer und tangentialer Richtung sogar gegen null.

### Reine Lösemittel – Model

Bei den stark mit „Hylotox 59“ kontaminierten, holzsichtigen Back- und Blaudruckmodel unterschiedlicher Dimension und Holzart fällt die Heterogenität der DKG für PCP, DDT und Lindan auf (Tab. 3). Die PCP-Belastung der Model wird als Verunreinigung des in ihnen enthaltenen „Hylotox 59“ sowie als Sekundärkontamination gewertet. Anhand der zusammengehörigen Modelteile 1451a und 1451b aus Birnbaum können die mit Ethanol und MTBE erreichten DKG für die angegebenen Biozide direkt miteinander verglichen werden. Während für PCP mit Ethanol ein DKG von 86 % erzielt wird, bewirkt MTBE keine Reduzierung, was mit dem schlechten Ergebnis bei den Kiefernholzprüfkörpern korreliert. DDT wird durch MTBE mit einem DKG von 97 % etwas stärker als durch Ethanol mit 90 % reduziert. Beim Lindan bewirkt Ethanol eine Verringerung um 72 % und MTBE von 52 %.

6 Mit Kulturgut bestückter 10 Liter-Extraktor der Soxhlet-Apparatur im bbz Chemie Berlin in Betrieb



7 50 Liter-Kolben der Soxhlet-Apparatur im bbz Chemie Berlin mit Extraktionsmittel in Betrieb (braune Färbung durch extrahiertes Holzschutzmittel)

Objekt Nr.	Holzart	PCP in mg/kg			DDT in mg/kg			Lindan in mg/kg		
		vorher	nachher	DKG %	vorher	nachher	DKG %	vorher	nachher	DKG %
<b>Lösemittel Ethanol</b>										
Diele 1b	Kiefer	2230	320	85,7	1230	393	68,1	1,2	0,7	41,7
Model 1351	Birnbaum	9,1	6,2	31,9	668	123	81,6	14,6	2,5	82,9
Model 1441	Birnbaum	4,1	4,2	-	558	138	75,3	8,8	3,5	60,2
Model 1451b	Birnbaum	38,6	5,3	86,3	2480	237	90,4	85,1	23,6	72,3
<b>Lösemittel MTBE</b>										
Diele 1c	Kiefer	2390	2110	11,7	917	36,7	96,0	1,4	1,3	7,1
Model 1451a	Birnbaum	30,2	52,1(?)	-	1300	40,5	96,9	91,2	43,5	52,3
Model 4901	Birnbaum	2,0	2,5	-	312	180	43,9	4,1	6,4	-
Model 4897	Birnbaum	8,0	6,8	15	1970	169	91,4	213	197	7,5
Model 6944	Linde	1,1	3,4	-	3240	1380	57,4	193	108	44,0
<b>Azeotrop MTBE/1,3-Dioxolan (81,1/18,9 Ma %)</b>										
Diele 2b	Kiefer	1680	999	40,5	2460	127	94,8	2,8	1,4	50,0
Gaubbr. A2.2	Kiefer	987	798	20,1	-	-	-	82,5	51,3	37,8
Model 1448	Birnbaum	13,4	13,5	-	1120	191	83,0	10,9	6,4	41,3
Model 4916	Linde	1,3	39,2 (?)	-	2030	1620	20,2	39,4	58,6 (?)	-
Model 4918	Linde	7,3	3,2	56,0	572	274	52,1	94,3	70,9	24,8
<b>Azeotrop n-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %)</b>										
Diele 2c	Kiefer	2260	155	93,1	1120	24,6	97,8	54,0	4,1	92,4
Gaubbr. A2.3	Kiefer	3410	182	94,7	-	-	-	110	14,3	87,0
Model 4916*	Linde	3,7	12,7	-	4310	2870	33,4	120	110	8,3
Model 6944*	Linde	3,5	4,1	-	2030	1600	21,2	128	103	19,5

Tabelle 3 Dekontaminationsgrad (DKG) von Kiefernholzprüfkörpern und Model durch Soxhlet-Extraktion im Technikum mit reinen Lösemitteln und Azeotropen

\* Erneute Behandlung

Vergleicht man die bei den Kiefernholzprüfkörpern erhaltenen DKG mit denjenigen der Model, so wurden bei Letzteren mit Ethanol höhere DKG für DDT (75 bis 90 %) und Lindan (60 bis 83 %) erreicht. Die mit MTBE bei den Birnbaummodel für DDT erhaltenen DKG gleichen annähernd dem DKG an den Prüfkörpern aus den Kiefernholzdielen.

