

Institut für Diagnostik
und Konservierung an Denkmalen
in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.

Bericht DD 14/2023
überarbeitete Fassung



Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter Umgang mit Schweinfurter Grün

modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung
im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz
Abschlussbericht

Projekt: DBU AZ 35408
Bearbeiter: C. Franzen, K. Hiemann, C. Hennen, P. Bellendorf,
R. Tenschert, T. Fischer
Anzahl der Seiten
einschließlich Anlagen: 232 Seiten

Dresden, 30.10.2023

Veröffentlichungen von Untersuchungsberichten, auch auszugsweise, und Hinweise auf Untersuchungsergebnisse zu Werbezwecken bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung des Instituts für Diagnostik und Konservierung an Denkmalen in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.

Arbeitsstellen in den Ländern:

Sachsen:

Schloßplatz 1
01067 Dresden
Tel.: 0351 48435 108
Fax.: 0345 472257 29
Internet: www.idk-denkmal.de

Sachsen-Anhalt:

Domplatz 3
06108 Halle
Tel.: 0345 472257 20
Fax.: 0345 472257 29
e-mail: info@idk-denkmal.de

Vorstand:

Prof. Dr. Stephan Pfefferkorn
Dipl.-Ing. Konstanze Förster-Wetzel
Prof. Dr. Jeannine Meinhardt
Geschäftsführerin:
Dipl.-Rest. Kristin Hiemann
Registergericht Dresden: VR 2891

Bankverbindung:

Ostsächsische Sparkasse Dresden
IBAN.: DE52850503003120115524
BIC: OSDDDE81XXX
St-Nr.: 203/140/15097
Ust-ID: DE234216408

Inhalt

| | | |
|-----|--|---|
| 1 | Einleitung | 2 |
| 2 | Vorstellung der Arbeitspakete..... | 3 |
| 2.1 | AP 1 Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens..... | 3 |
| 2.2 | AP 2 Analysen/Tests und Empfehlungen (KDWT)..... | 4 |
| 2.3 | AP 3 Untersuchungen zu gasförmigem Arsen u.a. durch Pilzwachstum | 5 |
| 2.4 | AP 4 Verbreitung Ergebnisse, Veröffentlichung | 5 |
| 2.5 | AP 5 Projektmanagement..... | 6 |

Anlagen

| | | |
|----|--|------------|
| A1 | AP 1 Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens..... | 23 Seiten |
| | Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens | |
| | Recherchen Bestandsanalysen | |
| | Recherchen Objekte mit SG | |
| A2 | AP 2 Analysen/Tests und Empfehlungen..... | 70 Seiten |
| | Analyseverfahren | |
| | Analysenberichte | |
| | Untersuchungen an Reingebinden | |
| | Bilddokumentation | |
| | Arbeitssicherheit | |
| | Handlungsleitfaden zum Umgang mit historischen Grünfassungen bei Verdacht auf Schweinfurter Grün | |
| A3 | AP 3 Untersuchungen zu gasförmigem Arsen u.a. durch Pilzwachstum | 133 Seiten |
| | Abschlussbericht für das Projekt | |
| | An investigation of volatile arsenic compounds in the context of historical paints (Thesis) | |
| | Release of volatile arsenic compounds from historic paints (Vortrag) | |

1 Einleitung

Das DBU-Förderprojekt „Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter Umgang mit Schweinfurter Grün modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz“ (AZ 35408) dient der Sichtbarmachung der Herausforderungen im Umgang mit hochgiftigem Kulturgut, der Verbesserung der Analytik um arsenhaltige Farben und der zeitgemäßen Untersuchung zur Entstehung gasförmigen Arsens. Das Projekt baut inhaltlich ganz wesentlich auf eine Studie auf, die den aktuellen Wissenstand zum Schweinfurter Grün zusammenträgt und 2019 öffentlich zugänglich veröffentlicht wurde: WERNER, S., NIES, E., PETERS, S., PITZKE, K., HITZ, J., KRAUS, A., REUTHER, S., FRANZEN, C. (2019) Arsenhaltige Farben am Kulturerbe: Schweinfurter Grün in historischer Wandgestaltung, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 79/3 – S. 57-66. In der Veröffentlichung wird die Geschichte des Schweinfurter Grüns zusammengefasst, die bis dahin bekannten Vorgaben Arbeitssicherheit vorgestellt sowie die wichtigen Forschungsdesiderate zu dem Thema ausformuliert. Das darauf aufbauende hier vorgestellte DBU-Förderprojekt ist in fünf Arbeitspakete gegliedert, die einen Teil der Forschungsfragen abbilden. Naturgemäß gibt es zwischen diesen Paketen enge Verbindungen sowie paketübergreifende Anteile, zu denen mehrere Partner beitragen und so ein transdisziplinäres Ziel zu erreichen. In dem vorliegenden Abschlussbericht werden ausführlich die erarbeiteten Projektergebnisse entlang der Gliederung der Arbeitspakete vorgestellt. Der Fokus liegt auf der vollständigen Darlegung der fachlichen Inhalte, aus der Verantwortung der einzelnen Projektpartner für einzelne Arbeitspakete ergeben sich etwas unterschiedliche Darstellungsformate.

2 Vorstellung der Arbeitspakete

2.1 AP 1 Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens

TAP 1.1 Archivrecherchen, *Hennen*

Im Rahmen des Projektes wurden ausführliche Archivrecherchen in unterschiedlichen Archiven durchgeführt, und die Ergebnisse dokumentiert (ausführlich im Anhang A1). Neben der Auswertung der zum Schweinfurter Grün zu findenden Angaben im Fabrikationshandbuch wird über die Geschichte der Verordnungen und Verbote ein Teil wechselhaften Geschichte des modernen Gesundheits- und Umweltschutzes dargelegt.

TAP 1.2 Recherchen Bestandsanalysen, *IDK*

Es wurde deutschlandweit mit mehr als 14 Fachlabors Kontakt aufgenommen, diese wurden angeschrieben und angesprochen mit der Frage nach Schweinfurter Grün oder andere Arsenpigmenten in ihren Laborergebnissen der letzten Jahre bis Jahrzehnte. Von 8 Labors sind Rückmeldungen erfolgt, die in Bezug auf die Objekte in die Auswertung in TAP 1.4 und mit Hinblick auf die Analytik in AP2 eingearbeitet wurde. Besonderer Dank gelten dem LfDS, dem Labor für Archäometrie HfBK Dresden incl. seiner Vorgängereinrichtung, dem Naturwissenschaftlichen Labor der FH-Postdam, der MPA-Bremen, dem Rathgen-Forschungslabor, dem Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften der ABK Stuttgart und der proDenkmal GmbH.

TAP 1.3 Recherchen Bestand an SG-Gebinden, *IDK*

Von dem im 19. Jahrhundert in Tonnen-Mengen (!) an Menge produzierten Farbpigmenten wurden im Laufe des Projektes als reine Gebinde zur Verarbeitung nur noch jeweils wenige Gramm an Material aufgefunden. Dabei handelt es sich in eigentlich allen Fällen um Rückstellproben bzw. Sammlungsproben von Pigmenten bzw. Farbstoffen. Für weitergehende Analytik wurden diese Proben, die in Tab. 1 aufgeführt und gekennzeichnet sind, gesammelt und beim IDK sicher aufbewahrt.

Tab. 1 Reingebindeproben von Schweinfurter Grün aus unterschiedlichen Quellen

| Bezeichnung | Herkunft | Material | Bemerkung |
|----------------------|---|----------|--|
| SG_SRe | Sammlung Reuther | SG | bereits 01/2019 mittels XRD untersucht |
| SG_SSä | Sammlung Säuberlich im LfDS | SG | |
| SG_TUD | Farbsammlung der Technischen Universität Dresden, erhalten durch HfBK | SG | |
| SG_Sat-284b | Sattler 284b | SG | sehr wenig Material |
| | vom BLfD wurden folgende Proben zugearbeitet, die dort vorlagen, über die TUM und Kremer Pigmente zugespielt wurden | | |
| SG_Gademann | Gademann | SG | |
| SG_Gademann2 | Gademann | SG | |
| SG_Hersberger | | SG | |
| SG_echt | | SG | |
| SG_50% | | SG | |

Das Probematerial von unterschiedlichen Reingebinden (Tab. 1) wurde im Projektverlauf erfasst. Es laufen noch Überlegungen anhand dieses Probematerials weitergehende Untersuchungen zur besseren Strukturauflösung (i), zu Möglichkeiten der Provenienzforschung (ii) und zu Untersuchungen zum problematischen Verhalten des Stoffs in der Umwelt (iii) durchzuführen.

TAP 1.4 Recherchen Objekte mit SG, IDK

Im Zuge des Projektes wurden Angaben und Befunde von Schweinfurter Grün an Kunst und Kulturgutobjekten recherchiert, gesammelt und in einer Tabelle zusammengefasst, die zuletzt über 200 Einträge aufweist. Von ausgewählten Beispielen werden davon einige wenige, aber unterschiedliche Beispiele vorgestellt, um einen Eindruck über die Vielfältigkeit des Vorkommens von Schweinfurter Grün zu vermitteln (dargestellt im Anhang A1).

2.2 AP 2 Analysen/Tests und Empfehlungen (KDWT)

Das Kompetenzzentrum für Denkmalwissenschaften und Denkmaltechnologien (KDWT) der Universität Bamberg hat im Arbeitspaket „Analysen / Tests zu Empfehlungen“ einen grundlegenden Überblick erarbeitet, welche Methoden für die Analyse von Schweinfurter Grün besonders geeignet sind. Des Weiteren wurden Laboruntersuchungen an Reinproben durchgeführt und originales Probenmaterial von Schweinfurter Grün untersucht. Die Vor-Ort Analytik und die Untersuchung der Maskierungsmaßnahmen wurden eng zusammen mit dem IDK bearbeitet. Die Problematik der Arbeitssicherheit mit Proben wurde recherchiert und in einem übersichtlichen Dokument zusammengetragen (Anhang A2).

Aus den gewonnenen Erkenntnissen ist ein Handlungsleitfaden entstanden, wie bei einem Verdacht auf Schweinfurter Grün umgegangen werden sollte (A2 und <https://www.idk-denkmal.de/publikationen-2/>).

TAP 2.1 Analyseverfahren zur Detektion von Schweinfurter Grün

Für den Nachweis von Schweinfurter Grün stehen mehrere mögliche naturwissenschaftliche Verfahren zur Verfügung. Um die Möglichkeiten und Grenzen der jeweiligen Analyseverfahren aufzuzeigen, wurde ein grundlegender Methodenkatalog zur Identifikation von Schweinfurter Grün erstellt. Überblicksartig wird die jeweilige Methode vorgestellt und die Arbeitsweise beschrieben. Die charakteristischen Analyseergebnisse für die jeweiligen Methoden bei einem positiven Befund für Schweinfurter Grün werden als Spektren und/oder in Textform wiedergegeben. Abschließend findet eine Bewertung der Methoden im Kontext des Nachweises von Schweinfurter Grün statt.

Für folgende Verfahren werden Methodenblätter vorgelegt (Anlagen A2):

- Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
- Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR)
- optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS/OES)
- Mikrochemischer Nachweis
- Mikroskopie
- Raman-Spektroskopie (Raman)
- Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Elementanalyse (REM-EDS)
- Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

- Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für die naturwissenschaftliche Analyse von Schweinfurter Grün in Probenmaterial steht damit ein umfassender Überblick zum Methodenkanon zur Verfügung.

2.3 AP 3 Untersuchungen zu gasförmigem Arsen u.a. durch Pilzwachstum

Die Untersuchungen im AP3 wurden an der BTU Cottbus-Senftenberg durchgeführt. Ausgehend von der in der Literatur um 1893 und 1933 beschriebenen Umwandlung von Schweinfurter Grün zu einer Freisetzung von gasförmigem Arsen wurde im Rahmen einer Masterarbeit ein Versuchsaufbaute entwickelt um hoch auflösend flüchtiges As nachweisen zu können. So konnte unter Versuchsbedingungen der Nachweis für flüchtiges As aus Fassungen mit Schweinfurter Grün erbracht werden. Ergänzt wurden die Untersuchungen durch Berechnungen zur chemischen Stabilität von Schweinfurter Grün (ausführlich im Anhang A3)

2.4 AP 4 Verbreitung Ergebnisse, Veröffentlichung

Aus dem Umstand, dass es sich bei Schweinfurter Grün um ein giftiges historisches Farbpigment handelt, ergibt sich eine besondere Gefährdung von Restauratoren als Berufsgruppe. Daher lag hier einer der Schwerpunkte für die Bewusstseinsentwicklung und -schärfung für die Herausforderungen im Umgang. Es wurde eine Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuss Arbeitssicherheit des Verbandes der Restauratoren (VDR) aufgenommen. Dieser hat Informationen zur Aufklärung auf seine Webseite gestellt.

Auf der als online-Konferenz von St. Augustin aus ausgerichteteten Tagung „Fokus Gefahrstoffe“, eine Gemeinschaftsveranstaltung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) und des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), wurde 29. Juni 2021 ein Vortrag gehalten: „Schweinfurter Grün: arsenhaltiges Farbpigment in historischen Gebäuden“.

Am 19. Januar 2022 wurde in Präsenz ein Vortrag: Arsen in historischen Wandfarben Schweinfurter Grün, Problembenennung Fragen zum Arbeits- und Gesundheitsschutz und zum Erhalt auf dem DCONex Fachkongress: Schadstoffmanagement, Abbruch - Analyse - Entsorgung - Sanierung - Prävention in Essen gehalten.

Das Thema Schweinfurter Grün wurde an der BTU Cottbus in Lehrveranstaltungen zum Studiengang "Forensic Sciences and Engineering" aufgenommen: Module Forensische Untersuchungs- und Analyseverfahren 1 und 2 (Module 11183 und 11184) im Modulkatalog der BTU. Außerdem wurde im Rahmen der studentischen Ausbildung, eingebettet in eine internationales Programm die o g Masterarbeit von Frau Kiburg erarbeitet. Diese wird im Abschlussbericht angehängen.

Zum Forschungsprojekt hat die Universität Bamberg eine Webseite eingerichtet und sukzessive ergänzt, die über [https://www.uni-](https://www.uni-bamberg.de/restaurierungswissenschaft/forschung/abgeschlossene-forschungsprojekte/schweinfurter-gruen/)

[bamberg.de/restaurierungswissenschaft/forschung/abgeschlossene-](https://www.uni-bamberg.de/restaurierungswissenschaft/forschung/abgeschlossene-forschungsprojekte/schweinfurter-gruen/)

[forschungsjekte/schweinfurter-gruen/](https://www.uni-bamberg.de/restaurierungswissenschaft/forschung/abgeschlossene-forschungsprojekte/schweinfurter-gruen/) erreichbar ist. Ein mikroskopisches Bild der Tapeten

aus dem Vorhaben war im Dezember 2021 das Bild des Monats der Webseite der Restaurie-

rungswissenschaft (www.restaurierungswissenschaft.de, bzw. [https://www.uni-](https://www.uni-bamberg.de/restaurierungswissenschaft/bild-des-monats/2021/)

[bamberg.de/restaurierungswissenschaft/bild-des-monats/2021/](https://www.uni-bamberg.de/restaurierungswissenschaft/bild-des-monats/2021/))

Das Thema Umgang mit und Analyse von Schweinfurter Grün war Teil von mehreren Lehrveranstaltungen im Masterstudiengang Denkmalpflege – Heritage Conservation sowie im Nebenfach Kulturgutsicherung an der Universität Bamberg; so z. B. in den Seminaren der Sommersemester 2020 bis 2022 mit dem Titel „Naturwissenschaftliche Untersuchungsverfahren in der Denkmalpflege und Kulturgutsicherung“ oder „Restaurierungswissenschaftliche Methoden in der Kulturgutsicherung“

Für den Jahresbericht 2020-2022 des KDWT wurde einen Beitrag zum Projekt verfasst. Dieser wird voraussichtlich 2023 online via open access und in Druckform erscheinen.

Im Projekt wurde ein Handlungsleitfaden zum Umgang mit historischen Grünfassungen bei Verdacht auf Schweinfurter Grün erarbeitet. Das Konzept basierte auf der Entwicklung einer niederschweligen Form im Bezug auf Verständnis und Zugänglichkeit sowie im Hinblick auf eine nachhaltige digitale Nutzbarkeit und Auffindbarkeit.

Der Handlungsleitfaden enthält eine Kombination von Symbolen und leichter Sprache und ist mit aktuellen Endgeräten kostenfrei abrufbar: <https://www.idk-denkmal.de/publikationen-2/verdacht-auf-schweinfurter-gruen/> . Diese Information wird über social-media Kanäle gestreut und in Repositorien verlinkt und hinterlegt.

Zum Zeitpunkt der Erstellung des Berichts laufen Planungen für eine Tagung, die gemeinsam von der Kulturstiftung Dessau-Wörlitz (KsDW), dem Verband der Restauratoren (VDR) und dem Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt (IDK) ausgerichtet werden soll. „Alles im grünen Bereich? Erkennung und Umgang von Gift- und Gefahrstoffen im Denkmal lautet der Arbeitstitel“. Es soll vom spezifischem Thema SG ausgegangen, dann aber in Tagung ein breiteres Themenspektrum ermöglicht und abgedeckt werden. Das Thema Gift- und Gefahrstoffe betrifft fachübergreifend alle verschiedenen Disziplinen der Restauratoren. Die Tagung wird am 24./25. Mai 2024 in Wörlitz stattfinden. Der call for papers wurde im Mai 2023 veröffentlicht.

2.5 AP 5 Projektmanagement

Das Projekt wurde am 17. Dezember 2019 durch die DBU mit einer Projektlaufzeit von 2,5 Jahren genehmigt, wesentliche Projektarbeiten konnten aber aufgrund formaler Herausforderungen erst ab Dezember 2020 aufgenommen werden. Daher wurde im Juni 2022 ein Antrag auf kostenneutrale Verlängerung des Projektes zum 17. Dezember 2022 gestellt. Dieser Antrag wurde durch die DBU positiv beschieden.

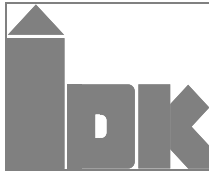
Das Projekt wurde innerhalb der Laufzeit erarbeitet und mit großem Erfolg abgeschlossen. Die Bearbeiter bedanken sich für die Unterstützung durch die DBU.

**Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter
Umgang mit Schweinfurter Grün**
modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung
im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz

Anlage 1 22 Seiten

A1 AP 1 Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens

| | |
|---|-------|
| Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens | 11 S. |
| Recherchen Bestandsanalysen | 2 S. |
| Recherchen Objekte mit SG | 9 S. |



Institut für Diagnostik
und Konservierung an Denkmalen
in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.

Bericht DD 14a/2023
Anlage 1 zum vollständigen Projektbericht



Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter Umgang mit Schweinfurter Grün

modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung
im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz
Abschlussbericht

Projekt: DBU AZ 35408
Bearbeiter: C. Franzen, K. Hiemann, C. Hennen
Anzahl der Seiten: 22

Dresden, 21.07.2023

Veröffentlichungen von Untersuchungsberichten, auch auszugsweise, und Hinweise auf Untersuchungsergebnisse zu Werbezwecken bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung des Instituts für Diagnostik und Konservierung an Denkmalen in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.

Arbeitsstellen in den Ländern:

Sachsen:

Schloßplatz 1
01067 Dresden
Tel.: 0351 48435 108
Fax.: 0345 472257 29
Internet: www.idk-denkmal.de

Sachsen-Anhalt:

Domplatz 3
06108 Halle
Tel.: 0345 472257 20
Fax.: 0345 472257 29
e-mail: info@idk-denkmal.de

Vorstand:

Prof. Dr. Stephan Pfefferkorn
Dipl.-Ing. Konstanze Förster-Wetzel
Prof. Dr. Jeannine Meinhardt
Geschäftsführerin:
Dipl.-Rest. Kristin Hiemann
Registergericht Dresden: VR 2891

Bankverbindung:

Ostsächsische Sparkasse Dresden
IBAN.: DE52850503003120115524
BIC: OSDDDE81XXX
St-Nr.: 203/140/15097
Ust-ID: DE234216408

Inhalt

| | | |
|---|---|---|
| 1 | Einleitung | 2 |
| 2 | AP 1 Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens..... | 2 |

1 Einleitung

Das DBU-Förderprojekt „Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter Umgang mit Schweinfurter Grün modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz“ (AZ 35408) ist in fünf Arbeitspakete gegliedert.

Der vorliegende Bericht stellt die Ergebnisse aus Arbeitspaket (AP 1) Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens vor.

2 AP 1 Recherchen, Verbreitung, Objekte, Stand des Wissens

TAP 1.1 Archivrecherchen, *Hennen*

Ziele der Recherchen, konsultierte Archive und Dokumente

Im Rahmen des Projektes wurden Archivrecherchen angestellt, um Anhaltspunkte für die Verbreitung von Schweinfurter Grün-Fassungen zu gewinnen. Da nachweislich sehr große Mengen der arsenhaltigen Anstrichmittel¹ hergestellt wurden, war (und ist) davon auszugehen, dass die zeitweise hochmodernen Anstriche wie auch mit Schweinfurter Grün gefärbte Tapeten in vielen Objekten angebracht wurden. Dieser Annahme stehen jedoch bislang nur einige Hundert bekannte Fälle gegenüber, wobei es sich hauptsächlich um Baudenkmale handelt, die restauratorisch untersucht wurden, was zur Erkennung des Arsengehalts der Ausstattung führte. Das IDK erfasst diese Fälle in einer fortzuschreibenden Liste.²

Es ist davon auszugehen, dass die Materialien in Wohnhäusern, Schlössern wie auch in Gesellschaftsbauten (Theatern, Museen, Veranstaltungsgebäuden, Gaststätten usw.) Verwendung fanden und zwar nicht nur in Deutschland.

Viele dieser Objekte, in denen arsenhaltige Farbmittel oder Tapeten eingesetzt wurden, dürften in Folge von Kriegszerstörungen oder Abbrüchen nicht mehr existieren, oder die historischen Untergründe wurden zwischenzeitlich durch neue Putze ersetzt. Viele Gebäude aus dem Klassizismus und der Gründerzeit oder älteren Datums stehen aber noch und werden weiterhin genutzt. Folglich ist von einer großen Grauzone auszugehen und anzunehmen, dass unter jüngeren Anstrichen oder hinter Wand- und Deckenverkleidungen noch Schweinfurter Grün-Fassungen existieren, die bislang unerkannt sind.³

¹ Zur Verbreitung vgl. Sabine Werner, Eberhard Nies, Simone Peters, Katrin Pitzke, Jörn Hintz, Andrej Kraus, Stefan Reuther, Christoph Franzen, Arsenhaltige Farben am Kulturerbe: Schweinfurter Grün in historischer Wandgestaltung, in: Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 79/3, 2019, Nr. 3. S. 57-66, hier S. 58. – Die präzisen Begriffsdefinitionen nach DIN bei Regine Linke, Produktion von Mineralpigmenten und Imprägnierstoffen (Holzschutz) in Bayern. Eine Studie zur Erfassung ehemaliger Produktions- und Vertriebsstandorte, Abschlussbericht für das Bayerische Landesamt für Umweltschutz in Augsburg (Auftraggeber), 2002, S. 11–12; unterschieden wird zwischen „Farbe“, „Farbmittel“, „Farbstoff“, „Pigment“, „Mineralpigment“, „Mineralfarbe“, „Erdfarbe“, „Anstrichstoff“, „Anstrichmittel“, „Lackfarben“ und „Saffarben“. Die Schweinfurter Grüne gehören zu den anorganischen Pigmenten (siehe Linke, S. 21, die als Bestandteile von „Anstrichstoffen oder Anstrichmitteln“ (vgl. Linke, S. 12), nämlich „Mal- und Anstrichfarben, Künstlerfarben“ wie auch als Pflanzenschutzmittel, verwendet wurden (Linke, S. 21) und einen grünen Sinneseindruck („Farbe“) erzeugen.

² Vgl. TAP 1.4 Recherchen Objekte mit SG in diesem Bericht

³ Vgl. Werner et al., wie Anm. 1.

Ältere Forschungen, so die 2002 abgeschlossene Untersuchung von Linke⁴, nahmen vor allem die Produktionsstätten der Mineralpigmente in den Blick, die als Bestandteile von Malerfarben Verwendung fanden. Dahinter stand die Notwendigkeit, Altlasten-Verdachtsflächen zu erkennen, um diese sodann zu sanieren.

Im hier gegebenen Rahmen sollten anhand historischer Dokumente Gebäude identifiziert werden, in denen Schweinfurter Grün appliziert worden sein könnte. Der Bereich beweglicher Kunstgüter, insbesondere Gemälde, wurde lediglich gestreift. Außerdem wurde nach Hinweisen auf den Umgang mit belasteten Objekten in früheren Zeiten gesucht: Was wurde unternommen, nachdem die von arsenhaltigen Farbmitteln ausgehenden Gesundheitsgefahren erkannt und die Farbmittel verboten worden waren?

Die Gründlichkeit der Recherchen von Linke, die sich auf Bayern und den Zeitraum zwischen etwa 1800 bis 2000 bezogen und systematische Archivrecherchen an unterschiedlichen Orten umfassten, konnte unter den Beschränkungen, denen das Schweinfurter Grün-Projekt unterlag, nicht erreicht werden. Diese Limitationen ergaben sich einerseits aus der zeitweiligen Unzugänglichkeit von Archiven während der Covid 19-Pandemie, andererseits aus den zur Verfügung stehenden „übersichtlichen“ Finanzmitteln.

Einen Ausgangspunkt der hier angestellten Recherchen bot das von *L. Arens* und *H. Perinova* transkribierte aber bislang nicht editierte **Fabrikationsbuch der Fa. Sattler**, Schweinfurt.⁵ Das im Gemeindearchiv Schonungen aufbewahrte Manuskript verfügt weder über ein Titelblatt noch ein Inhaltsverzeichnis oder eine durchgängige Datierung, weshalb unklar ist, ob es vollständig ist und ob eventuell weitere Bände existierten. Linke nimmt entsprechend der archivalischen Verzeichnung eine Entstehung dieser Quelle um das Jahr 1876 an.⁶ Da jedoch jüngere, datierte Einträge enthalten sind – der jüngste von 1898⁷ – und solche, die sich auf Imitationen von Schweinfurter Grün beziehen⁸, die ab 1882 hergestellt wurden, dürfte das Fabrikationsbuch erst später vollendet worden sein, möglicherweise erst 1930, als die Firma Sattler die Produktion einstellte.

Die wichtige Quelle enthält neben den Rezepturen Produktbezeichnungen und Handelsnamen, Hinweise auf Lieferanten von Ausgangsstoffen und auf (Groß-)Abnehmer in Deutschland und Europa. Das Fabrikationsbuch bildet somit zumindest einen großen Ausschnitt des Wissens des Fabrikanten und seiner Chemiker ab und erlaubt auch Rückschlüsse auf die „Firmenpolitik“.⁹ Das Originalmanuskript des Fabrikationsbuchs konnte nicht eingesehen werden; für die Auswertung wurde die Transkription herangezogen. Auch auf weiterreichende Recherchen im Firmenarchiv des Entwicklers und wohl bedeutendsten Herstellers des Schweinfurter Grüns, der Firma Sattler in Schweinfurt, musste wegen des zu hohen Aufwandes verzichtet werden. Stattdessen wurde am Beispiel Leipzigs und Wittenbergs versucht, einer möglichen Verwendung von arsenhaltigen Farbmitteln in kommunalen Bauten nachzugehen. Dahinter stand die

⁴ Vgl. Anm. 1

⁵ Lena Arens, Helena Peřinová, Transkription des Fabrikationsbuches von Wilhelm Sattler (für Prof. Dr.-Ing. Rainer Drewello, Universität Bamberg), 2008 (nicht veröffentlicht)

⁶ Siehe Linke, wie Anm. 1, S. 92.

⁷ Die Transkription von Arens u. Perinova wurde unter Nutzung von Fotos der Doppelseiten des Manuskripts erstellt, die fortlaufend nummeriert wurden. Das Datum 23. August 1898 gehört zu einer Notiz bezüglich „Bleiweiß Anlagen neuer Art“ und findet sich auf Foto 261 links (S. 259).

⁸ Vgl. zu den Schweinfurter Grüne-Imitationen, alle ohne Arsen: 1882 Foto 63 (S. 64), Foto 82 (S. 83), n. dat. Foto 95 (S. 96), Foto 103 (S. 104), 133 (S. 133), Foto 152 (S. 151), Foto 156 (S. 155), 1887 Foto 157 (S. 156), n. dat. Foto 158 (S. 157), 1887 Foto 161 (S. 160), n. dat. Foto 164 (S. 162), Foto 165 (S. 163), Foto 175 (S. 172), 1888 Foto 176 (S. 173), Foto 177 (S. 174), n. dat. Foto 181 (S. 178), Foto 214 (S. 211), Foto 227 (S. 224), 1889 Foto 233 (S. 230).

⁹ Produktnamen gibt auch *Linke, wie Anm. 1*, an.

Überlegung, dass Baumaßnahmen an öffentlichen Gebäuden oft sorgfältiger dokumentiert sind als private Vorhaben. Die Recherchen zielten folglich auf eventuell erhaltene Rechnungen aus dem 19. Jh. oder andere historische Dokumente ab, die einen Anhaltspunkt für die Verwendung von Schweinfurter Grün in den betreffenden Objekten liefern könnten.

Außerdem wurden seitens des IDK bei den mitteldeutschen Landesämtern für Denkmalpflege und bei öffentlichen Baustiftungen und Bauverwaltungen Abfragen angestellt, um bekannte und dokumentierte Fälle, also Objekte im Zuständigkeitsbereich der jeweiligen Behörde oder Verwaltung, in denen Schweinfurter Grün bereits nachgewiesen worden war, von der archivalischen Seite in den Blick zu nehmen.

Da eine eigene Abfrage der mit den Archivrecherchen betrauten Projektpartnerin bei der Kulturstiftung Dessau Wörlitz wie auch die Suche nach detaillierten Rechnungsbelegen im Stadtarchiv Leipzig und im Ratsarchiv Wittenberg keine Ergebnisse brachten, unterblieben weitere Anfragen bei Wohnungsgesellschaften, die Altbauten im Bestand haben, die belastet sein könnten.

Anhand zeitgenössischer Fachliteratur wurde exemplarisch der Frage nachgegangen, welcher Wissensstand bezüglich der von arsenhaltigen Farbmitteln ausgehenden Gesundheitsgefährdung herrschte. Außerdem wurde untersucht, wie in Sachsen und Preußen jeweils aktuelle Verordnungen zum Umgang mit Giften und gifthaltigen Farbmitteln umgesetzt wurden. Entsprechende Archivalien wurden zunächst mittels online zugänglicher Findmittel gesucht und bei einem Besuch im Leipziger Stadtarchiv eingesehen. Vergleichbare Recherchen fanden im Ratsarchiv Wittenberg statt, wo allerdings keine online-Findmittel verfügbar sind. Wittenberg gehörte zwischen 1815 und 1918 zur Preußischen Provinz Sachsen, während Leipzig Teil des Königreichs Sachsen war. Die Archivbestände in Leipzig und Wittenberg boten sich auch an, weil damit ein Vergleich einer Großstadt mit einer mittleren Stadt möglich war.

