

Segen und Fluch: Biozide

Verwendung, Analytik, Bewertung

Herausgeber

Stiftung Deutsches Historisches Museum

Redaktion

Andrea Lang und Judith Zimmer

Gestaltung

Ilka Linz

Satz und Reprografie

Bettina & Jörg Aigner, Berlin

Umschlagabbildung

Pelzmütze für Unteroffiziere und Mannschaften,
2. Leib-Husaren-Regiment Königin Victoria von
Preußen Nr. 2, vor 1914 © DHM, Berlin

© Deutsches Historisches Museum 2015

ISBN 9783861021940

Gefördert mit Mitteln der Beauftragten
der Bundesregierung für Kultur und Medien

www.dhm.de

Inhalt

1. Regine Falkenberg Stimmt die Chemie?	4
2. Helene Tello Handle with Care – Altlasten präventiver Konservierungen in musealen Sammlungen	6
3. Birte Mull und Oliver Jann Biozidemissionen aus Materialien in die Luft	12
4. Andrea Lang und Judith Zimmer Der lange Weg zum Messergebnis	15
5. Oliver Hahn und Sonja Krug Folgen der historischen Schädlingsbekämpfung in Archiven und Museen	23
6. Doris Brödner und Oliver Hahn Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen mittels gas-chromatographischer Verfahren	28
7. Andrea Lang und Judith Zimmer Herstellungsbedingter Inhaltsstoff oder Biozid?	32
8. Ina Stephan, Ute Schoknecht, Rudy Plarre Einführung in die biologische Wirksamkeitsprüfung von Bioziden im Materialschutz	48
9. Dagmar Holthenrich, Vera Ritz Gesundheitliche Bewertung von Bioziden zur Restaurierung von Ausstellungsstücken	51
10. Oliver Hahn Segen und Fluch: Biozide – Schlussbetrachtung	54

Regine Falkenberg

Stimmt die Chemie?

Diese Frage stellen sich täglich Hunderte von Menschen, wenn sie sich mit anderen einfach nicht verstehen. Diese Frage beschäftigt uns auch im Deutschen Historischen Museum, weil uns – gesundheitlich – manche Objekte Probleme bereiten. Das Museum ist der wahrhaft geschätzte und institutionalisierte Ort des Deponierens und Exponierens historischer Zeugnisse. Seine Objektsammlungen bilden die Basis unserer Arbeit. In den Dingen ist über Jahrhunderte historische Erinnerung gesichert, weil sie Teil gelebten Lebens waren. Objekte sind authentisch und konkret. Ihre Materialität sichert Dauerhaftigkeit und ihre historische Bedeutung erzeugt Leidenschaft am Bewahren. Daher können wir vergifteten Objekten in unseren Depots nicht wie missliebigen Menschen aus dem Wege gehen, sondern müssen gerade ihnen unsere ganze Aufmerksamkeit widmen.

Recherchen, die seit Ende der 1990er Jahre systematisch vor allem in der Textilsammlung begannen, ergaben, dass Museumskonservatoren¹ Objekte über Jahrzehnte mit jeweils aktuellen, probaten Mitteln aus Sorge vor der Zerstörung durch Tiere und vor klimatischen Beeinträchtigungen zu bewahren suchten. Wolltuche wurden bereits in den 1960er Jahren mit Eulan behandelt, später zusammen mit Naphthalinsäckchen und Mottenpapieren in Schränken aufbewahrt, deren Holz meistens mit Holzschutzmitteln wie beispielsweise Hylotox versehen war, das wiederum Lindan und DDT enthält. Nach der Devise „Viel hilft viel“ wurden Schutzmaßnahmen vervielfacht und chemische Reaktionen aus Unkenntnis gleich mit. Dass die verschiedenen Maßnahmen auf unbestimmte Zeit nachzuwirken schienen, wurde deutlich, als um die Jahrtausendwende Restauratoren im Deutschen Historischen Museum erste helle Ausblühungen an Objekten (Uniformen) entdeckten. Als dann die Textilsammlung im Jahr 2002 rund 1.500 Teile zivile Berufsbekleidung aus dem Bestand Militaria übernahm und es in Folge des Objektkontaktes zu massiven gesundheitlichen Einschränkungen bei Mitarbeiterinnen kam, lag die Dimension des Problems vor uns: Die eingesetzten Biozide – welche es auch immer sein mochten – würden aus Wollstoffen und Textilien nicht

„von selbst“ mit der Zeit schwächer oder gar gänzlich „verduften“.

Mit der Verwaltungs-Berufsgenossenschaft (VBG) beziehungsweise seit 2005 mit der Unfallkasse des Bundes teilten wir unsere Befürchtungen. Der vom Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitsschutz (BIGA) beauftragte Analysenbericht zur Probennahme von Luft und Staub erbrachte keine aufsehenerregenden Ergebnisse. Und zu Eulan fehlten Vergleichsmessungen und Messstandards. Um uns gegen chemische Substanzen allgemein zu schützen, trugen wir fortan Feinstaubschutzkleidung, bestehend aus Atemschutzmaske, Kittel und Schutzhandschuhen.

Da sich in den letzten Jahren die Analysemöglichkeiten technisch enorm entwickelt, verfeinert und verbessert haben, entschlossen sich Sammlung und Restaurierung im Deutschen Historischen Museum² 2007 eine Forschungsliaison mit dem Fachbereich Kunst und Kulturgutanalyse der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung³ in Berlin zu forcieren. Das im Projektantrag formulierte Ziel lautete, kostengünstig eine effiziente Methode zur „Risikobewertung an biozidbelastetem Kunst- und Kulturgut“ zu entwickeln. Statt der Untersuchung unendlich vieler Einzelproben, sollte vor Ort in den Museen eine zerstörungsfreie und zuverlässige Bestimmungsmethode Biozide qualitativ und quantitativ analysieren. Das Projekt, das zwischen 2009 und 2012 in zwei Phasen verlief, wurde durch den Beauftragten der Bundesregierung für Kultur und Medien finanziert. Erste Ergebnisse werden mit dieser Onlinepublikation einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

Die Untersuchungen und Analysen, die inzwischen auch auf zwei Workshops in Berlin vorgestellt wurden, erbrachten, dass nicht nur nachweislich verwendete Insektenschutzmittel (Eulan, Naphthalin, Mottenpapier, Hylotox) auf und in den Objekten Spuren hinterließen, sondern bereits toxisch wirkende Substanzen, die zur Herstellung des Objekts und möglicherweise auch während seines Gebrauchs verwendet worden sind, in gesundheitsbedenklich hoher Dosis vorhanden sein können. Dieses Ergebnis rückt die anthropogene Geschichte der Dinge stärker als bisher in den Fokus. Sie wird als Teil der Objekt-Authentizität zu berücksichtigen sein.

sichtigen sein, so dass sich neue Perspektiven auf Ausstellungsthemen eröffnen. Das Museum, das mit den überlieferten Artefakten arbeitet und sie öffentlich zeigt, muss neben dem Schutz der Menschen vor organischen und anorganischen Giftstoffen ein Regelwerk für Präsentationen einhalten. Kontaminierte Textilobjekte dürfen beispielsweise nicht gemeinschaftlich mit Dokumenten präsentiert werden, da Papier Giftstoffe aus der Umgebungsluft herausfiltern und aufnehmen kann. Derlei Einschränkungen beeinflussen Ausstellungszusammenhänge inhaltlich, so dass sie von vornherein mitbedacht und den Besuchern gegebenenfalls erläutert werden sollten. Insofern sind die Ergebnisse naturwissenschaftlicher

Objektanalysen auch für die wissenschaftliche Bearbeitung durch Historiker, Kunsthistoriker und Kulturwissenschaftler von Interesse.

Die Textilrestauratorinnen im Deutschen Historischen Museum sehen ihre Arbeit an den Objekten gelassen, denn „inzwischen werden wir nicht mehr belächelt, wenn wir in unserer Schutzkleidung – Astronauten gleich – beim Ausstellungsauf- und -abbau tätig sind“. Das Vorhandensein gesundheitsschädlicher Substanzen im Objekt findet dank Forschung und Aufklärung zunehmend Akzeptanz und die wird angesichts der vielen verarbeiteten Kunststoffe im 21. Jahrhundert gewiss auch nicht mehr abnehmen.

-
1. Die Verfasserinnen und Verfasser dieser Online-Publikation sind um eine geschlechtergerechte Sprache bemüht. Um den Text flüssig lesbar zu halten, wurde ausschließlich jeweils die männliche Form verwendet. Die weibliche Form ist stets mitzudenken.
 2. Der Dank gilt hier insbesondere Dr. Dieter Vorsteher-Seiler, Sammlungsleiter und Stellvertreter des Präsidenten (seit 2014 im Ruhestand), der Leiterin der Abteilung Restaurierung, Martina Homolka, den beiden Textilrestauratorinnen Judith Zimmer und Andrea Lang sowie Bernd Burmeister als Verwaltungsleiter.
 3. Wir danken Dr. Oliver Hahn und Sonja Krug für die engagierte Zusammenarbeit.

Helene Tello

Handle with Care – Altlasten präventiver Konservierungen in musealen Sammlungen

Konservierungsgeschichte, Kunst- und Kulturgut, Schadinsekten, Biozide, Ausbringverfahren

Einleitung

Die Geschichte von Bioziden¹ aus Organochlor- sowie Schwermetallverbindungen gegen Schadinsekten in musealen Sammlungen als präventives Mittel zur Konservierung und zum Schutz vor Schadinsekten an Kunst- und Kulturgütern reicht bis in die Zeit der Aufklärung zurück. Der nachfolgende Beitrag widmet sich der Frage wie es in der Vergangenheit zu einem mitunter extensiven Einsatz von Bioziden in zahlreichen Sammlungen kommen konnte und welche ungiftigen Maßnahmen aus heutiger Sicht gegen Schädlingsbefall vorsorglich angewandt werden können.

Allgemeine Schutzmaßnahmen gegen Schadinsekten

In musealen Sammlungen sind grundsätzlich vor dem Einsatz von Bioziden andere Maßnahmen gegen das Eindringen von Schadinsekten und einem möglichen folgensweren Schädlingsbefall zu bedenken. Entscheidend ist zunächst für zu lagernde Sammlungsgegenstände sowie Großobjekte die Beschaffenheit von Gebäuden mit ihren Inventaren, Schränken und Regalen. Idealerweise sollten hier Bedingungen vorherrschen, die es Insekten, Vögeln und Nagetieren erschweren einen Zugang in Depots, Magazine und Ausstellungsräume zu finden. Des Weiteren ist für eine gute Aufbewahrung von Sammlungen ein nahezu fensterloses Gebäude mit einem stabilen Klima im Inneren wünschenswert. Am Beispiel eines historischen Fotos mit Federobjekten aus dem Ethnologischen Museum in Berlin, dem ehemaligen Königlichen Völkerkundemuseum, wird deutlich, dass in den völlig überfrachteten Sammlungsschränken eine Kontrolle von Schadinsekten im Sinne des heutigen Integrated Pest Managements (IPM) sicherlich nicht hätte durchgeführt werden können (Abb. 1). Hingegen ist die übersichtliche Aufbewahrung von Sammlungsgut in Schränken aus Metall, die auf Füßen stehend im unteren Bereich auf Sockel bzw. Blenden verzichten, von Vorteil. Die Bodenbereiche sind zum Putzen leicht zugänglich und hinsichtlich evtl. vorhandener Insekten zudem gut kontrollierbar (Abb. 2). Auch eine individuelle Ständerung von Sammlungsgegenständen im

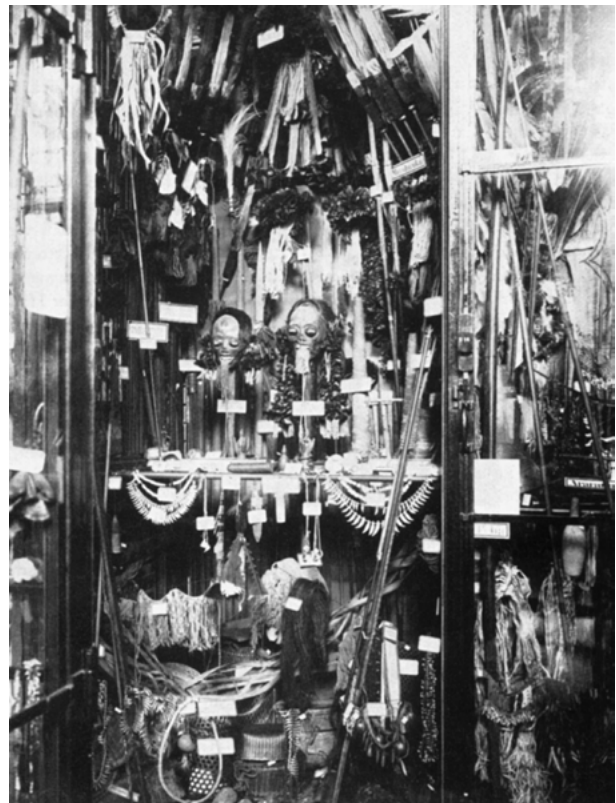


Abb. 1: Blick in einen Sammlungsschrank der Südamerikanischen Sammlungen im ehemaligen Königlichen Museum für Völkerkunde in Berlin.

© Ethnologisches Museum, Staatliche Museen zu Berlin-Preußischer Kulturbesitz

Sinne der präventiven Konservierung dient nicht nur einer strukturellen Stabilisierung und berührungsfreien Arbeit am Objekt, sondern auch dem frühzeitigen Aufspüren von Schädlingen.

Der historische Einsatz von Bioziden zur Bekämpfung von Schadinsekten in musealen Sammlungen

Seit Beginn der Aufklärung im 18. Jahrhundert trug die stetig wachsende Zahl an Museen dazu bei im Bereich der Naturwissenschaften nach Wirkstoffen, Methoden und Verfahren zu suchen, die sowohl zum Schutz von Einzelobjekten aus organischem Material sowie auch von umfangreichen Sammlungen erfolgreich gegen Schädlinge eingesetzt werden konnten. Darüber hin-



Abb. 2: Blick in das Depot des Natural History Museum in New York.
© Helene Tello

aus fand in der Zeit des Kolonialismus eine europaweite, extensive Sammeltätigkeit statt, die manche Sammlungen mit Objekten aus organischen Materialien, naturkundlichen Präparaten und Herbarien sprunghaft anwachsen ließ. Im Gegensatz zu bauphysikalischen und präventiv konservatorischen Maßnahmen bedeutet die Anwendung von Bioziden zur Bekämpfung von Insekten, Pilzen und Bakterien in musealen Sammlungen einen direkten Eingriff in die Objekte und Materialien. Schädlingsbekämpfungsmittel unterscheiden sich stark in ihrer Zusammensetzung, hinsichtlich ihrer Zielorganismen sowie ihren Ausbringverfahren. Der Einsatz von Bioziden an Sammlungsobjekten beispielsweise im Ethnologischen Museum Berlins fand im 19. Jahrhundert bereits in den Ursprungsländern statt, wie vereinzelte Einträge in den Erwerbungsakten des Museums belegen. Darüber hinaus wurden Biozide nach Ankunft umfangreicher Sammlungen prophylaktisch zur Prävention gegen Schädlinge im Museum eingesetzt^{2,3}. 1888 gründeten die Königlichen Museen Berlins, die heutigen Staatlichen Museen Berlins, weltweit das erste naturwissenschaftliche Labor zur Konservierung von Altertümern unter Friedrich Rathgen (1862 -1942). Er leitete das Rathgen-Forschungslabor von 1888 bis 1927 und verfasste 1898 und darauf folgend 1924 in einer erweiterten Neuauflage seine

Monographie über „Die Konservierung von Alterthumsfunden, Handbücher der Königlichen Museen zu Berlin“^{4,5}. Dieses Manual stand auch den Mitarbeitern des ehemaligen Königlichen Völkerkundemuseums, dessen erster Konservator Eduard Kraus (1847-1917) war, zur Verfügung und gab den damaligen Wissensstand zur Bekämpfung von Schadinsekten an Objekten aus organischen Materialien wieder (Tab.1, s. S. 8). Für die durch Ankäufe, Schenkungen und großangelegte Expeditionen rasch gewachsenen Sammlungen des ehemaligen Königlichen Völkerkundemuseums suchte Rathgen nach Methoden die eintreffenden Konvolute massenweise zu entwesen. Im neu gebauten Magazin-gebäude in Berlin-Dahlem wurde auf sein Betreiben 1924 eine erste Begasungsanlage installiert. Zunächst setzte man dort Schwefelkohlenstoff, danach Tetrachlorethylen (Perchlorethylen), bekannt unter dem Handelsnamen *illo-gas*, ein. Erst im Jahr 2004 erhielt das Ethnologische Museum Berlin eine moderne Stickstoffanlage und eine Gefrierzelle, wodurch sich der Einsatz von Chemikalien zur Bekämpfung von Schädlingen erübrigt. Andernorts wurde das während des Zweiten Weltkrieges in Konzentrationslagern verwendete Gas *Zyklon B* noch in den 50er bis 60er Jahren für Begasungen an Kunst- und Kulturgütern eingesetzt. *Zyklon B* enthält als Wirkstoff Blausäure (Cyanwasserstoff), welche auf Zellstoffschnitzeln aufgetragen, direkt aus Blechbehältern ausgeschüttet wird. Dabei tritt die Blausäure aus den Schnitzeln langsam und kontrolliert aus (Abb. 3).

Für die naturkundlichen Museen erscheint 1907 die „Anleitung zum Sammeln, Konservieren und Verpacken von Tieren“ von August Bernhard Brauer⁶. Er war ein deutscher Zoologe und von 1906 bis 1917 Direktor des Zoologischen Museums in Berlin. Für die Trocken- und Nasspräparation beschreibt er sehr differenziert und praxisbezogen unterschiedliche Verfahren. Für Säugtiere empfiehlt er die Ohren, Lippen und Augenlider taschenförmig zu spalten. Trockene Häute müssen mit Wasser geschmeidig gemacht und alsdann von innen mit Arsenikseife eingestrichen werden. Bei Vögeln sind die Innenseiten von Kopf und Halshaut mit Arsenikseife oder arsenigsäurem Kalium zu bestreichen. Besonders sorgfältig ist bei der Haut der Unterschenkel, den Oberarmen und der Schwanzwurzel vorzugehen. Die Flügeldeckfedern hebt man zur Behandlung an und bestreicht die aufgeschlitzten Unterarme mit Arsenikseife. Bei dickbeinigen Vögeln empfiehlt Brauer auch das Bestreichen der freigelegten Laufsohlen. Füße und Schnäbel sind abschließend von außen mit Arsenik einzustreichen. Von einer Behandlung mit Arsenik von Rohskeletten bei Vögeln rät er

**Tab. 1: Empfohlene Substanzen und Chemikalien gegen Schadinsekten
von Friedrich Rathgen, 1898 und 1924.**

Substanzen	Physikalische Eigenschaften	Ausbringverfahren	Materialien
Arsenik-Seife	fest		Fell, frisch
Benzin	gasförmig	begasen	Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Benzol	gasförmig	begasen	Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Benzol, roh	gasförmig	begasen	Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Blausäure	gasförmig	begasen	Wollgewebe
Campher	fest	ausstreuen	Wollgewebe
Chlorformiate	gasförmig	begasen	Wollgewebe
Cynameisensäuremethylester (Zyklon A) Cyanessigsäureethylester	gasförmig	begasen	Wollgewebe
Eulan Lösung	flüssig	durchtränken	Wollgewebe
Global (PDB),	fest	ausstreuen	Wollgewebe
Kaliumarsenat, wässrige Lösung	flüssig	beträufeln	Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Naphthalin	fest	ausstreuen	Federn, Haare, Gewebe, Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Natriumarsenat, wässrige Lösung	flüssig		Fell, alt
Petroleum	flüssig	beträufeln, durchtränken	Stoßzähne
Pfeffer, zerstoßen	fest	ausstreuen	Federn
Pfeffer, zerstoßen und gemischt mit pudrigem Alaun	fest, gasförmig	ausstreuen, begasen	Federn
Quecksilber(II) Chlorid (Sublimat), alkoholische Lösung	flüssig	tränken	Federn, Haare, Gewebe
Quecksilber(II) Chlorid (Sublimat), wässrige Lösung		besprühen	Federn
Schwefelkohlenstoff	gasförmig	begasen	Fell, Leder, Horn, Papier, Papyrus, Tau, Bast
α-Tetralon (3,4-Dihydro-1(2H)-Naphthalinon)	fest	ausstreuen, begasen	Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Tetrachlormethan	gasförmig	begasen	Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Zapon oder Zellon gemischt mit Mohnsamenöl	Flüssig	Tränken	Getreide, Nüsse, Samen, Holz
Trockenwärme: 60-70 °C			Fell, Leder, Getreide, Nüsse, Samen, Holz, Wollgewebe



Abb. 3: Begasung in einer Kirche mit Zyklon B.

aus: Riederer 1977, mit freundlicher Genehmigung von Josef Riederer



Abb. 4: Mitarbeiter während einer Begasung von Säugetierhäuten in der Wissenschaftlichen Balgsammlung des Naturkundemuseums Berlin, ca. 1930.

© Kästner-Archiv, Göteborg, Schweden

allerdings ab, da damit ein späteres Auslaugen verhindert bzw. erschwert wird. Für Reptilien und Amphibien empfiehlt Brauer Naphthalin oder Insektenpulver gegen Insektenfraß. Sie können aber auch alternativ für längere Zeit in eine Salzlösung mit wenig Alaun eingelegt werden. Für die Nasspräparation soll Formol angewandt werden. Allerdings weist Brauer darauf hin, dass solcherart behandelte Insekten spröde und brüchig werden. Alternativ bietet er an Cyankali in Stangen auf den Boden von Gläsern zu legen und mit frischem, dickflüssigem, in Wasser angerührtem Gips, zu übergießen. Nebst der Anwendung von Bioziden an Nass- und Trockenpräparaten wurden am Naturkundemuseum Berlin auch regelmäßige Begasungen durchgeführt (Abb. 4). Eine deutliche Zäsur in der Anwendung von Bioziden erfahren die Sammlungen des Ethnologischen Museums während und nach dem Zweiten Weltkrieg zwischen 1941 und 1958. Große Teile der Sammlungen waren westwärts in das Kunstgutlager Schloss Celle ausgelagert, andere Sammlungs-teile wurden als Kriegsbeute durch die Rote Armee der ehemaligen Sowjetunion nach Leningrad verschleppt, von wo aus sie in den 70er Jahren nach Leipzig in das Grassi-Museum transportiert wurden. An den jeweiligen Standorten fanden intensive Behandlungen der Sammlungsobjekte mit unterschiedlichen Bioziden statt, die sich in der Bezeichnung ihrer Handelsnamen sowie ihrer Zusammensetzung in dem damals noch

geteilten Deutschland oft sehr voneinander unterschieden. Zusätzlich erschwerte die überall herrschende Mangelwirtschaft mitunter die zielgerichtete Anwendung von Bioziden hinsichtlich der zu bekämpfenden Organismen, d.h. es wurden oft Präparate entgegen ihrer Zweckbestimmung eingesetzt. Das Rathgen-Forschungslabor war kriegsbedingt lange Zeit nach 1945 geschlossen und nahm unter Josef Riederer seine Arbeit erst 1974 wieder auf. Die von ihm 1977 herausgegebene Monographie zur Ausstellung „Kunst und Chemie“ bei den ehemaligen Staatlichen Museen Berlin-West stellt einen weiteren Meilenstein in der Konservierungswissenschaft für museale Sammlungen dar⁷. Das darin enthaltene Wissen zur Schädlingsbekämpfung stand den damaligen Restauratoren zur Verfügung und dokumentiert die enge Zusammenarbeit zwischen Naturwissenschaftlern einerseits und der chemischen Industrie andererseits.

Die Ausbringverfahren von Bioziden

Die Begasung zur Bekämpfung von Schädlingen stellt ein Verfahren unter zahlreichen anderen Ausbringverfahren dar. Biozide wurden darüber hinaus versprüht, verstreut, in Form von Mottenkugeln bzw. Mottenpapier ausgelegt, injiziert, eingestrichen oder im Tränk- bzw. Tauchverfahren angewandt. Tüten mit der Aufschrift Globol wurden in den Textilien des Depots des Germanischen National Museums von den

dortigen Textilrestauratorinnen gefunden. Hinter dem Handelsnamen Globol verbirgt sich die Wirksubstanz 1,4-Dichlorbenzol, ehemals Paradichlorbenzol (PCB). Tipp fix 82 mit den Wirkstoffen Bioallethrin (Pyrothroid) und Lindan(γ -Hexachlorcyclohexan) wurde in der ehemaligen DDR eingesetzt. Ebenso wurde dort Texyl als Spray oder im Druckzerstäuber gegen Kleidermotten angewandt. Bis 1988 enthielt Texyl die Wirkstoffe Lindan und Polychlorcamphen, danach Lindan und Permethrin. Impra Hgf ist ein Holzschutzmittel mit den Wirkstoffen Lindan und Pentachlorphenol (PCP), das in den alten Bundesländern hergestellt und u.a. bei den Staatlichen Museen Berlin-West eingesetzt wurde. Das versprühen von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) war in den 60er Jahren mit Hilfe einer DDT Spritze in vielen Haushalten üblich. Die Produktion und Verbreitung von DDT zeigt bis in unsere heutige Zeit eine lang anhaltende Wirkung. So wurden 1965 allein in der BRD 30.000 Tonnen DDT hergestellt. Weltweit kam es bis 1972 zu einem Eintrag in der Malaria- und Typhusbekämpfung, der Landwirtschaft, der Forstwirtschaft, dem baulichen Holzschutz und der häuslichen Insektenbekämpfung von ca. 2 Mio. Tonnen DDT. Erst 1996

ging die weltweite Produktion von DDT dann auf 5.000 Tonnen zurück. Rückstände von DDT wurden bereits in schweizerischen Gletscherseen gefunden. Das klimatisch bedingte, beschleunigte Abschmelzen der Gletscher setzt mittlerweile hier über Jahrzehnte abgelagerte Giftstoffe frei⁸. So überrascht es auch nicht, dass DDT bereits im Eis der Antarktis nachgewiesen werden konnte⁹. Als präventive Maßnahme zur Schädlingsbekämpfung wurde im Ethnologischen Museum bis in die späten 1990er Jahre der Wirkstoff Kampfer in den Sammlungsschränken ausgestreut.