Eine Ausnahme stellt der DKG für DDT für die aus Lindenholz gefertigte Blaudruckmodel 6944 dar. Bei ihm konnte mit MTBE lediglich ein DKG von 57 % realisiert werden (Tab. 3). Offensichtlich hat die Holzart einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis. Lindenholz besitzt gegenüber Birnbaumholz ein deutlich höheres Porenvolumen, wodurch erheblich mehr Holzschutzmittel aufgenommen werden kann. Wahrscheinlich ist die Extraktionszeit von sechs Stunden zu gering, um die tief in das Lindenholz eingedrungenen Biozide in der notwendigen Menge herauszulösen. Sowohl bei den

Birnbaummodell als auch dem Lindenholzmodell wird generell deutlich, dass die gewählte Extraktionszeit nicht ausreicht, um beim DDT und Lindan mit den beiden Lösemitteln sicher in den Bereich einer geringen Belastung zu gelangen. Deshalb wurde beschlossen, die betreffenden Modelle im länger dauernden Auslaugverfahren nachzubehandeln. Die durchschnittliche Quellung der Modelle durch Ethanol entsprach etwa derjenigen bei den Kiefernholzprüfkörpern. Durch MTBE wurde bei den Modellen ebenso wie bei den Kiefernholzprüfkörpern keine Quellung verursacht.

### Reine Lösemittel – Gefasste Objekte

Für gefasste Objekte ist ihre Quellung durch die Lösemittel Ethanol und MTBE ein entscheidendes Kriterium. Deshalb wurde deren Wirkung auf Spanplattenprüfkörper mit einer gealterten Kreidegrundierung sowie einer Polimentvergoldung untersucht. Spanplatten besitzen die generelle Eigenschaft, im Dickenmaß stark zu quellen. Die Soxhlet-Extraktion mit Ethanol bewirkte eine Dickenquellung von 7 % und verursachte dadurch eine Craquelébildung im Kreidegrund. Außerdem trat eine vermutlich durch angelöste Klebstoffbestandteile der Spanplatte hervorgerufene, partiell gelbliche Verfärbung auf. Durch MTBE wurde weder eine Quellung noch Farbveränderung induziert. Im Falle der Polimentvergoldung verhielten sich die beiden Lösemittel ähnlich unterschiedlich. Wegen seines starken Quellvermögens kommt daher die Anwendung von Ethanol bei gefassten Objekten nicht infrage.

### Azeotrope – Holzichtige Prüfkörper

Hinsichtlich der Effizienz binärer Lösemittelsysteme hatten sich die Azeotrope MTBE/1,3-Dioxolan (81,1/18,9 Ma %) und *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %) in den Laborversuchen als besonders geeignet erwiesen. Daher kamen diese auch für die Technikumsversuche zum Einsatz.

Bei den holzsichtigen Prüfkörpern standen außer denjenigen aus den Kiefernholzdielen noch Kiefern Bretter von einer Gaubenverkleidung des Edelspeichers vom Diözesanmuseum Regensburg zur Verfügung. Aus den mit PCP und Lindan kontaminierten Gaubenbrettern wurden Prüfkörper mit den Abmessungen 10 cm x 10 cm x 2 cm hergestellt.

Mit dem Azeotrop MTBE/1,3-Dioxolan konnte für DDT in Analogie zu den Laborversuchen ein hoher DKG von 95 % bei den Dielenbrettprüfkörpern erreicht werden (Tab. 3). Dagegen waren die DKG für PCP und Lindan im Vergleich mit den Laborwerten um weniger als die Hälfte gesunken. Mit diesem Azeotrop können offensichtlich die beiden Biozide in der gewählten Extraktionszeit nur ungenügend in der Holzmatrix mobilisiert und herausgelöst werden. Deutlich bessere Ergebnisse ließen sich dagegen mit dem Azeo-

trop *n*-Hexan/Ethanol erzielen. Hier lagen die DKG für Lindan, PCP und DDT bei 87 %, 94 % und 98 % (Tab. 3). Bei den Laborversuchen wurde beobachtet, dass dieses Azeotrop rasch in das Holz eindringt und daher die Extraktionszeit von sechs Stunden für das fast vollständige Herauslösen der Biozide ausreicht.

