

gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

## Modellhafte Dekontamination biozidbelasteter Kulturgüter auf organischer Basis durch den Einsatz neuer Laser- und Plasmareinigungstechnologien am Beispiel der Goldenen Kutsche im Schlossmuseum Sondershausen

Abschlussbericht des DBU-Projektes AZ 32593-01



Vorgelegt von INNOVENT e.V., Jena, und der Bundesanstalt für  
Materialforschung und -prüfung, Berlin



**Modellhafte Dekontamination biozidbelasteter Kulturgüter auf organischer Basis durch Einsatz neuer Laser- und Plasmareinigungstechnologien am Beispiel der Goldenen Kutsche im Schlossmuseum Sondershausen**

Abschlussbericht zum Projekt AZ 32593/01,  
gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Ein Kooperationsprojekt zwischen

**INNOVENT e.V. Technologieentwicklung**

Fachbereich Oberflächentechnik  
Prüssingstraße 27 B  
07745 Jena

und

**Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)**

Fachbereich 6.4 Technologien mit Nanowerkstoffen  
Unter den Eichen 44-46  
12203 Berlin

Mit Unterstützung des  
**Schlossmuseums Sondershausen**  
99706 Sondershausen (Thüringen)

Laufzeit: 1.5.2015 – 31.3.2017

**Projektteam:**

Constanze Roth, Oliver Beier, Dr. Annett Hartmann, Dr. Katrin Pawlik, Dr. Andreas Pfuch; Dr. Bernd Grünler (alle INNOVENT e.V.);  
Birgit Angelika Schmidt, Simone Pentzien, Andrea Conradi, Dr. Jörg Krüger (alle BAM, Berlin);  
Carolin Richter, Bettina Bärnighausen, Christa Hirschler (alle Schlossmuseum Sondershausen)

Jena, Juni 2016

Foto Titel: INNOVENT e.V.

## Inhaltsverzeichnis

1. **Kurzfassung des Projektberichts**
2. **Anlass und Zielsetzung des Projekts**
3. **Arbeitsschritte und Ergebnisse der Atmosphärendruckplasmabehandlung**
  - 3.1 Auswahl und Voruntersuchungen der Probekörper
    - 3.1.1 *Alt belastetes Originalmaterial*
    - 3.1.2 *Neu hergestellte Probekörper*
    - 3.1.3 *Nachstellung von „Hylotox 59“ zur definierten Probenbelastung*
    - 3.1.4 *Ergebnisse*
  - 3.2 Auswahl geeigneter Freistrahlasma-Systeme an Atmosphärendruck
    - 3.2.1 *Behandlung der kontaminierten Oberflächen mit Freistrahlasma*
    - 3.2.2 *Ergebnisse*
  - 3.3 Parameterstudie zum Nachweis des DDT-Abbaus mittels Plasma
    - 3.3.1 *Einsatz verschiedener Prozessgase*
    - 3.3.2 *Plasmabehandlung auf alt belasteten und neuen Probekörpern*
    - 3.3.3 *Abbauraten der Substanz DDT*
    - 3.3.4 *Ergebnisse*
    - 3.3.5 *Handlungsempfehlungen für den Einsatz von Plasmaquellen auf kontaminierten Holzoberflächen*
  - 3.4 Analyse der Testflächen auf gesundheitsbelastende Verbindungen
    - 3.4.1 *Substanznachweis mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie*
    - 3.4.2 *Ergebnisse*
  - 3.5 Einfluss einer Plasmabehandlung auf die Oberfläche vergoldeter und farblich gefasster Holzoberflächen
    - 3.5.1 *Plasmabehandlung auf farbig gefassten und vergoldeten Oberflächen*
    - 3.5.2 *Ergebnisse*
  - 3.6 Temperaturmessungen der Plasmabehandlung auf Holzoberflächen
    - 3.6.1 *Methode Temperaturnachweis*
    - 3.6.2 *Ergebnis*
4. **Arbeitsschritte und Ergebnisse der Puls laserbehandlung**
  - 4.1 Auswahl der Probekörper
  - 4.2 Verwendete Lasertechnik
    - 4.2.1 *Kurzpuls laser (Nanosekunden-Pulsdauer)*
    - 4.2.2 *Ultrapuls laser (Femtosekunden-Pulsdauer)*
    - 4.2.3 *Ermittlung des Laser-Arbeitsbereichs*
  - 4.3 Röntgenfluoreszenzanalytik und optische Mikroskopie
    - 4.3.1 *Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)*
    - 4.3.2 *Optische Mikroskopie (OM)*
  - 4.4 Bearbeitungsergebnisse mit Kurzpuls laserstrahlung
    - 4.4.1 *Untersuchungen an kontaminiertem Altholz*
    - 4.4.2 *Untersuchungen an Vergoldungen auf Holz*
    - 4.4.3 *Untersuchungen an Farbfassungen*

4.5 Bearbeitungsergebnisse mit Ultrakurzpuls-Laserstrahlung

4.5.1 *Untersuchungen an kontaminiertem Altholz*

4.5.2 *Untersuchungen an Vergoldungen auf Holz*

4.5.3 *Untersuchungen an Farbfassungen*

5 Diskussion

6 Öffentlichkeitsarbeit

7 Fazit

8 Danksagung

9 Literaturangaben

10 Anlagen

10.1 *Dokumentation Raumluftmessung*

10.2 *Dokumentation Sammelstaubanalyse*

10.3 *Einladung Abschlusskolloquium*

10.4 *Projekt-Paper für den Tagungsband zur LACONA #11 – Konferenz, 19.-22.9.2016 in Krakau*

## 1. Kurzfassung

Im Folgenden werden die Ergebnisse eines Kooperationsprojektes zwischen der wirtschaftsnahen Forschungseinrichtung INNOVENT e.V. (Jena) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, vorgestellt. Ziel der Untersuchungen war es, zu prüfen, ob sich die neuartigen Puls laser- und Atmosphärendruckplasma-Technologien (ADP) zur Reinigung ungefasster, mit dem Holzschutzmittel „Hylotox 59“ kontaminierter Holzoberflächen von Kunst- und Kulturgütern eignen. Die chlororganischen Inhaltsstoffe DDT, Lindan und Pentachlorphenol sind gesundheitsschädlich und teilweise krebserregend. Die Rückstände des Holzschutzmittels sind durch glitzernde Kristallstrukturen sichtbar und gelangen über die Luft in die Atmosphäre. Treten sie in hohen Konzentrationen auf, stellen sie für Mitarbeiter in Museen sowie Restauratoren, Gebäudesanierer u.v.a. eine gesundheitliche Belastung dar. Eine Dekontaminierung ist daher dringend erwünscht. Ziel beider Verfahren war es, die kristallinen Rückstände zu entfernen.

Stellvertretend für die Vielzahl an kontaminierten Objekten wurde für das Projekt die ebenfalls mit Hylotox 59 behandelte Goldene Kutsche aus dem Schlossmuseum Sondershausen in Thüringen als Beispiel ausgewählt. Die Prunkkarosse aus dem frühen 18. Jahrhundert stellt ein national bedeutendes Kulturgut dar und weist die kristallinen Rückstände auf.

Es wurden je drei unterschiedliche Plasma- und Lasersysteme geprüft und die Parameter ermittelt, die zu einer maximalen Dekontaminierung bei minimaler Belastung der sensiblen Objekte führen. Die Tests wurden an alt belastetem Originalmaterial und im Labor hergestellten Probekörpern aus Buchenholz furnier durchgeführt. Das Originalmaterial wurde mit Unterstützung des Schlossmuseums Sondershausen zusammengetragen.

Die Analyse der Probekörper und die Schadstoffbestimmung erfolgte mittels Infrarot-Spektroskopie (IR), Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS) und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA). Für weitere Analysezwecke fand eine Raumluftmessung in der Großraumvitrine der Goldenen Kutsche durch das Entwicklungs- und Prüflabor Holztechnologie GmbH (EPH) aus Dresden statt. Außerdem wurde eine Sammelstaubprobe genommen und von der Firma Art Detox GmbH ausgewertet. Sie ergab eine bedenkliche Belastung durch die Substanzen DDT und Arsen, wobei die Arsen-Belastung nicht Gegenstand dieses Projektvorhabens war. Der Nachweis der DDT-Kontaminierung war damit aber erbracht. Deshalb erfolgte bei der Herstellung, Behandlung und Auswertung des Originalmaterials und der Probekörper eine Konzentration auf die DDT-Kontamination.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sowohl die eingesetzte Puls laser- als auch die Plasmatechnologie zur Reduktion der Giftstoffe auf den hölzernen Oberflächen führt. Die kristallinen Rückstände konnten entfernt werden. Unter Verwendung definierter Parameter ist eine Reduktion der Substanz DDT nach der Atmosphärendruckplasmabehandlung des Originalmaterials und der Probekörper um bis zu 75% mittels GC/MS gemessen wurden. Mit Femtosekunden-Laserpulsen (30 fs Dauer, 800 nm Wellenlänge) konnte mit Energiedichten im Bereich von  $0,1 \text{ J/cm}^2$  und zehn Pulsen pro Probenstelle an kontaminierten Althölzern eine Verminderung der Oberflächen-Chlorkonzentration um 75% erreicht werden, wobei die Chlormessung mittels RFA erfolgte. Nanosekundenlaserbestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen führte zu Abreicherungsraten von bis zu 70% bei höheren Energiedichten von  $0,4 \text{ J/cm}^2$  (1064 nm, 10 ns) und  $0,3 \text{ J/cm}^2$  (532 nm, 7 ns).

## 2. Anlass und Zielsetzung des Projektes

Die Goldene Kutsche aus dem Schlossmuseum Sondershausen gehört zu den kostbarsten Kulturgütern in der Thüringer Museumslandschaft und ist besonderes Zeugnis der barocken Hofkultur. Um 1710 für die Fürstenfamilie von Schwarzburg-Sondershausen erbaut<sup>1</sup>, wurde sie zum Schutz des Materials wie unzählig weitere Kulturgüter und Bauwerke aus Holz in der BRD und ehemaligen DDR mit dem inzwischen verbotenen Holzschutzmittel „Hylotox 59“ behandelt.



Abbildung 1: Die Goldene Kutsche aus dem Schlossmuseum Sondershausen (Foto: U. Kneise, Schlossmuseum Sondershausen).

Die chlororganischen Inhaltsstoffe DDT und Lindan sind gesundheitsschädlich und teilweise krebserregend. Die Rückstände des schwerflüchtigen DDTs sind durch glitzernde Kristallstrukturen sichtbar und gelangen über die Luft in die Atmosphäre (siehe Abbildung 2).

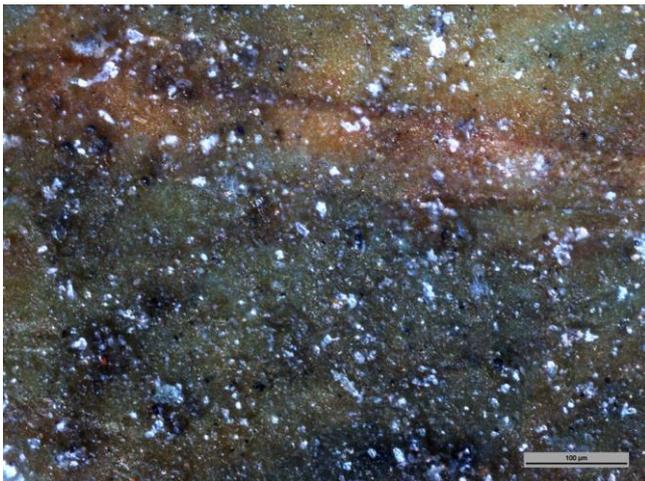


Abbildung 2: Farbfassung auf Holz (Orgelschleierbrett) mit „Ausblühungen“ von DDT-haltigem Holzschutzmittel (Foto: BAM).

<sup>1</sup> Bettina Bärnighausen / Hendrik Bärnighausen, Die Goldene Kutsche vom Schloss Sondershausen, Deutscher Kunstverlag, München 2001, S. 7.

Dieser Umstand erlaubt es Mitarbeitern von Museen und Restauratoren nur unter erschwerten Arbeitsbedingungen und unter Verwendung einer persönlichen Schutzausrüstung, ihrer Tätigkeit am Kunstobjekt nachzugehen. Das Biozid „Hylotox 59“ fand auch umfangreich Verwendung in historischen Gebäuden, zumeist Dachstühlen oder der Bestuhlung von Kirchen. Eine Dekontaminierung ist daher dringend von Seiten der Restaurierungs- und Denkmalpflegebranche erwünscht. Es gibt eine Vielzahl mechanischer und chemischer Dekontaminationsverfahren mit unterschiedlich starken Reinigungseffekten. Einen detaillierten Überblick geben Prof. Dr. Paul Zalewski und Helene Tello in der 2014 erschienenen Publikation zu Biozid-belasteten Kulturgütern.<sup>2</sup>

INNOVENT e.V. Technologieentwicklung hat in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, untersucht, inwiefern sich Pulslaser und Atmosphärendruckplasma (ADP) als ergänzendes Reinigungsinstrument insbesondere auf ungefassten, kontaminierten Holzoberflächen eignen. Ziel beider Verfahren ist es, die kristallinen Rückstände zu entfernen. Erstmals wurde das ADP-Verfahren für die Dekontaminierung von Biozid-belasteten Holzoberflächen verwendet. Die Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert.

### 3. Arbeitsschritte und Ergebnisse der Atmosphärendruckplasmabehandlung

INNOVENT besitzt eine hohe Kompetenz in der Anwendung von Plasmaverfahren zur Behandlung empfindlicher organischer Materialien wie beispielsweise textilen Wundmaterialien<sup>3</sup>, Holz<sup>4</sup> oder biologischen Oberflächen (Hautmodelle, Mikroorganismen)<sup>5</sup>.

Für das angestrebte Verfahren zur Dekontaminierung von Biozid-belasteten Kulturgütern wurde mittels eines Freistrahlasmas die Möglichkeit der Reinigung von organischen Insektiziden (wie das Holzschutzmittel „Hylotox 59“) untersucht. Bevor näher auf die einzelnen Arbeitsschritte eingegangen wird, soll an dieser Stelle das Atmosphärendruckplasmaverfahren und seine Wirkung beschrieben werden:

Beim Atmosphärendruckplasma-Verfahren wird eine Hochfrequenzentladung gezündet und das Plasma in Richtung der Substratoberfläche geführt, auf der die Interaktion und somit die Wirkung abläuft. Dabei gibt es verschiedene Arten von kalten Atmosphärendruckplasmen, die sich im Laufe der Zeit etabliert haben. Zu nennen wären hier etwa die Dielektrisch behinderte Entladung (DBE) oder sogenannte Freistrahlasmen. Ein Haupteinsatzzweck stellt die Aktivierung oder Feinreinigung von Oberflächen dar. Diese basiert auf der Wechselwirkung der zahlreichen, hochenergetischen Bestandteile des Plasmas (Elektronen, Ionen, Radikale,

---

<sup>2</sup> Paul Zalewski (Hg.), BIOZIDBELASTETE KULTURGÜTER - Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik. Bericht über das EU-/ESF-Projekt „Kleine und Mittlere Unternehmen und Wissenschaft im Dialog. Dekontamination von Kulturgütern.“, Europa Universität Viadrina, Frankfurt/Oder, 2014, S. 47 f. Im Folgenden kurz bezeichnet als Zalewski 2014.

<sup>3</sup> S. Spange, A. Pfuch, C. Wiegand, O. Beier, U. C. Hipler, B. Grünler  
Atmospheric pressure plasma CVD as a tool to functionalise wound dressings  
Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2015) 26:76, DOI 10.1007/s10856-015-5417-3

<sup>4</sup> S. Gerullis, A. Pfuch, S. Spange, F. Kettner, K. Plaschkies, P. Kosmachev, G. Volokitin, B. Grünler  
Antimikrobielle Beschichtungen auf Holz mittels Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition  
Holztechnologie 5/2016, S. 16 – 25

<sup>5</sup> C. Wiegand, S. Fink, O. Beier, K. Horn, A. Pfuch, A. Schimanski, B. Grünler, U. Hipler, P. Elsner  
Dose- and Time-Dependent Cellular Effects of Cold Atmospheric Pressure Plasma Evaluated in 3D Skin Models  
Skin Pharmacology and Physiology 29 2016 S. 257-265

Strahlung, Temperatur) mit der Oberfläche. Hierbei können organische Bindungen z.B. von Kunststoffoberflächen oder Verunreinigungen aufgebrochen werden. Die Möglichkeit der Herstellung von Beschichtungen stellt ein weiteres Einsatzgebiet der ADP dar und beruht zumeist auf dem Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition – CVD).

Für das Projekt wurde sich auf die Nutzung von Freistrahlasmen fokussiert, aufgrund der Möglichkeit der Behandlung von kleinflächigen und lokalen begrenzten Oberflächen. Die verwendete Plasmaquelle (Plasma MEF, Tigres GmbH) ist prinzipbedingt in Form einer zylindrischen Düse aufgebaut, in deren Innern die Hochfrequenzentladung brennt. Durch angelegte Druckluft kann dieses Plasma aus der Düse zum zu behandelnden Werkstück herausgeführt werden, wie es Abbildung 3 zeigt.

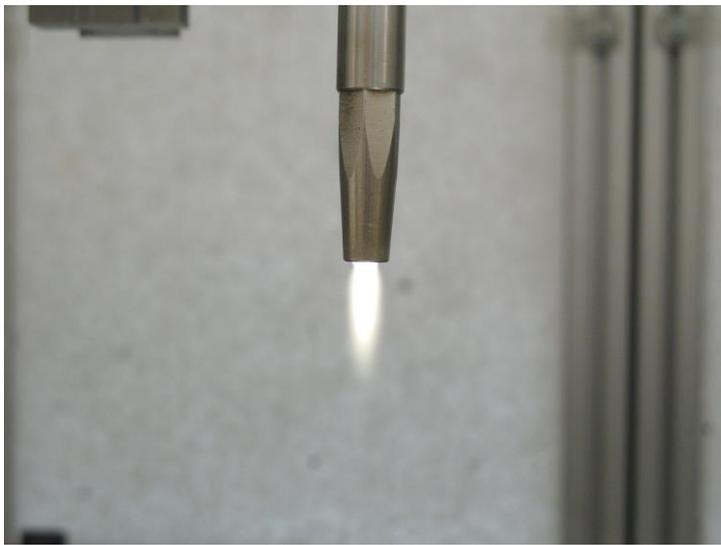


Abbildung 3: Freistrahlasmen – Plasma MEF der Fa. Tigres (Foto: INNOVENT).

Alternativ können aber auch andere Gase (z.B.  $N_2$  oder Ar) oder Gasgemische (z.B.  $N_2/H_2$ ) verwendet werden, womit sich die Plasmazusammensetzung in gewissen Grenzen verändern lässt, je nach Anforderung an das zu behandelnde Objekt.

### **3.1. Auswahl und Voruntersuchungen der Probekörper**

#### *3.1.1 Alt belastetes Originalmaterial*

Zu Beginn der Projektlaufzeit wurde das Probenmaterial zusammengetragen. Alt belastete Originalprobekörper stellte das Schlossmuseum Sondershausen sowie die Evangelische Kirchgemeinde Bad Frankenhausen bereit. Es wurde gemeinsam mit der Mitarbeiterin und Restauratorin des Schlossmuseums, Carolin Richter, ausgewählt. Das Material wies die charakteristischen kristallinen Ausblühungen an den Oberflächen auf, die auf eine „Hylotox 59“-Kontamination hindeuten. Eine Übersicht des alt belasteten Materials stellt Tabelle 1 dar.

Nr.	Objektabbildung	Inv.-Nr.	Beschreibung	Material	Zeitangabe
1		Kb 422	Leinwand-Rückseitenschutz	Vermutlich Fichtenholz, farbiges Klebeband; Maße ca. 200 x 70 x 4 mm	Um 1900
2		Kb 39	Zwei Fragmente Goldstuckrahmen	Stuck, vergoldet	Um 1910
3		ohne Nr.	Fragment Kutschengestell (Ansicht links)	Rotbuche, Rückstände Haftmittel	ca. 1710
4		ohne Nr.	Fragment Kutschengestell	Rotbuche, Rückstände Haftmittel	Ca. 1710
5		Orgel I	Plastischer Fruchtweig, Orgelprospekt Bad Frankenhausen	Lindenholz, polychrome Farbfassung aus dem 20. Jahrhundert  Maß: ca. 60 x 35 x 25 cm.	Korpus 18. Jahrhundert
6		Schleierbrett II J	Schleierbretter, Orgelprospekt Bad Frankenhausen	Lindenholz, Maß: ca. 40 x 15 x 3 cm.	Korpus 18. Jahrhundert, vergoldete und polychrome Farbfassung (20. Jh.),

Tabelle 1: Für Testzwecke zur Verfügung stehendes, alt belastetes Originalmaterial (Fotos (6): INNOVENT)

Für das alt belastete Originalmaterial lagen keine Nachweise einer Behandlung mit „Hylotox 59“ vor. Daher wurden für die Biozid-Bestimmung die Infrarot-Spektroskopie und

vergleichende Messungen mit GC/MS durchgeführt. So erbrachten den Nachweis, dass es sich bei den kristallinen Rückständen auf dem zur Verfügung gestellten Fragment der Goldenen Kutsche um DDT handelt, das Bestandteil von „Hylotox 59“ ist (vergleiche Abbildung 5). Die Strukturformel von DDT zeigt Abbildung 4.

Eine weitere Bestätigung der giftigen Rückstände DDT und Arsen wurde durch Probennahme und Auswertung von Sammelstaub möglich. Bei der vorab durchgeführten Raumluftmessung in der Vitrine der Goldenen Kutsche wurden keine bedenklichen Werte festgestellt (vergleiche Anhang 10.1 und 10.2, Auswertungen anbei).

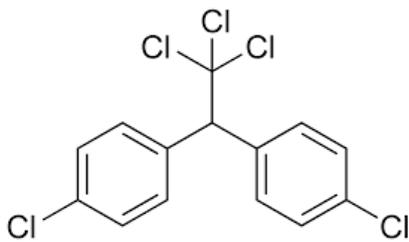


Abbildung 4: Strukturformel der Substanz DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan),  
Quelle: wikipedia.org.

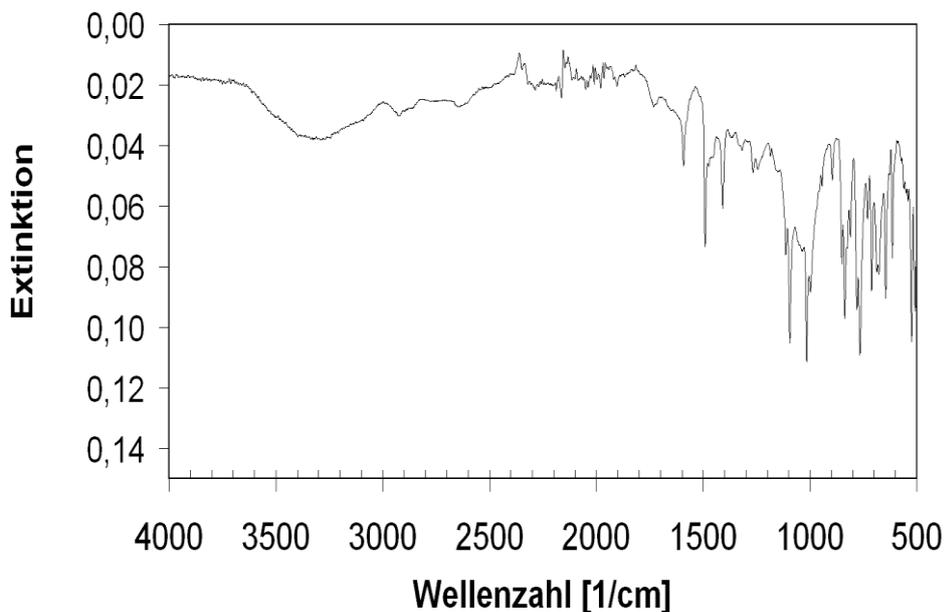


Abbildung 5: Ergebnis der IR-Untersuchung des kristallinen Belages auf dem Fragment der Goldenen Kutsche zeigt DDT.

### 3.1.2 Neu hergestellte Probekörper

Im späteren Verlauf des Projektes wurden im Labormaßstab Probekörper aus Buchenholz furnier hergestellt (der Korpus der Goldenen Kutsche besteht laut Aussagen der Mitarbeiter des Schlossmuseums überwiegend aus Rotbuche). Dies war notwendig, um

systematisch vor und nach der Plasmabehandlung vergleichbare Daten sammeln zu können. Dies war mit den vorhandenen, originalen Testmaterialien nicht möglich, da für eine systematische Untersuchung zu wenige Originalteile bereitgestellt wurden und die quantitative Menge der DDT-Rückstände auf den Originalproben von Probe zu Probe sehr starken Schwankungen unterworfen waren.

Die Probekörper sollten eine definierte DDT-Menge in der Größenordnung der Biozidbelastung auf den Originalteilen enthalten, die für die statistische Auswertung der Untersuchungen genutzt werden können. Die Probekörper waren ca. 20 x 15 mm groß und ca. 0,5 mm dick.

### 3.1.3 Nachstellung von „Hylotox 59“ zur definierten Probenbelastung

Nach umfangreicher Analyse und Vergleichsmessungen mit Hylotox 59-kontaminierten Kulturgütern konnte von INNOVENT ein Substanzgemisch hergestellt werden, welches in seiner Zusammensetzung einem „gealterten Hylotox 59“ nachempfunden wurde.

Insgesamt wurden etwa 450 Furnierblättchen mit einer definierten DDT-Menge von 30 µg belastet. Ziel dieser Nachstellung war, damit eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu realisieren und exakte Abbauraten bestimmen zu können.

Für die Auswertung der Probekörper aus Buchenholz furnier (Abbildung 6) wurden pro Parametersatz sechs Stück behandelt und analysiert, um einen statistisch gesicherten Mittelwert zu erhalten.

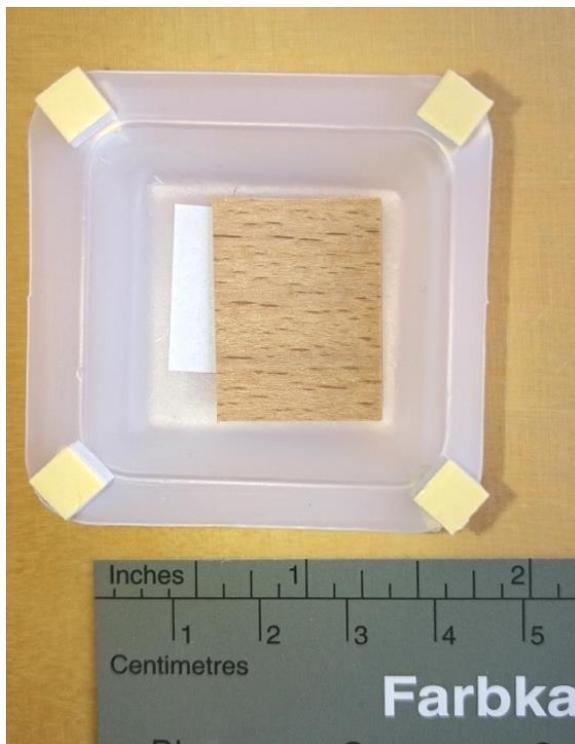


Abbildung 6: Die von INNOVENT hergestellten Probekörper aus Buchenholz furnier (Foto: INNOVENT).