Konkrete Hinweise über den vormaligen Einsatz von Bioziden an Sammlungsobjekten aufzuspüren gleicht mitunter einer detektivischen Arbeit. Schriftliche Dokumentationen auf Karteikarten, Einträge in den Inventarbüchern oder direkte Hinweise an den Objekten und Präparaten sind eher selten zu finden. Das Etikett mit dem Wort „poison“ an einem Mantel aus Seesäugerdarm vom National Museum of Natural History der Smithsonian Institution in Washington D.C. bleibt die Antwort auf die verwendete Substanz bzw. den Wirkstoff schuldig (Abb. 5). Dennoch fand GOLDBERG in den Archiven der Smithsonian Institution in



Abb. 5: Etikettierung eines Mantels aus Seesäugerdarm, datiert vom 12. September 1884, aus der Sammlung der Anthropologischen Abteilung der National Museums of Natural History, Smithsonian Institution.

© Courtesy of the American Institute of Conservation for Art & Historic Works (AIC). Reprinted from the Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 35, No. 1, with the permission of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1156 15th Street, NW, Suite 320, Washington, DC 20005, info@conservation-us.org, www.conservation-us.org.

Washington D.C. zahlreiche Hinweise auf die Verwendung von Arsenik, Sublimat, Naphthalen, das Tauchen in Benzin sowie Eintragungen für regelmäßige Begasungen der gesamten Sammlungen¹⁰.

Schlussbetrachtung

Biozide stellen heutzutage in der Restaurierung und Konservierung ein erhebliches Problem dar, da sie sich in der Matrix von Materialien musealer Objekte befinden und dort teils zu irreversiblen Schäden in und an den Objekten führen können. Die Sättigung eines Objektes mit ehemals eingebrachten Schädlingsbekämpfungsmitteln ist oftmals abhängig von den angewandten Ausbringverfahren sowie der Intensität der Anwendungen. Im Lauf der Zeit emittieren Biozide aus Sammlungsobjekten, Präparaten und Herbarien und reichern sich in Luft und Stäuben an. Da sie in der Regel nicht wasserlöslich sind, ist ein Herauswaschen von beispielsweise DDT aus Textilien nicht möglich. Die gegenwärtigen Bemühungen diese Altlasten der präventiven Konservierung wieder aus den Objekten zu entfernen sind vielschichtig. So werden zahlreiche Lösungsansätze zur Dekontamination von Bioziden verfolgt. Mit Hilfe thermischer Verfahren, der Vakuumdesorption, dem Auswaschen mit Lösungsmitteln und Extraktionsverfahren mit Hilfe von flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid versucht die Forschung Wege zu finden die von den Bioziden ausgehenden Gefahren für Menschen, die Umgang mit diesen Sammlungsgegenständen haben, zu minimieren^{11, 12}.

-
1. Definition Biozide: bios (griech.) = leben, caedere (lat.) = töten
 2. TELLO et al. 2004: Helene Tello/Erich Jelen/Achim Unger: „Bericht über eine Detoxifizierung von ethnologischem Sammlungsgut an den Staatlichen Museen zu Berlin“, in: VDR-Bulletin, Vol. 1, 2004, S. 75-76.
 3. TELLO 2006: Helene Tello: Investigations on Super Fluid Extraction (SFE) with Carbon Dioxide on Ethnological Materials and Objects Contaminated with Pesticides, Diplomarbeit, HTW, Berlin, 2006, S. 35-36.
 4. RATHGEN 1898: Friedrich Rathgen: Die Konservierung von Alterthumsfunden, Handbücher der Königlichen Museen zu Berlin, Berlin, 1898, S. 1-147.
 5. RATHGEN 1924: Friedrich Rathgen: Die Konservierung von Altertumsfunden, Handbücher der Staatlichen Museen zu Berlin, Berlin und Leipzig, 1924, S. 1-174.
 6. BRAUER 1907: August Bernhard Brauer: Anleitung zum Sammeln, Konservieren und Verpacken von Tieren für das Zoologische Museum in Berlin, 3. vermehrte Ausgabe, gedruckt für das Zoologische Museum in Berlin, Berlin 1907, S. 1-103.
 7. RIEDERER 1977: Josef Riederer: Kunst und Chemie – Das Unersetzliche bewahren, Ausstellung der Staatlichen Museen Preußischer Kulturbesitz, Oktober 1977-1978, Berlin, 1977, S. 1-144.
 8. BOGDAL et al. 2011: Christian Bogdal/Peter Schmid/Nancy Blüthgen/Flavio S. Anselmetti: „Gletscher als Speicher und Quellen von langlebigen Schadstoffen“, in: Korrespondenz Wasserwirtschaft, 4 (2), 2011, S. 80-84.
 9. LINDNER 2011: Katharina Lindner: Dichlordiphenyltrichlorethan an Holzobjekten – Fluch oder Segen?, Bachelor-Thesis, Hochschule der Künste Bern, Fachbereich Konservierung und Restaurierung, Vertiefungsrichtung Gemälde und Skulptur, 2011, S. 1-106.
 10. GOLDBERG 1996: Lisa Goldberg: „A History of Pest Control Measures in the Anthropology Collections, National Museum Of Natural History, Smithsonian Institution“, in: Journal of the American Institute for Conservation, 35 (1), 1996, S. 23-43.
 11. UNGER A. 1998: Achim Unger: „Umweltschädliche Holzschutzmittel, Möglichkeiten der Dekontaminierung und Maskierung“, in: Restauo, Vol. 3, 1998, S. 186-191.
 12. UNGER 2012: Achim Unger: „Decontamination and ‚deconsolidation‘ of historical wood preservatives and wood consolidants in cultural heritage“, in: Journal of Cultural Heritage 135, 2012, S. 196-202.

Die meisten organischen Biozide gehören zu der Gruppe der schwerflüchtigen organischen Verbindungen (SVOC – semi volatile organic compounds). Zu den klassischen Bioziden zählen u.a. Lindan, Pentachlorphenol (PCP) und Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und zu den neueren u.a. Dichlofluanid, Tebuconazol und Permethrin. Biozide kamen in Museen vor allem in den 50er und 60er Jahren zum Schutz der Exponate zum Einsatz,¹ wo sie hauptsächlich in Depoträumen zu finden sind, in welchen sie zum akuten und zum präventiven Schutz vor Schadorganismen eingesetzt wurden.² Im Laufe der Zeit wurde jedoch festgestellt, dass sich der Einsatz von Bioziden negativ auf die menschliche Gesundheit auswirkt und auch zu Schäden an den behandelten Exponaten führen kann.³ Verschiedene Möglichkeiten der Biozidanalytik und der Einfluss von Senkeneffekten auf die Analytik werden in diesem Beitrag vorgestellt.

Möglichkeiten der Biozidanalytik

Emissionsmesskammern für die Biozidanalytik

Die Bestimmung von Emissionsraten der schwerflüchtigen Biozide erfolgt ebenso wie für flüchtige organische Verbindungen mittels Emissionsmesskammern in Anlehnung an DIN EN ISO 16000-9,⁴ wobei aufgrund ihrer Schwerflüchtigkeit sehr hohe Probenahmevolumina (bis in den m^3 -Bereich)^{5,6} erforderlich sind. Des Weiteren dauern diese Messungen aufgrund sogenannter Senkeneffekte sehr lange (bis zu mehreren Monaten). Um dem entgegen zu wirken wurden neuere Untersuchungen nicht in den klassisch verwendeten 1 m^3 - und $0,02 \text{ m}^3$ -Kammern^{7,8} durchgeführt, sondern in einer Mikro-Kammer (Micro-Chamber/Thermal Extractor™, Markes International). Die Mikro-Kammerzellen haben ein Volumen von 44 mL und können bei Temperaturen von bis zu $120 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden.⁹ Eine Temperaturerhöhung von $23 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Volumenstrom durch die Mikro-Kammer-Zellen: $25\text{--}30 \text{ mL/min}$; Luftwechsel: $34\text{--}40 \text{ h}^{-1}$; flächenspezifische Luftwechselrate: $1,7\text{--}2,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$) hat ein höheres Emissionspotential der Biozide aus den Materialien zur Folge, was den Emissionsprozess deutlich beschleunigt und somit schneller Aussagen über das Emis-

ionsverhalten der Substanzen zu lässt. Ein Nachteil ist allerdings das geringe Volumen der Mikro-Kammerzellen und die damit meistens verbundene Zerstörung der Prüfstücke. Ähnlich zum Mikro-Kammer-Verfahren verhält sich die direkte Thermodesorption, die noch schneller und einfacher Ergebnisse über die Probenzusammensetzung bzw. Kontamination liefert, jedoch noch sehr viel kleinere Prüfstücke voraussetzt.⁷ Um Verunreinigungen in der Thermodesorptionseinheit zu vermeiden, ist es außerdem möglich, die Prüfstücke thermisch auf ein nachgeschaltetes Adsorptionsrohr (z. B. gefüllt mit Tenax® TA oder Quarzwolle) zu extrahieren.¹⁰

Adsorbentien in der Biozidanalytik

In der „klassischen“ Biozidanalytik wird überwiegend Polyurethanschaum (PU) als Adsorbens für die Luftprobenahmen eingesetzt.^{6,11} Neuere Untersuchungen in der Mikro-Kammer zeigten, dass auch ein oberflächenmodifiziertes Styroldivinylbenzol-Polymer (SDVB-Polymer) (Fa. Phenomenex, Strata™ X, 200 mg) gute Adsorptionseigenschaften für Biozide aufweist. Lindan, PCP, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Isodrin, Permethrin und p,p'-DDT konnten in der Mikro-Kammer erfolgreich damit analysiert werden.^{12,13} Ebenso zeigten Jann et al.,¹⁰ dass auch Tenax® TA (Poly-2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid) und Glaswolle als Adsorbens für die Biozidanalytik eingesetzt werden können, jedoch nur, wenn es sich um leichter flüchtige Biozide handelt. Diese beiden Adsorbentien werden vor der Aufgabe auf die Gaschromatographiesäule thermisch desorbiert, was ein Vorteil gegenüber PU-Schaum und SDVB-Polymer ist, da diese zunächst flüssig desorbiert werden müssen, wodurch Verdünnungsschritte hinzukommen, die sich nachteilig auf die Empfindlichkeit auswirken.

Analytik

Für die Analytik werden die Substanzen zeitlich im Gaschromatographen (GC) aufgetrennt und anschließend mit Hilfe eines Massenspektrometers (MS) als Detektor identifiziert und quantifiziert. Je nach eingesetztem Adsorbens erfolgt die Aufgabe auf die Gaschromatographiesäule flüssig oder gasförmig.

Verhalten von Bioziden

Die Schwerflüchtigkeit und die damit verbundene Emissionsdauer von Bioziden lässt sich sehr gut an einem seit 1994 laufendem Emissionsmesskammer-versuch sehen, bei welchem Horn et al.¹⁴ auch nach ca. 3200 Tagen noch messbare Konzentrationen von Dichlofluanid, Tebuconazol und Permethrin finden konnten (Abb. 1). Für Tebuconazol und Permethrin sind die Emissionsraten als quasi konstant zu betrachten.

Senkeneffekt

Bei der Analytik schwerflüchtiger Verbindungen spielt der Senkeneffekt¹⁵⁻¹⁷ eine sehr wichtige Rolle, der sich während des gesamten Versuchszeitraums auf die Ergebnisse auswirkt. Versuche dazu wurden von Jann

et al. für Dichlofluanid, Permethrin und Tebuconazol in 0,02 m³-Kammern durchgeführt¹⁰ Abbildung 2 zeigt die prozentuale Konzentrationsabnahme von Dichlofluanid, Permethrin und Tebuconazol nach Entfernen einer Probe aus der Emissionsmesskammer, die das Vorhandensein von Senkeneffekten bestätigen. Dichlofluanid hat von diesen drei Bioziden den niedrigsten Siedepunkt und somit die höchste Flüchtigkeit, was an der vergleichsweise schnellen Konzentrationsabnahme zu sehen ist. Übliche VOC ohne Senkeneffekte wären unter den gewählten Versuchsbedingungen schon nach wenigen Stunden (statt Tagen für die hier gezeigten Biozide) auf Werte nahe 0 abgeklungen.

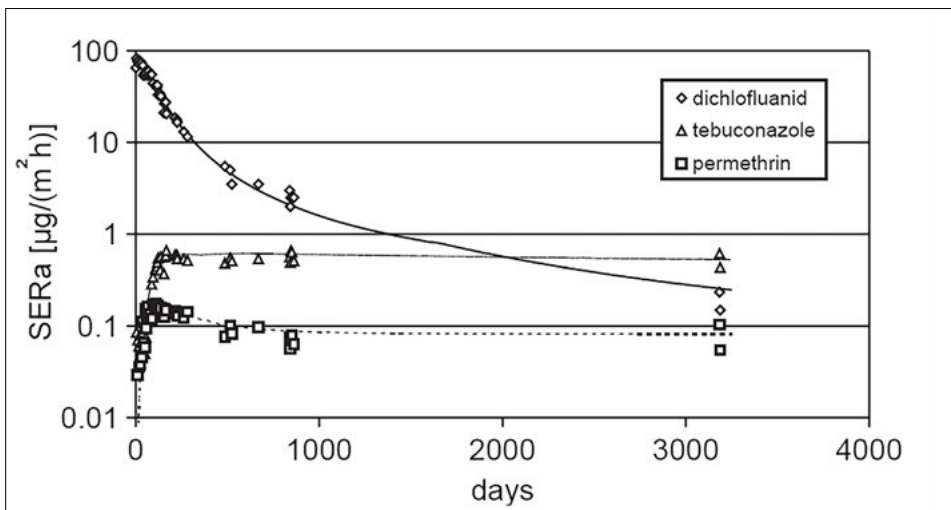


Abb. 1: Verlauf der flächenspezifischen Emissionsrate (SERa) von Dichlofluanid, Tebuconazol und Permethrin über einen Zeitraum von ca. 9 Jahren.¹⁴

© BAM

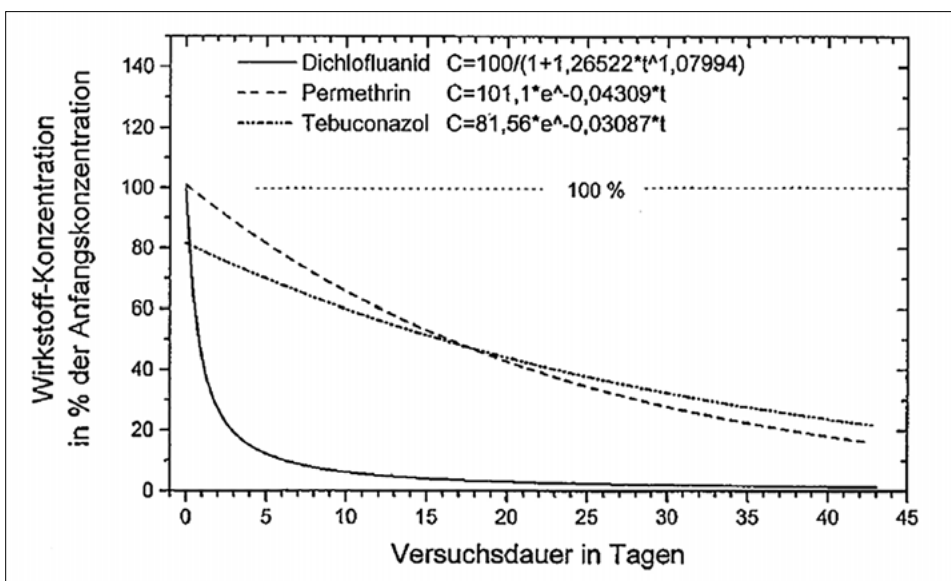


Abb. 2: Prozentuale Konzentrationsverläufe von Dichlofluanid, Permethrin und Tebuconazol.¹⁰

© BAM

Schlussfolgerung

Der Nachweis von Bioziden in der Luft kann erfolgreich mit unterschiedlichen Adsorbentien in einer Vielzahl von Emissionsmesskammern durchgeführt werden. Wie gezeigt wurde, spielen Senken- oder Memoryeffekte und der damit einhergehende Einfluss auf die messbaren Konzentrationen und auf sogenannte Sekundärkontaminationen eine entscheidende Rolle. Außerdem sind Biozide Langzeitemitteln, was in dem Versuch über ca. 3200 Tage verdeutlicht wurde. Aus diesem Grund sind sie auch viele Jahre nach der Anwendung noch in den betroffenen Räumen, meist staubgebunden, und in den behandelten Gegenständen zu finden. Aufgrund der Senkeneffekte und der Sekundärkontaminationen können sie sich auch auf ursprünglich nicht behandelten Flächen finden, so dass selbst eine Entfernung der Primärquelle unter Umständen nur zu kaum verringerten Konzentrationen in der Luft führt.

-
1. A. Schieweck/T. Salthammer/S. F. Watts: „Indoor Pollutants in the Museum Environment“, in: Organic Indoor Air Pollutants, 2nd Edition, T. Salthammer and E. Uhde, 2009, Wiley-VCH: Weinheim, S. 273-300.
 2. E. Spiegel: Emissionen im Museum – Eine empirische Studie zur aktuellen Situation und zum Umgang mit Schadstoffen in deutschen Sammlungen, in: Restaurierungswissenschaften – Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut, R. Drewello, 2009, University of Bamberg Press: Bamberg.
 3. A. Unger: Umweltschädliche Holzschutzmittel – Möglichkeiten der Dekontaminierung und Maskierung, *Restauro*, 1998, 3, S. 186-191.
 4. Deutsches Institut für Normung, Innenraumluftverunreinigungen – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammer-Verfahren (ISO 16000-9:2006), DIN EN ISO 16000-9, 2006.
 5. American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Determination of Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air (Collection on Sorbent-Backed-Filters with Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis), ASTM D 6209-98, 1998.
 6. Verein Deutscher Ingenieure, Measurement of indoor air pollution – Measurement of pentachlorophenol (PCP) and gamma-hexachlorocyclohexane (lindane) GC/MS method, VDI 4301 Part 2, 2000.
 7. O. Jann/O. Wilke/D. Brödner/U. Schneider/S. Marten: Die Umgebungsluft von Exponaten, *Restauro*, 2000, 6, S. 428-432.
 8. O. Hahn/O. Wilke /O. Jann: Luftschadstoffe in Archiven und Museen, *Restauro*, 2004, 6, S. 406-410.
 9. K. Wiegner/M. Nohr/M. Farke/W. Horn/S. Kalus/O. Jann/O. Hahn: Frische Luft für Museumsvitrinen, *Restauro*, 2011, 5, S. 30-35.
 10. O. Jann/O. Wilke/W. Walther/D. Ullrich: Entwicklung eines standardisierbaren Prüfverfahrens zur Bestimmung des Eintrages von Holzschutzmittel-Wirkstoffen aus behandeltem Holz, Altholz und daraus hergestellten Holzwerkstoffen in die Luft, 51/99, Umweltbundesamt, 1999.
 11. American Society for Testing and Materials, Standard Practice for Sampling and Selection of Analytical Techniques for Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Air, ASTM D 4861-11, 2011.
 12. B. Mull: Investigation of an active air sampling strategy for biocides, PCBs and PAHs at low air change rates. Dissertation, 2013.
 13. B. Mull/K. Wiegner/W. Horn: A low-volume air sampling method for biocides and PCBs in a micro-chamber, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2013, 22, S. 675-680.
 14. W. Horn/O. Jann/O. Wilke: Suitability of small environmental chambers to test the emission of biocides from treated materials into the air. *Atmospheric Environment*, 2003, 37, S. 5477-5483.
 15. T. Salthammer: Environmental Test Chambers and Cells, in Organic Indoor air Pollutants, 2nd Edition, T. Salthammer and E. Uhde, 2009, Wiley-VCH: Weinheim, S. 101-115.
 16. D. Zhao/J.C. Little/A.T. Hodgson: Modeling the reversible, diffusive sink effect in response to transient contaminant sources, *Indoor Air*, 2002, 12, S. 184-190.
 17. E. Uhde/T. Salthammer: Influence of molecular parameters on the sink effect in test chambers, *Indoor Air*, 2006, 16, S. 158-165.

Andrea Lang und Judith Zimmer

Der lange Weg zum Messergebnis

Ein Arbeitsbericht über das Forschungsprojekt „Folgen der historischen Schädlingsbekämpfung in den textilen Sammlungen des Deutschen Historischen Museums“

Ein dreijähriges Projekt des Deutschen Historischen Museums (DHM) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) gab uns als Mitarbeitern die Chance, vertiefte Kenntnisse über die tatsächliche Kontamination der textilen Sammlungen des Museums zu gewinnen. Die Benennung des Gefahrenpotenzials und der Personenschutz standen im Vordergrund der Bemühungen.

Vorgeschichte

Die textilen Sammlungen des DHM gehen im Kern auf den historischen Zeughaus-Bestand zurück. Hierzu gehören vor allem Fahnen, Uniformen und militärische Ausrüstungsgegenstände aus Materialien wie Wolle, Leder, Seide, Fell oder Federn. Des Weiteren gibt es eine umfangreiche Sammlung sowohl von zivilen als auch von militärischen Textilien aus den Beständen des ehemaligen Museums für Deutsche Geschichte (MfDG) und denen des DHM, in der gesamten Bandbreite der möglichen Materialvielfalt.

Es bestand nie ein Zweifel darüber, dass Teile der Sammlungen kontaminiert sind, denn zahlreiche Objekte sind mit Etiketten mit der Aufschrift „Eulan“ oder „Eulan BLN 3 %“ und teilweise zusätzlich mit Jahresangaben gekennzeichnet. Weitere Hinweise finden sich auf den alten Inventarkarten oder sind mündlich überliefert. Ein spezifischer Geruch beim Umgang mit den Objekten schien und scheint dies zu bestätigen.



Abb. 1: Eulan-Kennzeichnung.

© DHM

Mitte der 1990er Jahre wurden erstmals kristalline Ausblühungen an Uniformen wahrgenommen, die 1997 durch Herrn Dr. Achim Unger (Staatliche Museen zu Berlin) als Methoxychlor identifiziert wurden. Weitere Untersuchungen folgten 2005¹, 2007² und 2008³, wobei DDT, ein unspezifisches Insektizid, DDE, Lindan, Eulan und sonstige Methoxychlorverbindungen analysiert wurden.

Die bereits vorhandenen Untersuchungsergebnisse, das Wissen um deren Unzulänglichkeiten in Bezug auf die Einschätzung der tatsächlichen Kontamination der Sammlungen, gepaart mit der Unsicherheit im Umgang mit den Objekten, und vor allem die Sorge um die Gesundheit der Mitarbeiter waren schließlich die



Abb. 2: Auskristallisiertes Biozid an einem Uniformrock.

© DHM



Abb. 3: Auskristallisiertes Biozid, Detail aus dem Objekt Abb. 2.

© DHM

Beweggründe, das hier vorzustellende Projekt Ende 2009 ins Leben zu rufen.

Anliegen

Der Schutz des Personenkreises, der mit den Objekten umgeht, war der eigentliche Motor dieses Projektes. Priorität hatte daher die Beurteilung des Gefahrenpotenzials. Eine weitere Intention war es, die üblichen Messmethoden zur qualitativen und quantitativen Bewertung der Kontamination auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen und weiterzuentwickeln.

Eine repräsentative Auswahl an Objekten sollte vor Ort in den Depots gemessen werden. Insbesondere für die Messungen der organischen Verbindungen war es das erklärte Ziel, eine zerstörungsfreie Methode zu entwickeln. Das Augenmerk sollte auf die Kontamination sowohl der Objekte und des Mobiliars als auch der Raumluft in den Depots und Arbeitsräumen gelegt werden. Von Interesse waren ebenso mögliche Schädigungen von Objekten sowie die Wechselwirkungen beispielsweise zwischen Objekt und Objekt sowie/oder Holzschrank und Objekt.

Ein großes Anliegen der DHM-Kolleginnen war die digitale Verfügbarkeit der gesamten Projektdaten.

Vorüberlegungen

Die Besprechungen während unserer Zusammenarbeit konzentrierten sich zunächst auf den Arbeitsschutz und im weiteren Verlauf auf die Herangehensweise bei Luft- und Objektmessungen. Bereits 2008 legte die Unfallkasse des Bundes auf der Grundlage der schon erwähnten Biozidnachweise den Arbeitsschutz fest. Diese Maßnahmen sind seit 2009 im Rahmen des Projektes überprüft und konkretisiert worden. Dies betrifft speziell:

- die Information der Mitarbeiter
- die persönliche Schutzausrüstung
- die Kennzeichnung und Entsorgung von kontaminierten Schränken und Verpackungsmaterialien
- die Reinigung der Depots
- die Information der Depotbesucher und Leihnehmer
- die Kurierbegleitung kontaminierter Objekte.

Die Luftproben in den Räumen und Schränken sollten aktiv auf TENAX®TA genommen und anschließend per Gaschromatographie mit Massenspektrometer (GCMS) ausgewertet werden. Da wir von verschiedenen flüchtigen organischen Substanzen ausgehen mussten, sollten die Probenahmen mit unterschiedlichen Adsorbermaterialien durchgeführt werden. Um eine möglichst genaue Aussage über die Quantität der Biozide zu erzielen, wurde vereinbart, einzelne Schränke

erst nach einer längeren, definierten Verschlusszeit zu messen. Ergänzt werden sollten die Luftmessungen durch Probenahmen an den Schränken und durch Wischproben an den Objekten.

Für die Objektmessungen kam die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Ermittlung der anorganischen Elemente zum Einsatz. In Hinblick auf vermutete Biozide sollte nach Quecksilber, Arsen, Blei und Chlor als Markerelementen gesucht werden. Diese Vorgehensweise sollte gleichzeitig als Grundlage für die im zweiten Teil des Projektes geplanten Messungen organischer Verbindungen dienen. Im Vorfeld gab es ausführliche Diskussionen über die Relevanz verschiedener Parameter, welche die Bewertung, also die Qualifizierung und insbesondere die Quantifizierung der Rohdaten beeinflussen.

Es wurde entschieden, jedes Objekt an einer repräsentativen Auswahl von Punkten zu messen. Hierbei sollten unterschiedliche Materialien sowie verschiedene Partien der Objekte Berücksichtigung finden. Für jeden Messpunkt war vorgesehen, Material und Farbe, die Beschaffenheit der Materialoberfläche, die Schichtstärke der Materialien sowie die Materialkombinationen im Schichtaufbau anhand festgelegter Begriffe genau zu beschreiben.