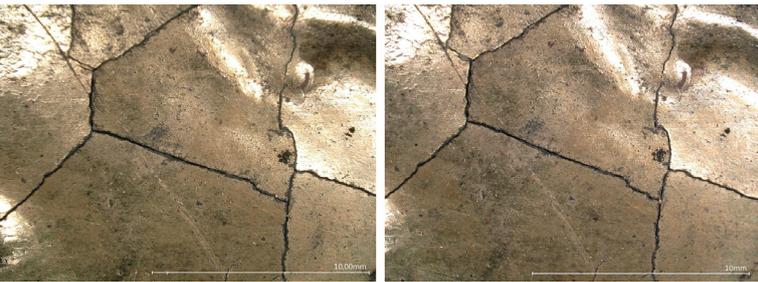
Wie bei den reinen Lösemitteln verringerte sich auch bei den genannten Azeotropen beim Übergang von den Labor- zu den Technikumsversuchen die Quellung des Kiefernholzes. Weitere Veränderungen an den holzsichtigen Prüfkörpern waren nicht erkennbar.

### Azeotrope – Modell

Den Abschluss der Soxhlet-Versuche im Technikum mit den beiden Azeotropen bildete eine Versuchsreihe mit jeweils zwei Modellen aus Lindenholz sowie einem Modell aus Birnbaumholz als Vergleichsobjekt (Tab. 3). Bei Betrachtung der Ausgangswerte für DDT und Lindan im kontaminierten Holz ist zu erkennen, dass die Modelle aus Lindenholz aufgrund ihres größeren Porenvolumens beim Vergleich mit der Birnbaummodell überwiegend wesentlich stärker belastet sind. Mit dem Azeotrop MTBE/1,3-Dioxolan lassen sich der DDT- und Lindangehalt der Birnbaummodell um 83 % beziehungsweise 41 % reduzieren, womit annähernd die Werte bei den Kiefernholzprüfkörpern erreicht werden. Das gleiche Azeotrop bewirkt bei den Lindenholzmodell für DDT und Lindan nur DKG von 20 bis 52 % beziehungsweise 25 %. Nicht besser sieht es beim *n*-Hexan/Ethanol-Azeotrop aus. Hier liegen die Werte für DDT und Lindan bei 21 % bis 33 % beziehungsweise 8 % bis 20 %. Die mit diesem Azeotrop an den größeren Lindenholzmodell bei gleicher Extraktionszeit erzielten DKG unterscheiden sich gravierend von denjenigen der kleineren Kiefernholzprüfkörper. Da die Rohdichten (und somit auch die Porenräume) für Kiefern Splintholz und Lindenholz annähernd gleich sind, ist auch die Größe der Objekte für den Extraktionserfolg mitentscheidend. Aufgrund der mit beiden Azeotropen bei den Lindenholzmodell erreichten niedrigen DKG traten an ihnen nach einigen Wochen erneut DDT-Ausblühungen auf. Daher wurden sie im Auslaugverfahren nachbehandelt. Soll die Soxhlet-Extraktion dennoch Anwendung finden, dann müssen die Versuchsbedingungen weiter optimiert werden.



8 Lindenholzzierelement 1 mit Polimentvergoldung



9 Detailaufnahmen vom Lindenholzzierelement 1  
links: Craquelé im Vorzustand  
rechts: Zustand nach der Soxhlet-Extraktion mit MTBE/1,3-Dioxolan

### Azeotrope – Gefasste Objekte

Das Quellungsvermögen der Azeotrope bei gefassten Objekten wurde an den polimentvergoldeten Lindenholzzierelementen 1 und 2 mit feinem Craquelé und holzsichtiger Rückseite ermittelt (Abb. 8). Sowohl MTBE/1,3-Dioxolan (Abb. 9) als auch *n*-Hexan/Ethanol bewirkten keine Veränderungen an den Fassungen der beiden Elemente.

