

Verwendung von Sirup ohne Verdünnungsstufen in der Naßholzkonservierung, Feststellung der Eindringtiefe des Konservierungsmediums durch Dichtekontrolle mittels Computertomographie

(Dieser Vortrag wurde auf der dritten Naßholz-Tagung des Landschaftsverbandes Stade in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren (AdR) am 29. und 30. Oktober 1998 im Schwedenspeicher-Museum in Stade gehalten. Von dieser Tagung sind außerdem die Vorträge von Volker Koesling „Praktische Erfahrungen mit der Erhaltung von Naßholzobjekten am Deutschen Technikmuseum Berlin“ und von U.-M. Fritz und K. Petersen „Versuche zur Verringerung des Hemmstoffeintrages bei der Naßholzkonservierung mit Zucker“ online verfügbar)

Giancarlo Strigazzi

Paul Klee Str. 18
42781 Haan

Helmut Preuss

Abendbergweg 3
78465 Konstanz

Vorbemerkung

Anfang der 90iger Jahre war die Behandlung mit Zucker bei der Konservierung von archäologischem Naßholz schon eine technische Realität 1) . Dabei wurde zunächst mit einer Zuckerkonzentration von 5 % begonnen, die im Laufe der Zeit mit je 5%iger Steigerung bis zu einer Endkonzentration von 50 % (später bis zur Sättigung , d.h. ca. 68%) gebracht wurden. Hintergrund dieser langsamen Steigerung der Zuckerkonzentration war der Wunsch, einen zu starken osmotischen Druck zwischen Objekt und Konservierungsbad zu vermeiden. Fünf Jahre später liefen Versuche bei wenig abgebauten Hölzern mit 10 % Konzentrationssteigerung bei mir störungsfrei. Später ließ ein Versuch, der bei 30 % Sirup gestartet war, weder optisch noch in der Gewichtszunahme zu wünschen übrig.