Im Vorfeld der eigentlichen Analysen zum Abbau des Holzschutzmittels „Hylotox 59“ fanden weitere Voruntersuchungen statt. So wurde u.a. eine Methode zur Ermittlung der Oberflächentemperatur während der Plasmabehandlung entwickelt: Auf quadratische Deckplättchen aus Glas (ca. 15 x 15 mm) wurde eine definierte Menge Wachs aufgetragen. Da das Wachs mit ca. 110 °C einen ähnlich hohen Schmelzpunkt hat DDT konnte anhand der Qualität des Wachses nach der Plasmabehandlung nachvollzogen werden, ob der thermische Energieeintrag zu hoch (Wachs ist geschmolzen, also > 110 °C) oder angemessen war (Wachsoberfläche intakt, keine sichtbaren Veränderungen, < 110 °C). Damit wurde das Ziel verfolgt, die kristallinen, silbrig glitzernden Rückstände an der Oberfläche nicht durch die Plasmabehandlung zu verflüssigen und damit wieder in die Holzoberfläche zurückzudrängen, sondern eine gezielte Dekontaminierung zu erreichen. Dieses Vorgehen diente im Folgenden als Methode für die Abschätzung der Oberflächentemperatur für ein materialschonendes Verfahren, das den Originalzustand des Objektes möglichst unverändert ließ.

#### *3.1.4 Ergebnisse*

Die Verwendung von alt belastetem Originalmaterial zur Untersuchung der Dekontaminierung hölzerner Oberflächen mittels Plasmatechnologie war für dieses konkrete Vorhaben nicht zielführend. Für eine systematische Untersuchung standen zu wenige Originalteile zur Verfügung und die quantitative Menge der DDT-Rückstände auf den Originalproben war von Probe zu Probe sehr starken Schwankungen unterworfen. Um eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu realisieren und exakte Abbauraten bestimmen zu können, wurden neue Probeflächen aus Buchenfurnier hergestellt und mit einer definierten Menge eines „Hylotox 59“ chemisch nachempfundenen Produktes künstlich kontaminiert. Mit diesen Probekörpern konnten reproduzierbare Daten vor und nach der Plasmabehandlung gesammelt werden.

### **3.2 Auswahl geeigneter Freistrahlasma-Systeme an Atmosphärendruck**

#### *3.2.1 Behandlung der kontaminierten Oberflächen mit Freistrahlasma*

INNOVENT untersuchte für das Vorhaben zwei verschiedene Freistrahlasmasysteme, die für eine Anwendung auf organischen Oberflächen als geeignet erscheinen. Dazu zählen das *Plasma MEF-System* der Firma Tigres GmbH (Abbildung 7), sowie der *kINPen 11* der Firma neoplas tools GmbH (Abbildung 8). Das Plasmaverfahren DBE hat für dieses Projekt bewusst keine Anwendung gefunden, da es aufgrund des planaren Entladungscharakters für einen späteren Einsatz an überwiegend dreidimensionalen Objekten und Materialien nicht sinnvoll erschien. In diesem Arbeitspaket wurden Versuche zur Temperaturbelastung an ausgewählten Holzproben durchgeführt, um das Parameterfeld abzustecken, innerhalb dessen ein Arbeiten ohne signifikante Beschädigung der sensiblen Oberflächen möglich ist. Vordergründig war hierbei die Untersuchung des Wechselspiels zwischen eingebrachter Plasmaleistung, Arbeitsgas, Verfahrensgeschwindigkeit der Probekörper relativ zum

Plasmasystem, der Anzahl an Behandlungen, der Linienabstand beim Abrastern (mäanderförmig) und dem Abstand der Plasmadüse zur Holzoberfläche.

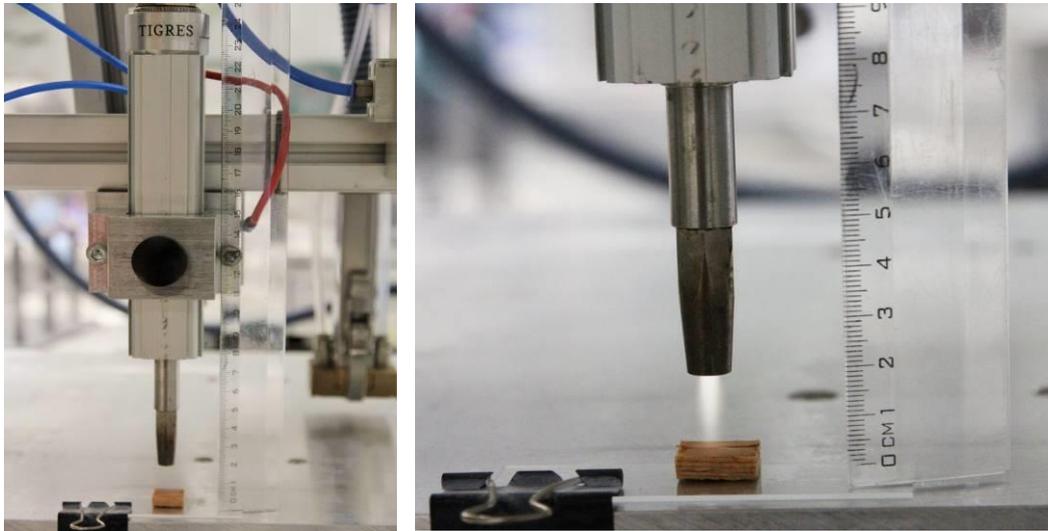


Abbildung 7: Plasma MEF (Tigres GmbH, Marschacht) mit Luft betrieben (Foto (2): INNOVENT).

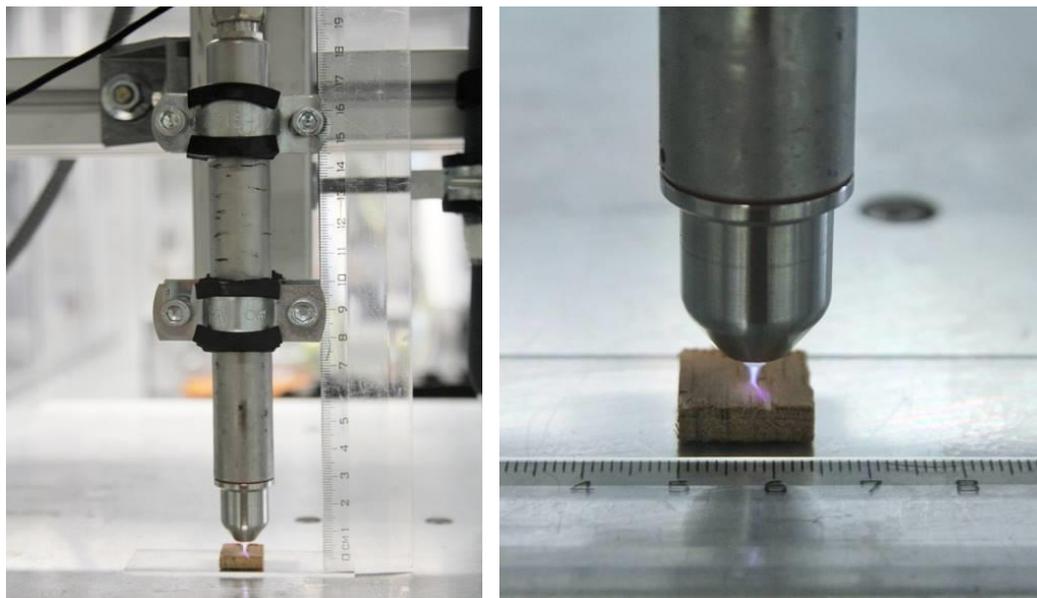


Abbildung 8: KINPen 11 (neoplas tools GmbH) mit Argon betrieben (Foto (2): INNOVENT).

### 3.2.2 Ergebnisse

Es wurden zwei Plasmaquellen ausgewählt, die für weiterführende Untersuchungen an kontaminierten Holzoberflächen als geeignet erschienen. Die folgenden Beispiele stellen die Rahmenbedingungen für einen nicht schädigenden Einsatz der Freistrahlasmasysteme auf hölzernen Oberflächen vor, die im Projekt Verwendung fanden:

### Beispiel 1 für die Atmosphärendruckplasma-Behandlungsparameter einer getesteten Quelle

Plasmagerät:	Plasma MEF der Fa. Tigres GmbH
Gasart :	Stickstoff
Leistung:	100 %
Modus:	gerastert
Geschwindigkeit:	50 mm/s
Raster:	3 mm
Abstand Substrat-Plasma	10 mm
Anzahl der Durchläufe:	3, 5 bzw. 7

### Beispiel 2 für die Atmosphärendruckplasma-Behandlungsparameter einer getesteten Quelle

Plasmagerät:	kINPen 11 der Fa. neotools GmbH
Gasart :	Stickstoff
Leistung:	100 %
Modus:	gerastert
Geschwindigkeit:	50 mm/s
Raster:	1 mm
Abstand Substrat-Plasma:	1-3 mm
Anzahl der Durchläufe:	3, 5 bzw. 7

## 3.3 Parameterstudie zum Nachweis des DDT-Abbaus mittels Plasma

### 3.3.1 Einsatz verschiedener Prozessgase

Der Abbau von DDT ist in starkem Maße von der umgebenden Gasatmosphäre abhängig. Wenn Sauerstoff zur Verfügung steht, entsteht im ersten Schritt vor allem DDE, unter reduzierenden Bedingungen überwiegt der Abbau zu DDD. Auch ein Einfluss der Temperatur wurde unter natürlichen Bedingungen beobachtet, indem ausgebrachtes DDT in tropischen Gebieten schneller nicht mehr nachweisbar wird. DDT in der Gasphase wird vor allem durch Hydroxyl-Radikale abgebaut.

In diesem Arbeitspaket wurden Untersuchungen vorgebracht, bei denen unterschiedliche Gase zur Plasmaanregung zum Einsatz kamen. Für den Bereich der oxidierenden Verfahren ist insbesondere die Wirksamkeit von Sauerstoffradikalen, Ozon und Hydroxylradikalen auf den Abbau des DDT zu testen. Je nach Prozessgas (z.B. Luft oder Stickstoff) werden systembedingt bspw. bestimmte reaktive Sauerstoffspezies ( $O^*$ ,  $OH^*$ ) oder Stickstoffspezies ( $NO^*$ ,  $N_2^*$ ,  $N_2^+$ ) während der Plasmaanregung generiert<sup>6</sup>, aber auch Verbindungen wie Ozon können in der Gasphase entstehen.

Aus Untersuchungen zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen ist bekannt, dass nach erfolgter Plasmaaktivierung an deren Oberflächen u.a. Hydroxylgruppen nachweisbar sind.<sup>7</sup>

---

<sup>6</sup> K. Horn, T. Schütte, T. Struppert, O. Beier, T. Tölke, N. Eckardt, A. Schimanski, B. Grünler  
Spectroscopic Plasma Monitoring deploying Quality and Process Control to Atmospheric Pressure Plasma Application  
Jahrbuch Oberflächentechnik, Bd. 68 (2012), Hrsg. R. Suchentrunk, Leuze Verlag Bad Saulgau, Germany, ISBN 978-3-87480-274-1, S. 85 – 97.

<sup>7</sup> A. Pfuch, S. Schiemann, I. Erler, A. Schimanski; „Haftung auf Kunststoffoberflächen“, Tagungsband der 2. Thür. Grenz- und Oberflächentage, 13./14.09.2006, Oberhof, S. 219-228.

Durch die hohe Konzentration reaktiver Sauerstoffspezies könnte das DDT entsprechend oxidiert werden.

### 3.3.2 Plasmabehandlung auf alt belasteten und neuen Probekörpern

Ziel der Plasmabehandlungen war eine maximale Dekontaminierung bei minimaler Belastung der hölzernen Oberflächen. Die ersten Untersuchungen wurden an der zur Verfügung gestellten, alt belasteten Holzleiste (Abbildung 9) aus dem Depot des Schlossmuseums Sondershausen durchgeführt. Dafür wurde die circa 20 cm lange Leiste halbiert, der eine Teil dem Berliner Team zur Verfügung gestellt und aus dem anderen Teil von INNOVENT etwa 30 kleine Stücke mit der Größe von circa 10 x 10 mm<sup>2</sup> zugeschnitten.

Pro Parametersatz der Plasmabehandlung, der sich aus der Variation von Prozessgas, Leistung, Behandlungsgeschwindigkeit, Behandlungsdauer und Rasterabstand zusammensetzte, wurde ein Holzstück verwendet und optisch bzw. mikroskopisch und mittels GC/MS-Analyse ausgewertet.



Abbildung 9: Leinwand-Rückseitenschutz (Foto: BAM).

Um den Einfluss des Gastromes auf die Reduktion der kristallinen Rückstände zu prüfen, wurde eine alt belastete Probefläche in einem Einzelversuch in zwei Schritten behandelt: Das linke Bild in Abbildung 10 zeigt kristalline Rückstände auf der Ausgangsoberfläche in Form kleiner, weißer Nadeln. Sie sind mit roten Kreisen markiert. Das mittlere Bild wurde aufgenommen, nachdem die Oberflächen mit dem unten genannten Parametersatz einmalig behandelt wurden, nur mit dem Prozessgas, aber ohne das Plasma zu zünden. Der austretende Gasstrom hat kaum weiße Kristallite weiter- oder abgetragen. Die Kristalle haften fest an der Oberfläche. Das rechte Bild wurde nach der Behandlung des Holzes mit dem gezündeten Plasma (gleicher Parametersatz) aufgenommen und zeigt eine deutliche Reduktion der kristallinen Rückstände aufgrund der Plasma-Oberflächen-Interaktion. Dabei wurde visuell keine thermische Schädigung des Holzes beobachtet.



Abbildung 10: Vergleich von Referenzprobe (links) mit DDT-Kristallen nach einer Oberflächen-Behandlung mit reinem Gasstrom (Mitte) und gezündetem Plasma (rechts). Fotos (3): INNOVENT.

### 3.3.3 Abbauraten der Substanz DDT

In einer ersten Versuchsreihe zur Bestimmung der Abbauraten für DDT wurden die originalen Probekörper der Holzleiste mit den oben aufgeführten Parametern des Plasma MEF Singlejets einmal behandelt. Anschließend wurden diese Proben mittels Headspace-GCMS hinsichtlich des DDT-Abbaus untersucht. Die Peakfläche der jeweiligen Referenzprobe wurde als Bezugspunkt für die Bestimmung der Abbauraten festgelegt.

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 2 kann festgestellt werden, dass die analysierten DDT-Mengen in den Proben nach der Plasmabehandlung signifikant geringer sind als im unbehandelten Probenmaterial. Der mit den o.g. Plasmametern erreichbare Behandlungseffekt liegt bei über 70%. Dabei zeichnete sich ab, dass die Abbauraten mit der Anzahl der Plasmadurchläufe steigt.

Probenbezeichnung	Einwaage	Peakfläche DDT	normierte Peakfläche auf 188 mg Einwaage	Abbauraten
Holz- 160216- Referenz zu <b>leicht</b>	188,66 mg	1.400.634	16 Toluoläquivalente	
Holz- 160216- <b>leicht</b> _3 Durchläufe	188,52 mg	565.263	7 Toluoläquivalente	<b>60%</b>
Holz- 170216- Referenz zu <b>mittel</b>	188,56 mg	2.434.838	28 Toluoläquivalente	
Holz- 170216- <b>mittel</b> _5 Durchläufe	188,12 mg	805.244	9 Toluoläquivalente	<b>67%</b>
Holz- 180216- Referenz zu <b>schwer</b>	188,12 mg	2.227.873	26 Toluoläquivalente	
Holz- 180216- <b>schwer</b> _7 Durchläufe	188,12 mg	528.866	6 Toluoläquivalente	<b>76%</b>

Tabelle 2: Auswertung der Peakflächen für DDT nach GC/MS-Analyse auf alt belastetem Originalmaterial.

Auf Grund der geringen Anzahl (30 Stück) von originalen Holzproben sowie der ungleichen Verteilung des DDTs auf der Holzoberfläche konnten mit den vorliegenden Originalproben keine systematischen Untersuchungen zur Validierung der Dekontaminationsraten, welche an den Originalproben festgestellt wurden, durchgeführt werden. Eine umfangreiche Variation der Plasmametern wäre auch nicht möglich gewesen.

Deshalb wurden in einer zweiten Versuchsserie die Untersuchungen zur DDT-Kontamination mittels Plasma an den oben beschriebenen Hylotox-behandelten Buchfurnierprobekörpern durchgeführt. Nach der jeweiligen Behandlung erfolgte die Bestimmung der DDT-Abbauraten mittels GC/MS-Messungen. Die Ergebnisse mit dem Plasma MEF Singlejet für verschiedene Prozessgase (Luft, Stickstoff, Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch mit 5% H<sub>2</sub>), einen Rasterabstand von 1 mm oder 3 mm und die Anzahl der Behandlungsdurchläufe sind in Tabelle 3 dargestellt. Für jeden Parameter wurden sechs Proben plasmabehandelt und anschließend analysiert. Die DDT-Peakfläche nach der Plasmabehandlung wurde mit der DDT-Peakfläche von nicht plasmabehandelten Referenzproben verglichen, die am selben Tag analysiert wurden wie die plasmabehandelten Probekörper. Somit konnten Alterungs- und Lagerungseffekte minimiert werden.

<b>Gasart</b>	<b>Raster in mm</b>	<b>Durchläufe</b>	<b>Mittelwert Abbaurrate</b>	<b>Standardabweichung Abbaurrate</b>
			<b>Gesamtmenge DDT</b>	<b>Gesamtmenge DDT</b>
Stickstoff	3	3	50%	14%
	3	5	35%	14%
	3	7	37%	10%
	3	10	65%	8%
	1	5	60%	6%
	1	7	65%	8%
	1	10	70%	9%
Stickstoff / Wasserstoff	3	1	29%	10%
	3	2	52%	12%
	3	3	51%	6%
Luft	3	3	52%	10%
	1	3	56%	21%
	1	5	51%	14%
	1	7	47%	18%

Tabelle 3: Auswertung der DDT-Peakflächen der Probekörper nach GC/MS-Analyse

### 3.3.4 Ergebnisse

Durch Variation des Prozessgases, dem Abstand zwischen den Behandlungslinien (Rasterabstand) und der Anzahl der Behandlungen (Durchläufe) konnten unterschiedliche DDT-Abbauraten erzielt werden. Zunächst zeigten alle verwendeten Gase eine DDT-Abbau. Für Luft war die Standardabweichung für die gleiche Menge an behandelten Proben am höchsten. Hier konnte beobachtet werden, dass neben Proben mit hohen Reduktionsraten mit mehr als 50% auch niedrige Raten von max. 20-30% auftreten. Im Gegensatz dazu ist bei Stickstoff die Standardabweichung unter den gleichen Bedingungen niedriger (siehe Tabelle 3 – Raster 1 mm), einhergehend mit einem Anstieg der Abbaurrate mit der Anzahl der Plasmabehandlungen (Erhöhung der Wechselwirkungszeiten - höherer Energieeintrag). Die besten Abbauergebnisse wurden für Stickstoff mit einem Abstand von 1 mm und zehn Behandlungsläufen erreicht. Mit diesen Parametern ist eine Reduzierung des DDT-Gesamt volumens auf den Probekörpern um 70% möglich. Diese Ergebnisse sind reproduzierbar und stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der behandelten Originalproben überein.

Bei der Verwendung des Gasgemischs Stickstoff-Wasserstoff wurde bereits nach drei Durchläufen und einem Rasterabstand von 3 mm eine DDT-Reduktion von über 50% erreicht. Hieraus lässt sich ableiten, dass dieses Prozessgas geeignet ist, eine DDT-Reduktion mit einer kürzeren Behandlungszeit umzusetzen. Auch mit dem Einsatz von Druckluft können vergleichbare DDT-Abbauraten erreicht werden. Allerdings wurde der Einsatz von Druckluft nicht weiter verfolgt, weil die Gegenwart von Sauerstoff während der Plasmabehandlung zum Schutz des Kulturgutes gemieden werden sollte.

### 3.3.5 Handlungsempfehlungen für den Einsatz von Plasmaquellen auf kontaminierten Holzoberflächen

In der letzten Sitzung des Fachbeirates wurde nicht nur die Konzentration auf die Behandlung ungenutzter Holzoberflächen empfohlen, sondern auch die Erstellung von Handlungsempfehlungen, die auf diesen Ergebnissen basieren. Diese sollten entsprechend der durchgeführten Plasma-Parameterstudie darstellen, unter welchen Bedingungen und mit welchen Quellen ein praktischer Einsatz möglich wäre. Dazu wurde noch eine dritte umfangreiche Versuchsserie durchgeführt. An Hand dieser Ergebnisse wurden die entsprechenden Handlungsempfehlungen abgeleitet. Die drei folgenden Abbildungen geben diese Handlungsempfehlungen wieder:

**kINPen 11:** Bei einem Millimeter Rasterabstand zwischen den Plasmabahnen wurde unter diesen Bedingungen eine maximale Oberflächentemperatur von 70°C ein Millimeter unter der Substratoberfläche mit dem Thermo-Element Typ K gemessen (vgl. Abbildung 11):

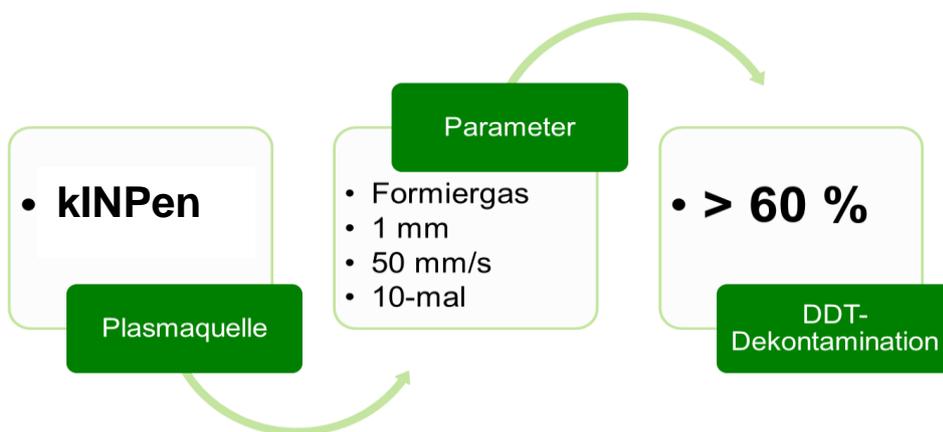


Abbildung 11: Darstellung der Plasmaparameter für kINPen 11 mit Stickstoff-Wasserstoff-Gasgemisch (im Bild kurz als „Formiergas“ bezeichnet). Grafik: INNOVENT.

**Plasma MEF:** Die erste Handlungsempfehlung für die TIGRES-Quelle verwendet ebenfalls einen Millimeter Abstand zwischen den Plasmabahnen. Unter diesen Bedingungen wurde ein Millimeter unter der Substratoberfläche eine maximale Oberflächentemperatur von 135°C mit dem Thermo-Element Typ K gemessen (vgl. Abbildung 12):

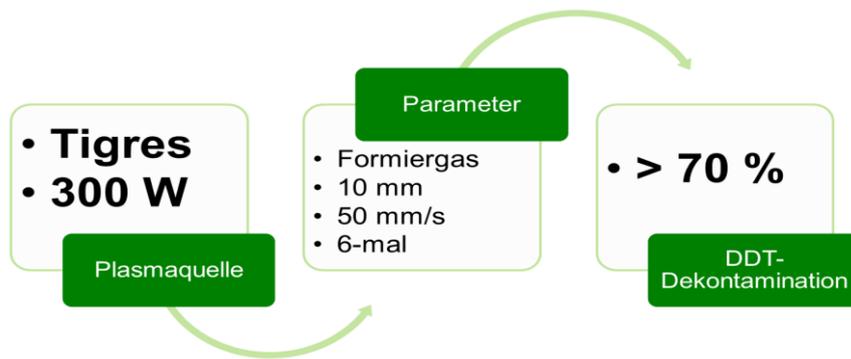


Abbildung 12: Darstellung der Plasmaparameter für MEF 300 Watt mit Stickstoff-Wasserstoff-Gasgemisch (im Bild kurz als „Formiergas“ bezeichnet). Grafik: INNOVENT.

Die zweite Handlungsempfehlung für die TIGRES-Quelle verwendet ebenfalls einen Millimeter Abstand zwischen den Plasmabahnen. Unter diesen Bedingungen wurde ein Millimeter unter der Substratoberfläche eine maximale Oberflächentemperatur von 120°C mit dem Thermo-Element Typ K gemessen (vgl. Abbildung 13):

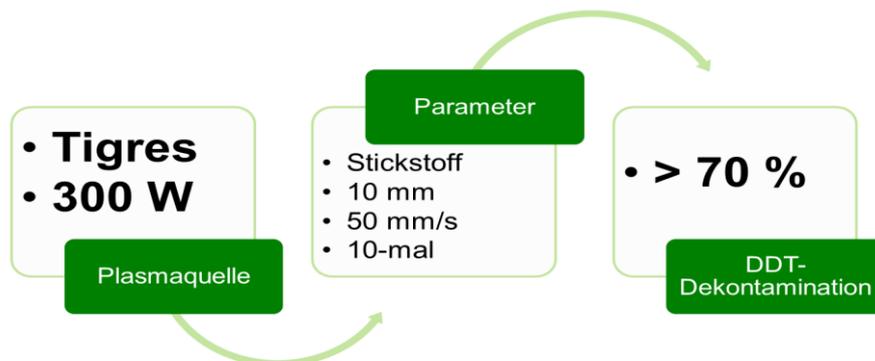


Abbildung 13: Darstellung der Plasmaparameter für MEF 300 Watt mit Stickstoff als Prozessgas. Grafik: INNOVENT.

### 3.4 Analyse der Testflächen auf gesundheitsbelastende Verbindungen

#### 3.4.1 Substanznachweis mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie

Der qualitative bzw. halbquantitative Nachweis der giftigen Substanzen DDT und Lindan aus dem Holzschutzmittel „Hylotox 59“ erfolgte bei INNOVENT mittels Headspace-GC/MS (Gaschromatographie mit Massenspektrometrie). Dabei werden vom Probenmaterial definierte Einwaagen (ca. 5 mg) in gasdichte Vials abgefüllt und verschlossen. Nach 30 min Temperierung bei 140 °C wird mittels einer Gasspritze aus dem Probenraum Gas entnommen und auf eine GC-Säule aufgegeben. Das Gasgemisch wird aufgetrennt und mit dem Massenspektrometer detektiert.

Im Anschluss wurde bei allen Analysen für die im Chromatogramm erhaltenen Peaks eine MS-Datenbanksuche durchgeführt, um die detektierten Peaks zu identifizieren. Zusätzlich wurden

die Referenzen DDT und Lindan einzeln vermessen. Durch Chromatogramm- und Spektrenvergleiche erfolgte die Bewertung der Gaszusammensetzung. Abbildung 14 zeigt die Übereinstimmung der drei Messpeaks von Hylotox 59 und dem Liegestaub von den Originalmaterialien Fruchtzweig und Schleierbrett. Abbildung 15 zeigt die Gerätetechnik.

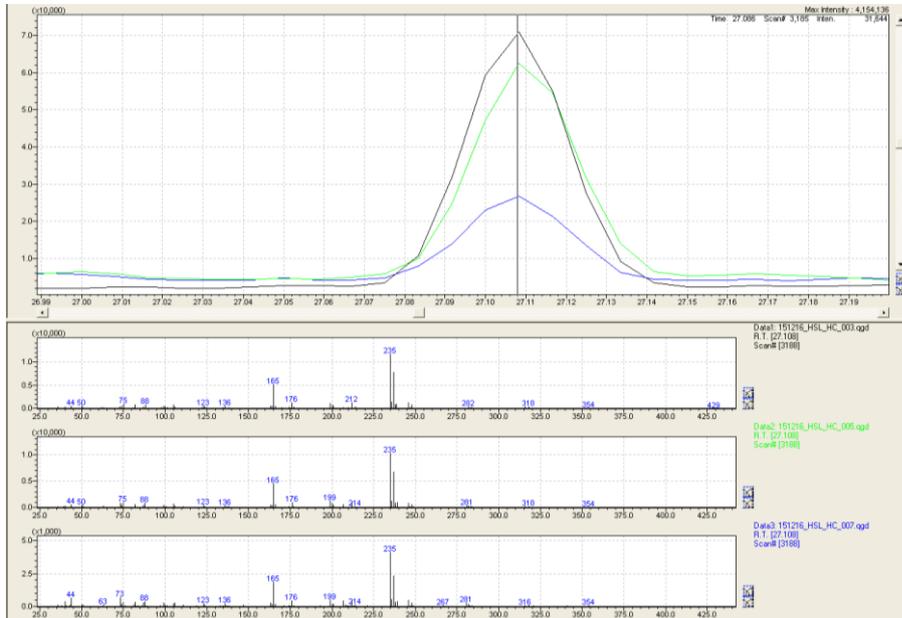


Abbildung 14: Headspace-GCMS-Chromatogramm-Ausschnitt für den Substanzpeak DDT-Vergleich von Hylotox 59 (schwarz) mit Liegestaub der Originalmaterialien Schleierbrett (grün) und Blütenzweig (blau).