### Auslaugung

#### Versuchsobjekte

Es wurden zwei Auslaugexperimente durchgeführt. Für die erste Auslaugung kamen holzsichtige Kiefernholzprüfkörper mit den Abmessungen 10 cm x 10 cm x 2 cm aus Dielen- und Gaubenbrettern sowie zwei Blaudruckmodel zum Einsatz (Tab. 4). Letztere wiesen zwei miteinander verleimte Schichten unterschiedlicher Holzarten auf. An ihnen sollte der Einfluss der Holzart auf den DKG ermittelt werden. Die Druckseite war jeweils aus Birnbaum gefertigt, während die Griffseite entweder aus Fichte oder Eiche bestand.

In die zweite Auslaugung gelangten alle Model, deren Biozidgehalte nach einer bereits erfolgten Dekontamination durch das Soxhlet-Verfahren noch im Bereich der sehr hohen sowie hohen Belastung lagen (Tab. 4). Von besonderem Interesse war dabei, ob das Auslaugverfahren bei den Lindenholzmodel eine höhere Effizienz gegenüber der Soxhlet-Extraktion zeigt. Außerdem wurde ein noch nicht behandeltes, kontaminiertes Birnbaummodell (Inv.-Nr. 4893) eingesetzt, um festzustellen, ob bei seiner sehr hohen Belastung in einem Schritt eine geringe Belastung erreicht werden kann.

### Apparatur und Versuchsparameter

Für die Experimente stand am bbz Chemie Berlin ein vakuumdicht verschließbarer 50 Liter-Glasbehälter mit Deckel, montiert auf einem fahrbaren Gestell, zur Verfügung (Abb. 10). Sein Innendurchmesser betrug 300 mm. Die Höhe des Unterteils bis zum Rand lag bei 600 mm, mit aufgesetztem Deckel bei 750 mm. Ein im Deckel angebrachter Stutzen konnte mit einer Vakuumpumpe verbunden werden. Außerdem war es möglich, die im Behälter enthaltene Flüssigkeit durch Einblasen von Stickstoff sprudelnd („bubbling“) umzuwälzen. Als Lösemittelgemisch diente das *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %)-Azeotrop, mit dem sowohl bei der Soxhlet-Extraktion als auch bei der Auslaugung im Labormaßstab die höchsten DKG für PCP, DDT und Lindan erzielt werden konnten und welches ein verhältnismäßig geringes Quellungsvermögen besaß.

Bei der ersten Auslaugung wurde aus den holzsichtigen Prüfkörpern und zweischichtigen Model im Glasgefäß innerhalb von 30 Minuten mittels Vakuum die Luft aus den Poren des Holzes entfernt und danach das Azeotrop durch Entspannen auf Normaldruck eingesaugt. Die Auslaugdauer betrug 30 Tage. Innerhalb dieser Zeit fanden drei Spülungen (Austausch des Lösemittels) statt. Zwischen den Spülungen sowie direkt vor seiner Erneuerung wurde das Azeotrop mit Stickstoff umgewälzt.

Die zweite Auslaugung erfolgte unter analogen Versuchsbedingungen. Lediglich bei dem stark kontaminierten Birnbaummodell mit der Inv.-Nr. 4893 wurde die Auslaugzeit auf 40 Tage verlängert.



10 50 Liter-Glasbehälter für die Auslaugung

Objekt Nr.	Holzart	PCP in mg/kg			DDT in mg/kg			Lindan in mg/kg		
		vorher	nachher	DKG %	vorher	nachher	DKG %	vorher	nachher	DKG %
Diele 2d	Kiefer	2150	72,4	96,6	1610	31,9	98,3	36,7	1,8	95,1
Gaubbr. A2.4	Kiefer	1990	63,5	96,8	-	-	-	112	4,1	96,3
Model 4922.1	Birnbaum	1,7	0,8	52,9	721	31,8	95,6	5,5	1,4	74,5
Model 4922.2	Fichte	5,0	3,0	40,0	667	188	71,8	26,4	14,0	47,0
Model MEK.1	Birnbaum	5,1	2,5	51,0	3990	120	97,0	35,3	8,7	75,3
Model MEK.2	Eiche	9,2	2,4	73,9	861	182	78,9	23,3	7,4	68,2
Model 1451b	Birnbaum	5,3	< BG	100	237	15,4	93,5	23,6	1,6	93,2
Model 4901	Birnbaum	2,5	< BG	100	180	10,4	94,2	6,4	1,4	78,1
Model 4893	Birnbaum	0,9	< BG	100	1850	105	94,3	41,1	21,0	48,9
Model 4897	Birnbaum	6,8	< BG	100	169	27,5	83,7	197	27,3	86,1
Model 4916*	Linde	12,7	< BG	100	2870	31,3	98,9	110	4,7	95,7
Model 4918	Linde	3,2	< BG	100	274	42,8	84,4	70,9	8,5	88,0
Model 6944*	Linde	4,1	< BG	100	1600	14,2	99,1	103	4,1	96,0
Model 1451b	Birnbaum	5,3	< BG	100	237	15,4	93,5	23,6	1,6	93,2