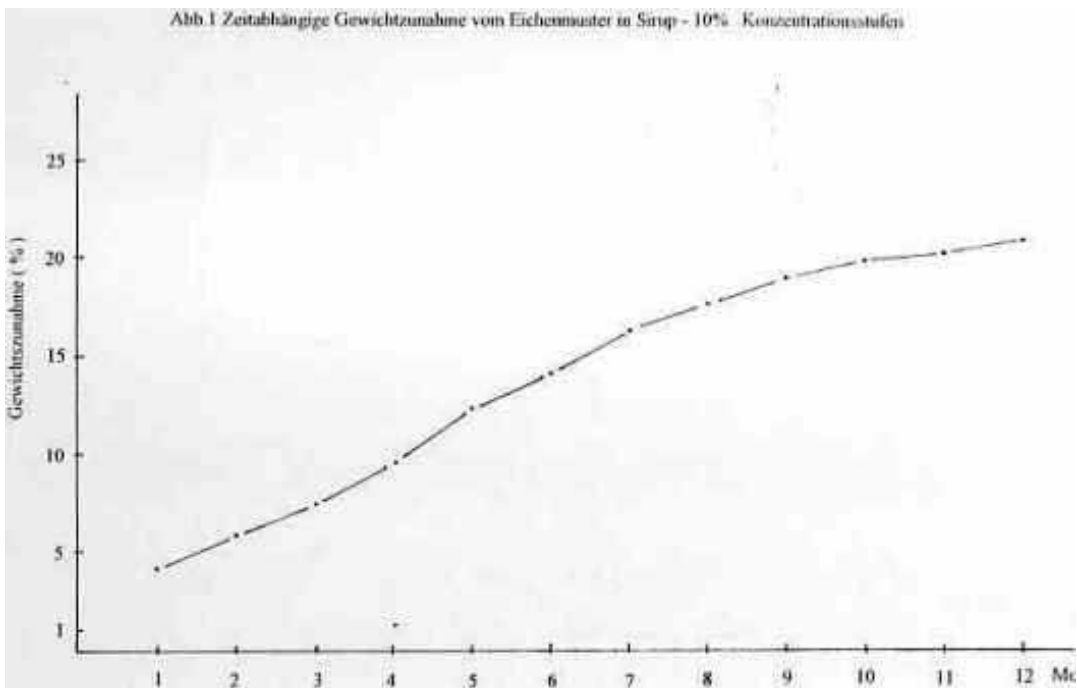
Der Versuch

Zweck dieser Untersuchung ist es, zu testen, wie die Behandlung mit 80%igem Sirup ohne Verdünnungsstufen auf die Holzstruktur wirkt. Seit 2 Jahren verwenden wir für die Naßholzkonservierung anstatt Zucker einen Sirup 2), Cerestar MS 01623, der eine Mischung verschiedener Zucker ist, aber u.a. den Vorteil einer sehr hohen Konzentration aufweist 3). Dieser Sirup (auch Glucose- oder Zucker-Sirup genannt) wird durch enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen und besteht aus mehreren Sacchariden, d. h. 30 % Glukose, 40 % Maltose, 5 % Maltotriose, 25 % höhere Zucker.

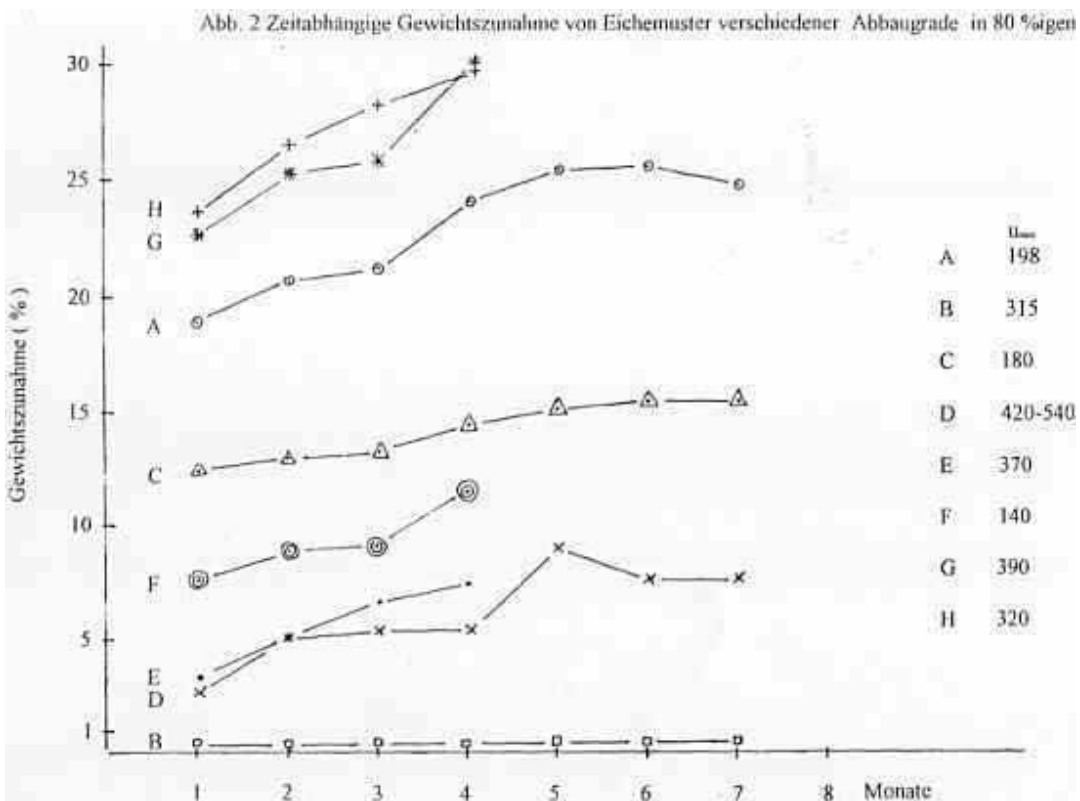
Die Holzproben wurden nach einer Woche Biozidbehandlung in Wasser in die 80%ige Siruplösung eingetaucht.

Verglichen werden die Resultate nach einer Behandlung mit 10%iger Konzentrationssteigerung und die nach direktem Eintauchen in einen 80%igen Sirup:

1) In früheren Jahren hatten wir Eichenholzproben (5 cm x 5 cm x 20 cm) eingesetzt. Diese wurden seitlich in einer Folie eingewickelt, um das Eindringen von Zucker nur in Längsrichtung zu bewerten 4), und bei einer 10%igen Konzentrationssteigerung behandelt. Diese Hölzer zeigen eine prozentuale Gewichtszunahme bis zu 12 Monaten, danach erfolgt die Sättigung (s. Abb. 1). Für diese Experimente wurden Holzproben niedrigen Abbaugrades (u_{max} ca. 200%) verwendet.