Abbildung 15: Headspace-Gaschromatograph mit Massenspektrometrie (Foto: INNOVENT).

Um den Einfluss der Plasmabehandlung auf den Hylotoxabbau zu verifizieren, wurden entsprechende Headspace-GC/MS durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine Methodenentwicklung und -validierung durchgeführt, um möglichst aussagekräftige und reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten. In diesem Zusammenhang ist eine möglichst homogene Hylotox-Beaufschlagung der Probekörper zu gewährleisten. Zunächst werden Messungen an Referenz-Holzproben durchgeführt und validiert, in deren Ergebnis die statistischen Schwankungen innerhalb der Nullprobenserien erfasst werden konnten. Diese Werte und die zugehörigen Schwankungen dienen für die darauffolgenden Messungen an plasmabehandelten Proben als Start- bzw. Referenzwerte. Im weiteren Verlauf des Projektes

erfolgten, immer im Zusammenspiel mit den Arbeiten im Bereich der Plasmabehandlung, Untersuchungen an den plasmabehandelten Proben, die mit den Startwerten verglichen wurden. Diese analytischen Untersuchungen ermöglichten direkte quantitative Aussagen über die Effekte, die durch eine Plasmabehandlung generiert wurden.

### *3.4.2 Ergebnisse*

Die Analyse und Bestimmung der DDT-Abbauraten wurde mittels GC/MS-Messungen durchgeführt. In den alt belasteten Originalproben wurde überwiegend DDT analysiert, von der Substanz Lindan waren nur noch sehr geringe Spuren vorhanden.

Für die Analyse und Bestimmung der DDT-Reduktion wurden neue Probekörper mit einem nachgebildeten „Hylotox 59“ ausgewertet. Die DDT-Peakfläche nach der Plasmabehandlung wurde mit der DDT-Peakfläche von nicht plasmabehandelten Referenzproben verglichen, die am selben Tag analysiert wurden wie die plasmabehandelten Probekörper.

Es kann festgehalten werden, dass mittels GC/MS-Messungen die Substanzen DDT und Lindan analysiert und der Einfluss einer Plasmabehandlung auf den DDT-Abbau gemessen werden konnte.

## **3.5 Einfluss einer Plasmabehandlung auf die Oberfläche vergoldeter und farblich gefasster Holzoberflächen**

### *3.5.1 Plasmabehandlung auf farbig gefassten und vergoldeten Oberflächen*

In den Arbeitspaketen 3.1.3 und 3.1.4 wurden unterschiedliche Plasmaparameter auf ungefassten Holzoberflächen eingerichtet und untersucht. Diese Parameter sollten die Grundlage bilden für die weitaus anspruchsvolle Behandlung von farbig gefassten oder vergoldeten Holzoberflächen. Hier wurde bereits zu Beginn des Vorhabens vom Fachbeirat ein reduzierendes Plasmaverfahren für die Untersuchungen empfohlen, also die Verwendung eines inerten Prozessgases wie Stickstoff oder Argon. Damit sollten die chemischen Reaktionen zwischen Farbmittel, Substrat und Plasmabehandlung so gering wie möglich gehalten werden. Erste Voruntersuchungen wurden mit dem MEF Single-Plasmajet auf einem aus privatem Besitz für Testzwecke zur Verfügung gestellten Ölgemälde aus den 1950er Jahren durchgeführt. Hierfür wurden verschiedene Farbwert-Bereiche ausgewählt (unter anderem Rot, Orange, Blau, Schwarz), Farbwerte mit einem Colorimeter gemessen, mit den ermittelten Plasmaparametern des Freistrahlasplasmas MEF Singlejet behandelt und anschließend erneut gemessen.

### *3.5.2 Ergebnisse*

Zum Einfluss einer Plasmabehandlung auf die Oberfläche von vergoldeten und farblich gefassten Holzoberflächen liegen keine ausreichend belastbaren Daten vor.

Auf der zweiten Sitzung des Fachbeirates am 1. September 2016 wurden die Ergebnisse der Voruntersuchung mit dem MEF Singlejet-Plasma auf einem Ölgemälde aus den 50er Jahren vorgestellt. Bei der Diskussion kamen alle Teilnehmer des Treffens zu dem Schluss, dass die Plasmabehandlung auf farbig gefassten Oberflächen im verbleibenden Projektzeitraum nicht hinreichend untersucht werden kann. Der Fachbeirat empfahl dem Projektteam BAM &

INNOVENT, die verbleibende Projektzeit zu nutzen, um die bestehenden Ergebnisse auf ungefassten Holzoberflächen abzusichern, Handlungsempfehlungen abzuleiten und Anwendungsfelder darzulegen. Daraufhin wurden von INNOVENT keine weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Plasmabehandlung auf farbig gefasste oder vergoldete Oberflächen durchgeführt.

### **3.6 Temperaturmessungen der Plasmabehandlung auf Holzoberflächen**

#### *3.6.1 Methode Temperaturnachweis*

Zusätzlich zu dem oben beschriebenen Temperaturnachweis, der durch das Schmelzverhalten von mikrokristallinen Wachsen geführt wurde, fanden weitere Temperaturmessungen mit einem Thermo-Messgerät Typ K statt. Dazu wurden mehrere Dummies übereinander fixiert, um die Messspitze des Gerätes wie erforderlich einen Millimeter unter der Oberfläche des Furniers zu fixieren und die präparierten Probekörper mit den beiden Plasmaquellen MEF Singlejet und KinPen 11 in sechs bzw. zehn Durchläufen behandelt. Pro Quelle wurden drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert berechnet

#### *3.6.2 Ergebnisse*

In Kapitel 3.3.5 sind die gemessenen, maximalen Temperaturen bei definierten Parametern dargestellt. Die Messwerte sind abhängig vom gewählten Prozessgas, von der Anzahl und Tempo der Behandlungen sowie der eingetragenen Leistung durch die Plasmaquelle:

- kINPen 11: Bei einem Millimeter Rasterabstand zwischen den Plasmabahnen wurde unter definierten Bedingungen eine maximale Oberflächentemperatur von 70°C ein Millimeter unter der Substratoberflächen mit dem Thermo-Element Typ K gemessen.
- MEF Single-Plasmajet: Bei zehn Behandlungsdurchläufen wurde einen Millimeter unter der Substratoberfläche eine maximale Oberflächentemperatur von 135°C gemessen.

## 4 Arbeitsschritte und Ergebnisse der Puls laserbehandlung

Die von Lasern emittierte Strahlung besitzt einzigartige physikalische Eigenschaften, wodurch eine Vielzahl von Anwendungen möglich ist. Neben kontinuierlich strahlenden Hochleistungslasern, die erfolgreich z.B. für das Schneiden und Schweißen eingesetzt werden, sind gepulste Laser für Zwecke der Feinbearbeitung mit Strukturierungsmöglichkeiten bis auf Mikrometerebene tauglich. Der Einsatz derartiger Laser ist nicht auf technische Materialien beschränkt, sondern wurde bereits in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts erstmals für die Reinigung von Kunstobjekten angewendet. Das Prinzip des Reinigens und Freilegens von Oberflächen mittels Laserstrahlung beruht auf der selektiven Absorption der Laserstrahlung in der Kontaminationsschicht. Für einen Reinigungsprozess muss die Energie der Laserpulse in der Schicht absorbiert und in Folge umgehend in Wärme (Verdampfung) umgesetzt werden. Voraussetzung für einen erfolgreichen Lasereinsatz ist ein möglichst großer Unterschied zwischen den optischen Eigenschaften des zu erhaltenden originalen Objekts und der Verschmutzung bzw. Kontamination.

Während der Lasereinsatz an (anorganischen) Steinobjekten als etabliert gilt, steckt die Anwendung bei organischen Materialien (Papier, Pergament, Textilien, Holz) noch in den Kinderschuhen. An der BAM wurden im Vorfeld dieses Projektes Untersuchungen zur Auswahl passender Laserparameter für die Reinigung organischer Materialien durchgeführt, wobei neben Fallstudien<sup>8,9</sup> geeignete experimentelle Modellproben herangezogen wurden<sup>10,11</sup>, um die Gefährdung historischer Substanz zu vermeiden. Während der Laserreinigung werden Emissionsprodukte abgesaugt. Zur Beurteilung der mit dem Laser erzielten Ergebnisse wurden Licht- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Farbmessungen verwendet.<sup>10</sup>

Die DBU hat unter dem Aktenzeichen 20945 ein Projekt mit dem Titel „Modellhafte Beseitigung von Schadstoffen an biozidbelasteten Kulturgütern aus Holz unter Anwendung eines Lasergerätes (Sachsen)“ gefördert. Die Ergebnisse der vom Restaurierungsatelier Püschner durchgeführten Arbeiten sind im Internet unter <http://www.restaurierung-pueschner.de> gelistet. Dabei wurde nur eine Laserwellenlänge (1064 nm) zur Anwendung gebracht. Die Abreicherungswerte der Holzobjekte wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) durch Chlornachweis ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass das Laserreinigungsverfahren eine wirkungsvolle Ergänzung zur Oberflächendekontamination von ungefassten Objekten ist, eine Biozidabreicherung möglich ist, ohne eine unkontrollierte Mobilisierung des verbleibenden Wirkstoffanteils im Objekt auszulösen und der Abtrag am besten in Verbindung mit verschmutzten Oberflächen erfolgt. Von Seiten der Lasertechnik und des Chlornachweises mittels RFA wurde im hier beschriebenen Projekt an das Vorgängerprojekt systematisch angeschlossen. Es wurden

---

<sup>8</sup> S. Pentzien, I. Rabin, O. Hahn, J. Krüger, F. Kleber, F. Hollaus, M. Diem, and R. Sablatnig, *Can modern technologies defeat Nazi censorship?* In: J.-I. Park and J. Kim (Eds.), ACCV 2012 Workshops, Part II, Springer's Lecture Notes in Computer Science **7729**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013) 13–24

<sup>9</sup> M. Mäder, H. Holle, M. Schreiner, S. Pentzien, J. Krüger, and W. Kautek, *Traditional and laser cleaning methods of historic picture post cards*, In: J. Nimmrichter, W. Kautek, and M. Schreiner (Eds.), *Proceedings Lasers in the Conservation of Artworks VI (LACONA VI)*, Springer Proceedings in Physics **116** (2007) 281-286

<sup>10</sup> S. Pentzien, A. Conradi, R. Koter, and J. Krüger, *Cleaning of artificially soiled paper using nanosecond, picosecond and femtosecond laser pulses*, *Applied Physics A* **101** (2010) 441-446

<sup>11</sup> J. Krüger, S. Pentzien, and A. Conradi, *Cleaning of artificially soiled paper with 532-nm nanosecond laser radiation*, *Applied Physics A* **92** (2008) 179-183

Untersuchungen mit „konventionellen“ Nanosekunden-Laserpulsen im infraroten Spektralbereich (1064 nm) durchgeführt. Darüber hinaus wurden Nanosekundenlaserpulse auch im grünen Spektralbereich (532 nm) eingesetzt. Ein völlig neuer Aspekt für die Reinigung und Dekontaminierung von Holzoberflächen ist der Einsatz von ultrakurzen Laserpulsen mit einer Dauer von 30 Femtosekunden (fs) bei einer Mittenwellenlänge von 800 nm. Derartige ultrakurze Laserpulse zeichnen sich dadurch aus, dass bei Anwendungen in der Materialbearbeitung eine vernachlässigbare wärmebeeinflusste Zone entsteht und die gesamte Energie eines Pulses auf die Beseitigung der Kontamination konzentriert werden kann.<sup>12</sup>

#### 4.1. Auswahl der Probekörper

Für die Versuchsreihen wurden kontaminierte Althölzer mit natürlicher Biozidalterung ausgewählt. Aus dem Bestand des Schlossmuseums in Sondershausen (Thüringen) wurden für diesen Zweck holzsichtige Leisten eines Gemälderückseitenschutzes zur Verfügung gestellt. Diese Objekte sind hylotoxbelastet<sup>13</sup>. Sie weisen leichte Oberflächenverschmutzungen auf, und die kristallinen Ausblühungen sind auf den holzsichtigen Partien wie auch auf den blauen Papierklebestreifenresten eindeutig auszumachen. Abbildung 16 zeigt ein Beispiel einer holzsichtigen Leiste.



Abbildung 16: Holzartige Leiste eines Gemälderückseitenschutzes mit kristallinen Ausblühungen (Foto: BAM).

Weitere Untersuchungen konnten an polimentvergoldeten, ornamentalen Verzierungen eines Bilderrahmens, der keine sichtbaren kristallinen Ausblühungen aufweist, vorgenommen werden. Abbildung 17 stellt ein solches Objekt dar.

<sup>12</sup> J. Krüger and W. Kautek, *The femtosecond pulse laser: a new tool for micromachining*, Laser Physics **9** (1999) 30-40

<sup>13</sup> Freundliche mündliche Mitteilung der, für die Sammlung zuständigen, Restauratorin Carolin Richter vom 22.09.2015



Abbildung 17: Vergoldetes Zierrahmenelement, ohne erkennbare kristalline Ausblühungen (Foto: BAM).

Die Objektpalette wurde durch ein farblich-mehrschichtig gestaltetes Orgelschleierbrett, dessen Sichtfassung ölgebunden ist, ergänzt, wie es in Abbildung 18 gezeigt ist. Die Oberflächen sind durch einen „DDT-Kristallteppich“ überzogen. Die in Abbildung 2 dargestellte mikroskopische Vergrößerung veranschaulicht einen Ausschnitt der Oberfläche des Orgelschleierbrettes und dokumentiert diese Kristallausblühungen.



Abbildung 18: Gesamtansicht eines Orgelschleierbrettes mit Farbfassungen (Foto: BAM).

## 4.2 Verwendete Lasertechnik

### 4.2.1 Kurzpulslaser (Nanosekunden-Pulsdauer)

Nanosekunden-Laserpulse im infraroten und sichtbaren Spektralbereich wurden eingesetzt. Der an der BAM verwendete Prototyp einer Laserreinigungsanlage (Gesamtansicht in Abbildung 19) wurde in Zusammenarbeit mit der *Fa. Bauer+Mück* entwickelt. Strahlquelle ist ein Nd:YAG Festkörperlaser (DiNY pQ) der *Fa. IB Laser*, der bei einer Pulsfolgefrequenz von maximal 500 Hz und mit Pulsdauern von 7 ns bei einer Wellenlänge von 532 nm (grün) und 10 ns bei einer Wellenlänge von 1064 nm (infrarot) betrieben werden kann. Die Pulsenergien (in

der Regel werden  $<1$  mJ genutzt) werden mit einem Energiemessgerät *Nova* der *Fa. Ophir* ermittelt. Die Laserbestrahlung der Proben und das „Abfahren“ von definierten Probenflächen erfolgte mittels eines Galvanometer-Scanners und F-Theta-Optik. Der Laserspot wies in der Probenebene ein räumlich gaußförmiges Strahlprofil mit einem Gauß'schen Strahlradius (Distanz über welche die Maximalintensität auf ihren  $1/e^2$  Teil abfällt) von  $140\ \mu\text{m}$  (532 nm) und  $141\ \mu\text{m}$  (1064 nm) auf, wobei mit verschiedenen Objektiven fokussiert wurde. Die maximale Laserfluenz im Fokus ( $F_0$ ) wurde um mehr als eine Größenordnung für beide Wellenlängen variiert. Zwischen 1 und 100 Pulse pro Spot ( $N_{\text{eff}}$ ) wurden appliziert.



Abbildung 19: Kurzpuls-Laserreinigungsanlage (Foto: BAM).

Mit Hilfe einer Computersteuerung werden der zu bearbeitende Bereich auf den Proben ausgewählt und die Laserparameter eingestellt. Während der Laserbestrahlung ist der Bearbeitungsbereich geschlossen und auf einem Computerbildschirm kann der Prozess verfolgt werden. Die entstehenden Abtragprodukte werden abgesaugt.

#### 4.2.2 Ultrakurzpulslaser (Femtosekunden-Pulsdauer)

Das Ti:Saphir Ultrakurzpulslasersystem (*Femtolasers Compact Pro*) stellt Laserpulse mit einer Dauer von 30 fs bei einer Mittenwellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von maximal 1 kHz sowie Pulsenergien bis 1 mJ zur Verfügung. Die Laserpulsenergien wurden mittels eines pyroelektrischen Detektors (Coherent 3Σ mit Messkopf J-25LP-3A-2K) gemessen. Die Laserpulse wurden durch einen dielektrischen Spiegel mit 500 mm Brennweite fokussiert. Auf der Probenoberfläche wurde ein Laserstrahlradius ( $1/e^2$ ) von etwa  $40\ \mu\text{m}$  eingestellt. Die Relativbewegung zwischen Laserstrahl und Probe wurde durch präzise Linearsteller realisiert. Probenbereiche von  $5\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$  wurden so bearbeitet. Die Anzahl der Pulse pro Spot ( $N_{\text{eff}}$ ) wurde zwischen 5 und 10 variiert. Die Abbildung 20 zeigt das Lasersystem.



Abbildung 20: Ultrakurzpuls-Lasersystem mit Peripherie (Foto: BAM).

#### 4.2.3 Ermittlung des Laser-Arbeitsbereichs

In systematischen Versuchsreihen wurde für jeden Lasertyp der zur Reinigung der Objekte adäquate experimentelle Parametersatz ermittelt, der aus der Energiedichte (d.h. der Pulsenergie pro Fläche, angegeben in  $\text{J}/\text{cm}^2$ ) und der Anzahl von Pulsen pro Probenstelle ( $N_{\text{eff}}$ ) besteht. Der Arbeitsbereich liegt zwischen der Reinigungsschwelle von ca.  $0,03 \text{ J}/\text{cm}^2$  (siehe Referenz 10) und der Zerstörschwelle des Objektes. Am gleichen Objekt ist dieser Arbeitsbereich für verschiedene Lasertypen jeweils unterschiedlich.

### 4.3 Röntgenfluoreszenzanalytik und optische Mikroskopie

Komplementär zu den Arbeiten bei INNOVENT, bei denen GC/MS zur Anwendung kam, wurde an der BAM der Chlornachweis mit Röntgenfluoreszenzanalytik erbracht. Es wurde analog zum DBU-Vorgänger-Projekt „Modellhafte Beseitigung von Schadstoffen an biozidbelasteten Kulturgütern aus Holz unter Anwendung eines Lasergerätes (Sachsen)“ gearbeitet.

#### 4.3.1 Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)

Vor und nach dem Lasereinsatz wurde auf der gleichen Stelle der Probenoberfläche ein Chlornachweis mittels Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) erbracht. Aus dem Vorhandensein von Chlor wird auf die Existenz von DDT geschlossen. Aus der Differenz der Chlorsignale und mit einer entsprechenden Normierung wird die Chloranreicherung errechnet.

Ein *Fischer Scope XDAL XRF* (Helmut Fischer GmbH + Co KG, Sindelfingen) fand hierfür Verwendung. Es wurden energiedispersive Messungen durchgeführt. Die Röntgenquelle war mit einer Wolfram-Anode ausgestattet. In den Versuchsreihen wurde mit 10 kV Beschleunigungsspannung mit einem Nickelfilter angeregt und die Messspots wiesen einen Durchmesser von 0,7 mm auf. Die Messdauer betrug 60 Sekunden pro Spot. Im Durchschnitt war die Größe der gemessenen Holzoberflächen ca.  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ . Abhängig von Material und Anregung ist auch die Informationstiefe des Röntgenstrahls. Bei den vorliegenden

Probematerialien beträgt diese ca. 1 - 2 mm. Die Ergebnisse der RFA-Messungen wurden in Chlorverteilungsbildern veranschaulicht.

#### 4.3.2 Optische Mikroskopie (OM)

Zur Beurteilung der Ergebnisse des Lasereinsatzes wurden die zu behandelnden Oberflächen vor und nach der Laserbehandlung mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen dokumentiert. Ein konventionelles optisches Mikroskop (*Eclipse L200, Nikon*) fand hierfür Verwendung. Im Dunkelfeldmodus wurden Aufnahmen bei 5- bis 20-facher Vergrößerung ausgeführt.

### 4.4 Bearbeitungsergebnisse mit Kurzpuls Laserstrahlung

Die von den verantwortlichen Restauratoren und Museumsmitarbeitern bereitgestellten Untersuchungsobjekte wurden mittels Kurzpuls Laser behandelt. Es galt dabei einen Arbeitsbereich zu finden, in dem die Kontamination reduziert werden kann und gleichzeitig ein weitergehender Eingriff in das Objekt vermieden wird. Durch systematische Versuchsreihen sollte ein Parametersatz bestehend aus Energiedichte (d.h. Pulsenergie pro Fläche) und Anzahl von Pulsen pro Probenstelle ermittelt werden, bei dem eine Chlor-Abreicherung zu verzeichnen ist.

#### 4.4.1 Untersuchungen an kontaminiertem Altholz

Zunächst wurde der verwendete Nd:YAG-Laser bei 1064 nm Wellenlänge betrieben. Diese Experimente schlossen unmittelbar an das DBU-Projekt Az. 20945 an, bei dem ebenfalls ein Laser mit 1064 nm Wellenlänge eingesetzt wurde. Es wurden Pulse mit einer Dauer von 10 ns genutzt. Ein Beispiel für Probenmaterial ist in Abbildung 16 gezeigt.

Vor der Durchführung der eigentlichen Reinigungsexperimente mussten die Zerstörschwellen der Probenmaterialien ermittelt werden. Sie hängen von der Pulsdauer, der Wellenlänge und der Anzahl der Pulse pro Spot ab. Basierend auf früheren Reinigungsversuchen im Rahmen der Restaurierung einer mittelalterlichen Holzverkleidung einer Raumausstattung sollten Laserfluenzen auf Werte unter  $1,5 \text{ J/cm}^2$  für den Einsatz von 1064 nm Laserstrahlung und 6 ns Pulsdauer begrenzt werden, um mikroskopische Holzschäden zu vermeiden.<sup>14</sup> Die Verwendung von Energiedichten  $>100 \text{ J/cm}^2$  führt zu einem signifikanten Materialabtrag an Buchenprobekörpern.<sup>15</sup>

Die Abbildungen 21a und 21b zeigen die mittels RFA gewonnenen Chlorverteilungsbilder an einer holzsichtigen Oberfläche. Abbildung 21a dokumentiert die Auswahl der Flächen (A bis F) für den späteren Lasereinsatz, wobei besonders Bereiche mit erhöhten Chlorkonzentrationen ausgewählt wurden. Abbildung 21b visualisiert die Chlorkonzentration nach dem Einsatz von 10-ns Laserpulsen bei 1064 nm Wellenlänge, wobei auf den Feldern A bis F unterschiedliche Energiedichten zwischen  $0,4 \text{ J/cm}^2$  und  $0,8 \text{ J/cm}^2$  und Pulszahlen pro Spot zwischen 5 und 10

---

<sup>14</sup> G. Wiedemann, M. Schulz, J. Hauptmann, H.-G. Kuscha, S. Müller, M. Panzner, H. Wust, *Laser cleaning applied in the restoration of a medieval wooden panel chamber at Pirna*, Journal of Cultural Heritage **1** (2000) S247-S258

<sup>15</sup> M. Panzner, G. Wiedemann, K. Henneberg, R. Fischer, T. Wittke, *Experimental investigation of the laser ablation process on wood surfaces*, Applied Surface Science **127-129** (1998) 787-792

verwendet wurden. Diese Parameter liegen „oberhalb“ der Reinigungsschwelle und „unterhalb“ der Zerstörschwelle der getesteten Materialien. Abbildung 21 erfasst Materialveränderungen nach dem Lasereinsatz. Die Chlorkonzentrationen auf den laserbehandelten Flächen (im weißen Rahmen) in Abbildung 21b sind signifikant kleiner als die in Abbildung 21a vor dem Lasereinsatz. Chloranreicherungsraten im Bereich von 55 - 70 % wurden erzielt.

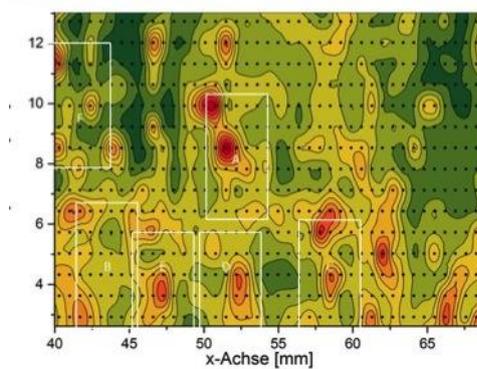


Abbildung 21a: Chlorverteilungsgrafik vor dem Lasereinsatz mit Markierung der geplanten Laserfelder (weiße Rahmen). Grafik: BAM.

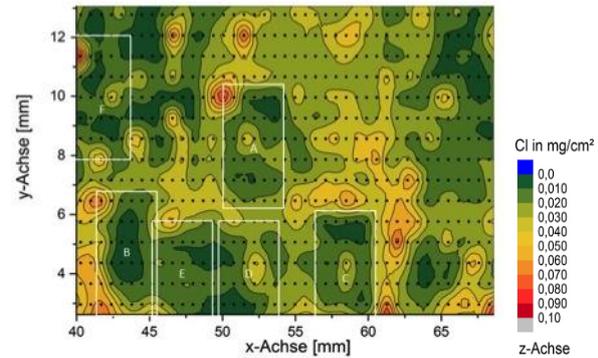


Abbildung 21b: Chlorverteilungsgrafik nach dem Lasereinsatz (10 ns, 1064 nm). Grafik: BAM.

Ergänzend zur RFA-Analytik dokumentieren die mikroskopischen Aufnahmen von Testfeld D vor (Abb. 22a) und nach (Abb. 22b) dem Lasereinsatz den „gelaserten“ Bereich mit den unter der Abbildung 22b genannten experimentellen Parametern. Ein gleichmäßiges Reinigungsergebnis ist erkennbar, wobei es zu keiner Zerstörung der Holzstruktur kommt. Ein geringer Anteil kristalliner Rückstände ist auch nach der Laserbehandlung auf den bearbeiteten Oberflächen vorhanden.

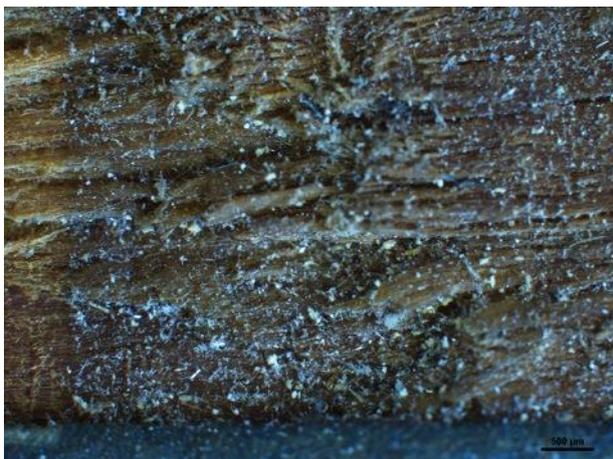


Abbildung 22a: Holzprobe vor dem Lasereinsatz. Größe des Messbalkens unten rechts: 500 µm. Bild: BAM.