Der Vergleich der Gesetzgebung in Preußen und im Sachsen ergab interessante Unterschiede bzgl. des Umgangs der Gesetzgeber mit der Problematik.

Ergebnisse der Archivrecherchen

Fabrikationsbuch Fa. Sattler

Johann Christian Wilhelm Sattler (1784–1859) produzierte ab 1807 an verschiedenen Standorten in Franken Malerfarben, Färbemittel für Stoffe, Tapeten und Buntpapier¹⁰ und auch Künstlerfarben. Ab 1814 brachte er das von ihm entwickelte Schweinfurter Grün bzw. die Reihe arsenhaltiger Grüne auf den Markt.¹¹ Die Produktion wurde erst 1930 eingestellt.

Das handschriftlich überlieferte Fabrikationsbuch dokumentiert die Produktvielfalt, die Geschäftsbeziehungen und die Herstellungsprozesse der Firma Sattler, wobei der genaue Entstehungszeitraum des Manuskripts unklar ist (s.o.). Da das Original nicht eingesehen werden konnte, war nicht zu entscheiden, ob das Manuskript von einer oder mehreren Händen stammt.

Als Produkt- und Handelsnamen werden im Fabrikationsbuch „Schweinfurtergrün“/ „Schweinfurter Grüne“ genannt, häufig ist das Produkt zusätzlich mit einer Nummer bezeichnet, z.B. „606 Pariser Grün“, „Schweinfurter Grün N. 505“, „N. 6064“. Zuweilen wird die Nummer allein verwendet. Andere Namen sind „Neuwiedergrün“, „Zinkgelb 31“, „Seidengrün“, „Engl. Deckgrün“ und „Außergewöhnliches Schweinfurter Grün“. Für bestimmte Abnehmer wurden indivi-

¹⁰ Foto 118 (S. 119)

¹¹ Vgl. <https://www.friedrichschmuck.de/die-130-anstrichmuster-des-wilhelm-sattler-schweinfurt/> (Zugriff 22.09.2022).

duelle Töne produziert.¹² Hochgestellte Ziffern oder Buchstaben dienten der Unterscheidung von Varianten einer Rezeptur.

Abnehmer für Produkte der Fa. Sattler saßen in Deutschland, den Niederlanden, Frankreich, Österreich, Italien, Russland, der Schweiz, Schweden, Dänemark und England. Teilweise legen die Firmennamen die Sparte nahe: z.B. Buntpapier- oder Tapetenherstellung, Stoffproduktion und Spielkarten.

Genannt werden:

Möwes, Berlin¹³, Maklary und Perst¹⁴, Mettenheiner, Engelhardt in Wien und Stonck in Petersburg¹⁵, Stiepel in Reichenbach und Wiedemann in Chemnitz¹⁶, „französ. Buntpapierfabrikan-ten“¹⁷, die Tapetenfabrik Nordhausen, Scholte & Co. Dresden und Binetti in Mailand¹⁸. Maroon-lack wurde für Schnell in Kassel¹⁹, Lesser in Berlin²⁰ und Siedler und Stucker²¹ hergestellt, ein „Mustersortiment Lackfarben für die Wachstuchfabrikation Alex Schuhmann, Leipzig“²². Krapp-rot erhielt Schmitt in Dresden, Preussisch Braun Bormann in Berlin²³. Schweinfurter Grün-Imitationen gingen an Probst und Lambrecht, „Herrn Fischer“, die Firma Dessauer in Aschaffenburg²⁴, an F.W. Reidenbach in Frankfurt und Kanold & Co. Hamburg²⁵, außerdem an Rebsam & Nägeli, Zürich²⁶, die Norkopinger Tapetenfabrik²⁷ und die Göteborger Tapetenfabrik²⁸. Rasquie in Mühlheim und die Actiengesellschaft für Buntpapier in Aschaffenburg²⁹ gehörten zum Kundenkreis, ebenso Stoeger & Co. in Manchester³⁰, Markusfeld (ohne Ort) und W. Wefers in Krefeld³¹, Jean J. Scherbel in Dresden³², Gerig u. Hellinger in Altendorf³³, Carl Spatz in Hanau³⁴, Genechten (ohne Ort)³⁵, Schath & Co. in Dresden, Korn & Hamel, Frankfurt, Heyms (und unles.) in Zaandam³⁶, Huber (ohne Ort) und Trautmann, Hamburg³⁷, Seychas in Nürnberg, Günther (ohne Ort) und Wagner (ohne Ort)³⁸, H. Butterfass, Grünstadt, und C.F. Rippert, C. Helfferich in Neustadt³⁹, C.A. Koberg, Stockholm⁴⁰, und W. Hilgers, Köln⁴¹. Wüst in Frankfurt erhielt Farbmittel für Spielkarten, W. Pacht in Kopenhagen ein Brillantrot, Claus & Hutschmann, Kassel, ein

¹² Vgl. z.B. Foto 81 (S. 82).

¹³ Foto 70 (S. 71)

¹⁴ Foto 75 (S. 76)

¹⁵ Foto 81 (S. 82)

¹⁶ Foto 151 (S. 150)

¹⁷ Foto 118 (S. 119)

¹⁸ Foto 136 (S. 135)

¹⁹ Foto 152 (S. 151)

²⁰ Foto 154 (S. 153)

²¹ Foto 154 (S. 153)

²² Ebd.

²³ Foto 153 (S. 152)

²⁴ Foto 156 (S. 155) und Foto 157 (S. 156)

²⁵ Foto 176 (S. 173)

²⁶ Foto 158 (S. 157)

²⁷ Foto 159 (S. 158)

²⁸ Foto 176 (S. 173)

²⁹ Foto 160 (S. 159)

³⁰ Foto 161 (S. 160)

³¹ Foto 162 (S. 161)

³² Foto 164 (S. 162)

³³ Foto 164 (S. 163)

³⁴ Foto 167 (S. 165)

³⁵ Foto 169 (S. 166)

³⁶ Foto 170 (S. 167); Transkription lautet wohl irrtümlich „Zaandern“.

³⁷ Foto 171 (S. 168)

³⁸ Foto 172 (S. 169)

³⁹ Foto 173 (S. 170)

⁴⁰ Foto 174 (S. 171)

⁴¹ Foto 175 (S. 172)

„Schüttgelb“⁴². Weber, Bamberg⁴³, Lehrburger in Fürth⁴⁴, Union in Augsburg⁴⁵ und Cauders Maschinenfabrik Mayfart in Frankfurt⁴⁶ wurden gleichfalls beliefert.

Es ist aus dem Fabrikationsbuch ersichtlich, dass sowohl hinsichtlich der Beschaffung der Rohstoffe als auch des Absatzes der Farbmittel internationale Geschäftsbeziehungen bestanden.

Arsen und Arsenik – die Bezeichnungen werden synonym benutzt – sind in verschiedenen Rezepturen als Bestandteile von Schweinfurter Grünen⁴⁷, Bordeauxrot⁴⁸ und Chromgelb⁴⁹ genannt, Arsensäure für „Mineralroth“⁵⁰. Ab 1882 wurden arsenfreie Schweinfurter Grün-Imitationen hergestellt und ausgeliefert.⁵¹

Allerdings enthalten auch Farbmittel, die nach 1882 produziert wurden, noch Arsen, so im Oktober 1882 (Schweinfurter Grün „neue Art 606^P“)⁵² und im Mai 1887.⁵³ Vermerkt ist hier die Herkunft des Arsens aus Sachsen oder England.

1889 wird 606^P „im Großen für Meyrink Hamburg Erfurt“ produziert, wofür 225 Pfund „Arsenik grober sächsischer“ verbraucht werden.⁵⁴ Im April 1895 wird „1 Probsatz (!) 606⁴“ mit 253 Teilen (Pfund?) Arsen angesetzt.⁵⁵ Ein Rezept für „284⁴“ stammt von 1896.⁵⁶

Sächsisches Arsenik wurde laut Rezeptbuch 1885 von W. Pietzsch in Dresden bezogen.⁵⁷ Ein Eintrag, der sich auf „Arsenik Freiburger Werke“ und evtl. auch englisches Arsenik bezieht, stammt wohl aus dem Jahr 1894.⁵⁸ Außerdem ist „Arsenik Marke Colombe“ genannt.⁵⁹

Das reichsweite Verbot arsenhaltiger Farbmittel von 1882 (s.u.) führte zur Herstellung arsenfreier „Imitationen“. Allerdings wurden in der Sattlerischen Fabrik gleichzeitig und wohl bis etwa 1894 auch noch arsenhaltige Materialien produziert und zweifellos auch abgesetzt. Die Firma Meyrink saß in Hamburg und Erfurt.

Recherche nach Rechnungsbelegen

Eine Anfrage an die Kulturstiftung Dessau Wörlitz bezüglich überlieferten Rechnungsbelegen aus dem 19. Jh. erbrachte kein Ergebnis: Es haben sich keine Rechnungsbelege oder andere Dokumente erhalten, die Auskunft über die Verwendung von arsenhaltigen Materialien in zur Stiftung gehörenden Objekten geben könnten. Gleichwohl wurden u.a. im Haus der Fürstin, Wörlitz, arsenhaltige Tapetenreste vorgefunden, die nach Untersuchungen, dass keine Arsen in

⁴² Foto 177 (S. 174)

⁴³ Foto 191 (S. 188)

⁴⁴ Foto 200 (S. 197)

⁴⁵ Foto 226 (S. 223)

⁴⁶ Foto 237 (S. 237)

⁴⁷ Z.B. Foto 61 (S. 62)

⁴⁸ Foto 124 (S.125)

⁴⁹ Foto 253 (S. 251)

⁵⁰ Foto 138 (S. 137), Foto 141 (S. 140)

⁵¹ Siehe Anm. 7.

⁵² Foto 63 (s. 64)

⁵³ Foto 64 (S. 65): ebenfalls 606^P

⁵⁴ Foto 68 (S. 69)

⁵⁵ Foto 73 (S. 74); vgl. auch Foto 75 (S. 76) mit einem arsenhaltigen Rezept von 1889, Foto 85 (S. 86) und Foto 86 (S. 87) mit Rezepturen für Varianten von 606 aus dem Jahr 1884 sowie Foto 91 (S. 92) mit Rezepturen von 1886, Foto 92 (S. 93), Foto 204 (S. 201) und Foto 248 (S. 246) von 1888.

⁵⁶ Foto 253 (S. 251)

⁵⁷ Foto 262/I (S. 260)

⁵⁸ Foto 267 (S. 267)

⁵⁹ Foto 83 (S. 84)

die Umgebung abgegeben wird, zu großen Anteilen vor Ort unter eine Holzabdeckung verblieben sind.

Die Recherche in den Stadtarchiven Leipzigs und Wittenbergs nach entsprechenden Belegen, die sich auf Maler- und Tapezierarbeiten in kommunalen Bauten in Leipzig und Wittenberg beziehen, führte gleichfalls nur zu einem „Negativbefund“. Offenbar wurden die Rechnungsbelege, die Auskunft über die verwendeten Materialien (Produktnamen, Mengen, Datum der Ausführung der Anstrich- oder Tapezierarbeiten) hätten geben können, nahezu ausnahmslos vernichtet („kassiert“). In erhaltenen Jahresabrechnungen, die die Gesamtausgaben im Zuge einer Baumaßnahme verzeichnen, finden sich keine Produktnamen und Mengenangaben. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass es auch heute üblich ist, nach einer Aufbewahrungsfrist von einigen Jahren – in der Regel fünf bis 20 Jahre, je nach der Dauer der Gewährleistungszeit oder der Bindefrist von Fördermitteln – Rechnungsbelege zu vernichten.

Folglich konnte nicht geklärt werden, ob die jeweils verwendeten Farbmittel unter ihren Produktnamen in den Rechnungen aufgeführt waren und welche Mengen eingesetzt wurden. Auch wenn die archivalischen Belege fehlen, muss also weiterhin von einer großen „Grauzone“ ausgegangen werden.

Wissenstand, Verordnungen und Verbote, Ahndung von Zuwiderhandlungen

Reichsweit wurden 1879 mit dem „Gesetz, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 14. Mai 1879“ gesundheitsgefährdende Farbmittel verboten. Aus § 5 geht hervor, dass durch ‚Kaiserliche Verordnung mit Zustimmung des Bundesrats zum Schutze der Gesundheit‘ Vorschriften erlassen werden können, die „4. die Verwendung bestimmter Stoffe und Farben zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen, Spielwaaren, Tapeten“ verbieten.

Dementsprechend wird dieses Gesetz 1882 durch die „Verordnung, betreffend die Verwendung giftiger Farben. Vom 1. Mai 1882“ konkretisiert, die am 1. April 1883 in Kraft trat. § 4 sagt unmissverständlich aus: „Die Verwendung der mit Arsenik dargestellten (i.e. hergestellten) Farben zur Herstellung von Tapeten, imgleichen der mit Arsenik dargestellten Kupferfarben und der solche Farben enthaltenden Stoffe zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen ist verboten.“

1887 folgte das novellierte „Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen“, das im Folgejahr wirksam wurde.

§ 7 regelt: „Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden. Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixierungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinnsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, daß sich in 100 Quadratcentimeter des fertigen Gegenstandes mehr als 2 Milligramm Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehalts anzuwendende Verfahren zu erlassen.“

§ 9 sagt aus: „Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Fußböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-

Zug- oder Klapppläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.“

Das Gesetz von 1887/88 unterscheidet also „Arsen in wasserlöslicher Form“ von ölgebundenen Farbstoffen und macht Angaben zu „Grenzwerten“, während fünf Jahre vorher die Verwendung aller arsenhaltigen Farbstoffe verboten war. Die Frage des Umgangs mit vorhandenen Tapeten und Anstrichen wird in den Gesetzen ebenso wenig thematisiert wie die der Entsorgung kontaminierten Schutts oder von Farb- und Tapetenresten.

Mercks Warenlexikon von 1884 enthält auch einen ausführlichen Artikel zu Schweinfurter Grün⁶⁰, der den Kenntnisstand kurz vor der Novellierung des 1882 erlassenen Verbots spiegelt. „Schweinfurter Grün, ein prächtiggrüner Farbstoff, wurde zu Schweinfurt in der Fabrik von W. Sattler erfunden und zuerst dort bereitet, wird aber jetzt auch in verschiedenen andern Orten fabriziert. Dieser Name kann als eine Kollektivbezeichnung für alle jene Grünfarben gebraucht werden, deren wesentliche Bestandteile Kupfer und Arsenik, und die hiernach entschieden giftig sind.

Es sind derartige Präparate unter den mannigfachsten Benennungen im Handel, wie Kaisergrün, Pariser-, Wiener-, Kasseler-, Neuwieder-, Mitis-, Berggrün, Scheelesches Grün etc. Die Sorten unterscheiden sich durch ihre Nüancen, durch schönere oder mattere Farbe infolge von wohlfeilen erdigen Zusätzen, auch ist ihre Bereitung nicht durchweg dieselbe; alle aber sind durch ihren Arsengehalt gefährlich. Das Scheelesche oder Schwedischgrün wird erhalten durch Fällen eines heißen Gemisches von Kupfervitriollösung und arsenigsaurem Kali mittels Ätzkalilauge. Der Niederschlag ist basisch arsenigsaures Kupferoxyd, eine dunkelgrüne Farbe. (...) Es werden sehr viele Sorten dargestellt. (...) Der Verbrauch dieser äußerst giftigen Farbe hat bedeutend nachgelassen und wird sich mit Recht noch mehr vermindern, wenn das neue Giftgesetz im Deutschen Reiche ins Leben getreten sein wird.“ Das Lexikon bietet abschließend ein „von Jedermann ausführbares Mittel zur Erkennung von Arsenik in einer grünen Farbe, den Salmiakgeist.“

Julius Adolph Stöckhardt hatte bereits 1844 sein Werk „Über die Zusammensetzung, Erkennung und Benutzung der Farben im Allgemeinen und der Giftfarben“ publiziert (Leipzig 1844).⁶¹ Auf S. 21–28 geht er auf Grüne Malerfarben ein, auf S. 23–25 auf das Arsenik-Kupfergrün, wozu das Schweinfurter Grün zählt. Diese Farbstoffe würden als „Oel-, Wasser- und Kalkfarbe benutzt“ und seien „gegenwärtig die Hauptrepräsentanten der grünen Malerfarben“ (S. 24). Den „Giftigen Farben“ widmet Stöckhardt im zweiten Teil des Buches eine ausführliche Darstellung (S. 74–123). Er berichtet von Tierversuchen mit Schweinfurter Grün (S. 96–98), die in den meisten Fällen zum Tod der als Versuchstiere gebrauchten Kaninchen und Hunde führten. Stöckhardt geht (S. 100) ausführlich auf durch Schweinfurter Grün ausgelöste Vergiftungen ein, die auch Menschen erlitten und die seit 1831 in medizinischen Fachpublikationen thematisiert wurden. Dabei streift er auch das Problem der „Entsorgung“, wenn er auf das Ablagern abgekratzter Farbstoffe an für Tiere zugänglichen Stellen verweist (S. 103 u. 122). Aufgrund dieser Beobachtungen werde Schweinfurter Grün inzwischen als Insektenvernichtungsmittel verwendet (S. 103). Er kommt zu dem Schluss, dass die „Medicinalpolizei die ernste Verpflichtung habe, den Gebrauch derselben [Farbstoffe] in den Fällen zu verhindern, welche leicht Veranlas-

⁶⁰ [https://www.retrobibliothek.de/retrobib/seite.html?id=45380/Zugriff 14.09.2022](https://www.retrobibliothek.de/retrobib/seite.html?id=45380/Zugriff%2014.09.2022)

⁶¹ https://digital.slub-dresden.de/data/kitodo/uber dizue_281548412/uber dizue_281548412.tif/jpegs/uber dizue_281548412.pdf

sung zu Unglücksfällen geben können“ (S. 103). „Der Übersichtlichkeit wegen“ fügt der Verfasser eine Liste der giftig wirkenden Malerfarben bei (S. 107–109), um dann „Vorsichtsmaßregeln beim Gebrauche giftiger Farben“ aufzustellen. Diese beziehen sich auf die Bereitung, Aufbewahrung, das Reiben, das Anstreichen und die Bestimmung der beschichteten Gegenstände (S.110–112), was zur „Betrachtung der (...) Bindemittel führt“ (S. 111).

Oelfirniß und gute Lackfirnisse bildeten als einzige unschädliche, weil dauerhafte Verbindungen, während Leimwasser usw. nicht beständig seien, sodass u.U. Stäube freigesetzt würden. Ausdrücklich rät Stöckhardt von der Verwendung der arsenhaltigen Farben zum Ausmalen oder Tapezieren von Wohnräumen ab (S. 122).

Beeindruckend ist die breite Palette der denkbaren Anwendungen, die der Autor durchdenkt: Spielzeug, Vogelhäuschen, Einwickelpapier usw. bis hin zum gefährlichen Verbrennen von lackiertem Altholz oder Wegwerfen von kontaminierten Kalkresten, die von Hühnern gefressen werden könnten (S. 122).

Die Giftigkeit der arsenhaltigen Farbmittel war also seit den 1830er Jahren bekannt. Die Durchsicht der Register der „Gesetz-Sammlung für die königlichen Preußischen Staaten“ (1806–1900) ergab dennoch keine vor 1879 erlassenen Vorschriften hinsichtlich arsenhaltiger Farbmittel.⁶² Geprüft wurden jeweils die Stichworte „Arsen“, „Farbe“, „Gift“, „Schweinfurter Grün“, „Tapete“. Das 1843 erlassene „Gesetz über die Benutzung der Privatflüsse“ vom 28.2.1843 enthält das „Verbot des Einleitens von Abwässern aus Färbereien u.ä. Betrieben“ (§3), woraus geschlossen werden kann, dass die Giftigkeit der Abwässer bekannt und die damit verbundene Problematik durchaus präsent war. Folglich unterstanden die entsprechenden Fabriken bau- und gesundheitspolizeilicher Aufsicht.⁶³

Ein sensibler Umgang mit Altlasten kommt jedoch erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts auf. Die Dekontamination der Sattlerschen Farbenfabrik in Schonungen nahm fast zwei Jahrzehnte in Anspruch.⁶⁴

Im Königreich Sachsen wurde zumindest in Bezug auf arsenhaltige Textilfarben früher gehandelt. Bereits 1860 wurde der Verkauf von Kleiderstoffen verboten, die mit Schweinfurter Grün gefärbt worden waren.⁶⁵

Auf dieses Verbot wird in diversen Vorgängen aus den 1870er Jahre rekuriert, die im Leipziger Stadtarchiv dokumentiert sind.

So wird 1873 Stoffhändler Blüthchen mit 10 Talern Strafe belegt, weil er einen Restbestand eines mit arsenhaltiger Farbe behandelten Baumwollstoffs („Tarletan“) veräußerte, den er aus der Konkursmasse des Geschäftsvorgängers übernommen hatte.⁶⁶ Knauth & Co. verkaufen 1876 mit ‚arsenikhaltiger grüner Farbe‘ gefärbte Gaze, ebenso die Firma Götting und Böhme.⁶⁷

⁶² Das bei Werner et al. erwähnte Verbot arsenhaltiger Farbstoffe zum Färben von Tapeten konnte in der Gesetz-Sammlung für die königlichen Preußischen Staaten nicht gefunden werden.

⁶³ Gesetz, betreffend die Errichtung gewerblicher Anlagen, 1.7.1861, § 1 u.a. „chemische Fabriken aller Art“ bedürfen der bes. polizeilichen Genehmigung, § 4 Prüfung, ob Anlage „bau-, feuer- und gesundheitspolizeilichen Vorschriften entspricht ...“.

⁶⁴ <https://www.altlastendigital.de/ce/belastungen-nicht-nur-im-boden-sanierung-der-sattler-schen-farben-altlast-mit-ueberlagerndem-lhkw-schaden-in-schonungen/detail.html> (Zugriff 20.09.2022)

⁶⁵ Gesetz- und Verordnungsblatt für das Königreich Sachsen vom Jahre 1860, Dresden 1860: Verbot des Verkaufs von mit Schweinfurter Grün gefärbten Kleiderstoffen und Putzwaren (22.03.1860).

⁶⁶ Stadtarchiv Leipzig, Sig. II. Sect. B/3363, Bohnhorst u. Oehlmann wegen angeblichen Verkaufs von gefärbten Tarletan mit gifthaltiger Farbe, 1873.

⁶⁷ Stadtarchiv Leipzig, Sig. II. Sect. K/2714, Knauth & Co. verkaufen mit arsenikhaltiger grüner Farbe gefärbte Gaze; ebd. II. Sect. G/1682, Verkauf von mit arsenhaltiger grüner Farbe gefärbter Gazeseiten. Beide Vorgänge enthalten Stoffproben.

Das Fliegengitter fand für einen Vorratsschrank Verwendung, dessen Eigentümer ob der grünen Farbe skeptisch wurde und das Material durch einen Apotheker untersuchen ließ. Einige Akten betreffen den Verkauf von arsenhaltigem Fliegenpapier und Fliegenwasser.⁶⁸

Abgesehen von diesen Einzelfällen wurden keine Hinweise auf die Umsetzung der Verbote von 1860 und 1882/1888 gefunden. Allerdings belegen erhaltene Zeitungsausschnitte, dass die Gesetzestexte in der Lokalpresse öffentlich bekannt gemacht wurden. Die **Leipziger Zeitung**, 16.02.1895 (Abendausg.) enthält die Verordnung des Ministeriums des Inneren vom 6.02.1895, den Handel mit Giften betreffend. Arsen und Arsenfarben sind in Gruppe I der gefährlichen Stoffe enthalten.⁶⁹ Nachdem das Königlich sächsische Ministerium des Inneren 1905 den Handel mit Giften neu geregelt hatte, ersuchte der Vorstand der Leipziger Drogisten den Rat der Stadt Leipzig, keine ‚unverhältnismäßigen Beschwernisse der Geschäfte‘ zuzulassen; die Gifte hätten „eine große gewerbliche, wirtschaftliche, wissenschaftliche und künstlerische Verwendung“.⁷⁰ 1895 wie auch 1905 sind arsenhaltige Farben offenbar noch im Handel; allerdings steht die Verwendung von arsenhaltigen Produkten als Ungeziefermittel (Fliegenpapier) und als Künstlerfarben im Vordergrund; giftig-grüne Tapeten scheinen zu diesem Zeitpunkt in der Messestadt nicht mehr in Mode gewesen zu sein.

Hinweise auf eine Auseinandersetzung mit der Frage einer sachgerechten Entsorgung wurden nicht gefunden.

Fazit

Die Geschichte der Schweinfurter Grünen, der Wandel der Wahrnehmung von einem hochmodernen Farbmittel im Klassizismus zu einem verbotenen Stoff und Gegenstand der Altlastenentsorgung im 20. Jahrhundert, zeigt, dass es lange dauern kann bis aus wissenschaftlichen Erkenntnissen, hier bezüglich der Giftigkeit des Materials, rechtliche Konsequenzen, nämlich Vorschriften und Verbote folgen, die auf den Schutz von Menschen, Tieren und deren natürlicher Umwelt abzielen.

Das Schweinfurter Grün wurde 1814 erfunden, in den 1830er Jahren wurden erste Vergiftungsfälle bekannt und die arsenhaltige Farbe als Ursache wissenschaftlich nachgewiesen. In Preußen erging 1843 ein Verbot bezüglich der Einleitung von Abwässern aus Farbenindustrien in private (!) Gewässer, in Sachsen wurden 1860 arsenhaltige Kleiderstoffe verboten. Im Gebiet des 1871 gegründeten Deutschen Reiches erfolgte das erste Verbot 1879. Recherchen nach entsprechenden Verboten, die in anderen Ländern erlassen wurden, in die Schweinfurter Grün ausweislich des Sattlerschen Fabrikationsbuchs exportiert wurde, dürften ähnlich langsame Abläufe erbringen. Die alle Anwender und Nutzer der Farbmaterialien gleichfalls betreffende Altlastenproblematik klang bereits 1844 bei Stöckhardt an, führte aber erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zur großflächigen und tiefen Dekontamination des Firmengeländes in Schonungen.⁷¹

⁶⁸ Stadtarchiv Leipzig, Sig. II. Sekt. S/2676a, Johann Gottlieb Schuch sucht um Erlaubnis nach, zur Tötung von Ratten und Mäusen Arsenik kaufen, 1825; II. Sekt. M/1871, Parfümeriefabrikant Heinrich Müller wegen des Verkaufs von arsenikhaltigem Fliegenpapier, 1857; II. Sekt. M/2208, Verkauf von arsenikhaltigem Fliegenpapier durch Heinrich Müller, 1872; II. Sekt. H/1721, Die Bestrafung des Drogisten Friedrich Moritz Hübner wegen Verkaufs arsenikhaltigen Fliegenwassers 1852.

⁶⁹ Stadtarchiv Leipzig, Sig. Nr. 559, Handel mit Giften

⁷⁰ Ebd.

⁷¹ <https://www.altlastendigital.de/ce/belastungen-nicht-nur-im-boden-sanierung-der-sattler-schen-farben-altlast-mit-ueberlagerndem-lhkw-schaden-in-schonungen/detail.html> (Zugriff 20.09.2022)

Die Geschichte des Schweinfurter Grüns ist insofern auch ein drastisches Beispiel für die Begeisterung für neue Produkte und Produktionsmethoden während der Frühzeit der Industrialisierung und für die unbeabsichtigten oder in Kauf genommenen „Nebenwirkungen“ dieser Erzeugnisse.

Auch wenn entsprechende archivalische Einzelbelege fehlen, muss weiterhin davon ausgegangen werden, dass in vor etwa 1900 errichteten Gebäuden arsenhaltige Farbmittel eingesetzt wurden und folglich noch vorhanden sein können. Die Grauzone im baulichen Bestand konnte anhand der ausgewerteten Dokumente nicht näher bestimmt oder eingegrenzt werden. Aus diesem Grund ist zu empfehlen, ältere Anstriche, insbesondere grüne, chemisch auf Arsen analysieren zu lassen, wenn sie unter jüngeren Beschichtungen hervortreten und bevor die Untergründe ggf. abgewaschen, abgeschliffen oder abgeschlagen werden. Wie Stöckhardt schon 1844 feststellte, können auch unsachgemäß abgelagerte Putz- und Farbreste zu Umweltschäden führen.

Aus der Tatsache, dass die Giftigkeit der arsenhaltigen Farben nicht sofort und das Gefährdungspotential in Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Bindemitteln erst nach und nach erkannt wurden, ist abzuleiten, dass bei aktuellen und künftigen Bauvorhaben verstärkt Wert auf die Dokumentation der eingesetzten Stoffe zu legen ist (Datenblätter, ggf. Rückstellproben), auch um später evtl. zu beobachtende Schäden etwa in Folge von Wechselwirkungen mit anderen Stoffen oder mit dem Umgebungsklima deuten zu können. Für Holz- und Flammschutzmittel ist dies seit längerem gute Praxis. Diese Dokumentation könnte in Form eines fortschreibbaren Raumbuchs erfolgen.

TAP 1.2 Recherchen Bestandsanalysen, *IDK*

Es wurde deutschlandweit mit mehr als 14 Fachlabors Kontakt aufgenommen, diese wurden angeschrieben und angesprochen mit der Frage nach Schweinfurter Grün oder andere Arsenpigmenten in ihren Laborergebnissen der letzten Jahre bis Jahrzehnte. Von 8 Labors sind Rückmeldungen erfolgt, die in Bezug auf die Objekte in die Auswertung in TAP 1.4 und mit Hinblick auf die Analytik in AP2 eingearbeitet wurde. Besonderer Dank gelten dem LfDS, dem Labor für Archäometrie an der HfBK Dresden incl. seiner Vorgängereinrichtung, dem Naturwissenschaftlichen Labor der FH-Potsdam, der MPA-Bremen, dem Rathgen-Forschungslabor, dem Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften der ABK Stuttgart und der pro-Denkmal GmbH.