2) In den letzten 2 Jahren wurden die Eichenholzproben - nicht seitlich eingewickelt - direkt in die 80%ige Siruplösung eingetaucht. Die prozentuale Gewichtszunahme bei diesen Hölzern endet nach 6 Monaten (s. Abb. 2).



Dabei kamen Holzproben verschiedener Abbaugrade (u_{max} 140 bis 540%) zum Einsatz (in der Abbildung 2 mit A,B,C,D,E,F,G,H gekennzeichnet).

Sämtliche Zucker- bzw. Sirup-Lösungen wurden gegen mikrobiellen Befall mit 0,5% Microbizid DP III (Isothiazolinon-Verbindungen) geschützt.

Ergebnisse

Bei den Versuchen mit 10%igen Konzentrationssteigerungen werden aufgrund der Homogenität nur Proben berücksichtigt, die mit Sirup behandelt wurden. Proben, die mit Saccharose (Haushaltzucker) konserviert wurden, zeigen eine ähnliche Gewichtssteigerung, allerdings mit niedrigeren Endwerten.

Die lange Behandlungszeit von 12 Monaten kann nicht mit der Tatsache erklärt werden, daß die Muster seitlich eingewickelt waren und deshalb die Stabilisierungslösung nur in Längsrichtung eindringen konnte. Vielmehr sind die niedrigeren Konzentrationen der Lösungen in der Anfangsphase dafür verantwortlich.

Bei einem Vergleich von Eichenhölzern verschiedener Abbaugrade, ohne seitlichen Folienschutz direkt in 80 % Sirup eingetaucht, stellen wir folgendes fest:

die prozentuale Gewichtszunahme bei den 8 vorhandenen Proben ist vom Abbaugrad unabgänglich. Entscheidend ist die Aufnahmefähigkeit des Holzes; diese ist hoch, wenn nach der Bergung die Hölzer so feucht gehalten wurden, daß ein auch nur teilweises Kollabieren der Holzkapillare ausgeschlossen werden kann.

Eigentlich war eine Steigerung der Gewichtszunahme in Abhängigkeit vom Abbaugrad der Proben anzunehmen. Bei den untersuchten Hölzern war dies aber nicht der Fall. Wir versuchten, zunächst mit dem Proben B, C und D, durch Anwendung von hohem Vacuum über den Sirup die in den Holzkapillaren eingeschlossene Luft zu entfernen. Trotz einer solchen Behandlung (2 mal über 24 h), konnten wir gewichtsmäßig keine Verbesserung erzielen. Diesen Versuch wiederholten wir mit vier anderen Proben verschiedener Abbaugrade, kamen aber zum gleichen Ergebnis. Die Muster E,F,G,H wurden keiner Vacuumbehandlung unterzogen. Die Gewichtszunahme bei einer der 8 Proben (mit B gekennzeichnet) war von Anfang an gleich Null (Abb.2).

Grundsätzlich kann gesagt werden, daß die Geschwindigkeit der Konzentrationserhöhung nicht generell für eine Gewichtszunahme ausschlaggebend ist.

Die Tatsache, daß ab und zu eingeschlossene Luft oder zu enge Kapillare das Eindringen von Sirup verhindert, ist auf den computertomographischen Aufnahmen klar zu erkennen. Diese Arbeit wurde von H. Preuss in Konstanz durchgeführt, der zuständig für den zweiten Teil dieses Berichtes ist 5) .

Bei Proben, bei denen während der Stabilisierung mit Sirup keine Gewichtszunahme stattfand, hat eine erneute Wässerung und das Eintauchen in PEG 200 auch keine Gewichtszunahme hervorgerufen.

In dieser zweiten Gruppe ist die Gewichtszunahme praktisch nach 6 Monaten beendet, wobei in der Mitte der Zunahmeperiode ein Sprung festzustellen ist. In der Tat sank die Sirupkonzentration nach 2-3 Monaten von 80% auf ca.70% und die Lösung wurde erneuert.

Im allgemeinen hat das Eintauchen von Holzproben in die 80%ige Siruplösung keine Nachteile während der Tränkung mit sich gebracht, es hat sogar zu einer Verkürzung der Behandlungszeit geführt. Nur bei den Mustern E und G (hoher Abbaugrad) hat sich ein vorhandener Riß erweitert. Eine negative Wirkung des hohen osmotischen Druckes ließ sich sonst nicht feststellen

Ausserdem ist folgendes zu bemerken: in dem 2 l -Plastik-Behälter war einen Monat nach Eintauchen der Naßholzproben eine viel höhere Verdünnung in den oberen Schichten des Sirups als am Boden zu beobachten.