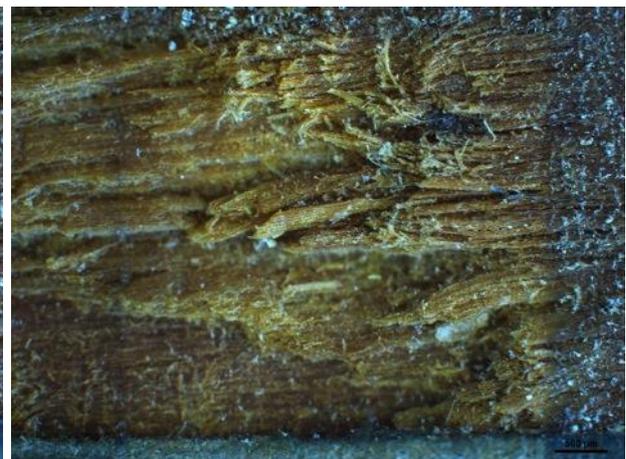


Abbildung 22b: Holzprobe nach dem Lasereinsatz (1064 nm,  $F_0 = 0,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $N_{\text{eff}} = 5$ ). Größe des Messbalkens unten rechts: 500 µm. Bild: BAM.

Die im Regelfall kleinere Zerstörschwelle des Objektes bei der kürzeren Wellenlänge von 532 nm stellt hier eine Limitierung der erzielbaren Abreicherungsraten dar. An einem Rohholz-Altteil der Goldenen Kutsche wurde eine Zerstörschwelle von  $0,4 \text{ J/cm}^2$  ermittelt. Mit Laserenergiedichten von  $0,3 \text{ J/cm}^2$  (bei  $N_{\text{eff}} = 20$ ) wurden hier Abreicherungsraten von bis zu

70% erzielt, die denen bei 1064-nm-Anwendung entsprechen. Mit moderaten Fluenzen um  $0,2 \text{ J/cm}^2$  wurden viel geringere Chlor-Abreicherungen im Bereich von 20% erzielt, wobei eine Pulsdauer von 7 ns angewendet wurde.

#### 4.4.2 Untersuchungen an Vergoldungen auf Holz

Es wurden mehrere Experimente auf vergoldeten Probekörpern (Beispiel in Abbildung 17) durchgeführt und dabei konnten gute Reinigungsergebnisse erzielt werden (Abbildung 23a). Eine Chlorreduzierung konnte nicht nachgewiesen werden, da im Probenmaterial nur Chlormengen nahe der Nachweisgrenze mittels RFA detektiert werden konnten. Ein homogenes Reinigungsergebnis mit einer intakten Goldschicht wurde unter Verwendung von Laserpulsen (1064 nm, 10 ns) mit  $F_0 = 0,2 \text{ J/cm}^2$  und  $N_{\text{eff}} = 5$  erzielt (Abbildung 23a, Bearbeitung im roten Rechteck). Bei gleicher Pulszahl pro Spot führte eine Steigerung der Laserenergiedichte um einen Faktor von zwei zu einer Zerstörung der Goldschicht, wie anhand einer mikroskopischen Aufnahme (Abbildung 23b) ersichtlich wird.

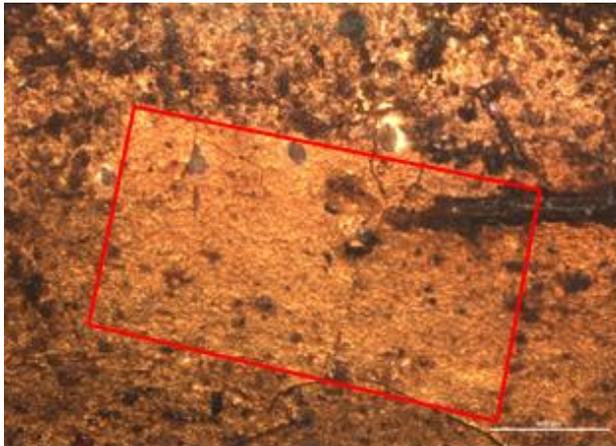


Abbildung 23a: Vergoldetes Zierrahmenelement nach dem Lasereinsatz (1064 nm, 10 ns,  $F_0 = 0,2 \text{ J/cm}^2$ ,  $N_{\text{eff}} = 5$ ). Größe des Messbalkens unten rechts: 100  $\mu\text{m}$ .  
Bild: BAM.

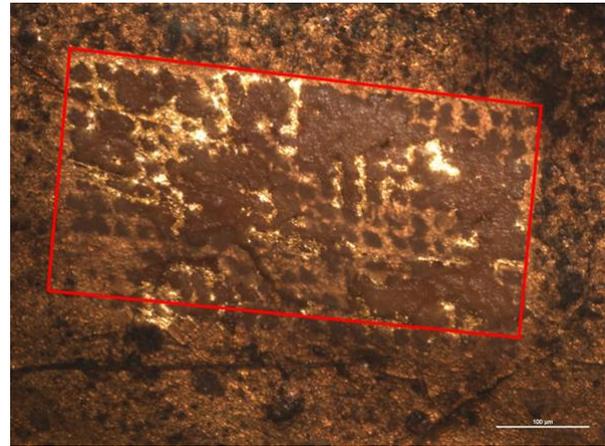


Abbildung 23b: Vergoldetes Zierrahmenelement nach dem Lasereinsatz (1064 nm, 10 ns,  $F_0 = 0,4 \text{ J/cm}^2$ ,  $N_{\text{eff}} = 5$ ). Größe des Messbalkens unten rechts: 100  $\mu\text{m}$ .  
Bild: BAM.

#### 4.4.3 Untersuchungen an Farbfassungen

Es wurden Untersuchungen an Holzprobekörpern mit originalen Farbfassungen aus der Barockzeit (siehe Beispiel in Abbildung 18) durchgeführt. Die erste Fassung, welche im Jahre 1703 ausgeführt wurde, besteht aus reinem Weiß auf poliertem Kreidegrund, enthält also Kreide und Blanc fixe. Aufgrund der geringen Schichtdicke kann diese Fassung nur mikroskopisch identifiziert werden. Die zweite Fassung von 1886 ist eine Holzimitation auf einer ockerfarbenen, ölgebundenen Grundierung. Die heutige Sichtfassung wurde 1934 ausgeführt und besteht aus verschiedenen Ölfarben auf einer weißlich-gelben, ölhaltigen Grundierung. Mittels optischer Mikroskopie lassen sich eindeutig DDT-Kristalle identifizieren, so dass systematische Reinigungsversuche mittels Kurzpulslasertechnik durchgeführt wurden. Für die unterschiedlichen Farbbereiche (braun, weiß, gold, grün und schwarz) wurden jeweils deren Zerstörschwellen ermittelt. In den meisten Fällen sind diese Zerstörschwellen gleich

oder sogar niedriger als die Reinigungsschwelle gemäß Referenz 10 von  $F_0 \sim 0,03 \text{ J/cm}^2$ . Lediglich bei zwei Farbflächen (braun und weiß) war es möglich, die DDT-Kristalle zu entfernen, ohne die darunterliegende Malschicht zu beschädigen. Abbildung 24 zeigt ein schädigungsfreies Reinigungsbeispiel auf einer braunen Farbfläche. Die Laserbearbeitung wurde innerhalb des roten Rahmens vorgenommen. Die Abreicherung von DDT-Kristalliten ist im mikroskopischen Bild gut zu erkennen. Genaue Chlorabreicherungswerte konnten in dieser Versuchsreihe nicht bestimmt werden, da RFA-Messungen aufgrund der Objektgröße nicht durchgeführt werden konnten.

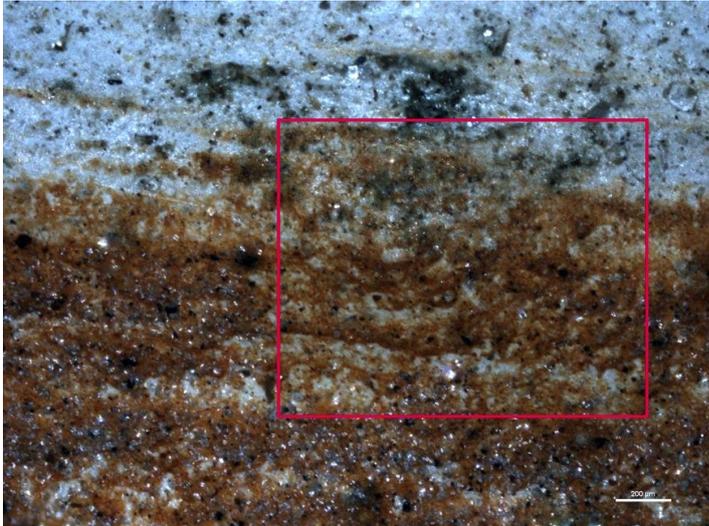


Abbildung 24: Laserbearbeitete Fläche auf einem farblich gefassten Orgelschleierbrett mit Markierung (Rahmen) des Laserbearbeitungsbereiches (1064 nm, 10 ns,  $F_0 = 0,2 \text{ J/cm}^2$ ,  $N_{\text{eff}} = 100$ ). Größe des Messbalkens unten rechts: 200 µm. Bild: BAM.

Die Tatsache, dass Pigmente (unter Umständen in zusätzlicher Abhängigkeit vom Bindemittel) sensibel auf Lasereinwirkung auch geringer Intensität reagieren können, wurde bereits von Fuchs und Jaček berichtet.<sup>16</sup> Bei diesen Experimenten wurden Probekörper mit unterschiedlichen Träger-, Farb- und Bindemittelsystemen sowie künstlichen Schmutzschichten versehen und mit Laserstrahlung verschiedener Wellenlängen beaufschlagt. Fest haftende Rußschichten ließen sich leichter entfernen als lockere Staubschichten, höhere Laserpulsenergien und kürzere Wellenlängen erhöhten die Gefahr eines Abplatzens der Malschichten. In einer weiteren Publikation wurde demonstriert, dass die historischen Pigmente Mennige, Ocker und Malachit auf eine Laserbehandlung bei einer Wellenlänge von 532 nm mit Farbveränderungen aufgrund von Temperaturempfindlichkeit reagieren. Eine Reinigung von Ultramarin war hingegen möglich.<sup>17</sup>

Die Frage, inwieweit die aus den Referenzen 16 und 17 gewonnenen Erkenntnisse auf die hier untersuchten Objekte übertragen werden können, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, da keine Informationen zu den verwendeten Farbstoffen vorliegen. Falls es sich hier um Farbstoffe handelt, wäre die oben geschilderte Empfindlichkeit der Farbflächen

<sup>16</sup> R. Fuchs, B. Jaček, *Laserreinigung in der Restaurierung – Folgen für die farblichen Fassungen der Kunstwerke*, IADA Papierrestaurierung Jahresband Vol. 2 (2001) 63-71

<sup>17</sup> M. Chappé, J. Hildenhagen, K. Dickmann, M. Bredol, *Historische Pigmente unter Laserbestrahlung*, *Chemie in unserer Zeit* 37 (2003) 348-356

aber ein Hinweis, dass mit ähnlichen Effekten bei Farbstoffen wie bei Pigmenten zu rechnen ist und somit Farbmittel allgemein als Herausforderung für die Laserreinigung anzusehen sind.

## 4.5 Bearbeitungsergebnisse mit Ultrakurzpulslaserstrahlung

### 4.5.1 Untersuchungen an kontaminiertem Altholz

Testreihen auf kontaminierten Holzoberflächen mit ultrakurzen Laserpulsen führten zu einer Chlorabreicherungsrate von etwa 75 % bei einer Laserfluenz von  $F_0 = 0,13 \text{ J/cm}^2$  und einer effektiven Anzahl von Pulsen pro Spot von  $N_{\text{eff}} = 10$ .

Abbildung 25 zeigt den Vergleich der absoluten Chlorkonzentration einer holzsichtigen Oberfläche (Probenbeispiel in Abbildung 16) vor (a) und nach (b) der Laserbehandlung. Dabei markiert der weiße Rahmen den Bereich, in dem die Laserbearbeitung durchgeführt wurde. Es ist offensichtlich, dass die Laserbestrahlung eine Reduzierung der Chlorkonzentration auf der Oberfläche bewirkt, wie man durch einen Vergleich der Chlorkonzentrationswerte der Abbildungen 25a und 25b innerhalb der weißen Rahmen sehen kann.

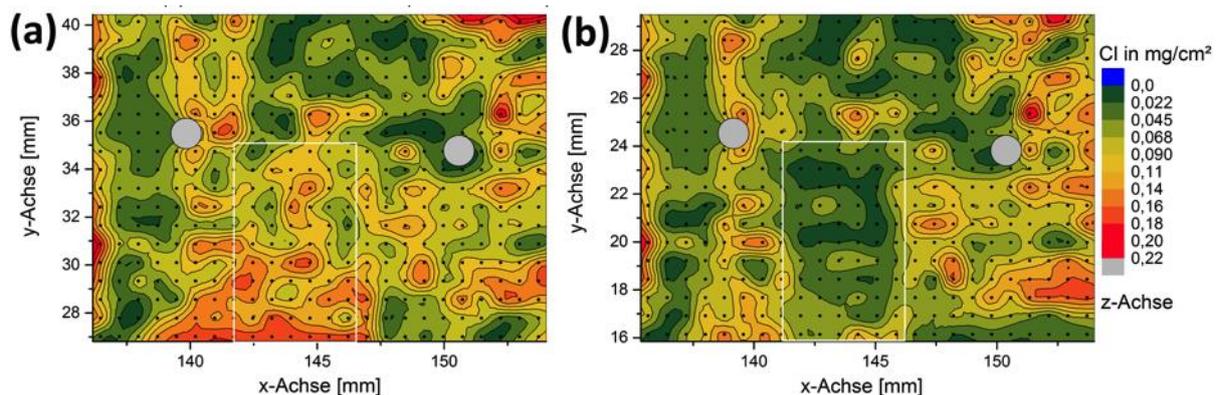


Abbildung 25: Chlorverteilungsgrafik vor (a) und nach (b) dem Lasereinsatz (30 fs, 800 nm,  $F_0 = 0,13 \text{ J/cm}^2$ ,  $N_{\text{eff}} = 10$ ). Grafiken: BAM.

Abbildung 26a dokumentiert die ursprüngliche Oberflächenverunreinigung auf einem kleinen Ausschnitt dieser Holzprobe vor dem Lasereinsatz. DDT-Kristalle lassen sich auf der Oberfläche in Form von Ausblühungen identifizieren. Abbildung 26b zeigt den gleichen Ausschnitt nach der Femtosekunden-Laserbehandlung, die auf der gesamten, im Bild dargestellten, Fläche stattfand. Anhand dieser mikroskopischen Beobachtungen kann man feststellen, dass durch die Verwendung des Femtosekundenlasers nahezu keine kristallinen DDT-Rückstände auf den Probenoberflächen verbleiben.



Abbildung 26a: Holzartige Oberfläche vor dem Einsatz des UltrakurzpulsLasers. Größe des Messbalkens unten rechts: 500 µm. Bild: BAM.



Abbildung 26b: Holzartige Oberfläche nach dem Einsatz des UltrakurzpulsLasers (800 nm, 30 fs,  $F_0 = 0,13 \text{ J/cm}^2$   $N_{\text{eff}} = 10$ ). Größe des Messbalkens unten rechts: 500 µm. Bild: BAM.

Verglichen mit der KurzpulsLasertechnik (Abbildungen 21 und 22) lassen sich mit dem UltrakurzpulsLasersystem (Abbildungen 25 und 26) höhere Chlorabreicherungswerte bei geringeren Energiedichten erzielen. Darüber hinaus verbleiben bei diesem Lasertyp weniger kristalline Rückstände auf den Holzoberflächen.

#### 4.5.2 Untersuchungen an Vergoldungen auf Holz

Mit fs-Laserpulsen wurden Reinigungsuntersuchungen an vergoldeten Oberflächen durchgeführt. Wie im Fall der ns-Laserbehandlung konnte keine Chlorreduzierung gemessen werden, da die zur Verfügung gestellten Objekte eine sehr geringe DDT-Belastung aufwiesen. Gute Reinigungsergebnisse wurden mit Energiedichten von  $F_0 = 0,2\text{-}0,3 \text{ J/cm}^2$  und einer effektiven Pulszahl pro Spot von  $N_{\text{eff}} = 10$  erreicht (800 nm, 30 fs).

#### 4.5.3 Untersuchungen an Farbfassungen

Erste Untersuchungen an weißen, grünen, braunen und goldenen Farbfassungen mit Energiedichten von  $F_0 = 0,15 \text{ J/cm}^2$  ( $N_{\text{eff}} = 10$ ) zeigten leichte Reinigungseffekte ohne mikroskopisch nachweisbaren Farbverlust. An goldenen Farbfassungen war auch eine deutliche Abnahme der DDT-Oberflächenkonzentration sichtbar. RFA-Messungen konnten aufgrund der Objektgröße nicht durchgeführt werden. Dieses positive Ergebnis müsste durch Folgeuntersuchungen an geeigneten Objekten untersetzt werden.

## 5. Diskussion

Die im Projektantrag formulierten Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

Eine Reinigung von flachen, hölzernen Oberflächen mit kristallinen Rückständen aus der früheren Verwendung des Holzschutzmittels „Hylotox 59“ ist mittels Pulslasern und Atmosphärendruckplasma unter definierten Parametern möglich.

Eine chronologische Bearbeitung der Arbeitspakete war aufgrund der Erstbetrachtung der Plasmatechnologie für die Dekontaminierung von Biozid-belasteten Kulturgütern nicht durchgehend möglich. Hier mussten zuerst Herangehensweise, Analyse- und Auswertungsmethoden aufwendig eruiert werden.

Dem Wunsch des Gutachters, möglichst vollständig mit alt belastetem Originalmaterial zu arbeiten und keine im Labormaßstab hergestellten Probekörper zu verwenden, konnte leider nur bedingt gefolgt werden. Durch den Einsatz der Headspace-Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS) zur Bestimmung der giftigen Substanzen DDT und Lindan war eine große Anzahl an Probekörpern erforderlich. Die Gehaltsbestimmung von DDT und Lindan vor der Plasmabehandlung war somit nicht am gleichen Probekörper möglich. Der große Vorteil der GC/MS-Analyse gegenüber der zerstörungsfreien Röntgenfluoreszenzanalyse liegt im tatsächlichen Nachweis von DDT und Lindan. Demgegenüber kann mit der RFA an ein und demselben Probekörper vor und nach der Behandlung der Gesamtchlorgehalt bestimmt werden. Allerdings kann damit nur das Element Chlor nachgewiesen werden. Beschränkt man den Nachweis von DDT und Lindan nur auf die RFA-Messungen, werden andere chlorhaltige Verbindungen (z.B. anorganische Salze wie Natriumchlorid) fälschlicherweise DDT oder Lindan zugeordnet. Die Kombination beider Analysenmethoden - GC/MS und RFA - ermöglicht eine umfassende und präzise Analysenstrategie zur Bewertung der DDT-Dekontamination insbesondere an Originalproben. Zum Zeitpunkt der Projektbearbeitung verfügte INNOVENT noch nicht über die projektspezifische RFA-Analysentechnik. Deshalb hat INNOVENT für eine erfolgreiche Projektbearbeitung den Weg über die GC/MS-Analyse auf der Basis von plasmabehandelten Probekörpern gewählt.

Als Herausforderung im Projekt stellte sich der Wunsch aus der Biozidforschungsgemeinschaft dar, belastbare Daten aus der Verwendung alt belasteten Originalmaterials zu erhalten. Das war leider aufgrund der geringen Materialmenge, von der auch nur ein Bruchteil zerstört werden durfte, nicht möglich. Hier sollte ein Weg gefunden werden, wie mehr kontaminierte Objekte für Forschungszwecke zur Verfügung gestellt werden könnten. Durch den jetzt bei INNOVENT verfügbaren mobilen RFA-Analysator ergeben sich neue Lösungsansätze zur Bestimmung der Dekontaminationsrate an Originalproben.

Weiterführende Untersuchungen zu den Ursachen der unterschiedlichen DDT-Abbauwerte für die jeweiligen Prozessgase konnten im Rahmen dieses Projektes noch nicht durchgeführt werden. Hier sollten weitere Experimente folgen. Ebenfalls konnte nicht untersucht werden, welche chemischen Veränderungen auf den hölzernen Oberflächen durch die Plasmabehandlung entstanden. Da der Fokus des Vorhabens jedoch auf der Überprüfung der Reinigungswirkung der Plasma- und Lasertechnologie auf kontaminierten Holzoberflächen lag,

konnte dieser Aspekt nicht umfänglich betrachtet werden. Es muss jedoch festgehalten werden, dass dieser Aspekt eine besondere Bedeutung bei der Frage nach der praktischen Anwendung des Plasmaverfahrens für die Holzrestaurierung darstellt. Um die Patina einer Oberfläche nicht zu zerstören, werden Ergebnisse zu dieser Wechselwirkung zwischen Substrat und Technologie notwendig werden.

Die Zusammenarbeit mit dem Projektpartner von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung war äußerst kollegial, zielführend und angenehm. Es gab mehrere persönliche Treffen des Kern-Teams in Berlin oder Jena sowie drei Projekttreffen mit allen Partnern, davon zwei in Jena und eines im Schlossmuseum Sondershausen.

Die Kommunikation mit den Kolleginnen des Schlossmuseums Sondershausen war anfänglich geprägt von den konträren Aufgabenfeldern, bei denen naturwissenschaftliche, wirtschaftsnahe Forschung und kulturhistorische Museumsarbeit in Einklang miteinander gebracht werden mussten. So kam es beispielsweise zu Missverständnissen bei Begrifflichkeiten oder Beschreibungen von Arbeitsschritten. Die offene Atmosphäre und die große Bereitschaft, das Vorhaben zu unterstützen, von Carolin Richter, Bettina Bärnighausen und Christa Hirschler haben das Projekt positiv vorangebracht.

## 6. Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen des Projektes fanden zwei Veranstaltungen zum Start und Abschluss des Vorhabens wie geplant statt. Das Kick-Off-Meeting wurde am 27. Mai 2015 bei INNOVENT durchgeführt, das Abschlusskolloquium mit Unterstützung der Stadt Sondershausen / dem Schlossmuseum Sondershausen in gleichnamiger Stadt am 14. Dezember 2016.

Beide Projektteams stellten ihre Vorhaben und die erzielten Ergebnisse in Einzelvorträgen vor. Weitere Vorträge zum Thema Dekontaminierung, Laser- und Plasmatechnik rahmten das Programm. Zur finalen Veranstaltung gehörte auch eine Führung zur Goldenen Kutsche und durch das Schlossmuseum Sondershausen.

Die bisherigen Ergebnisse des Projektes wurden gemeinsam von BAM und INNOVENT auf der internationalen Konferenz „Lasers in the Conservation of Artworks“ (LACONA 11) vom 19. bis 23. September 2016 in Krakau, Polen, vorgestellt. Der gemeinsame Abstract Birgit Angelika Schmidt, Simone Pentzien, Andrea Conradi, Jörg Krüger, Constanze Roth, Oliver Beyer, Annett Hartmann, Bernd Grünler, *Decontamination of biocidal loaded wooden artworks by means of laser and plasma processing* wurde als Vortrag von den Konferenzorganisatoren akzeptiert. Eine Publikation in den *Proceedings of Lacona 11 Conference* wird erfolgen. Der Entwurf dieser Publikation ist diesem Bericht als Anlage beigefügt.

Weitere Vorträge wurden von Constanze Roth am 10. November 2016 auf der Tagung „Achtung, Gefahrgut im Museum“ des Arbeitskreises Restaurierung vom Deutschen Museumsbundes und am 24. Februar 2016 im Schlossmuseum Sondershausen im Rahmen der Veranstaltungsreihe „Treff für Neugierige“ gehalten. Auch vom Projektpartner BAM wurden vorhabenrelevante Vorträge gehalten, z.B. von Jörg Krüger zur „Lasereinigung von Kunst- und Kulturgut am Beispiel organischer Materialien“ auf dem Innovationsforum Inn-O-Kultur, Erfurt, 14.7.-15.7.2015, zu „Ultrakurzpuls laseraktivitäten an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung“ im IFSW-Kolloquium der Universität Stuttgart am 15.2.2017 und zum „Lasereinsatz zur Dekontamination von Biozid-belasteten Kulturgütern“ auf den 12. Thementagen Grenz- und Oberflächentechnik (ThGOT) in Zeulenroda, 14.3.-16.3.2017.

Zum Projekt entsteht mit Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt die Publikation „Schutz und Schaden – Die Folgen des giftigen Holzschutzmittels Hylotox 59 für Kulturgüter und neue Reinigungsverfahren“ (Arbeitstitel). Es soll Ende des Jahres erscheinen und in der Denkmalpflege-, Restaurierungs- und Oberflächentechnik-Community vertrieben werden.

## 7. Fazit

Im Projekt wurde untersucht, ob sich das Atmosphärendruckplasma-Verfahren und die Puls laser-Technik für die Reinigung von Biozid-belasteten Oberflächen aus Holz eignen. Beide Technologien entfernen die kristallinen Rückstände um bis zu 75% von der Oberfläche unter Verwendung konkreter Plasma- bzw. Laser-Parameter. Es lässt sich damit festhalten, dass eine Reinigung möglich ist. Bezüglich der Vorgehensweise kann für den Teil der Plasmabehandlung festgestellt werden, dass sich die anfängliche Behandlung von alt belastetem Originalholz und die anschließenden Testversuche an Probekörpern aus Buchenholz in dieser Reihenfolge bewährt hat. Zunächst konnte am alt belasteten Originalholz die prinzipielle Wirksamkeit der Plasmabehandlung zur DDT-Kontamination nachgewiesen werden. Mittels der in Anlehnung an die Originalproben hergestellten DDT-haltigen Probekörper konnte eine systematische Plasmaparameterstudie durchgeführt werden. Auf der Basis der vorliegenden Analyseergebnisse und Temperaturmessungen konnten erste Handlungsempfehlungen zur Plasmabehandlung von ungefassten Holzoberflächen erstellt werden. Dabei werden DDT-Abbauraten bis zu 75 % erreicht und auf den Holzoberflächen ist keine visuelle Beschädigung erkennbar. Der zeitliche Aufwand für die Optimierung der Plasmaparameter und der Auswertung der Messdaten mit Blick auf reproduzierbare und validierte Daten zur Plasmabehandlung auf kontaminierten Holzoberflächen war deutlich größer als erwartet, so dass es nicht möglich war, mit dem gleichen Umfang auch farbig gefasste und vergoldete Musterflächen zu untersuchen. So musste innerhalb des Projektverlaufs dieses Arbeitspaket zu Gunsten der detaillierten Bearbeitung von ungefassten Hölzern zurückgestellt werden.

Eine Änderung der Zielsetzung war damit allerdings nicht nötig. Ziel des Vorhabens war es, die oben genannten Technologien auf ihren Reinigungseffekt zu überprüfen. Die kristallinen Rückstände lassen sich schonend von der Oberfläche ungefasster Hölzer entfernen. Hierzu gab es im Rahmen der Abschlussveranstaltung zahlreiche Rückfragen aus den Reihen der Restauratorinnen und Restauratoren. Es wurde deutlich zum Ausdruck gebracht, dass es ein großes Interesse an den Einsatzmöglichkeiten beider Technologien gibt. Deshalb prüfen zur Zeit beide Projektteams, inwiefern weitere Untersuchungen folgen können. Schwerpunkte könnten darin die offenen Fragen nach den Abbauprodukten, der Langzeitwirkung und der Korrelation von Röntgenfluoreszenz-Analyse und Gaschromatographen mit Massenspektrometrie darstellen, sowie die technische Anpassung der kommerziell verfügbaren Plasma- und Laserquellen zur optimalen Verwendung für besonders sensible Oberflächen wie Kulturgüter.