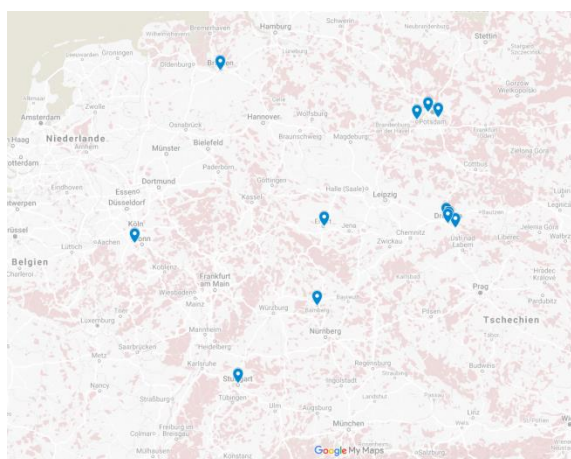


Abb. 1 Verteilung der Labors, aus denen Befunde mit SG bekannt sind

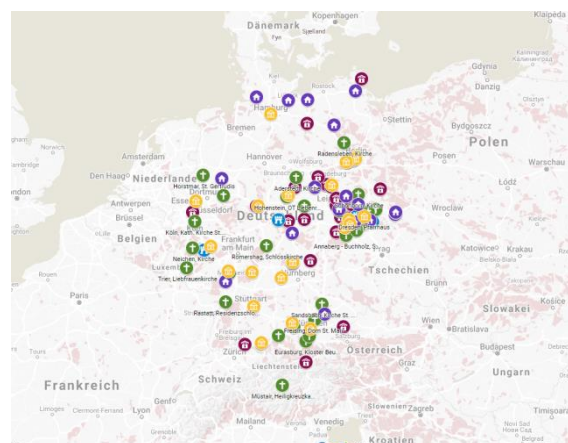


Abb. 2 Verteilung von Befunden mit SG

TAP 1.3 Recherchen Bestand an SG-Gebinden, *IDK*

Von dem im 19. Jahrhundert in Tonnen-Mengen (!) an Menge produzierten Farbpigments wurden im Laufe des Projektes als reine Gebinde zur Verarbeitung nur noch jeweils wenige Gramm an Material aufgefunden. Dabei handelt es sich in allen Fällen um Rückstellproben bzw. Sammlungsproben von Pigmenten bzw. Farbmitteln. Für weitergehende Analytik wurden diese Proben, die in Tab. 1 aufgeführt und gekennzeichnet sind, gesammelt und beim IDK sicher aufbewahrt.

Tab. 1 Reingebindeproben von Schweinfurter Grün aus unterschiedlichen Quellen

| Bezeichnung | Herkunft | Material | Bemerkung |
|---------------|--|----------|---------------------|
| SG_SRe | Sammlung Reuther | SG | mehrere XRDs |
| SG_SSä | Sammlung Säuberlich im LfDS | SG | |
| SG_TUD | Farbsammlung der Technischen Universität Dresden, erhalten durch HfBK | SG | |
| SG_Sat-284b | Sattler 284b | SG | sehr wenig Material |
| | vom BLfD wurden folgende Proben zugearbeitet, die dort vorlagen und über die TUM und Kremer Pigmente zugespielt worden waren | | |
| SG_Gademann | Gademann | SG | |
| SG_Gademann2 | Gademann | SG | |
| SG_Hersberger | | SG | |
| SG_echt | | SG | |
| SG_50% | | SG | |

Dieses Probematerial von unterschiedlichen Reingebinden (Tab. 1) wurde im Projektverlauf erfasst. An Teilen dieser Reingebindeproben wurden Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung durchgeführt und nachgewiesen, mit welchem Material das eigentliche Schweinfurter Grün noch vermengt wurde bevor es in den Handel kam (s.a. Kap. 2 Analysen). Zudem wurden anhand dieses Probematerials weitergehende Untersuchungen zur besseren Strukturauflösung (i), zu Möglichkeiten der Provenienzforschung (ii) und zu Untersuchungen zum problematischen Verhalten des Stoffs in der Umwelt (iii) angeschoben.

TAP 1.4 Recherchen Objekte mit SG, *IDK*

Um einen Überblick über mögliche regionale Verteilungen und auch über die Objektvielfalt zu bekommen wurden im Laufe des Projektes alle verfügbaren Hinweise auf Identifikation von SG in der Verwendung und tabellarisch gesammelt. Erste Grundlage war eine Liste aus dem LfDS, die mit den Ergebnissen aus TAP 1.2 von den Fachlabors ausgeweitet wurde. Zudem wurden dem IDK in persönlicher Kommunikation Hinweise zu weiteren Objekten zugearbeitet.

Bei diesen Recherchen zeigten sich immer wieder erhebliche Probleme mit der Übergabe von Informationen zu Schweinfurter Grün, da diese als problematisch gelten und einige Angesprochene unter dem Vorwand des Datenschutzes eine vollständige Erfassung verhinderten. Zwar wurde in einigen Fällen offen kommuniziert, aber über die Dunkelziffer, die hohe Anzahl wo durchaus Informationen zur Verwendung oder dem Verdacht von SG vorliegen, diese aber dem IDK ganz bewusst nicht für das Projekt kommuniziert sondern verheimlicht wurden, kann nur spekuliert werden. In wenigen Fällen wurde mündlich mitgeteilt, dass man durchaus etwas wissen, beispielsweise häufiger schon einmal den Verdacht auf SG hatte, sich aber mit den daraus folgenden Herausforderungen im Umgang damit nicht ‚herumschlagen‘ möchte. In drei Fällen wurden zwar einige wenige Informationen kommuniziert, aber um Verschwiegenheit dazu gebeten!

In der Tabelle zu Objekten in und an denen SG nachgewiesen wurde sind (Stand 17.12.2022) 252 Datensätze von mit Analysen belegten Identifikationen vor. Der weitaus überwiegende Teil von etwa 170 sind Gebäude, Schlösser, Kirchen, denkmalgeschützte Wohnhäuser, in denen SG als Fassung auf der Wand, ganz selten auf einer Tapete nachgewiesen wurde. Es wurden 38 Hinweise auf Verwendung von SG in Gemälden erfasst, wobei das Labor auf die Herausgabe um welche Gemälde es sich handelt, von wann und wem sie sind und wo sie derzeit ausgestellt werden, verzichtete. Dennoch sind wir dankbar für die Zuarbeit! Recht gut bekannt ist die Verwendung von SG einem Selbstbildnis von Vincent Van Gogh aus dem Jahr 1888, heute im Fogg Art Museum der Harvard University. Besonders interessant und erwähnenswert sind auch die Beispiele der Tapete im Haus der Fürstin (Graues Haus) im Park Dessau Wörlitz, von der Material für die Untersuchungen im Projekt gewonnen werden konnte und die Identifikation von Schweinfurter Grün in Panoramatapeten, die im Tapetenmuseum in Kassel aufbewahrt werden. An dieser Stelle darf darauf hingewiesen werden, dass in jüngster Zeit auch die Verwendung von SG in Bucheinbänden „bookcloth“ untersucht wurde⁷². Aus einem Zeitraum von 1837 bis nach 1900 wurden 38 Bucheinbände mit SG gefunden mit einem Schwerpunkt für Englische und Amerikanische Druckerzeugnisse zwischen 1840 und 1860.

⁷² Melissa Tedone & Rosie Grayburn (2022): Arsenic and Old Bookcloth: Identification and Safer Use of Emerald Green Victorian-Era Cloth Case Bindings, *Journal of the American Institute for Conservation*, DOI: 10.1080/01971360.2022.2031457

Schweinfurter Grün in Wandfassungen

Schloss Großkühnau

Bei den Sanierungsarbeiten um Umbau des Schlosses Großkühnau zum Verwaltungssitz der Kulturstiftung Dessau-Wörlitz wurden in 17 Räumen der etwa 23 Räumen im Erdgeschoss und 1. Obergeschoß großflächige Ausmalungen der Wände mit Schweinfurter Grün nachgewiesen. Die Abb. 3 bis Abb. 7 geben einen Ausschnitt aus dem Untersuchungsbericht.

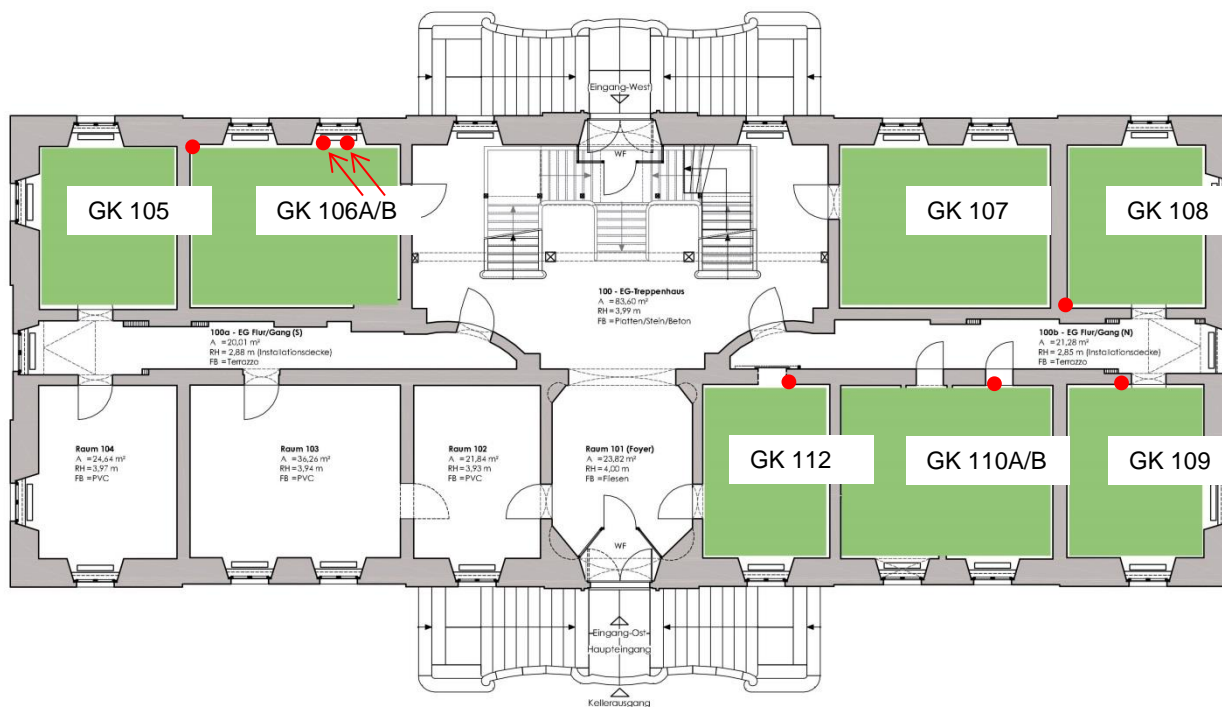


Abb. 3 Grundriss EG, Probenahmepunkte

Quelle: 3-RAUMplanung, Architekt Dirk Guhl



Abb. 4 GK_105 Übersicht



Abb. 5 GK_105 Detail



Abb. 6 GK_106A Übersicht



Abb. 7 GK_106A Detail

Torgau, Wohnhaus

Im Zuge einer Diplomarbeit mit Sicherung von historischen Befunden an einer Innenwand im 2. OG eines privaten Wohnhauses in Torgau (Abb. 8) wurden zunächst bei Pigmentuntersuchungen in Labor ein Befund von Schweinfurter Grün angezeigt. Zur Überprüfung und zum Nachvollziehen der Verbreitung wurde in der Folge eine Vor-Ort-Untersuchung mit einer mobilen RFA durchgeführt (Abb. 9). Es wurde sichergestellt, dass aus den betroffenen Flächen von wenige cm² keine Stauentwicklung ausgehen kann, und die Diplomandin über die Sicherheitsvorkehrungen inklusive des Tragens der persönlichen Schutzausrüstung aufgeklärt.

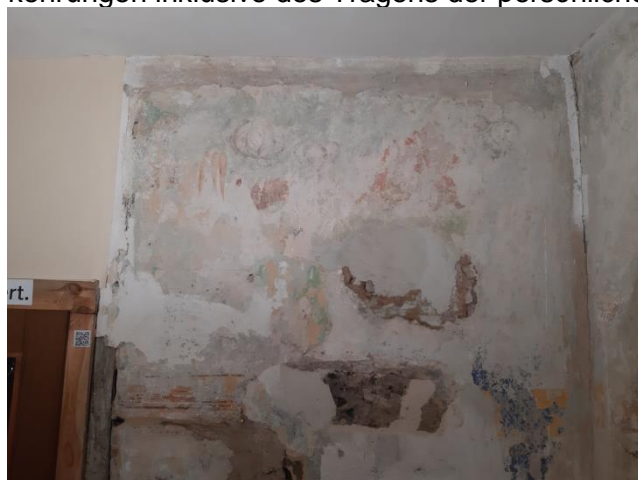


Abb. 8 Sicherungsarbeiten von historischen Befunden
an der Wand eines zukünftigen Schlafzimmers



Abb. 9 Analyse mit mobiler RFA

Freiberg, Wohnhaus

In einem historischen Gebäude in der Innenstadt von Freiberg konnten an den Wänden Fassungsbefunde von SG nachgewiesen werden. Das derzeit leer und in einem herausforderndem Zustand und unter Denkmalschutz stehende Gebäude soll wieder in eine Wohnnutzung geführt werden. Der Eigentümer wurde mit den Befunduntersuchungen unterstützt. Mehrere Befundfenster an den Wänden standen im Verdacht SG zu enthalten. Tatsächlich wurden dann in zwei von fünf analytisch untersuchten Proben SG nachgewiesen.



Abb. 10 Probenentnahmestelle



Abb. 11 Darstellung im Querschliff mit Hinweis auf SG-Lage

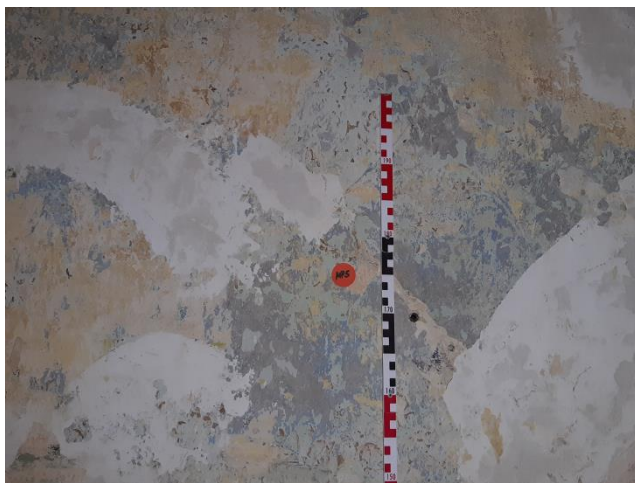


Abb. 12 Probenentnahmestelle

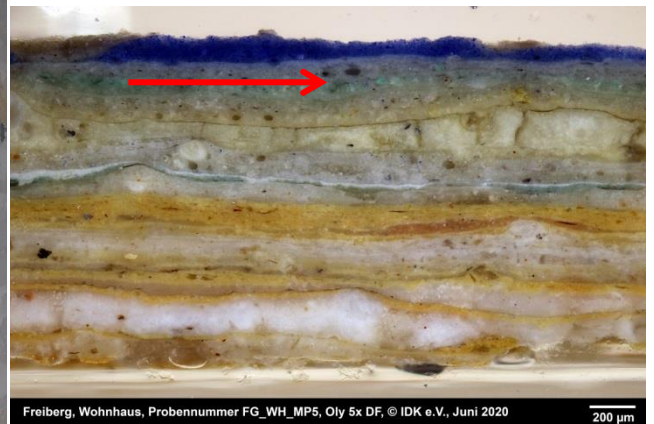


Abb. 13 Darstellung im Querschliff mit Hinweis auf SG-Lage

Görlitz, Wohnhaus

Im Zuge von restauratorischen Befunduntersuchungen in einem historischen Wohnhaus in Görlitz, die vorbereitend zu einer Sanierungsmaßnahme zum Ausbau von Wohnungen durchgeführt wurde, wurden flächige Fassungen entdeckt, die zuerst den Verdacht auf Schweinfurter Grün aufkommen ließen, was sich dann in Teilen auch bestätigte. In diesem Fall wurden zuerst wenige Proben entnommen und im Labor mittels μ RFA und FT-IR analysiert und darauf hin eine Untersuchungskampagne mit einer mobilen RFA durchgeführt.



Abb. 14 Raum 1.11, Wand C, Untersuchungsstelle
181



Abb. 15 Querschliffuntersuchung

Festung Königstein, Feldscherwohnung

Bei restauratorischen Untersuchungen zu den Fassungsfolgen in einer Offizierswohnung auf der Festung Königstein fiel der ausführenden Restauratorin mehrere Fassungen ins Auge, die aufgrund der Zeitstellung und des Farbeindrucks Schweinfurter Grün sein konnten. Es wurden 5 Proben unterschiedlicher Fassungsschichten entnommen und im Labor unter einem Rasterelektronenmikroskop mit gekoppeltem energiedispersiven Detektor untersucht. In zwei Fassungsschichten konnten arsenhaltige Farbbestandteile nachgewiesen werden.

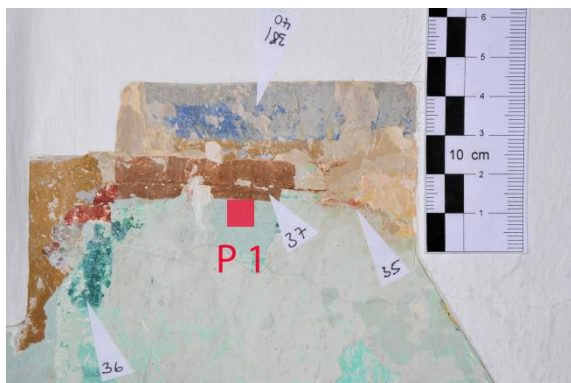


Abb. 16 FK-FS-P1 (Foto: T. Dömling)

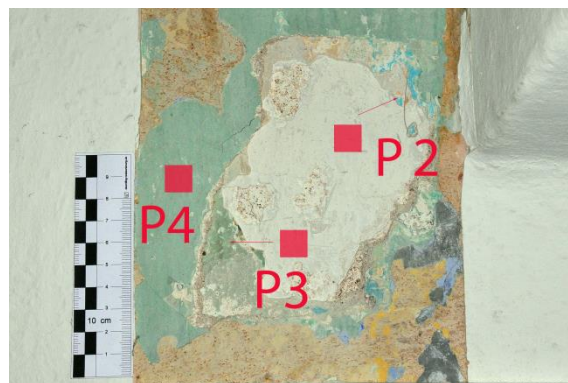


Abb. 17 FK-FS-P2, FK-FS-P3 und FK-FS-P4 (Foto: T. Dömling)

Schweinfurter Grün in einer Tapete

Entgegen der aus der Literatur (s.a. Hawksley 2018) geprägten Erwartung, wo wir heutzutage noch viele Beispiele der Verwendung von Schweinfurter Grün finden, wurde im Rahmen des Projektes ‚nur‘ eine gestaltete Tapete identifiziert, bei der eine der Druckfarben Schweinfurter Grün enthält. Der Sonderfall der aufwendigen Panoramatapeten folgt weiter unten.

Als ein interessantes Beispiel zur Untersuchung und Bewertung wurde im Gartenreich Dessau-Wörlitz im Haus der Fürstin (Graues Haus) im Raum 2.08 einer floral gemusterten Tapete untersucht. Das Objektbeispiel soll hier näher dargestellt werden.



Abb. 18 Unter einer Holzpanelabdeckung erhaltene Tapete mit Schweinfurter Grün



Abb. 19 Messung von Schwermetallen in Staub

Eine Anfrage bei dem Tapetenmuseum in Kassel zu Angaben über dieses Tapetenmuster verlief ergebnislos, dort liegt keine vergleichbare Tapete vor. Ein einfacher optischer Vergleich mit Tapetenmustern aus der Zeit, die in dem Buch von L. Hawksley (2018) dargestellt sind, er-

brachte sehr ähnliche Musterungen von CE. & J.G. Potter, Lancashire, GB, 1856 (S.110 D1; S. 111 D4; S.179 F4). Das Buch ist eine Übersetzung der Zusammenstellung von britischen Tapeten.



Abb. 20 An den Außenwänden Hinweise auf starke Belastung mit Schimmelpilzen

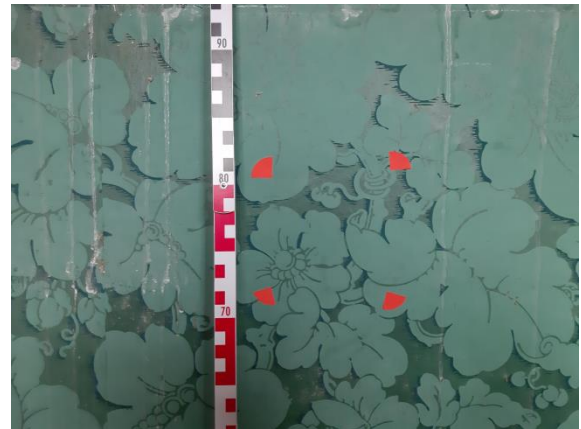


Abb. 21 Wischprobe 1 (trocken)



Abb. 22 Wischprobe 2 (mit Verschmutzung)

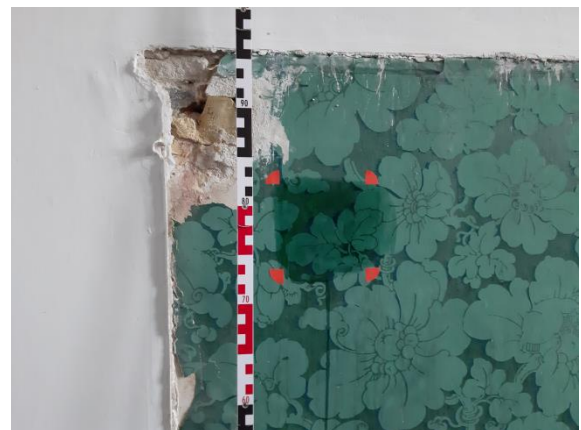


Abb. 23 Wischprobe 3 (mit Wasser)

Bei Arbeiten zur Sanierung der Räume in Haus der Fürstin im Hinblick auf eine museale Nutzung des Gebäudes wurden erhalten unter Holzpanelen über 12 lfd m entsprechend etwa 10,5 m² einer grünen Blumentapete entdeckt, die Schweinfurter Grün als ein farbgebende Pigment enthält. Der Befund war als solcher war seit 2006 aktenkundig, aber hatte bis zur Sanierung keine Relevanz. Eigene Messungen zeigten deutliche Mengen von 17 g/kg Arsen und 15 g/kg Kupfer in der Tapete. Es wurde in dem Raum bei offen stehender Tapete eine Staubmessung durchgeführt. Es konnten keine As-Belastung in Staub nachgewiesen werden. Zudem wurden drei Wischproben entnommen und analysiert.

Die Tapeten an den Außenwänden unter den Fenstern in sehr problematischen Zuständen und flächig mit den Resten eines früheren Pilzbefalls übersät. Für diese Flächen wurde zu einer Abnahme entschieden. Das Material konnte geborgen und für das Projekt für weitergehende Untersuchungen (s.a. AP2 und AP3) zur Verfügung gestellt werden.

Tab. 2 Nachweis von Arsen in Wischproben

| Probennummer | Entnahmeort | Arsen (As) [µg/cm ²] | Kupfer (Cu) [µg/cm ²] |
|--------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|
| WHDF_208_W1 | Raum 208, Innenwand, Tapete guter Zustand, trocken abgewischt | 0,11 | 0,12 |
| WHDF_208_W2 | Raum 208, Außenwand, Tapete problematischer Zustand (verschimmelt), trocken abgewischt | 0,05 | 0,04 |
| WHDF_208_W3 | Raum 208, Innenwand, Tapete guter Zustand, naß abgewischt | <0,01 | <0,01 |

Schweinfurter Grün in Panoramatapeten

Kurz nach Veröffentlichung des Artikels Werner et al (2019) hatte sich ein Teil der Fachwelt dem Thema Schweinfurter Grün in Kulturgut angenommen. Beispielsweise war eine Folge, dass das Labor Paz mittels mobiler RFA Untersuchungen an ausgewählten Tapeten, die im Tapetenmuseum Kassel aufbewahrt werden, durchführen sollte. Es wurden gezielt Tapeten aus dem 19. Jh untersucht. Dort wurden ausschließlich Punkte ausgewählt, die aufgrund Ihres grünen Farbtons vom optischen Erscheinungsbild mit Pigmenten aus Schweinfurter Grün angemischt sein konnten. Und tatsächlich konnte in drei untersuchten Panoramatapeten an solchen Stellen As und Cu analysiert und somit die Verwendung von SG nachgewiesen werden. Die darauf folgende Gefährdungseinschätzung mündete in Hinweise zum Tragen von persönlicher Schutzausrüstung bei der Arbeit mit und an den Tapeten. Durch das Tapetenmuseum in Kassel wurden die Ergebnisse zu den Untersuchungen für das Projekt zur Verfügung gestellt.



Abb. 24 Bataille de Austerlitz (1827-29) bis etwa zur Mitte



Abb. 25 Bataille de Austerlitz (1827-29) rechter Teil

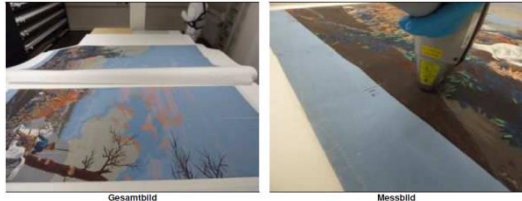
| Ort | Datierung | gemessenes Material | Inventarnr. | | | | | | | | |
|---|-----------|---------------------|-------------------------------|------|----|------|----|-------|------|------|------|
| Museumslandschaft Hessen Kassel | 1827-1829 | Papier | L DTM 475 (L DTM NNTH 728) | | | | | | | | |
| Objektbeschreibung: Bataille de Austerlitz | | | | | | | | | | | |
|  | | | | | | | | | | | |
| Bemerkung: Grün | | | | | | | | | | | |
| ReadingNo | Cl | Hg | As | Pb | Cr | Ba | Sn | Cu | Zn | Co | Fe |
| 81317 | 2000 | <LOD | 5000 | 2000 | 20 | 1000 | 90 | 10000 | <LOD | <LOD | 4000 |

Abb. 26 Bataille de Austerlitz, Ausschnitt aus dem Befund



Abb. 27 Paysage de Télémaque (1818)


| Ort | Datierung | gemessenes Material | Inventarnr. | | | | | | | | |
|---|-----------|---------------------|---------------------------|------|------|-----|------|-------|-----|-----|------|
| Museumslandschaft Hessen Kassel | 1818 | Papier | L DTM 456 (DTM NN 101) | | | | | | | | |
| Objektbeschreibung: Paysage de Télémaque | | | | | | | | | | | |
|  | | | | | | | | | | | |
| Bemerkung: Mittelgrün Palme | | | | | | | | | | | |
| ReadingNo | Cl | Hg | As | Pb | Cr | Ba | Sn | Cu | Zn | Co | Fe |
| 81432 | 12000 | <LOD | 4000 | 4500 | 2500 | 700 | <LOD | 26000 | 900 | 190 | 2000 |
| | Ti | | | | | | | | | | |
| | 2500 | | | | | | | | | | |

Abb. 28 Paysage de Télémaque, Ausschnitt aus dem Befund



Abb. 29 Les Jardins français (1822)

| Ort | Datierung | gemessenes Material | Inventarnr. | | | | | | | | |
|---|-----------|---------------------|--------------------------------|------|-----|------|------|-------|------|------|-----|
| Museumslandschaft Hessen Kassel | 1822 | Papier | L DTM 410 (L DTM NNTH 700) | | | | | | | | |
| Objektbeschreibung: Les Jardins français | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| Bemerkung: Blasses grün Baum | | | | | | | | | | | |
| ReadingNo | Cl | Hg | As | Pb | Cr | Ba | Sn | Cu | Zn | Co | Fe |
| 81304 | 3000 | <LOD | 2000 | 1000 | 190 | 1000 | <LOD | 11000 | <LOD | <LOD | 700 |

Abb. 30 Les Jardins français, Ausschnitt aus dem Befund

Schweinfurter Grün an Altarschmuck

Von Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege wurde mit einem außergewöhnlichen Fall der Verwendung von Schweinfurter Grün in Altarschmuck an das IDK herangetreten. Gemeinsam wurde über ein Sicherheitskonzept, das den Erhalt der Objekte ermöglicht diskutiert. Es handelt sich um die Gemeinde Steinkirchen Ortsteil Ebering, Lkr. Erding, Reg.-Bez. Oberbayern, Kath. Fialkirche St. Laurentius und Stephanus. Dort sind zwei Schmuckbäumchen auf dem Altar aufgestellt (Abb. 31), die Datierung ist sehr vage: 18. Jh und/oder 19. Jh..



Abb. 31 Altarschmuck Ebering

Schweinfurter Grün an einem Leuchter

Dieses Beispiel untermauert den Verdacht, dass häufig entgegen des aktuellen Wissens die Gefährdungen durch SG entweder vergessen oder ignoriert werden. Es zeigt sich, dass ein wesentlicher Schritt nach der Identifikation: die sofortige Veranlassung der Sicherheitsmaßnahmen durch bzw. nach einer positiven Analyse noch lange nicht erreicht ist.

Im Jahr 2021 wurden im Rahmen einer studentischen Arbeit einer Hochschule an einem Museum der Staatlichen Kunstsammlungen Dresden Gestaltungen von historischen Leuchtern mit dem Schwerpunkt der Anwendung von Glasflittern untersucht. Als ein „Beifang“ wurde im Zuge der naturwissenschaftlich-analytischen Untersuchungen im Umfeld der Glasflitter am Objekt Objekt G 10254 auch Schweinfurter Grün als ein eingesetztes Pigment nachgewiesen. Das Analyseergebnis wurde übermittelt, aber erst nachdem weitere Personen diesen Befund aufgriffen und darauf hinwiesen, wurden die entsprechenden Maßnahmen zum Gesundheitsschutz eingeleitet.

**Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter
Umgang mit Schweinfurter Grün**
modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung
im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz

Anlage 2 70 Seiten

A2 AP 2 Analysen/Tests und Empfehlungen

| | |
|---|-------|
| Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) | 2 S. |
| Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR) | 2 S. |
| optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS/OES) ... | 2 S. |
| Mikrochemischer Nachweis | 2 S. |
| Mikroskopie | 2 S. |
| Raman-Spektroskopie (Raman) | 2 S. |
| Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Elementanalyse (REM-EDS) | 2 S. |
| Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) | 2 S. |
| Röntgendiffraktometrie (XRD) | 2 S. |
| Analysenberichte | 48 S. |
| Arbeitssicherheit | 1 S. |
| Handlungsanleitung | 2 S. |

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bearbeitet von Ruth Tenschert, M.A.

ist ein Verfahren zur schnellen, genauen und quantitativen Bestimmung von Metallen und Halbmetallen.^[1] Es beruht auf der Energieabsorption durch freie Atome. Die Anregungsenergie, die benötigt wird, um ein Atom vom Grundzustand in ein höheres Niveau zu heben, wird absorbiert und verbraucht. Die Atome liegen dafür frei (in der Flamme) vor. Der Effekt äußert sich in der Schwächung der Intensität des monochromatischen Lichtstrahls, der die Flamme durchdringt.^[2] Die Wellenlänge ist dabei so zu wählen, dass ein Absorptionsmaximum des zu bestimmenden Elements beobachtet werden kann.^[3] Als Strahlungsquellen werden hauptsächlich Hohlkathodenlampen verwendet, möglich sind auch Induktionslampen, die für manche Elemente eine bessere Nachweisgrenze liefern.^[4] Zur Messung der Atomabsorption werden Einstrahl- oder Zweistrahl-Spektralphotometer verwendet, die in der Lage sein müssen, die ausgewählten Linien klar von den anderen zu trennen und ausreichend empfindlich sind für die Probe. Für die meisten Geräte werden als Messwandler bzw. Detektor Photomultiplier eingesetzt.^[5] Auf Atomabsorption basierende Messmethoden sind hochselektiv, da die Atomabsorptionslinien schmal und die Elektronenübergangsenergien für jedes Element eindeutig bestimmbar sind.^[6]

Grundsätzlich können verschiedene Atomisierungsmethoden – Flammenatomisierung und elektrothermische Atomisierung – verwendet werden:

- Flammenatomisierung: Die Probenlösung wird durch den Strom eines gasförmigen Oxidationsmittels, vermischt mit einem Brenngas in einen Nebel aus feinverteilten Tröpfchen verwandelt und dabei in eine Flamme gesprüht. Es folgt eine Abfolge komplexer Prozesse in deren Folge freie Atome und weitere Moleküle in der Flamme vorliegen. Diese werden durch die Hitze angeregt und erzeugen Atom-, Ionen-, und Molekülemissionsspektren. Der kritischste Prozess der Flammenspektroskopie ist die Atomisierung. Für die komplexen Vorgänge sind genaue Kenntnisse zu den Flammeneigenschaften (u.a. Zusammensetzung des Brenngases, Flammenstruktur, Temperatur- und Flammenextinktionsprofile) und weiteren Variablen (Strömungsgeschwindigkeit, Brenngeschwindigkeiten) unerlässlich.^[7]
- Elektrothermische Atomisierung: Diese Methode zur Atomisierung bietet im Vergleich zur Flammenatomisierung den Vorteil, dass die Probe schneller atomisiert wird und die Verweildauer der Atome im Strahlengang länger ist (eine Sekunde oder mehr, zu ca. 10^{-4} s bei der Flammenatomisierung). Elektrothermische Atomisatoren finden aber hauptsächlich bei der Emissionsspektroskopie (mit ICP) Anwendung. Bei dieser Atomisierungsvariante werden einige Mikroliter der Probe zunächst bei niedriger Temperatur eingedampft, dann bei höheren Temperaturen in einem elektrisch geheizten Graphitrohr oder -becher verascht. Anschließend wird der Strom auf mehrere hundert Ampere erhöht und somit ein massiver Temperaturanstieg auf 2000-3000 °C erreicht. Dadurch erfolgt die Atomisierung der Probe sehr schnell. Die Absorption (oder auch Fluoreszenz) des Dampfes kann dann direkt über der erhitzten Oberfläche gemessen werden.^[8]

Referenz aus der Literatur

Nachweisgrenzen AAS allgemein: Flammen-AAS bei 1-10 ppm, Graphitrohr-AAS bis zu 1-10 ppb^[9]

Nachweisgrenzen AAS As und Cu in ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1} = 10^{-3}$ ppm):

As AAS Flamme: 200; As AAS elektrothermisch: 0,5^[10]

Cu AAS Flamme 2, Cu AAS elektrothermisch: 0,05^[11]

Genauigkeit: 0,5 %^[12]

| Vorteile | Nachteile |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Quantitative Elementanalyse großer Genauigkeit, Spurenanalytik^[13] • Elektrothermische Atomisatoren brauchen geringes Probenvolumen (0,5-10 µL), bei Flammenatomisierung mehr^[14] • Probennahme flexibel als Luftmessung, Wisch- oder Materialprobe. Je nach Labor 100 mg nötig^[15] • Probe muss nicht getrennt werden^[16] | <ul style="list-style-type: none"> • Resonanzlinien nicht metallischer Elemente liegen unterhalb von 200 nm, können daher mit nicht evakuierten Spektralphotometern nicht nachgewiesen werden^[17] • Zerstörende Methode |

- [1] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik*, 6 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**, **2013**. p. 247, M. Matteini, A. Moles, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, Callwey, München, **1990**, p. 137.
- [2] Matteini/Moles, pp. 136-139
- [3] Matteini/Moles, p. 137
- [4] Instrumentelle Analytik, pp. 236-39; H. Heinrichs, *Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)*, in: *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 1*, hg. von M. K. Pavicevic und G. Amthauer, Stuttgart **2000**, p. 99.
- [5] Instrumentelle Analytik, pp. 238-240.
- [6] Instrumentelle Analytik, p. 236.
- [7] Instrumentelle Analytik, pp. 229-232.
- [8] Instrumentelle Analytik, pp. 232-235.
- [9] G. Artioli, *Scientific Methods and Cultural Heritage. An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science.*, Oxford University Press, Oxford, **2010**, pp. 40-42.
- [10] Instrumentelle Analytik, p. 248, Tabelle 9.3.
- [11] Instrumentelle Analytik p. 248, Tabelle 9.3.
- [12] Matteini/Moles, p. 137.
- [13] Matteini/Moles, pp. 137-138, Instrumentelle Analytik pp. 229-252.
- [14] Instrumentelle Analytik, p.232/235.
- [15] Werner et al, *Arsenhaltige Farben am Kulturerbe: Schweinfurter Grün in historischer Wandgestaltung*, 79/2019, p. 60.
- [16] Matteini/Moles p. 137
- [17] Instrumentelle Analytik, p. 247.

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) bearbeitet von Ophelia Kloth

Das Prinzip der Infrarotspektroskopie basiert auf der selektiven Absorption von IR-Strahlung beim Durchdringen einer Probe. Da die Energie der Strahlung nicht ausreicht um elektronische Übergänge hervorzurufen,^[1] schwingen und rotieren die gebundenen Atome des Moleküls.^[2] Dabei wird zwischen Streck- (Änderung der Bindungslänge) und Biegeschwingungen (Änderung des Bindungswinkels) unterschieden.^[2b] Bedingung für die Schwingungen ist aufgrund des elektromagnetischen Ursprungs der Strahlung ein permanentes Dipolmoment, weswegen symmetrische und homonukleare Moleküle (z.B. O₂, N₂, Cl₂) IR-inaktiv sind.^[1, 2b, 2c, 3]

Moleküle bzw. Atomgruppen haben spezifische Schwingungseigenschaften, die von ihrer Atommasse, Bindungsstärke und ihren dynamischen Gruppeneigenschaften abhängen.^[2c, 3a, 3c] Durch die unterschiedliche Absorption verschiedener Wellenlängen entsteht ein charakteristisches Spektrum. Daraus kann auf Molekülgruppen und so auf die Struktur der Probe geschlossen werden.^[3a, 4] Dabei basiert die Korrelation zwischen IR-Spektrum und Struktur vorwiegend auf empirische Daten.^[3c]

Das Spektrometer besteht aus einer IR-Strahlungsquelle, einem Spektralapparat und einem Detektor. Die FT-IR-Spektroskopie setzt als Spektralapparat einen Michelson-Interferometer ein. Das Interferenzmuster wird mathematisch durch die Fourier-Transformation in ein gewohntes dispersives Absorptionsspektrum umgewandelt (von Zeit- in Frequenzabhängigkeit).^[1-2, 3b] Die entstehenden Schwingungsspektren bilden die Transmission T oder Absorbanz A (%) der Probe in Abhängigkeit der Wellenzahl ν (cm⁻¹) ab.^[5]

Vorteil des FT-IR- zum dispersiven Spektrometer ist die gleichzeitige Messung aller Frequenzen statt nacheinander. Dies bringt eine schnellere Messung und eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mit sich (Fellgett-Vorteil).^[1, 2c, 3b] Außerdem ist der Energiedurchfluss im FT-IR-Spektrometer durch die beschränkte Spannweite der Monochromatoren in dispersiven Spektrometern bei gleicher Auflösung besser (Jacquinot-Vorteil), wodurch die Nachweisgrenzen entscheidend niedriger werden.^[2c, 3b] Mit einer sehr stabilen Referenzstrahlungsquelle (HeNe-Laser 632,8 nm) kann im Interferometer die Spiegelposition exakt festgelegt werden, was eine hohe Wellenzahlgenauigkeit und so eine bessere Reproduzierbarkeit ermöglicht (Connes-Vorteil).^[1, 2c, 3b] FT-IR-Spektrometer liefern bei allen Wellenzahlen die gleiche Auflösung, weswegen Streulicht nahezu vernachlässigbar ist. Messungen unter Stickstoff-Temperatur ermöglichen schärfere Absorptionsbanden.^[3b]

Arbeitsweise

Der mittlere Infrarot-Bereich (MIR $\nu = 4000 - 400$ cm⁻¹) regt die Grundschwingung von Molekülen an und wird deswegen überwiegend angewendet.^[2b] Er eignet sich am besten zur Pigment-Identifizierung, da funktionelle Gruppen zwischen 4000 – 1300 cm⁻¹ charakteristisch absorbieren und der Fingerprint-Bereich (1300 – 400 cm⁻¹) des gesamten Moleküls mit einer Datenbank verglichen werden kann.^[3b, 3c, 5-6] Pigmente mit komplexeren funktionellen Gruppen (z.B. Carbonate, Silicate, Sulfate) sind einfacher identifizierbar als beispielsweise Oxide oder Sulfide.^[3c]

Die FT-IR-Methode gilt als mikro-invasiv, da je nach Probenpräparation einige Mikro- bis Milligramm notwendig sind.^[2a, 3c, 5] Ein FT-IR-Mikroskop mit Diamantzelle benötigt bloß Probengrößen zwischen 10 – 500 μm .^[1] Eine nicht-invasive Alternative wäre ein mobiles FT-IR-Gerät,^[5] gekoppelt mit einer faseroptischen Probensonde im MIR-Bereich können Gegenstände *in situ* ohne Berührung analysiert werden.^[7] Diese Methode funktioniert jedoch nur zwischen 4000 – 900 cm⁻¹.^[7]

Für heterogene Substanzen, Pulver und Feststoffe mit rauer Oberfläche eignet sich besonders die Verwendung eines ATR-Kristalls (abgeschwächte Totalreflexion). Dabei wird die Probe auf einem infrarotdurchlässigen Kristall mit hohem Brechungsindex gemessen. Durch die interne Reflexion der IR-Strahlung im Kristall entsteht eine abgeschwächte Welle, die in die Probe eindringt.^[1, 2b, 2c, 3a, 3b, 5, 8] Somit ist keine Probenvorbereitung vonnöten. Es genügt eine deutlich geringere Probenmenge als bei Transmissionsmessungen und das Spektrum ist frei von Interferenzbanden.^[1, 5] Im Vergleich zu gewöhnlichen Absorptionsspektren kommt es jedoch zu Unterschiede in den relativen Intensitäten der Banden.^[1]

Gemessene Referenzprobe

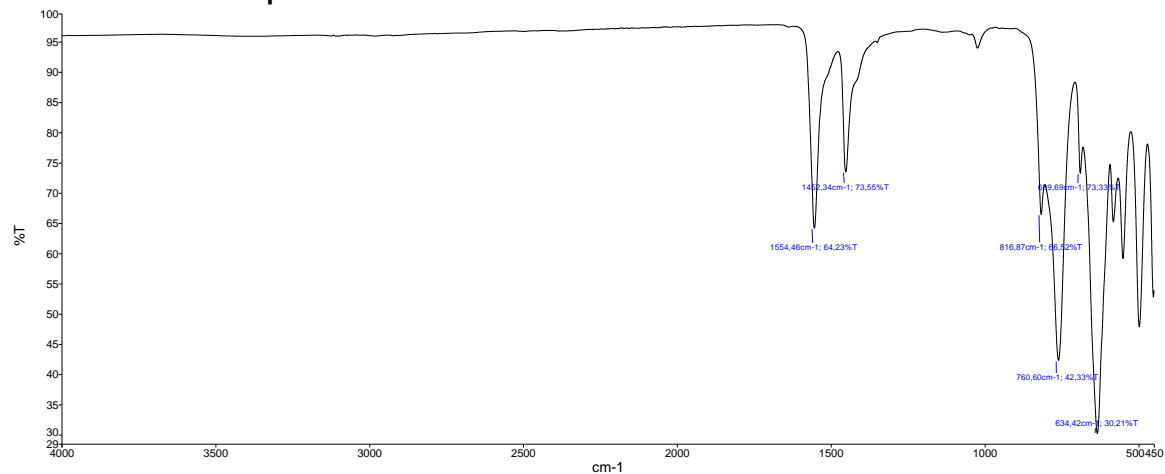


Abbildung 1: IR-Spektrum des Schweinfurter Grüns 284b von Sattler (Perkin Elmer FT-IR Spectrometer UATR Two).

Referenz aus der Literatur ^[9]

| | |
|--|--|
| 3500-3200 cm ⁻¹ (w); Schulter bei 1557 cm ⁻¹ | Feuchtigkeit (H ₂ O, OH) |
| 3200-2900 cm ⁻¹ (w) | C-H Dehnung der Methylgruppe des Acetats |
| 1557; 1454 cm ⁻¹ (s) | Carboxylat-Gruppe |
| 820; 768, 647; 641 cm ⁻¹ (s) | As-O Bindung |

Vorteile

- schnelle, einfache Identifizierung durch Fingerprint-Methode und Datenbank^[3b, 5]
- gleichzeitige Identifizierung von Pigment (anorg.) und Bindemitteln (org.)^[3c, 5]
- Mapping von Pigmentverteilung an Oberfläche von Probe^[5]
- mikro-invasiv (v.a. FT-IR Mikroskop), nicht zerstörerisch

Nachteile

- vorw. qualitative Analyse,^[6] quantitativ über Eichkurven und Computerprogramme möglich^[2b, 2c, 3b]
- komplexe Spektren durch Matrix-Effekt schwierig zu interpretieren:^[5-6] Auftrennung d. Materialien sinnvoll^[5]
- Mapping = lange Messdauer^[5]
- nicht zur Differenzierung von Proben ähnlicher Strukturen geeignet^[5]

- [1] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik*, 6 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**, **2013**.
- [2] aM. Matteini, A. Moles, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, Callwey, München, **1990**; b*Instrumentelle Analytische Chemie. Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg; Berlin, **2001**; cJ. K. Wesener, A. R. Boccaccini, R. Detsch, I. Brehm, Thieme Gruppe, **2017**.
- [3] aG. Artioli, *Scientific Methods and Cultural Heritage. An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science.*, Oxford University Press, Oxford, **2010**; bA. Beran, in *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Vol. 2* (Eds.: M. K. Pavicevic, G. Amthauer), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2000**, pp. 60-67; cM. R. Derrick, S. D., J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation.*, J. Paul Getty Trust, **1999**.
- [4] J. Riederer, *Archäologie und Chemie*, Rathgen-Forschungslabor SMPK, Berlin, **1987**.
- [5] M. Galeotti, E. Joseph, R. Mazzeo, S. Prati, in *Scientific Examination for the Investigation of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers* (Eds.: D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo), Centro Di, Firenze, **2009**, pp. 74; 151-156.
- [6] M. Bacci, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (Eds.: E. Ciliberto, G. Spoto), John Wiley & Sons, **2000**, pp. 321-362.
- [7] B. G. Brunetti, C. Miliani, F. Rosi, A. Sgamellotti, in *Scientific Examination for the Investigations of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers* (Eds.: D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo), Centro Di, Firenze, **2009**, pp. 157-158.
- [8] J. Menzel, *Identifikation der Pigmente polychromer Skulpturen. Kombination von mobiler Raman-Mikrosonde und Labormethoden*, Friedrich Pustet, Regensburg, **2015**.
- [9] I. Fiedler, M. A. Bayard, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics., Vol. 3* (Ed.: E. W. Fitzhugh), National Gallery of Art, Washington, **1997**, pp. 219-271.

Massenspektrometrie mit Laserablation und induktiv gekoppelter

Plasmaionisation (LA-ICP-MS) bearbeitet von Ophelia Kloth

ist eine Multielementanalyse für anorganische Feststoffe,^[1] die auf physikalische Unterschiede der Atomkerne basiert.^[2] Sie erlaubt die Analyse der Isotopenverhältnisse und der Molekülstruktur, als auch die quantitative und qualitative Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen.^[2-3]

In einer unter Atmosphärendruck mit inertem Trägergas (z.B. He oder Ar) durchströmten Laserablationskammer wird die Probe mit einem Laser bestrahlt. Die Photonen des Lasers interagieren mit der Probenoberfläche, wodurch festes Material sublimiert. Das entstehende Aerosol wird durch einen Gasstrom zum induktiv gekoppelten Argonplasma (gängigste Ionisierungsquelle in der anorganischen Chemie) transportiert.^[4] Nach der Plasma-Entladung werden Elektronen durch ein Magnetfeld beschleunigt und kollidieren mit vorhandenen Atomen und Molekülen des Aerosols. Bei Temperaturen von 7000 K^[5] zerfallen die Teilchen und Verbindungen brechen auf (Fragmentierung), sodass das Aerosol zu hauptsächlich einfachen Kationen ionisiert wird.^[4]

Anschließend werden die gerade entstandenen Ionen durch mechanische Pumpen und den Gasstrom aus dem Plasma in den Massenanalysator gezogen. Es handelt sich um eine kritische Stelle im Spektrometer, da ein Übergang von Normaldruck zu Hochvakuum ($<10^{-5}$ mbar, 300 K)^[5] stattfindet.^[4]

^[6] Durch elektrostatische Linsen werden die Ionen weiter in die Vakuumkammer geleitet. Dabei wird der Ionenstrahl bewusst durch Ionenfokussierung elektrostatisch abgelenkt, während Photonen, Neutronen und Partikel geradeaus fliegen (*Off-Axis-System*). Durch den großen Druckabfall verstreuen sich die Elektronen aufgrund ihrer kleinen Größe deutlich weiter als die Kationen, was in einen positiven Ionenstrahl resultiert. Um eine Abstoßung zwischen den Kationen zu vermeiden, werden diese durch angelegte Spannung elektrostatisch in eine Bahn geleitet.^[4, 6] Die Ionen werden nach Masse pro elektrischer Ladung getrennt, damit sie nacheinander den Detektor erreichen.^[1] Diese Trennung kann magnetisch, elektrostatisch oder nach Flugzeit erfolgen.^[1] Die Detektion der Ionen kann durch eine Fotoplatte, einen Faradaykäfig, Elektronenvervielfacher oder Daly-Detektor erfolgen.^[1]

Das Massenspektrum bildet die Intensitäten der Ionen-Peaks gegen ihr Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) ab. Dabei entsprechen die Ionen-Peaks und ihre Isotopenverteilung der qualitativen und strukturellen Bestimmung, ihre Intensität der quantitativen.^[2]

Arbeitsweise

LA-ICP-MS dient der Bestimmung aller Elemente außer Edelgase, H, N, O, F und C^[2, 5] und eignet sich somit für Elemente, die unter der Nachweisgrenze des REM-EDS liegen.^[7] Die Nachweisgrenze der LA-ICP-MS liegt im *part-per-million*-Bereich, die Probenmenge sollte über den Mikrogramm-Bereich liegen.^[2, 7] Die nicht präparierte Probe^[8] muss in die Probenkammer passen, die in der Regel 15x15 cm groß ist.^[2] Es handelt sich um eine Mikrobereichsanalyse,^[1] die als mikro-zerstörerisch gilt,^[7] da der Laserstrahl einen Krater von 20-50 μm Durchmesser verursacht.^[2] Durch eine einzige Messung erhält man in kürzester Zeit eine große Datenmenge: Mit der Verwendung eines Quadrupolfilters werden sehr schnell Spektren aufgenommen (ein Massenbereich von 0 bis 300 Dalton in 300 ms).^[5] Wichtig ist eine zur Probe passende Standardkalibrierung, v.a. wenn absolute Konzentrationen gefragt sind.^[2, 9]

Ein quantitativer Nachweis von Arsen einer Wandprobe kann auch in gelöster Form (zwischen 100 mg und 1-2 g)^[2] nach Säureaufschluss mittels ICP-MS erfolgen.^[10] Bei der Analyse gelöster Proben ist die Nachweisgrenze niedriger (*part-per-trillion*-Bereich).^[2] Vorteil der LA-ICP-MS ist jedoch, dass die getrennte Atomisierung und Ionisierung eine Optimierung dieser zwei Schritte erlauben.^[5] Außerdem lässt sich durch die Benutzung eines Lasers eine Oxidbildung der einzelnen Elemente beinahe gänzlich verhindern und ist im Vergleich zur Lösungsanalytik vernachlässigbar.

Ein allgemeiner Nachteil der Massenspektrometrie ist die mögliche Bildung mehratomiger Ionen, Oxide oder Hydroxide im Plasma oder der Reaktionszelle. Dies kann bei den Masse/Ladungs-Verhältnissen zu Interferenzen führen.^[4, 11] Durch die Ermittlung der Isotopenverhältnisse lassen sich Pigmente jedoch zusätzlich datieren und orten.^[12] Bei Gemälden sind Messungen durch dünne Farbschichten (Gemälden) möglich^[13] (Tiefenschärfe bei 1-2 μm für Ölfarben und 5-10 μm bei Tempera).^[13]

Referenz^[7, 10]

| Vorteile | Nachteile |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Mikro-zerstörerisch• Probe in Atmosphärendruck^[5]• Keine Probenvorbereitung• Schnell, viele Daten• gute räumliche Auflösung^[2] im μm-Bereich^[7]• qualitative, quantitative und strukturelle Informationen und Isotopenverhältnisse | <ul style="list-style-type: none">• Limitierende Größe d. Probenkammer• Standards zur Kalibrierung selten verfügbar^[2]• Mögliche Interferenzen• Repräsentativität der Messung^[2]• Nicht mobil, stationär^[2] |

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (ICP-OES)

ist ebenso eine mikro-zerstörerische^[14], quantitative Multielement-Methode mit ICP. Das Plasma wird im Gegensatz zur ICP-MS nicht zur Ionisierung, sondern zur Herstellung von Photonen genutzt wird.^[6, 15] Die ausschließlich gelöste Probe wird partiell verdampft, in Atome dissoziiert und angeregt.^[15] Anschließend werden die für das Element charakteristische Wellenlängen der bei dem Übergang vom angeregten in den Grundzustand emittierten Photonen eines Atoms gemessen.^[6, 9] Jedes Element emittiert aufgrund seiner elektronischen Struktur bestimmte Photonen.^[9] Die Anzahl detektierter Photonen entspricht der Elementkonzentration^[6] und somit der Intensität, die gegen die Wellenlänge aufgetragen wird.^[16] Die Probenmenge muss ungefähr 1 mL/min betragen, die Nachweisgrenzen liegen im *part-per-billion*-Bereich.^[6] Die Dispersion des optischen Emissionsspektrum kann durch einen Mono- oder Polychromator erfolgen.^[9] Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS, LIBS) ist eine Variante, bei der durch Laserablation ein Plasma mit der Probenoberfläche erzeugt wird.^[9] Diese Methode ermöglicht kontaktlose, mobile in-situ Messungen.^[13, 16] Intensität gegen Wellenlänge^[16]

- [1] R. Gijbels, A. Adriaens, in *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Vol. 1* (Eds.: M. K. Pavicevic, G. Amthauer), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2000**, pp. 159-170.
- [2] J. Pérez-Arantegui, F. Laborda, in *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (Eds.: L. Sabbatini, v. d. W. I. D.), Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2020**, pp. 63-76.
- [3] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik*, 6 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996, 2013**.
- [4] J. S. Becker, *Inorganic Mass Spectrometry. Principles and Applications.*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, **2007**.
- [5] K. P. Jochum, R. Gijbels, A. Adriaens, in *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Vol. 1* (Eds.: M. K. Pavicevic, G. Amthauer), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2000**, pp. 188-204.
- [6] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Dekker, Inc., **2004**.
- [7] B. Wagner, L. Keřa, M. Donten, B. Wrzosek, G. Z. Żukowska, A. Lewandowska, *Microchemical Journal* **2019**, *146*, 279-285.
- [8] K. Smith, K. Horton, R. J. Watling, N. Scoullar, *Talanta* **2005**, *67*, 402-413.
- [9] G. Artioli, *Scientific Methods and Cultural Heritage. An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science.*, Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [10] S. Werner, E. Nies, S. Peters, K. Pitzke, J. Hitz, A. Kraus, S. Reuther, C. Franzen, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* **2019**, *79*.
- [11] B. Gratuze, M. Blet-Lemarquand, J. N. Barrandon, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2001**, *247*, 645-656.
- [12] M. Matteini, A. Moles, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, Callwey, München, **1990**.
- [13] E. Marin, A. Padró, A. Miquel, J. García, *Analytical Letters* **2015**, *48*.
- [14] S. Orecchio, *Microchemical Journal* **2013**, *108*, 137-150.
- [15] H. Heinrichs, in *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Vol. 1* (Eds.: M. K. Pavicevic, G. Amthauer), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2000**.
- [16] D. Anglos, in *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (Eds.: L. Sabbatini, v. d. W. I. D.), Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2020**.

MIKROCHEMIE bearbeitet von Ophelia Kloth

Es handelt sich dabei um die qualitative Analyse anorganischer Verbindungen zur sofortigen Einschätzung der vorliegenden chemischen Substanz, indem Nachweisreaktionen im Mikro-Maßstab durchgeführt werden.^[1] Ziel ist es, eine sensitive und selektive Nachweisreaktion für in der Substanz enthaltenen Ionen mit minimalem Arbeitsaufwand und geringen Probenmengen durchzuführen.^[1b, 2]

Die notwendigen Probenmengen liegen weit unter einem Milligramm:^[2] 500 ng Partikel bei 1 μm Durchmesser, 50 ng bei 2 μm Durchmesser, 5 ng bei 5 μm Durchmesser.^[1b] Die Sensitivität schwankt um einige Mikrogramm.^[1b]

Die Probe wird im Mikroskop beobachtet und Pigmentpartikel werden ausgewählt. Bei Gemälden müssen sie von ihrer organischen Matrix mithilfe organischer Lösungsmittel abgetrennt werden. Anschließend wird ihr Löslichkeitsverhalten in Säuren und Basen und beim Erhitzen beobachtet und die Partikel für die Nachweisreaktion in Lösung gebracht.^[2-3] Diese sind auch auf Querschliffen möglich: Vor einer neuen Reaktion werden die Reagenzien einfach weggewischt oder die Probe wird erneut poliert.^[3] Die Reaktion wird unter einem Stereomikroskop bei schwacher Vergrößerung beobachtet und sollte mindestens zwei Mal durchgeführt werden. Zusätzlich sollten Kontroll- und Blindexperimente vorgenommen werden.^[1b, 2]

Die Ultramikroanalyse ist eine miniaturisierte Mikroanalyse, bei der das Arbeitsvolumen um zwei bis drei Größenordnungen im Vergleich zur Mikroanalyse reduziert wird. Mit 10 – 0,01 μl Arbeitsvolumen sinkt auch die Erfassungsgrenze auf 1 – 0,001 μg . Die Konzentrationen der Reaktionspartner bleiben jedoch in den ursprünglichen Größenordnungen.^[4]

Im Allgemeinen basiert der mikrochemische Nachweis auf eine Vermutung und ist als alleinstehender Nachweis meist nicht ausreichend.^[1b]

Mögliche Kupfer-Nachweise

- + 18%ige HCl-Lösung: weiße Verfärbung der Partikel, anschließend klare gelbliche Lösung (CuCl_2) mit geruchloser Gasentwicklung^[5]
- + 10%ige NaOH-Lösung: teilweise gelöst, gelblich. Anschließendes Erhitzen: rotes oder schwarzes $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuO}$ ^[5]
- Glühprobe: schwarzes CuO , As verdampft^[5]
- + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: rotbrauner Niederschlag $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[3, 5]

Mögliche Arsen-Nachweise

- Bettendorfsche Probe: Fällung von braunschwarzem As-Niederschlag durch Redoxreaktion. Auf Objektträger salpetersaure Lösung des Pigments eindampfen, Rückstand mit einem Tropfen konz. HCl und einem Tropfen stark salzsaurer SnCl_2 -Lösung aufnehmen und erwärmen. Alternativ bei geringerem Arbeitsvolumen in Kapillare bei bis zu 2 ng As-Mengen möglich (2 μl Arbeitsvolumen, 0,005 μg Erfassungsgrenze d. Pigments).^[4]
- Gutzeitsche Probe: gelbe bis schwarze Verfärbung ($\text{As}(\text{HgBr}_3)$) des Quecksilberbromidpapiers durch eine Gasreaktion zu AsH_3 nach Zugabe von Zn und H_2SO_4 oder Al und NaOH und leichtes Erwärmen.^[4, 6] Auch in einer Kapillare und mit einem in Silbernitrat getränktem Filterpapier möglich (12 μl Arbeitsvolumen und 0,23 μg Erfassungsgrenze des Pigments).^[4]

Möglicher Acetat-Nachweis

- + Silbernitrat: lange, dünne Silberacetat-Plättchen^[7]

Vorteile

- einfach, kompakt, schnell und günstig^[1b]
- geringe bis keine Probenpräparation^[2]
- sehr geringe Probenmengen^[2]
- Dokumentierung durch Stereomikroskop^[1b]
- (ultra-)mikro-invasiv^[1b]

Nachteile

- meist zerstörerisch^[1b]
- keine Differenzierung zwischen Pigmente ähnlicher Zusammensetzung^[1b]

- [1] aJ. Riederer, *Archäologie und Chemie*, Rathgen-Forschungslabor SMPK, Berlin, **1987**; bR. Mazzeo, in *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: a Handbook for Conservator-Restorers* (Eds.: D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo), Centro Di, Firenze, **2009**, pp. 193-196.
- [2] M. Matteini, A. Moles, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, Callwey, München, **1990**.
- [3] M. T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, *ChemTexts* **2016**, 2, 14.
- [4] H.-P. Schramm, B. Hering, *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung, Vol. 1*, Enke, Stuttgart, **2000**.
- [5] H. Kühn, *Mikrochemie-Handbuch*, Anton Siegl Fachbuchhandlung GmbH, **2014**.
- [6] R. Fischer, T. Langhammer, *Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica acta* **1949**, 34, 203-207.
- [7] I. Fiedler, M. A. Bayard, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics., Vol. 3* (Ed.: E. W. Fitzhugh), National Gallery of Art, Washington, **1997**, pp. 219-271.