Zeitgleich mit der RFA waren farbmimetrische Messungen mit einem VIS-Spektrometer⁴ vorgesehen. Das Spektrogramm gibt Aufschluss über die im Messpunkt befindlichen Farbstoffe.

Im Vorfeld der Organik-Messungen der Objekte diskutierten wir die Eignung verschiedener Verfahren in Bezug auf unsere konservatorischen Anforderungen. Ausgangspunkt der Diskussionen war die Maßgabe, dass sich die Messungen zerstörungsfrei durchführen lassen, was auch jegliche Probenahme oder mechanische Belastungen beispielsweise durch Quetschen ausschließen sollte. Es galt, adäquat zu den RFA-Messungen, möglichst viele Objekte zu berücksichtigen und die Messungen vor Ort in den Depots durchzuführen. Näher beleuchtet wurden die Methoden der GCMS, der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), der Raman-Spektroskopie und der Emissionsmessung im Exsikkator. Vielversprechend schien zunächst die Raman-Spektroskopie zu sein, die sich für unsere Zwecke später jedoch als nicht anwendbar erwies.

Im Ergebnis dieser Vorüberlegungen einigten wir uns auf einen Kompromiss. Es konnten insgesamt viel weniger Objekte gemessen werden als zunächst beabsichtigt. Die Emissionen einzelner kleinformatiger Objekte, wie Kopfbedeckungen und Epauletten, sollten im Exsikkator gemessen und von etwa zehn wei-


teren Objekten mit hohem Chlorgehalt minimale Proben entnommen und mit der GCMS analysiert werden. Alle Angaben, sowohl die Messdaten als auch Protokolle, Fotos, Kartierungen, Berichte, Spektren und Auswertungen, sollten in einer neu zu erstellenden Projekt-Datenbank zusammengefasst werden, im internen Datennetz des DHM gespeichert und für alle Beteiligten zugänglich sein.

Entwicklung einer Datenbank

In enger Zusammenarbeit mit der EDV-Abteilung des DHM entschieden wir uns für eine Datenbank im ACCESS-Datenbanksystem. Pro Messgruppe, sei es ein Objekt, ein Raum oder ein Schrank, wurde eine Arbeitsnummer vergeben. Sie enthält gleichzeitig die laufende Nummer des Projektes und die jeweilige Inventar-

Raum- oder Schranknummer. Pro Arbeitsnummer wurde in der Biozid-Datenbank ein Hauptdatenblatt angelegt. Innerhalb dieses Hauptdatenblattes werden für die Objektdaten, die unterschiedlichen Messungen und deren abschließende Auswertung sieben verschiedene Eingabemasken bereitgestellt.


Für jede Objektmessung ist die erste Eingabemaske das Objektdatenblatt. Es enthält das Foto zur Objekterkennung, alle objektspezifischen Angaben wie Objektnummern, Standort, Provenienz, Material/Technik, Hinweis auf eine Eulan-Behandlung und – soweit bekannt – die Restaurierungsgeschichte. Die Biozid-Datenbank ist mit der Inventarisierungsdatenbank des DHM verknüpft. Alle Angaben zum Objektdatenblatt werden aus dieser zentralen Datenbank gespeist.



BAM
Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

Biozid-Messungen

(Projekt 4201 gefördert vom BKM)



Arbeitsnr: ← neu bearbeiten drucken →

Objekte
RFA-Messung
VIS-Messung
Organik-Messung
Ergebnisse
Luft-Messung
Staub-Messung

RFA-Messung


ID:

Datum:

Messgerät:

Arbeitsnr:

Kartierung:



Grundriss
Bild einfügen
Bild löschen

GOS-Nummer(n):

Inventar-Nummer(n):

Excel-Datei: öffnen

ändern

Bearbeiter:

Letzte Änderung:

Messpunkte:

Nr.:	Excel-Sheet:	Material:	Farbe:	Anregung:
001	1 öffnen	Wolle	rot	40kV; 5µA; 50 sec; Teflonfilter
Duplizieren Löschen		Materialstärke: 2,5 mm	Oberfläche: Feintuch, dicht	Datum: 22.06.2010
Ergebnis: 1,24 ppm Pb		Bewertung:		Bemerkung: Aufbau: Wolle,Seide, Seide Wolle
Nr.:	Excel-Sheet:	Material:	Farbe:	Anregung:
002	2 öffnen	Wolle	rot	15 kV; 55 µA; 50 sec; Teflonfil
Duplizieren Löschen		Materialstärke: 2,5 mm	Oberfläche: Feintuch, dicht	Datum: 22.06.2010
Ergebnis:		Bewertung:		Bemerkung:

Datensatz: 1 von 12 Kein Filter Suchen

Abb. 4: Eingabemaske für die RFA-Messung, das Ergebnis für die Markerelemente ist markiert.

Drei weitere Masken sind für die Eintragungen zu den Objektmessungen in verschiedenen Messmethoden (RFA, VIS-Spektroskopie, Organik-Messung) vorgesehen. Sie enthalten Angaben wie das Messdatum, den Gerätetyp, die beteiligten Kollegen, die detaillierte Beschreibung aller Messpunkte sowie die Ergebnisse und Bewertungen der Messungen. Alle Messpunkte sind in der Objektabbildung kartiert. Für jeden Messpunkt oder jede Messung ist das Messblatt mit den Rohdaten in Form einer Excel-Tabelle verlinkt.

Handelt es sich um eine Luftmessung (Raum oder Schrank) oder eine Staubmessung, dient entsprechend die 6 oder 7. Eingabemaske für die Beschreibung der Messung. Der tatsächlichen Kennzeichnung in den Sammlungen folgend, sind im Grundriss alle Schränke, in denen kontaminierte Objekte gelagert werden, mit einem roten Punkt gekennzeichnet. Die Probenahme für die Luftmessungen im Depot orientierte sich an der Konzentration von in dieser Art gekennzeichneten Schränken und erfolgte ebenfalls in den Büroräumen der Depotmitarbeiter.

Die Eintragungen in der 5. Eingabemaske bewerten die Ergebnisse aller durchgeführten Messungen pro Messgruppe (Objekt-, Raumluft-, Schrankluft-, Staubmessung). Nach Ablauf und Auswertung des Projektes konnte für jede Messgruppe ein PDF mit allen Projektangaben erstellt werden.

Repräsentative Objektauswahl

Um ein aussagefähiges Ergebnis zu erzielen, erfolgte in den textilen Sammlungsbereichen eine differenzierte Objektauswahl nach drei Kriterien. Das erste Kriterium war die Auswahl nach dem Herstellungsmaterial. Dabei bildeten Objekte und Objektteile aus Wolle die

größte Gruppe. Objekte und Objektteile aus Pelz, Fell und Federn sowie Objekte aus Leder wurden in der nächst kleineren Gruppe zusammengefasst. Die kleinste Gruppe umfasste Objekte aus Seide, Leinen und Baumwolle. In den meisten Fällen lagen Materialkombinationen vor, wie zum Beispiel bei einem Uniformrock, der aus Wolltuch hergestellt und mit einem Seidengewebe abgefüttert ist, oder bei einer militärischen Kopfbedeckung, die aus Wollgewebe, Leder und Seidengewebe hergestellt ist.

Das zweite Kriterium bei der Objektauswahl war die Berücksichtigung dokumentierter, möglicher oder eher unwahrscheinlicher Kontaminationen der Objekte mit Bioziden. Es wurden Objekte mit Eulan-Kennzeichnung, Objekte ohne Kennzeichnung, aber mit Verdacht auf eine Biozidbehandlung sowie Objekte ohne Verdacht auf eine Biozidbehandlung berücksichtigt.

Das dritte Kriterium umfasste die zeitliche Einordnung und Provenienz der auszuwählenden Objekte. Der gesamte textile Bestand des DHM wurde hierfür gedanklich in fünf Kategorien eingeteilt, die nachfolgend in absteigender Priorität und Objektdichte aufgeführt sind:

- Altbestand Zeughaussammlung
- Rückführung aus der Sowjetunion nach 1945
- Altbestand MfDG 1952–1989
- Altbestand DHM 1987–1990
- Neuankäufe nach 1990.

Durchführung der Messungen

Um einen Eindruck von Art und Ausmaß der Biozidbelastung in der Sammlung sowie von der möglichen Gefährdung der Mitarbeiter zu bekommen, wurden die Messkampagnen mit den Luftmessungen begonnen.

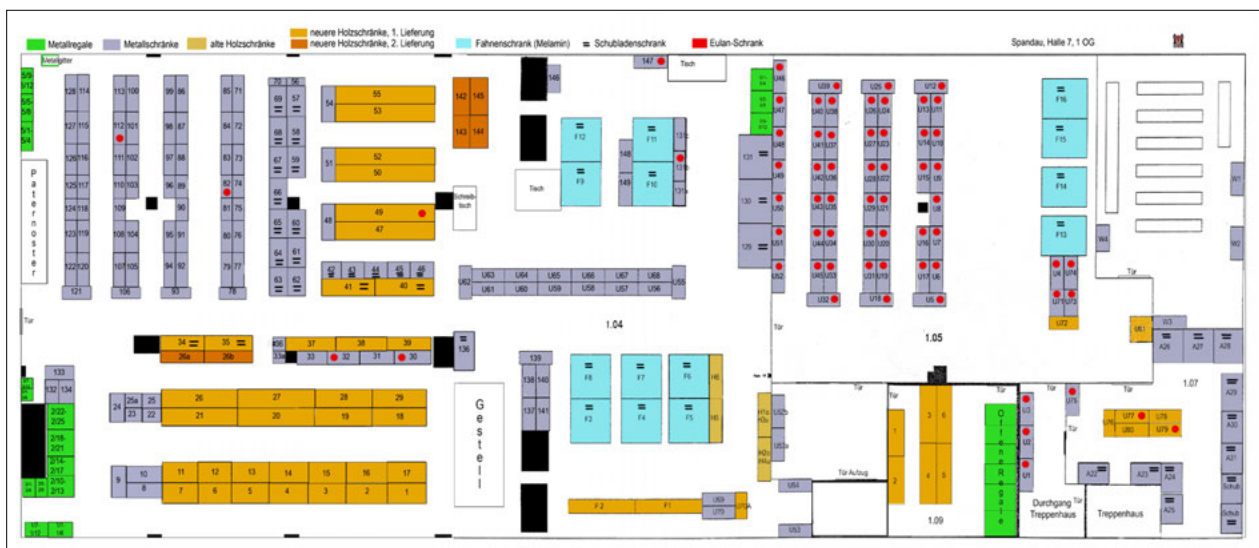


Abb. 5: Raumplan mit Schrankmarkierungen.

© DHM

Danach erfolgten parallel die RFA- und die VIS-Messungen. Erst nach einiger Zeit der Forschung und Aufbereitung der Messergebnisse durch die BAM schlossen sich die Organik-Messungen der Objekte sowie ergänzende Messungen an.

Luftmessungen

Die Emissionsmessungen der Raumluft, der Luft in den Depotschränken und der gefilterten Luft in den Gebläsehauben wurden mit TENAX® TA durchgeführt, die Analytik erfolgte mit GCMS.

Um sicherzustellen, dass während der Messungen keine Nebenluft aus den Depoträumen gezogen wurde, verklebten wir die Schränke nach Einbringen des Messfühlers mit Aluminiumklebeband. Es wurden jeweils mehrere Messungen in den drei verschiedenen Depot-

schränktypen – Holzschränke vor 1970, Holzschränke nach 1990, Metallschränke – durchgeführt. Von der Innenseite der alten Holzschränke wurden zusätzlich Spanproben und Proben der Dichtungsfilze entnommen und ebenfalls auf organische Biozide hin untersucht.

Um die Belastung der Atemluft in den Gebläsehauben zu prüfen, erfolgte eine weitere Messung. Eine bewusst überdimensioniert gewählte Arbeitssituation sollte die Belastung bei langandauernder Tätigkeit mit kontaminierten Objekten simulieren. Hierfür wurde der Atemluftfilter in einen Schrank mit kontaminierten Objekten geschoben und der Luftstrom innerhalb der Haube gemessen. Diese befand sich, wie in Abbildung 9 zu erkennen, während der gesamten Messung außerhalb des Schrankes.



Abb. 6: Raumluftmessung im Büro.

© DHM

Abb. 7: Schrankluftmessung.

© DHM

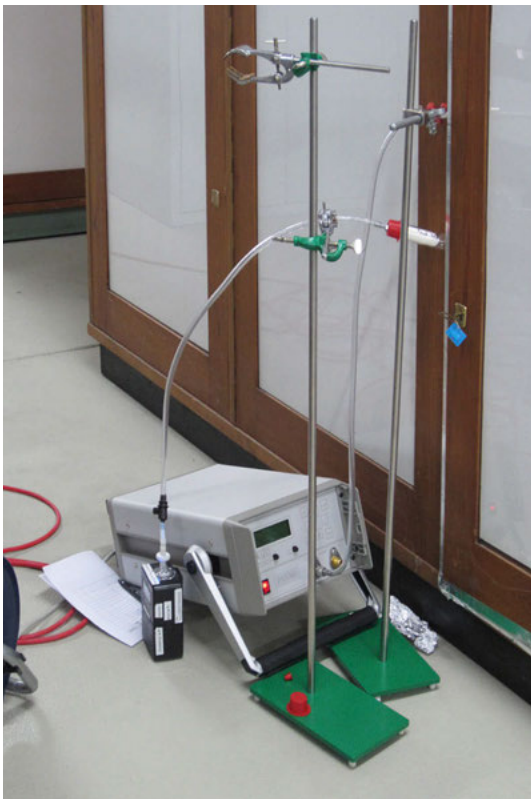


Abb. 8: Luftfiltermessung, Position des Atemluftfilters im Schrank.

© DHM

Abb. 9: Messung der gefilterten Schrankluft in der Gebläsehaube.

© DHM



RFA-Messungen

Die RFA-Messungen der Objekte erfolgten im Depot in immer demselben eingegrenzten Bereich. Der Zugang zu diesem Bereich wurde mit einem Warnschild und einer mobilen Absperrung gesichert. Die Arbeiten wurden unter Vollschutz durchgeführt, in unserem Fall waren das Arbeitskittel mit Ärmelbündchen, Chemikalienschutzhandschuhe und Gebläsehauben mit Feinstaubfilter der Klasse FFP3. Die Schutzausrüstung entsprach den Vorgaben der Unfallkasse des Bundes, eine Verbesserung des Arbeitsschutzes ist eines der Ergebnisse dieses Projektes.

Die erste Messreihe wurde mit dem RFA-Messgerät Artax durchgeführt, da das mobile RFA-Messgerät Tracer III-SD noch nicht zur Verfügung stand. Um die Kontamination des Arbeitsbereiches möglichst gering zu halten, wurden die im Vorfeld ausgewählten und in der Datenbank vorbereiteten Objekte einzeln und nur für die kurze Dauer der Messung aus den Schränken geholt und anschließend sofort wieder an ihren Standort gebracht. Die Auswahl der Messpunkte wurde bereits bei der Vorbereitung der Objekte getroffen und während der Messung noch ergänzt.

Mit dem mobilen RFA-Messgerät wurden insgesamt 147 repräsentative Objekte an mehr als 1500 Messpunkten gemessen. Jeder einzelne Messpunkt wurde im Vorfeld genau analysiert, das heißt hinsichtlich Material, Farbe, Struktur und Schichtaufbau beschrieben und in seiner Schichtstärke gemessen. Jedes Objekt wurde fotografiert und die im Protokoll verzeichneten Messpunkte im Foto kartiert.

Während der Messungen wurde das Messprotokoll direkt in die Datenbank eingegeben und zur Sicherheit parallel hierzu per Hand geschrieben. Dieses Verfahren hat sich im Laufe der Messkampagnen und vor allem bei der Auswertung der Messungen sehr bewährt, da bei Unstimmigkeiten immer ein Kontrollvergleich mit dem jeweils anderen Protokoll möglich war. Die Da-



Abb. 10: RFA-Messung.

© DHM

tenbankeingaben wurden am Laptop geschrieben, dessen Tastatur zum Schutz vor einer Kontamination mit einer Klarsichtfolie abgedeckt war. Das Schreiben wurde durch die Schutzhandschuhe zusätzlich erschwert, so dass sich durchaus auch Schreibfehler einschleichen konnten. Auch die mündliche Verständigung war durch die drei laufenden Atemluftfilter erschwert.

Für jeden einzelnen Messpunkt erfolgte im Anschluss an unsere Messkampagnen eine genaue Auswertung der Spektren in der BAM. Die Auswertungsergebnisse wurden den einzelnen Arbeitsnummern in der Datenbank angefügt.

VIS-Messungen

Die VIS-Messung, die wir mit einem Gerät der Firma GretagMacbeth durchführten, ist eine einfache und zerstörungsfreie Methode. Sie wurde parallel zur RFA-Messung durchgeführt. Neben der Identifizierung der verwendeten Farbstoffe war es uns wichtig, die gemessenen Schwermetalle unter Umständen auch den Herstellungstechniken zuordnen zu können. Während des laufenden Projektes wurde sehr schnell klar, dass bestimmte Elemente nicht allein auf eine Biozidanwendung hinweisen, sondern auch im Herstellungsprozess Anwendung fanden und zum Teil immer noch finden. Allgemein bekannt und ein sehr typisches Beispiel ist die Verwendung von Zinnchlorid als Beize bei der Färbung mit Krapp. Die Auswertung der Spektren erfolgte auch in diesem Fall durch die Kollegen der BAM.



Abb. 11: VIS-Messung.

© DHM

Organik-Messungen der Objekte

Um die Messungen der organischen Verbindungen durchführen zu können, mussten – entgegen unserer ursprünglichen Vorstellung – Proben von den Objekten entnommen werden. Die Objektauswahl richtete sich nach der durch die RFA ermittelten Höhe des Chlormarkers. Die Probennahmen wurden, wo überhaupt möglich, als vertretbarer minimalinvasiver Eingriff und an oder in der Nähe ausgewählter RFA-Messpunkte mit hoher Chlorkonzentration durchgeführt. Die Probenmenge war im besten Fall eine Fadenprobe, in der Regel aber Fasermaterial, das oberflächlich entnommen werden konnte.

Es wurden ausschließlich Fäden aus vorhandenen Schad- und Fehlstellen, von offenen Schnittkanten und Nahteinschlägen oder Wollfasern von der Geweboberfläche oder Haarproben von Pelzen entnommen. Eine vertretbare minimalinvasive Probennahme bei Leinen- und Baumwoll- oder Seidengeweben war nur eingeschränkt möglich, da von diesen Geweben in der Regel keine Fasern oberflächlich abgehoben werden können. Eine oberflächliche Wischprobe wurde mit einem originalen Faden auf wahrscheinlich auskristallisiertem Biozid auf einer Livree ausgeführt.

Staubmessung

Für die Messung des Staubes wurden an verschiedenen Stellen im Depot und an ausgewählten, repräsentativen Objekten Wischproben genommen.

Schlussbetrachtung

Rückblickend kann man sagen, dass eine akribische Vorbereitung der Messungen für den Erfolg eines solchen Projektes von größter Bedeutung ist. Die Planung und Vorabsprachen nahmen zu Beginn der Zusammenarbeit einen großen Raum ein. Parallel zu den oben beschriebenen Arbeiten wurden Vorbereitungen und Messungen in den Laboren der BAM durchgeführt. Hier sind insbesondere die Vorbereitung der Messgeräte wie auch die Messungen der Objekte in den Exsikkatoren zu nennen.

Die Entwicklung der Datenbank war ein Gemeinschaftsprojekt. Gleiches gilt für die gedankliche Vorplanung der Messungen. Der Umfang der vorbereitenden Schritte wurde von allen Beteiligten im Vorfeld unterschätzt. Die Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern, Restauratoren und Informatikern bringt ein wiederholtes Umdenken und Neubeginnen im voranschreitenden Arbeitsprozess mit sich. Nach drei Jahren intensiver Zusammenarbeit konnten wir jedoch feststellen, dass nicht nur sehr ausführliche Informationen in der Biozid-Datenbank abgelegt sind, sondern



Abb. 12: Faser- und Fadenprobe.

© DHM



Abb. 13: Auskristallisiertes Biozid auf der Tuchoberfläche.

© DHM

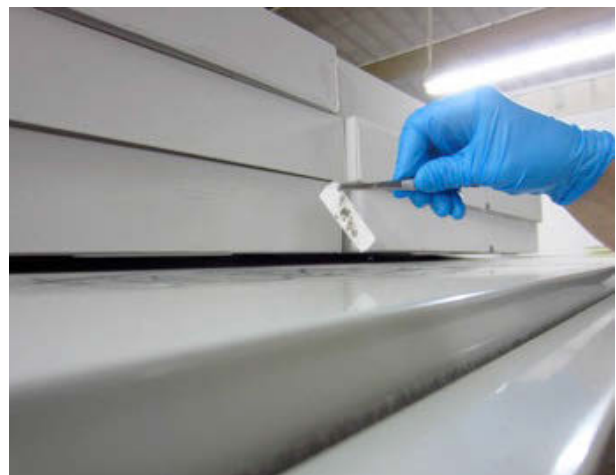


Abb. 14 Staubprobengewinnung im Depot.

© DHM

dass dieses Projekt für jeden Beteiligten ein großer Gewinn war.

Unserem Anliegen, den Umfang der Kontamination in den Sammlungen des DHM besser einschätzen zu können, sind wir um Einiges nähergekommen. Nicht zuletzt wurde die Quantifizierung der RFA-Messergebnisse erst durch die Weiterentwicklung/Standardisierung der Auswertungsmethode seitens der BAM möglich. Die Arbeitsschutzkleidung für den Personenkreis, der mit den Objekten umgeht, wurde erheblich verbessert. Herauszuheben wäre hier die Kombination von Gas- und Staubfiltern in der Atemmasken. Aus der Schwierigkeit einer Interpretation der Mess-

ergebnisse entwickelte sich für uns eine umfangreiche Recherche zur Verwendung von Bioziden im historischen Kontext einerseits und zur Verwendung von Schwermetallen und Chlorverbindungen als Textilhilfsmittel andererseits.

Wir möchten uns noch einmal herzlich für die sehr gute und ausdauernde Zusammenarbeit bei allen beteiligten Kolleginnen und Kollegen der BAM, insbesondere bei Sonja Krug und Dr. Oliver Hahn sowie bei der Chefrestauratorin des DHM Martina Homolka und den Kolleginnen und Kollegen der Textilrestaurierung, der Sammlungen und der EDV des DHM bedanken.

-
1. Die Entnahme zweier Luftproben erfolgte durch die Verwaltungs-Berufsgenossenschaft (VBG), die Untersuchung führte das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitsschutz (BGIA) durch. Die Konzentration des analysierten DDT lag 500 mal niedriger als der MAK-Wert.
 2. Die Untersuchung erfolgte mittels FTIR-Spektroskopie durch Herrn Dr. Volker Koesling (Stiftung Deutsches Technikmuseum Berlin).
 3. Die Untersuchung zweier Staub- und einer Gewebeprobe erfolgte durch das BGIA. Es wurden DDT, DDE, Lindan, Eulan und sonstige Methoxychlorverbindungen nachgewiesen, wobei die Konzentrationen in den Staubproben bei etwa 0,1 und 0,01 Prozent des Gewichts lagen.
 4. Die VIS-Spektrometrie misst die Reflexion des sichtbaren (visiblen) Lichtes (380–730 nm).

Oliver Hahn und Sonja Krug

Folgen der historischen Schädlingsbekämpfung in Archiven und Museen

Risikoabschätzung – Gefahr für Mensch und Umwelt

Einleitung

Der Schädlingsbefall durch Insekten stellt ein großes Problem in vielen Museen und historischen Bauten dar. Daher wird seit dem 18. Jahrhundert durch Einbringung von toxischen Wirkstoffen versucht, den Schädlingsbefall zu verhindern.¹ Das Spektrum der Wirkstoffe reicht von Kontaktgiften bis hin zu Gasen. So ist beispielsweise die Verwendung von Arsenik bei der Herstellung von Tierpräparaten dokumentiert.² Auch die toxische Wirkung von Quecksilber auf Insekten ist seit Jahrhunderten bekannt, wie ein Rezept zur Bekämpfung von Bettwanzen beweist.³ Erst in neuerer Zeit wurde mit dem Einsatz inerter Gase, wie Stickstoff, eine für den Mensch und Objekt ungefährliche Form der Abtötung der Schädlinge gefunden, jedoch ohne präventive Wirkung.⁴

Insbesondere bei den früher angewendeten Schädlingsbekämpfungsmitteln handelt es sich um toxische Substanzen, die unter Umständen als flüchtige oder schwerflüchtige Verbindungen aus den Objekten emittieren und somit eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen können. Die verwendeten Wirkstoffe umfassen ein weites Spektrum unterschiedlicher Substanzen: dazu gehören die bereits erwähnten Arsen-, Quecksilber-, und auch Bleiverbindungen; jedoch auch DDT, PCP, Lindan, Methoxychlor, aber auch Triphenylmethane, Permethrin, Sulfonamid-Derivate, Diphenyl-Harnstoff-Derivate, Phosphoniumsalze und mehr. In der Gruppe der organischen Biozide waren in der Studie besonders DDT⁵, Methoxychlor⁶, Lindan⁷ und Eulan BLN⁸ von Bedeutung. Wann und welche Mengen tatsächlich eingesetzt wurden, ist selten dokumentiert und daher sind die Risiken für die Gesundheit⁹ der Beschäftigten bzw. eventuelle Beeinträchtigungen für die Kunstwerke nach bisherigem Kenntnisstand nicht abzuschätzen.^{10, 11}

Analytik

Der Ansatz, eine effektive Bewertung von Biozidbelastungen durchzuführen, beruhte auf der Kombination von mehreren analytischen Messmethoden: Chemische Charakterisierung organischer Biozide über Emissionsmessungen¹² und Vibrationsspektroskopie in

Kombination mit der Charakterisierung und Quantifizierung spezifischer Markerelemente wie Chlor (Cl), Quecksilber (Hg), Blei (Pb) und Arsen (As) mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).^{13, 14, 15} Validiert wurde die RFA mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS), Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AFS) Messungen für die Elemente Arsen, Blei und Quecksilber sowie Ionenchromatographie (IC) Messungen für Chlor. Eine Vorgabe war die Zerstörungsfreiheit der Methodik an den Objekten.