## **Danksagung**

Unser gemeinsamer Dank gilt den Mitgliedern des Fachbeirats, die uns nicht nur in den beiden Sitzungen mit konstruktiven und praktischen Hinweisen sehr unterstützt haben. So standen uns Prof. em. Dr. Achim Unger (Eberswalde), Dr. Michael Thomas (Fraunhofer IST, Braunschweig), Anke G. Weidner (Art Detox GmbH, Berlin) und Prof. Dr. Michael Rethmeier (TU Berlin und Fraunhofer IPK), teilweise vertreten von Dr. Andrey Gumenyuk (Fraunhofer IPK), auch oftmals in Telefonaten oder per Email freundlicherweise zur Verfügung. Ebenfalls bedanken möchten wir uns bei den Mitarbeiterinnen des Schlossmuseums Sondershausen, die uns vor allem durch die Bereitstellung von alt belasteten Originalmaterialien weitergeholfen und bei der Durchführung des Abschlusskolloquiums im Dezember 2016 unterstützt haben.

Durch Vermittlung von Carolin Richter hat uns die Evangelische Kirchengemeinde Bad Frankenhausen zwei originale Objekte mit Farbfassungen aus dem Prospekt der Barockorgel in der Unterkirche Bad Frankenhausen für Untersuchungen zur Verfügung gestellt – auch dafür vielen Dank!

## Literaturangaben

- Bayrisches Landesamt für Denkmalpflege (Hg.), Kontaminiert – Dekontaminiert, Strategien zur Behandlung biozidbelasteter Ausstattungen, Schriftenreihe des BLAD, Nr. 13, München 2016
- Bettina Bärnighausen / Hendrik Bärnighausen, Die Goldene Kutsche vom Schloss Sondershausen, Deutscher Kunstverlag, München 2001, S. 7.
- Paul Zalewski (Hg.), BIOZIDBELASTETE KULTURGÜTER - Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik. Bericht über das EU- /ESF-Projekt „Kleine und Mittlere Unternehmen und Wissenschaft im Dialog. Dekontamination von Kulturgütern.“, Europa Universität Viadrina, Frankfurt/Oder, 2014, S. 47 f. Im Folgenden kurz bezeichnet als Zalewski 2014.

### Paper:

- S. Gerullis, A. Pfuch, S. Spange, F. Kettner, K. Plaschkies, P. Kosmachev, G. Volokitin, B. Grünler: Antimikrobielle Beschichtungen auf Holz mittels Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition, Holztechnologie 5/2016, S. 16 – 25
- K. Horn, T. Schütte, T. Struppert, O. Beier, T. Tölke, N. Eckardt, A. Schimanski, B. Grünler: Spectroscopic Plasma Monitoring deploying Quality and Process Control to Atmospheric Pressure Plasma Application, Jahrbuch Oberflächentechnik, Bd. 68 (2012), Hrsg. R. Suchentrunk, Leuze Verlag Bad Saulgau, Germany, ISBN 978-3-87480-274-1, S. 85 – 97.
- A. Pfuch, S. Schiemann, I. Erler, A. Schimanski: Haftung auf Kunststoffoberflächen, Tagungsband der 2. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, 13./14.09.2006, Oberhof, S. 219-228.
- S. Spange, A. Pfuch, C. Wiegand, O. Beier, U. C. Hipler, B. Grünler  
Atmospheric pressure plasma CVD as a tool to functionalise wound dressings  
Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2015) 26:76, DOI 10.1007/s10856-015-5417-3
- C. Wiegand, S. Fink, O. Beier, K. Horn, A. Pfuch, A. Schimanski, B. Grünler, U. Hipler, P. Elsner  
Dose- and Time-Dependent Cellular Effects of Cold Atmospheric Pressure Plasma Evaluated in 3D Skin Models  
Skin Pharmacology and Physiology 29 2016 S. 257-265

## Anlagen

Als Anlagen sind diesem Projektbericht beigelegt:

- Dokumentation Raumluftrmessung (EPH, Dresden)
- Dokumentation Sammelstaubanlyse (Art Detox, Berlin)
- Einladung zum Abschlusskolloquium
- Entwurf des Papers für den Tagungsband zur LACONA 11-Konferenz, 19.-22.9.2016 / Krakau

EINBRINGEN

29. Juli 2015

Frl. 2007-34



Entwicklungs- und Prüflabor Holztechnologie GmbH · Zellescher Weg 24 · 01217 Dresden · Germany

INNOVENT e.V. Technologieentwicklung  
Frau Constanze Roth  
Prüssingstraße 27b

07745 Jena

E-Mail: CR1@innovent-jena.de

Entwicklungs- und Prüflabor  
Holztechnologie GmbH  
Zellescher Weg 24  
01217 Dresden

Tel.: +49 351 4662 0  
Fax: +49 351 4662 211  
info@eph-dresden.de  
www.eph-dresden.de

Dresden, 17.07.2015

## Untersuchungsbericht Auftrags-Nr. 2515110

**Auftraggeber (AG):** INNOVENT e.V. Technologieentwicklung  
Prüssingstraße 27b  
07745 Jena

**Auftrag vom:** 08.05.2015

**Auftrag:** Raumluftmessung auf chlororganische Holzschutzmittelwirkstoffe in der begehbaren Vitrine „Goldene Kutsche“

**Auftragnehmer (AN):** Laborbereich Chemische Prüfung der EPH

**Verantw. Bearbeiter:** Dipl.-Chem. Karsten Aehlig  
Dipl.-Ing. (FH) Enrico Zönnchen

  
Dipl.-Chem. Karsten Aehlig  
Leiter Laborbereich Chemische Prüfung

Der Untersuchungsbericht enthält 4 Seiten. Jede auszugsweise Vervielfältigung bedarf der schriftlichen Genehmigung des EPH. Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Objekte.

Geschäftsführer  
Dr.-Ing. Bernd Devantier  
Amtsgericht Dresden HRB 8072  
USt.-IdNr. DE 21 60 77 44 6

Commerzbank AG  
SWIFT: DRES DE FF 850  
IBAN: DE 13 8508 0000 0400 2982 00



## 1. Aufgabenstellung

In einer begehbaren Vitrine mit dem Exponat „Goldene Kutsche“ sind durch Luftmessungen die Gehalte der chlororganischen Holzschutzmittelwirkstoffe Pentachlorphenol (PCP), Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Hexachlorcyclohexan (Lindan) und Chlornaphthaline zu bestimmen und zu bewerten.

Zusätzlich zum Angebot wurde die Glasfaserfiltermatte aus der Luftzuführung auf o.g. Holzschutzmittelwirkstoffe untersucht.

Messtermin: 08.07.2015 von 10:00 bis 15:45

## 2. Probenbezeichnung

Tabelle 1: Probenbezeichnung und Probenahmebedingungen

Probe-Nr.	Temperatur [°C]	Rel. Feuchte [%]	Probevolumen NL	Pumpe-Nr
F-PU 1 - Vitrinenluft	21,8-21,9	39-40	2190	PS 20
F-PU 2 – in der Kutsche	21,8-21,9	39-40	2184	PS 21

## 3. Probenahme und Analysenverfahren

Es werden ca. 2 m<sup>3</sup> Probeluftvolumen durch ein Probenahmesystem ORBO-1000 Filterkartuschensystem nach ASTM D 4861 gesaugt. Glasfaserfilter (F) und PUR-Schaum (PU) wurden separat mit Toluol im Ultraschallbad und anschließend über Nacht auf einem Schüttler extrahiert und anschließend analysiert.

Zur Bestimmung des Pentachlorphenoles wird die Probe vor der gaschromatografischen Analyse mit Essigsäureanhydrid derivatisiert.

Mit diesem Bestimmungsverfahren werden folgende Nachweisgrenzen erreicht.

Lindan	0,015 µg/m <sup>3</sup>
PCP	0,020 µg/m <sup>3</sup>
DDT	0,020 µg/m <sup>3</sup>
Chlornaphthaline	0,040 µg/m <sup>3</sup>

## 4. Ergebnisse

Tabelle 2: Gehalte an den Wirkstoff DDT und ausgewählter Metaboliten auf dem Filter und PUR-Schaum

Probe	2,4-DDT [µg/Nm <sup>3</sup> ]	4,4-DDT [µg/Nm <sup>3</sup> ]	4,4-DDE [µg/Nm <sup>3</sup> ]	4,4-DDD [µg/Nm <sup>3</sup> ]	Gesamtgehalt [µg/Nm <sup>3</sup> ]
F-PU 1 – PU-Schaum	0,204	0,228	0,121	0,038	0,591
F-PU 1 - Filter	0,004	0,017	n.n.	0,005	0,026
<b>Summe</b>	<b>0,208</b>	<b>0,245</b>	<b>0,121</b>	<b>0,043</b>	<b>0,617</b>
F-PU 2 – PU-Schaum	0,215	0,213	0,134	0,034	
F-PU 2 - Filter	0,011	0,022	n.n.	n.n.	
<b>Summe</b>	<b>0,226</b>	<b>0,234</b>	<b>0,134</b>	<b>0,034</b>	<b>0,628</b>

n.n. – nicht nachweisbar

Tabelle 3: Gehalte an den Wirkstoffen PCP, Lindan und Chlornaphthaline

Probe	PCP [µg/Nm <sup>3</sup> ]	Lindan* [µg/Nm <sup>3</sup> ]	Chlornaphthaline [µg/Nm <sup>3</sup> ]	Gesamtgehalt [µg/Nm <sup>3</sup> ]
F-PU 1	n.n.	0,139	n.n.	0,139
F-PU 2	n.n.	0,153	n.n.	0,153

n.n. – nicht nachweisbar

\* Lindan wurde nur auf dem PUR-Schaum nachgewiesen

Tabelle 4: Gehalte an den Wirkstoffen DDT, PCP, Lindan und Chlornaphthaline in der Filtermatte

Probe	PCP [mg/Kg]	Lindan [mg/Kg]	Chlornaphthaline [mg/Kg]	DDT [mg/Kg]
Filtermatte	n.n.	0,012	n.n.	1,840

n.n. – nicht nachweisbar

## 5. Bewertung

PCP und Chlornaphthaline waren in der Vitrienenluft und in der Filtermatte nicht nachweisbar.

An beiden Messstellen wurden DDT- einschließlich der beiden wichtigsten Metaboliten und Lindankonzentrationen unter 1 µg/m<sup>3</sup> nachgewiesen. Die beiden Metaboliten sind aus gesundheitlicher Sicht analog der DDT-Isomeren zu bewerten.

Für die Bewertung der Holzschutzmittelwirkstoffkonzentrationen in der Luft der begehbaren Vitrine gibt es keine Basis, da es sich weder um einen Arbeitsplatz noch um einen Innenraum gemäß Definition [1] handelt. Als Orientierung können die nachfolgend genannten Beurteilungskriterien für Innenräume herangezogen werden.

Grundlagen für die Bewertung der Holzschutzmittelbelastung in der Raumluft sind für:

- PCP die PCP-Richtlinie mit dem Grenzwert 1 µg/m<sup>3</sup> [2]
- DDT die „Hamburger Liste“ mit dem vorläufigen Richtwert II 3 µg/m<sup>3</sup> [3]
- Lindan die „Hamburger Liste“ mit dem vorläufigen Richtwert II 1 µg/m<sup>3</sup> [3]

Ist zu erwarten, dass der Richtwert II (RW II) im Jahresmittel in der Vitrienenluft eingehalten wird. Damit ist zum gegenwärtigen Erkenntnisstand mit keiner gesundheitlichen Gefährdung zu rechnen.

Wie Tabelle 2 zeigt, wurden die Holzschutzmittelwirkstoffe hauptsächlich auf dem PUR-Schaum gefunden. Dies bedeutet, dass die Wirkstoffe praktisch nur in der Gasphase und nicht am Staub gebunden, vorliegen. Daraus erklären sich auch die geringen Gehalte der Wirkstoffe in der Filtermatte. Lindan wird praktisch durch den Filter nicht zurückgehalten. Mit dieser Filtermatte lässt sich die Vitrinenuft nur unwesentlich reinigen.



Dipl.-Ing. (FH) E. Zönnchen  
Bearbeiter

- [1] Drucksache 11/613 Deutscher Bundestag 1987/SRU/UBA 2010  
(Definition „Was sind Innenräume“)
- [2] Richtlinie für die Bewertung und Sanierung Pentachlorphenol (PCP)-belasteter  
Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCP-Richtlinie)  
Fassung Oktober 1996 – Vom 04. Februar 1997 (GABl. S. 233)
- [3] Landesamt für Gesundheit und Soziales Mecklenburg-Vorpommern  
Informationsblatt Hylotox 59                      Stand 08/05  
DDT und Lindan in Innenräumen

## Schadstoffscreening an der Goldenen Kutsche im Schlossmuseum Sondershausen

---

Projekt:	<b>DBU-Projekt: AZ 32593</b> <b>Dekontaminierung von biozid-belasteten Kulturgütern mittels neuer Laser- und Plasmatechnologie – DeKoPLa</b>
Kooperationspartner:	Forschungsbereich Oberflächentechnik   Forum Inn-O-Kultur INNOVENT e.V. Technologieentwicklung Prüssingstraße 27 b D-07745 Jena  BAM – Bundesanstalt für Materialforschung Unter den Eichen 44/66 D-12203 Berlin
Auftraggeber:	BAM – Bundesanstalt für Materialforschung Unter den Eichen 44/66 D-12203 Berlin <i>Ansprechpartner: Herr Dr. Krüger</i>
Auftragnehmer:	Art Detox GmbH Betriebsstätte Freienwalder Straße 32 13359 Berlin <i>Ansprechpartner: Dipl.-Rest. Anke Weidner M. A.</i>
Probenahme:	Schlossmuseum Sondershausen Schloss Sondershausen D-99706 Sondershausen <i>Ansprechpartner: Dipl.-Rest. Carolin Richter</i>
Naturwissenschaftliche Untersuchungen:	terracon Laboratorium für Umwelt und Pestizidanalytik GmbH Am Reitstadion 5 14913 Jüterbog <i>Ansprechpartner: Dipl.-Chem. Ing. Christiane Horvath</i>
Ausführungszeitraum:	Juli – August 2016



Abb. 01: Detailansicht der Goldenen Kutsche.

Foto: Thüringer Allgemeine online am 30.08.2016

## **0 Aufgabenstellung**

Untersuchung der Goldenen Kutsche im Schlossmuseum Sondershausen auf eine Kontamination mit historischen Bioziden

## **1 Gegenstand der Untersuchung**

Gegenstand der Untersuchung ist der an den Oberflächen der Goldenen Kutsche anhaftende Liegestaub. Das um 1710 entstandene Objekt wird im Schlossmuseum Sondershausen in einer geschlossenen Großraumvitrine präsentiert. Das Schadstoffscreening ist in das DBU-Projekt AZ 32593: Dekontaminierung von biozid-belasteten Kulturgütern mittels Laser- und Plasmatechnologie – DeKoPLa eingegliedert.

## **2 Probenahme**

Die Probenahme erfolgte am 18.07.2016 vor Ort am Objekt durch Dipl.-Rest. Carolin Richter, Restauratorin am Schlossmuseum in Sondershausen. Die letzte Oberflächenreinigung zuvor führte Herr Armin Börnert von den Münchner Restaurierungswerkstätten am Juni 2014 durch.<sup>1</sup> In seiner Obhut liegt im ca. zweijährigen Turnus die konservatorische Betreuung und Entstaubung der Lederteile und daran angrenzender Materialien.

Durch die Präsentation hinter Glas wird eine Staubablagerung minimiert. Der Sammelstaub zur Untersuchung entstammt einer Zeitspanne von zwei Jahren. Zum Erreichen der notwendigen Probemenge mussten aus diesem Grund mehrere große Flächen in die Probenahme einbezogen werden: Vorderwagen, Wagenkasten und Hinterwagen. Ein ausführliches Protokoll zur Probenahme liegt als Anlage 1 bei.<sup>2</sup> Der Staub wurde von Objekt mittels einer Pinseldüse mit einem tragbaren Staubsauger (Model MUNTZ 555-MU-E HEPA GS) entnommen. Die an das Labor eingereichte Staubprobe wog 2,4 g. Die Arbeiten erfolgten unter Einhaltung des persönlichen Arbeitsschutzes in Schutzbekleidung mit FFP3-Atemfilter.

## **3 Mündliche und schriftliche Quellen**

Im Museum ist die mehrfache Behandlung des Objektes mit historischen Holzschutzmitteln bekannt.<sup>3</sup> Die Kutsche weist partiell deutliche Spuren von einem ehemaligen, heute inaktiven Schädlingsbefall auf. Sowohl an gefassten und auch ungefassten Bereichen hölzerner Elemente sowie am Leder wurden und werden weißliche, kristalline, im Streiflicht glitzernde Ausblühungen detektiert.

Mündlich überliefert sind eine Behandlung der Goldenen Kutsche im Jahr 1969 mit DDT- und lindanhaltigen Holzschutzmittel und das direkte Einstreichen des Objektes mit Holzschutzmittel

---

<sup>1</sup> Freundliche Mitteilung von Frau Carolin Richter.

<sup>2</sup> Richter, Carolin: Protokoll zur Probenahme zum Schadstoffscreening an der Goldenen Kutsche. Unveröffentlichtes Arbeitspapier im Archiv des Schlossmuseums Sondershausen. 18.07.2016.

<sup>3</sup> Freundliche Mitteilung von Frau Carolin Richter.

durch eine Museumsmitarbeiterin in den späten 1980er Jahren. Für beide Anwendungen wird das Produkt Hylotox 59 vermutet.

Die letzte Restaurierung der Goldenen Kutsche fand in den 1990er Jahren statt. Der Großteil der Maßnahmen war 1999 abgeschlossen, die Ausführung weiterer Einzelleistungen erfolgte bis 2004. Im Zuge der Restaurierung hat das Rathgen-Forschungslabor 1998 zwei Proben von den Sitzkästen mittels Dünnschichtchromatografie untersucht und das Vorhandensein von DDT bestätigt. Die Korrespondenz hierzu liegt als Anlage 2 bei.<sup>4</sup>

Die Problematik kontaminierter Kulturgüter wird im aktuellen DBU-Projekt AZ 32593 zur Dekontaminierung von biozid-belasteten Kulturgütern mittels Laser- und Plasmatechnologie weiter erforscht. Als historisches beispielgebendes Original mit umfassender Problemstellung steht die Goldene Kutsche aus dem Schlossmuseum in Sondershausen im Mittelpunkt der Betrachtungen. Vom Museum wurden für das Projekt zwei aus statischen und konservatorischen Gründen am Objekt ausgetauschte originale Fragmente der Goldenen Kutsche, die nach dem Ausbau weiter im Depot lagerten, zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. An einem dieser Fragmente wurde eine IR-Untersuchung durchgeführt, die ebenfalls das Vorhandensein von DDT bestätigt. Die an der Bundesanstalt für Materialforschung durchgeführten Versuche zur Laserreinigung wurden mittels RFA-Messungen begleitet und dabei die Abreicherungsrate des Chlorgehaltes an einer definierten Fläche dokumentiert.<sup>5</sup>

Weiter wurden in der Großraumvitrine zur Präsentation Raumluftmessungen auf ausgewählte chlororganische Holzschutzmittelwirkstoffe durch das Entwicklungs- und Prüflabor Holztechnologie GmbH aus Dresden vorgenommen. In der Raumluft wurde das Vorhandensein von DDT und Lindan bestätigt.<sup>6</sup>

#### 4 Ergebnisse

Die naturwissenschaftliche Untersuchung der aktuellen Sammelstaubprobe wurde durch die Fa. Terracon in Jüterbog ausgeführt. Die quantitative Analyse umfasst folgende Substanzen, die eine markante Auswahl an in Kulturgütern eingebrachte biozide Wirkstoffe verschiedener Generationen berücksichtigt:<sup>7</sup>

- **HCH-Isomere, DDT und Metabolite:** Alpha-HCH, Beta-HCH, Gamma-HCH, Delta-HCH
- **Chlorphenole:** Pentachlorphenol
- **Weitere Organochlorpestizide:** Methoxychlor
- **Chlorbenzole:** 1,4 -Dichlorbenzol

---

<sup>4</sup> Unveröffentlichte Korrespondenz des Rathgen-Forschungslabors mit dem Schlossmuseum Sondershausen vom 26. März 1998 im Archiv des Schlossmuseums Sondershausen.

<sup>5</sup> Unveröffentlichte Untersuchungsprotokolle zum DBU-Projekt AZ 32593 der Fa. Innovent e. V. Technologieentwicklung und der Bundesanstalt für Materialforschung.

<sup>6</sup> Anlage 3: Entwicklungs- und Prüflabor Holztechnologie GmbH: Untersuchungsbericht Auftrags-Nr. 2515110. Raumluftmessung auf chlororganische Holzschutzmittelwirkstoffe in der begehbaren Vitrine „Goldene Kutsche“ vom 17.07.2015.

<sup>7</sup> Anlage: terracon Laboratorium für Umwelt- und Pestizidanalytik: Prüfbericht Nr. 12644/16 vom 08.08.2016.

- **Pyrethroide:** Permethrin
- **Phosphorsäureester:** Dichlorvos
- **Chlornaphthaline:** Mono-, Di-, Tri-Chlornaphthaline (halbquantitativ)
- **Schwermetalle im Feststoff:** Arsen, Quecksilber

	Sammelstaubprobe Goldene Kutsche vom 18.07.2016	Bestimmungsgrenze
	mg/kg	mg/kg
∑ HCH-Isomere	3,51	0,01
∑ DDT und Metabolite	3.402,30	0,01
PCP	0,14	0,01
Methoxychlor	n.n.	0,01
1,4-Dichlorbenzol	0,17	0,001
Permethrin	n.n.	0,01
Chlornaphthaline (Mono-, Di-, Tri-)	n.n.	0,020
Dichlorvos	n.n.	0,01
Arsen	62,9	0,20
Quecksilber	< 0,05	0,05

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 01: Übersicht der Untersuchungsergebnisse

## 5 Bewertung

### 5.1 Historische Abfolge zum Eintrag der Biozide

Aus dem gewählten Spektrum biozider Wirkstoffe zur Untersuchung wurden in der Sammelstaubprobe DDT, Lindan, PCP, 1,4-Dichlorbenzol und Arsen bestätigt.

Das Einbringen von DDT-, Lindan- und PCP-haltigen Bioziden am Objekt wird in die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg datiert. Behandlungen zur Schädlingsprävention und -bekämpfung sind vom Ende der 1960er Jahre bis Ende der 1980er Jahre mündlich überliefert oder in Korrespondenzen erwähnt. Als Produkt kann das Holzschutzmittel Hylotox 59 benannt werden.

1,4-Dichlorbenzol wurde bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts als Mittel zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. An der Goldenen Kutsche ist der Eintrag dieses Wirkstoffes vermutlich vor die Generation der organochlor-basierten Wirkstoffe einzuordnen. DCB findet sich als Wirkstoff beispielsweise in einer Anzahl von historischen Mitteln gegen Textilschädlinge. Die Substanz könnte beispielsweise als sekundäre Kontamination durch die Verwendung von Mottenschutzstreifen oder -kugeln an die textilen Bestandteile der Kutsche gekommen sein.

Arsen ist in Form von Arsenik – Arsen(III)-oxid – eine seit Jahrhunderten eingesetzte Substanz bei der Herstellung und Konservierung von Fellen und Häuten. Aufgrund seiner bioziden Wirkung wurde es auch in breitem Maß zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. Für die aktuelle Untersuchung werden beide Anwendungsfälle in Betracht gezogen. Die hohe Arsenkonzentration kann als einerseits materialbedingt durch die historischen Leder und andererseits durch eine mögliche Anwendung von arsenhaltigen Bioziden erklärt werden.

## 5.2 Gefährdungsbeurteilung zu den detektierten Gefahrstoffen

Die gemessenen Konzentrationen an Lindan, PCP und 1,4-Dichlorbenzol liegen unterhalb des ADI-Wertes und erreichen damit weder den Prüf- noch den Handlungswert.

Für die Gefährdungsbeurteilung relevant ist der Messwert für DDT und Arsen. Der Prüf- und der Handlungswert wurden in beiden Fällen deutlich überschritten. Beim Erreichen des Prüfwertes sollte die Ursache der Kontamination festgestellt werden. Das Überschreiten des Handlungswertes erfordert die Durchführung von Maßnahmen zur Minimierung der Gefahrstoffe.

Für die Goldene Kutsche existiert bereits die Anordnung zur fachlich qualifizierten mechanischen Reinigung im Turnus von zwei Jahren. Die Ansammlung und Konzentration der Kontaminanten im Liegestaub unterstreicht, wie wichtig eine regelmäßige Staubabnahme ist. Die Durchführung dieser Maßnahme soll beibehalten werden.

An dieser Stelle wird noch einmal betont, dass es sich bei den Ergebnissen um gemittelte Werte, bezogen auf sämtliche zur Probenahme abgesaugte Flächen handelt. Es kann also am Objekt Bereiche mit deutlich weniger, aber auch mit höherer Belastung geben.

Die sehr hohe DDT-Belastung im Staub stellt sich als die markanteste Kontamination dar. Diese Erkenntnis unterstreicht und bestätigt die Ergebnisse aus vorangegangenen naturwissenschaftlichen Untersuchungen.

	Sammelstaubprobe Goldene Kutsche vom 18.07.2016	ADI-Wert	Prüfwert	Handlungs- wert	Bestimmungs- grenze
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
∑ HCH-Isomere	3,51	5	5	50	0,01
∑ DDT und Metabolite <sup>8</sup>	3.402,30	10	5	50	0,01
PCP <sup>9</sup>	0,14	1	1	10	0,01
1,4-Dichlorbenzol	0,17	20	20	200	0,001
Arsen <sup>10</sup>	62,9	2	2	20	0,20

Blau: Prüfwert erreicht oder überschritten

Rot: Handlungswert erreicht oder überschritten

Tab. 02: Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit verschiedenen Grenzwerten

<sup>8</sup> PTDI-Wert; Ableitung von Handlungswert und Prüfwert in Anlehnung an ITox

<sup>9</sup> ATSDR Agency for Toxic Substances & Disease Registry: Minimal Risk levels (MRL entspricht ADI-Wert) for Hazardous Substances 2007

<sup>10</sup> WHO, 1983 in: Mathiaschitz, Maria-Luise; Priding, Gabriela; Kölbinger, Joachim; Schlamberger, Jochen Arsen im Trinkwasser

## 5.2 Eigenschaften der relevanten Gefahrstoffe

Erläutert werden die Hauptwirkungsweisen der Gefahrstoffe sowie deren EU-GHS-Einstufung und Kennzeichnung<sup>11</sup>. Als Quelle dient die GESTIS-Stoffdatenbank – das Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.<sup>12</sup>

Substanz	Eigenschaften	Hauptwirkungsweisen
DDT und Metaboliten	kristallin; farblos bis weißlich; geruchlos	<b>akut:</b> Reizwirkung auf die Augenschleimhaut, Störungen im Nervensystem <b>chronisch:</b> Wirkungen am Zentralnervensystem, wie Tremor und Hyperaktivität
DDT und Metaboliten      	<b>EU-GHS-EINSTUFUNG UND KENNZEICHNUNG</b>  <b>Einstufung:</b> Akute Toxizität, Kategorie 3, Verschlucken; H301 Akute Toxizität, Kategorie 3, Hautkontakt; H311 Karzinogenität, Kategorie 2; H351 Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kategorie 1; H372 Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400 Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410  <b>Gefahrenhinweise - H-Sätze:</b> H301+H311: Giftig bei Verschlucken oder bei Hautkontakt. H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen. H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition. H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.	

Substanz	Eigenschaften	Hauptwirkungsweisen
Lindan ( $\gamma$ -HCH)	kristallines Pulver; farblos; fast geruchlos	<b>akut:</b> leichte Reizwirkung auf die Augenschleimhäute, Befindlichkeitsstörungen, neurotoxische Wirkung <b>chronisch:</b> neurotoxische Wirkung, Veränderungen des Blutbildes

<sup>11</sup> GHS = Global harmonisiertes System. Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen.

