

# ZWEI EINFACHE METHODEN ZUM NACHWEIS VON POLYETHYLENGLYKOL IM HOLZ\*

VON PER HOFFMANN

Große archäologische Funde aus wassergesättigtem Holz – Boote und Schiffe zum Beispiel – werden fast immer mit PEG (= Polyethylenglykol<sup>1</sup>) konserviert. Es gilt dabei vor allem, die übermäßige und zerstörende Schwindung zu verhindern, die während des Trocknens das Holz verformen und zerreißen würde. So versucht man in geeigneten Tränkbehandlungen soviel PEG in das Holz eindringen zu lassen, daß es die von langer Wasserlagerung geschwächte Holzstruktur auskleidet und das Holz von innen heraus stützt und gegen Schwindung und Verwerfung »absperrt«.

Schon zu Beginn der Behandlung ist das Holz wassergesättigt, es kommt ja aus einem nassen Fundort. Alle Poren und Hohlräume sind mit Wasser ausgefüllt. Das PEG, das in wässriger Lösung benutzt wird, kann also nicht in das Holz einströmen wie in trockenes Holz. Vielmehr kann die Tränkung nur durch Diffusion des PEG aus der Lösung in das Wasser des Holzes hinein erfolgen. Dieser Vorgang ist langsam. Es kann Jahre dauern, bis genügend PEG in das zu stabilisierende Holz eingewandert ist.

Gerade einen so langwierigen Prozeß möchte man gerne beobachten und seinen Fortschritt verfolgen können. Der Nachweis von PEG im Holz war bisher sehr umständlich: Man mußte Proben aus dem Holz nehmen, zerkleinern und lange extrahieren. Die Extrakte ließen sich dann mit verschiedenen Verfahren auf PEG untersuchen.<sup>2</sup> Im folgenden möchte ich zwei neue Methoden beschreiben, mit denen man schneller und einfacher PEG in Holz nachweisen kann. Sie sind ein Ergebnis der Vorarbeiten zur Konservierung der Bremer Kogge.<sup>3</sup>

Zur Beurteilung der Permeabilität eines Holzes für PEG verschiedener Molekulargewichte, der bevorzugten Eindringwege sowie der Eindringgeschwindigkeit genügt in vielen Fällen ein qualitativer Nachweis des PEG im Holz. So liegt es nahe, die Fähigkeit von PEG, farbige Komplexverbindungen zu bilden, für einen optischen Nachweis zu nutzen.

In der Literatur sind eine Reihe von Reagenzien beschrieben, die mit PEG farbige Verbindungen bilden. Sie werden vornehmlich für den Nachweis von PEG in Salben, Lotionen, Couverturen und anderen pharmazeutischen Produkten herangezogen.<sup>4</sup> Der direkte Nachweis von PEG in Holz durch Auftragen dieser Reagenzien scheidet an der Eigenfarbe des Holzes; besonders archäologisches Holz ist oft fast schwarz. Auf diesem Hintergrund sind die transparenten Farben nicht sichtbar. Eine Möglichkeit besteht jedoch darin, dem Reagenz Kreidepulver zuzusetzen. Nach dem Trocknen der damit besprühten Holzfläche erscheinen eventuelle Farbreaktionen sichtbar auf weißlichgrauem Hintergrund.

Ein anderer Weg, die Farbe archäologischer Hölzer zu überspielen, ist, mit einem Abklatsch die PEG-Verteilung im Holz auf Filterpapier zu übertragen. Der Abklatsch kann dann entwickelt werden und gibt ein deutliches und gut dokumentierbares Bild der Verhältnisse im Holz wieder.

## Spot tests

Orientierende spot tests zeigten die Farbbildung der verschiedenen Reagenzien mit PEG. Auf Filterpapier wurden PEG-Lösungen abnehmender Konzentrationen getropft und die Papiere anschließend mit Reagenz besprüht. Gleichzeitig entstand so ein ungefähres Bild von der Empfindlichkeit der Farbreaktionen. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen: Schnelle und deutliche Farbkontraste geben die Reagenzien Nr. 1 bis 4. Die gelbe Reaktionsfarbe mit Jod-Kaliumjodid und Brom-Kaliumbromid wird sehr leicht durch zu viel Reagenz wieder braun überdeckt. Nach einem Tag ist das nicht umgesetzte braune Reagenz aber verdunstet, und die gelbe Farbe ist wieder deutlich zu sehen. Die Reaktionsfarbe mit Molybdato-phosphorsäure entwickelt sich erst im Laufe von ein bis drei Tagen. Die Farbkontraste mit Ammonium-Kobalthiocyanat verschwimmen schon in etwa einer Stunde, müssen also sofort dokumentiert werden.