Abb. 1 Laborarbeitsplatz (Foto: Reuther LfDS)

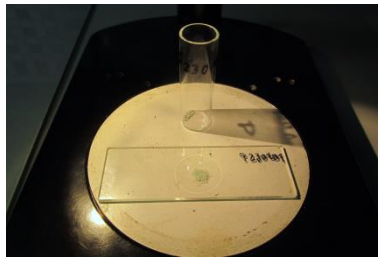


Abb. 2 Zwei Präparate (Foto: Reuther LfDS)

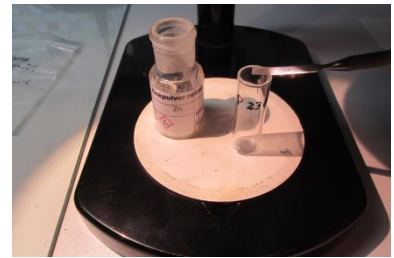


Abb. 3 Analysengang zum Arsennachweis (Foto: Reuther LfDS)



Abb. 4 Analysengang zum Arsennachweis (Foto: Reuther LfDS)



Abb. 5 Analysengang zum Arsennachweis (Foto: Reuther LfDS)

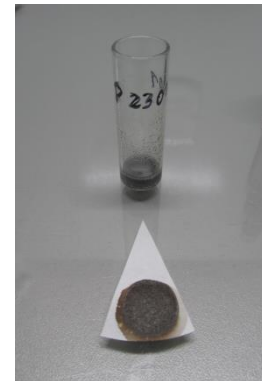


Abb. 6 Arsennachweis (Foto: Reuther LfDS)

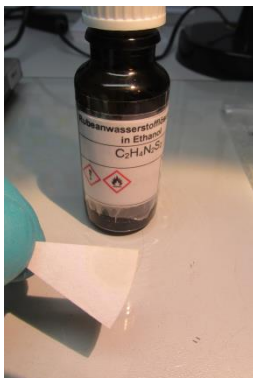


Abb. 7 Analysengang zum Kupfernachweis (Foto: Reuther LfDS)

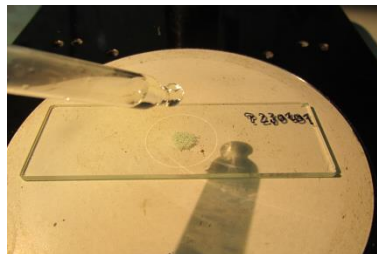


Abb. 8 Analysengang zum Kupfernachweis (Foto: Reuther LfDS)

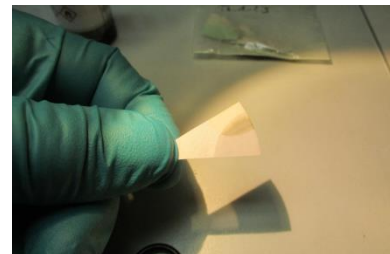


Abb. 9 Kupfernachweis (Foto: Reuther LfDS)

MIKROSKOPIE

Die Mikroskopie an Querschliffen ermöglicht die Geschichte von aufeinanderliegenden Farbschichtlagen zu charakterisieren. Aus definiert separierten Farbschichten lassen sich unter dem Mikroskop einzelne Pigmentkörner separieren und weiter untersuchen^[1].

Eine Probe aus einer einzelnen Farbschicht wird zunächst zerkleinert. Das Präparat wird in ein Trägermaterial wie bspw. MeltMount® eingebracht und auf eine gleichmäßige Verteilung geachtet. Die mikroskopische Analyse erfolgt an einem Polarisationsmikroskop mit ausreichender Auflösung. Fotografien zur Dokumentation sollten bestenfalls immer mit einem Größenmaßstab versehen werden. Die mikroskopische Bestimmung wird als alleinstehender Nachweis häufig nicht als ausreichend erachtet.



Abb. 1 Probenahmestelle (Foto: Reuther LfDS)



Abb. 2 Streupräparat zur Separation (Foto: Reuther LfDS)



Abb. 3 Streupräparat (Foto: Reuther LfDS)

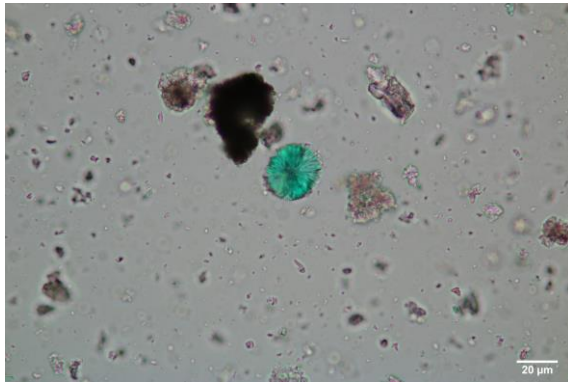


Abb. 4 Identifikation von SG im Hellfeld bei parallelen Polarisatoren (Foto: Reuther LfDS)

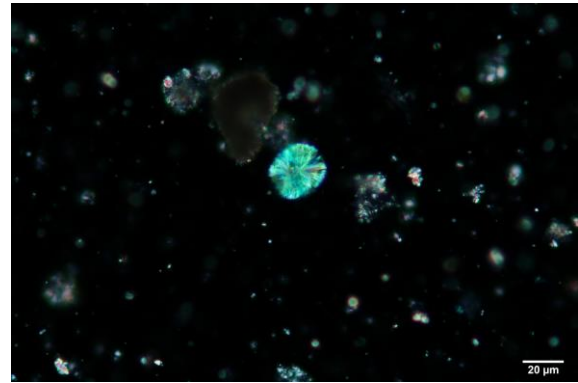


Abb. 5 Identifikation von SG im Dunkelfeld bei gekreuzten Polarisatoren (Foto: Reuther LfDS)

Vorteile

- einfache Laborsaustattung
- günstig^[1b]
- geringe Probenmengen^[2]
- mikro-invasiv^[1b]

Nachteile

- meist zerstörerisch^[1b]
- Probenpräparation^[2] erfordert Erfahrung

[1] WÜLFERT, S. (1999) Der Blick ins Bild – Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten; Bücherei des Restaurators Bd 4; Hrsg. Ulrich Schießl; Ravensburger Buchverlag, 376 S.

[2] SCHRAMM, H.-P.; HERING, B. (1989) Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin, 270 S.,

RAMAN-SPEKTROSKOPIE bearbeitet von Ophelia Kloth

Die Raman-Spektroskopie basiert auf der Entdeckung, dass sich die Wellenlängen der einfallenden Strahlung auf ein Molekül von dessen ausgehenden Streustrahlung unterscheiden und diese Differenz von der Struktur des Moleküls abhängt.^[1] Raman-Streuung erlaubt die Bestimmung Raman-aktiver optischer Eigenschwingung des Streukörpers^[2] und somit die Identifizierung des Moleküls, da jedes Molekül bzw. jede Atomgruppe charakteristische Vibrations-Eigenschaften und somit ein charakteristisches Raman-Spektrum hat.^[3]

Allgemein erzeugt die auf eine Probe einfallende Strahlung eine Streuung in allen Winkeln.^[1] Raman-Streuung ist ein inelastischer Energie-Austausch zwischen der Strahlungsquelle und einer vibrierenden Atomgruppe,^[3] wobei die Frequenz der Streustrahlung niedriger (Stokes-Streuung) oder höher (Anti-Stokes Streuung) ist als die der Strahlungsquelle.^[4] Die Energiedifferenzen sind entsprechend der der Vibrations- bzw. Rotationsniveaus des Moleküls gequantelt.^[4] Wenn der Zusammenstoß zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekül elastisch ist und beide Strahlungen dieselbe Frequenz haben, so wird von Rayleigh-Streuung gesprochen.^[1, 4] Die Wahrscheinlichkeit für Rayleigh-Streuung ist weitaus höher als für Raman-Streuung.^[1]

Im Spektrum wird auf der Abszisse die Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu$ (cm^{-1}), also die Wellenzahl-Differenz von gemessener und anregender Strahlung, gegen die Intensität aufgetragen.^[1] Die Raman-Verschiebung ist somit unabhängig von der anregenden Wellenlänge.^[1, 4] Die Raman-Intensitäten sind in der Regel direkt proportional zur Konzentration der aktiven Spezies.^[1] Das Spektrum besteht aus einer Kombination von Banden charakteristisch für die für die Streuung verantwortlichen Atomgruppen, sodass das Molekül wie ein Fingerabdruck mittels einer Datenbank zugeordnet werden kann.^[5] Die Stokes-Linien befinden sich unterhalb des Rayleigh-Peaks und die Anti-Stokes-Linien oberhalb.^[1] Meist werden nur die Stokes-Linien gemessen,^[1, 6] da diese aufgrund des stärker besetzten Schwingungsgrundzustand intensiver sind.^[1]

Trotz Ähnlichkeiten zur IR-Spektroskopie handelt sich um eine ergänzende Methode,^[1, 6] da unterschiedliche Vibrationen gemessen werden.^[3] Voraussetzung für die Raman-Spektroskopie ist eine durch Strahlung hervorgerufene momentane Verzerrung der um die Bindungsachse verteilten Elektronen, währenddessen das Molekül kurzzeitig polarisiert ist (induzierter Dipol).^[1, 3] Entspricht die Verzerrung einem möglichen Vibrationsmodus des Moleküls, ist es Raman-aktiv und ein Peak wird sichtbar.^[3] Homonukleare Moleküle wie Stickstoff sind Raman- aber nicht IR-aktiv.^[1]

Arbeitsweise

Ein Raman-Spektrometer besteht aus folgenden Teilen: Laser, Probenzelle, Monochromator, Strahlenwandler und Detektor.^[1] Es besteht die Möglichkeit der faseroptischen Probenahme und der Kopplung mit optischen Mikroskopen.^[4] Die Raman-Mikrospektroskopie ermöglicht Proben kleiner als $5 \times 5 \mu\text{m}$ ^[5] und die Identifizierung einzelner Pigmentkörner ab einer Größe von $0,7 \mu\text{m}$.^[4]

Raman-Spektroskopie gilt als zerstörungsfrei, vorausgesetzt die Laserenergie ist niedrig genug um eine Zersetzung zu vermeiden.^[4, 7] Messungen können mobil, *in situ*, nicht-invasiv oder invasiv erfolgen. Die Proben können im unbehandelten oder eingebetteten Zustand eingesetzt werden.^[4, 6] Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie können wässrige Lösungen und Glas unproblematisch gemessen werden (z.B. Glasschmelzkapillare als Probenbehälter).^[1]

Die Probe wird mit einem Laser einer Wellenlänge, die außerhalb des Absorptionsbereich des Analyten liegt, angeregt.^[1, 4] Die Anregungswellenlänge muss aufgrund möglicher Photozersetzung und Fluoreszenz, der Eigenfarbe der Probe und des Lösemittels sorgfältig gewählt werden.^[1] Auch die Eindringtiefe hängt von der Wellenlänge ab.^[8] Das Spektrum der Streustrahlung wird mit einem Spektrometer bei einem bestimmten Winkel (meist 90°) gemessen, um die Projektion der Strahlung der Lichtquelle auszuschalten.^[1] Die Unterdrückung von Fluoreszenz (da sie die Stokes-Linien stören)^[1, 3] wird durch Nahinfrarotquellen und die Verwendung eines Interferometers erreicht,^[4] was sich besonders für die Analyse von Pigmenten und ihren Bindemitteln eignet.^[4, 7-8] Dies gilt jedoch nicht für Schweinfurter Grün, da kupferhaltige Verbindungen im NIR-Bereich absorbieren, fluoreszieren oder zersetzt werden.^[8]

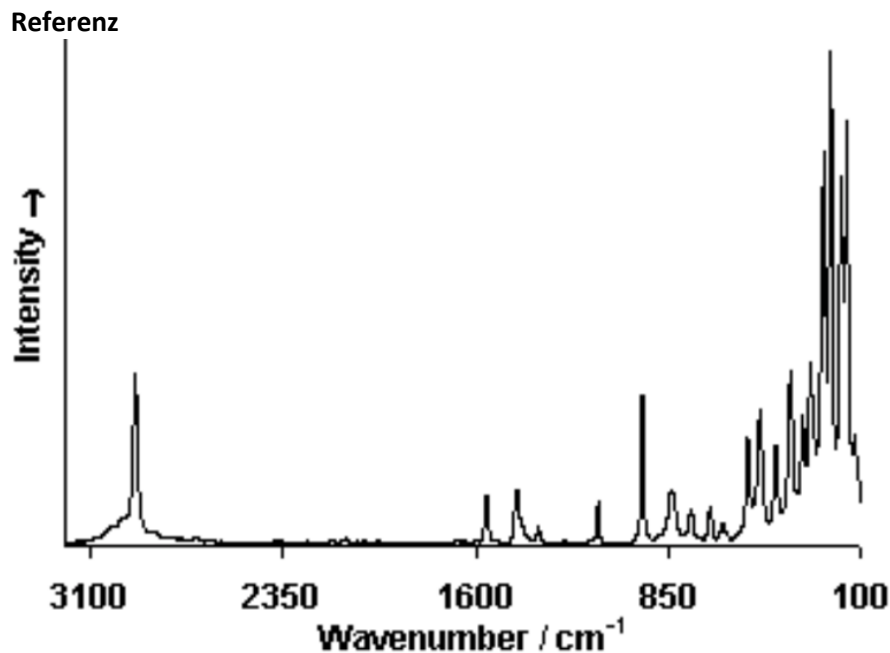


Abbildung 1: Raman-Spektrum von Schweinfurter Grün (emerald green), Strahlungsquelle 514,5 nm; 0,5 mW.^[9]

Banden:^[9] 122w; 154vs; 175vs; 217vs; 243vs; 242vs; 294m; 325m; 371m; 429m; 492m; 539m; 637vw; 685w; 760w; 835w; 951m; 1355vw; 1441m; 1558m; 2926s

Vorteile

- einfacheres Spektrum im Vgl. zu IR^[1, 7]
- geeignet für Pigmente, da $<500\text{ cm}^{-1}$ leicht erreichbar im Vergleich zu IR^[3]
- strukturelle Informationen^[1]
- Organik + Anorganik^[4]
- Abgleich mit Datenbanken
- Eignung kleiner Probenmengen durch Laserfokussierung^[1]
- Messung innerhalb von Femtosekunden^[6]
- i.d.R. keine Probenvorbereitung^[6]

Nachteile

- Störung durch Fluoreszenz^[3]
- Raman-Banden relativ schwach^[4]
- Schweinfurter Grün nicht im NIR-Bereich messbar^[8]

- [1] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik*, 6 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**, **2013**.
- [2] U. Bismayer, in *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Vol. 2* (Eds.: M. K. Pavicevic, G. Amthauer), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2000**, pp. 67-79.
- [3] G. Artioli, *Scientific Methods and Cultural Heritage. An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science.*, Oxford University Press, Oxford, **2010**.
- [4] F. Cariati, S. Bruni, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (Eds.: E. Ciliberto, G. Spoto), John Wiley & Sons, **2000**.
- [5] M. T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, *ChemTexts* **2016**, *2*, 14.
- [6] M. C. Caggiani, P. Colombari, in *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (Eds.: L. Sabbatini, v. d. W. I. D.), Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2020**.
- [7] D. Bersani, C. Conti, P. Matousek, F. Pozzi, P. Vandenabeele, *Anal. Methods* **2016**, 8395-8409.
- [8] L. Burgio, R. J. H. Clark, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2001**, *57*, 1491-1521.
- [9] I. M. Bell, R. J. H. Clark, P. J. Gibbs, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1997**, *53*, 2159-2179.

RASTERELEKTRONENMIKROSKOP MIT ENERGIEDISPERSIVER RÖNTGENSPEKTROSKOPIE (REM-EDX)

bearbeitet von Ophelia Kloth

ist eine elementare Mikroanalysetechnik zur Identifizierung und Quantifizierung aller Elemente zwischen Beryllium und Uran.^[1] Durch die Benutzung eines beschleunigten ($10^2 - 10^4$ eV), stark fokussierten ($1 \mu\text{m} - <0,1 \text{nm}$) Elektronenstrahls ermöglicht das REM eine bis zu 100 000fache Vergrößerung bis $500 \mu\text{m}$.^[1b, 2] Der Elektronenstrahl scannt die Probe in einem Rastermuster ab, während Detektoren die entsprechende Interaktion in Form von Rückstreuelektronen (Informationen zur Zusammensetzung der Oberfläche), Sekundärelektronen (topografische Informationen der Oberfläche), Kathodolumineszenz (interne charakteristische Informationen) oder Röntgenstrahlen (elementare Analyse, s. Methodenblatt RFA) messen. Diese Signale werden anschließend in eine räumliche Abbildung umgewandelt.^[1b, 2a, 3]

Röntgenstrahlen entstehen, wenn der primäre Elektronenstrahl mit einem Elektron der inneren Schale eines Atoms interagiert. Die daraus entstandene Elektronenlücke wird durch ein Elektron einer äußeren Schale gefüllt, wobei Röntgenstrahlen einer für das Atom charakteristischen Energie emittiert werden.^[1b, 3b] Mithilfe der EDX können diese Strahlen einem Element zugeordnet werden, welches quantifiziert und seine Verteilung durch Mapping dargestellt werden kann.^[2a, 3b, 4] Bei der quantitativen Analyse müssen physikalische Effekte wie Bremsstrahlung beachtet werden. Diese sind heutzutage in den Auswertungssoftwares eingearbeitet.^[1b, 4] Im gewonnenen Spektrum wird die Energie (keV) in Abhängigkeit der Signalintensität (Anzahl der Zählimpulse, *counts*) dargestellt.^[5]

Im Gegensatz zum Transmissionselektronenmikroskop befinden sich die Detektoren auf derselben Seite wie die Elektronenstrahlquelle,^[2b] die meist eine Glühkathode ist.^[6] Die Röntgenstrahlen werden mit einem Lithium dotierten Siliziumkristall eingefangen.^[1b] Die Hochvakuumapparatur setzt sich außerdem aus Anode, zwei Kondensoren, einer Objektivlinse und Ablenkspulen zusammen.^[6]

Arbeitsweise

Mit einer Mindestgröße von einem Millimeter^[2b] sollten Pigmentproben in farblosem Harz eingebettet, senkrecht zur Farbschicht so flach wie möglich geschliffen und poliert werden.^[1b, 2b, 4] Bevor der Querschnitt analysiert wird, sollte die Probe im Licht- und UV-Fluoreszenz-Mikroskop beobachtet und fotografiert werden.^[4] Da Kohlenwasserstoffe die Messungen stören, muss die Probe gut gereinigt werden (Entfetten durch Lösungsmittel, Ultraschallbad).^[1b]

Bei nichtleitenden Proben führt das Verlassen der Sekundärelektronen zu einem Überschuss positiver Ladung auf ihrer Oberfläche, was in unscharfe Bilder resultiert. Dies wird durch die Beschichtung der Probe im Vakuumverdampfer mit beispielweise Gold, Nickel oder Kohlenstoff umgangen.^[1b, 2a] Anschließend wird die Probe mit elektrisch leitendem Kleber auf den Objektträger fixiert.^[6]

Die Nachweisgrenze der Elemente zwischen Kohlenstoff und Silizium beträgt ungefähr ein Massenprozent, für Elemente schwerer als Silizium liegt sie um die 0,1 Massenprozent.^[1b, 3b] Sie hängt vom Element, seiner Matrix und von der Instrumentierung ab.^[1a] Die quantitative Genauigkeit wird auf $\pm 6\%$ geschätzt, bei kleinen Peaks kann der Wert deutlich höher ausfallen.^[2b]

Vorteile

- extrem kleine Proben durch Vergrößerung^[1b]
- hohe Vergrößerung, Empfindlichkeit, Auflösung und Tiefenschärfe^[2b, 7]
- gleichzeitige Bildgebung und lokale chemische Analyse^[2b, 3b]
- Differenzierung optisch ähnlicher Pigmente^[8]
- Schnelligkeit^[5]

Nachteile

- sehr kleine Probe muss auch repräsentativ sein!
- invasiv
- nur Vakuum-geeignete Proben, alternativ ESEM (geringes Vakuum)^[2b]
- aufwendige Probenpräparation^[3b]
- Matrixeffekt kann quantitative Werte verzerren^[5]

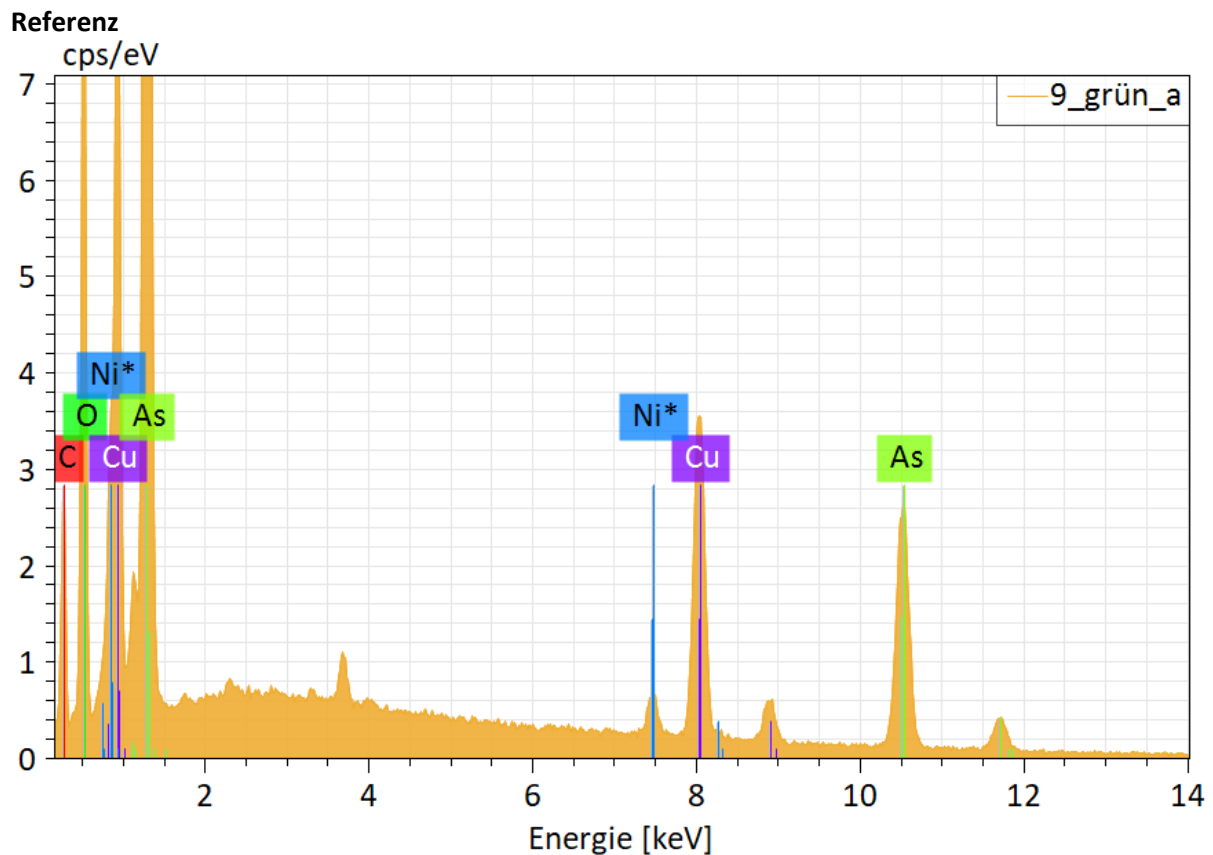


Abbildung 1: REM-EDX-Spektrum einer mit Nickel beschichteten Probe (Schweinfurter Grün auf Deckenbalken eines Nürnberger Wohnhauses).

$K\alpha_{1,2}$ bei 8,04 keV^[9]

Kupfer

$L\alpha_{1,2}$ bei 1,28 keV^[9]

Arsen

$K\alpha$ bei 10,53 keV^[9]

mögliche Überlappungen bei

1,25 keV^[9]

Arsen L und Magnesium L

1,49 keV^[9]

Arsen L und Aluminium K

10,55 keV^[9]

und Arsen K mit Blei L

1,76 (theoretisch)^[9]

As/Cu-Massenverhältnis

2,41 (Abb. 2)

- [1] aD. E. Newbury*, N. W. M. Ritchie, *Scanning* **2013**, 35, 141-168; bM. José-Yacamán, J. A. Ascencio, in *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Vol. 155 (Eds.: E. Ciliberto, G. Spoto), John Wiley & Sons, **2000**.
- [2] aG. Artioli, *Scientific Methods and Cultural Heritage. An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science.*, Oxford University Press, Oxford, **2010**; bA. Adriaens, M. G. Dowsett, in *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, Vol. XLII (Eds.: K. Janssens, R. Van Grieken), Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [3] aJ. Riederer, *Archäologie und Chemie*, Rathgen-Forschungslabor SMPK, Berlin, **1987**; bM. Spring, I. Joosten, in *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: a Handbook for Conservator-Restorers* (Eds.: D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo), Centro Di, Firenze, **2009**, pp. 191-192.
- [4] M. Schreiner, M. Melcher, K. Uhler, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, 387, 737-747.
- [5] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik*, 6 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**, **2013**.
- [6] H.-J. Foth, M. Hirtz, Thieme Gruppe, **2014**.
- [7] M. T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, *ChemTexts* **2016**, 2, 14.
- [8] M. de Keijzer, M. Geldof, I. Joosten, L. Megens, M. Spring, in *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: a Handbook for Conservator-Restorers* (Eds.: D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo), Centro Di, Firenze, **2009**, p. 75; 83.
- [9] I. Fiedler, M. A. Bayard, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics.*, Vol. 3 (Ed.: E. W. Fitzhugh), National Gallery of Art, Washington, **1997**, pp. 219-271.

RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE (RFA) bearbeitet von Ophelia Kloth

Das Prinzip der RFA ist die Messung der Wellenlänge oder Energie und Intensität der von der Probe ausgestrahlten, charakteristischen Photonen in Folge einer primären Röntgenbestrahlung.^[1] Röntgenstrahlung ist eine kurzweilige elektromagnetische Strahlung, die beim Abbremsen hochenergetischer Elektronen oder durch Elektronenübergänge in inneren Orbitalen von Atomen entsteht.^[2] Das Auftragen von Energie (keV) gegen die Anzahl der Zählimpulse (*counts*) führt zu einem Spektrum mit typischen Emissionslinien über einen fluktuierenden Hintergrund, aus dem vorhandene Elemente und ihre Masse oder Konzentration identifiziert werden können.^[1-2]

Hintergrundrauschen entsteht durch Rayleigh-Streuung, den Compton-Effekt und Bremsstrahlung.^[1, 3] An kristallinen Proben kann es zu Röntgenbeugungen kommen, die mit den Peaks interferieren. Zuletzt hängt die Intensität einer Linie nicht allein von der Konzentration eines Elements, sondern auch vom Matrixeffekt ab.^[3] Die Quantifizierung wird durch Messungen von Standards und durch mathematische Prozesse in einer Software verbessert, indem Überlappungen und Matrixeffekte in Betracht gezogen werden.^[2, 4]

Die Analyseverfahren beruht auf die Ionisierung eines Atoms, indem es einer Strahlung ausgesetzt wird, dessen Energie höher als die Bindungsenergie eines Elektrons zum Atom ist.^[3] Die Fluoreszenzanregung erfolgt entweder durch einen radioaktiven Strahler oder eine Röntgenröhre.^[4-5] Das Elektron wird aus einem kernnahem Elektronenniveau (K, L) herausgeschlagen. Durch den Fall eines höherliegenden (N, M, L) Elektrons in die entstandene Lücke (K_{α} : $L \rightarrow K$, K_{β} : $M \rightarrow K$, L_{α} : $M \rightarrow L$ usw.)^[3] wird Energie in Form eines Photons bei Elementen mit $Z > 20$ frei, bei Elementen mit $Z < 20$ wiederum Auger-Elektronen.^[1, 4-5] Aufgrund der charakteristischen Verteilung von Elektronen um den Atomkern, kann so jedes Element, unabhängig von seinem chemischen Zustand, durch das Muster seiner Emissionslinien bestimmt werden.^[2, 4-5]

Es wird zwischen energie- (EDS) und wellenlängendispersiver (WDS) Systeme unterschieden. Die Energie und Intensität der Sekundärstrahlung wird im EDS durch die Dispersion an einem auf 77 K gekühlten Si(Li)-Halbleiterdetektor erfasst, indem er proportional zu den aufgenommenen Photonen Spannungsimpulse wiedergibt.^[2, 5b] Die Mikro-RFA ist eine mikro-analytische, nicht-invasive Variante der energiedispersiven RFA (EDRFA). Sie eignet sich vor allem für heterogenes Material, da gezielt kleine Flächen angeregt und analysiert werden können. Eine Polykapillarlinse kann einen entsprechend kleinen Röntgenstrahl herstellen.^[1, 5a] Bei der wellenlängendispersiven RFA (WDRFA) werden ausschließlich Röntgenröhren verwendet und die Wellenlängen bei unterschiedlichen Winkeln gemessen, indem sie an einem Analysatorkristall gebeugt werden.^[2-4, 5b]

Arbeitsweise

Die Messung eingebetteter Proben ermöglicht sehr genaue Bestimmungen: Bei einer Probenmenge einiger hundert Milligramm ist die qualitative Analyse mit einer Nachweisgrenze von 1 – 10 ppm^[5b] noch im Spurenbereich genau.^[3, 5a] Allgemein wird die RFA bei einem Konzentrationsbereich von 0,01% bis 100% angewendet.^[2] Leichte Elemente bis Mg oder sogar F können unter Heliumstrom oder Vakuum bestimmt werden.^[6] Die quantitative Analyse eignet sich für Elemente mit $Z > 8$, ansonsten bieten sich qualitative und semiquantitative Nachweise an.^[2]

Elemente niedriger Ordnungszahl sind aufgrund der guten spektralen Auflösung mittels WDRFA besser erfassbar.^[4-5, 7] EDRFA kann dagegen zerstörungsfrei, nicht-invasiv und sogar mobil sein.^[6] Die *in situ* Analyse ist auf anorganische Materialien (bzw. Zwischen- und Schwerelemente) beschränkt, da leichte Elemente wie H, C, N und F nicht erfassbar sind.^[5a, 6] Zusätzlich ist die Analyse durch die Elemente in der Luft limitiert. Durch Überzüge, Unebenheiten und Verschmutzungen der Oberfläche entstehen Abschirmwirkungen.^[4, 7] Bestimmungen von Elementen aus unterliegenden Schichten können außerdem zu Fehlinterpretationen führen, weswegen diese Methode vorwiegend auf Malereien mit einer Farbschicht (Fresken, Keramik) angewandt wird.^[4, 7]

Bei der Pigmentanalyse wird i.d.R. das schwerste Element des Pigments identifiziert, da es in der höchsten Konzentration vorliegt.^[4] Dabei muss mindestens ein weiteres Element bestimmt werden, um ein Pigment genau zuzuordnen zu können.^[4] Es ist schwierig, Pigmente gleicher Elemente verschiedener Stöchiometrie, als auch Pigmente gleicher Farben, die sich nur durch C, H, O unterscheiden, zu differenzieren.^[4, 7] Lacküberzüge können die Bestimmung leichter Elemente gänzlich verhindern. Idealerweise wird das reine Pigment ohne organische Bindemittel untersucht.^[3-4]

Referenz

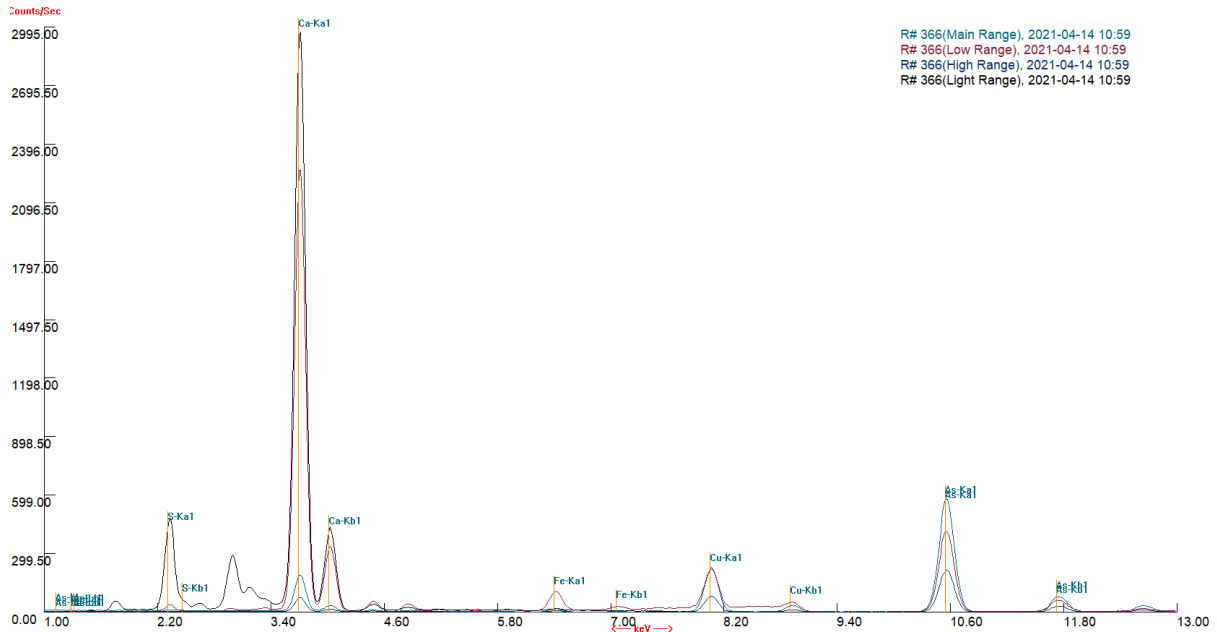


Abbildung 1: RFA-Spektrum einer Realprobe (IDK: 206_a_P02) mit Schweinfurter Grün (handheld RFA Niton XL3t).