<sup>12</sup> Quelle online unter: <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>

<p><b>Lindan (<math>\gamma</math>-HCH)</b></p>   	<p><b>EU-GHS-EINSTUFUNG UND KENNZEICHNUNG</b></p> <p><b>Einstufung:</b>          Akute Toxizität, Kategorie 3, Verschlucken; H301          Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2; H315          Schwere Augenschädigung, Kategorie 1; H318          Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3; H335          Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400</p> <p><b>Gefahrenhinweise - H-Sätze:</b>          H301: Giftig bei Verschlucken.          H315: Verursacht Hautreizungen.          H318: Verursacht schwere Augenschäden.          H335: Kann die Atemwege reizen.          H400: Sehr giftig für Wasserorganismen.</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Substanz	Eigenschaften	Hauptwirkungsweisen
<p><b>PCP</b></p>   	<p>kristallin;          weiß;          phenolartiger          Geruch</p>	<p><b>akut:</b>          schwere Störungen im zellulären Energiestoffwechsel,          Reizwirkungen auf Augen, Haut und Atemwege</p> <p><b>chronisch:</b>          Reizwirkung auf Schleimhäute und Haut, Beeinflussung von          Leberfunktionsparametern</p>
<b>EU-GHS-EINSTUFUNG UND KENNZEICHNUNG</b>		
<p><b>Einstufung:</b>          Akute Toxizität, Kategorie 3, Verschlucken; H301          Akute Toxizität, Kategorie 3, Hautkontakt; H311          Akute Toxizität, Kategorie 2, Einatmen; H330          Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2; H315          Augenreizung, Kategorie 2; H319          Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3; H335          Karzinogenität, Kategorie 2; H351          Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400          Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410</p> <p><b>Gefahrenhinweise - H-Sätze:</b>          H301+H311: Giftig bei Verschlucken oder bei Hautkontakt.          H330: Lebensgefahr bei Einatmen.          H315: Verursacht Hautreizungen.          H319: Verursacht schwere Augenreizung.          H335: Kann die Atemwege reizen.          H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.          H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.</p>		

Substanz	Eigenschaften	Hauptwirkungsweisen
<b>1,4-Dichlorbenzol</b>      	prismatisch kristallisierte Verbindung,  weiß, campherartiger bis widerlicher Geruch	<b>akut:</b> geringe Reizwirkung auf Schleimhäute und Haut, Störung des Zentralnervensystems, Blutbildveränderungen  <b>chronisch:</b> toxische Wirkungen auf Blut, Leber, Zentralnervensystem, Lungenschädigung, nierenschädigendes Potential
	<b>EU-GHS-EINSTUFUNG UND KENNZEICHNUNG</b> <b>Einstufung:</b> Augenreizung, Kategorie 2; H319 Karzinogenität, Kategorie 2; H351 Gewässergefährdende, Akut Kategorie 1; H 400 Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410  <b>Gefahrenhinweise - H-Sätze:</b> H319: Verursacht schwere Augenreizung. H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen. H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.	

Substanz	Eigenschaften	Hauptwirkungsweisen
<b>Arsenik</b> Arsen(III)-oxid        	kristallines Pulver oder glasige, amorphe Klumpen, weiß	<b>akut:</b> Reizwirkung auf Augen, obere Atemwege und Haut, Störungen im Herz-Kreislauf- und Nervensystem, Störungen im Magen-Darm-Trakt und der Stoffwechselfunktionen  <b>chronisch:</b> Schleimhautschädigungen, irritativ und systemische bedingte Hautveränderungen, Gefäßschädigungen, Herz-Keislauf-Erkrankungen, Schädigung peripherer Nerven, Entwicklung von Lungentumoren
	<b>EU-GHS-EINSTUFUNG UND KENNZEICHNUNG</b> <b>Einstufung:</b> Karzinogenität, Kategorie 1A; H350 Akute Toxizität, Kategorie 2, Verschlucken; H300 Ätzwirkung auf die Haut, Kategorie 1B; H314 Gewässergefährdend, Akut Kategorie 1; H400 Gewässergefährdend, Chronisch Kategorie 1; H410  <b>Gefahrenhinweise - H-Sätze:</b> H350: Kann Krebs erzeugen. H300: Lebensgefahr bei Verschlucken. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.	

### 5.3 Emissions- und Expositionsabschätzung

#### Emissionsabschätzung

Die an der Goldenen Kutsche auftretenden Emissionen ergeben sich im Wesentlichen aus den Stoffeigenschaften der detektierten Gefahrstoffe. Die Emissionen sind entweder partikelgebunden oder befinden sich in der Luft. Bei Tätigkeiten am Objekt ist auf die Einhaltung des persönlichen Arbeitsschutzes zu achten.

#### Expositionsabschätzung

Für den Menschen sind drei Expositionswege möglich: a) inhalativ – durch Einatmen; b) dermal – durch Hautkontakt oder c) oral – durch Verschlucken.

Der Hauptaufnahmeweg verläuft unter Berücksichtigung der Tätigkeitsprofile über den Atemtrakt. Eine inhalative Aufnahme ist in Form von Stäuben, aber auch von Dämpfen möglich. Weiter flüchtige Stoffe können als Gase oder Dämpfe eingeatmet werden. Für die Expositionsabschätzung sind Parameter wie Siedepunkt und Dampfdruck des Stoffes sowie die Temperatur entscheidend. Weniger flüchtige Stoffe, Lösungen oder Feststoffe können als Aerosole oder Stäube über die Atemwege aufgenommen werden. Hierfür sind dann Stäubungsverhalten oder Aerosolbildung die entscheidenden Größen. In Einzelfällen sind Übergänge zwischen beiden Betrachtungen zu berücksichtigen. Bei ungeschütztem Umgang ist die Hautresorbierbarkeit nicht zu vernachlässigen. Einerseits werden die Gefahrstoffe durch den Direktkontakt über die Hände, Arme u. a. aufgenommen. Andererseits fungiert die Haut auch als Atemorgan und sollte dementsprechend geschützt werden. Eine orale Aufnahme wäre beispielsweise bei der Ausführung restauratorischer Maßnahmen – wie eine enzymatische Reinigung mit Speichel – möglich, wenn ungenügend auf die persönliche Arbeitshygiene geachtet würde. **Vorsicht ist bei allen Tätigkeiten direkt am Kulturgut geboten!**

### 6 Schutzstrategie – Persönliche Schutzmaßnahmen

Beim Arbeiten in kontaminierten Bereichen müssen technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen beachtet werden. Nachfolgend wird auf den anhand der Gefährdungsbeurteilung notwendigen persönlichen Arbeitsschutz eingegangen.

#### Gesetzliche Grundlagen zur Erarbeitung des notwendigen persönlichen Arbeitsschutzes:

- Einsatz von Schutzkleidung (BGR 189)
- Benutzung von Atemschutzgeräten (BGR 190)
- Benutzung von Fuß- und Beinschutz (BGR 191)
- Benutzung von Augen- und Gesichtsschutz (BGR 192)
- Benutzung von Kopfschutz (BGR 193)
- Einsatz von Schutzhandschuhen (BGR 195)

### Allgemeine Anforderungen zum Arbeiten in kontaminierten Bereichen:

- nur aufgeklärtes auf die Problematik sensibilisiertes Personal
- für alle Personen gelten gleiche Anforderungen und Nachweispflichten
- Einhaltung der Betriebsanweisungen
- Durchführung von Tauglichkeitsuntersuchungen
- Einhaltung des Schwarz-Weiß-Regimes
- Rauch-, Ess- Trinkverbot im Schwarzbereich
- Einhaltung der Tragezeitbegrenzung
- Reinigung/Einhalten der Grundhygiene vor Arbeitspausen und Toilettengang
- Verbot von Alleinarbeit
- Kennzeichnung der Gefahrenbereiche
- Zutrittsverbot für Unbefugte

Schutzanzüge	
Körperschutzkleidung	Anwendung
Schutzkleidung nach Typ 5 gegen Partikel fester Chemikalien (gemäß Norm DIN EN ISO 13982) Der Anzug muss die Minimum Innenleckage-Werte erfüllen.	für viele biozidbelastete Stäube bei Tätigkeiten im Kulturgüterschutz geeignet

Fuß- und Beinschutz	Augen- und Gesichtsschutz
<ul style="list-style-type: none"> <li>• festes geschlossenes Schuhwerk</li> <li>• Tragekomfort und Bequemlichkeit</li> <li>• gegebenenfalls Einweg-Füßlinge</li> <li>• Beinschutz durch Arbeitsanzug oder Stulpen</li> <li>- gegebenenfalls Bein- und Knieschutz durch Protektoren</li> <li>- gegebenenfalls Knieschützer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brille mit Seitenschutz</li> <li>• Halb- und Vollmasken mit Sichtfenster</li> <li>• Softhauben mit Sichtfenster und Gebläseeinheit</li> <li>• Spezialbrillen in Abhängigkeit von Gefährdung (mechanisch, optisch, chemisch, thermisch, biologisch oder elektrisch)</li> </ul>

Tab. 03–04: Empfehlungen für den Persönlichen Arbeitsschutz beim Arbeiten in kontaminierten Bereichen

Weiterführende Informationen
<ul style="list-style-type: none"> <li>🕒 Sicherheitsdatenblätter der Hersteller.</li> <li>🕒 TRGS 524 (Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen)</li> <li>🕒 TRGS 401 (Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen)</li> <li>🕒 Fachausschuss „Persönliche Schutzausrüstung“ der DGUV (<a href="http://www.dguv.de/psa">www.dguv.de/psa</a>)</li> </ul>

	Körperschutz Schutzanzug Typ 5/6	Atemschutz Filter P2 oder P3	Atemschutz Filter A-P2 oder A-P3	Augenschutz Gestellbrille mit Seitenschutz	Handschuhe Einweg-Nitrilkauschuk
<b>Lindan (<math>\gamma</math>-HCH)</b>	x		x	x	x
<b>PCP</b>	x		x	x	x
<b>DDT und Metaboliten</b>	x	x		x	x
<b>1,4-Dichlorbenzol</b>	x	x		x	x
<b>Arsenik</b>	x		x	x	x

Tab. 05: Übersicht zur notwendigen Arbeitsschutzausrüstung anhand der relevanten Gefahrstoffe

Der optimale persönliche Arbeitsschutz bei Arbeiten an der Goldenen Kutsche umfasst einen Schutzanzug nach Typ 5 gegen Partikel fester Chemikalien (gemäß Norm DIN EN ISO 13982), einen Atemschutz mit einem Kombinationsfilter A-P3 sowie Augenschutz. Bei der Verwendung von Handschuhen aus Nitrilkauschuk ist darauf zu achten, dass diese häufig genug gewechselt werden, um einen Durchbruch der Gefahrstoffe und damit gegebenenfalls eine Aufnahme über die Haut zu vermeiden.

Eine Pflicht zum Gebrauch des persönlichen Arbeitsschutzes besteht, sobald an kontaminierten Kulturgütern gearbeitet wird oder diese transportiert werden.

Bei Weiterreichung oder Veröffentlichung muss dieses Gutachten vollständig mit Anlagen weitergegeben werden. Eine auszugsweise Veröffentlichung könnte den Inhalt des Gutachtens verfälschen und bedarf schriftlicher Genehmigung. Dem Auftragnehmer verbleiben alle Rechte, die ihm nach dem Urheberrechtsgesetz zustehen, sofern sie nicht nach dem Inhalt des Vertrages an den Auftraggeber übertragen worden sind.



Dipl. Rest. Anke Weidner M.A.

Berlin, 29.08.2016

Sachkundige für Sicherheit und Gesundheitsschutz bei Arbeiten in kontaminierten Bereichen gemäß BGR 128 6A und 6B und Fachkundige für Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen nach TRGS 524 2A und 2B

## Schadstoffscreening (Mischprobe)

Objekt: Goldene Kutsche, Schlossmuseum Sondershausen (Thüringen)  
Datierung: zwischen 1707 und 1715

Durchführung am: 18.07.2016 (inkl. Arbeitsschutz)  
Saugdauer: 1 h 15 min  
Durchführung durch: Carolin Richter, Dipl.-Restauratorin (FH)  
Instruiert durch: Anke G. Weidner, Dipl.-Restauratorin (FH), M. A.

Filtertüte neu: 20,6 g  
Filtertüte nach Beprobung: 23,0 g

### Technische Geräte zur Beprobung:

Staubsauger: Modell MUNTZ 555-MU-E HEPA GS  
Waage: Modell KERN EMB 1200-1 (Max: 1200 g, d: 0,1 g)

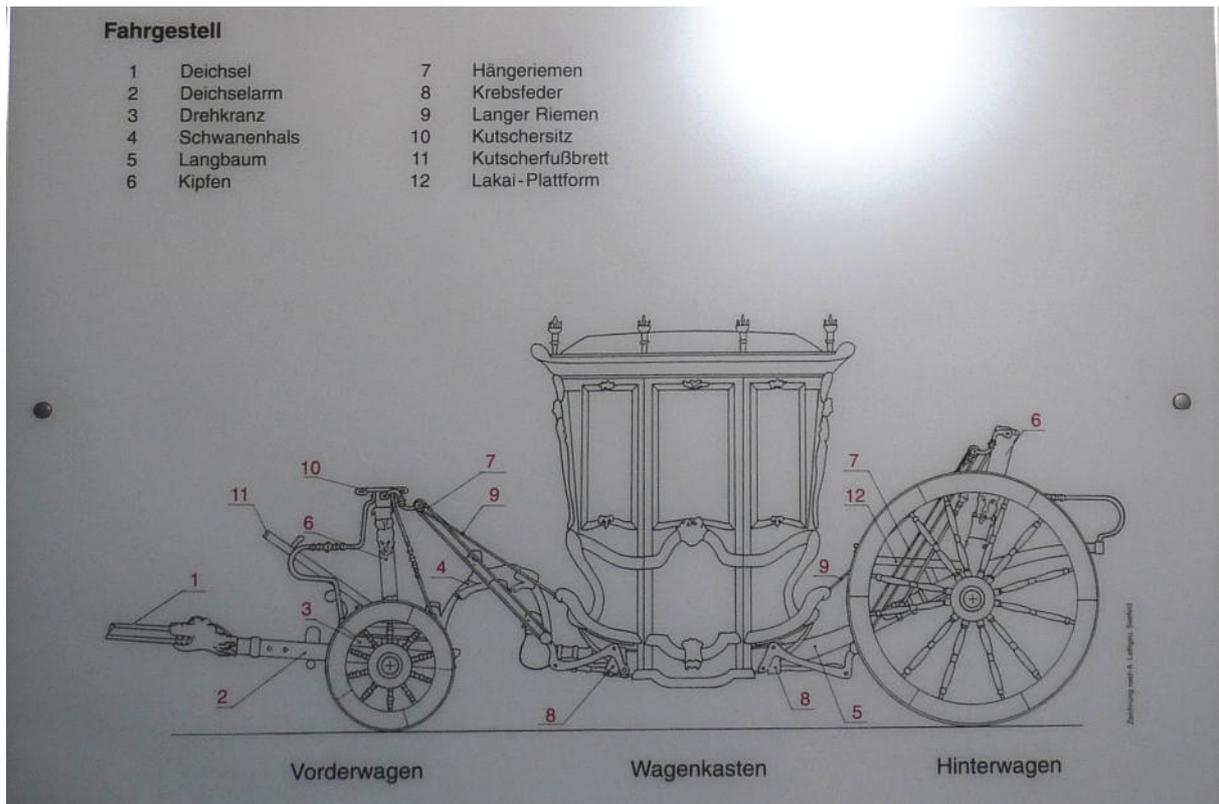
### Ablauf:

- Reinigung des Geräts mittels Ethanol und Wattestäbchen, sowie Alkoholspülung der Schlauchaufsätze
- Einsetzen neuer Filter, neue Filtertüte
- Anwendung eines neuen Mikroschlauch- und –düsen-Sets
- Beprobungsbereiche der Goldenen Kutsche sind: Vorderwagen, Wagenkasten (innen und außen), Hinterwagen – im Besonderen Hinterschneidungen
- Absaugen je Bereich in entsprechender Leistungsstufe mit Feinbürsten-Düsenaufsatz:

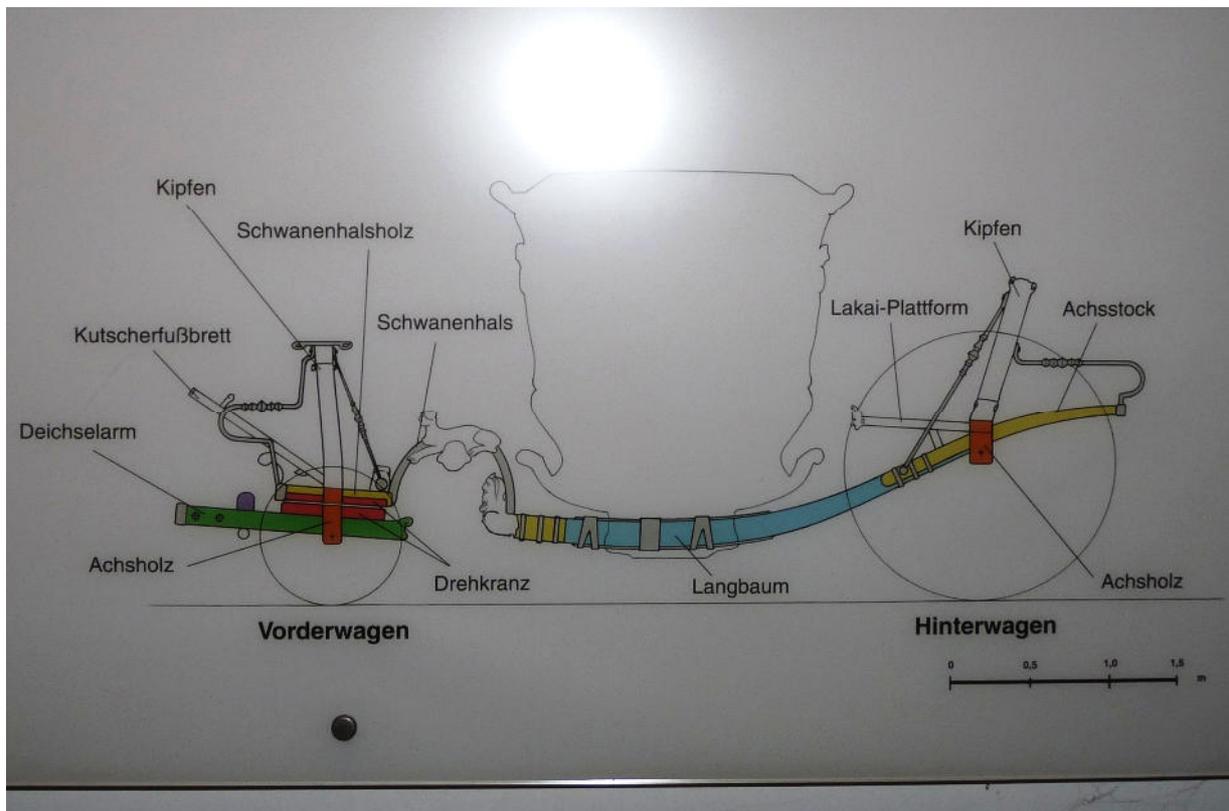
Vorderwagen: Schwanenhals und Schwanenhalsholz  
Kutscherfußbrett (Holz, farbig blau gefasst und Ornamentik ölgelblich)  
Deichselarm (Holz, farbig gefasst)  
Kutschbockkissen (Leder und darauf Samt mit Metallgarnstickereien)

Wagenkasten: Dachbereich mit Leder, Messingvasen und –perlenbändern  
Samtverkleidung der Fenstereinhausung (außen) mit direkter Montage am Holz  
Vergoldete Profile/Ornamente/Flächen (Ölvergoldung)  
Farbig gefasste/bemalte Felder  
Unterseite mit Rohholz  
Langbaum mit Federn (Eisen)  
Lederriemen  
Innenbereich mit Samt, Silberlanfäden – und Stickerei (vormals vergoldet) und Lederausstattung der Bänke und des Bodens

Hinterwagen: blau gefasster Langbaum mit partiellen Vergoldungen (Holz)  
Hängerriemen (Leder)  
Lakai-Plattform (Holz farbig gefasst und vergoldet)  
Kipfen mit Schnitzereien  
Achsstock  
Hinterräder (blaue Fassung)



Zeichnung aus der Diplomarbeit/der Präsentationswand von A. Lethgau



Zeichnung aus der Diplomarbeit/der Präsentationswand von A. Lethgau

## **Farbabbildungen der Bereiche inklusive Schadbilder (als Grundlage/Ergebnis von Chemikalieneinsatz), exklusive fassungstechnische Schadbilder**

- Schadbild generell im Holzbereich (vorrangig: Ornamentik des Wagenkastens, Bäume, Achsstock) durch Ausflugslöcher holzzerstörender Insekten geprägt
- Schadbilder am Textil: vergoldeter Silberlan tlw. verschwärzt, Stickereien mit Metallfäden und applizierte Textilien auf dem blauen Samt verfärbt
- Leder mit partiellen Verfärbungen, Versprödungen,...
- Metalle mit Korrosion und u. a. Grünspan

### **Vorderwagen**



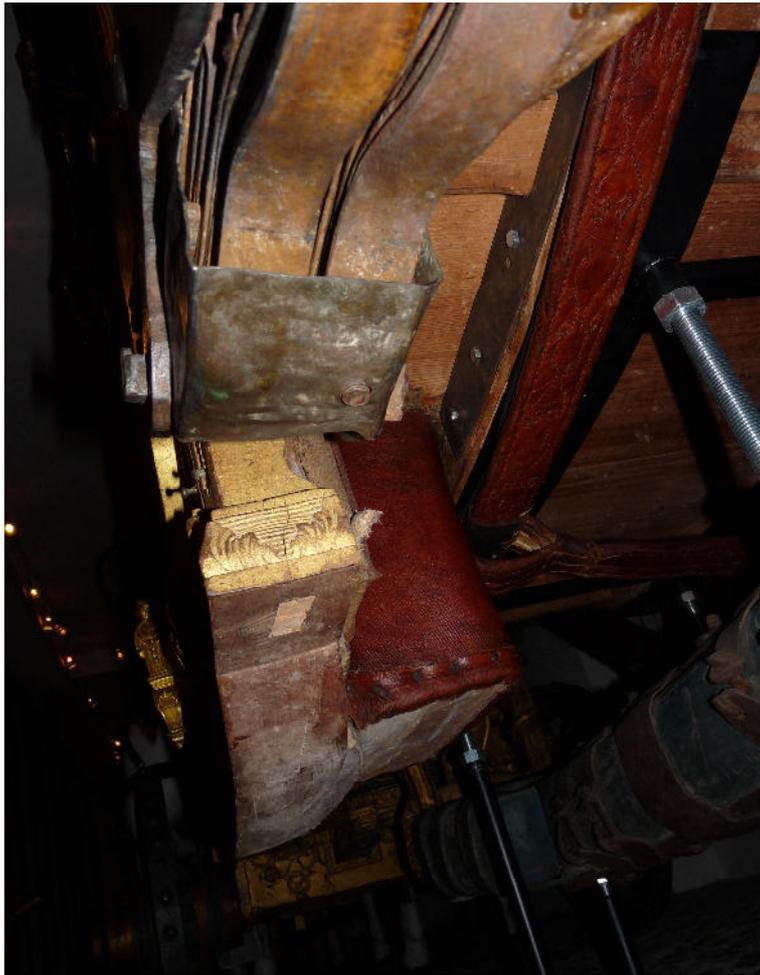




## Wagenkasten

Ansicht mit lederbespanntem Dach





Detail der Seite mit Samteinfassung und Hinterschneidungen in der vergoldeten Ornamentik und den Leisten, mit angrenzenden Messingbeschlägen/-ornamenten (feuervergoldet)







## Hinterwagen

Lakai-Plattform, Riemen, Langbaum, Kipfen, Achsstock (soweit erreichbar Vorder- und Rückseiten bzw. Unterseiten), begleitende Metalle  
Vorderansicht (schräg) – Foto 1



Rückansicht aus Foto 1 (Detail)



Radachse und Speichen, angrenzende Metalle





Schloßstraße 1a  
D-14059 Berlin (Charlottenburg)  
Telefon (0 30) 3 20 91-<sup>326</sup> oder 3 20 91-1  
Telefax (0 30) 3 22 16 14

Dr. A. Unger

Rathgen-Forschungslabor, Schloßstraße 1a, D-14059 Berlin

3.3.98

26. März 1998

Frau  
Bettina Bärnighausen  
Sammlungsleiterin  
Schloßmuseum Sondershausen  
PF 83

519

Bärnighausen

99702 Sondershausen

Sehr verehrte Frau Bärnighausen,

die Untersuchung der beiden Proben von den Sitzkästen der Goldenen Kutsche hat ergeben, daß es sich bei den weißen Belägen eindeutig um DDT handelt. Der Nachweis wurde dünnschichtchromatographisch durchgeführt. Das DDT stammt zweifellos aus dem Hylotox 59, mit dem die Kutsche 1969 behandelt worden ist. Hylotox 59 enthielt 3,5 % DDT und 0,5 % Lindan. Nach unseren bisherigen Beobachtungen neigt nur das DDT zum Ausblühen. Die Möglichkeiten einer Dekontaminierung können sicherlich während des Kolloquiums am 24./25.04.98 erörtert werden. Für Ihre Einladung dazu bedanke ich mich sehr herzlich.

Mit freundlichen Grüßen

Dr. A. Unger

# SCHLOSSMUSEUM SONDRERSHAUSEN

KUNSTSAMMLUNGEN - REGIONALMUSEUM

Schloßmuseum Sondershausen - PF 83 - 99 702 Sondershausen

Deutsches Ledermuseum  
Deutsches Schuhmuseum

Frankfurter Straße 86  
Offenbach am Main

6 3 0 6 7

z.Hd. Jutta Göpfrich



Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen

Datum

Sehr geehrte Frau Göpfrich!

Bezüglich der Rechnung von Kurt Heinze vom 20.6.1969, welche dem Heimat- und Schloßmuseum Sondershausen für die Restaurierung der "Goldenen Kutsche" übersandt wurde, komme ich aus den in den einzelnen Rechnungsposten ersichtlichen Angaben zu folgenden Überlegungen:

- 1.) "Holzbehandlung mit Hylotex 59 und Präparierung mit einem Aceton-Geiseltallack-Gemisch."

Hylotex 59 wurde sehr gern und häufig verwendet, um Schädlinge im Holz abzutöten.  
Der Begriff Geiseltallack ist mir nicht bekannt, zumindest bewirkt das Aceton eine Quellung und Austrocknung des Holzes. Die präparierende Wirkung des Lacks wird dadurch sicherlich erhöht.

- 2.) "Firnisüberzug..."

Mit Firnis wurden sicher alle vergoldeten und bemalten Holzteile behandelt.

- 3.) "Chemische Reinigungs- und Konservierungsmittel..."

Mit den o.g. Substanzen sind Bronze und Eisenteile wahrscheinlich behandelt worden. Sie werden nicht näher erläutert.

- 4.) " $H_3PO + CH_2 - COO$  ; Spezialbehandlung des Lederzeugs"

$H_3PO$  müßte eigentlich  $H_2P(OH)$  heißen, die allgemeine

Formel für Phosphinige Säure.

$CH_2 - COO$  müßte eigentlich  $C_2H_2O_2$  heißen, die allgemeine

Formel für Glyoxal (Oxalaldehyd, Ethandial).

Glyoxal besteht aus gelben Kristallen (Dichte  $1.14 \text{ g/cm}^3$ ),

welche bei  $15^\circ\text{C}$  schmelzen und  $50^\circ\text{C}$  zu sieden beginnen.

In wasserfreien Lösungsmitteln ist Glyoxal löslich.

Aufsteigende Dämpfe reizen Augen und Haut.

Im Handel ist Glyoxal als gelbe Flüssigkeit oder

wässrige Lösung oder Natriumhydrosulfit-Bisaddukt, ähnlich dem Formaldehyd, erhältlich.

Glyoxal gibt mit Eiweißen, Aminen, Polyhydroxy-Verbindungen, Stärke usw. Vernetzungsreaktionen, die zur Bildung fester wasserunlöslicher und wasserbeständiger Produkte führt. Z.B. ein Gemisch von Glyoxal und Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ , Methanal) beschleunigt die Ledergerbung und vermindert Lederschrumpfung. Gewebe werden knitterfest, wenn man sie mit wässriger Glyoxal-Lösung imprägniert und auf  $70-120^\circ\text{C}$  erhitzt.