Tabelle 4 Dekontaminationsgrad (DKG) von Kiefernholzprüfkörpern und Model durch Auslaugung im Technikum mit dem *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %)-Azeotrop  
 BG = Bestimmungsgrenze; \* Erneute Behandlung

### Resultate und Diskussion der Auslaugversuche

#### Azeotrop *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %) – 1. Auslaugversuch

Nach der Auslaugung wiesen die holzsichtigen Kiefernholzprüfkörper DKG für die drei Biozide zwischen 95 % und 98 % auf (Tab. 4) und bestätigten die Ergebnisse der Laborversuche.

Die Zweischichtmodel mit den Inv. Nr. 4922.1/2 und MEK 1/2 ergaben im Fall des Birnbaums für die drei Biozide nahezu identische DKG. Die durch Sekundärkontamination verursachten, niedrigen PCP-Werte wurden durch die Behandlung bei allen Model und ihren unterschiedlichen Holzarten weiter reduziert. Die DKG für DDT lagen beim Birnbaum trotz der unterschiedlichen Ausgangswerte mit 96 % bis 97 % gleichermaßen hoch. Für Fichte und Eiche waren die DKG für dieses Biozid mit 72 % und 79 % gegenüber Birnbaum um etwa 20 % niedriger. Lindan wurde beim Birnbaum um 75 % reduziert, während die DKG für dieses Biozid bei Fichte und Eiche mit 47 % und 68 % darunter lagen.

Die Dekontaminationsraten spiegeln die bekannten Unterschiede der Holzarten hinsichtlich ihrer Tränkbarkeit mit HSM deutlich wider und gelten offensichtlich auch für ihre Auslaugung. In der Reihenfolge Kiefernspiltholz, Birnbaum, Eiche und Fichte ist eine signifikante Abnahme der DKG zu verzeichnen. Die Model wurden gegenüber den Kiefernholzprüfkörpern etwas stärker gequollen, aber offene Risse hatten sich nur minimal verändert. Die ursprünglich vorhandenen Ausblühungen von DDT-Kristallen waren nicht mehr sichtbar, und es wurde auch nach mehreren Monaten keine Neubildung auf den Oberflächen beobachtet.

## Azeotrop *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %) – 2. Auslaugversuch

Durch diese Auslaugung konnten sowohl bei den Birnbaum- als auch bei den Lindenh Holzmodellen hohe DKG für alle drei Biozide erzielt werden (Tab. 4). Die niedrigen PCP-Werte wurden unter die Bestimmungsgrenze abgesenkt, sodass die Modelle hinsichtlich dieses Biozids als „clean“ angesehen werden können. Die Auslaugung der bereits vorbehandelten Modelle führte beim DDT zu einer Absenkung seines Gehalts in die Nähe des Bereichs bzw. in den Bereich einer geringen Belastung. Ein ähnliches Ergebnis ergab sich auch für Lindan.

Durch die Auslaugung der bisher unbehandelten Birnbaummodelle mit der Inv.-Nr. 4893 ließ sich ihre sehr hohe bzw. hohe Belastung durch DDT und Lindan in den Bereich einer deutlichen Belastung mit begrenztem Gesundheitsrisiko überführen. Soll der Bereich einer geringen Belastung in einem Schritt erreicht werden, dann ist voraussichtlich eine Verlängerung der Auslaugzeit von 40 auf 60 Tage erforderlich.

An allen Modellen wurden keine bzw. nur minimale Veränderungen beobachtet (Abb. 11) und auch im Abstand von einigen Monaten waren keine neuen DDT-Kristalle an den Objekten zu sehen. Die blaue Druckfarbe blieb unverändert (Abb. 12).