Vorteile

- schnelle qualitative und semi-quantitative Bestimmung v. Pigmenten^[2, 4]
- empfindlich, multielemental, einfach und transportierbar^[3]
- einfache Spektren^[2]
- große Variabilität d. Probengröße^[2]
- zerstörungsfrei^[1-2] bis nicht-invasiv^[1]
- sehr gut reproduzierbar^[2, 5b]

Nachteile

- reine Elementbestimmung, keine Information zum chemischen Zustand^[3]
- Nachlass d. Empfindlichkeit für Elemente geringer Ordnungszahl v.a. ohne Vakuum^[2-3, 8]
- nur anorganische Pigmente^[3, 5a]
- keine Unterscheidung in der Tiefe^[3, 5a]

- [1] K. Janssens, in *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Vol. 1* (Ed.: K. Janssens), John Wiley & Sons, Antwerp, **2013**, pp. 79-128.
- [2] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik*, 6 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1996**, **2013**.
- [3] J.-C. Dran, E. Laval, in *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: a Handbook for Conservator-Restorers* (Eds.: D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo), Centro Di, Firenze, **2009**.
- [4] M. T. Doménech-Carbó, L. Osete-Cortina, *ChemTexts* **2016**, *2*, 14.
- [5] aM. Matteini, A. Moles, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, Callwey, München, **1990**; bK. Weber-Diefenbach, in *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Vol. 1* (Eds.: M. K. Pavicevic, G. Amthauer), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **2000**.
- [6] P. Acquafredda, in *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (Eds.: L. Sabbatini, v. d. W. I. D.), Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2020**.
- [7] aJ. Menzel, *Identifikation der Pigmente polychromer Skulpturen. Kombination von mobiler Raman-Mikrosonde und Labormethoden*, Friedrich Pustet, Regensburg, **2015**; bP. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Springer, **1984**.
- [8] J. Riederer, *Archäologie und Chemie*, Rathgen-Forschungslabor SMPK, Berlin, **1987**.

Röntgendiffraktometrie (XRD) bearbeitet von Ruth Tenschert, M.A.

ist eine analytische Methode die mittels Röntgenstrahlbeugungen an Kristallen, bzw. Kristallgittern die Bestimmung der Struktur von Kristallen oder Substanzen ermöglicht.^[1] Die Röntgendiffraktometrie dient zur Identifikation von kristallinen Substanzen, mehrphasigen Mischungen und der Atomstruktur.^[2] Dabei werden durch das Auftreffen der Röntgenstrahlen in einem bestimmten, definierten Winkel Reflexe erzeugt, deren Bildung durch die Bragg'sche^[3] Beziehung beschrieben wird. Aufgrund der bekannten Wellenlänge der Röntgenstrahlen sind mit Hilfe der Reflexe, bzw. mit dem Beugungsprofil Rückschlüsse auf die Probe und ihre Kristallform möglich.^[4]

Genutzt wird die XRD neben der Bestimmung von Kristallstrukturen und Kristalleigenschaften auch zur Identifikation unbekannter kristalliner Phasen und zur Quantifizierung verschiedener Phasen in polykristallinen Mischungen.^[5] Die qualitative Analyse kristalliner Substanzen ist möglich, die quantitative nur sehr aufwändig.^[6] Die Messung der Probe erfolgt in Pulverform (Partikelgröße 1 µm bei 10³ -10⁶ Teilchen) oder am Einzelkristall (0,1-1,0 mm). Möglich ist auch die Messung an orientierten Proben, bspw. Geweben oder polierten Oberflächen.^[7] Die Detektion erfolgt über die Erfassung der Beugungswinkel und Intensitäten mittels einer Kamera (Debye-Scherrer-Verfahren, quantitative und qualitative Bestimmung von Verbindungen bei Mischungen im Pulver^[8]) oder über die Variante mit Zählrohr oder Festkörperdetektor, bei der winkelabhängig vermessen wird (Vertikalgoniometer).^[9] Der Detektor sammelt Informationen des gesamten Winkelbereichs und bestimmt beim Abfahren auch die Intensitäten der Reflexe. Diese Signale werden in elektrische Impulse umgewandelt und letztlich graphisch als Diffraktogramm aufgezeichnet.^[10] Für die Bestimmung der einzelnen Substanzen in einer Probe stehen Tabellenwerke und Datenbanken, wie z.B. die Datenbank für Pulverdiffraktionsdaten des International Centre for Diffraction Data mit über 477000 (Stand: 2005) Referenzdaten zur Verfügung.^[11]

Der Aufbau eines Röntgendiffraktometers besteht aus einer Röntgenröhre, einem Blendensystem (zur Zerlegung des Röntgenstrahls in Bündel paralleler Teilstrahlen), einer Kammer für die zu messende Probe und dem Detektor zur Aufnahme des Signals.^[12] Für die Beugungsmessungen mittels Pulverdiffraktometrie wird die kristalline Probe zu einem homogenen Pulver vermahlen, so dass eine Vielzahl von kleinen Kristalliten jeglicher Orientierung vorliegt. So kann garantiert werden, dass eine ausreichende Zahl an Kristalliten so ausgerichtet ist, dass die Bragg'sche Bedingung zur Beugung an den Gitterebenen erfüllt wird.^[13]

Röntendiffraktogramm SG: Hauptreflex bei $d = 9,67$, Intensitätswerte der einzelnen Peaks z.T. unterschiedlich.^[14]

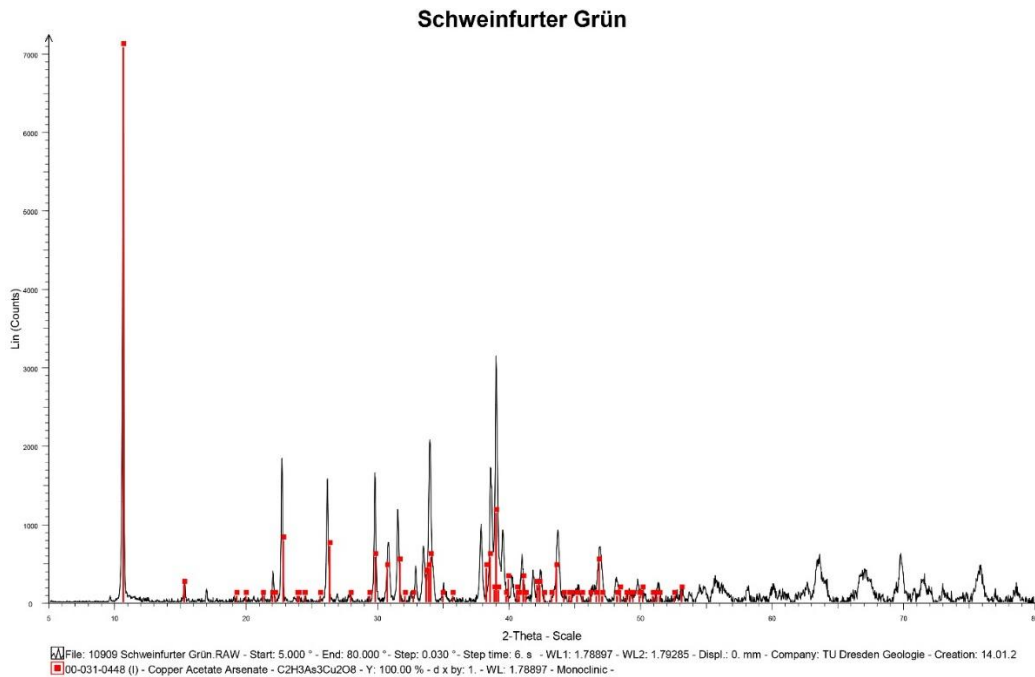


Abbildung 1: Diffraktogramm Schweinfurter Grün Reinsubstanz „Sammlung Reuther“, Messung TU Dresden H. Seidel.

Vorteile

- Wird als günstige Methode beschrieben.^[15]
- Geringe Probengröße von unter einem Milligramm bei Debye-Scherrer, Vertikalgoniometer: einige Milligramm^[16]

Nachteile

- Ausschließlich für kristalline Substanzen, nicht für amorphe oder partiell-kristalline Substanzen^[17]
- Keine genaue Unterscheidung SG (Kupferarsenitacetat) und Scheel'sches Grün (Kupferarsenit) möglich, XRD-Referenzen zu Scheel'schem fehlen.
- SG Diffraktogramme aber reflexreich und charakteristisch.^[18]

[1] M. Matteini, A. Moles, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, Callwey, München, **1990**, p. 121.

[2] G. Artioli, *Scientific Methods and Cultural Heritage. An Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science.*, Oxford University Press, Oxford, **2010**, p. 50.

[3] D. Skoog, et al: *Instrumentelle Analytik*, Berlin/Heidelberg **2013**, pp. 308-309.

[4] Matteini/Moles, p. 121.

[5] Artioli, S. 51, *Instrumentelle Analytik*, p. 325

[6] Matteini/Moles, p. 124

[7] Artioli, S. 51; H. Fuess: *Röntgenbeugung*, in: *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*, Band 2, hg. von G. Amthauer und M. K. Pavicevic, Stuttgart **2001**, pp. 1-18, siehe pp. 2-5 Pulverdiffraktometrie und pp. 5-7 Einzelstrukturanalyse.

[8] *Instrumentelle Analytik*, p. 325

[9] Matteini/Moles, pp.121-124

[10] Matteini/Moles, pp.121-124.

[11] Artioli, p. 50; *Instrumentelle Analytik*, p. 327.

[12] Matteini/Moles, pp. 123-124.

[13] *Instrumentelle Analytik*, p. 309 und 326.

[14] C. Madder: *Schweinfurter Grün Teil 2*, in: *Restaura* 8/2004. p. 545.

[15] Artioli, p. 51.

[16] Matteini/Moles, p. 124.

[17] Matteini /Moles, p. 121.

[18] Madder, S. 545-546: die untersuchten Proben zeigten weitgehende Übereinstimmung in den Diffraktogrammen, bei US-Produkten unterschiedliche Werte; I. Fiedler und M. Bayard: *Emerald Green and Scheele's Green*, in: *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Bd. 3, hg. von E. W. Fitzhugh, Washington **1997**, p. 254: Scheelsches Grün konnte nicht gemessen werden, weil amorph, unterschiedliche Messungen zu Kristallform.

Analysenberichte von Probenmaterial und Reinphasen: Überblick

Proben von Reinphasen

Reinsubstanz SG-IDK_pur:

Herkunft: Reinprobe SG (Bestand IDK)

Material: Reinpigment (Analyse nur REM-EDS ohne Präparation)

Probenmaterial aus der praktischen Baudenkmalpflege:

Probe 206_a_P02:

Herkunft: Görlitz (IDK)

Material: Probe Wandputz mit Malschichten 2. OG

Probe GK_10x

Herkunft: Großkühnau (IDK)

Material: mehrschichtiges Malschichtpaket auf Putz

Probe HdF_208:

Herkunft: Haus der Fürstin (Wörlitz?) (IDK)

Material: Tapete mit mehrschichtigem, floralen Musterdruck, mehrere Teilbereiche untersucht

Probe Maternstraße:

Herkunft: Studierende Universität Bamberg

Material: Probe der Wandbemalung eines Privathauses aus der Maternstraße in Bamberg

Probe Spalt:

Herkunft: Probe aus einer Masterarbeit Fach Denkmalpflege

Material: Probe einer Wandfassung auf Fachwerk eines Hauses aus Spalt

Probe WeJS_SG1:

Herkunft: Objekt Wernsdorf, Jagdschloss (IDK)

Material: Kratzprobe Wandfassung (1.OG, R11 Westwand)

Probe WeJS_SG2:

Herkunft: Objekt Wernsdorf, Jagdschloss (IDK)

Material: Kratzprobe Wandfassung (1.OG, R08 Westwand)

Probe WeSpH_1:

Herkunft: Werna (IDK)

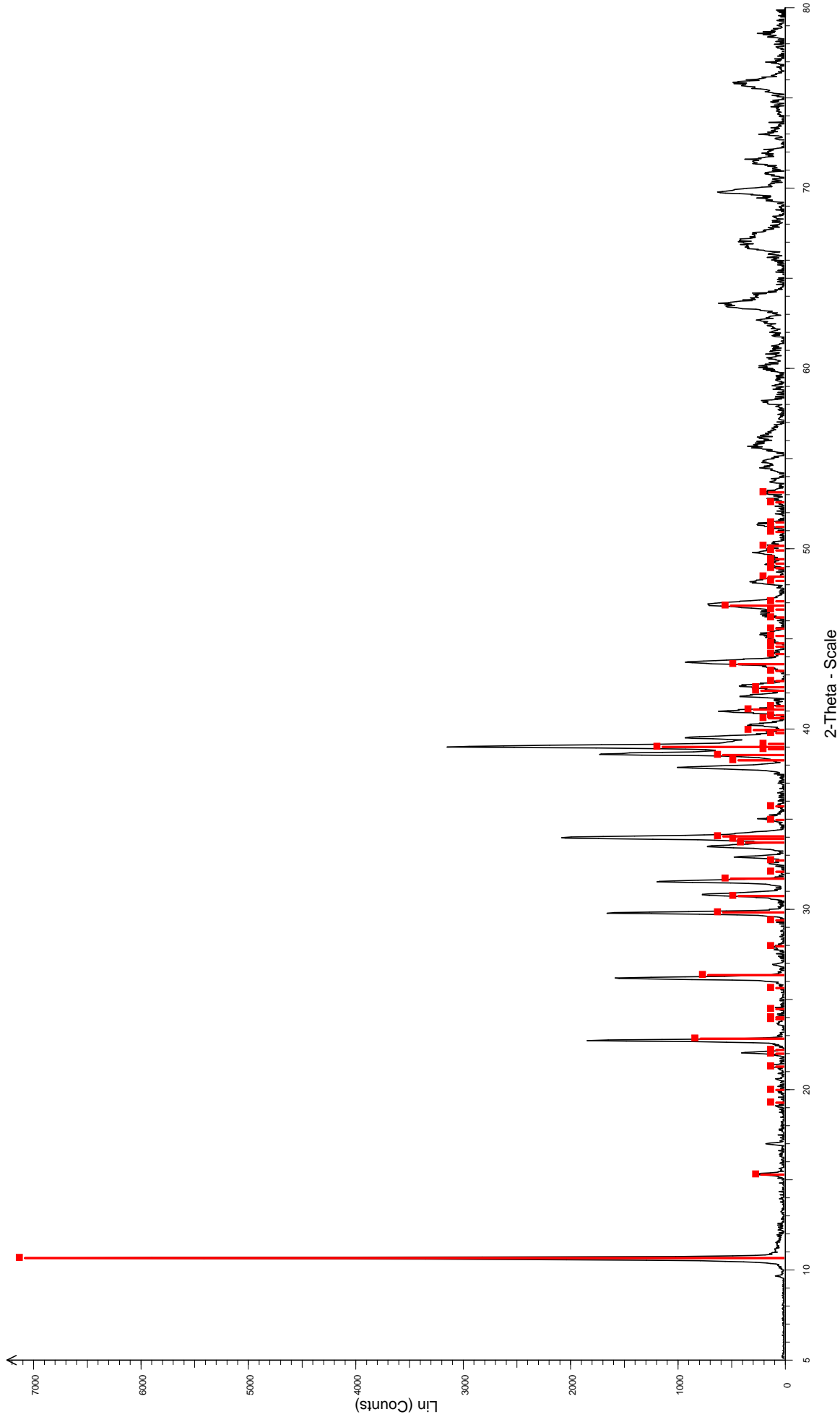
Material: Probenmaterial (unsicher Zuordnung) Malschichtpakete mit grüner Malschicht oben

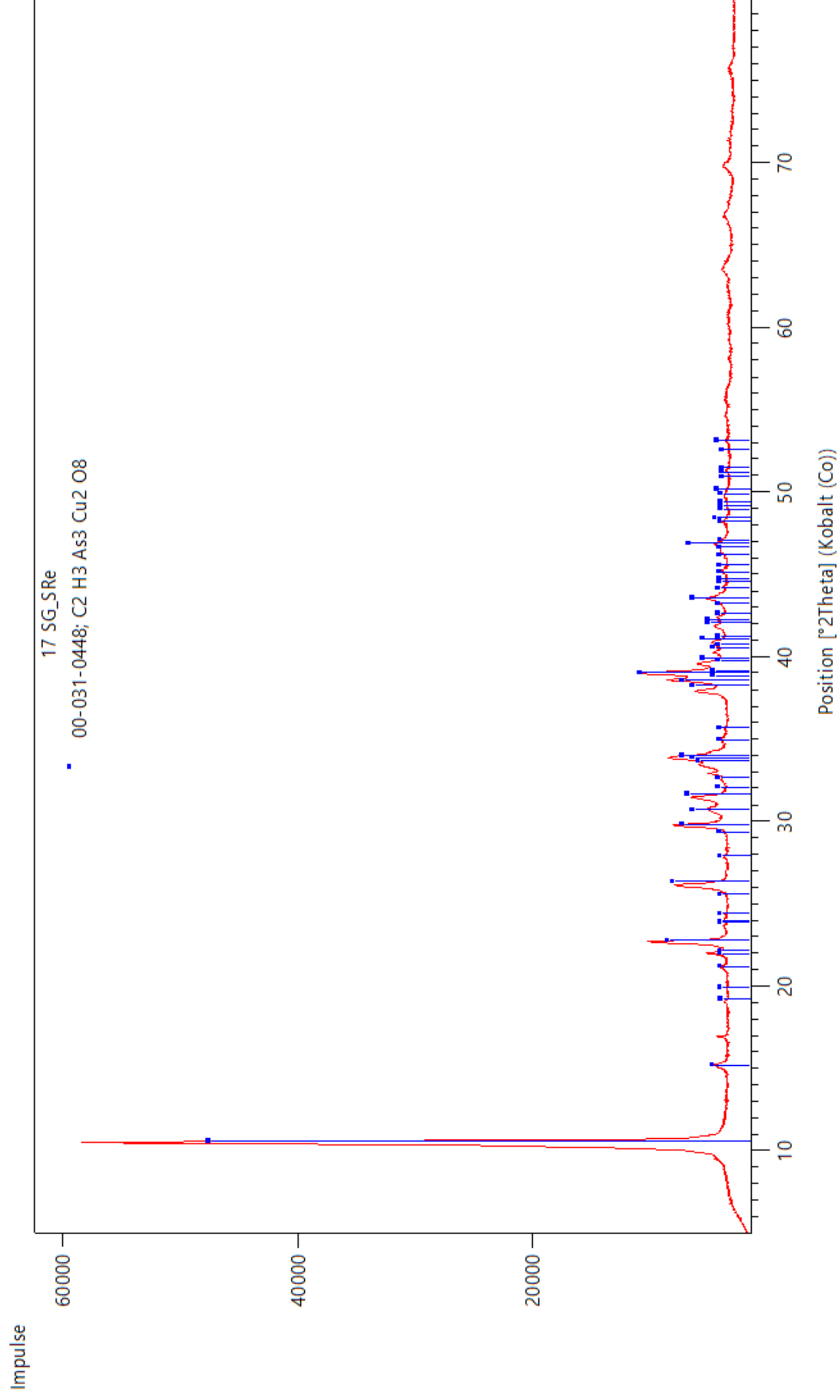
Probe NOS-SG:

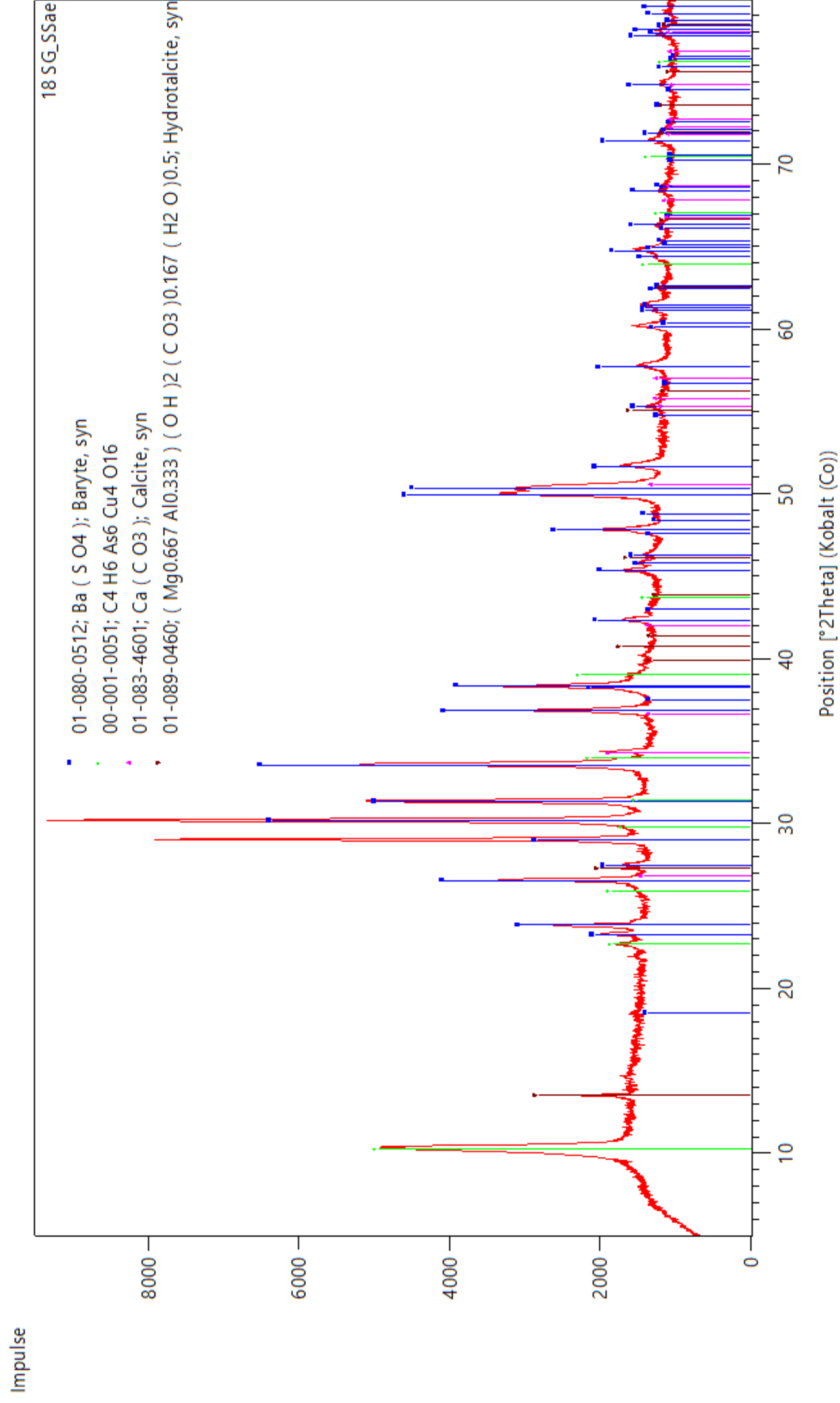
Herkunft: Schloss Nossen (IDK)

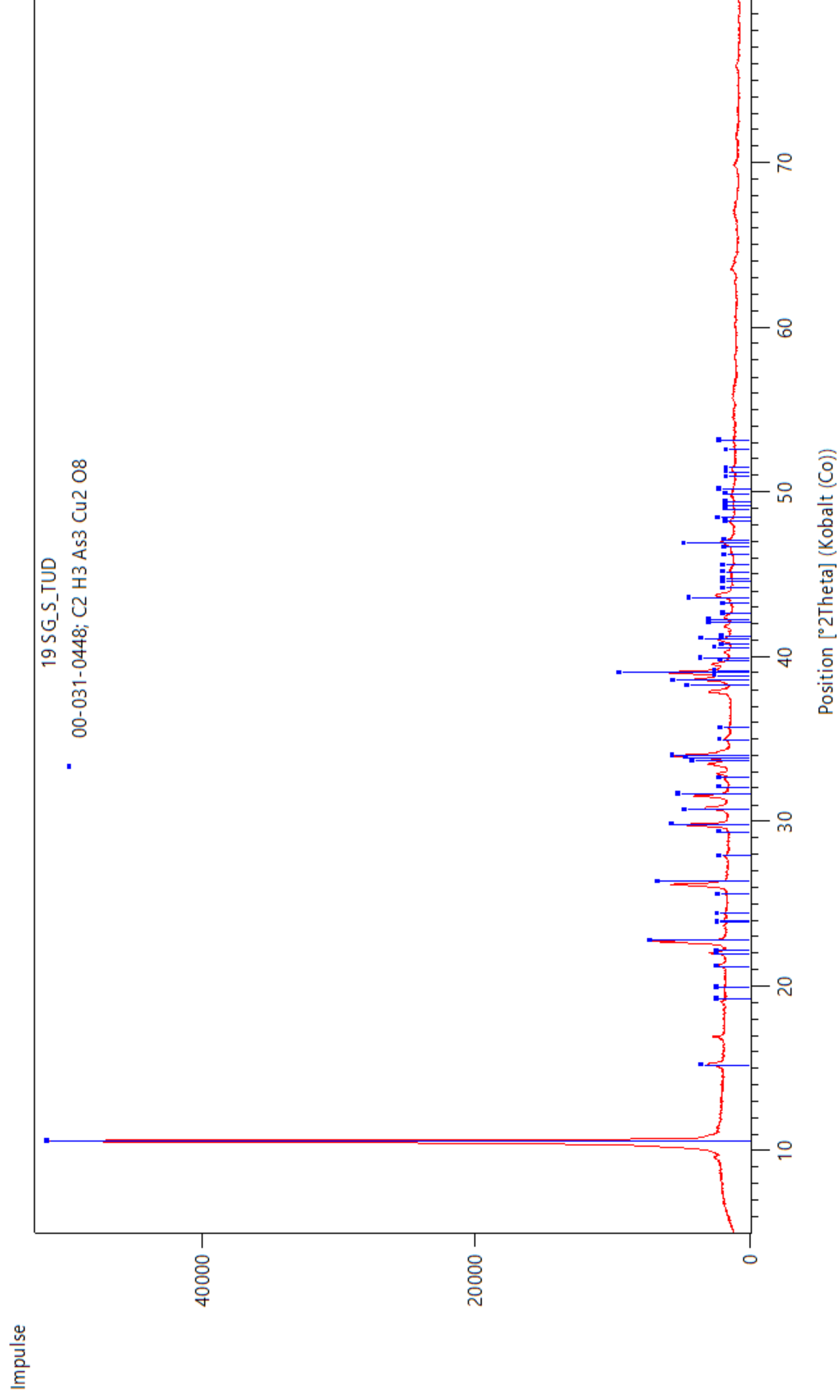
Material: fragile Probenpartikel Fassung Fensterflügel (Untersuchung nur REM-EDS, da Anschliff nicht möglich)