Der Schwerpunkt der Studie lag in der Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse. Mit Hilfe der RFA wird die elementare Zusammensetzung insbesondere von anorganischen Verbindungen bestimmt. Die Analyse organischer Materialien ist mit dieser Methode nur eingeschränkt möglich. Ausführlich ist das Prinzip der RFA in diversen Publikationen beschrieben.¹⁶

Die Analyse erfolgte mit dem Handheld-Spektrometer Tracer III-SD der Firma Bruker Nano GmbH (Abb. 1). Das mobile Gerät ist ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer, ausgestattet mit einer Kleinleistung Rhodium Röhre (1 Watt), (Messfleck Ø 4 mm) und einem energiedispersiven Silicium-Driftkammer-Detektor. Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Markerelemente wurden die Messungen unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Anhebungsbedingungen für das Element Chlor waren: 15 kV, 55 µA, Teflonfilter, im Vakuum, mit



Abb. 1: Untersuchung eines Hutes mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.

© DHM

einem Energiebereich des Spektrums bis 15 keV; die Anregungsbedingungen für die Schwermetalle waren: 40 kV, 5 μ A, Teflonfilter, mit einem Energiebereich des Spektrums bis 25 keV. Die Messzeit betrug jeweils 50 s (live time).

Die Abbildung 2 zeigt ein übliches RFA-Spektrum, in dem relativ schnell erkennbar ist, welche Elemente in der Probe vorhanden sind. Eine Quantifizierung ist allerdings komplizierter. Die Signalintensität erlaubt lediglich Rückschlüsse auf den Anteil der verschiedenen Elemente und ist nicht linear auf den tatsächlichen Elementgehalt zu übertragen. Sie ist abhängig von verschiedenen Parametern, wie beispielsweise der Eindringtiefe des Röntgenstrahls, diverser Absorptionseffekte und der Informationstiefe¹⁷ für die jeweiligen Elemente.

Die Intensitäten unterscheiden sich daher je nach Matrix, Oberflächengeometrie und Dichte für ein und dieselbe Konzentration. Für die exakte Bestimmung der Elementgehalte ist eine Quantifizierung mit externen Referenzen notwendig. Für die Herstellung der Referenzen wurden unterschiedliche Textilien mit den Markerelementen kontaminiert. Die Konzentration der Elemente in den Matrices wurde mit atomabsorptionsspektroskopischen Analysen ermittelt. Trägt man die mittels RFA bestimmte Nettopeakintensität als Funktion der Konzentration auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 3). Um die Problematik der Schichtdickenabhängigkeit zu lösen, wurden mehrere Lagen eines kontaminierten Stoffes übereinander mittels RFA gemessen. In den beiden Abbildungen (Abb. 4a und b) ist die Abhängigkeit der Nettopeakintensität von der Schichtstärke anhand der beiden Elemente Blei und Chlor dargestellt. Die Nettopeakintensität von Blei nimmt zunächst mit der Materialstärke zu, je dicker die Probe, desto höher ist die Intensität.

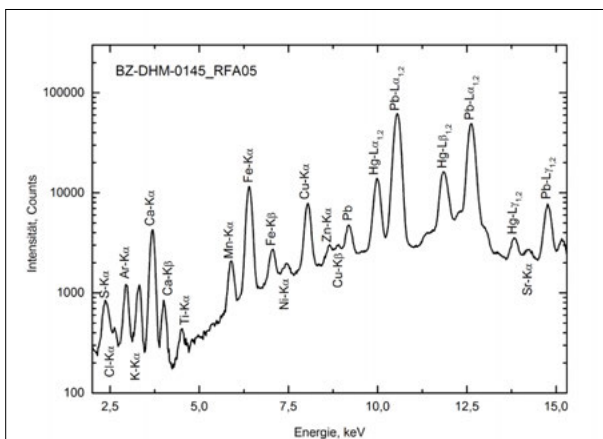


Abb. 2: Röntgenfluoreszenzspektrum, Signalintensität als Funktion der Energie.

© BAM

Erst ab einer gewissen Schichtstärke bleibt die Nettopeakintensität konstant. Die Nettopeakintensität von Chlor ist prinzipiell schichtdickenunabhängig (Abb. 5). Dies ist auf die geringe Nachweistiefe von Cl zurückzuführen.

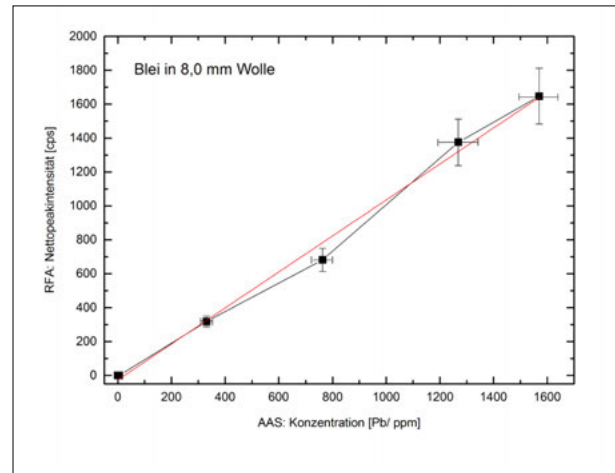


Abb. 3: Nettopeakintensität als Funktion der Massenkonzentration.

© BAM

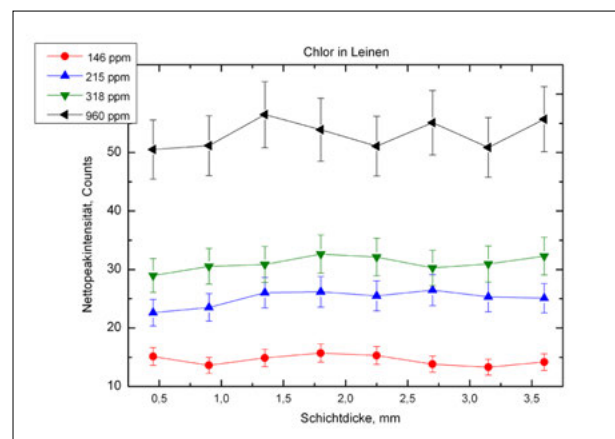
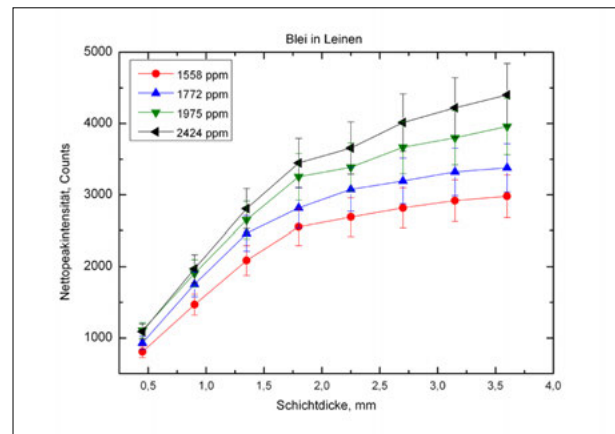


Abb. 4a/b: Nettopeakintensität als Funktion der Schichtstärke. a) Blei, b) Chlor.

© BAM

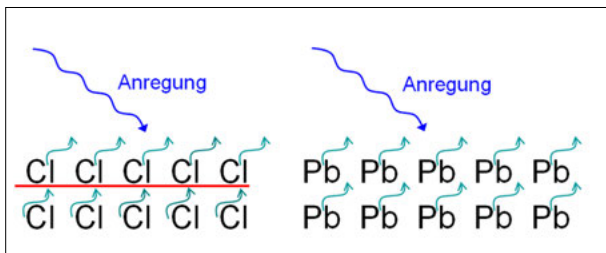


Abb. 5: Modellansicht zur energieabhängigen Absorption von Röntgenstrahlen.

Quelle ???

Ergebnisse

Insgesamt wurden 147 Objekte mit der RFA untersucht. In praktisch allen untersuchten Objekten wurde das Element Chlor nachgewiesen. Weiterhin wurde in vielen Objekten Blei bestimmt, besonders in Wolle, Leder, Leinen und Seide. Im Vergleich dazu treten Arsen und Quecksilber relativ wenig in Erscheinung (Abb. 6). Dies korreliert zunächst einmal mit der Erwartung, dass die Vielzahl der Objekte mit chlororganischen Verbindungen behandelt wurde, um diese vor Insektenbefall zu schützen. Um herauszufinden, um welche chlororganischen Verbindungen es sich handelt, wurden einige Objekte beprobt und die entnommenen Fasern der Direkt-Thermodesorption unterworfen (siehe Beitrag Brödner und Hahn).

In allen Materialien wurde Eulan BLN als schwerflüchtiges organisches Biozid nachgewiesen. Daneben wurden Lindan, DDT, Methoxychlor, Paradichlorbenzol und PCP bestimmt.

Doch sind die ermittelten Chlor-, Arsen und Schwermetallkonzentrationen allein auf die Behandlung mit Bioziden zurückzuführen? Im Falle des Elements Chlor veranschaulicht ein Vergleich, dass die Anwesenheit des Elements Chlor nicht allein auf das Vorhandensein von chlororganischen Bioziden zurückzuführen ist. Die nachfolgende Tabelle stellt den Gesamtanteil Chlor, der mittels Thermo-Direkt-desorption aus verschiedenen Fasern nachgewiesen wurde, dem mittels RFA ermittelten Gehalt gegenüber.

Tab. 1: Chlorgehalt, mittels GC/MS und RFA bestimmt

Probe	Baumwolle	Wolle	Fell
GC/MS - Chlor [ppm]	17	27	6.609
RFA - Chlor [ppm]	1.100	3.179	66.104

Es wird deutlich, dass die Ergebnisse nicht korrelieren. Der Gesamtgehalt Chlor (RFA) ist deutlich höher als die Menge des mittels GC-MS bestimmten Chlors. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei der Differenz um anionisches Chlorid (Salze) handelt, welches mit GC-MS nicht messbar ist. Dieses Chlor bzw. Chlorid kann aus dem Herstellungsprozess (Beizen für die Textilfärbung),¹⁸ der Lagerung (Staub), sowie dem Gebrauch (Schweiß, o. a.) stammen. Diese Erkenntnisse lassen sich auch auf die Anwesenheit von Arsen, Blei und Quecksilber übertragen. Quecksilberverbindungen

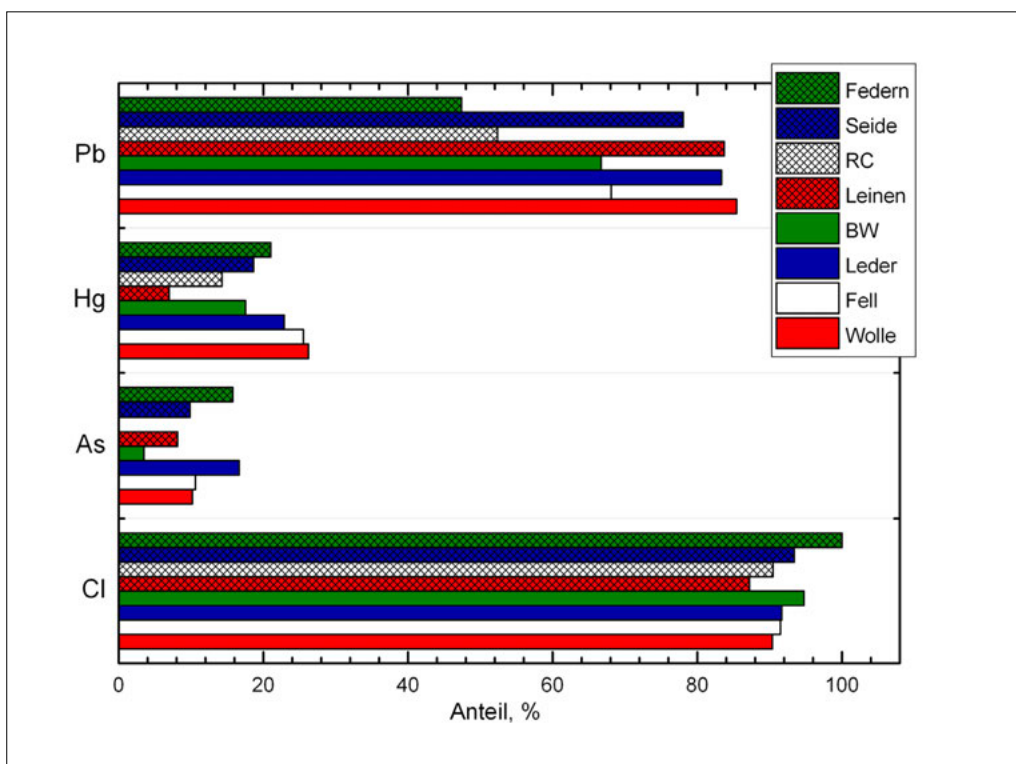


Abb. 6: Qualitative Ergebnisse der RFA im Überblick.

© BAM

wurden für die Herstellung hochwertiger Hutfilze verwendet,¹⁹ des Weiteren ist es auch im 19. Jahrhundert bei der Herstellung einiger synthetischen Farbstoffe zu finden. Arsenverbindungen wurden ebenso bei der Herstellung von Anilinfarbstoffen im 19. Jahrhundert verwendet²⁰ wie zur Stabilisierung der Blaufärbung mit kalter Indigoküpe.²¹ Bleihaltige Salze schließlich finden sich häufig als Beize in der Textilfärberei.^{22, 23}

Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde eine kostengünstige, praktikable Methodik umgesetzt, um zerstörungsfrei die Elemente Chlor, Arsen und diverse Schwermetalle in textilen Proben zu bestimmen. Es wurde eine Quantifizierungsroutine entwickelt, die es, gestützt auf geeignete Referenzmaterialien, erlaubt, die Elementgehalte in den Textilien exakt zu bestimmen.

Vibrationsspektroskopische Untersuchungen führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis, die chemische Zusammensetzung der Biozide zerstörungsfrei zu bestimmen.²⁴ Aus diesem Grunde wurde auf eine minimalinvasive Probenentnahme zurückgegriffen, um die enthaltenen chlororganischen Biozide mittels Direkt-Thermodesorption zu extrahieren und zu analysieren. Es konnte eindeutig gezeigt werden, welche flüchtigen Verbindungen in die Raumluft emittieren und welche nicht.

Es gilt damit als gesichert, dass toxische Verbindungen in den textilen Objekten enthalten sind, sodass in jedem Fall für den Umgang mit den Objekten eine Schutzausrüstung empfohlen wird. Zu dieser Schutzausrüstung gehören Handschuhe, Kittel und ein ausreichender Atemschutz. Staubmasken alleine sind hier nicht ausreichend. Durch die Staubmaske wird zwar die Kontamination durch staubgebundene Biozide verhindert, allerdings schützt diese Maske nicht vor Lindan und Naphthalin. Als weitere Maßnahme wird die regelmäßige gründliche Staubreinigung weiter empfohlen.

Viele Elemente, die heutzutage allergenen oder toxischen Verbindungen zuzuordnen sind, gelangten nicht allein durch die Verwendung von Bioziden in die Objekte. Oftmals handelt es sich um Verbindungen, die eindeutig dem Herstellungsprozess zuzuordnen sind. Eine Entfernung, bzw. Extraktion dieser Verbindungen per se wird daher nicht angestrebt, da sie einen starken Eingriff in den Bestand der Objekte darstellen würden.

Danksagung

Das Vorhaben "Folgen der historischen Schädlingsbekämpfung in Archiven und Museen, Risikoabschätzung – Gefahr für Mensch und Umwelt" wurde vom Beauftragten für Kultur und Medien (BKM) unter dem Kennzeichen AZ K 41 – 300 015 gefördert. Wir danken Martina Homolka, Andrea Lang und Judith Zimmer vom DHM für die erfolgreiche Zusammenarbeit, sowie Doris Brödner (BAM, Abteilung 4.2) für die Durchführung und Auswertung der Emissions- und Thermodesorptionsmessungen, Holger Scharf und Heike Witthuhn (BAM, Abteilung 1.1) für die Durchführung der GF-AAS und CV-AFS Messungen, Oliver Krüger (BAM 4.4) für die Durchführung der IC-Messungen und Ulrich Waldschläger (Bruker AXS) für die Durchführung der TXRF Messungen. Für deren konstruktive Kritik danken wir besonders Ira Rabin (BAM, Abteilung 4.5) und Roald Tagle (Bruker Nano).

-
1. F. Rathgen and R. Borrman: *The Preservation of Antiquities: A Handbook for Curators*, G. Auden and H. Auden, trans. Cambridge University Press, London (1905).
 2. N. Odegaard and A. Sadongi: *Old Poisons, New Problems*, Alta Mira Press, Walnut Creek (2005), S 14-25.
 3. *Der Motten- und Wanzenvertilger*, 1825.
 4. Ch. Selwitz and S. Maekawa: Inert gases in the control of museum insect pests, in: *Research in conservation*, The Getty Conservation Institute 1998.
 5. DDT ist nach EU-Gefährstoffkennzeichnung sehr giftig und umweltgefährlich. Nach der GHS-Gefährstoffverordnung (Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien) auch gesundheitsschädlich. Es ist in Stufe 3 der Wasser-Gefährdungs-Klasse eingestuft. Der LD 50 Wert liegt bei 113 mg/kg. DDT steht im Verdacht Krebs zu erzeugen, hier gibt es noch einen MAK Wert in Höhe von 1 mg/m³.
 6. Methoxychlor ist nach EU-Gefährstoffkennzeichnung gesundheitsschädlich und nach der GHS-Gefährstoffverordnung auch umweltgefährlich. Zur WGK keine Angaben. Der LD 50 Wert liegt relativ hoch bei 1860 mg/kg. Methoxychlor steht im Verdacht Krebs zu erzeugen, hier gibt es einen MAK Wert in Höhe von 15 mg/m³.
 7. Lindan ist nach EU-Gefährstoffkennzeichnung giftig und umweltgefährlich. Nach der GHS-Gefährstoffverordnung auch gesundheitsschädlich. Hat die WGK 3. Der LD 50 Wert liegt bei 76-125 mg/kg. Lindan ist ein Nervengift und hat einen MAK Wert in Höhe von 0,1 mg/m³.
 8. Eulan BLN ist toxikologisch bisher nicht bewertet.
 9. In der Regel entscheidet die Menge bzw. die Konzentration darüber wie giftig der betreffende Stoff ist, je höher die Konzentrationen desto gefährlicher. Dabei wird über Grenzwerte definiert, ab welcher Konzentration Schäden entstehen können. Um das Risiko abzuschätzen ob und worin eine Gefahr für Mensch und Umwelt besteht muss man jedoch nicht immer wissen wieviel Gift enthalten ist. Einige Biozide haben keine Grenzwerte, das bedeutet sie können schon in geringsten Mengen schädigen, so die allergenen und krebserzeugenden Wirkstoffe.
 10. J. Sirois/J. Johnson/A. Shugar/J. Poulin/O. Madden: „Pesticide Contamination“, in: *Preserving Aboriginal Heritage: Technical and Traditional Approaches, Proceedings of Symposium 2007*, Canadian Conservation Institute, Ottawa (2008) S. 175-186.
 11. D. Pinner: *Integrated Pest Management for Collections: Proceedings of 2011: A Pest Odyssey, 10 Years Later*, 2012.
 12. Die Anwendung und Auswertung der Emissionsmessungen zur Charakterisierung organischer Biozide wird in den Beiträgen Jann und Mull diskutiert.
 13. J. Bartoll/A. Unger/K. Püschner/H. Stege: „Micro-XRF-investigations of chlorinecontaining wood preservatives in art objects“, *Studies in Conservation* 48(3) (2003) S. 195-202.
 14. S. Krug/H. Tello/A. Unger/B. Paz/S. Simon: „Biocide Determination in Ethnological Collections“, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 21(2) (2007) S. 270-274.
 15. L. D. Glinsman: „The practical application of air-path X-ray fluorescence spectrometry in the analysis of museum objects“, *Reviews in Conservation* 6 (2005) S. 3-18.
 16. B. Beckhoff/B. Kanngießer/N. Langhoff/R. Wedell/H. Wolff (Eds.): *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, Springer, Berlin – New York (2006).
 17. Die Absorption von Röntgenstrahlung in Materie ist abhängig ihrer Energie. Leichte Elemente emittieren Röntgenfluoreszenzstrahlung niedrigerer Energie als schwere. In Abbildung 5 sind zwei Referenzmodelle zu sehen, mit dem Element Chlor sowie mit dem Element Blei. Beide haben dieselbe Konzentration. Trifft der Röntgenstrahl auf die Proben, werden alle Atome angeregt und senden Fluoreszenzstrahlung aus. Wird die Schicht bei gleicher Konzentration dicker, wird die Fluoreszenzstrahlung der unteren Chloratome absorbiert. Nicht so die Fluoreszenzstrahlung der Bleiatome. Diese wird auch aus den tieferen Schichten gemessen, wir erhalten bei gleicher Konzentration mehr Signale, d.h. eine höhere Signalintensität. Erst ab einer bestimmten Informationstiefe kommt die Fluoreszenz aus den unteren Schichten nicht mehr im Detektor an. Daher gibt es bei der Bleimessung eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit, Hier ist es nicht egal, wie dick die Probe ist, eine dünnere Probe hat bei gleicher Konzentration eine geringere Nettopeakintensität als eine dickere Probe! Dagegen bleibt die Nettopeakintensität von Chlor immer gleich, da hier nur die Fluoreszenz der oberen Chloratome gemessen wird, egal wie dick die Probe ist.
 18. So findet sich folgender Eintrag aus Meyers großem Konversationslexikon, 1905-Bd-20, Seite 944, und 945: „Zinnchlorid (Zinntetrachlorid, Stannichlorid, Zweifach-Chlorzinn) SnCl₄ entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Zinn oder Zinnchlorür und bei Destillation von Zinnfeile mit Quecksilberchlorid.(...) Z. dient als Beize in der Färberei und Zeugdruckerei, zur Darstellung von Teerfarben und Farblacken, auch zum Verzinnen. (...) Man benutzt es als Beize in der Zeugdruckerei, wo die freie Säure enthaltende Zinnchloridlösung nicht anwendbar ist. Die erste Erwähnung des Zinnchlorids findet sich 1605 bei Libavius (daher *Spiritus fumens Libavii*, Libavs rauchender Geist), aber schon 1630 benutzten es die Holländer in der Cochenillefärberei.“
 19. Leuchs, J. C.: *Dreihundert Entdeckungen und Beobachtungen in der Färberei, dem farbigen Druck und der Farben-Bereitung : gemacht in den Jahren 1818 bis 1831 ; auch als zweiter Nachtrag zu J. C. Leuchs Farben- und Färbekunde*, Nürnberg 1831.
 20. G. A. Buchheister: *Handbuch der Drogisten-Praxis*, Verlag Julius Springer, Berlin, 3. Auflage, 1893.
 21. J. G. Krünitz: *Oekonomische Encyclopädie oder allgemeines System der Statts- Stadt- Haus- und Landwirtschaft* 4 (1774) 655.
 22. J. G. Krünitz: *Oekonomische Encyclopädie oder allgemeines System der Statts- Stadt- Haus- und Landwirtschaft* 152 (1830) 361-364.
 23. H. A. Pierer (Ed.): *Pierer's Universal-Lexikon der Vergangenheit und Gegenwart oder Neuestes encyclopädisches Wörterbuch der Wissenschaften, Künste und Gewerbe* 14 (1862), S. 386-387.
 24. S. Krug and O. Hahn: *Portable X-ray fluorescence analysis of pesticides in the textile collection at the German Historical Museum Berlin*, *Studies in Conservation* 2014, in press.

Doris Brödner und Oliver Hahn

Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen mittels gas-chromatographischer Verfahren

Im DHM wurde von einem Risiko für Mensch und Umwelt ausgegangen, da die Behandlung mit bioziden Wirkstoffen dokumentiert und bekannt war.¹ Zahlreiche Objekte aus der Textilsammlung sind mit einem Eulan-Schild versehen, dem Nachweis dafür, dass die Objekte eulanisiert, d.h. mit einer Gruppe sogenannter Chloranilide behandelt wurden, die unter dem Namen „Eulan“ subsumieren.² Darüber hinaus wurden in vergangenen Messkampagnen weitere chlororganische Verbindungen in der Raumluft der Depots und im Staub nachgewiesen.³

Mittels Gaschromatographie und nachgeschalteter Massenspektroskopie sollten diese flüchtigen organischen Verbindungen in der Raumluft der Depots und den Ausstellungsvitrinen nachgewiesen werden.^{4,5}

Untersuchung der Raumluft mittels Emissionsmessung

Maßgebliche Grundlagen für die Durchführung von Emissionsmessungen und die Ausgestaltung von Emissionsprüfkammern sind in mehreren europäischen Berichten beschrieben.⁶ Die bei CEN TC 264, WG 7 erarbeitete Norm DIN V ENV 13419, Teil 1 – 3, beinhaltet die Bestimmung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen mittels Emissionsprüfkammern bzw. Emissionsmesszellen und die Gewinnung, Behandlung und Vorbereitung der Emissionsproben⁷.

Für die Probenahme der flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) aus der Raumluft werden die zu analysierenden Emittenten über einen konstanten Luftstrom durch Adsorption an Tenax® TA (Polyphenylenoxid, Abb. 1)⁸ gesammelt. Die adsorbierten VOCs wurden danach thermisch desorbiert und in einen Gaschromatographen überführt.^{9,10} Die beprobten Tenaxrohre wurden in einem GERSTEL - Thermodesorber mit nachgeschaltetem Kaltaufgabesystem thermodesorbiert. Die anschließende gaschromatographische Auftrennung erfolgte mit einer DB5 – MS Kapillarsäule (0,25 µm Schichtdicke; 0,25 mm Innendurchmesser und 60 m Länge). Der Gaschromatograph ist mit einem Massenspektrometer als Detektor ausgestattet. Die Bestimmungsgrenzen für die unterschiedlichen VOCs liegen beim verwendeten Verfahren unterhalb von 1 bis 2 µg m⁻³. Auf spezielle Probenentnahmeverfahren zur Bestimmung von Essigsäure, von Ameisensäure¹¹ sowie zur Analyse von Aldehyden und Ketonen wird in diesem Beitrag nicht eingegangen.

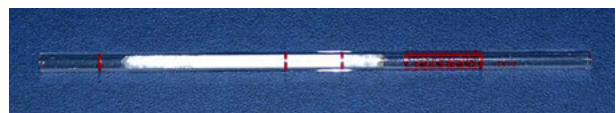


Abb. 1: Tenax® -TA Rohr.