### Schlussbetrachtung

Die Versuche im Technikum des bbz Chemie in Berlin führten zu dem Ergebnis, dass Soxhlet-Extraktionen bei realen Objekten wie den Modellen keine ausreichend hohen Biozidreduktionsraten bewirken (Tab. 5, Block Soxhlet-Extraktion).

Dagegen erwies sich bei den Modellen das Auslaugverfahren als deutlich effektiver. Mit ihm konnten in vielen Fällen die teilweise sehr hohen Belastungswerte für DDT und Lindan in die Nähe des Bereichs einer geringen Belastung abgesenkt werden (Tab. 5, Block Auslaugung).

Die durch Soxhlet-Extraktion ungenügend dekontaminierten Modelle ließen sich durch eine anschließende Auslaugung oftmals in den Bereich einer geringen Biozidbelastung überführen (Tab. 5, Block Soxhlet-Extraktion/Auslaugung). PCP, welches in den Modellen bereits in niedriger Konzentration als Verunreinigung vorlag, war durch die vom ALAB – AnalySELabor in Berlin angewandte Bestimmungsmethode praktisch nicht mehr nachweisbar.<sup>10</sup>

Die Resultate bedeuten, dass sich die genannten Biozide prinzipiell nahezu vollständig aus dem Holz entfernen lassen. Im Rahmen der Restitution mit organischen Bioziden behandelter, kolonialer Holzobjekte an indigene Völker und Stämme erscheint es daher möglich, sie soweit zu dekontaminieren, dass sie ohne erhebliches Gesundheitsrisiko u. a. wieder für spirituelle Zeremonien benutzt werden können. In jedem Fall sind aber vorher eine genaue Bestimmung der Materialzusammensetzung des Objekts und wahrscheinlich auch Testversuche im Labor notwendig, um die geeignetsten Parameter für seine Dekontamination zu ermitteln.



11 Blaudruckmodell (Inv.-Nr. 4916), links: Vorzustand mit DDT-Kristallen; rechts: Nachzustand ohne Kristalle mit nur minimaler Veränderung der Risse nach der Auslaugung mit *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %)



12 Blaudruckmodell (Inv.-Nr. 4916), oben: Vorzustand; unten: unveränderte Farbigkeit nach 40-tägiger Auslaugung mit *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %)

Objekt Nr.	Größe L x B x H in cm	Holzart	Verfahren	PCP in mg/kg		DDT in mg/kg		Lindan in mg/kg	
				vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
<b>Soxhlet-Extraktion</b>									
Model 1351	17,9x6,1x4,4	Birnbaum	S	9,1	6,2	668	123	14,6	2,5
Model 1441	20,6x9,2x2,8	Birnbaum	S	4,1	4,2	558	138	8,8	3,5
Model 1448	20,6x12,7x1,9	Birnbaum	S	13,4	13,5	1120	191	10,9	6,4
Model 1451a	33,8x14,8x2,7	Birnbaum	S	30,2	52,1 (?)	1300	40,5	91,2	43,5
Model 1451b	33,8x14,8x2,7	Birnbaum	S	38,6	5,3	2480	237	85,1	23,6
Model 4901	28,5x4,5x3,8	Birnbaum	S	2,0	2,5	312	180	4,1	6,4
Model 4897	41,5x6,4x2,0	Birnbaum	S	8,0	6,8	1970	169	213	197
Model 4918	23,3x8,7x3,1	Linde	S	7,3	3,2	572	274	94,3	70,9
Model 4916	29,3x7,2x4,5	Linde	S	1,3	39,2 (?)	2030	1620	39,4	58,6 (?)
Model 6944	26,6x6,1x3,3	Linde	S	1,1	3,4	3240	1380	193	108
<b>Auslaugung</b>									
Model 1512	34,1x18,7x1,5	Birnbaum	A(L)	9,0	0,9	448	55,1	8,0	1,6
Model 1376	24,5x8,1x1,4	Birnbaum	A(L)	8,4	1,9	688	172	5,1	3,7
Model 4893	29,7x22,9x3,2	Birnbaum	A	0,9	<BG	1850	105	41,1	21,0
Model 4922.1	20,2x17,2x2,5	Birnbaum	A	1,7	0,8	721	31,8	5,5	1,4
Model 4922.2	20,2x17,2x2,5	Fichte	A	5,0	3,0	667	188	26,4	14,0
MEK.1	16,5x14,7x3,3	Birnbaum	A	5,1	2,5	3990	120	35,3	8,7
MEK.2	16,5x14,7x3,3	Eiche	A	9,2	2,4	861	182	23,3	7,4
<b>Soxhlet-Extraktion/Auslaugung</b>									
Model 1451b	33,8x14,8x2,7	Birnbaum	S+A	38,6	< BG	2480	15,4	85,1	1,6
Model 4901	28,5x4,5x3,8	Birnbaum	S+A	2,0	< BG	312	10,4	4,1	1,4
Model 4897	41,5x6,4x2,0	Birnbaum	S+A	8,0	< BG	1970	27,5	213	27,3
Model 4918	23,3x8,7x3,1	Linde	S+A	7,3	< BG	572	42,8	94,3	8,5
Model 4916	29,3x7,2x4,5	Linde	2xS+A	1,3	< BG	2030	31,3	39,4	4,7
Model 6944	26,6x6,1x3,3	Linde	2xS+A	1,1	< BG	3240	14,2	193	4,1