In allen Fällen ist es für eine optimale Farbentwicklung notwendig, die mit PEG-Lösung betropften Filter völlig trocknen zu lassen vor dem Besprühen mit Reagenz. Andernfalls wird das Reagenz offenbar zu stark verdünnt.

Der Nachweis von PEG mit den hier geprüften Reagenzien ist sehr empfindlich, die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,01 mg PEG/cm<sup>2</sup>, für Kalium-Wismutjodid/Bariumchlorid (KBJ<sub>4</sub>/BaCl<sub>2</sub>) sogar bei 0,001 mg/cm<sup>2</sup>.

Tabelle 1: Farbreaktionen einiger Reagenzien mit PEG im spot test

Nr.	Reagenz	Reaktionsfarbe/ Hintergrund	Nachweisgrenze (mg/cm <sup>2</sup> )		
			PEG 400	1 500	4 000
1	Ammonium-Kobalthio- cyanat	blau/hellblau	0,01	0,01	0,01
2	Kalium-Wismutjodid/ Bariumchlorid	orange-rot/gelb	0,001	0,001	0,001
3	Jod-Kaliumjodid	gelb/braun	0,01	0,01	0,01
4	Brom-Kaliumjodid	gelb/braun	0,01	0,01	0,01
5	Molybdato-phosphorsäure	blaugrünhellgrün	0,01	0,005	
6	alkalische Gerbsäurelösung	—			

## Direktes Besprühen

Springer und Weigand<sup>5</sup> geben in ihrer Zusammenstellung von Nachweisreagenzien mehrere an, die mit PEG weiße Niederschläge bilden. Es liegt nahe, mit diesen Reagenzien PEG-haltiges Holz direkt zu besprühen. Von den in Tabelle 2 aufgeführten Lösungen gab aber nur Quecksilber-(II)-Chlorid auf dem Holz deutlich sichtbare weiße Reaktionsprodukte mit PEG, und dies auch nur, wenn die Holzoberfläche vor dem Besprühen getrocknet wurde.

Von den im spot test mit Erfolg geprüften Farbregagenzien gab keines auf dunklem archäologischem Holz sichtbare Farbreaktionen. Wird den Lösungen aber 5% Kreidepulver zugesetzt, so lassen sich mit Kalium-Wismutjodid und Brom-Kaliumjodid deutliche und differenzierte Bilder der PEG-Verteilung gewinnen. Wenn nach dem Besprühen die Holzoberfläche erneut getrocknet wird, z. B. mit einem Föhn, treten die an sich transparenten Farben auf dem grau-weißen Kreidehintergrund hervor (Abb. 1 + 2). Die Nachweisgrenze mit dieser Methode liegt bei etwa 0,1 mg PEG/cm<sup>2</sup>. Auch hier muß die Holzoberfläche vor dem Besprühen trocken sein, sonst verläuft die gebildete Farbe, oder das Reagenz wird so verdünnt, daß eine Reaktion nicht sichtbar wird.



Abb. 1 PEG-Nachweis durch Besprühen des Holzes mit kreidehaltiger Brom-Kaliumjodidlösung. Rechte Seite: zwei Spaltheilften mit Brom-Kaliumjodid besprüht; oben ohne Kreide, unten mit Kreide.

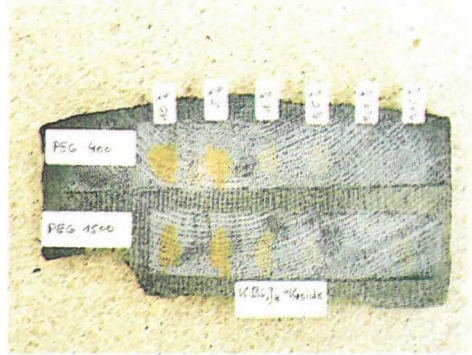


Abb. 2 Spot test mit PEG-Lösungen verschiedener Konzentrationen auf Eichenholz. Entwickelt mit kreidehaltiger Kalium-Wismutjodid/Barium-Chlorid-Lösung.