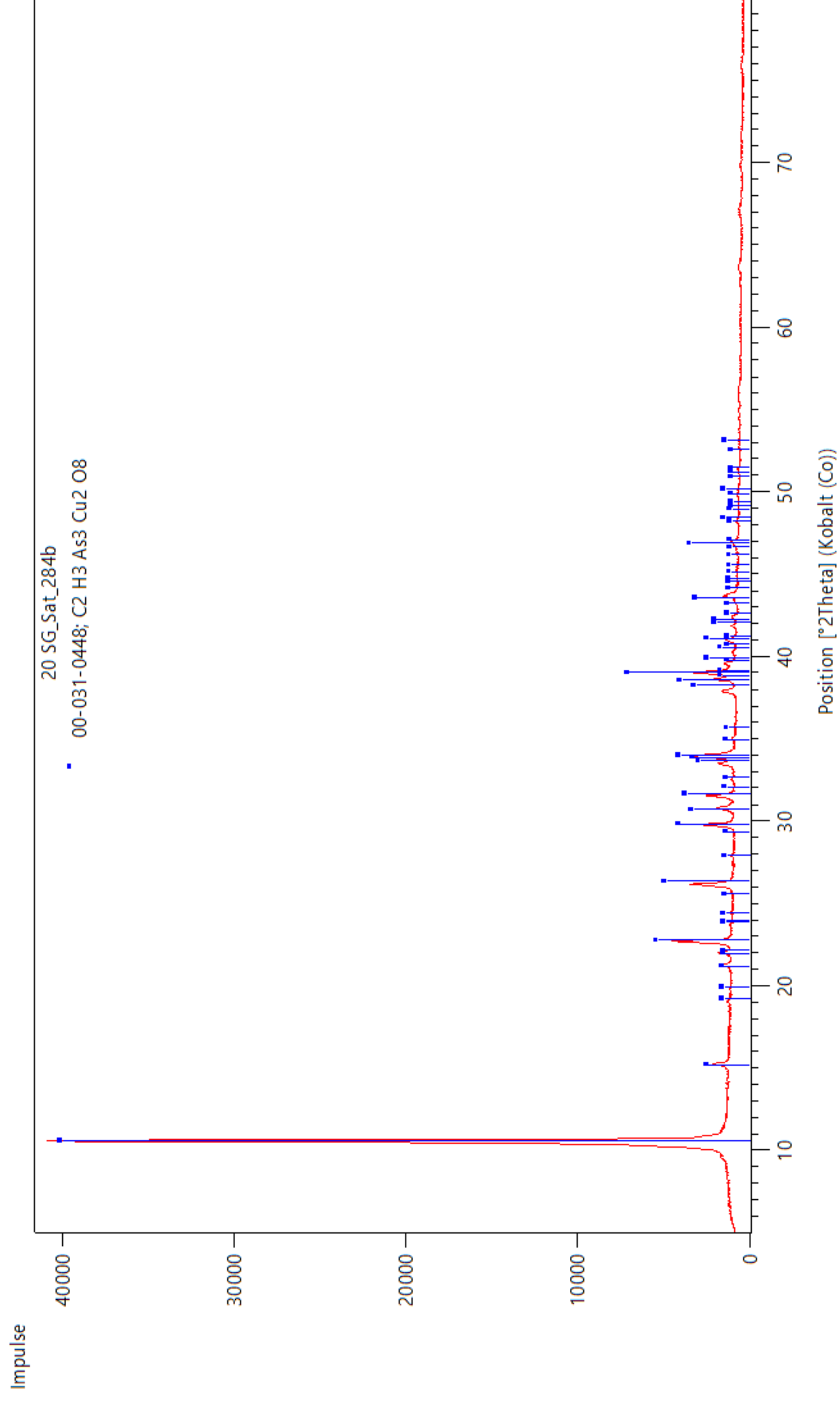
Schweinfurter Grün

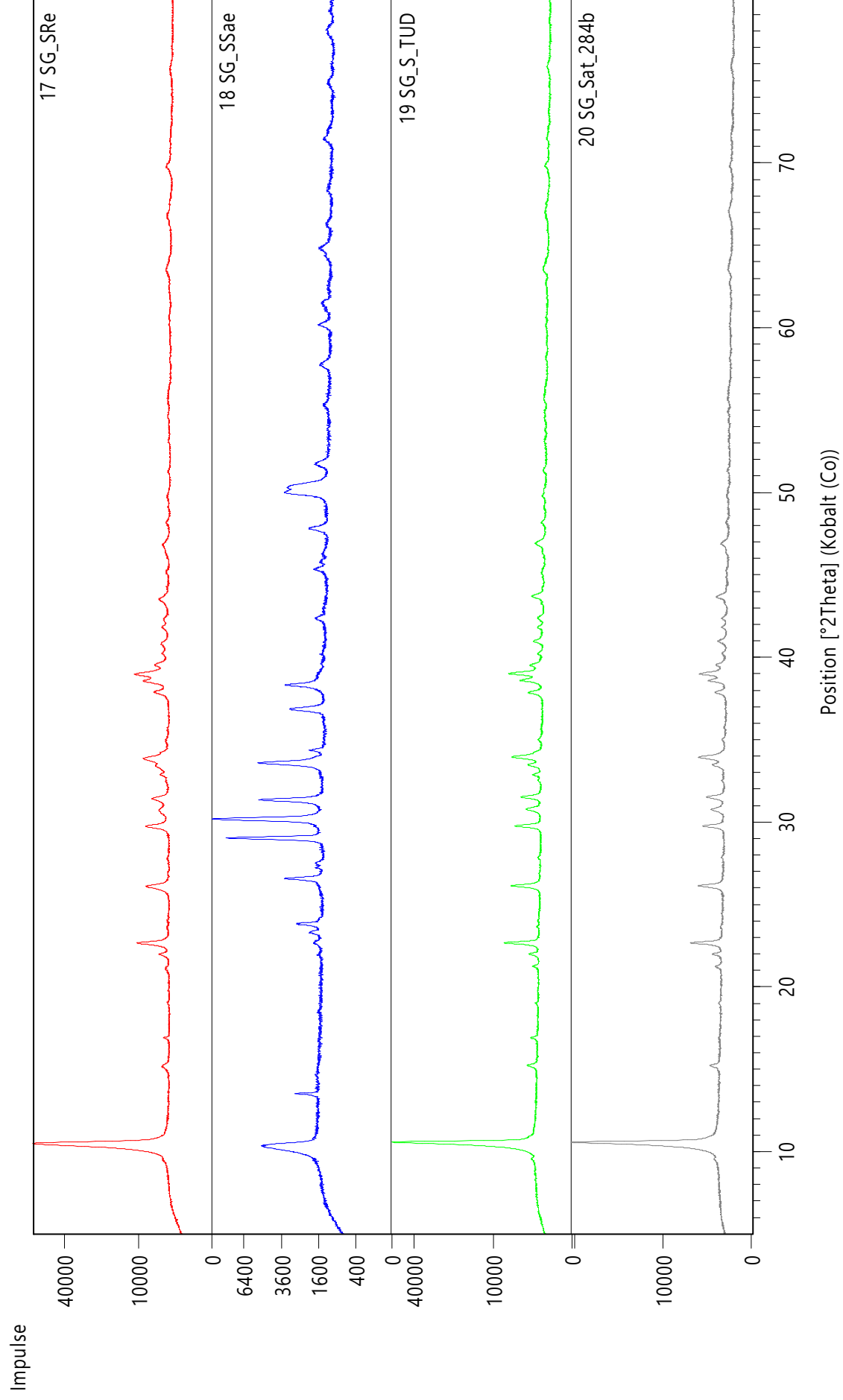




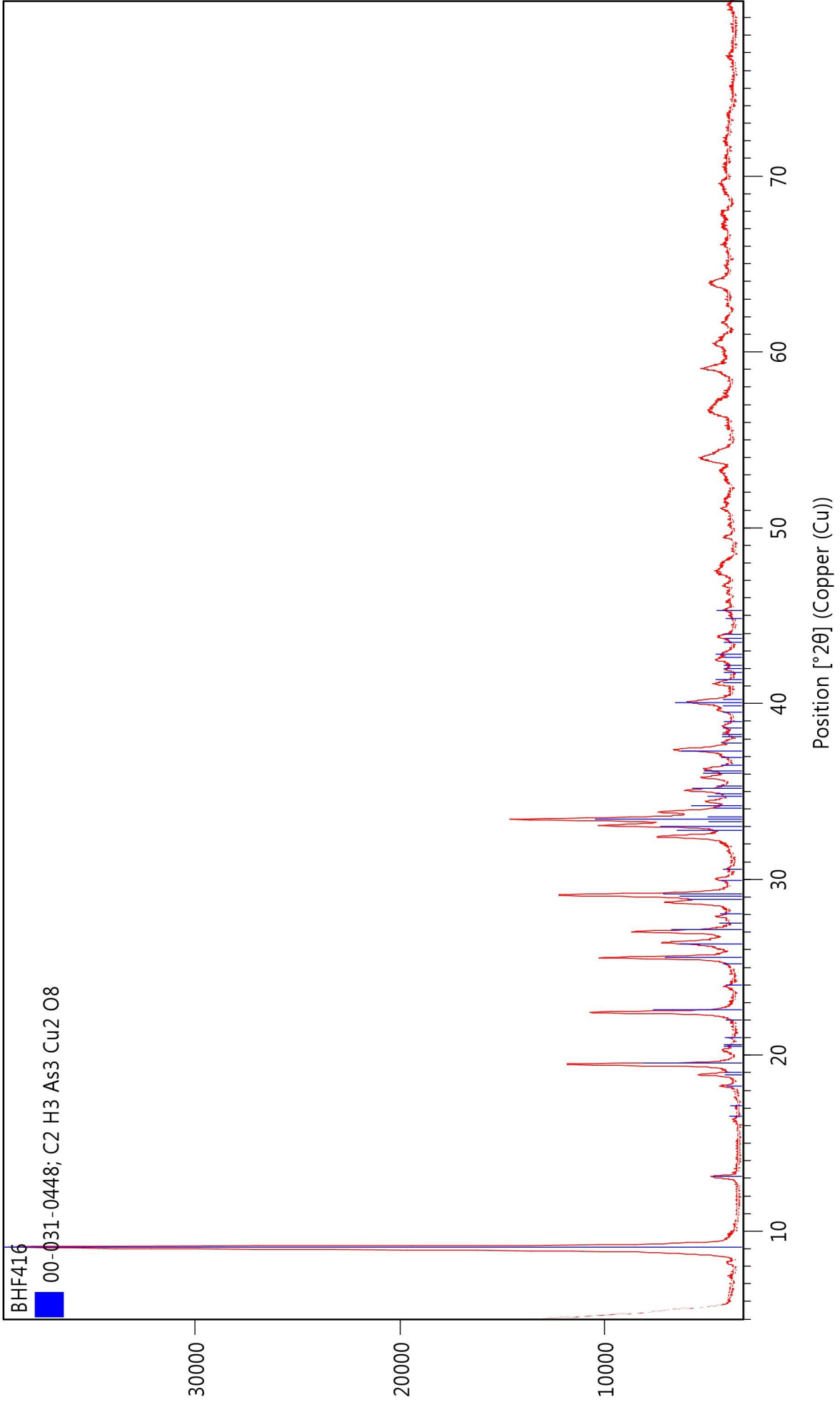




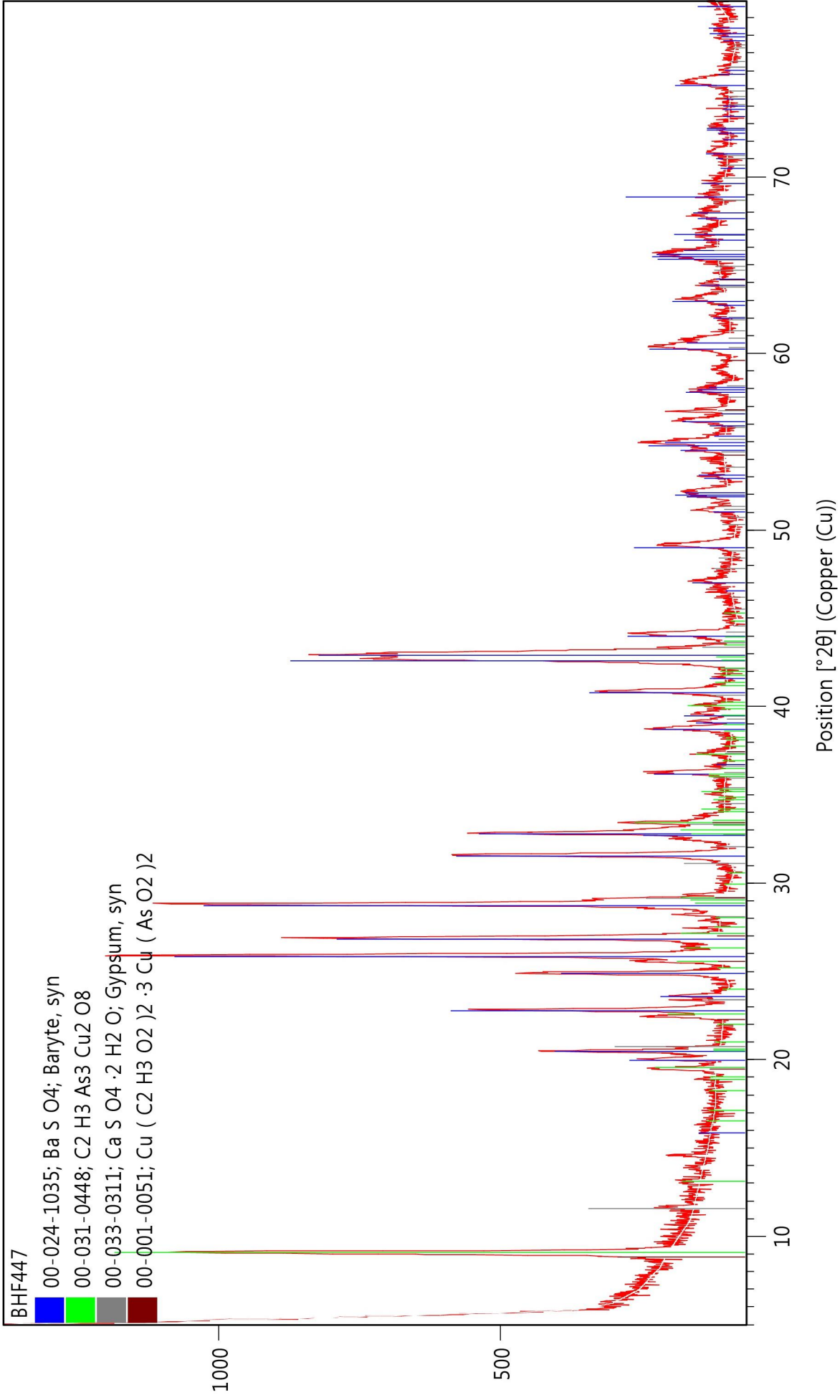


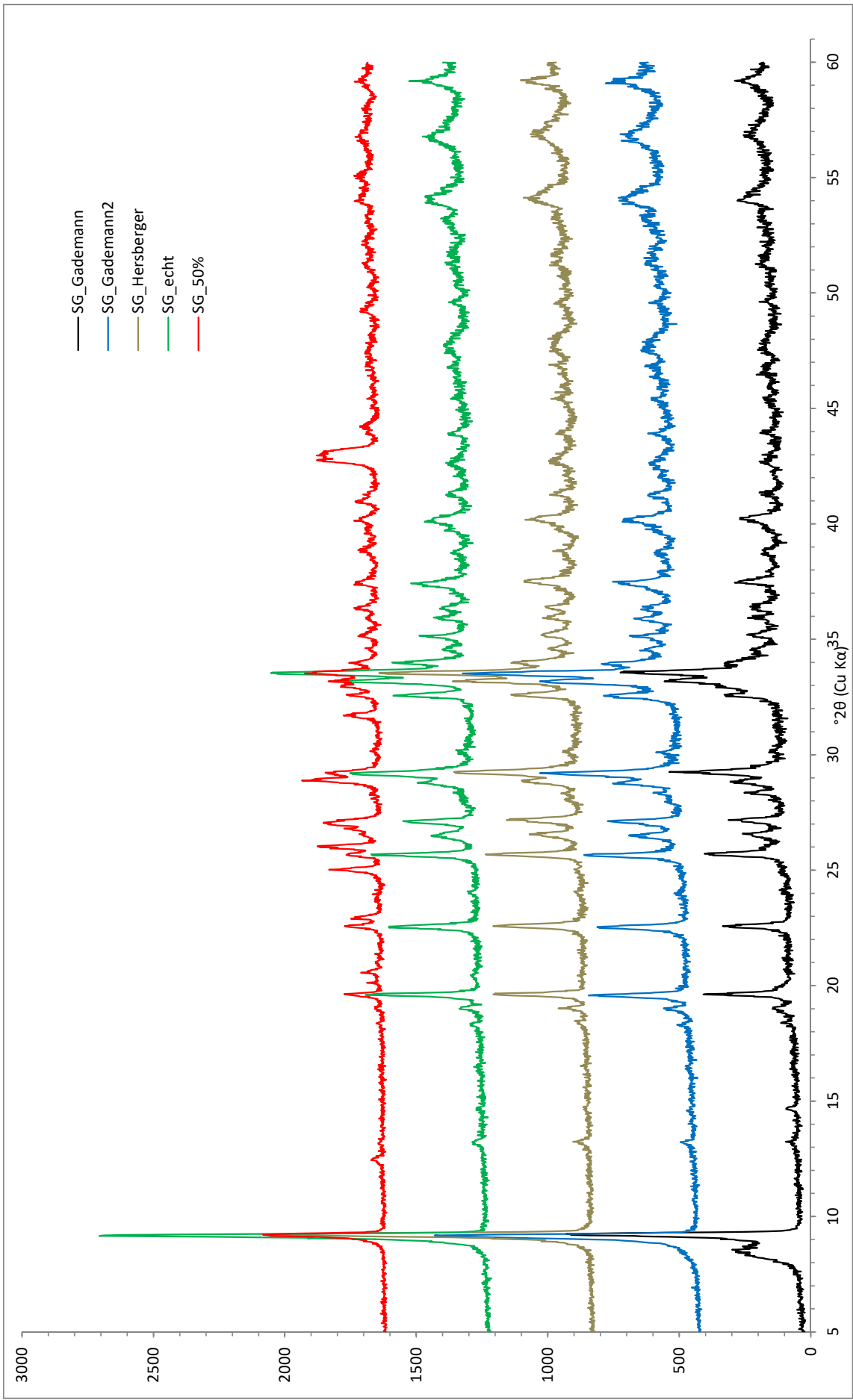


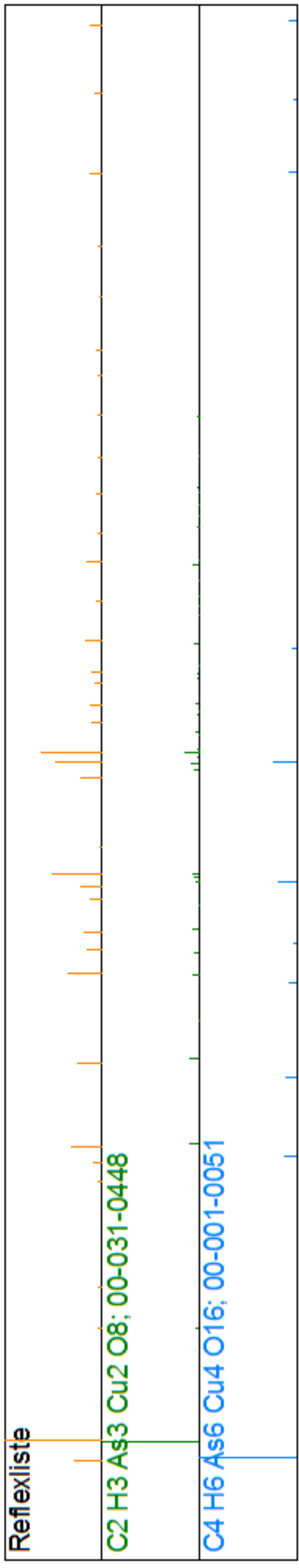
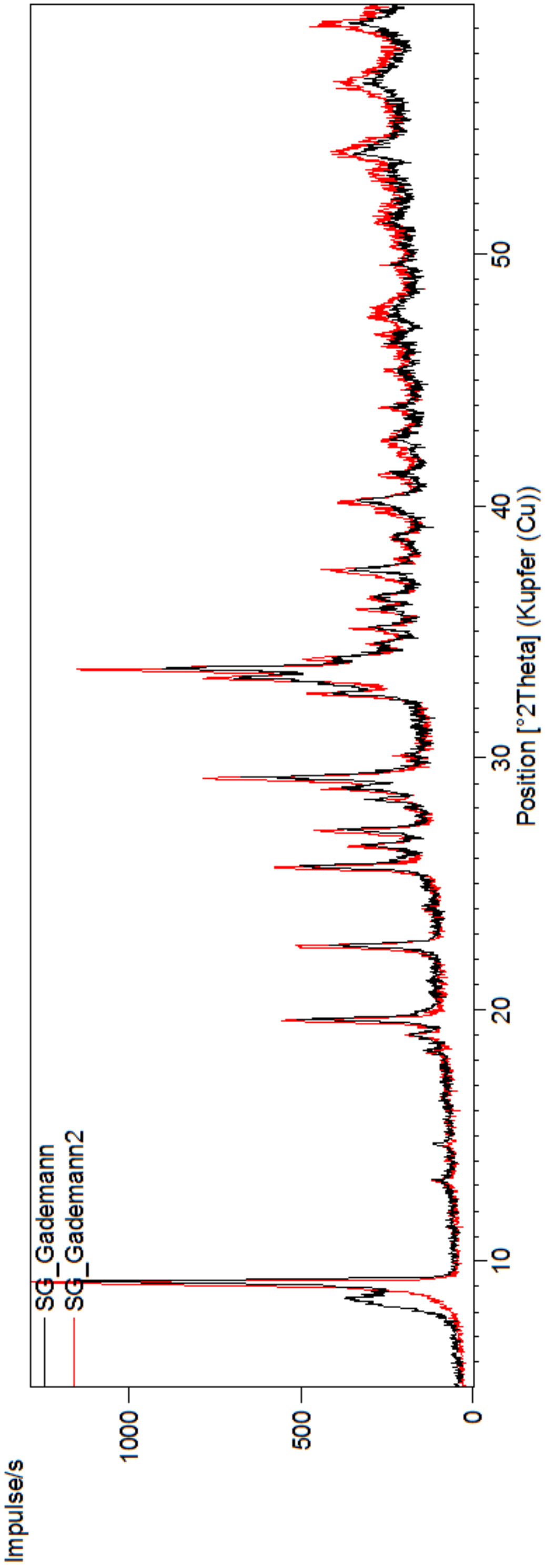
Counts