Die Verbindung von Glyoxal und Phosphiniger Säure ergibt Glykolsäure,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , welche auf Leder entkalkend wirkt

und auch bei der Lederfärbung Anwendung findet. Weiterhin benutzt man Glykolsäure beim Entrostern von Rohrleitungen, wobei Ca- und Fe- Ionen chelatisiert werden. Diese Feststellung spricht nun dafür, daß Glyoxal und Phosphinige Säure für Leder und Metall als Reinigungsmittel verwendet wurde.

5.)  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  ist die Formel für 1,2,3-Propantriol auch

allgemein als Glycerin bezeichnet.

Glycerin wurde wahrscheinlich zum Abreiben der Lederteile verwendet, da es die Feuchte hält, das Beschlagen verhindert und Gefrieren vermeidet. Glycerin warmen Wasser zugesetzt wäre eine geeignete Reinigungslösung für empfindliche Polster, Seide und auch Glasscheiben.

Werte Frau Göpfrich! Möglicherweise sind Ihnen meine Überlegungen nützlich. In dem Schreiben von Herrn Heinze können durchaus Fehler durch die Abschrift entstanden sein. Auch die Satzzeichen-Setzung wirkt irritierend bezüglich der inhaltlichen Aussage.

Mit freundlichen Grüßen, auch im Auftrag  
von Frau Bärninghausen,

Hannelore Kutscha.

*H. Kutscha*

Kurt Heinze  
59 Eisenach  
Clemenstr. 9

Abschrift

Heimat- und Schlossmuseum Sondorchausen
Empf.: 21. Juni 1969
E. ledigt: 24. Juni 1969

Eckhardt Mater  
5905 Mihla  
Rosenallee 13

Eisenach, den 20.6.1969

R e c h n u n g

Restaurierung der sogenannten " Goldenen Kutsche" im Schloßmuseum.

Die goldene Kutsche ist ein kunsthandwerklich hervorragend gearbeitetes Fahrzeug aus der Mitte des 18. Jh. Infolge jahrzehntelanger Vernachlässigung sind die Holzteile von Anobien befallen und zum Teil ganze Stücke ausgebrochen. Auch die Metallteile, Eisen und vergoldete Bronze sind durch Oxydation stark angegriffen. Eine sofortige Restaurierung erschien notwendig, wenn das Fahrzeug nicht dem Verfall überlassen werden sollte. Die Direktion des Museums übertrug uns den Auftrag. Das Fahrzeug sollte nicht nur restauriert, sondern auch in das Museum transportiert werden.

Dem Beginn der Arbeit ging eine Untersuchung voran, um Zustand und Transportfähigkeit festzustellen. Während die Metallteile, ebenso wie Vergoldung und Bemalung ohne Schwierigkeiten instandzusetzen waren, boten die Holzteile ein erschreckendes Bild. Die äußeren, aus Lindenholz kunstvoll geschnitzten Leisten und Flächen ebenso wie Axen und Räder waren besonders durch Anobienbefall beschädigt und zum Teil zerstört. Um das Fahrzeug konservieren und transportieren zu können, mußte es völlig in seine Einzelteile zerlegt werden, aus dem Unterrichtsraum der Bibliothekerschule herausgebracht, mit Konservierungspräparaten behandelt, und im Nordflügel des Schlosses, im Museum, wieder neu aufgestellt werden. Der erste Teil der Arbeiten bestand im Zerlegen der Kutsche und dem Transport der Einzelteile aus dem 2. Obergeschoß des Südflügels über den Schloßhof in das erste Obergeschoß des Nordflügels.

1725.- M

Danach behandeln der hölzernen Einzelteile mit Hylotox 59 und Härten des konservierten Holzes durch Präparierung mit einem Aceton-Geiseltallack-Gemisch.

950.- "

Im nächsten Abschnitt wurden die konservierten Holzteile zusammengefügt und durch schmiedeeiserne Bänder verstärkt. Ausgebrochene Teile wurden durch plastische Nachbildungen aus Holzmodelliermasse ergänzt.

1100.- "

Anschließend Reinigung der Vergoldung und Bemalung und Festigung durch Firnisüberzug, Behandlung der Bronze- u. Eisenteile mit chemischen Reinigungs- und Konservierungsmitteln. ( $H_2PO_4 + CH_2 - COO$ ), Spezialbehandlung des Lederzeuges. ( $C_2H_5 (HO)_2$ ), Reinigung und Instandsetzung der originalen Polster und Seidenbespannung und der geschliffenen Kristallglasscheiben

1225.- "

insgesamt 5000.- "

bereits durch Teilrechnung vom 31.5.69

erhalten 1000.- "

bleibt noch zu zahlen

4000.- "

=====

Die Honorarsteuer (20%) der Gesamtsumme (5000.-) bitten wir von der Rechnung abzusetzen.

Wir bitten den Betrag auf das Konto 4082-40 15070 bei der Sp. Eisenach (Eckardt Mater) zu überweisen.

gez. E. Mater

gez. K. Heinze

Sachlich richtig und festgestellt

24/6. 1969

terracon Laboratorium für Umwelt-  
und Pestizidanalytik GmbH  
Am Reitstadion 5  
14913 Jüterbog  
Tel.: (03372)401539  
Fax: (03372)401542

Laboratorium für Umwelt-  
und Pestizidanalytik GmbH

Akkreditiertes Prüflaboratorium  
(DAkKS-D-PL-14365-01-00)

**Prüfbericht Nr. 12644/16**

Auftraggeber: Art Detox  
Dekontamination von Kulturgütern  
Betriebsstätte  
Freienwalder Str. 32  
13359 Berlin

Probennehmer: Auftraggeber  
Probeneingang: 23.07.2016  
Prüfdauer: 23.07. – 05.08.2016  
Probenmaterial: **Sammelstaub Goldene Kutsche  
BV: Schlossmuseum Sonderhausen**

**HCH-Isomere, DDT und Metabolite**

Parameter	BG	Prüfergebnis
<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>		
HCH-Isomere		
Alpha-HCH	0,01	n.n.
Beta-HCH	0,01	n.n.
Gamma-HCH	0,01	3,51
Delta-HCH	0,01	n.n.
Summe HCH-Isomere, mg/kg		3,51
DDT und Metabolite		
4,4`-DDE	0,01	27,8
4,4`-DDD	0,01	91,5
4,4`-DDT	0,01	3283
Summe DDT und Metabolite, mg/kg		3402,3

n.n. nicht nachweisbar; Prüfverfahren: DIN ISO 10382

**Chlorphenole**

Parameter	BG	Prüfergebnis
<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>		
Pentachlorphenol, mg/kg	0,01	0,14

n.n. nicht nachweisbar; Prüfverfahren: E DIN ISO 14154

**Weitere Organochlorpestizide**

Parameter	BG	Prüfergebnis
<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>		
Methoxychlor, mg/kg	0,01	n.n.

Die o.g. Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmaterialien.  
Die Präzision der Meßergebnisse liegt innerhalb der in den Verfahren angegebenen Grenzen.  
Eine auszugsweise Vervielfältigung der Prüfergebnisse ist ohne unsere Zustimmung nicht zulässig  
n.n. nicht nachweisbar; BG- Bestimmungsgrenze; Prüfverfahren: DIN ISO 10382



terracon Laboratorium für Umwelt-  
und Pestizidanalytik GmbH  
Am Reitstadion 5  
14913 Jüterbog  
Tel.: (03372)401539  
Fax: (03372)401542

Laboratorium für Umwelt-  
und Pestizidanalytik GmbH

Akkreditiertes Prüflaboratorium  
(DAkkS-D-PL-14365-01-00)

## Prüfbericht Nr. 12644/16

Auftraggeber: Art Detox  
Dekontamination von Kulturgütern  
Betriebsstätte  
Freienwalder Str. 32  
13359 Berlin

Probennehmer: Auftraggeber  
Probeneingang: 23.07.2016  
Prüfdauer: 23.07. – 05.08.2016  
Probenmaterial: **Sammelstaub Goldene Kutsche**  
**BV: Schlossmuseum Sonderhausen**

### 1,4-Dichlorbenzol

Parameter	Prüfergebnis
	<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>
<b>Chlorbenzole</b>	
1,4-Dichlorbenzol, mg/kg	0,17

n.n. nicht nachweisbar

Prüfverfahren: Dichlorbenzole DIN EN ISO 10301, Bestimmungsgrenze: 0,001mg/kg je Einzelsubstanz

### Pyrethroide

Parameter	Prüfergebnis
	<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>
cis- und trans-Permethrin, mg/kg	n.n.

n.n. – nicht nachweisbar; u.B. – unter der Bestimmungsgrenze

Prüfverfahren: GC-MS nach DIN ISO 10382; Bestimmungsgrenze je 0,01 mg/kg

### Schwermetalle im Feststoff

Parameter	Prüfergebnis
	<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>
Arsen, mg/kg	62,9
Quecksilber, mg/kg	< 0,05

Die o.g. Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmateriale.

Die Präzision der Meßergebnisse liegt innerhalb der in den Verfahren angegebenen Grenzen.

Eine auszugsweise Vervielfältigung der Prüfergebnisse ist ohne unsere Zustimmung nicht zulässig.

Prüfverfahren: Arsen: DIN EN ISO 11885, Bestimmungsgrenze: 0,2 mg/kg  
Quecksilber: DIN EN 1483, Bestimmungsgrenze: 0,05 mg/kg



terracon Laboratorium für Umwelt-  
und Pestizidanalytik GmbH  
Am Reitstadion 5  
14913 Jüterbog  
Tel.: (03372)401539  
Fax: (03372)401542

Laboratorium für Umwelt-  
und Pestizidanalytik GmbH

Akkreditiertes Prüflaboratorium  
(DAkKS-D-PL-14365-01-00)

### Prüfbericht Nr. 12644/16

Auftraggeber: Art Detox  
Dekontamination von Kulturgütern  
Betriebsstätte  
Freienwalder Str. 32  
13359 Berlin

Probennehmer: Auftraggeber  
Probeneingang: 23.07.2016  
Prüfdauer: 23.07. – 05.08.2016  
Probenmaterial: **Sammelstaub Goldene Kutsche  
BV: Schlossmuseum Sonderhausen**

#### Phosphorsäureester

Parameter	Prüfergebnis
	<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>
Dichlorvos, mg/kg	n.n.

n.n. – nicht nachweisbar

Prüfverfahren: GC-MS nach DIN ISO 10382; Bestimmungsgrenze je 0,01 mg/kg

#### Chlornaphthaline

Parameter	Prüfergebnis
	<b>Sammelstaub Goldene Kutsche</b>
Chlornaphthaline, mg/kg	
1-Monochlornaphthalin	n.n.
2-Monochlornaphthalin	n.n.
1,4-Dichlornaphthalin	n.n.
1,5-Dichlornaphthalin	n.n.
1,8-Dichlornaphthalin	n.n.
2,3-Dichlornaphthalin	n.n.
1,2,3-Trichlornaphthalin	n.n.
1,2,4-Trichlornaphthalin	n.n.
1,4,6-Trichlornaphthalin	n.n.

Die o.g. Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmaterialien.

Die Präzision der Meßergebnisse liegt innerhalb der in den Verfahren angegebenen Grenzen.

Eine auszugsweise Vervielfältigung der Prüfergebnisse ist ohne unsere Zustimmung nicht zulässig.

Prüfverfahren: GC-MS DIN 38407-9, Bestimmungsgrenze: 0,02mg/kg

Jüterbog, den 08.08.2016

  
Christiane Horvath  
Dipl.-Chem. Ing.  
terracon GmbH

## Profil Workshop Forum Inn-O-Kultur

- Wann?** 14. Dezember 2016
- Wo?** **Ehemaliges Konservatorium**  
Carl-Schroeder-Saal  
Carl Schroeder Str. 10, 99706 Sondershausen
- Anmeldung** [www.innokultur.de](http://www.innokultur.de)
- Parken** Parkplätze sind in unmittelbarer Umgebung ausreichend vorhanden
- Übernachtung** Hotel Thüringer Hof Sondershausen  
Einzelzimmer mit Frühstück 69€  
Abrufkontingent unter Stichwort Inn-O-Kultur endet am 28.10.2016
- Ausblick 2017** Machen Sie mit! Reichen Sie bis 16. Dezember 2016 Vorschläge für Vorträge/Blitzlichter zum Workshop „Zerstörungsfreie Prüf- und Analysemethoden in der Restaurierung und Oberflächentechnik“ an [info@innokultur.de](mailto:info@innokultur.de) ein.

### Teilnahmegebühr

Preise pro Person,  
zzgl. Mwst.

inkl. Teilnehmerunterlagen, Führung und Pausenversorgung

€ 70,-

Informationen und Anmeldung: [www.innokultur.de](http://www.innokultur.de)

Geschäftsbedingungen (Auszug): Bei Abmeldungen bis 14 Tage vor Veranstaltungsbeginn erheben wir eine Bearbeitungsgebühr von 25 Euro. Nach dieser Frist ist die volle Teilnahmegebühr gemäß Rechnung zu zahlen.

### Veranstalter:

MEOX Projektmanagement GbR

### Ansprechpartner:

Constance Roth  
Forum Inn-O-Kultur  
c/o INNOVENT e.V. Technologieentwicklung Jena  
Prüssingstr. 27 b, 07745 Jena  
Telefon: 0 36 41 . 28 25 25, Email: [info@innokultur.de](mailto:info@innokultur.de)

## WORKSHOP



## Dekontaminierung von Biozid- belasteten Kulturgütern mittels neuer Laser- und Plasmatechnologie

### DBU-Abschlusskolloquium

14. Dezember 2016  
Sondershausen / Thüringen

gefördert durch

In Zusammenarbeit mit:

Das **Netzwerk Inn-O-Kultur** hat das Ziel, Verfahren und Materialien zur Bewahrung des Kulturerbes zu sichern, zu ergänzen und anwenderorientiert zu entwickeln. Der Dialog zwischen Experten der Restaurierung, Konservierung, Materialwissenschaft, Physik, Chemie, aber auch aus Kleinen und Mittelständischen Unternehmen soll Berührungängste abbauen und neue Forschungsk Kooperationen zum Kulturgutschutz bahnen.

Erfahren Sie, welchen Beitrag neuartige Laser- und Plasmatechnologien zur Dekontaminierung von organischen Kunst- und Kulturgütern leisten können. Zusätzlich erwarten Sie weitere Vorträge mit Forschungsergebnissen zur Detoxifizierung und Empfehlungen zum Umgang mit Biozid-belasteten Objekten.

## Programm Workshop

- 09:30**    **Registrierung**
- 10:00**    **Begrüßung und Grußworte**
- 10:30**    **Vom Staatswagen zum „Altertumswagen“.  
Die Goldene Kutsche als Statussymbol und  
Ausstellungsstück**  
 Bettina Bärnighausen, Stellv. Museumsleiterin des  
 Schlossmuseums Sondershausen
- 11:00**    **Dekontamination Biozid-belasteter Kulturgüter  
auf organischer Basis durch den Einsatz von  
Lasertechnologie**  
 Birgit-Angelika Schmidt, Restauratorin, Bundesanstalt  
 für Materialforschung und -prüfung Berlin
- 11:30**    **Kaffeepause**

- 11:45**    **Dekontamination Biozid-belasteter Kulturgüter  
auf organischer Basis durch den Einsatz von  
Atmosphärendruckplasma**  
 Constanze Roth, Kunsthistorikerin M.A.,  
 INNOVENT e.V., Jena
- 12:15**    **17 Jahre hinter Glas. Die Goldene Kutsche in der  
Ständigen Ausstellung des Schlossmuseums  
Sondershausen**  
 Carolin Richter, Restauratorin, Magazinverwalterin  
 Schlossmuseum Sondershausen
- 12:45**    **Mittagsimbiss und Führungen zur Goldenen  
Kutsche (30 min + Wegzeit)**
- 14:15**    **Blitzlichter**
- 14:45**    **Modellhafte Untersuchung der Möglichkeiten  
und Grenzen der Detektion anthropogen  
induzierter Biozide in Kulturgütern mittels  
THz-Technologie**  
 Dr. Michael Panzner, Fraunhofer-Institut für  
 Werkstoff- und Strahltechnik IWS Dresden
- 15:15**    **Strategien zum Umgang mit kontaminiertem  
Kulturgut - ein Einblick in Theorie und Praxis**  
 Anke G. Weidner, Restauratorin,  
 Art Detox GmbH Berlin
- 15:45**    **Schadstoffe im Holz  
Vorkommen, Arten, Ursachen,  
Analytik, Sanierung/Dekontaminierung,  
Qualitätssicherung**  
 Bernd Schleder, Ingenieurbüro für Holzschutz  
 in der Denkmalpflege, Nohra
- 16:15**    **Schlusswort und Ausblick**

## Decontamination of biocidal loaded wooden artworks by means of laser and plasma processing

Birgit Angelika Schmidt<sup>1</sup>, Simone Pentzien<sup>1</sup>, Andrea Conradi<sup>1</sup>, Jörg Krüger<sup>1\*</sup>,  
Constanze Roth<sup>2\*\*</sup>, Oliver Beier<sup>2</sup>, Annett Hartmann<sup>2</sup>, Bernd Grünler<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

<sup>2</sup>INNOVENT e.V., Prüssingstraße 27 B, 07745 Jena, Germany

\*joerg.krueger@bam.de;

\*\*cr1@innovent-jena.de;

### Abstract

Many wooden artworks are contaminated by DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) as a result of a surface treatment by means of the liquid preservative *Hylotox-59*<sup>®</sup>. It was used until the end of the 1980s. DDT crystal structures are formed on the wood surfaces by the "blooming" of chlorine compounds. In addition to an aesthetic disturbance, it is assumed that DDT represents a health risk. Even decades after applying, the toxins in the wood preservatives are still detectable because they are of low volatility in many wood samples. Contaminated waste wood with natural biocide ageing, gilded and wood carved elements of an old picture frame and wooden samples with paint layers were provided by the Schlossmuseum Sondershausen. Non-contact procedures using laser and plasma appear reasonable to remove the DDT crystals. During the experiments, health and safety issues for the operator have to be taken into account.

The removal of DDT was evaluated employing femtosecond and nanosecond laser radiation and cold atmospheric plasma techniques with different working gases (air, nitrogen, and argon). Before laser application, a chlorine measurement representing the DDT density on the wooden surface is done by X-ray fluorescence (XRF) analysis as reference. After laser processing, the XRF analysis is used again at the same surface position to determine the depletion rate. Additionally, a documentation and characterization of the sample surface is performed before and after laser and plasma treatment using optical microscopy (OM). For plasma processing with various systems a chlorine measurement is done by gas chromatographic-mass spectrometry (GCMS) analysis.

**Keywords:** Decontamination, DDT, wooden artworks, femtosecond laser, nanosecond laser, cold atmospheric pressure plasma

## Introduction

The main focus of this paper is the so called Golden Carriage from the Schlossmuseum Sondershausen (see Fig. 1). It belongs to the collection of the Thuringian Foundation of Palaces and Gardens. The Golden Carriage is a princely state coach of the Grand Carrosse type developed in France since the second half of the 17th century. The type of the vehicle, its design and partly also its equipment indicate that this coach was built around 1710 in Paris [1].



Fig. 1: The Golden Carriage. Copyright: Schlossmuseum Sondershausen. Photographer: U. Kneise.

Based on records [2], the use of *Hylotox-59*<sup>®</sup>, a DDT and lindane containing preparation against vermins, was firstly documented on construction parts of the Golden Carriage in 1969. *Hylotox-59*<sup>®</sup> as a liquid wood preservative was extensively used until the end of the 1980s in the former GDR. It was a very common wood preservative and contains 3.5% DDT and 0.5% lindane in a solvent mixture.

Studies have shown that the amount of biocide-contaminated objects in German cultural institutions like museums is very high, especially in the textile and natural historical fields [3].

From today's point of view, biocidal substances and agents represent a high risk with respect to a health hazard and environmental impact as well as potential object damage [4]. So it is of great importance to protect employees of collections and visitors of exhibitions in developing methods for reducing or even removing the toxic components from the contaminated materials.

In addition to dry processes for removing the crystalline efflorescence on surfaces, today a variety of wash procedures are used, the vacuum washing method is the most famous one. Besides, decontamination is performed by means of supercritical carbon dioxide and also allows a deep cleaning. Especially for profiled or carved surfaces and objects of art that cannot be exposed to moisture, the non-contact laser technology is a suitable alternative. [5].

DDT crystal structures are formed on surfaces by the "blooming" of chlorine compounds as can be seen on the magnification of a surface of a wooden sample in Fig. 2. The aim of the studies presented here is to remove those DDT crystal structures from the surface. The removal of DDT was evaluated by employing femtosecond and nanosecond laser radiation and cold atmospheric plasma techniques as an alternative or in addition to mechanical or chemical cleaning methods.

Experiments were performed on test samples as well as on original construction elements of the Golden Carriage. The results should give a guideline whether these methods can successfully be performed on these artworks.

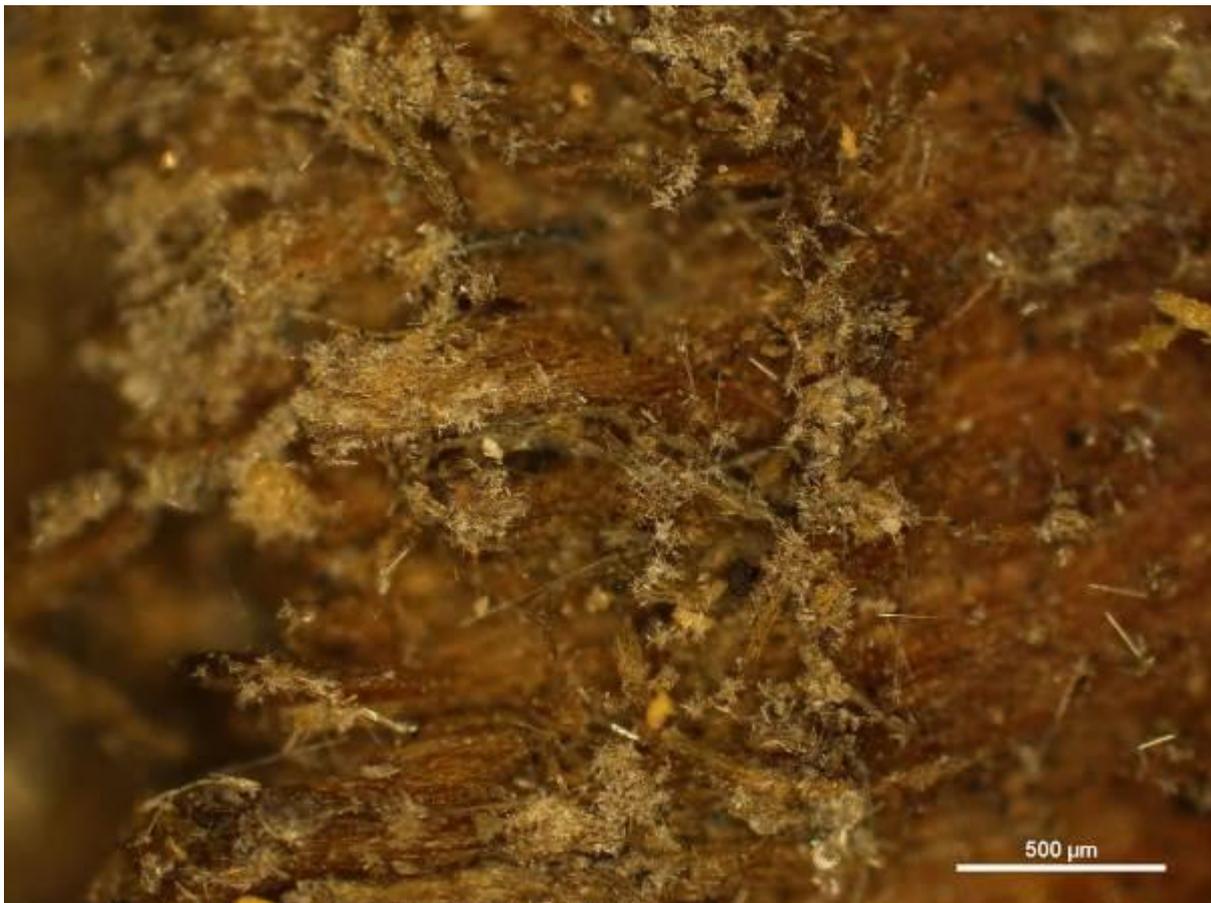


Fig. 2: Optical micrograph of DDT crystal structures ("blooming") on a contaminated wooden sample.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Description of samples

The Schlossmuseum Sondershausen provided three different types of samples. Contaminated wood samples with natural biocide ageing namely two strips which served as the backing protection of an easel painting (Fig. 3) and an original construction component of the Golden Carriage (Fig. 4) were

investigated. In addition to crystalline DDT efflorescence, they also show a light soiling, which proves to be an advantage for the use of lasers.



Fig. 3: Contaminated wood from the backing of an easel painting.



Fig. 4: Contaminated wood from the Golden Carriage.

Furthermore, three gilded and stucco carved decorative elements of an old picture frame (Fig. 5) as well as two wooden samples with different paint layers (Fig. 6) were tested.



Fig. 5: Gilded, stucco carved objects.



Fig. 6: Wood with paint layers.

## 2.2 Experimental methods

In the following, details of the contactless laser and plasma treatment are described. Before and after laser application, a chlorine measurement is done by X-ray fluorescence (XRF) analysis at exactly the same surface position. Chlorine depletion rates can be calculated using these data. Additionally, a documentation and characterization of the sample surface is done before and after laser and plasma treatment using optical microscopy.

### *Energy dispersive X-ray fluorescence*

The X-ray fluorescence analysis is a non-destructive spectroscopic method, which is used for the qualitative and quantitative determination of the elemental composition of sample material. The surface of the object is thereby irradiated with X-rays. Element-specific secondary X-rays are emitted. Here, the X-ray spectra were recorded by means of a Fischer Scope XDAL XRF (Helmut Fischer GmbH + Co KG, Sindelfingen, Germany) equipped with a tungsten anode and operated at 10 keV with a nickel filter. The X-ray spot diameter amounted to 0.7 mm and the data acquisition time was 60 seconds.

### *GC MS measurements*

GC MS (gas chromatograph/ mass spectrometer) is a combined analyzing system. The gas chromatograph serves to separate the substance mixture to be examined and the mass spectrometer for the identification and, if appropriate, also the quantification of the individual components. At INNOVENT the DDT content of samples was measured by using Headspace GC MS. The samples were heated in headspace vials and the evaporated phase was analyzed.

### *Ultra short pulsed laser system*

The Ti:sapphire laser system (*Compact Pro*, Femtolasers) provides 30-fs laser pulses at 800 nm wavelength and a repetition rate of 1000 Hz. Laser pulse energies of up to 1 mJ can be generated. The laser pulse energies were measured by means of a pyroelectric detector (Coherent). The laser pulses were focussed by a spherical dielectric mirror of 500 mm focal length. A laser beam radius ( $1/e^2$ ) of about 40  $\mu\text{m}$  was set on the sample surface. In contrast to the short pulse laser system, the object was moved relative to the laser beam employing linear x-y-z translation stages. Laser-treated areas of up to 5 mm  $\times$  8 mm were reached. The number of pulses per spot ( $N_{\text{eff}}$ ) was changed between 5 and 10.