© BAM



Abb. 2: Raumluftmessung im Depot des DHM.

© BAM

Tab. 1: Ergebnisse der Emissionsmessungen (alle Angaben in μg Biozid pro m^3 Raumluft)

	Raumluft (Depot) (Σ 5 Messungen) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Depotschränke (Σ 11 Messungen) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Grenzwerte [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Naphthalin	0 – 9	8 – 425	500 ¹²⁺¹³
p-Dichlorbenzol	0 – <i><cal</i>	4 – 84	6000 ³²⁺³³
Lindan	0	4 – 9	100 ¹⁴

Durch die Emissionsmessungen (Abb. 2) wurden Naphthalin, Paradichlorbenzol und Lindan nachgewiesen. Die ermittelten Raumluftkonzentrationen der Biozide liegen unter den zulässigen Grenzwerten (Tab. 1). In den Schränken sind die Konzentrationen deutlich höher als in der Raumluft, d.h., dass die Lüftungsanlage die Schadstoffe praktisch komplett aus der Raumluft filtert.

Direkte thermische Desorption

Obwohl die Objekte nachweislich mit Eulan bandelt wurden, ließen sich in der Raumluft keine Hinweise auf



Abb. 3: Glasrohre mit Faserproben für die thermische Extraktion.

© BAM

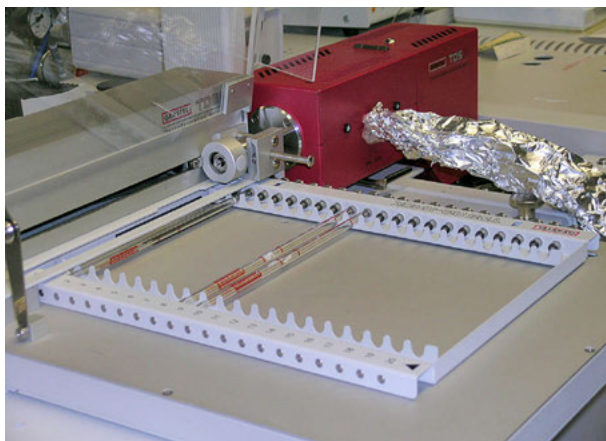


Abb. 4: Glasrohr im Autosampler.

© BAM

die Existenz der Chloranilide finden. Daher wurde im weiteren Verlauf der Studie entschieden, geringe Proben, d.h. einzelne Fasern aus den Objekten zu entnehmen und diese einer direkten Thermodesorption zuzuführen. Hierbei werden die Faserproben direkt aus einem Glasrohr ausgeheizt (Abb. 3) und anschließend mittels GC/MS analysiert.

Die Analytik erfolgt in der gleichen Weise wie bei den bereits beschriebenen Tenaxrohren. Die mit den Faserproben bestückten Glasrohre wurden in einem GERS-TEL - Thermodesorber mit nachgeschaltetem Kaltaufgabesystem thermodesorbiert (Abb. 4). Mit dieser Methode war es möglich, chlororganische Verbindungen direkt aus den Textilien nachzuweisen – so beispielsweise auch Eulan BLN (Abb. 5, Abb. 6a-c, vergleiche hierzu auch Lichtenstein et. Al, Anmerkung 2). Mit herkömmlichen Raumluftmessungen oder über eine Probenentnahme mittels solid phase micro extraction (SPME)¹⁵ war dies nicht möglich.

In allen untersuchten Materialien wurde Eulan BLN als schwerflüchtiges organisches Biozid nachgewiesen.¹⁶ Daneben wurden Lindan, DDT, Methoxychlor, Paradichlorbenzol und PCP bestimmt. Als weiteres Biozid wurde in allen Proben Naphthalin analysiert.

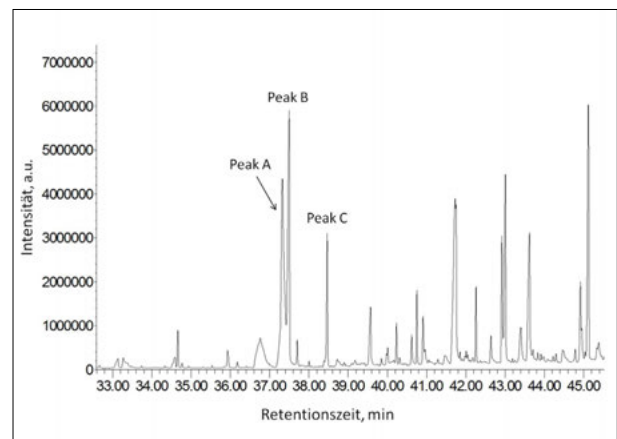


Abb. 5: Gas-Chromatogramm einer thermisch desorbierten Textilfaser. Die mit A, B und C bezeichneten Peaks weisen auf Eulan BLN hin.

© BAM

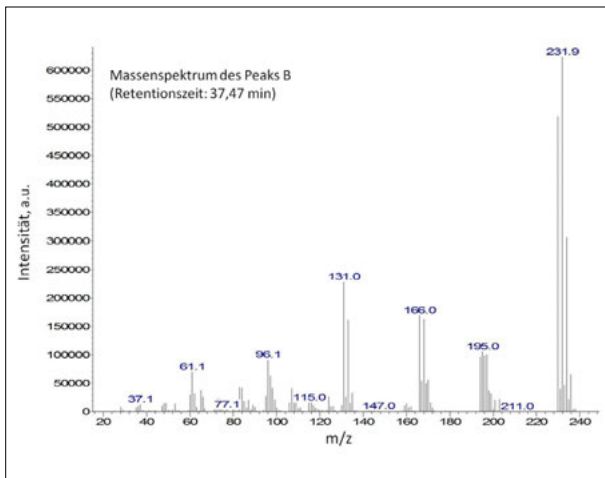
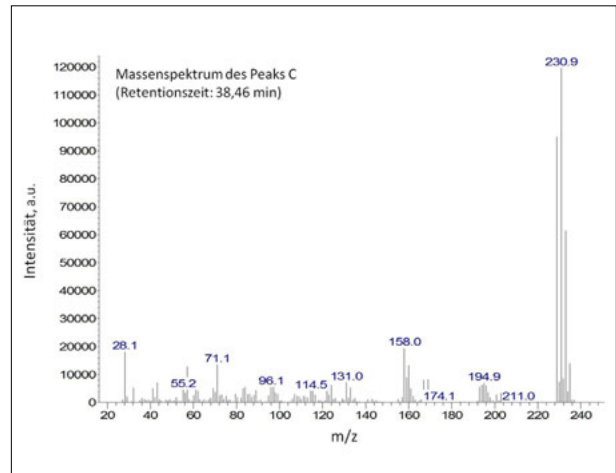
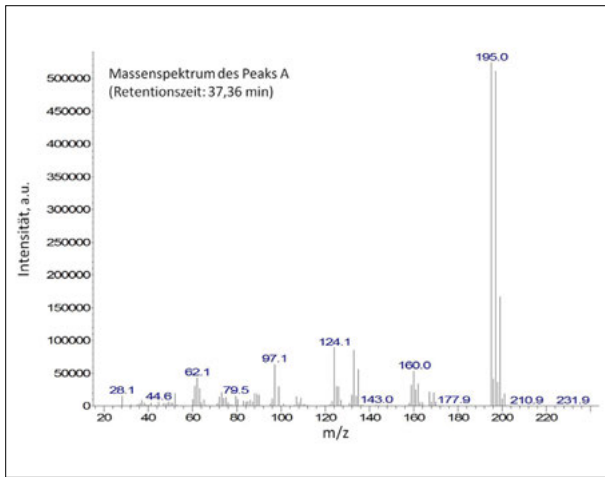


Abb. 6a – c: Massenspektren der Peaks A, B und C, die charakteristische Bruchstücke von Eulan BLN enthalten.
© BAM

Tab. 2: Ergebnisse der Direkt-Thermodesorption (alle Angaben in ng Biozid pro mg Probe)

	Fell	Baumwolle	Seide	Seide	Seide	Wolle	Wolle	Wolle	Wolle
	[ng/mg]	[ng/mg]	[ng/mg]	[ng/mg]	[ng/mg]	[ng/mg]	[ng/mg]	[ng/mg]	[ng/mg]
Eulan-BLN	56	336	56	51	84	511	158	181	336
p-Dichlorobenzol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2
Naphthalin	8	3	10	2	0,4	15	30	2	2
PCP	nq ¹⁷	0,3	-	-	-	4	-	nq	0,5
Lindan	1	0,3	nq	2	-	6	1	4	1
p,p'-DDT	4	-	-	-	-	-	-	57	6
Methoxychlor	3	-	-	-	-	-	-	21	19

Schlussfolgerung

Nicht alle chlororganischen Verbindungen, mit denen die Textilien behandelt wurden (siehe Tab. 2), emittieren in die Raum- bzw. Schrankluft. Weder Eulan BLN noch Methoxychlor konnten mittels Emissionsmessungen bestimmt werden. Offenbar sind die Verbindungen aufgrund physikochemischer Wechselwirkungen so fest an die textilen Fasern „verankert“, dass sie unter Normalbedingungen nicht emittieren. Mit weiterführenden Messungen konnten diese Verbindungen auch in Stäuben nachgewiesen werden (vergl. die bereits erwähnten Messungen des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung).

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte eindeutig gezeigt werden, welche flüchtigen Verbindungen in die Raumluft emittieren und welche nicht. Zu den chlororganischen Bioziden, die in die Raumluft emittieren, gehören Paradichlorbenzol und Lindan, darüber

hinaus wurde Naphthalin nachgewiesen. Weitere chlororganische Verbindungen, wie Eulan BLN oder Methoxychlor konnten nicht in der Raumluft, sondern direkt auf der Textilfaser oder im Staub nachgewiesen werden. Auch weitere Substanzen, die entweder Arsen oder Schwermetalle (Hg, Pb) enthalten, wurden entweder in den Textilien selbst, oder im Staub nachgewiesen (vergleiche hierzu den Beitrag Krug und Hahn). Es gilt damit als gesichert, dass toxische Verbindungen in den textilen Objekten enthalten sind, sodass in jedem Fall für den Umgang mit den Objekten eine Schutzausrüstung empfohlen wird. Zu dieser Schutzausrüstung gehören Handschuhe, Kittel und ein ausreichender Atemschutz. Eine Staubmaske ist aufgrund der Belastung der Luft in den Depotschränken alleine nicht ausreichend. Durch die Staubmaske wird zwar die Kontamination durch staubgebundene Biozide verhindert, allerdings schützt diese Maske nicht vor Lindan und Naphthalin.

1. Falkenberg, R.: „Im Gewand des Alltags. Die Textilsammlung des Deutschen Historischen Museums“, in Das Deutsche Historische Museum 2010/2011 (2011), S. 95–99.
2. Lichtenstein, N./Bernards, M./Quellmalz, K./Jäkel, E.: „Eulan BLN' (Mittel gegen Mottenfraß) in Staub- und Textilproben aus einem Museum“, Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft 1-2 (2009), S. 21–23.
3. Prüfberichte des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, 2005 und 2008.
4. Tétreault, J.: Airborne Pollutants in Museums, Galleries and Archives: Risk Assessment, Control Strategies and Preservation Management, Canadian Conservation Institute (2003).
5. Glastrup, J.: „Insecticide Analysis by Gas Chromatography in the Stores of the Danish National Museum's Ethnographic Collection“, Studies in Conservation 32, No.2 (1987) S. 59–64.
6. ECA-Report No. 2, Formaldehyde Emission from Wood Based Materials: Guideline for the determination of steady state concentrations in test chambers. EUR 12196 EN, April 1989; ECA-Report No. 8, Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers. EUR 13593 EN, 1991; ECA-Report No. 13, Determination of VOCs emitted from indoor materials and products – Interlaboratory comparison of small chamber measurements. EUR 15054 EN, 1993; ECA-Report No. 18, Evaluation of VOC Emissions from Building Products – Solid Flooring Materials. EUR 17334 EN, 1997.
7. Europäische Vornorm ENV 13419-1: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren, Oktober 1999; Europäische Vornorm ENV 13419-2: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 2: Emissionsprüfzellen-Verfahren, Ausgabe Oktober 1999; Europäische Vornorm ENV 13419-3: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 3: Verfahren zur Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke, Ausgabe Oktober 1999.
8. DIN ISO 16000, Teil 6 (Ausgabe September 2002).
9. Jann, O./Wilke, O./Brödner, D.: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln, final report, UBA-Texte 74, German Federal Environmental Agency, Berlin (1999).
10. Hahn, O./Wilke, O./Jann, O.: „Indoor air quality in show cases – an attempt to standardise emission measurements“, Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 21(2) (2007), S. 275–279.
11. Wiegner, K./Hahn, O./Horn, W./Farke, M./Kalus, S./Nohr, M./Jann, O.: Bestimmung der Ameisen- und Essigsäureemissionen in der Innenraumluft oder aus Bauprodukten, in: Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 3/2012, S. 84–88.
12. TRGS 900.
13. Eingeschränkter Hinweis auf karzinogenen Effekt.
14. MAK-Kommission.
15. Das Verfahren hat sich in den Vereinigten Staaten zur Bestimmung für flüchtige organische Verbindungen etabliert. Die Objekte werden für die Messung mit Tetlar Folien eingehaust. Die Schadstoffe werden in ein geschlossenes System abgegeben und auf Mikrofasern angereichert, welche dann thermisch extrahiert werden. Die Probenahme ist absolut zerstörungsfrei und hat den eindeutigen Vorteil, dass auf diese Weise das gesamte Objekt beprobt wird: Ormsby, M./Johnson, J.S./Heald, S./Chang, L./Bosworth, J.: „Investigation of Solid Phase Microextraction Sampling for organic pesticide residues on museum collections“, Collection Forum 20(1-2) (2006) S. 1–12.
16. Wells, D.E.: „The isolation and identification of polychloro 2(chloromethylsulfonamide)- diphenylether isomers and their metabolites from EULAN WA NEU and fish tissue by gas chromatography- mass spectrometry“, Analytica Chimica Acta 104 (1979) S. 253–266.
17. nq: qualitativ nachweisbar, jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze und daher nicht quantifiziert.

Andrea Lang und Judith Zimmer

Herstellungsbedingter Inhaltsstoff oder Biozid?

Versuch der Zuordnung von Messergebnissen in den Applikationszusammenhang

Auch in Sammlungen, in denen das Problem einer Biozidbelastung nicht oder nur in geringerem Maße bekannt ist oder besteht, können Objekte beispielsweise mit Arsen, Blei, Chlor oder/und Quecksilberverbindungen kontaminiert sein. Sowohl Restauratoren als auch alle anderen Mitarbeiter, die mit den Objekten in direktem Kontakt stehen, müssen sich dementsprechend schützen. Es stellt sich die Frage, in welchem Zusammenhang die gesundheitsschädigenden Verbindungen in die Objekte gelangten. Anhand konkreter Objektbeispiele soll nachfolgend gezeigt werden, dass die Anzeige von Elementen wie Chlor, Quecksilber, Arsen oder Blei in der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) differenziert auszuwerten ist und nicht zwingend auf einen Einsatz von Bioziden hinweisen muss. Nur die zusätzliche Identifizierung der anorganischen oder organischen Verbindungen kann Gewissheit bringen und Aufschluss über den Applikationszusammenhang geben.

Der Schutz der Objekte vor einer Schädigung durch eingetragene Biozide, vor zu weitreichenden Eingriffen in die originale Substanz während der Untersuchungen und das Für und Wider einer Dekontaminierung belasteter Objekte wurde während des dreijährigen Forschungsprojektes ausgiebig diskutiert.

Die Überlegungen bezogen sich sowohl auf die Art und Weise der Messungen sowie auf die Unterscheidung von zerstörungsfreier Messung und minimalinvasivem Eingriff als auch auf Überlegungen, inwieweit eine Dekontaminierung auch Elemente und/oder Verbindungen aus dem Objekt herauslösen könnte, die zur Herstellungstechnik oder zum historisch gewachsenen Zustand gehören.

In diesem Zusammenhang möchten wir auch die Frage aufwerfen, ob bei einer Dekontaminierung zwischen Biozid und herstellungsbedingtem Inhaltsstoff unterschieden werden kann. Um der Diskussion Substanz zu geben und selbst Klarheit zu bekommen, haben wir begonnen, in der Literatur über die Herstellungstechniken für Textilien und Leder in den jeweiligen Zeitabschnitten zu recherchieren. Das Ergebnis dieser Recherche möchten wir anhand einiger ausgewählter Objekte vorstellen, ohne damit einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Parallel dazu wurden im Hausarchiv des Deutschen Historischen Museums (DHM) alle Hinweise über die Verwendung von Bioziden in den Sammlungen zusammengestellt. Im Rahmen der Messkampagnen sind mehr als 147 repräsentative Objekte an mehr als 1.500 Messpunkten mittel RFA gemessen worden.¹

Die Auswertungen der Messungen bestätigten das vermutete Vorhandensein bestimmter Markerelemente als Hinweis auf eine Biozidbehandlung der Objekte. Die vier Markerelemente Quecksilber, Arsen, Blei, und Chlor wurden im Auswertungsverfahren aus der Menge der nachgewiesenen Elemente herausgestellt. Das Vorkommen dieser vier Elemente in den gemessenen Objekten ist in der nachfolgenden Tabelle veranschaulicht. In der zweiten Spalte ist deutlich erkennbar, dass in den textilen Sammlungen des DHM vor allem die Elemente Chlor und Blei vorkommen. Die Häufigkeit von Quecksilber und Arsen ist eher gering, im Einzelfall aber durchaus interessant und diskussionswürdig. Ebenso ist die Spanne der gemessenen Mengen in ppm zwischen den einzelnen Messpunkten mitunter erheblich.

Tab. 1: Auswertung der RFA-Messungen

Element	Objektanzahl	Anteil an 147 Objekten in %	Konzentrationsbereich in ppm ²	Typische Konzentrationen in ppm
Quecksilber	10	6,8	13–7.576	starke Streuung
Arsen	9	6,1	6–370	50–75
Blei	107	72,8	0,36–23.181	130–550
Chlor	139	94,6	152–182.652	1.000–5.000

Tab. 2: Hinweise auf Biozidbehandlungen am MfDG (1952–1989)

Phosphorwasserstoff	Dokumentiert in Neue Museumskunde 1972 ³
Eulan, EULAN ® BLN	Dokumentiert in zeitgenössischen Aktenvermerken ⁴ und gestempelten Etiketten in den Objekten
Woguman C	Dokumentiert in zeitgenössischen Aktenvermerken ⁵
Haka Mottentod	Dokumentiert durch Fund einer Verpackung in einem Objekt
Kampfer	mündlich überliefert
Naphthalin	mündlich überliefert
Mottenpapier	mündlich überliefert

Es gibt bei allen Elementen sogenannte Ausreißerwerte in beide Richtungen, also sowohl verschwindend geringe Spuren als auch extrem hohe Konzentrationen. Betrachtet man die Messungen im Einzelnen, bewegt sich die Chlorkonzentration an den meisten Messpunkten zwischen 1.000 und 5.000 ppm. Aus den Messwerten für das Element Blei kann man ebenfalls eine typische Konzentration schlussfolgern, die im Bereich von 130 bis 550 ppm liegt.

Die Auswertung von Quecksilber ist schon etwas individueller. Es kommt grundsätzlich nur vereinzelt vor. Die Werte schwanken zudem so stark, dass sich keine typische Konzentration bestimmen lässt. Hier liegt die Vermutung eines herstellungsbedingten Applikationshintergrundes sehr nahe und scheint bei einigen Objekten geradezu zwingend zu sein.

Arsen hat im Vergleich ebenfalls einen eher untergeordneten Stellenwert. Das mittlere Messergebnis liegt um 65 ppm, mit Ausreißerwerten nach unten bis 6 ppm und nach oben bis 370 ppm.

Die Literaturrecherche ergab eine Vielzahl von Anwendungsbeispielen und Rezepturen, die eines oder mitunter auch mehrere der vier genannten Elemente in Verbindungen enthalten. Die häufigsten Anwendungen von Blei, Chlor und Quecksilber finden sich in Beizen, Farbstoffen und Färberezepturen. Wir haben uns bemüht, Literatur von circa 1780 bis zur Gegenwart zu finden und auszuwerten, damit auch die Herstellungstechnik der jeweiligen Objektdatierung entspricht. Diese Recherche befindet sich in den Anfängen und wird fortgeführt. Sehr hilfreich bei der Zuordnung von Rezepten aus der Literatur sind nicht nur die Auswertungen der anorganischen und organischen Messungen, sondern auch die Ergebnisse der Messungen mit dem VIS-Spektrometer, mit deren Hilfe die verwendeten Farbstoffe identifiziert werden können.

Gesicherte Informationen über verwendete Biozide in den Sammlungen des DHM

Während der umfangreichen Recherche im Hausarchiv und der Befragung langjähriger Mitarbeiter erhielten wir sowohl dokumentierte als auch mündlich überlieferte Hinweise auf verschiedene Biozidbehandlungen innerhalb der Sammlungen (Tab. 2).

Im Ergebnis haben wir die dokumentierte Gewissheit über die Anwendung von mindestens vier verschiedenen Bioziden sowie bestätigte mündliche Überlieferungen über die Anwendung von Naphthalin und Kampfer. Des Weiteren gibt es die Sicherheit über die Verwendung von verschiedenen, nicht dokumentierten Mottenpapieren und ähnlichen Produkten.

Verwendung der vier Markerelemente als Biozid und in der Herstellung

In den folgenden Kapiteln werden sowohl Verwendungsbeispiele als auch Biozidanwendungsmöglichkeiten der einzelnen Markerelemente untersucht und mit Literaturnachweisen belegt.

Die Verwendung von Quecksilber als Biozid

Quecksilber wurde nach unseren bisherigen Recherchen vergleichsweise selten als Biozid empfohlen, da es schon immer als gesundheitsschädlich für den Menschen bekannt war. Eine Rezeptur von 1825 beschreibt allerdings die Herstellung eines Hausmittels gegen Bettwanzen:

„Man nehme 2 Loth Quecksilber und das Weiße von 5 Eiern, schlägt beides so lange in einer Schüssel mit einer Bürste oder einer Ruthe von Besenreis, bis keine Quecksilberkügelchen mehr zu sehen sind, schlägt dann die Bettstellen auseinander, reibt alle Fugen und Ritzen mit dieser Feuchtigkeit wohl aus, und läßt es trocken werden. Gleich auf das erste Mal werden fast alle Wanzen krepieren, und bei der Wiederholung dieses Mittels wird auch nicht eine übrig bleiben.“⁶

Tab. 3: Verwendung von Quecksilber als Biozid

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Quecksilber	Hg	Insektizid gegen Bettwanzen	N. N. 1829
Quecksilber(II)-chlorid, <i>auch</i> Quecksilberchlorid <i>oder</i> Sublimat	HgCl ₂	Biozid in naturwissenschaftlichen Sammlungen	Rathgen 1924

Die Konservierung von naturwissenschaftlichen Sammlungen mit Quecksilberchlorid wird in der Literatur immer wieder erwähnt, aber von Rathgen 1924 nicht empfohlen, da diese Art der Behandlung nicht dauerhaft sei.⁷ Trotzdem sollte nicht ausgeschlossen werden, dass Biozidbehandlungen mit Quecksilberchlorid erfolgten, da die Rathgen'schen Erkenntnisse nicht jedem Sammler zu jeder Zeit bekannt gewesen sein müssen.

Die Verwendung von Quecksilber bei der Herstellung

Die Verwendung von Quecksilber im Herstellungsprozess ist wesentlich umfangreicher und vielfältiger. Vielen ist seine Verwendung beim Beizen von Hasen- oder Kaninchenhaaren für die Herstellung von Hutfilz bekannt. Noch 1912 schrieb die Zeitschrift „Filzwaren-Markt“ über die Sublimatvergiftung der Hutmacher: „Hat Professor Tylecote in einem Vortrag vor dem Internationalen Kongress für Hygiene ausführlich besprochen. Die meist von Kaninchen herstammenden Felle, die zur Herstellung von Filzhüten gebraucht werden, werden immer noch mit einem Stoff behandelt, der zu einer Berufskrankheit führen kann und muss, nämlich mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber. Die Kürschner nennen dies Geschäft Karottieren, weil früher Karottenöl dazu gebraucht wurde, das aber seit längerer Zeit als ungeeignet aufgegeben worden ist. Seitdem hat sich die Gefahr einer

Quecksilbervergiftung bei den Hutmachern allenthalben gezeigt, und doch ist bisher keine grundsätzliche Veränderung durch eine Ausschaltung jenes Giftstoffes erzielt worden. (...) Dresden 20. Dezember 1912“.⁸ Quecksilber fand auch Anwendung bei der Herstellung von Anilinfarben und beim Färben von Seide als Beize.⁹

Die Verwendung von Arsen als Biozid

Beim Studium der einschlägigen Literatur aus der jeweiligen Zeit ist auffällig, dass ausschließlich vor dem Umgang mit Arsen gewarnt wird. Arsen war, im Gegensatz zu Blei, Chlor und teilweise auch Quecksilber, schon immer als hochwirksames und gefährliches Gift anerkannt und gefürchtet.¹¹

Die Konservierung von Fellen, Haaren und Federn in naturwissenschaftlichen Sammlungen durch Eintauchen oder Besprühen mit einer alkoholischen Lösung von arseniksaurem Natrium wurde von Rathgen 1924 ausdrücklich als Mottenschutz empfohlen.¹²

Aber auch schon 100 Jahre zuvor wurde Arsen als wirksames Gift vor allem gegen größere Schädlinge im Haus empfohlen und eingesetzt:

„Das Arsenik wird endlich auch noch sehr häufig zur Tötung und Vertilgung schädlicher Tiere wie der Ratten, Mäuse, Schaben, Fliegen etc. benützt, daß bei solchem Gebrauche dieses Giftes immer mit der größten Vorsicht zu verfahren sey, ist wohl kaum zu erinnern nötig, jedenfalls sollte aber, wie es auch in Bayern bereits

Tab. 4: Verwendung von Quecksilber bei der Herstellung

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Quecksilber(I)-nitrat, <i>auch</i> Salpetersaures Quecksilber	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Beize von Haaren für die Herstellung hochwertiger Hutfilze; Herstellung von roter Anilinfarbe „Azalein“	Leuchs 1831 Filzwarenmarkt 1924 Glafey 1937 ¹⁰ Leuchs 1863
Quecksilber(I)-oxid, <i>auch</i> Quecksilberoxydul	Hg ₂ O	Stark glänzende Schwarzfärbung auf Seide	Leuchs 1839
Quecksilber(II)-sulfat, <i>auch</i> Schwefelsaures Quecksilberoxid, Merkurisulfat	HgSO ₄	Herstellung von Anilinfarbe „Pariserblau“	Leuchs 1863

Tab. 5: Verwendung von Arsen als Biozid

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Arsen(III)-oxid, <i>auch</i> Arsenseifenlösung, Arsenik Weißarsenik	As_2O_3	Biozid zum Hausgebrauch gegen Ratten, Mäuse, Schaben; oft mit Indigo eingefärbt	Reinsch 1843
Natriumarseniat, <i>auch</i> arsensaures Natron, arseniksaures Natrium	H_2NaAsO_4	Konservierung von Fellen zu Sammlungszwecken	Rathgen 1924 ¹⁴ Lehmann ¹⁵

Tab. 6: Verwendung von Arsen bei der Herstellung

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Arsen(V)-säure, <i>auch</i> Arseniksäure	H_3AsO_4	Herstellung von Anilinfarbstoffen	Leuchs 1863 Buchheister 1893 ¹⁷
Arsen(III)-sulfid, <i>auch</i> Schwefelarsenik, Gelber Arsenik, Operment, Königsgelb, Gelbes Schwefelarsen, Auripigment, Rauschgelb, Königsgelb	As_2S_3 bzw. As_4S_6	Gelbfärben: „beizt die Zeuge zuerst mit Bleizucker und bringt sie dann in eine Auflösung von Schwefelarsenik (...) in Potasche“; ¹⁸ Stabilisierung der Blaufärbung mit kalter Indigoküpe	Leuchs 1831 Krünitz 1773–1858

vorschriftsmäßig ist, der weiße Arsenik zu solchem Zwecke niemals in reinem, sondern nur in einem mit Indigo, Ruß, Berlinerblau etc. gefärbten Zustand abgegeben werden, um so einer (...) Vergiftung von Menschen möglichst entgegen zu wirken.“¹³

Die Verwendung von Arsen bei der Herstellung

Bei den im Folgenden aufgeführten Verwendungen von Arsen handelt es sich nur um eine kleine Auswahl der recherchierten Rezepturen. Arsen fand sowohl bei der Herstellung von Farbstoffen als auch beim Färbeprozess seine Anwendung.