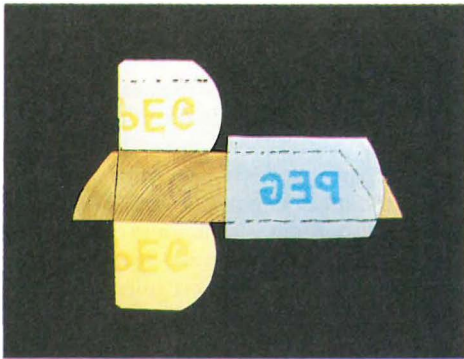


Abb. 3 Abklatsche von mit PEG örtlich infiltriertem Kiefernholz. Oben: Mit Jod-Kaliumjodid entwickelt, nicht umgesetztes Reagenz ist verdunstet (1 Tag); unten: Mit Kalium-Wismutjodid/Bariumchlorid entwickelt; rechts: Mit Ammonium-Kobaltthiocyanat entwickelt.

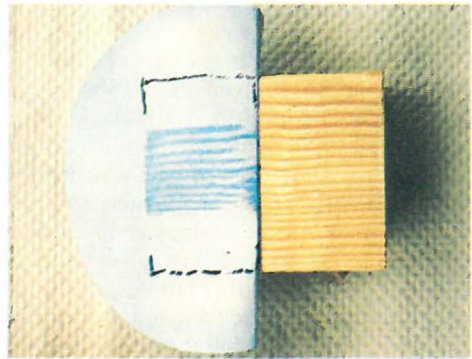


Abb. 4 Abklatsch einer Spaltfläche mit Ammonium-Kobaltthiocyanat entwickelt. PEG vor allem in den Spätholzzonen nachgewiesen.

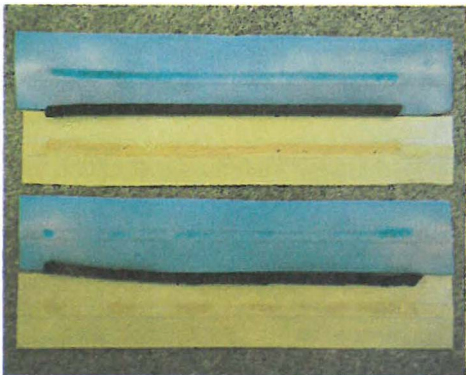


Abb. 5/6 Abklatsch eines 22 cm langen Bohrkerns durch eine Galionsfigur aus Ulmenholz, die fünf Jahre mit PEG 1000 getränkt wurde. PEG ist über den gesamten Querschnitt nachweisbar (oben). – Abklatsche eines 16 cm langen Bohrkerns durch einen Spant aus Eichenholz, ebenfalls fünf Jahre mit PEG 1000 getränkt. PEG ist nur in den äußersten Holzschichten nachweisbar sowie beiderseits von Rissen, die bis in das Innere des Spantes reichen (unten).

Tabelle 2: Für den direkten Nachweis von PEG im Holz geprüfte niederschlagbildende Reagenzien

Reagenz	Ergebnis
Quecksilber-II-Chlorid	auf trockener Oberfläche weißer Niederschlag nach erneutem Trocknen der Oberfläche
Molybdätophosphorsäure	nur auf »pelziger« Oberfläche nach längerer Zeit dunkler Fleck auf bräunlichem Hintergrund
Brom-Kaliumjodid	nur mit 5% Kreide Farbkontrast: im noch feuchten Zustand milchig violett auf dunklem Grund; nach Trocknen orange-braun auf grau-weiß
Wolframtophosphorsäure	—
Natriumtetraphenylborat	—
Kaliumhexacyanoferrat-II	—

### Die Abklatsch-Methode

Die Fläche einer 5 cm dicken luftgetrockneten Kiefernstammscheibe wurde mit Lack versiegelt bis auf Aussparungen in der Form der Buchstaben »PEG«. Durch diese Aussparungen wurde eine 30%ige Lösung von PEG 1 500 mit einem auf der Unterseite des Holzes angelegten Wasserstrahl-Vakuum in das Holz hineingesaugt. So entstand eine Probe mit bekannter örtlicher PEG-Verteilung.