Tabelle 5: Biozidbelastung von Back- und Blaudruckmodel vor und nach der Behandlung im Technikum (Endergebnisse)

BG = Bestimmungsgrenze; S = Soxhlet-Extraktion; A = Auslaugung; (L) = Labor; unterstrichene Werte liegen nahe an der Grenze zur geringen Belastung

Allerdings ist es in Abhängigkeit von den Bedingungen am Aufbewahrungsort nicht immer sinnvoll, die Biozide aus dem Holzobjekt völlig zu entfernen, weil dann möglicherweise die Gefahr eines Neubefalls durch holzerstörende Organismen besteht.

Auf Basis der Versuchsergebnisse bieten sich für eine Tieffendekontamination kleinerer, biozidbelasteter Gegenstände aus Holz folgende Verfahrensvarianten an:

Ein holzsichtiges Objekt, das PCP, DDT und Lindan allein oder im Gemisch enthält und bei dem eine größere, reversible Quellung tolerierbar ist, kann mit Ethanol durch eine Auslaugung oder Soxhlet-Extraktion ausreichend detoxifiziert werden.

Ein holzsichtiges oder gefasstes Objekt, das DDT und Lindan allein oder in Kombination enthält und bei dem eine Quellung vermieden werden muss, lässt sich mit Methyl-*tert*-butylether (MTBE) durch beide Verfahren ebenfalls weitgehend detoxifizieren.

Ein holzsichtiges oder gefasstes Objekt, das PCP und Lindan oder PCP und DDT sowie DDT und Lindan in Kombination enthält und bei dem eine minimale, reversible Quellung toleriert werden kann, ist mit einem *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %)-Lösemittelgemisch durch Auslaugung fast vollständig detoxifizierbar.

Im Technikumsmaßstab ist eine Nutzung gläserner Extraktoren sowie Auslauggefäße bis zu einem Volumen von 50 l realisierbar. Industrielle Soxhlet-Anlagen mit Edelstahl-Extraktoren ermöglichen noch größere Volumina.

Bei einer Dekontamination mit PCP, DDT und Lindan kontaminierter, holzsichtiger Objekte durch Auslaugung mit einem *n*-Hexan/Ethanol (78/22 Ma %)-Gemisch ist es grundsätzlich möglich, in den Bereich einer geringen Gesundheitsbelastung oder in seine Nähe zu gelangen. Jedoch müssen dafür die Auslaugparameter insbesondere im Hinblick auf die Abmessungen der Objekte und ihre Holzart sowie im Hinblick auf die Höhe des Biozidgehalts jeweils optimiert werden, sodass keine Wiederholung der Behandlung notwendig ist, um dieses Ziel zu erreichen.

Die dekontaminierten Model des Thüringer Museums für Volkskunde in Erfurt wurden bereits wieder in den Sammlungsbestand integriert.