Die Hinzugabe von arsenhaltigem Auripigment stabilisiert laut Krünitz 1773–1858 die Blaufärbung der Indigoküpe bei der Seidenfärberei:

„Es wird den kalten Indigoküpen vorgeworfen, dass sie nicht brauchbar genug wären, und man kein gutes Dunkelblau daraus färben könnte, allein man irrt; der Fehler liegt bloß daran, daß man zu wenig Auripigment dazu nimmt, oder statt dessen nur Arsenik. Wer sich genau an der hier gegebenen Vorschrift hält, den Indigo zuvor gut abreibt, und mit Wasser abschwemmt, der wird sie gewiss mit großen Nutzen und Bequemlichkeit gebrauchen, und eben soviel und recht dunkles Violett und noch schöneres Blau herausfärben, als aus der warmen Küpe.“¹⁶

Die Verwendung von Blei als Biozid

Auch die biozide Wirkung von Blei ist seit langem bekannt. Es fand beispielsweise in Kombination mit Arsen als Bleiarsenat zur Insektenbekämpfung in der Landwirtschaft weitverbreitete Anwendung. Bleiacetat, auch Bleizucker genannt, wird in der Literatur¹⁹ als Fraßgift zur Tötung von Mäusen und anderen größeren Tieren erwähnt. In einer Ausgabe des „Polytechnischen Journals“ von E. M. Dingler aus dem Jahr 1872 wurde das Einbringen von Bleiacetat während der Veredlung von Tuchen zum Schutz vor Motten²⁰ empfohlen. Dass es auch in musealen Sammlungen und auf Objekten zur Schädlingsbekämpfung genutzt wurde, wissen wir bisher nur durch mündliche Überlieferung. Innerhalb unseres Projektes haben wir in den ausgewählten Objekten jedoch relativ häufig, in 107 von 147 Fällen, Blei ermittelt. Es drängt sich der Verdacht auf, dass wenigstens ein Teil dieser Objekte wegen seiner bioziden Wirkung mit Bleizucker kontaminiert ist. Die wiederholte Befragung von Kollegen nach der Verwendung von Bleizucker als Biozid in musealen Sammlungen blieb jedoch bisher ohne konkrete Hinweise.

Tab. 7: Verwendung von Blei als Biozid

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Bleiacetat, <i>auch</i> Bleizucker, Bleiessig	$Pb(CH_3COO)_2$	Fraßgift zur Tötung von Mäusen und anderen größeren Tieren	N. N. 1829
Bleiacetat	$Pb(CH_3COO)_2$	Mottenschutz	N. N. 1872
Bleiacetat	$Pb(CH_3COO)_2$	Als Biozid in Museen und Sammlungen	Mündliche Überlieferung
Bleiarsenat (III), <i>auch</i> Bleihydrogenarsenat	$PbHASO_4$	Insektizid	GESTIS-Stoffdaten- bank ²¹

Tab. 8: Verwendung von Blei bei der Herstellung

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Bleiacetat	$Pb(CH_3COO)_2$	Beize in der Färberei	Krünitz 1773–1858
Bleiacetat	$Pb(CH_3COO)_2$	Beize in der Kattundruckerei	Pierer 1841 ²⁹
Bleiacetat	$Pb(CH_3COO)_2$	Leder elastisch und wasser- abweisend machen	Krünitz 1773–1858
Blei(II)-carbonat, <i>auch</i> Bleicarbonat, Bleiweiß	$2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Pigment, Weißen von Glacéleder nach dem Gerben	Krünitz 1773–1858
Blei(II)-chromat <i>auch</i> Chromgelb	$PbCrO_4$	Farbbeize	Krünitz 1773–1858
Blei(II)-oxid, <i>auch</i> Bleiglätte, Massikot	PbO	Färben von Tierfellen	Pierer 1841 ³⁰
Blei(IV)-oxid	PbO_2	Braun- bis Schwarzfärben von Wolle	Leuchs 1831
Blei(II)-hydroxid, <i>auch</i> Bleioxidhydrat, Bleihydroxid	$Pb(OH)_2$	Beize zur Cochenillefärbung	Arppe 1845 ³¹
Blei(II)-sulfat, <i>auch</i> Bleisulfat	$PbSO_4$	Schutzpapp ³² unter Küpenfärbung	Glafey 1937 ³³

Die Verwendung von Blei bei der Herstellung

Für die Verwendung von Blei zur Veredlung von Textilien beziehungsweise Bekleidung konnten wir etliche Belege finden.²² Bleizucker wurde beispielsweise zur Färbung speziell von Rottönen auf Seide verwendet.²³ Blei(II)-chromat, besser bekannt als Chromgelb, war zur Färbung sehr brillanter Gelb-²⁴ und Rottöne²⁵ im 19. und 20. Jahrhundert nicht wegzudenken. Mit weiteren Bleiverbindungen konnte Wolle braun bis schwarz gefärbt²⁶ oder Glacéleder geweißt²⁷ werden. Schließlich beschrieb Krünitz 1773–1858 ein Patent aus dem Jahre 1794 für ein Verfahren, mit dem sich

Leder elastisch und wasserabweisend machen ließ.²⁸ Vermutlich fand diese Rezeptur bei der Herstellung von Soldatenstiefeln breite Anwendung.

Die Verwendung von Chlor als Biozid

In der folgenden Tabelle ist eine Auswahl der wichtigsten, chlororganischen Verbindungen zusammengestellt, die im 20. Jahrhundert Verwendung fanden und auch heute zum Teil noch finden. Es handelt sich hierbei um DDT, die Eulane, Globol, Lindan, Woguman C und die Pyrethroide wie Permethrin. Diese sind in ihrer Verwendung zum überwiegenden Teil auch für die

Tab. 9: Verwendung von Chlor als Biozid

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)	$\text{Cl}_4\text{H}_9\text{Cl}_5$	Insektizid	Lehmann 1965 ³⁴ Odegaard, Sadongei et al. 2005 ³⁵
Eulane	verschiedene	Mottenschutz	Unger 2012 ³⁶
1,4-Dichlorbenzol (Globol)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Mottenschutz	Rathgen 1924 ³⁷
γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	Insektizid	Lehmann 1965 ³⁸
Methoxychlor (Woguman C)	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_2$	Insektizid	Homolka 2013 ³⁹
Permethrin (Pyrethroid)	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_3$	Insektizid	Odegaard, Sadongei et al. 2005 ⁴⁰
Quecksilber(II)-chlorid, auch Sublimat	HgCl_2	Insektizid	Rathgen 1924 ⁴¹

Tab. 10: Verwendung von Chlor bei der Herstellung

Name der Verbindung, Synonym, Handelsname	Chemische Formel	Verwendung	Quelle
Chloressigsäure	$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$	Herstellen von synthetischem Indigo	Merck's Warenlexikon 1924
Chlor, auch Chlorgas	Cl_2	Bleichen	Leuchs 1845
Chlorkalk	Techn. Gemisch	Bleichen	Leuchs 1845
Kaliumchlorid, auch Chlorkali	KCl	Bleichen	Leuchs 1845
Natriumchlorid, auch Kochsalzlösung	NaCl	Souplieren der Seide	Leuchs 1845
Salzsäure	HCl	Bleichen	Leuchs 1845
Zinn(II)-chlorid, auch Zinnchlorür, Chlorzinn, Zinnküpe	SnCl_2	Farbbeize, für verschiedene Rotfärbungen; Reduktionsmittel zur Indigofärbung	Krünitz 1773–1858 Krünitz 1773–1858
Zinn(IV)-chlorid, auch Zinnchlorid, Zinnsolution	SnCl_4	Seit 1630 zur Cochenillefärbung	Meyers großes Kon- versationslexikon 1905

Sammlungen des DHM belegt. Zusätzlich erwähnt sei hier als anorganisches Biozid noch Quecksilber(II)-chlorid, in dem ebenfalls Chlor enthalten ist.

Die Verwendung von Chlor bei der Herstellung

Auch wenn Chlor als Element erst 1774 entdeckt wurde, setzte die Nutzung von Chlorverbindungen zur Herstellung und Veredelung von Textilien schon viel früher ein; in der Literatur sind sie seit mehr als 400 Jahren vielfach belegt. Hier seien einige herausragende Beispiele genannt. Schon um 1630 verwendeten die Holländer Zinnchlorid als Farbbeize zur Cochenille-

färbung.⁴² In den folgenden Jahrhunderten wurden Zinnchloride sowohl in der Färberei als Beize für verschiedene Rottöne,⁴³ als Reduktionsmittel für Indigo⁴⁴ als auch in der Kattundruckerei⁴⁵ verwendet. Diverse, in Wasser gelöste Chlorverbindungen sowie Chlordämpfe oder -gase fanden ab Ende des 18. Jahrhunderts massenhafte Verwendung als Bleichmittel.⁴⁶ Kochsalzlösungen verwendete man zum Souplieren,⁴⁷ also dem Aufschließen und Entfetten von Rohseide, und Chloressigsäure erlangte große Bedeutung bei der Herstellung des synthetischen Indigos.⁴⁸

Versuch der Interpretation

In den folgenden Abschnitten soll anhand ausgewählter Objektbeispiele gezeigt werden, wie konkrete Messergebnisse interpretiert und in einen Applikationszusammenhang gestellt werden können.

Livree eines Pagen am Königlich Preußischen Hof



Abb. 1 und 2:
Kartierte Messpunkte
für RFA und VIS auf
Vorder- und Rückseite.

© DHM (BZ_DHM_0004)

Die erste Interpretation der gemessenen Markerelemente erfolgt am Beispiel der Livree eines Pagen am Königlich Preußischen Hof, die um 1899 datiert wird. Dieses Objekt wurde zur Interpretation ausgewählt, da hier ein breites Spektrum der Markerelemente gemessen wurde (Tabelle 11).

Der Chlorwert schwankt an den Messpunkten zwischen 1.114 und 21.864 ppm. Blei ist mit einem gering schwankenden Wert von 118 bis 230 ppm identifiziert worden. Im Futter der Livree wurde Arsen mit einem Wert von 75 ppm gemessen.

Die Interpretation der Messergebnisse für Blei lässt beide Möglichkeiten zu. Einerseits sind aus der Literatur Bleiverbindungen bei der Herstellung von Farbstoffen und in den Färberezepturen belegt. Andererseits lässt die homogene Verteilung des Bleis auf den drei verschiedenen Geweben – rotes Wolltuch, schwarzer Seidensamt und blaues Seidenfutter – auch auf eine Behandlung mit einem bleihaltigen Präparat als Biozid schließen.

Tab. 11: Konzentrationsbereich ausgewählter Elemente in ppm

Chlor	1.113–21.864
Quecksilber	168 (im schwarzen Samt der Ärmelaufschläge)
Arsen	75 (blaues Seidenfutter)
Blei	118–230
Chrom	Spur, nicht quantifiziert (im schwarzen Samt der Ärmelaufschläge)
Kupfer	Spur, nicht quantifiziert
Zink	Spur, nicht quantifiziert

Tab. 12: Verteilung der Bleikonzentration in ppm

01/02:	124
03/04:	118
05/06:	–
07/08:	230 (Seidenfutter)
09/10:	153
11/12:	–

Der auf Abbildung 2 markierte Messpunkt 05/06 verweist auf eine Messung des Futters, bei der Arsen nachgewiesen wurde. Das Seidengewebe des Futters zeigt eine dunkelblaue Färbung, die mit Hilfe der VIS-Messung am Messpunkt 07/08 als Indigofärbung identifiziert wurde, was die blaue Kurve in der Abbildung 3 zeigt.

Das Arsen, das im blauen Seidenfutter gefunden wurde, kann im Zusammenhang mit dem Ergebnis der VIS-Messung für eine Indigofärbung auf eine Auripigmentzugabe zur Kalten Indigoküpe hinweisen. Eine spätere Biozidbehandlung des Objektes mit einem arsenhaltigen Präparat ist eher unwahrscheinlich und muss zunächst ausgeschlossen werden, da es keinen eindeutigen Hinweis auf Arsen in der roten Wolle gibt. Das Arsen wurde ausschließlich im Futter der Livree nachgewiesen. Die Auswertung der VIS-Kurve des roten Wolltuchs ergab eine Färbung mit Krapp. Dieses Ergebnis sowie das, wenn auch nur geringe Vorhandensein von Zinn verweisen auf die Anwendung einer Zinnbeize bei der Färbung der Wolle mit Krapp.

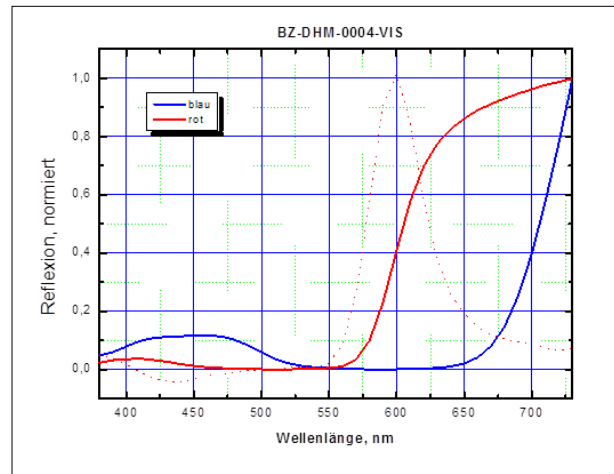


Abb. 3: VIS-Messung Livree.

© DHM

Dieses Beispiel zeigt die große Bedeutung der korrekten Kartierung der Messpunkte sowie der genauen Analyse und Beschreibung derselben. Nur so ist eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Elemente zu Herstellung oder/und Biozid eindeutig möglich.

Zweispitz für einen General, getragen von König Friedrich Wilhelm III.



Abb. 4: Kartierte Messpunkte für RFA.
© DHM (BZ_DHM_0032)

Das zweite Beispiel, das hier vorgestellt werden soll, ist ein Zweispitz aus dem beginnenden 19. Jahrhundert. Der Zweispitz zeigt neben sehr hohen Chlor- und Bleiwerten eine sehr hohe Konzentration von Quecksilber. Der Hutfilz ist aus Hasen- beziehungsweise Kaninchenhaar hergestellt. Um die Haare filzfähig zu machen, wurden sie mit salpetersaurem Quecksilber gebeizt.⁴⁹ Dass Hüte mit Quecksilber schwarz gefärbt wurden, ist in der Literatur belegt. Der besonders hohe Quecksilberwert in der Seidenschleife könnte wiederum auf eine Schwarzfärbung der Seide mit Quecksilberoxydul zurückzuführen sein, was eine besonders glänzende Färbung zum Ergebnis hatte.⁵⁰ Eine mögliche Biozidbehandlung des Objektes mit Quecksilberchlorid sollte jedoch nicht ausgeschlossen und bei weiteren Untersuchungen nicht aus den Augen verloren werden, da der Zweispitz zur alten Zeughausammlung und damit zum ältesten Sammlungsteil des DHM gehört.

Tab. 13: Konzentrationsbereich ausgewählter Elemente in ppm

Chlor	1.028–9.508
Quecksilber	4.699–7.160
Blei	151–215
Eisen	nicht quantifiziert
Kupfer	nicht quantifiziert
Zink	Spur, nicht quantifiziert

Neben der dokumentierten Behandlung mit chlororganischen Bioziden nach 1945 möchten wir die Aufmerksamkeit auf einen möglichen herstellungsbedingten Einsatz von Chlor lenken. Es gibt eine zeitgenössische Empfehlung für die Behandlung von Hüten nach dem Filzen in einem Chlorbad, um die spätere Schwarzfärbung zu fördern. Die Empfehlung bezieht sich auf Wollfilze, was Haarfilze jedoch nicht unbedingt ausschließen muss.

„Nach Raymond macht das Chlor die Wolle, wenn man sie in einer Lösung desselben durchnimmt, weich, geschmeidig und linde, wahrscheinlich indem es die rauen Teile der Wolle zerstört. Dagegen verliert sie dann die Eigenschaft sich zu filzen und sich walken zu lassen, nimmt aber Eisenoxid viel leichter auf, und färbt sich daher besser schwarz. Man kann daher Hüte nach dem Filzen und Tuch nach dem Walken durch Behandeln mit Chlor weicher und geneigter zu Schwarzfärben machen.“⁵¹

Auch die empfohlene Entfettung von Seide mit Kochsalzlösung könnte eine Anreicherung der Fasern mit Chlor bewirkt haben.

Tab. 14: Verteilung der Chlorkonzentration in ppm

01/02	1.220
03/04	1.028
05/06	9.508

Klappe einer Paradesäbeltasche für Offiziere



Abb. 5 und 6: Kartierte Messpunkte für RFA und VIS auf Vorder- und Rückseite.
© DHM (BZ_DHM_0038)

Bei diesem Objekt handelt es sich um die Klappe der Paradesäbeltasche eines preußischen Offiziers des 6. Husarenregiments. Die unter der Klappe befindliche Tasche ist verlorengegangen. Das Objekt ist um 1800 datiert. Bei der RFA-Messung zeigten sich hohe Werte für Chlor und Quecksilber und eine mittlere Belastung mit Arsen und Blei. Auffallend ist die homogene Verteilung des Quecksilbers auf allen Messpunkten der Vorderseite. Eine leicht höhere Konzentration, wenn man sie als solche bezeichnen darf, liegt im roten Leder vor. Die VIS-Messung stellt für das rote Leder eine Färbung mit Zinnober fest was nach unserem derzeitigen Kenntnisstand als sehr untypische und seltene Art der Rotfärbung für Leder gilt.⁵² Da auch dieses Objekt, wie der schon vorgestellte Zweispitz, zum ältesten Sammlungsteil des DHM aus dem beginnenden 19. Jahrhundert stammt, möchten wir eine Behandlung mit Quecksilberchlorid als Biozid bei der Interpretation nicht ausschließen.

Tab. 15: Konzentrationsbereich ausgewählter Elemente in ppm

Chlor	4675.059
Quecksilber	105–362
Arsen	16–245
Blei	287–1.433
Eisen	nicht quantifiziert
Kupfer	Spur, nicht quantifiziert
Zink	Spur, nicht quantifiziert

Die Verteilung der Bleikonzentration kann an allen Messpunkten als homogen bewertet werden. Der relativ hohe Bleiwert am Messpunkt 09/10 lässt sich möglicherweise auf eine Herstellungstechnik zurückführen. Hier liegt eine Fehlstelle in der Metallstickerei vor, die partiell komplett ausgefallen ist. Der Stickgrund, das dunkelbraune Wollgewebe, ist sichtbar. Auffällig ist in diesem Bereich ein leicht hellgrauer Belag auf dem Wollgewebe. Die Interpretation des Messergebnisses kann auf einen herstellungsbedingten Applikationshintergrund hin erfolgen, möglicherweise benutzte man Bleiweiß für die Vorzeichnung der Stickerei. Ähnlich verhält es sich mit dem Messpunkt 04/05, der sich in unmittelbarer Nähe der Metallstickerei befindet. Auch hier liegt eine erhöhte Bleikonzentration vor, die man mit der Vorzeichnung in Verbindung bringen könnte.

Tab. 16: Verteilung der Bleikonzentration in ppm

01/02: 373
03/04: 674
05/06: –
07/08: 287
09/10: 1.433 (Fehlstelle in der Metallstickerei)
11/12: 398
13/14: 373
15/16: 730

Die Arsenkonzentration ist relativ homogen. Die Schwankungen sind gering und könnten in Zusammenhang mit der Beschaffenheit des jeweiligen Messpunktes stehen. Geht man davon aus, dass das Arsen bei diesem Objekt als Biozid verwendet und als Pulver aufgestäubt wurde, lässt sich die etwas erhöhte Konzentration mit der offenen Struktur der Seidenstickerei am Messpunkt 13/14 erklären. Hingegen könnte die geringere Arsenkonzentration von 16 ppm (Messpunkt 11/12) und 22 ppm (Messpunkt 15/16) auf dem braunen und roten Leder mit der relativ glatten Oberfläche dieses Materials zusammenhängen. Die geringe Arsenkonzentration am Messpunkt 09/10 könnte mit dem Verlust der Metallstickerei erst nach der Arsenbehandlung erklärt werden.

Tab. 17: Verteilung der Arsenkonzentration in ppm

01/02: 61
03/04: 75
05/06: –
07/08: 65
09/10: 20
11/12: 16
13/14: 245 (Seidenstickerei)
15/16: 22

Die Chlorkonzentration ist bei diesem Objekt an den einzelnen Messpunkten sehr unterschiedlich. Die drei unteren Werte können auf eine Behandlung mit einem organischen Biozid nach 1945 zurückzuführen sein, auch wenn es für dieses Objekt keine dokumentierten Nachweise gibt. Die mittleren Konzentrationen können auf eine Behandlung mit Quecksilberchlorid hinweisen, das möglicherweise nur auf der Schauseite des Objektes angewendet wurde zu einer Zeit, als der Zustand des Objektes noch stabiler war und das Wollgewebe weniger stark geschädigt. Die extrem hohe Chlorkonzentration in der schwarzen Seidenstickerei lässt sich möglicherweise auf die Struktur des weichen Seidenfadens und der Stickerei zurückführen. Die Aufnahmefähigkeit für eine applizierte Substanz ist hier wesentlich höher als bei einem geleimten Leinengewebe. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass sich hier im Laufe der Jahrhunderte mehrere Biozidanwendungen und einige herstellungsbedingte Komponenten, je nach Aufnahmefähigkeit des Materials, in den Faserstoffen verschieden stark angereichert haben. Quecksilber und Chlor können auf Quecksilberchlorid hinweisen, das in der Literatur zur Verwendung bei der Konservierung naturwissenschaftlicher Sammlungen genannt wird.

Tab. 18: Verteilung der Quecksilberkonzentration in ppm

01/02: 237 (Leinen)
03/04: 263 (Wolle, Leinen)
05/06: –
07/08: 234 (Leinen)
09/10: 150 (Fehlstelle Stickerei, Wolle)
11/12: 105 (Leder, braun)
13/14: –
15/16: 362 (Leder, rot)

Fanion eines Turko-Regimentes der französischen Armee



Abb. 7: Kartierte Messpunkte für RFA und VIS.

© DHM (BZ_DHM_0119)

Diese Kompaniefahne eines algerischen Regimentes innerhalb der französischen Armee von 1870 gehört zur historischen Zeughaussammlung. Auf das Fahnenblatt aus rotem Wolltuch sind Motive aus blauem Wolltuch appliziert.

Von den vier Markerelementen Quecksilber, Arsen, Blei, und Chlor ist in dieser Fahne im nachweisbaren Bereich vor allem Blei und dies in einer Konzentration von 737 bis 1909 ppm ermittelt worden. Chlor findet sich an wenigen Messpunkten und in sehr geringer Menge. Das ist ungewöhnlich für ein Objekt aus Wolle, bei dem ein Insektenbefall doch jederzeit zu erwarten war und daher eine frühere Biozidbehandlung anzunehmen wäre.

Tab. 19: Konzentrationsbereich ausgewählter Elemente in ppm

Chlor	162–388
Blei	737–1.909
Eisen	nicht quantifiziert
Kupfer	nicht quantifiziert
Zink	Spur, nicht quantifiziert
Zinn	Spur, nicht quantifiziert

Eine der möglichen Ursachen für die Applikation von Blei könnte die Färbung der Wolle sein, deshalb interessieren in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der VIS-Spektroskopie. Sie ergeben für das blaue Tuch den Farbstoff Indigo und für das rote Tuch Cochenille. Zur Cochenillefärbung findet sich in der Literatur von 1845 eine Rezeptur, bei der Bleioxidhydrat Anwendung fand: „Er zieht die Cochenille mit Ether aus, macht dann eine Abkochung mit Wasser, und schlägt aus der wässrigen Auflösung den Carmin mit einem sogenannten Bleyoxydhydrat nieder.“⁵³

Demzufolge käme Blei für die Färbung des roten Tuches in Frage. Für die Indigofärbung hingegen scheint die Kombination mit Bleisalzen eher unwahrscheinlich, werden doch für die heiße Küpenfärbung keine Beizen benötigt und für die kalte Indigoküpe sind Arsenik oder Auripigment angegeben.