Nach dem Abtrennen der Lackschicht mitsamt den oberen 5 mm des Holzes wurden von der neuen Oberfläche nacheinander mehrere Abklatsche genommen und mit Kalium-Wismutjodid/Bariumchlorid, Ammonium-Kobaltthiocyanat sowie Brom-Kaliumjodid entwickelt (Abb. 3). Folgendes Vorgehen gab dabei die deutlichsten Bilder: Ein passendes Stück Filterpapier wird vollständig, aber nur knapp befeuchtet, auf mehrere Lagen Tissue-Papier gelegt und die Holzfläche 5–10 Sekunden daraufgepreßt. Dann wird das Filterpapier über einer mäßig heißen Heizplatte schnell getrocknet und mit dem jeweiligen Reagenz besprüht. Feinheiten des Nachweisbildes sollte man sofort markieren oder fotografieren, da die Bilder durch Diffusion und Wanderung der Farbstoffe etwas an Schärfe verlieren: Das Papier trocknet am Rand schneller und es entsteht ein Chromatographie-Effekt. Ist das Filterpapier beim Abklatschen zu naß, oder wird die Holzfläche zu lange aufgedrückt, so diffundiert das herausgelöste PEG schnell in alle Richtungen, und es entsteht kein korrektes Abbild der wirklichen PEG-Verteilung.

Das »Auflösungsvermögen« der Abklatsch-Methode ist auf Abb. 4 gut zu erkennen. Die Holzprobe wurde im senkrechten Strich des »P« gespalten und von der Spaltfläche ein Abklatsch genommen: Das PEG ist vor allem in den Spätholzbereichen nachgewiesen. Dies entspricht der bekannten Beobachtung, daß im luftgetrockneten Kiefernholz die axiale Durchlässigkeit für Flüssigkeiten im Spätholz bedeutend größer ist als im Frühholz. Aufgrund kleinerer Durchmesser und dickerer Inkrustierung ihrer Membranen haben sich im Spätholz ein Teil der Hoftüpfel – der ventilartigen Verbindungsporen zwischen den langgestreckten Zellen des Holzes – beim Trocknen des Holzes nicht geschlossen.<sup>6</sup> Anders als im Frühholz gibt es dadurch lange Strecken gut passierbarer Eindringwege für Flüssigkeiten.

Die Qualität der Abbildungen und die Empfindlichkeit des PEG-Nachweises mit den hier beschriebenen Reagenzien ermöglichen es, auch mit sehr kleinen Proben brauchbare Ergebnisse zu gewinnen. Abbildungen 5 und 6 zeigen zwei mit einem kommerziellen Zuwachsbohrer entnommene Bohrkern von 5 mm Durchmesser und die von ihnen abgenommenen Abklatsche. Dieser Bohrer hinterläßt ein nur ca. 10 mm breites Loch. Will man sicher sein, die wahre Grenze einer PEG-Infiltration zu erkennen, sollte man vom Bohrkern die Oberfläche etwas

abputzen, mit einer Rasierklinge und von innen nach außen, um beim Eindringen des Bohrers eventuell von außen nach innen verschlepptes PEG zu entfernen. Es ist eine nicht immer ganz leichte Manipulation, die einige Übung erfordert. Am besten wird der Bohrkern dazu in eine ihn halb umfassende Schiene mit U-förmigem Querschnitt gelegt, die sein Zerbrechen verhindert. Wird er so ausgerichtet, daß die Faserrichtung horizontal verläuft, kann man die obere Seite des Bohrkerns relativ leicht abspalten, ohne die neu entstehende Oberfläche zu sehr zu berühren.

Eine Spaltfläche ist natürlich auch bei jeder anderen Abklatsch-Entnahme einer gesägten oder geschnittenen Oberfläche vorzuziehen.

## Schlußfolgerungen

Das Vorkommen von PEG in Holz kann unabhängig von der Farbe des Holzes sowohl direkt auf dem Holz, als auch mittels eines Abklatsches mit großer Genauigkeit sichtbar gemacht werden. Die Abklatsch-Methode ergibt meist deutlichere Bilder, die sich zudem leichter dokumentieren und aufheben lassen. Als Nachweisreagenz bevorzuge ich Kalium-Wismutjodid/Bariumchlorid, da die Reaktion sofort eintritt und die entstehenden Bilder deutlich und relativ beständig sind. Sekundäre Veränderungen, leichtes Verschwimmen der Konturen, sind meist an einem leichten Farbunterschied gegenüber dem originalen Abdruck zu erkennen. Das Reagenz ist leicht herzustellen und längere Zeit stabil. Jedoch ist es toxisch (4–8 g eingenommen sind tödlich), so daß Vorsicht bei seiner Handhabung geboten ist.

Die Empfindlichkeit beider Nachweismethoden ist so groß, daß bei der Vorbereitung der Proben sorgfältig jedes Verschleppen von PEG – auch durch bloßes Berühren – vermieden werden muß. Andererseits ermöglicht dieselbe Empfindlichkeit das Arbeiten mit kleinsten Proben. Dies ist ein Vorteil aus der Sicht des Konservators, der eigentlich auf der Suche nach Analysemethoden ist, die seine Objekte überhaupt nicht beschädigen.