Das bedeutet: sollten größere Objekte in einer Wanne behandelt werden, muß eine Umlaufpumpe (Mono- oder Membran-Pumpe) für eine homogene Konzentrationsverteilung vorgesehen werden. Es ist selbstverständlich, daß Zucker mit einem Rührer gelöst wird. Sirup ist dagegen gebrauchsfertig.

Ausblick

Demnächst werden wir mit Hilfe einer computertomographischen Untersuchung die Unterschiede zwischen einer normalen und einer beschleunigten Verdünnung bei verschiedenen Abbaugraden testen.

Computertomographische Untersuchung

Die Methode, das Eindringen von Stabilisierungslösungen anhand von computer-tomographischen Untersuchungen zu überprüfen, hat sich bereits bei Zucker- und PEG-Lösungen als anwendbar herausgestellt. Der Vorteil liegt darin, daß die Eindringtiefe der Stabilisierungslösung ohne Eingriffe in die Originalsubstanz festgestellt werden kann. Durch unsere Zusammenarbeit war es erst jetzt möglich, diese Methode auch mit Sirup in hohen Konzentrationen zu erproben.

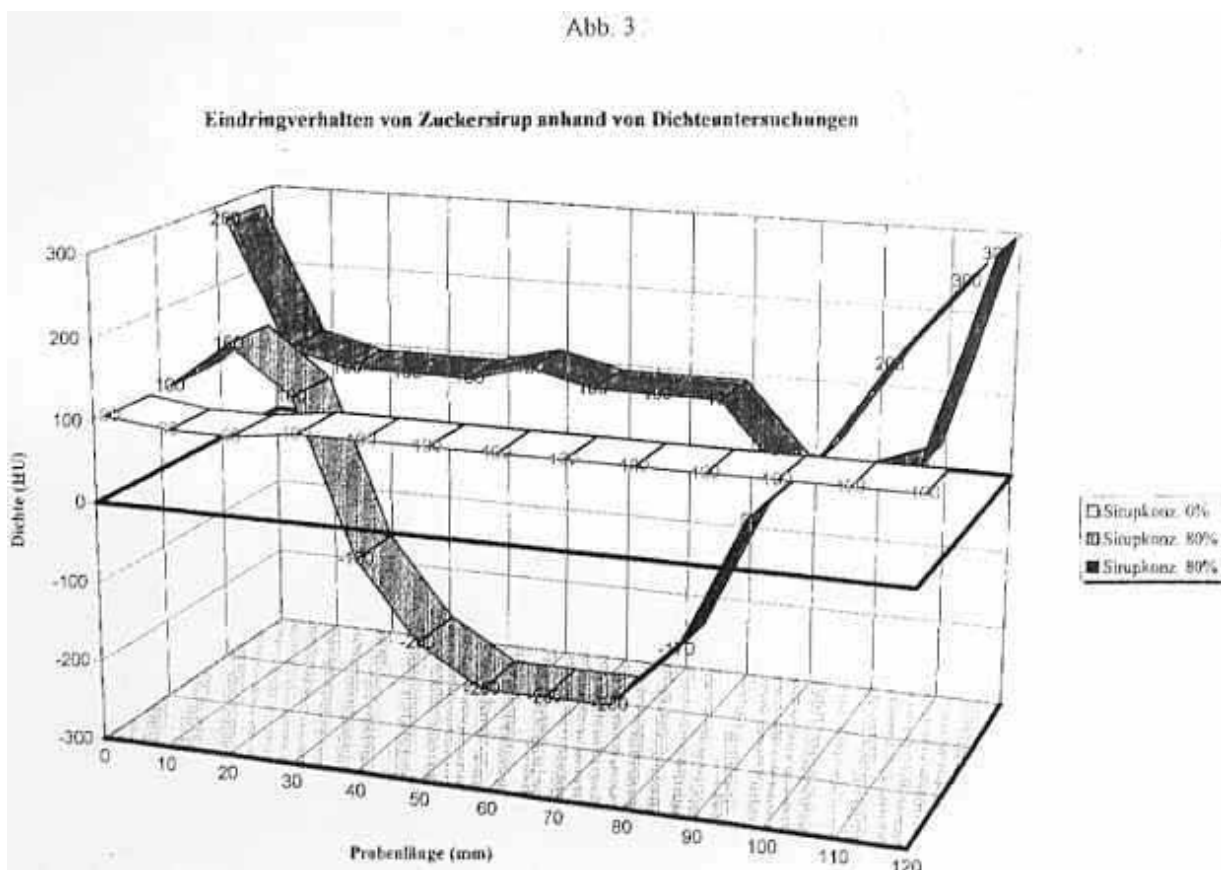
Die Darstellung beruht darauf, daß sich durch das Eindiffundieren der Lösung die ursprüngliche Materialdichte des untersuchten Objektes ändert. Die Dichte wird entlang von Schnittlinien in **Hounsfield-Units (HU)** gemessen und grafisch dargestellt. Jeder einzelne Messwert setzt sich aus der Dichte der erhaltenen Holzsubstanz sowie des Wasser- (0 HU) und Luftgehaltes (-10000 Hu) zusammen, ein höherer Wasser- und / oder Luftanteil führt daher zur Verringerung der Dichte.