## Danksagung

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

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz der BRD, Berlin

Fachhochschule Potsdam

Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH, Leipzig

Bildungswerk Nordostchemie e.V., Berlin  
(I. Krämer, D. Höhle)

ALAB GmbH – Analyzelabor in Berlin

Rosneft Deutschland GmbH, Berlin

De Dietrich Process Systems GmbH, Mainz

Museum für Thüringer Volkskunst, Erfurt

Kunstsammlungen des Bistums Regensburg

AXEL SEEMANN – Planung in der Denkmalpflege, Berlin

### Dr. Achim Unger

Dipl.-Chemiker  
Waldesruh 12  
16225 Eberswalde

### Sabrina Zoppke

Dipl.-Restauratorin  
Sültstr. 4  
10409 Berlin

### Jörg Weber

Dipl.-Restaurator  
Fachhochschule Potsdam  
Fachbereich Stadt Bau Kultur  
Studiengang Konservierung und Restaurierung – Holz  
Kiepenheuerallee 5  
14469 Potsdam

## Anmerkungen

- 1 UNGER 1988
- 2 BREMER UMWELTINSTITUT 1995
- 3 ZIM-KOOPERATIONSPROJEKT 16 KN: Entwicklung eines modularen Anlagenkonzepts zur Dekontamination von Kunst- und Kulturgütern – RWTec-Detox
- 4 DIN 52 184: 1979-05 Prüfung von Holz: Bestimmung der Quellung und Schwindung
- 5 ABSCHLUSSBERICHT ZIM-KOOPERATIONSPROJEKT 16 KN 2023
- 6 WEBER/UNGER 2018, S. 60–73
- 7 MANTANIS/YOUNG/ROWELL 1995, S. 239–248
- 8 ALAB Prüfberichte Nr. A 721 10 008 H, A 722 01 003 H
- 9 Bei den Abheberungen handelt es sich um eine automatische Ableitung des Lösemittels nach dem Prinzip des Ablaufsiphons.
- 10 ALAB Prüfbericht Nr. A 723 04 003 H

## Literatur

- ABSCHLUSSBERICHT ZIM-KOOPERATIONSPROJEKT 16 KN 2023:**  
Achim Unger, Sabrina Zoppke, Jörg Weber, Abschlussbericht ZIM Kooperationsprojekt 16 KN: Entwicklung eines modularen Anlagenkonzeptes zur Dekontamination von Kunst- und Kulturgütern - RWTec-Detox, Teilprojekt 16 KN 04 145316: Entwicklung von Extraktionsverfahren für die Dekontamination von Kunst- und Kulturgütern, 2023
- BREMER UMWELTINSTITUT e.V. 1995:**  
Bremer Umweltinstitut e.V. (Hrsg.), Gift im Holz mit Extrateil Formaldehyd, 7. Aufl. Bremen 1995
- DIN 52184:** 1979-05 Prüfung von Holz: Bestimmung der Quellung und Schwindung, Herausgeber: Deutsches Institut für Normung Berlin 1979, DOI: <https://dx.doi.org/10.31030/1260153>
- MANTANIS/YOUNG/ROWELL 1995:**  
George I. Mantanis, Raymond A. Young und Roger M. Rowell, Swelling of Wood, Part III. Effect of Temperature and Extractives on Rate and Maximum Swelling. In: Holzforschung, Bd. 49, 1995, S. 239–248
- UNGER 1988:**  
Achim Unger, Schutz und Festigung von Kulturgut aus Holz. Leipzig 1988
- 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

## Liste Prüfberichte ALAB GmbH

- A 521 05 011 H, 05 012 H, 2021, verantwortlich: Barbara Kafadaroglu
- A 721 03 002 H, 03 004 H, 04 001 H, 05 002 H, 06 001 H, 06 002 H, 06 003 H, 07 003 H, 08 007 H, 09 001 H, 09 002 H, 10 002 H, 10 007 H, 10 008 H, 10 010 H, 11 006 H, 11 007 H, 12 001 H, 12 003 H, 2021, verantwortlich: Barbara Kafadaroglu
- A 722 01 002 H, 01 003 H, 02 002 H, 02 003 H, 03 002 H, 04 001 H, 04 002 H, 04 004 H, 06 001 H, 06 002 H, 06 007 H, 08 001 H, 09 002 H, 09 003 H, 11 003 H, 12 002 H, 12 003 H, 2022, verantwortlich: Barbara Kafadaroglu
- A 723 04 003 H, 04 004 H, 2023, verantwortlich: Barbara Kafadaroglu

## Abbildungsnachweis

**Abb.1:**  
bbz chemie Berlin, D. Höhle

**Alle weiteren Abb.:**  
S. Zoppke

**Titel:**  
Detail aus Abb. 8

## Lizenz

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