## Experimentelles

### 1. Spot tests:

Auf gewöhnliche Filterpapiere wird jeweils ein Tropfen (= 0,03 g) wässriger PEG-Lösung der Konzentrationen 1; 0,1; 0,01; 0,001 % aufgetragen, der zu einem Fleck von ca 3 cm<sup>2</sup> verläuft. Die PEG-Konzentrationen auf den Flecken betragen demnach 0,1–0,0001 mg/cm<sup>2</sup>. Die Nachweisgrenze ist erreicht, wenn nach dem Besprühen mit Reagenz und anschließendem Trocknen an der Luft kein Farbfleck sicher zu erkennen ist.

### 2. Herstellung der Reagenzien:

Ammonium-Kobaltthiocyanatlösung: 10 g Kobalt-II-nitrat-hexahydrat und 67 g Ammoniumthiocyanat gelöst in 128 ml Wasser.

Alkalische Gerbsäurelösung: 10 g Gerbsäurepulver in 90 ml Wasser gelöst, mit Natronlauge auf pH 10 eingestellt.

Brom-Kaliumjodidlösung: 12 g Kaliumjodid und 0,8 g Brom (= 0,25 ml) in 87,2 ml Wasser gelöst.

Jod-Kaliumjodidlösung: 2 g Jod und 4 g Kaliumjodid in 10 ml Wasser gelöst, dann auf 100 ml aufgefüllt.

Kalium-Wismutjodid-/Bariumchloridlösung: Lösung A: 1,7 g basisches Wismutnitrat (BiO·NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) in 20 ml Eisessig gelöst und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt; Lösung B: 40 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser gelöst. Lösungen A und B mit 200 ml Eisessig vereinigt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 100 ml dieser Lösung werden mit 50 ml 20%iger Bariumchloridlösung vermengt. Das fertige Reagenz ist etwa 14 Tage haltbar in brauner Schliffflasche.



Molybdato-phosphorsäurelösung: 5 g Molybdato-phosphorsäure ( $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3 + xH_2O$ ) gelöst in 95 ml Wasser.

Natriumtetraphenylboratlösung: 5 g Natriumtetraphenylborat in 95 ml Wasser gelöst.

Quecksilber-II-chloridlösung: gesättigte wässrige Lösung.

Wolframatophosphorsäurelösung: 10 g Wolframatophosphorsäure ( $12 WO_3 \cdot H_3PO_4 + 14H_2O$ ) gelöst in 90 ml Wasser.

3. Zuwachsbohrer verschiedener Dimensionen sind erhältlich bei Firmen, die Geräte für die Forst- und Holzwirtschaft anbieten.

#### Anmerkungen:

\* Erstveröffentlichung: A rapid method for the detection of polyethylene glycols (PEG) in wood. In: Studies in Conservation 28, 1983, S. 189–193.

1 Polyethylenglykol ist der Name einer Gruppe chemischer Verbindungen. Es sind lineare Ketten unterschiedlicher Länge mit der Formel  $H(-O-CH_2-CH_2)_n OH$ . Je nach Polymerisationsgrad sind die Substanzen flüssig, wachsartig oder fest. Zur genaueren Bezeichnung eines PEG setzt man zu der Abkürzung das Molekulargewicht; z. B. PEG 3 000. Welches PEG zur Dimensionsstabilisierung geeignet ist, richtet sich nach Art und Qualität des zu behandelnden Holzes.

2 de Jong, J.: PEG determination in impregnated wood. In: ICOM Committee for Conservation Working Group on Waterlogged Wood, Newsletter No 4, June 1980, S. 3–7.

3 Der Stiftung Volkswagenwerk danke ich für finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

4 Springer, R. und H. Weigand: Der Nachweis von Polyäthylenglykolen unter Berücksichtigung des Polymerisationsgrades. In: Pharm. Zeitung 104, 1959, Nr. 39, S. 1018–1022. – Bürger, K.: Spurennachweis und quantitative Bestimmung von grenzflächenaktiven Polyäthylenoxidverbindungen und von Polyäthylenglykolen. In: Zs. Anal. Chem. 196, 1963, S. 251–259.

5 Springer, R. und H. Weigand: a.a.O.

6 Phillips, E. W. J.: Movement of the pit membrane in coniferous woods, with special reference to preservative treatment. In: Forestry 7, 1933, S. 109–120.