Die Grundlage für alle Messungen während des Stabilisierungsvorgangs bildet die Dichtekurve des Objektes in unbehandeltem Zustand, die sogenannte 0-Probe.

An ihrem Verlauf können auch Unregelmäßigkeiten innerhalb der Holzstruktur wie z.B. von aussen unsichtbare Risse, stärker abgebaute Holzbereiche oder Lufteinschlüsse abgelesen werden.

Untersucht wurde eine Eichenholz-Probe (15cm x 5cm x 1,5cm) in unterschiedlichen Phasen des Stabilisierungs-Prozesses. Die Schnittlinien, auf denen die Dichte gemessen wurde, sind jeweils parallel zu den lösungsleitenden Holzkapillaren angelegt. (Abb. 3)

Die Nullprobe ist in dem folgenden Diagramm hell, der Zwischenzustand nach 3 Monaten grau und der Endzustand nach 8 Monaten dunkel wiedergegeben.



Auswertung

Die hohen Dichteunterschiede zwischen den einzelnen Kurven lassen insgesamt darauf schliessen, daß im Verlauf der Stabilisierung starke Flüssigkeitsbewegungen innerhalb des Holzes stattgefunden haben.

Der Kurvenverlauf der Nullprobe zeigt, daß das Holz sehr homogen strukturiert ist. Eine hohe Dichte weist auf eine gute Erhaltung der Holzsubstanz hin.

Der extreme Dichteabfall der Zwischenkurve in der Mitte lässt sich dadurch erklären, daß es hier zur Anreicherung von Wasser und / oder Luft gekommen ist, während an den Rändern erhöhte Dichtewerte zu erkennen sind. Auf Grund des extremen Konzentrationsgefälles ist das Zellwasser in den Endbereichen der Probe wahrscheinlich sehr schnell in die Lösung ausgetreten

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Stabilisierungslösung ist jedoch wesentlich geringer anzusetzen. Dadurch kam es zu keinem kontinuierlichen Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Flüssigkeiten, der wiederum die Voraussetzung für ein vollständiges Eindringen des Stabilisierungsmittels von den Schnittkanten her zur Probemitte ist. Durch den schnellen Wasseraustritt sind zur Mitte hin vermutlich Hohlräume entstanden, die den Flüssigkeitstransport in den Kapillaren z.T. oder ganz unterbrechen. Dadurch wurde das Eindringen der Siruplösung weiter erschwert bzw. kam zum Stillstand. Diese Hohlräume weisen zwangsläufig eine niedrigere Dichte als die mit Wasser gefüllten Bereiche und damit sehr hohe negative HU-Werte auf. In ihnen könnten sich kleinste Luftbläschen angereichert haben. Es ist durchaus möglich, daß die Stabilisierungslösung weiter eindiffundiert ist als es den Anschein hat, sie kann jedoch wegen der Überlagerung mit dem hohen negativen Dichtewert auf diese Weise nicht nachgewiesen werden.