### *Short pulsed laser system*

The BAM prototype laser cleaning workstation was described in detail by Kautek and Pentzien [6]. Some important parameters should be given here. The samples were exposed to a pulsed Q-switched Nd:YAG-laser (*DINY pQ*, IB Laser) generating 7-ns laser pulses at 532nm wavelengths and 10-ns laser pulses at 1064 nm wavelength at a pulse repetition frequency of 500 Hz. Pulse energies were measured using an energy meter (*Nova*, Ophir). The spatial beam profile was Gaussian. Beam radii ( $1/e^2$ ) of about 140  $\mu\text{m}$  (532 nm wavelength) and 141  $\mu\text{m}$  (1064 nm) on the sample surface were achieved. The laser beam was scanned over the samples reaching a field size of 2 mm  $\times$  2 mm. The maximum laser fluence in the focal spot ( $F_0$ ) was varied by more than one order of magnitude for both wavelengths. The number of pulses per spot ( $N_{\text{eff}}$ ) was changed between 1 and 100. The laser cleaning system is computer controlled and equipped with an exhaust system to remove ablation products. The cleaning action can be monitored on a computer screen. The laser-processing compartment fulfils Laser Class I conditions.

### *Atmospheric Pressure Plasma*

In general, plasma is referred to as the fourth aggregate state besides solid, liquid and gaseous. Plasma is an ionized gas containing charged particles, such as ions and electrons. However, uncharged and partially charged components are also being included. One can differentiate for the different plasma types for example between low pressure and atmospheric pressure plasma as well as cold plasmas or discharges in thermal equilibrium. In the project INNOVENT decides to work with cold atmospheric pressure plasma jets, because it is a very variable, mobile and cost efficient technology.

The temperature of cold atmospheric pressure plasma is between 30 to 600°C. The plasma intensity can be adjusted across the entire spectrum and investigations of plasmas itself were already made in restoration projects [7]. INNOVENT compared two different sources namely the TIGRES Plasma MEF (Tigres GmbH, Marschacht, Germany) (see Fig. 7) and kINPen 09 (neoplas tools GmbH, Greifswald, Germany). This source is very easy to handle, has a gentle performance and is already in use for dermatological treatments [8], while the TIGRES source offers more variations in parameters due to its technical design. Here, results obtained utilizing TIGRES plasma MEF are presented.

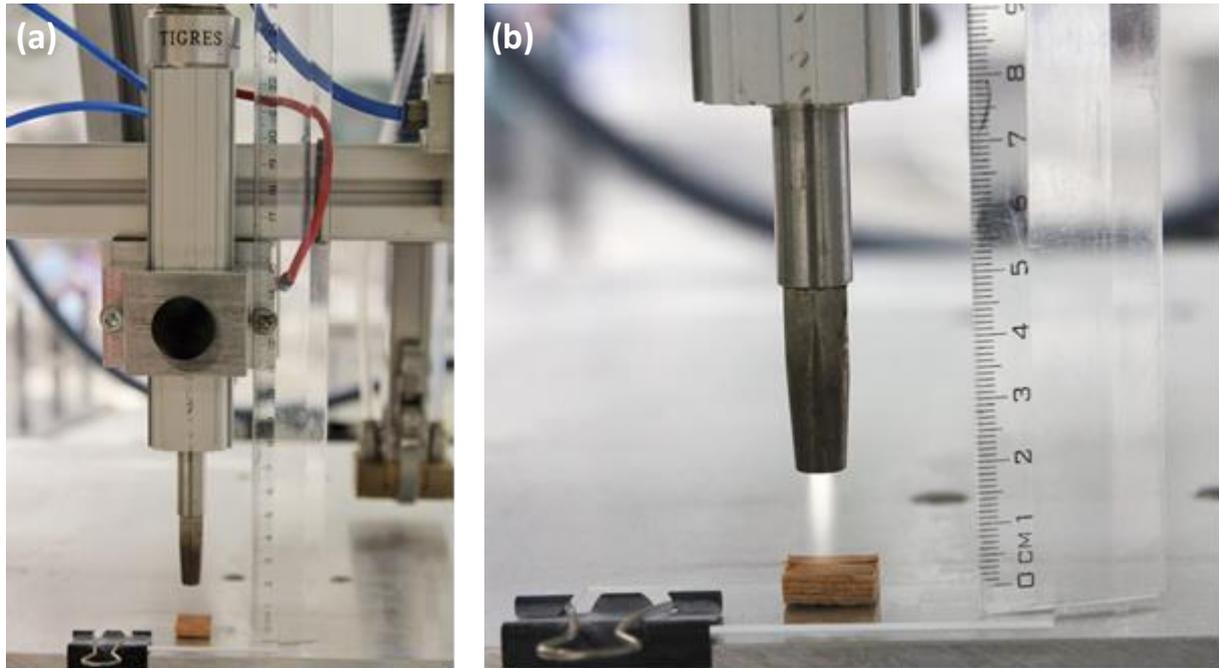


Fig. 7: Total view of TIGRES plasma MEF (a). Visualization of the discharge using air as process gas (b). Photographer: INNOVENT e.V.

The parameters gas type, number of treatments (run) and the distance between the treatment lines (pattern distance) were varied. The process gases during the experiments for the TIGRES plasma MEF were nitrogen, air or a nitrogen-hydrogen-mixture (5% hydrogen). Other parameters were kept constant, the velocity of the substrate relatively to the stationary plasma jet was set to 50 mm/s, the plasma-substrate distance was 10 mm and the electrical power 300 W. An evaluation of the chlorine residues was performed with headspace GCMS for DDT peak areas.

### 3. Results

Before cleaning experiments were performed, the laser damage thresholds of the sample materials had to be identified. They depend on pulse duration, wavelength and number of pulses per spot. Task therefore is to find a laser working range, that means energy density ( $F_0$ ) and effective number of pulses per spot ( $N_{eff}$ ), ideally to be above the cleaning threshold and below the damage threshold of the sample material. As mentioned above, XRF analysis was performed for the determination of the chlorine content before (Fig. 8a) and after laser treatment (Fig. 8b).

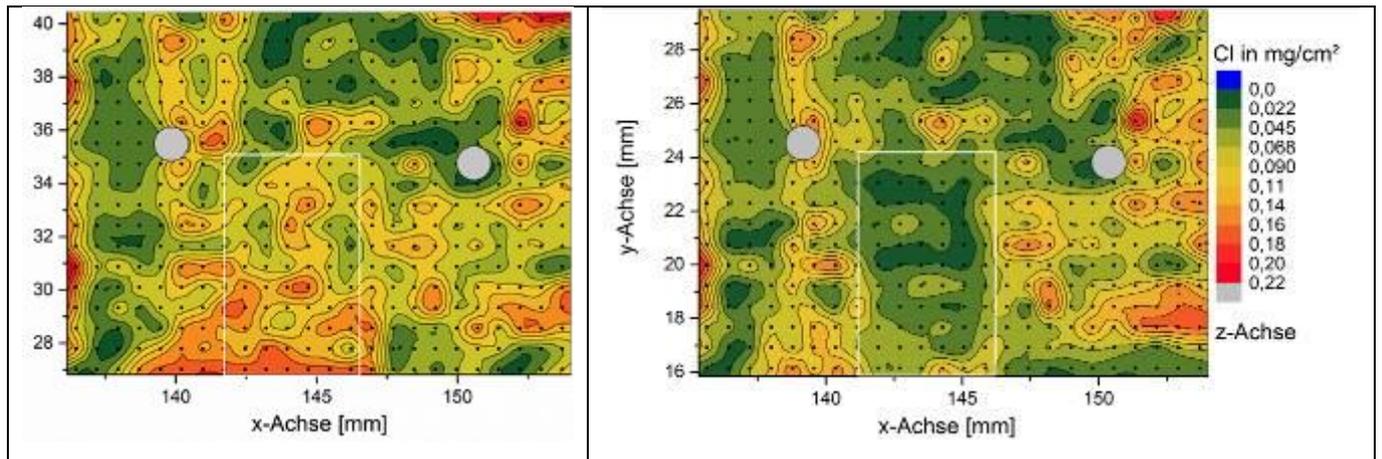


Fig. 8: Chlorine distribution of a selected area on a wood sample before (a) and after (b) laser treatment (30 fs, 800 nm).

Figure 8 shows a comparison of the absolute chlorine concentration of a predefined surface area before and after laser treatment. The white frame marks the area where laser treatment was performed. It is obvious that the laser action caused a reduction of the chlorine concentration on the surface as can be seen by a comparison of the chlorine concentration values between Fig. 8b and Fig. 8a within the white frame.

### 3.1 Ultra short pulsed laser treatment on contaminated wood

Test series on contaminated wooden surfaces using ultra short laser pulses led to a chlorine depletion rate of about 75% at a laser fluence of  $F_0 = 0.13 \text{ J/cm}^2$  and an effective number of pulses per spot of  $N_{\text{eff}} = 10$ . Figure 9 depicts the relative change of the chlorine content. In the deep blue range indicating the above mentioned depletion rate the laser treatment was done.

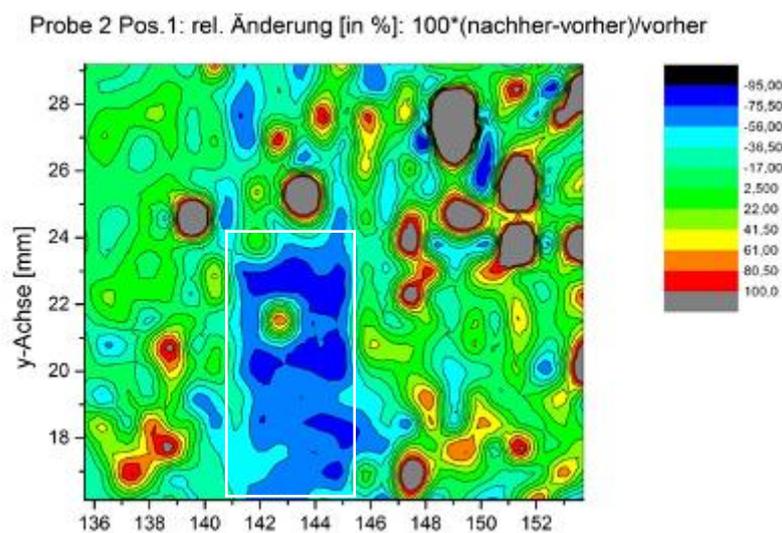


Fig. 9: Relative chlorine distribution plot of a wood sample. The values were obtained by a pointwise calculation according to  $(\text{XRF signal after laser} - \text{XRF signal before laser}) / (\text{XRF signal before laser})$ .

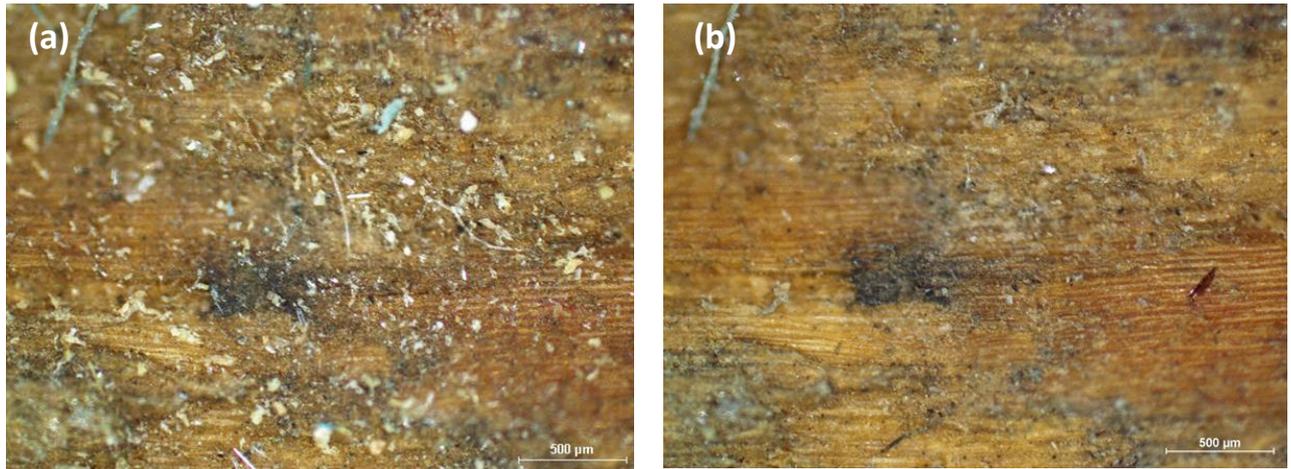


Fig. 10: Optical micrographs of a wooden sample before (a) and after (b) laser irradiation (30 fs, 800 nm).

Figure 10 illustrates the original surface contamination on a wood sample (Fig. 10a). Clearly, DDT crystals can be observed on the surface as white efflorescence. Figure 10b shows an OM of the sample surface after femtosecond laser treatment of the whole area. The successful cleaning of the surface is demonstrated. Almost no DDT crystals remain on the surface.

### 3.2 Short pulsed laser treatment on contaminated wood

With the short pulsed laser system, it was possible to achieve chlorine depletion rates in the range of 55-70% employing laser energy densities from 0.4 - 0.8 J/cm<sup>2</sup> and pulse numbers per spot of 5 and 10. These parameters are above the cleaning threshold and below the damage threshold of the tested material. In addition to the XRF-analysis, OM micrographs of the original surface were created and were compared with micrographs after laser action.

The picture in Fig 11b depicts the cleaning result in the red frame, while Fig. 11a shows the surface before.

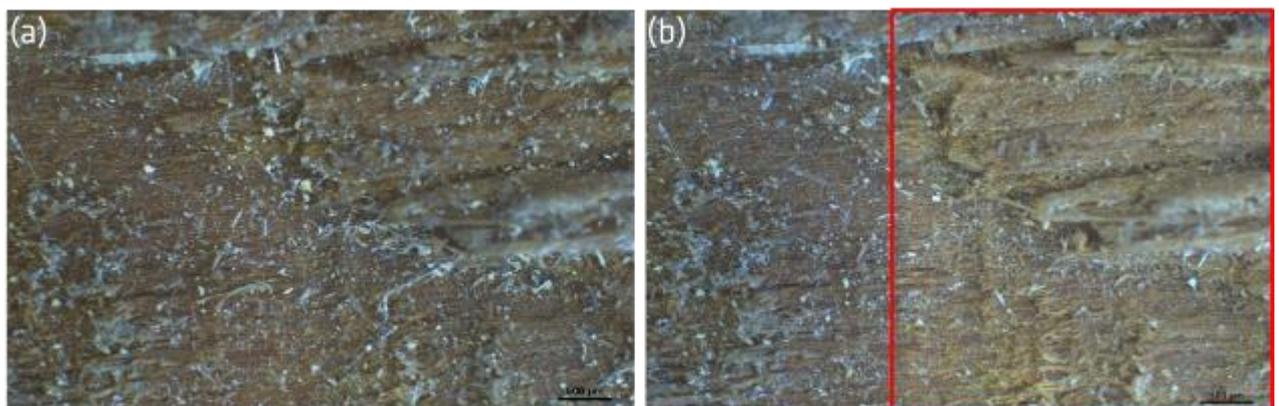


Fig. 11: Optical micrographs of a wooden sample before (a) and after (b) laser irradiation (10 ns, 1064nm).

Compared with the ultrashort pulse laser at 800 nm, a slightly lower chlorine depletion rate can be observed with the short pulse laser system. Moreover, based on the micrographs (see Figs. 10 and 11), it can be seen that in the femtosecond case a better removal of DDT crystals was achieved compared to the nanosecond laser use.

### 3.3 Short pulsed laser treatment on gilded objects

Several experiments on gilded wooden samples were carried out but even good cleaning results achieved no chlorine reduction, due to the fact that there is only a small amount of chlorine on the sample. Therefore, only a removal of dust is needed in this special case. XRF measurements confirmed the low amount of chlorine, too. A uniform cleaning result was obtained on the sample surface with an intact gold layer using laser pulses with of  $F_0 = 0.2 \text{ J/cm}^2$  and  $N_{\text{eff}} = 5$  (Fig. 12a). If the laser energy density is increased by a factor of two only for the same number of pulses per spot, the sensitive gold layer was damaged (Fig. 12b).

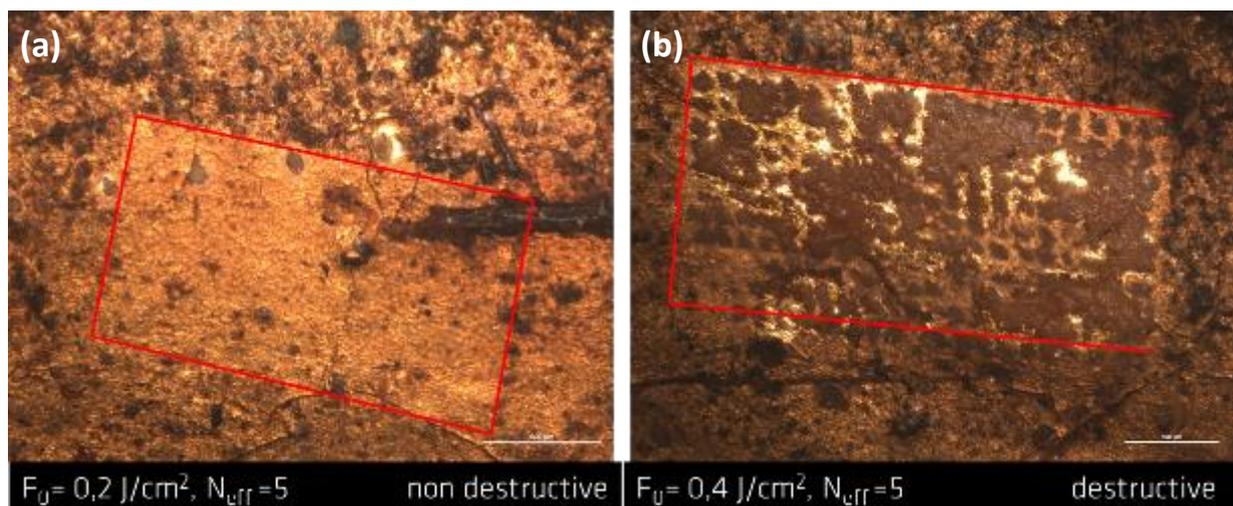


Fig. 12: Optical micrographs of a golden sample after a non destructive cleaning experiment (a) and after a destructive cleaning experiment (b) with laser pulses at a pulse length of 10 ns at 1064 wavelength.

### 3.4 Short pulsed laser treatment on wood with paint layers

On wood with paint layers, an OM micrograph (Fig. 13) clearly identify crystals, therefore cleaning attempts were made. For all different colour regions, the damage thresholds of the paint layers were determined. In many cases, these damage thresholds are comparable or even lower than the cleaning threshold to remove DDT. As a conclusion and with the exception of only two coloured areas (brown and white), it was not possible to remove the DDT crystals without causing damage to the paint layers beneath.

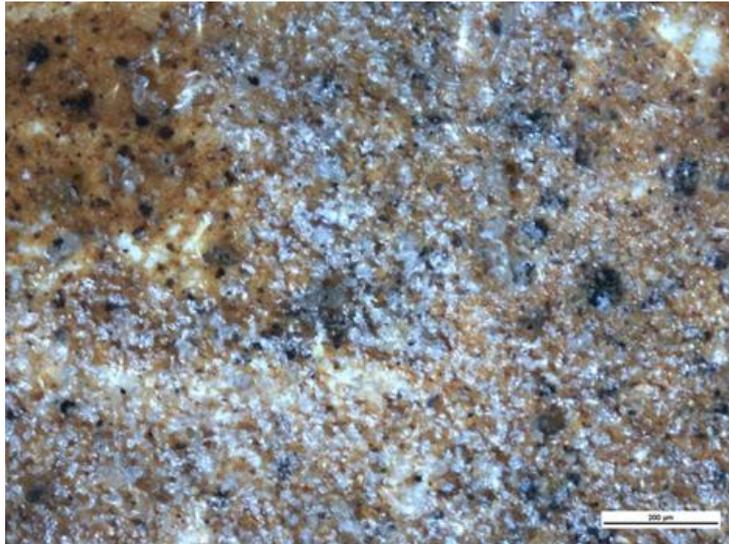


Fig. 13: Optical micrograph of DDT crystal structures (“blooming”) on a contaminated wooden sample with paint layers.

### 3.5 Atmospheric pressure plasma on contaminated wood

In the first series of tests, appropriate parameters for cleaning of wood surfaces were investigated. The prerequisites were minimal loading of the surface by the plasma treatment and a significant (damage-free) cleaning effect. Figure 14b shows the plasma cleaning result of a wooden sample from the Schlossmuseum Sondershausen by optical microscopy. Here, nitrogen was used as a process gas with only one plasma treatment run on the surface.

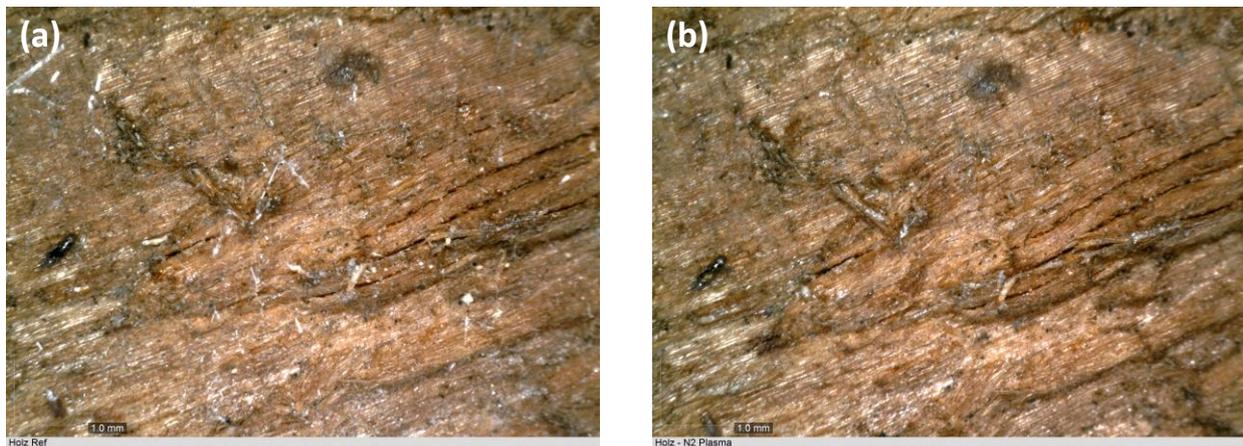


Fig. 14: OM of contaminated wood before (a) and after (b) plasma treatment with nitrogen as process gas.

As can be seen after the plasma treatment a strong decrease of visible DDT crystallites (the white needles in Fig. 14a) at the wooden surface is obtained (Fig. 14b). But it has to be mentioned that for these samples, no reproducible depletion quantities could be determined since the original chlorine loading by the wood preservative was not documented or directly known. GC MS measurements revealed here from sample to sample significant differences in DDT concentrations allowing no clear

statements for the different treatment conditions. Therefore, new samples were prepared from beech veneers, which had a defined chlorine loading (DDT). INNOVENT has chosen beech veneer, because the Golden Carriage is mainly made of beech. With these samples the plasma treatments were carried out first and the GC MS measurements followed. The results for different types of process gases (air, nitrogen, nitrogen / hydrogen mixture), a pattern distance of 1 mm or 3 mm and the number of treatment runs are shown in Table 1. For each parameter six samples were plasma treated and measured by GC MS. The depletion rate was compared to untreated reference samples measured on the same day to minimize environmental effects.

Type of Gas	Pattern distance	Run	Mean value decontamination rate / total volume DDT	Standard variation of decontamination rate / total volume DDT
N <sub>2</sub>	3	3	50%	14%
N <sub>2</sub>	3	5	35%	14%
N <sub>2</sub>	3	7	37%	10%
N <sub>2</sub>	3	10	65%	8%
N <sub>2</sub>	1	5	60%	6%
N <sub>2</sub>	1	7	65%	8%
N <sub>2</sub>	1	10	70%	9%
N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	3	1	29%	10%
N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	3	2	52%	12%
N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	3	3	51%	6%
Air	3	3	52%	10%
Air	1	3	56%	21%
Air	1	5	51%	14%
Air	1	7	47%	18%

Tab. 1: Evaluation results of headspace GC MS peak areas for DDT for different plasma treatment parameters.

By varying the type of gas, the distance between the treatment lines (pattern distance) and number of treatments (run) different results could be achieved. At first, all gases show a chlorine (DDT) depletion. For air, the standard deviation was the highest for the same amount of treated samples. Here it could be observed that besides samples with high depletion rates with more than 50% also low rates of max. 20-30% occur. In contrast, for nitrogen the standard deviation is lower under the same conditions and trend to decrease with higher numbers of plasma treatments (increase of interaction times - higher energy input). Best depletion results were achieved for nitrogen with a 1 mm pattern distance and ten treatment runs. With these parameters a depletion of DDT total volume between 60-70% is possible and at the same time comparable cleaning results from sample to sample are obvious. First experiments with the nitrogen-hydrogen gas mix show that there is already a similar effect to that of nitrogen in three runs, which will be further investigated.

#### 4. Conclusions

The removal of unwanted DDT crystals from wooden artworks as a result of a biocidal treatment in the 1980s with advanced non-contact laser and plasma techniques was performed. Short and ultrashort pulses lasers and cold atmospheric plasma were used. On wooden samples, a depletion of the chlorine concentration of 55-70% and 75% was achieved for 1064-nm nanosecond pulses and 800-nm femtosecond laser pulses, respectively. For the application of 30-fs laser pulses, no crystalline DDT residues remain on the sample surfaces. Using the TIGRES plasma MEF with nitrogen as working gas depletion rates of 60-70% could be achieved with a relatively high number of treatment runs. Initial experiments with nitrogen-hydrogen gas mix show that similar effects can be achieved after three runs.

Gilded wooden objects with high soiling but low DDT contamination can be cleaned successfully with nanosecond laser pulses. Based on colour changes, cleaning of only a few selected wooden samples with paint layers is possible.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank Mario Sahre and Thorid Lange (BAM 6.7) for the XRF measurements and Karolina Barnikol (INNOVENT) for GCMS measurements. This work was financed by the Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU (German Federal Environmental Foundation).

#### References

- [1] B. Bärnighausen, H. Bärnighausen, *Die Goldene Kutsche von Schloß Sondershausen. Amtlicher Führer Special*, Deutscher Kunstverlag GmbH München, Berlin 2001, pp. 7.
- [2] B. Bärnighausen, H. Bärnighausen, *Die Goldene Kutsche von Schloß Sondershausen. Amtlicher Führer Special*, Deutscher Kunstverlag GmbH München, Berlin 2001, pp. 37.
- [3] H. Tello, B. Paz, „Über den Einsatz von Bioziden in naturkundlichen, botanischen und musealen Sammlungen – Rückblick und Ausblick“ in: P. Zalewski (Ed.), *Biozidbelastete Kulturgüter- Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik*. Bericht über das EU-/ ESF-Projekt „Kleine und Mittlere Unternehmen und Wissenschaft im Dialog. Dekontamination von Kulturgütern.“ Frankfurt (Oder), 2014, pp. 107-124.
- [4] H. Tello, „Die Problemlage der Kontamination von Kunst- und Kulturgütern hervorgerufen durch den Einsatz von Bioziden im Land Brandenburg“ in: P. Zalewski (Ed.), *Biozidbelastete Kulturgüter- Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik*. Bericht über das EU-/ ESF-Projekt „Kleine und Mittlere Unternehmen und Wissenschaft im Dialog. Dekontamination von Kulturgütern.“ Frankfurt (Oder), 2014, pp. 19.
- [5] E. Jelen, K. Püschner, „Dekontamination biozidbelasteter Kunst- und Kulturgüter aus Holz“, in: *Laseranwendung in Restaurierung und Denkmalpflege. Grundlagen-Chancen-Perspektiven (Proceedings)*, Osnabrück, Germany, January 30-31, 2009, G. Wiedemann, U. Klotzbach, U. Bauer-Bornemann (Eds.), Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 2009, pp. 165-170.

[6] W. Kautek, S. Pentzien, "Laser cleaning system for automated paper and parchment cleaning" in: *Springer Proceedings in Physics* **100** (2005), pp. 403-410.

[7] PANNA - Plasma and Nano for new age soft conservation, closed Project in EU Frame Programme 7 (FP 7), Project ID: 282998, 2011 - 2014.

[8] T. von Woedtke, K.-D. Weltmann, *Grundlagen der Plasmamedizin*, MKG-Chirurg 10-2016, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2016. Published online.