Ein Blick auf die Kartierung der Messpunkte und die Verteilung der Bleikonzentration veranschaulicht die relativ homogene Verteilung derselben. Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede vom roten zum blauen Tuch feststellen. Demzufolge kann die Färbemethode zumindest nicht als alleinige Ursache für die Anwesenheit von Blei angenommen werden.

Tab. 20: Verteilung der Bleikonzentration in ppm

01/02: 780 (blaues Tuch)
03/04: 737 (blaues Tuch)
05/06: 1.285 (rotes Tuch)
07/08: 1.350 (blaues Tuch)
09/10: 1.209 (rotes Tuch)
11/12: 1.909 (rotes Tuch)

Andere Möglichkeiten der Applikation von Blei, etwa durch Gefäße oder Rohre beim Färben oder durch Autoabgase in der Umwelt haben wir ebenfalls in Betracht gezogen. Für diese Interpretation ist jedoch die vorhandene Konzentration im Objekt zu hoch.

Der Auftrag von Bleizucker als Biozid sowohl zum Schutz vor Insekten als auch zur Bekämpfung von Nagetieren scheint uns ein schlüssigerer Erklärungsansatz zu sein. Die Art und Weise der Applikation des Bleis, ob gelöst in der Appretur oder in Pulverform, wäre nach jetzigem Kenntnisstand reine Spekulation.

Kaninchenfellmütze

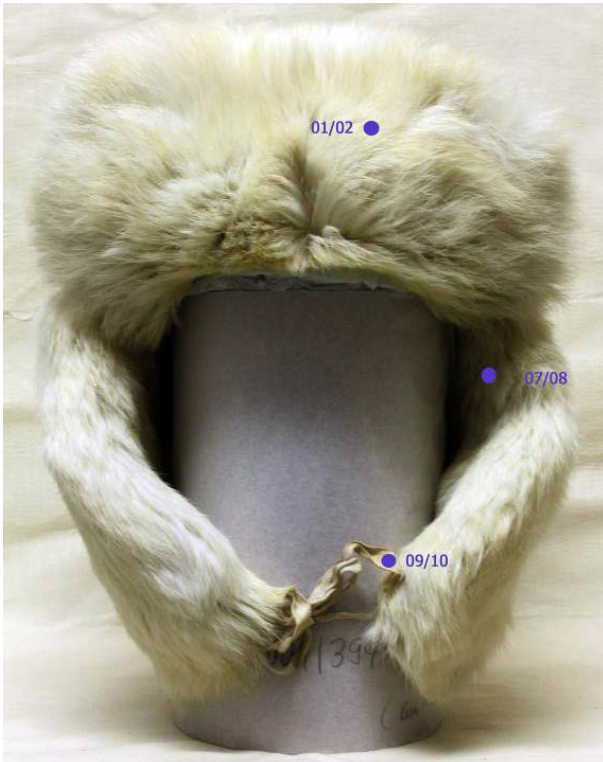


Abb. 8 und 9: Kartierte Messpunkte für RFA auf Vorder- und Rückseite, Messpunkt 01/02 entspricht dem Messpunkt für die GCMS.

© DHM (BZ_DHM_0113)

Diese Fellmütze aus den 1980er Jahren ist aus Kaninchenfell gefertigt, das Futter und das Bindeband sind aus Regeneratcellulose.

Die Ergebnisse der RFA-Messungen weisen eine besonders hohe Chlorkonzentration von 2.845 bis 182.652 ppm auf. Während das Chlor an den Messpunkten im Fell gleichmäßig hoch ist, weicht seine Konzentration in den anderen Materialien stark hiervon ab. Im weißen Bändchen haben wir es mit einer extrem hohen und im blauen Futter mit einer vergleichbar niedrigen Chlorkonzentration zu tun. Aufgrund dieser starken Schwankungen gehen wir davon aus, dass es sich jeweils um herstellungsbedingte Inhaltsstoffe handelt.

Tab. 21: Konzentrationsbereich ausgewählter Elemente in ppm

Chlor	2.845–182.652
Eisen	nicht quantifiziert
Zink	nicht quantifiziert
Kupfer, Titan	nicht quantifiziert (im blauen Futter)

Interessant und interpretierbar wird die Analyse natürlich erst, wenn bekannt ist, in welcher Form das Chlor vorliegt. Deshalb wurde eine Probe des Fells per Gaschromatographie mit Massenspektrometer (GCMS) untersucht. Die Analyse ergab geringe, nicht quantifizierbare Mengen an Lindan, darüber hinaus aber keine weiteren flüchtigen organischen Verbindungen, wie sie von den organischen Bioziden bekannt sind. Der Chlormarker weist demzufolge weitgehend auf anorganische Chlorverbindungen hin. Als anorganisches Biozid käme nur Chlorarsenat in Frage, das aber wegen der Abwesenheit von Arsen ausscheidet. Demzufolge ist die sehr hohe Chlorkonzentration im Fell und im Bändchen der einst strahlend weißen Mütze mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Chlorbleiche zurückzuführen.

Tab. 22: Verteilung der Arsenkonzentration in ppm

01/02: 45.803 (Fell)
03/04: 40.063 (Fell)
05/06: 2.845 (Innenseite Futter)
07/08: 56.724 (Fell)
09/10: 182.652 (Bändchen)

Aufgrund der geringen Menge an Lindan und da die Kontamination mit Lindan sowohl im privaten als auch im Sammlungszusammenhang ausgeschlossen werden kann, interpretieren wir, dass die Mütze nicht mit

Bioziden behandelt wurde, das Fell oder die schon verarbeitete Mütze aber wohl vor oder während der Herstellung mit Mottenschutzmitteln in Berührung kam.

Stiefel eines Antarktischforschers der DDR

Anders verhält es sich bei diesen Fellstiefeln eines Antarktischforschers der DDR aus den 1970er Jahren. Bereits 2007 waren auf dem Objekt Kristallausblühungen entdeckt und mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) als Insektizid identifiziert worden. Dieses Ergebnis wurde aktuell nicht weiter konkretisiert und auch das Leder und der Filz wurden nicht per GCMS untersucht.

Die Chlorkonzentration wurde mit der RFA ermittelt und zeigt verschiedene hohe Anteile in den unterschiedlichen Materialien. Im Fell ist sie sowohl außen als auch innen sehr hoch, im Leder und in der Filzsohle dagegen geringer. Dieses Resultat könnte auf eine herstellungsbedingte Applikation zurückzuführen sein, das Chlor kann aber ebenso zu einem späteren Zeitpunkt im Sammlungszusammenhang nur unregelmäßig aufgetragen worden sein. Die genauen Umstände lassen sich durch die vorliegenden Messergebnisse nicht abschließend klären.

Tab. 23: Verteilung der Chlorkonzentration in ppm

01/02: 53.374 (Fell)
03/04: 3.031 (Leder)
05/06: 5.067 (Wollfilz)
07/08: 36.617 (Fell-Innenseite)
09/10: 52.245 (Kristallausblühungen im Fell)
11/12: 28.514 (Fell)
13/14: 1.806 (Leder)
15/16: 3.133 (Wollfilz)



Abb. 10 und 11: Kartierte Messpunkte für RFA.

© DHM (BZ_DHM_0107)

Stiefel der Damenolympiamannschaft der DDR



Abb. 12: Kartierte Messpunkte für RFA auf Innen- und Außenseite.
© DHM (BZ_DHM_0109)

Bei diesem letzten Interpretationsbeispiel handelt es sich um Stiefel der Damenolympiamannschaft der DDR, die während der Winterspiele von 1968 getragen wurden. Die Außenseite der Stiefel besteht aus synthetischem Pelzimitat, das Futter aus Lammfell. Die RFA-Messungen brachten eine relativ geringe Arsenkonzentration ausschließlich im Lammfell. Dennoch überrascht das Ergebnis bei einem textilen Objekt aus dieser Zeit. Wie zu erwarten, haben wir Arsen in der Regel nur an Objekten analysiert, die bis Ende des 19. Jahrhundert datiert werden.

Tab. 24: Konzentrationsbereich ausgewählter Elemente in ppm

Chlor	152-24.413
Arsen	6-34
Blei	30-293
Eisen	nicht quantifiziert
Zink	nicht quantifiziert

Wie also interpretieren wir den Applikationszusammenhang? Dass Felle, die zur Herstellung von Bekleidungsartikeln wie Schuhen vorgesehen waren, noch in den 1960er Jahren mit Arsen behandelt wurden, ist mehr als unwahrscheinlich. Zum anderen ist die Kontamination so gering, dass das Fell nicht mit Arsen präpariert worden sein kann, sondern vermutlich während der Lagerung, also vor der Verarbeitung, mit austreutem Mäuse- oder Rattengift in Berührung kam.

Tab. 25: Verteilung der Arsenkonzentration in ppm

01/02:	-
03/04:	-
05/06:	34
07/08:	6
09/10:	-
11/12:	-

Der Fall zeigt, dass offensichtlich auch bei unverdächtigen Objekten immer mit dem Risiko einer Kontamination zu rechnen ist.

Schlussbetrachtungen

Herstellungsbedingter Inhaltsstoff oder Biozid? Anhand ausgewählter Beispiele unternahmen wir den Versuch, den Applikationszusammenhang zu interpretieren. Mitunter mussten wir in unseren Ausführungen sehr vage bleiben. Für eine Konkretisierung wären weitere Untersuchungen notwendig.

Für viele Objekte steht die Auswertung noch aus oder sie ist aufgrund der sehr reduzierten Objektauswahl für die Messungen organischer Verbindungen bisher nicht möglich.

Ebendiese Schwierigkeiten jedoch zeigen, wie kompliziert die Beantwortung unserer Frage ist, ohne die es, aus unserer Sicht, jedoch keine Entscheidung für eine Dekontamination geben kann.

1. Siehe den Beitrag „Der lange Weg zum Messergebnis“ von Andrea Lang und Judith Zimmer.
2. 1 ppm = 10^{-6} = 1 Teil pro Million = 0,0001 %.
3. Richter, Manfred (1972): „Aus der Arbeit der Restaurierungswerkstätten des Museums für Deutsche Geschichte“. In: Neue Museumskunde, Bd. 1, Berlin: Verlag der Wissenschaften, S. 61.
4. Homolka, Martina (2013): „EULAN – WOGUMAN: Eine deutsch-deutsche Geschichte zur Anwendung und Entwicklung von Mottenschutzmitteln“. In: Restauro, 119. Jg. (2013), H. 7. München: Callwey, S. 45–49.
5. Homolka 2013.
6. N. N. (1829): Der Motten- und Wanzenvertilger, nebst bester Mittel wider Ratten und Mäuse. 2., sehr verbesserte und vermehrte Auflage. Quedlinburg; Leipzig: Friedrich, S. 19.
7. Rathgen, Friedrich (1924): Die Konservierung von Altertumsfunden. Handbücher der Staatlichen Museen zu Berlin, Teil III, 2., umgearb. Aufl. Berlin: Reimer, S. 163.
8. Der Filzwaren-Markt (1912): Technisches Fachorgan und Handels- und Exportblatt für die Filzindustrie und Filztuch, Hutfilz, techn. Filzen, Filzschuhen u. für alle Filzwaren, Fabrikationen, Färbereien und Verarbeitung, Jg. 1912, Nr. 24. Dresden: Ernst Tretbars Verlag, S. 186.
9. Leuchs, Johann C. (1863): Färberei- und Drukerei-Fortschritte und verbesserte Rezepte aus den Jahren 1857–1863, zugleich Nachtrag zur dritten Auflage von Leuchs Farben- und Färbekunde. Nürnberg: Verlag von Leuchs & Co, S. 10f., 53f.. Leuchs, Johann C. (1831): Dreihundert Entdeckungen und Beobachtungen in der Färberei, dem farbigen Druk und der Farben-Bereitung gemacht in den Jahren 1818 bis 1831; auch als zweiter Nachtrag zu J. C. Leuchs Farben- und Färbekunde. Nürnberg: Bei C. Leuchs & Comp., S. 28, 40, 41, 62.
10. Glafey, Hugo (1937): Textillexikon, Stuttgart; Berlin: Deutsche Verlagsanstalt, S. 626.
11. Reinsch, Dr. Hugo (1843): Das Arsenik. Nürnberg: Joh. Leonh. Schrag, S. 21ff.
12. Buchheister, Gustav Adolf (1893): Handbuch der Drogistenpraxis. 2. Teil. Berlin: Verlag Julius Springer, S. 363. URL: <http://www.retrobibliothek.de/retrobib/seite.html?id=63042> (Abgerufen am 19.09.2014). Rathgen, Friedrich 1915–1924: Die Konservierung von Altertumsfunden. Handbücher der Staatlichen Museen zu Berlin, Teil III, 2., umgearb. Aufl. Berlin: Reimer, S. 162f. Lehmann, Detlef (1965): „Mottenschutzbehandlung textiler und zoologischer Museumsobjekte, Teil 2“. In: Der Präparator (Sonderdruck), Zeitschrift für Museumstechnik, 11. Jg. (1965), H. 3. Nierstein: Verb. Deutscher Präparatoren e. V., S. 221–230, hier: S. 192.
13. Reinsch 1843: Das Arsenik. Nürnberg: Joh. Leonh. Schrag, S. 28.
14. Rathgen 1915–1924, S. 162ff.
15. Lehmann 1965, S. 192.
16. Krünitz, Johann Georg (1773–1858): Oekonomische Encyclopädie oder allgemeines System der Staats- Stadt- Haus- und Landwirthschaft in alphabetischer Ordnung. Berlin: Pauli, Bd. 152, S. 364. URL: <http://www.kruenitz1.uni-trier.de> (Abgerufen am 19.09.2014).
17. Buchheister, Gustav Adolf (1893): Handbuch der Drogistenpraxis. Berlin: Verlag Julius Springer, S. 664ff. URL: <http://www.retrobibliothek.de/retrobib/seite.html?id=63042> (Abgerufen am 19.09.2014).
18. Leuchs 1831, S. 7.
19. N. N. (1829): Der Motten- und Wanzenvertilger, nebst bester Mittel wider Ratten und Mäuse. 2., sehr verbesserte und vermehrte Auflage. Quedlinburg; Leipzig: Friedrich, S. 83.
20. N. N. (1872): „Tuch und andere Stoffe wasserdicht zu machen und gegen Motten zu schützen“. In: Polytechnisches Journal, 1872, Bd. 203/Miszelle 16, S. 506f. URL: http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj203/mi203mi06_16 (Abgerufen am 19.09.2014).
21. GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/570080.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/570080.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) (Abgerufen am 18.08.2014).
22. Dass der Umgang mit Blei lange Zeit ein aus heutiger Sicht recht unbedenklicher war, zeigt sich daran, dass Bleizucker bis ins 19. Jahrhundert zum Süßen verwendet wurde und Wasserrohre aus Blei bis ins 20. Jahrhundert installiert wurden.
23. Krünitz 1773–1858, Bd. 5, S. 723.
24. Krünitz 1773–1858, Bd. 152, S. 374.
25. Leuchs, Johann C. (1828): Sammlung neuer Entdeckungen und Verbesserungen in der Färberei, örtlichen Drukerei und Farbenbereitung. Nürnberg: Bei C. Leuchs & Comp., S. 4.
26. Leuchs 1831, S. 7.
27. Krünitz 1773–1858, Bd. 68, S. 414.
28. Krünitz 1773–1858, Bd. 68, S. 225.
29. Pierer, H. A (1841): Universal-Lexikon der Gegenwart und Vergangenheit, Bd. 4. Altenburg: H. A. Pierer. S. 465.
30. Pierer 1841, S. 451.
31. Arppe, A. E. (1845): „Über den Farbstoff der Cochenille“. In: Polytechnisches Journal, Bd. 98, Nr. LXVI, 1845, S. 233. URL: <http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj098/ar098066> (Abgerufen am 19.09.2014).
32. Reservage, welche die Aufnahme der Farbe bei der Zeugdruckerei an gewissen Stellen verhindert.
33. Glafey, Hugo (1937): Textillexikon, Stuttgart; Berlin: Deutsche Verlagsanstalt, S. 86.
34. Lehmann 1965, S. 190.
35. Odegaard, Nancy; Alyce Sadongei et al. (2005): Old Poisons, New Problems. A Museum Resource for Managing Contaminated Cultural Materials. Walnut Creek; Lanham; New York; Toronto; Oxford: Altamira Press, S. 16.
36. Unger, Achim (2012): „Eulanisierte Textilien – eine Gefahr?“. In: Verband der Restauratoren (Hrsg.): Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut (2012), H. 2. Bonn: VDR, S. 25–39.
37. Rathgen 1915–1924, S. 145.
38. Lehmann 1965, S. 190.
39. Homolka, 2013.
40. Odegaard, Sadongei et al. 2005, S. 17.
41. Rathgen 1915–1924, S. 163.
42. Meyers großes Konversationslexikon (1905), Bd. 20. Leipzig u. a. O.: Bibliographisches Institut, S. 945.
43. Krünitz 1773–1858, Bd. 12, S. 69.
44. Krünitz 1773–1858, Bd. 241, S. 443.
45. Krünitz 1773–1858, Bd. 241, S. 443.
46. Leuchs, Johann C. (1845): Vollständige Bleich-Kunde: Anleitung zum Bleichen von Baumwolle, Leinen, Stroh, Wolle, Seide, Papier, Wach, Talg, Oel, Schellak, Leim; zum Waschen und Walken. Nürnberg: Verlag von C. Leuchs & Comp., S. 61ff.
47. Leuchs 1845, S. 225.
48. Beythien, Prof. Dr. A.; Dreßler, Ernst (1920): Merck's Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe. Leipzig: G.A. Gloeckner, Verlag für Handelswissenschaft, S. 80.
49. Leuchs 1831. Glafey, Hugo (1937): Textillexikon, Stuttgart; Berlin: Deutsche Verlagsanstalt.
50. Wagner, Dr. J. R. (1857): „Ueber das Erschweren und Färben der Seide“. In: Polytechnisches Journal, Bd. 144, Miszelle 7. Stuttgart; Augsburg: Verlag der J. G. Cotta'schen Buchhandlung, S. 465–467. URL: http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj144/mi144mi06_7 (Abgerufen am 19.09.2014).
51. Leuchs 1831, S. 7.
52. Das wichtigste Quecksilbererz ist das Quecksilbersulfid, das sogenannte Zinnober, das zur Rotfärbung verwendet wurde.
53. Arppe 1845, S. 233.

Ina Stephan, Ute Schoknecht, Rudy Plarre

Einführung in die biologische Wirksamkeitsprüfung von Bioziden im Materialschutz

Im natürlichen Stoffkreislauf werden Materialien durch biotische und abiotische Einflüsse zersetzt. Zu den anorganischen Einflussgrößen gehören z. B. UV-Strahlung, Temperatur, Niederschlag, Abrieb und Schadgase, zu den organischen Einflüssen gehören z. B. Bakterien, Pilze, Insekten und Nagetiere. Organismen werden dann als Schädlinge bezeichnet, wenn sie das Material entgegen der Absicht des Nutzers verändern oder abbauen.

Durch die Bearbeitung von Materialien entsteht eine Wertschöpfung, die es in der Gebrauchsphase oder bei Bewahrung von Kulturgut auch darüber hinaus zu schützen gilt.

Der Schutz kann von einfachen Maßnahmen, wie z. B. Schutz vor Bewitterung, bis zum Einsatz chemischer Schutzmittel reichen.

Der folgende Artikel gibt einen Einblick in den chemischen Materialschutz und biologische Wirksamkeitsprüfungen. An Beispielen wird erläutert, welche Prüfungen für die Bewertung der Wirksamkeit vom Hersteller von Konservierungsmitteln erbracht werden müssen, bevor eine Zulassung möglich ist. Nicht eingegangen wird auf zahlreiche Untersuchungen bezüglich Toxizität und Ökotoxizität, da die Beurteilung dieser Eigenschaften in den Einrichtungen des BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) und des UBA (Umweltbundesamt) erfolgt.

Es wird eine Vielzahl von chemischen Schutzmitteln (allgemein Biozide) in den verschiedensten Bereichen eingesetzt. Zur besseren Übersicht werden diese Schutzmittel in Abhängigkeit von ihrem Anwendungsgebiet zu Gruppen (Produkttypen) zusammengefasst. Dabei kann ein Wirkstoff durchaus in mehreren Produktgruppen Verwendung finden. Zur Untergliederung wurden bei der Erstellung der europäischen Biozidproduktrichtlinie (BPR) die auf dem Markt befindlichen Biozidprodukte in 4 Hauptgruppen unterteilt (siehe Tab. 1), und diese wiederum in insgesamt 23 Produkttypen.

Die Hauptgruppen der bioziden Produkttypen (PT), wie im Anhang V der Biozid-Richtlinie definiert, sind: Desinfektionsmittel und allgemeine Biozid-Produkte (PT 1-5), Schutzmittel (PT 6-13), Schädlingsbekämp-

fungsmittel (PT 14-19), sonstige Biozid-Produkte (PT 20-23).

Nach Ansicht der Autoren sind folgende in Tabelle 1 dargestellte Produkttypen von besonderem Interesse für Restauratoren. Die Tabelle zeigt außerdem, wie viele Wirkstoffe zurzeit nach der BPR zugelassen sind und wie viele Wirkstoffe bereits angemeldet sind, für die aber das Zulassungsverfahren noch nicht abgeschlossen ist.

Biozide Wirkstoffe werden oftmals nicht einzeln in einem Materialschutzprodukt eingesetzt, sondern in Kombination mit weiteren Wirkstoffen, um z. B. das Spektrum der Wirksamkeit von Pilzen (Fungizide) auf Algen (Algizide) auszuweiten. Ferner werden i. d. R. Emulgatoren, Stabilisatoren etc. genutzt, um die Verbindungen in eine für die Anwendung geeignete Formulierung zu bringen und dort stabil zu halten. Diese Präparate werden dann in das zu schützende Material eingebracht. Auch hier ist es möglich, dass ein biozides Präparat z. B. in einem Baumwolltextil anders für die Organismen zugänglich ist als in einem Polyester-Textil. Die Zugänglichkeit des Biozids (Bioverfügbarkeit) ist aber von großer Bedeutung für dessen Wirksamkeit. Das biozide Agens muss mit dem Organismus, den es beeinflussen soll, in Kontakt kommen. Überdeckt und bindet die zu schützende Matrix (z. B. ein Farbfilm) das Biozid, so können z. B. Pilze ungehemmt auf dem Farb-anstrich wachsen, während das Biozid im Farbfilm festgelegt ist. Um dies zu verhindern, muss das biozide Agens an die Oberfläche der zu schützenden Matrix gelangen, z. B. durch Diffusion oder witterungsbedingte Abrasion der Farbpigmente in der Gebrauchsphase. Unter Umständen ist auch beabsichtigt, dass biozide Wirkstoffe in den Wasserfilm gelangen, der sich beim Befeuchten von Materialien durch Tau oder Beregnen bildet, um dort wirksam zu werden.

Gelangt das Biozid zu schnell an die Materialoberfläche, so kann es bei ablaufender Feuchtigkeit (z. B. Beregnung oder Waschvorgang) zur Auswaschung von Bioziden kommen. Gelangt das Biozid zu langsam an die Oberfläche, kann die Wirksamkeit unvollständig sein. Üblicherweise sind die Wirkstoffmengen an der Oberfläche zu Beginn der Nutzungsphase größer als in spä-

Tab. 1: Ausgewählte Produkttypen der Biozid-Richtlinie

Einsatzgebiet	Produkttyp	Wirkstoffe nach BPR zugelassen* / im Verfahren (2007)
Materialschutz	Topfkonservierung	6 - / ca. 140
	Beschichtungen	7 - / ca. 90
	Holzschutz	8 29 / ca. 40
	Fasern, Leder, Gummi, Polymere	9 - / ca. 130
	Mauerschutz	10 - / ca. 90
Im musealen Bereich auch eingesetzt	Rodentizide	14 14 / 14
	Insektizide, Akarizide, andere Athropoden	18 19 / ca. 65
	Repellentien und Lockmittel	19 6 / ca. 20
	Einbalsamierung und Taxidermie	22 - / ca. 25

* Stand Februar 2013

teren Zeiträumen, wenn die Gesamtmenge des verfügbaren Wirkstoffs abnimmt. Das bedeutet, dass die Wirksamkeit von Biozidprodukten im Laufe der Anwendung abnehmen kann. Umgekehrt kann es auch einige Zeit dauern, bis die bioziden Wirkstoffe an die Materialoberfläche gelangen, und die biozide Wirksamkeit verstärkt sich ggf. im Laufe der Zeit, bevor sie abnimmt. Da die Bindung von bioziden Wirkstoffen an und die Beweglichkeit im Material abhängig von deren chemischen und physikalischen Eigenschaften sind, muss die biozide Wirksamkeit immer im Zusammenhang mit dem Materialtyp, in dem es eingesetzt wird, betrachtet werden. Auch die Art und Weise der Einbringung in das Material ist von Bedeutung für seine Bioverfügbarkeit: die biozide Wirksamkeit des gleichen Wirkstoffs kann sich unterscheiden, wenn z. B. in einem Kunstfasertextil der Wirkstoff direkt in das Polymer eingemischt wurde oder nachträglich in einem Tauchbad oder durch Besprühen auf das Textil aufgebracht wurde. In der Gebrauchsphase eines Biozidproduktes können ferner die Langzeitstabilität gegenüber UV-Strahlung, Temperatur, anderen Chemikalien (z. B. Reinigungsmitteln) eine wichtige Rolle spielen. Diese Parameter werden in sogenannten „Belastungstests“ den biologischen Prüfungen vorangestellt. Hierdurch wird auch eine künstliche, zeitraffende Alterung der Biozide im Material simuliert. Um diese komplexen Fragestellungen zu strukturieren, wird ein 2-stufiges Verfahren angewandt. In Stufe 1 wird die prinzipielle Wirksamkeit eines bioziden Wirkstoffs überprüft. Diese Überprüfung muss aber bereits in diesem Stadium in einer relevanten Matrix

erfolgen, in der das Biozidprodukt später eingesetzt werden soll (z. B. cellulosebasiertes Textil, Polyurethan, Nadelholz). In Stufe 1 wird auf Belastungstests wie Beregnung, UV-Strahlung etc. verzichtet. Prüforganismen können Nagetiere, Insekten (Motten, Käfer) und Mikroorganismen (Pilze, Bakterien, Algen) sein. Die Prüfmethodik ist i. d. R. in den europäischen Normungsgremien erarbeitet worden und europaweit gültig. Hat ein Wirkstoff seine Wirksamkeit unter Beweis gestellt und auch die übrigen Zulassungsbedingungen erfüllt, so wird er im Annex I der Biozid-Verordnung (ersetzt ab 1. Sept. 2013 die Biozid-Richtlinie) gelistet und ist hiermit gemäß seiner festgelegten Zulassungsparameter anwendbar. In Stufe 2 wird eine Produktprüfung vorgenommen. Zu diesem Zeitpunkt werden die oben aufgeführten Belastungen den biologischen Prüfungen vorangestellt. Die Auswahl der Belastungsparameter hängt auch von der Auslobung des Produkts ab. Die oben angesprochenen Abläufe sollen anhand der Prüfung eines Biozidprodukts zum Schutz vor Verblauung von Holz veranschaulicht werden. Das Biozidprodukt wurde in einen Beschichtungsstoff eingebracht, der in definierter Menge auf eine Seite der Holzoberflächen aufgebracht wurde. Hierdurch soll ein typisches Anstrichverfahren, wie es z. B. bei Holzfensterahmen angewendet wird, simuliert werden. Um den Anstrich künstlich und zeitraffend zu altern, werden die beschichteten Holzprüfkörper in eine Bewitterungsanlage montiert (Abb. 1). Die Prüfkörper werden definierten und praxisrelevanten Mengen an UV-Strahlung und Beregnung ausgesetzt. Dies erfolgt gemäß

einem europäisch abgestimmten EU-Prüf-Standard (EN 152:2011). Alternativ kann auch eine Freibewitterung über 26 Wochen in der Zeit zwischen dem 1. März und dem 31. Oktober stattfinden. Abbildung 1 zeigt ein Verfahren zur künstlichen Bewitterung von Prüfkörpern. In gleicher Weise könnten aber auch Kunststoffe, Textil oder andere Materialien künstlich gealtert werden. Sinnvoller Weise aber nur dann, wenn diese Materialien in ihrer späteren Gebrauchsphase solchen Witterungseinflüssen ausgesetzt sind.