Die Abschlusskurve muß zunächst vorrangig unter dem Aspekt betrachtet werden, daß durch den Luftentzug die eben erwähnten hohen negativen Werte entfallen, sodaß zwangsläufig alle Werte im Vergleich zur zweiten Kurve erhöht erscheinen. Darüberhinaus wird erneut Stabilisierungslösung aufgenommen, wie Dichteanstiege zeigen. Sie sind unmittelbar an den Enden wieder vergleichsweise hoch, diesmal ist aber auch ein geringer Anstieg in der Probenmitte zu verzeichnen. In den daran angrenzenden Bereichen werden dagegen nur die Werte der Nullprobe erreicht. Aus diesen Teilen ist wahrscheinlich höherkonzentrierte Lösung zur Mitte abgezogen worden, während gleichzeitig noch kein nennenswerter Konzentrationsausgleich mit der hochkonzentrierten Siruplösung an den Schnittkanten stattfand. Dies spricht dafür, daß die Siruplösung noch immer nur sehr langsam zur Probenmitte hin eindringt. Unter Umständen war der Stabilisierungsprozeß auch noch nicht ganz abgeschlossen und es kommt innerhalb der Probe zu einem sehr langsamen Konzentrationsausgleich. Die niedrige Dichte zwischen 80 und 110 mm weist dagegen entweder wieder auf einen Lufteinschluß hin, kann aber auch den Verlust von Holzsubstanz (nicht in diesem Falle) oder eine Schädigung der Kapillare anzeigen, sodaß vom rechten Ende kein Lösungstransport mehr stattfinden kann.

Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise vom Städtischen Krankenhaus Konstanz mit dem Somatom plus 40 der Fa. Siemens, einem Computertomographen der dritten Generation, durchgeführt. Einen besonderen Dank an Prof. Dr. Dr. Beck und an sein Team.

Ausblick

Demnächst werden wir versuchen, einige Unbekannte der CT-Dichte besser zu durchleuchten. Durch eine Null-Linie von bekannten Sirupkonzentrationen können per CT die Konzentrationen an beliebigen Punkten bestimmt werden. Das Gleiche möchten wir durch gekennzeichnete Moleküle erreichen.

Anmerkungen

- 1 G. Strigazzi, Naßholzkonservierung eines Einbaumschiffes der Bronzezeit, Arbeitsblätter für Restauratoren. Heft 1 1997, 258 - 361.
- 2 Cerestar Deutschland GmbH, George C.-Marshall-Str. 210, D-47800 Krefeld.
- 3 G. Strigazzi, Saccharide und Netzmittel in der Naßholzkonservierung, Arbeitsblätter für Restauratoren. Heft 1 1998, 266 - 269.
- 4 G.Strigazzi / A.Koberstein, Nonionic Surfactans in Sucrose Solutions and Highly Concentrated Glucose Sirup for Waterlogged Wood. ICOM-WOAM, York 1996, 257 - 268.
- 5 H. Preuss, Archäologisches Landesmuseum, Benediktinerplatz, D-78467 Konstanz.

Zusammenfassung

Naßholzproben einer gewissen Dicke werden in einem 80 %igen Sirup ohne Verdünnungs-stufen eingetaucht, um eventuelle negative Effekte eines hohen osmotischen Druckes zu testen. Während der Tränkung zeigten sich kaum Nachteile (Risse, Kapillarenkollaps). Diese Methode verkürzt sogar die Behandlungszeit. Wir konnten keine Abhängigkeit der prozentualen Gewichtszunahme in Funktion des Abbaugrades feststellen. Eine computertomographische Untersuchung verfolgt diesen Prozess in drei Phasen: Die Nullprobe vor, eine zweite in der Mitte und eine dritte am Ende der Siruptränkung. Die Dichte wird an jedem beliebigen Punkt der Probe in jeder der o.g. Tränkungsphasen gemessen und das Zusammenwirken mehrerer Faktoren diskutiert.

Use of Sirup without Dilution Stages for Waterlogged Wood

Waterlogged wood specimens of a certain thickness are put into a 80% syrup solution, without going through stages of increasing concentration, in order to test any negative effect of high osmotic pressure. During the immersion there were hardly any negative effects such as cracks or collapsing capillaries. This method even shortens the time of treatment. We could not find any dependence of the increase in weight (expressed in per cent) as a function of the degree of degradation. Computer tomograph scanning was used to follow up changes in three phases: Before treatment (immersion in syrup). After 50% of treatment time had elapsed. At the end of treatment. The density of each point is measured in each phase and the interaction of all factors is discussed.

Stichworte

Naßholzkonservierung, archäologisches Holz, Zuckersirup, Sirup, Computertomograph