Anschließend an den Belastungstest in der Bewitterungsanlage werden dieselben Prüfkörper sterilisiert und mit Sporen von verschiedenen Pilzen, die die sogenannte Bläue im Holz herbeiführen, beimpft (Abb. 2). Die Prüfkörper werden über 6 Wochen in einem Klima inkubiert, das den Bläuepilzen ideale Wachstumsmöglichkeiten bieten soll. Neben den beschichteten Prüfkörpern werden auch unbeschichtete Hölzer in dem Versuch eingesetzt, um die Besiedelbarkeit und damit das Problem von Verblauung des Holzes nachzuweisen. Die unbeschichteten Prüfkörper dienen gleichzeitig zur Validierung des Versuchsablaufs. Sie sind ein wichtiger Bestandteil jeder mikrobiologischen Biozidprüfung. Nach der Inkubation wird die Oberfläche des Anstrichs bezüglich der Verfärbung durch Bläuepilze beurteilt (Abb. 3). Ein fleckiges Erscheinungsbild kann darauf hindeuten, dass das Biozidprodukt nicht gleichmäßig in der Beschichtung verteilt ist. Anschließend werden die Holzprobekörper dreigeteilt. Die Verblauung der Querschnittsflächen des mittleren Holzstücks wird bezüglich des Heranwachsens der Bläuepilze an die biozidhaltige Beschichtung dokumentiert (Abb. 4).

Exemplarische Querschnitte der Holzprobekörper (s. Abb. 4) nach gezielter Inkubation mit Bläuepilzen im Labor. Linke Spalte: unbehandeltes Holz, Verblauung

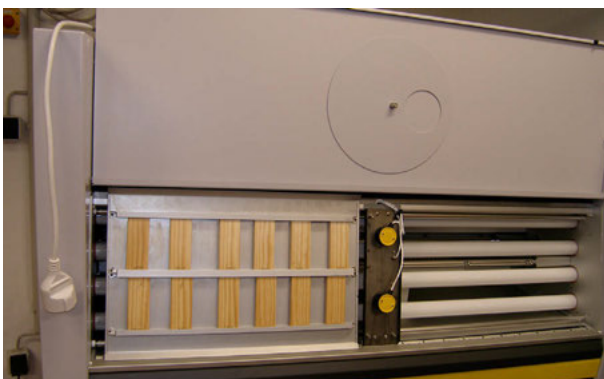


Abb. 1: Geöffnetes Bewitterungsgerät (hier QUV). Auf der linken Hälfte sind die Prüfkörper in der Halterung installiert, die zur Bewitterung umgedreht werden, so dass die Prüfkörper den Leuchtstoffröhren und den Beregnungsdüsen zugewandt sind.

DIN EN 152 Holzschutzmittel – Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit einer Schutzbehandlung von verarbeitetem Holz gegen Bläuepilze – Laboratoriumsverfahren; Deutsche Fassung EN 152:2011

fast über den gesamten Querschnitt, mittlere und rechte Spalte: Holz gestrichen mit biozidhaltigem Decklack unterschiedlicher Wirkungstiefe.

Die Wirksamkeitsprüfung von Bläueschutzmitteln dient hier als anschauliches Beispiel einer Produktprüfung. Generell gilt, dass alle Auslobungen von Biozidprodukten durch wissenschaftlich erhobene Daten bestätigt werden müssen. Nicht alle Materialien sind anfällig für Schädigung durch die belebte Umwelt. Es gilt das Prinzip, dass nur geschützt werden soll, was geschützt werden muss. Nutzen und Schaden eines Biozidproduktes für Mensch und Umwelt müssen abgewogen werden, wobei die Wirksamkeit eines Biozids zwar zwingend erforderlich ist, aber nur ein Faktor bei der Zulassung eines Biozids darstellt.



Abb. 2: Links im Bild mit Pilzsporen beimpfter Holzprobekörper auf feuchtigkeitspeicherndem Granulat zur Inkubation mit Bläuepilzen im Versuchsgefäß, rechts im Bild Gewinnung einer Pilzsporenlösung durch Filtration einer wässrigen Lösung von sporulierenden Pilzkulturen.

Webseite der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: <http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Rechtstexte/Rechtstexte.html>

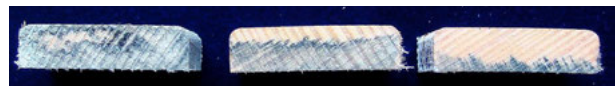
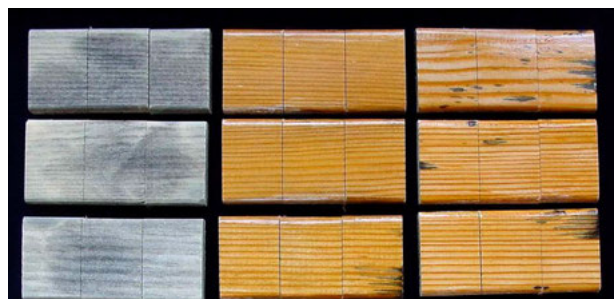


Abb. 3 + 4: Holzprobekörper nach gezielter Inkubation mit Bläuepilzen im Labor. Linke Spalte: unbehandeltes Holz, mittlere und rechte Spalte: gestrichene Holzoberflächen mit Bioziden verschiedener Wirksamkeit. Exemplarische Querschnitte der Holzprobekörper (s. Bild 4) nach gezielter Inkubation mit Bläuepilzen im Labor. Linke Spalte: unbehandeltes Holz, Verblauung fast über den gesamten Querschnitt, mittlere und rechte Spalte: Holz gestrichen mit biozidhaltigem Decklack unterschiedlicher Wirkungstiefe.

Webseite der Europäischen Chemikalienagentur: <http://ec.europa.eu/environment/biocides/>

Dagmar Holthenrich, Vera Ritz

Gesundheitliche Bewertung von Bioziden zur Restaurierung von Ausstellungsstücken

Um eine sichere Verwendung zu gewährleisten, werden Biozidprodukte einer eingehenden Bewertung hinsichtlich Gesundheit, Umwelt und Wirksamkeit unterzogen. Auch Produkte, die in der Restaurierung und Erhaltung von Ausstellungsstücken verwendet werden, müssen dieses zweistufige Bewertungsverfahren bestehen: ein EU-Genehmigungsverfahren für Wirkstoffe und ein nationales oder EU-weites Zulassungsverfahren für jedes Biozidprodukt.

Biozide sind chemische oder biologische Stoffe, die gegen Schadorganismen wirksam sein müssen und prinzipiell auch Mensch und Umwelt schädigen können. Seit 1998 gibt es europaweite gesetzliche Regelungen nach Richtlinie 98/8/EG¹, die ab 1.9.2013 durch Verordnung (EU) Nr. 528/2012² abgelöst werden. Sie gelten für neue biozide Wirkstoffe und für „Altwirkstoffe“, die vor dem 14.05.2000 in einem Biozidprodukt vermarktet worden sind. In einem ersten Schritt werden die bioziden Wirkstoffe und eine repräsentative Formulierung geprüft, inwieweit es unannehmbare Risiken für Verbraucher, Umwelt und Arbeitnehmer und eine ausreichende Wirksamkeit gibt. Wird ein biozider Wirkstoff genehmigt müssen in einem zweiten Schritt die Biozidprodukte ein Zulassungsverfahren durchlaufen. Auch hier stehen die Schutzziele Wirksamkeit, Verbraucher-, Umwelt- und Arbeitsschutz im Fokus.

Zu Beginn des Wirkstoff-Verfahrens mussten alle Wirkstoffe von der Industrie benannt werden, damit sie gelistet und in den verschiedenen Produktarten zugelassen werden können. Für die Erhaltung von Exponaten in Museen, Sammlungen und Archiven spielen die in Tabelle 1 aufgeführten Produktarten eine Rolle.

Wirkstoffe, die in Holzschutzmitteln, Insektiziden und Rodentiziden eingesetzt werden, wurden zuerst von den EU-Mitgliedstaaten geprüft. Für diese Produktarten sind bereits einige Biozidprodukte zugelassen worden.

In die gesetzlichen Biozid-Verfahren sind in Deutschland verschiedene Bundesbehörden eingebunden. Die gesundheitliche Bewertung erfolgt im Zusammenspiel des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR), das die Gefahrenabschätzung der Stoffe und Produkte sowie die Risikobewertung für Verbraucher durchführt und der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), die für die Risikobewertung am Arbeitsplatz verantwortlich ist.

Genehmigungsverfahren für Wirkstoffe

Für dieses Genehmigungsverfahren ist ein umfangreiches Datenpaket der Antragsteller, bei einem der EU-Mitgliedsstaaten, dem Bericht erstattenden Mitgliedsstaat, vorzulegen. Es enthält unter anderem

Tab. 1: Produktarten, die für die Restaurierung und Erhaltung von Exponaten eine Rolle spielen nach Verordnung (EU) Nr. 528/2012

Hauptgruppe 2:	Produktart 8	Holzschutzmittel
Schutzmittel		
	Produktart 9	Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien
	Produktart 10	Schutzmittel für Baumaterialien
Hauptgruppe 3:	Produktart 18	Insektizide, Akarizide und Mittel gegen andere Arthropoden
Schädlingsbekämpfungsmittel		
Hauptgruppe 4:	Produktart 22	Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie
Sonstige Biozidprodukte		

Informationen zur Toxizität, zur Exposition von Anwendern und der allgemeinen Öffentlichkeit gegenüber einem Beispielprodukt, zur Wirksamkeit und zur Umweltverträglichkeit. Die Daten werden eingehend geprüft, dann erstellt der Bericht erstattende Mitgliedsstaat einen Bewertungsbericht mit einem Entscheidungsvorschlag zur Genehmigung oder Nicht-Genehmigung bei identifizierten Risiken und sendet ihn an die EU-Kommission. Es folgt anschließend ein Peer-review durch die Mitgliedsstaaten, um eine abgestimmte Bewertung zu ermöglichen. Das fachliche Votum geht bei der europäischen Entscheidung über die Genehmigung oder Nicht-Genehmigung, die im Ständigen Ausschuss für Biozidprodukte getroffen wird, ein.

Das Datenpaket, das von den Antragstellern für den Wirkstoff zur gesundheitlichen Bewertung vorzulegen ist, besteht aus Informationen bzw. tierexperimentellen Studien zur akuten Toxizität inkl. Haut- und Augenreizung und Hautsensibilisierung, zur Toxizität nach wiederholter Verabreichung, Reproduktions- und Entwicklungstoxizität, Genotoxizität, Kanzerogenität, Chronischer Toxizität und Neurotoxizität sowie medizinischen Daten (Fallberichte, Vergiftungsfälle, Zusammenfassungen arbeitsmedizinischer Untersuchungen) und Informationen zur Aufnahme über die Haut sowie nach oraler und inhalativer Aufnahme.

Für das Beispielprodukt sind Informationen zur akuten Toxizität inkl. Haut- und Augenreizung sowie Hautsensibilisierung vorzulegen. Dies können tierexperimentelle Studien oder Berechnungen auf Grundlage der Wirkstoffkonzentration im Produkt sein. Außerdem legt der Antragsteller Informationen über die Anwendung und die daraus resultierende Exposition von Anwendern und der allgemeinen Öffentlichkeit gegenüber dem Beispielprodukt vor.

Der Bericht-erstattende Mitgliedsstaat wertet die Studien und Informationen aus und leitet Grenzwerte

zum Vergleich mit der erwarteten Kurzzeitexposition, mittelfristigen Exposition und chronischen Exposition daraus ab.

Die zu erwartende Exposition für die Verwender (Verbraucher, Arbeitnehmer) wird ebenfalls auf Basis der vorgelegten Daten durch die zuständigen Behörden bewertet.

Am Arbeitsplatz spielt die Aufnahme der betrachteten Chemikalie über die Haut (dermal) und den Atemtrakt (inhalativ) eine wichtige Rolle. Durch die Stoffeigenschaften und die Tätigkeit können unterschiedliche Hautareale und/oder der Atemtrakt betroffen sein. So sind z. B. bei Umfüllarbeiten zum Anmischen von Lösungen potentiell die Hände betroffen, während bei Sprühvorgängen von einem eher großflächigen Kontakt des Körpers auszugehen ist. Neben dieser dermalen ist zusätzlich eine inhalative Exposition zu bewerten. Handelt es sich um eine flüchtige Chemikalie ist das Einatmen von Dämpfen ebenfalls zu berücksichtigen. Im Fall einer Sprühanwendung ist darüber hinaus die Exposition gegenüber Aerosolen zu bewerten. Die Expositionshöhe wird bevorzugt über vorhandene Messdaten der dermalen und inhalativen Exposition ermittelt. Liegen keine Messdaten vor, stehen unterschiedliche Expositionsmodelle zur Verfügung.

In der abschließenden Risikobewertung wird die Höhe der Exposition mit dem für die jeweilige Expositionsdauer passenden toxikologischen Grenzwert verglichen (s. Abb. 1). Liegt die Exposition unterhalb des Grenzwertes, kann eine Genehmigung aus gesundheitlicher Sicht ausgesprochen werden. Wird der Grenzwert durch die Exposition überschritten, wird zunächst geprüft, ob durch Risikominderungsmaßnahmen wie z. B. technische Lüftung oder persönliche Schutzausrüstung die Exposition unter den Grenzwert vermindert werden kann. Ist dies nicht der Fall, ist eine sichere Verwendung nicht gewährleistet und eine Genehmigung wird versagt.

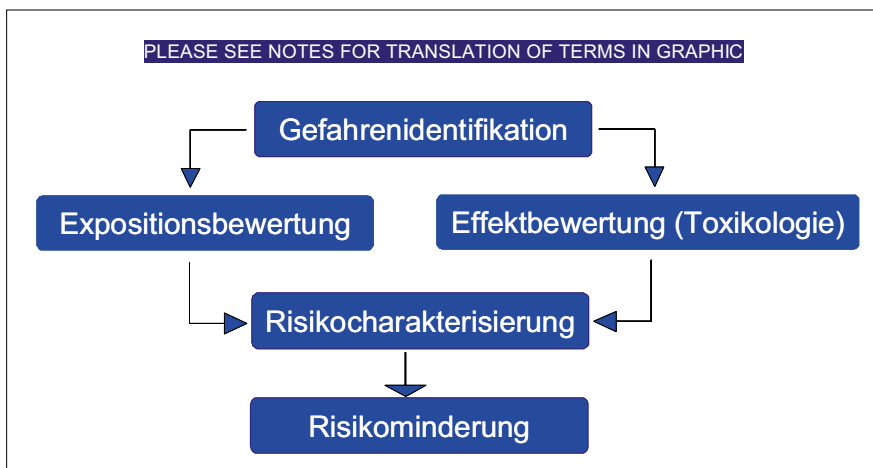


Abb. 1: Risikobewertung und Risikomanagement (Risikominderung). Vereinfachte Darstellung nach Van Leeuwen (1995).

Eine Liste der genehmigten Wirkstoffe ist auf der Internetseite der EU-Kommission zu finden⁴.

Zulassungsverfahren für Biozidprodukte

Nach erfolgter Wirkstoffgenehmigung muss ein den Wirkstoff enthaltendes Produkt innerhalb einer bestimmten Frist in den EU-Mitgliedsstaaten, in denen eine Vermarktung vorgesehen ist, zugelassen werden, um im Fall der Neuwirkstoffe erstmalig oder im Fall von Altwirkstoffen weiterhin verwendet werden zu dürfen.

Für die Produktzulassung sind Informationen zum Produkt durch den Antragsteller vorzulegen. Für im Produkt verwendete Wirkstoffe werden Daten aus dem Wirkstoffverfahren herangezogen. Auch bei der Produktzulassung erfolgt die gesundheitliche Bewertung für Verbraucher durch das BfR. In Bezug auf den Arbeitsschutz formuliert die BAuA bei identifizierten Risiken Risikominderungsmaßnahmen. Diese können das Produkt oder bestimmte Verwendungsarten betreffen. Des Weiteren gibt die BAuA vor, unter welchen Bedingungen das Produkt sicher am Arbeitsplatz verwendet werden kann. Diese Anwendungsbedingungen muss der Zulassungsinhaber auf dem Etikett bzw. einer Gebrauchsanweisung an den berufsmäßigen Verwender weitergeben.

Nicht alle beantragten Produkte werden aus unterschiedlichen Gründen eine Zulassung erhalten. Somit werden am Ende des Zulassungsverfahrens nicht alle zurzeit auf dem Markt befindlichen Biozidprodukte zur Verfügung stehen.

Da die Wirkstoffbewertung noch nicht abgeschlossen ist, befinden sich zum heutigen Zeitpunkt überwiegend Produkte auf dem Markt, die noch nicht im Zulassungsverfahren geprüft wurden. Dennoch ist der berufsmäßige Verwender geschützt, wenn dieser die Regelungen der Gefahrstoffverordnung beachtet⁴.

Ob es sich um ein zugelassenes Produkt handelt, erkennt man auf dem Etikett an der Zulassungsnummer. Befindet sich auf dem Etikett eine Registriernummer bestehend aus einem Buchstaben (N-) und einer fünfstelligen Nummer, handelt es sich um ein Biozidpro-

dukt, das für den deutschen Markt gemeldet ist, aber noch nicht im Rahmen einer Zulassung bewertet wurde. Eine aktuelle Liste der bisher in Deutschland zugelassenen Biozidprodukte befindet sich auf der Homepage der BAuA⁵. Ein Verzeichnis der in Deutschland gemeldeten Produkte befindet sich ebenfalls dort⁶.

„Altlasten“ durch nicht (mehr) genehmigte Wirkstoffe

Da die Bewertungsverfahren für Biozide noch nicht abgeschlossen wurden, sind viele Wirkstoffe zurzeit noch nicht abschließend bewertet und zugelassen. Darüber hinaus ist gerade im Umgang mit Exponaten noch mit einer Exposition gegenüber nicht genehmigten Wirkstoffen als persistente „Altlasten“ zu rechnen, wie z. B. Organophosphate oder Schwermetall-haltige Biozide. Da zu diesen teilweise seit Dekaden nicht mehr verwendeten Produkten in aller Regel keine tragfähigen toxikologischen Daten zur Ableitung von Grenzwerten vorliegen ist eine Risikobewertung wie im Biozidverfahren üblich nicht durchführbar. Bei Verdacht, dass „Altlasten“ mit gefährlichen Eigenschaften beim Umgang mit den Exponaten auftreten können, ist allerdings immer eine entsprechende Gefährdungsbeurteilung nach § 6 der Gefahrstoffverordnung⁶ durchzuführen. Die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 400: *Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen* beschreibt im Detail die Vorgehensweisen zur Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung. Ergänzend sind u. a. die TRGS 401: *Gefährdung durch Hautkontakt Ermittlung – Beurteilung – Maßnahmen* und TRGS 402: *Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition* zu berücksichtigen⁷.

-
1. Richtlinie 98/8/EG vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten. Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften vom 24.4.98, L 123/1; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:123:0001:0063:DE:PDF>
 2. Verordnung (EU) 528/2012 des europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten. Amtsblatt der europäischen Union vom 27.6.2012, L 167/1, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:167:0001:0123:DE:PDF>
 3. Liste der genehmigten Wirkstoffe; http://ec.europa.eu/environment/biocides/annexi_and_ia.htm
 4. Gefahrstoffverordnung; <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Rechtstexte/Gefahrstoffverordnung.html>
 5. Liste der zugelassenen Biozidprodukte; http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Biozide/Produkt/Produktdatenbank_content.html
 6. Liste der gemeldeten Biozidprodukte; <http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Biozide/Produkt/Meldeverordnung.html>
 7. Liste der Technischen Regeln für Gefahrstoffe; <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS.html>

Nach wie vor stellt der Befall von Kunst und Kulturgut durch Schädlinge eine große Herausforderung dar. Historische Schädlingsbekämpfung, die seit dem 18. Jahrhundert durch Einbringung von toxischen Wirkstoffen den Schädlingsbefall zu verhindern suchte, offenbart heute zahlreiche Probleme. Durch die Einbringung toxischer Substanzen in die Materialien ist der einfache Umgang mit kontaminiertem Kulturgut nicht mehr gegeben.

Die verwendeten Wirkstoffe umfassen ein weites Spektrum unterschiedlicher Substanzen. Arsen-, Quecksilber-, und auch Bleiverbindungen wurden ebenso zur Bekämpfung eingesetzt wie chlororganische Verbindungen (DDT, PCP, Lindan, Eulan, Methoxychlor, Permethrin) oder Triphenylmethane, Sulfonamid-Derivate, Diphenyl-Harnstoff-Derivate und Phosphoniumsalze. Wann welche Wirkstoffe in welchen Mengen tatsächlich eingesetzt wurden, ist selten dokumentiert. Somit sind die Risiken für die Gesundheit der Beschäftigten bzw. eventuelle Beeinträchtigungen für die Kunstwerke nach bisherigem Kenntnisstand nicht abzuschätzen. Spezielle Untersuchungsverfahren dokumentieren, dass oft mehrere Generationen von bioziden Wirkstoffen Verwendung fanden.

Die in dieser Publikation vorgestellten Beiträge verdeutlichen, dass der Umgang mit diesen „Altlasten“ eine gemeinschaftliche Aufgabe ist, die eine transdisziplinäre Zusammenarbeit von Restauratoren, Kuratoren, Naturwissenschaftlern und Medizinern erfordert. Allein das Beispiel aus dem Deutschen Historischen Museum dokumentiert hier eindrücklich, dass nur ein transparentes und offenes Miteinander Handlungshilfen und geeignete Maßnahmenkataloge in Aussicht stellt, um der Abwendung gesundheitlicher Risiken aber auch dem dauerhaften Erhalt von Kunst- und Kulturgut Rechnung zu tragen. Transparentes und offenes Miteinander meint hier die kritische Diskussion zwischen Restauratoren und Kuratoren, die realistische Einschätzung von Möglichkeiten und Grenzen naturwissenschaftlicher Analyseverfahren sowie die gesundheitliche bzw. arbeitsmedizinische Bewertung der bioziden Wirkstoffe.

Der Fragenkatalog, der durch das Vorhandensein von toxischen Verbindungen in den Sammlungsbeständen vieler Museen aufgeworfen wird, ist vielfältig. Über die Fragen nach dem „was“ und „wieviel“ Verwendung fand, ist vor allem der vorbeugende Gesundheitsschutz ein viel diskutiertes Thema. Hier ist natürlich die Einschätzung des Risikopotentials von besonderer Bedeutung: handelt es sich um schwerflüchtige Verbindungen, die weniger die Raumluft aber dafür Stäube und die Objekte selbst belasten? Wurden leichter flüchtige Substanzen eingesetzt, wie beispielsweise Naphthalin oder Lindan, die teilweise in erheblichen Mengen in der Raumluft nachweisbar sind? Sollten die verwendeten Biozide aus den Artefakten wieder entfernt werden, da sie nicht nur eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen, sondern vielmehr das Objekt selbst belasten? Welches ist das geeignete, d. h. das wirkungsvollste und gleichzeitig behutsamste Dekontaminationsverfahren? Und was passiert letztendlich mit den dekontaminierten Stücken?

Ein verantwortungsbewusster Umgang mit schadstoffkontaminiertem Kulturgut erfordert viel gemeinschaftliche Arbeit, viel Zeit und damit viel Geld. Im Falle knapper Kassen ist gerade der letztgenannte Punkt von großer Bedeutung. Dieser oftmals limitierende Faktor darf aber nicht dazu führen, das Problem „totzuschweigen“ und die belasteten Kulturgüter der Öffentlichkeit zu entziehen. Daher ist die Pilotstudie der Textilsammlung des Deutschen Historischen Museums als richtungsweisende Anregung zu werten, der weitere Sammlungen folgen sollten.

Die Textilrestauratorinnen im Deutschen Historischen Museum sehen ihre Arbeit an den Objekten gelassen, denn „inzwischen werden wir nicht mehr belächelt, wenn wir in unserer Schutzkleidung – Astronauten gleich – beim Ausstellungsauf- und -abbau tätig sind“. Das Vorhandensein gesundheitsschädlicher Substanzen im Objekt findet dank Forschung und Aufklärung zunehmend Akzeptanz und die wird angesichts der vielen verarbeiteten Kunststoffe im 21. Jahrhundert gewiss auch nicht mehr abnehmen.