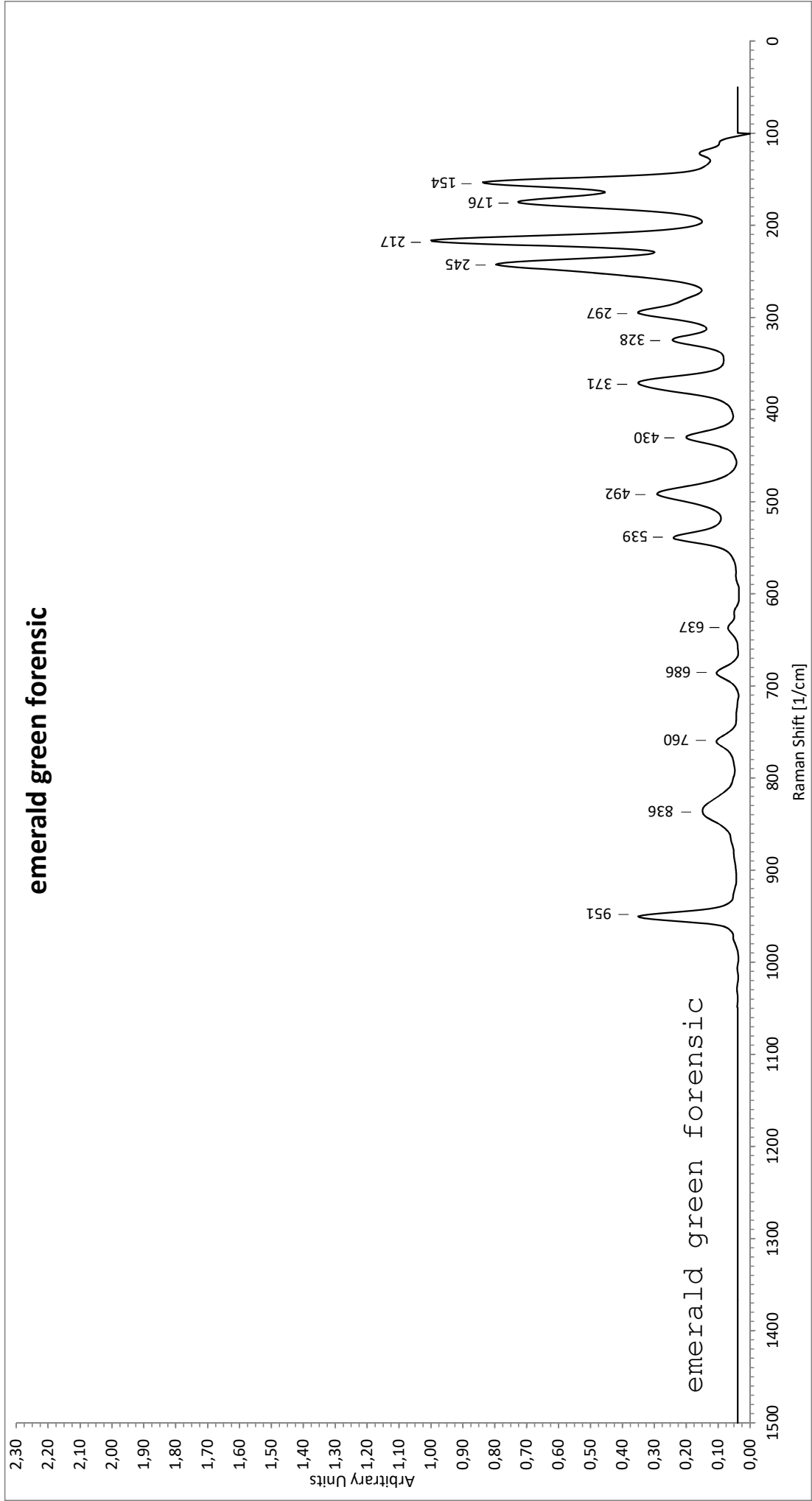


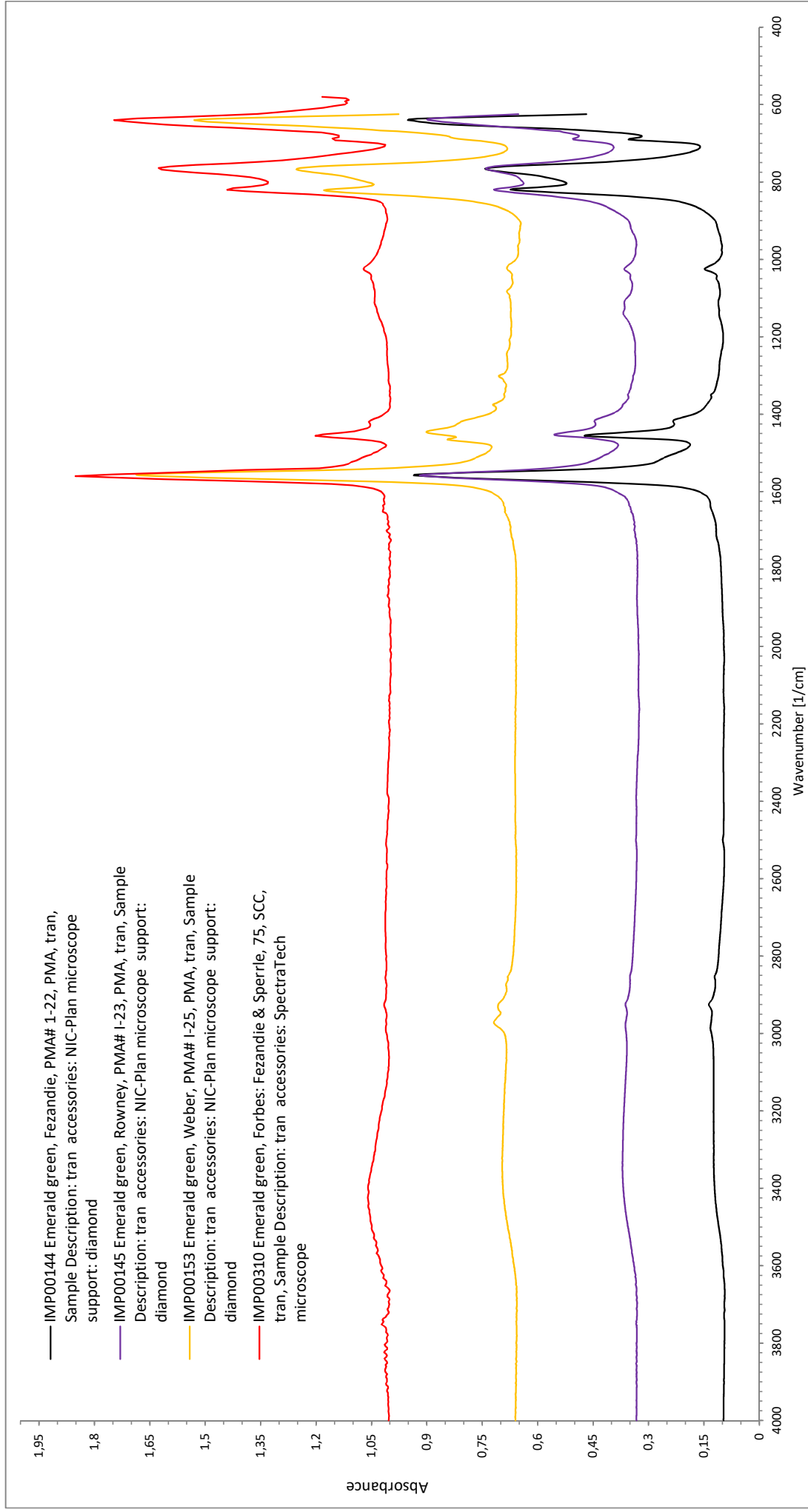
Counts

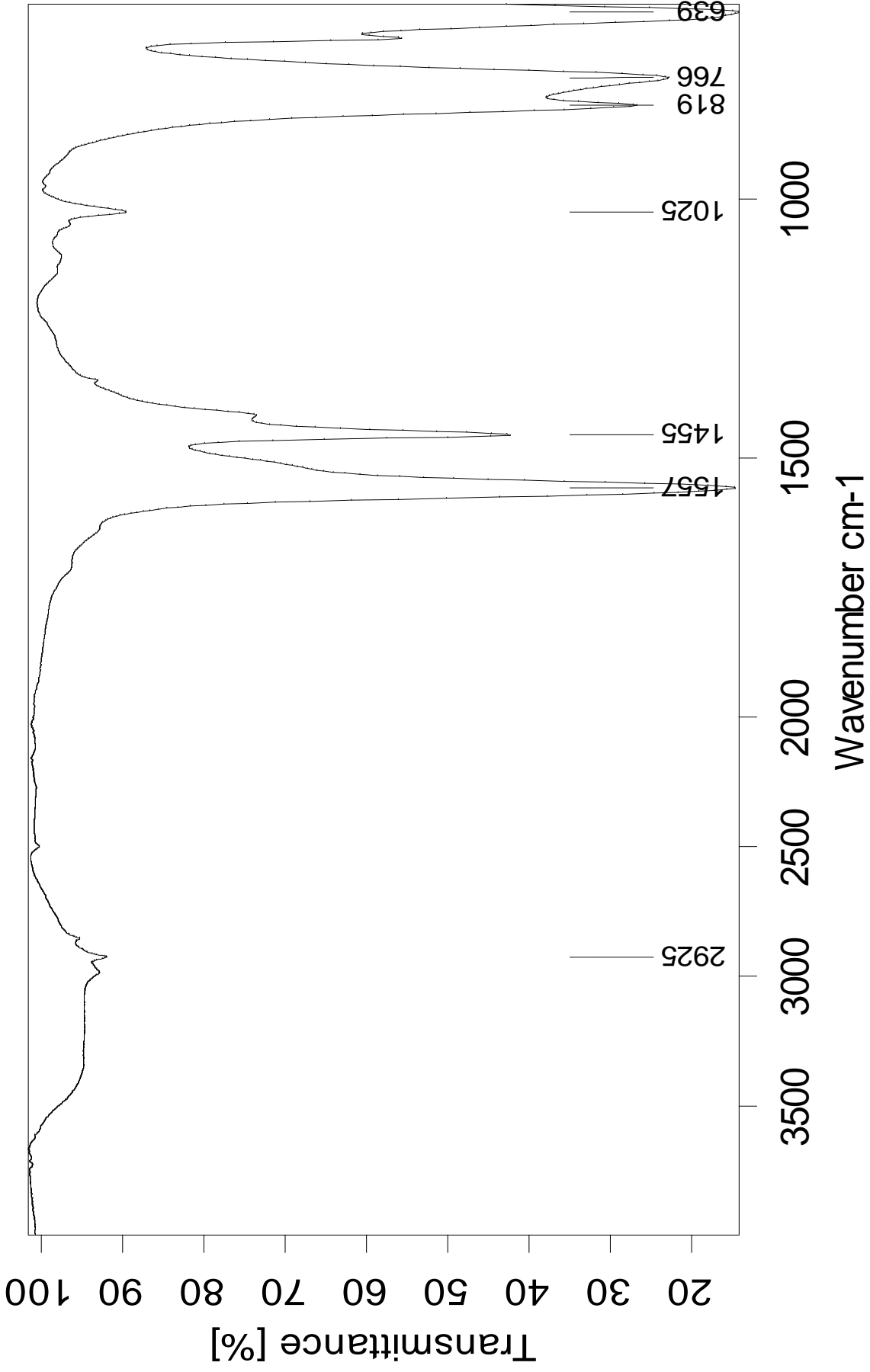






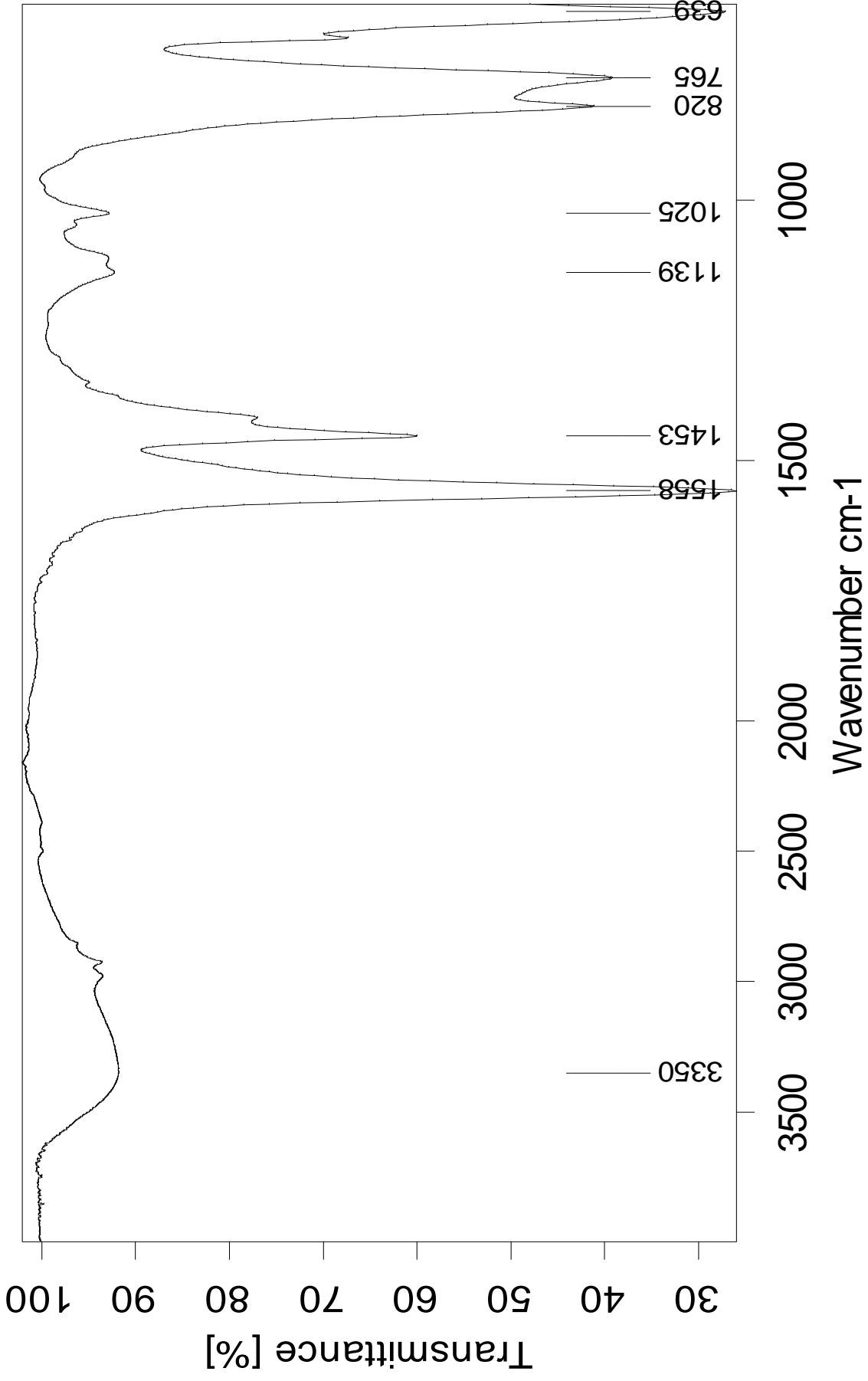






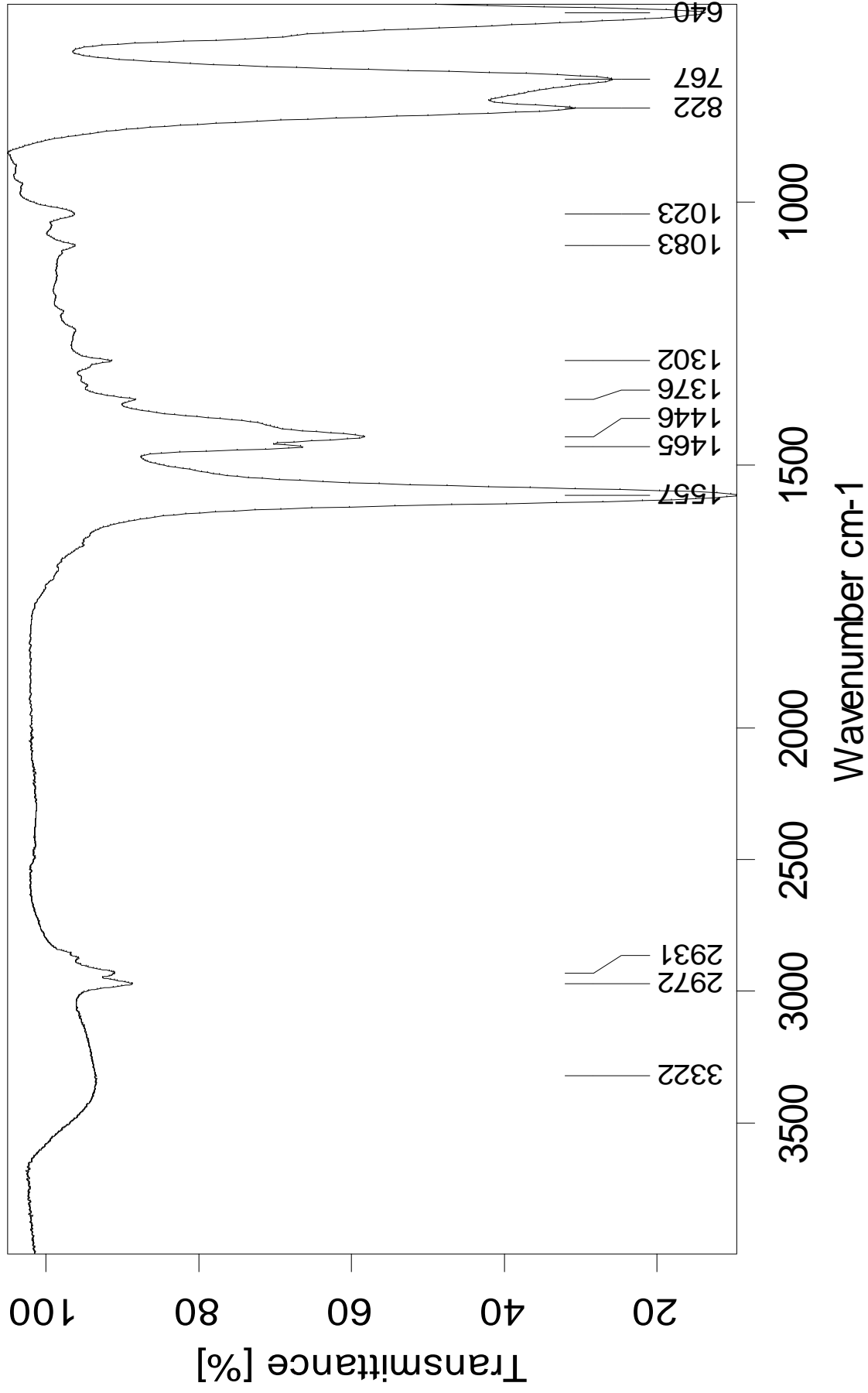
IMP00144 Emerald green, Fezandie, PMA# 1-22, PMA, tran

HfBK Dresden



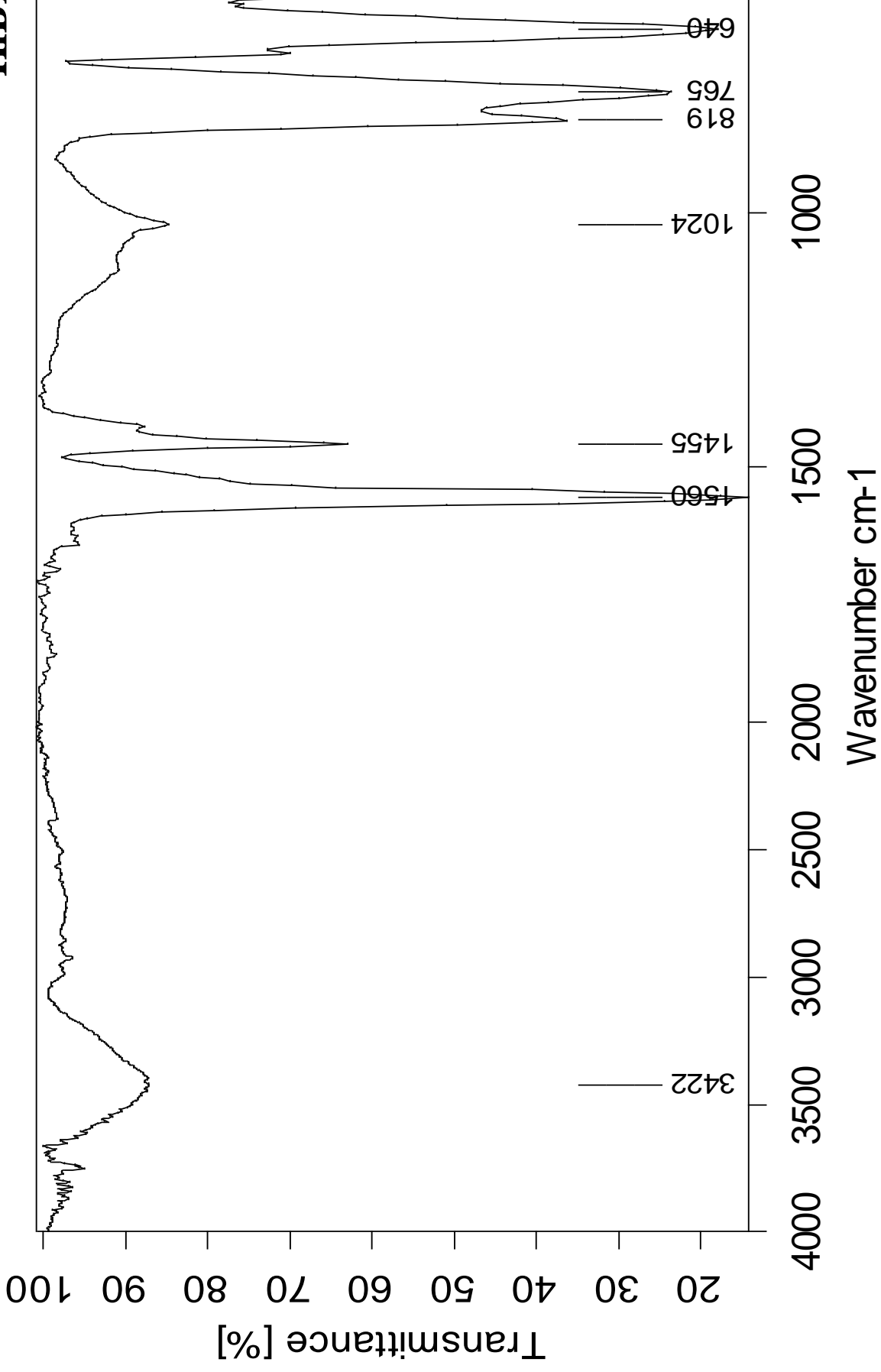
IMP00145 Emerald green, Rowney, PMA# I-23, PMA, tran

HfBK Dresden



IMP00153 Emerald green, Weber, PMA# I-25, PMA, tran

HfBK Dresden



IMP00310 Emerald green, Forbes: Fezandie & Sperrle, 75, SCC, tran

Ergebnisse von Untersuchungen an Pigmentproben Mikroskop, XRD, RS, FT-IR

„Trau keiner Referenzprobe, die du nicht selbst analysiert hast.“ Kollege pers. comm. 07.12.2018

Mikroskopie an Reingebindeproben

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Diffraktogramme: Technische Universität Dresden Institut für Geotechnik, Prof. Dr. H. Siedel

- SG Sammlung Reuther (Brucker D5000, 2019)
- SG_SRe Schweinfurter Grün, Sammlung Reuther (PANalytical AERIS Research)
- SG_SSä Schweinfurter Grün, Sammlung Säuberlich (PANalytical AERIS Research)
- SG_TUD Schweinfurter Grün, Farbsammlung der TUD (PANalytical AERIS Research)
- SG_Sat-284b Schweinfurter Grün, Sattler 284b (PANalytical AERIS Research)

Diffraktogramme: Akademie der Bildenden Künste Wien, Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Prof. Dr. M. Schreiner

- Nr. 416 reines SG (Sammlung Schreiner)
- Nr. 427 SG mit Baryt (Sammlung Schreiner)

Diffraktogramme: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München Zentrallabor, M. Mach, B. Seewald (Probematerial: 3 x Kremer Pigmente, E. Eis; 2 x C. Blänsdorf TUM)

- SG_Gademann, SG_Gademann2, SG_Hersberger, SG_echt, SG_50%
- SG_Gademann, SG_Gademann2 (im Vergleich)

Ramanspektroskopie (RS)

- Emerald green forensic

FT-IR Spektroskopie (FTIR)

- IMP00144 Emerald green, Fezandie, IMP00145 Emerald green, Rowney, IMP00153 Emerald green, Weber, IMP00310 Emerald green, Forbes: Fezandie & Sperrle, 75, SCCSpektren:
- Hochschule für Bildende Künste Dresden, Labor für Archäometrie und Naturwissenschaften, Prof. Dr. C. Herm

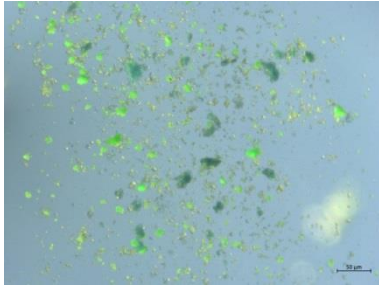


Abb. 1 SG_50%

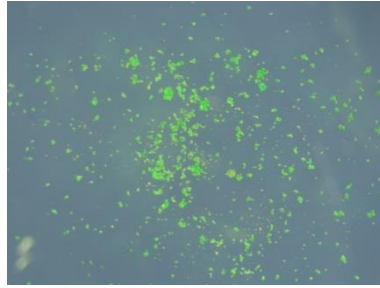


Abb. 2 SG_echt

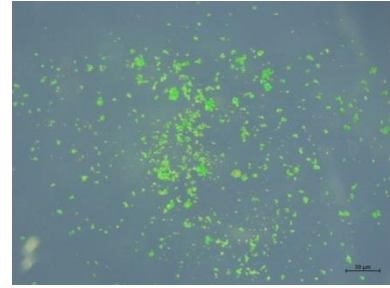


Abb. 3 SG_echt

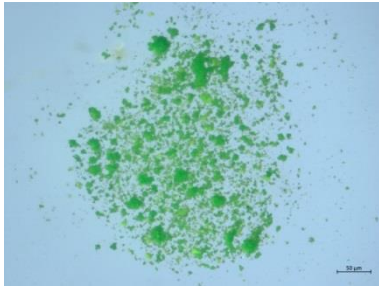


Abb. 4 SG_Gademann2

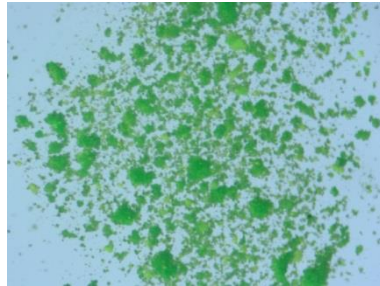


Abb. 5 SG_Gademann2

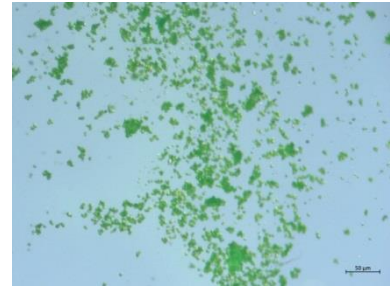


Abb. 6 SG_Hersberger

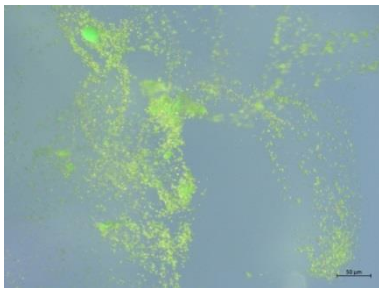


Abb. 7 SG_SAT_284b

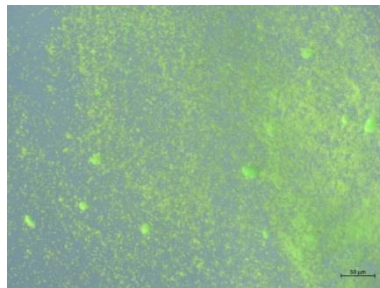


Abb. 8 SG_SRe

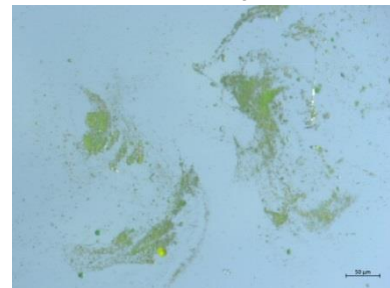


Abb. 9 SG_SSae

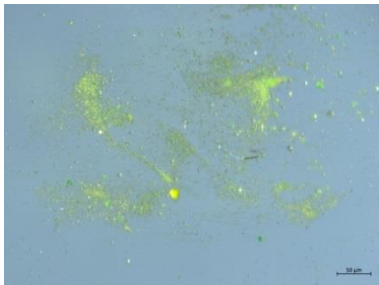


Abb. 10 SG_SSae

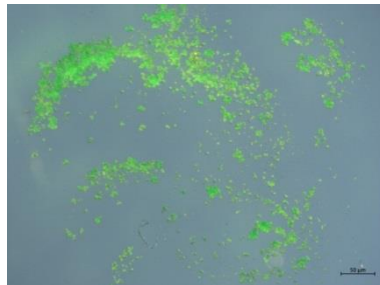


Abb. 11 SG_STUD



Abb. 12 SG_STUD

Ergänzend zu diesen Übersichtsaufnahmen, die im Rahmen von Voruntersuchungen zur Strukturbestimmung am HZDR erstellt wurden, wurden an verschiedenen weiteren Mikroskopen Untersuchungen vorgenommen, um den Habitus und die Größe des kristallinen Stoffes darstellen zu können.

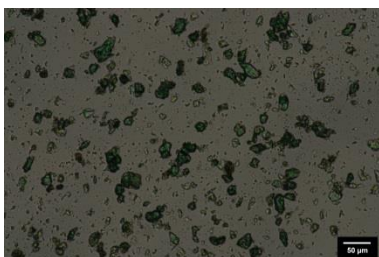


Abb. 13 SG_SRe

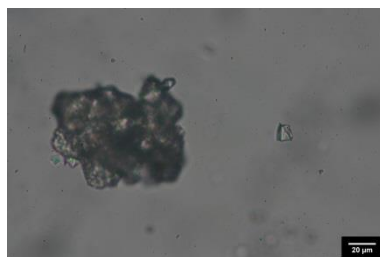


Abb. 14 SG_SRe



Abb. 15 SG_SRe Foto: Köberle 2018



Abb. 16 Foto: Köberle 2018

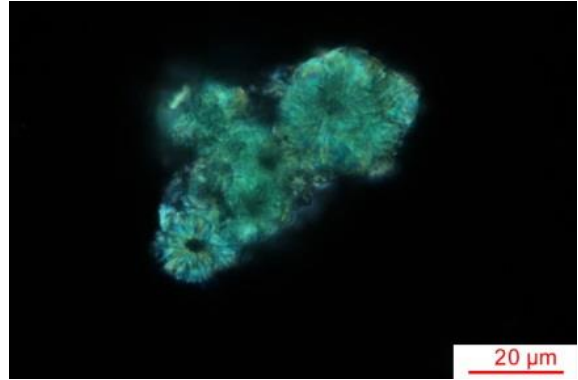


Abb. 17 Foto: Köberle 2018



Abb. 18 SG_SRe Foto: Köberle 2018

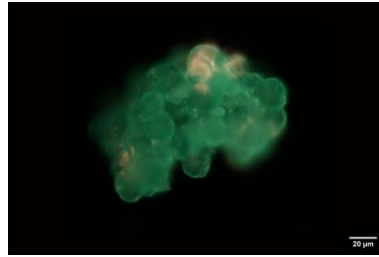


Abb. 19 SG_echt

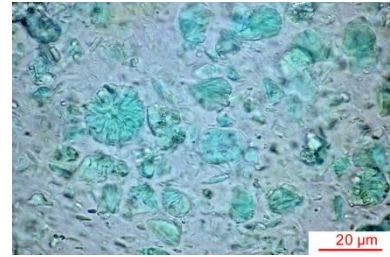


Abb. 20 SG_SRe Foto: Köberle 2018

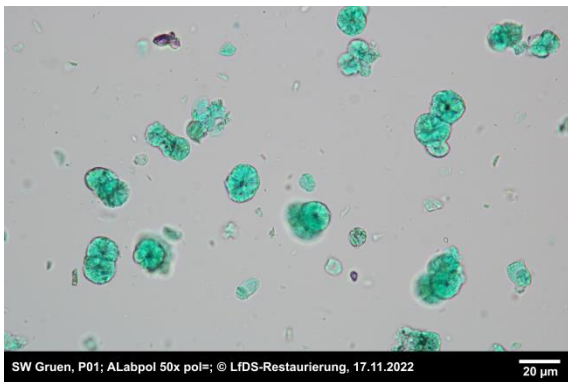


Abb. 21 SG_Hersberger

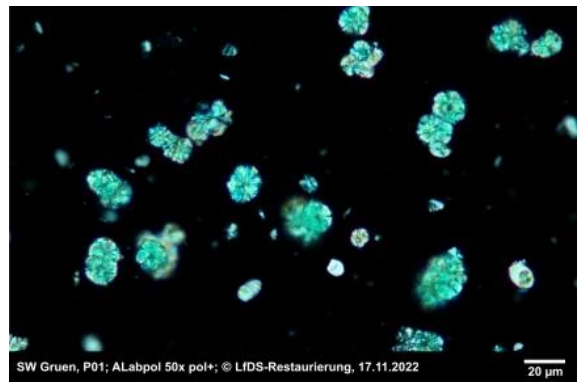


Abb. 22 SG_Hersberger

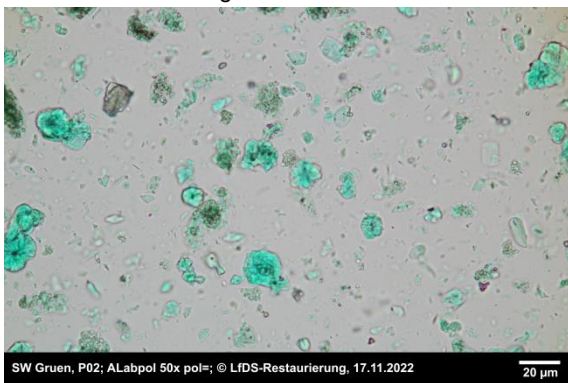


Abb. 23 SG_Gademann2

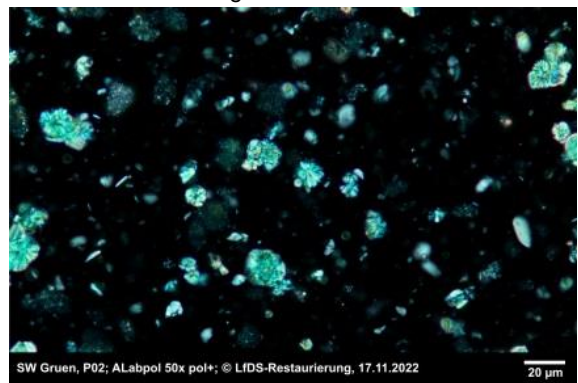


Abb. 24 SG_Gademann2

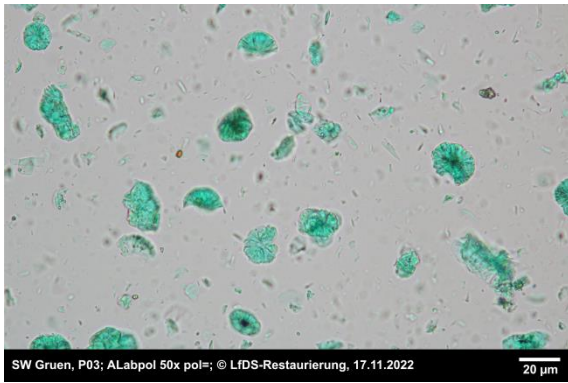


Abb. 25 SG_echt

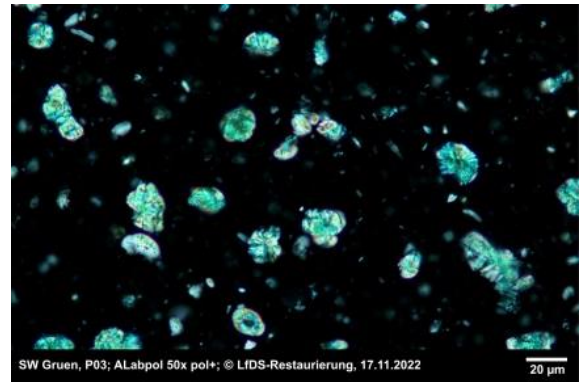


Abb. 26 SG_echt

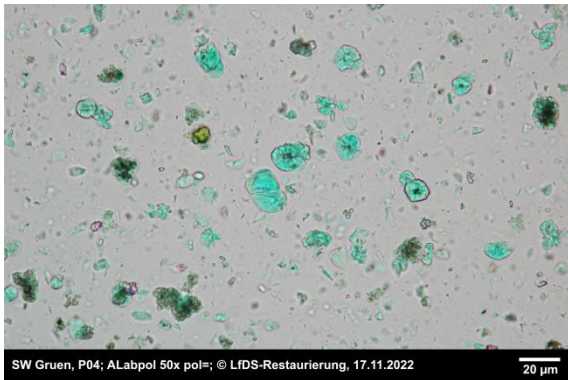


Abb. 27 SG_Gademann

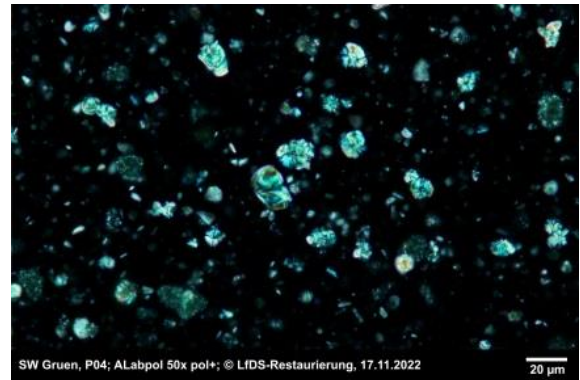


Abb. 28 SG_Gademann

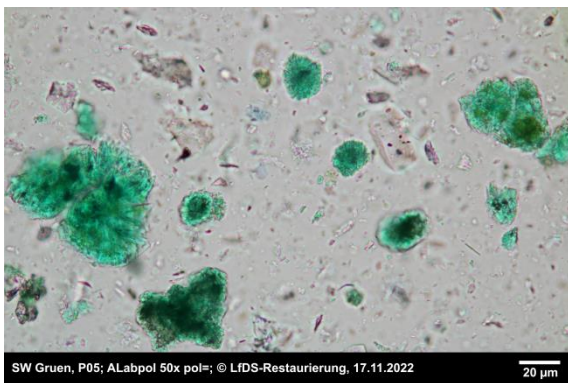


Abb. 29 SG_50%

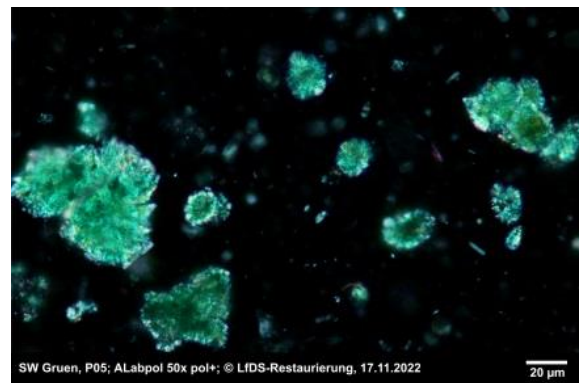


Abb. 30 SG_50%

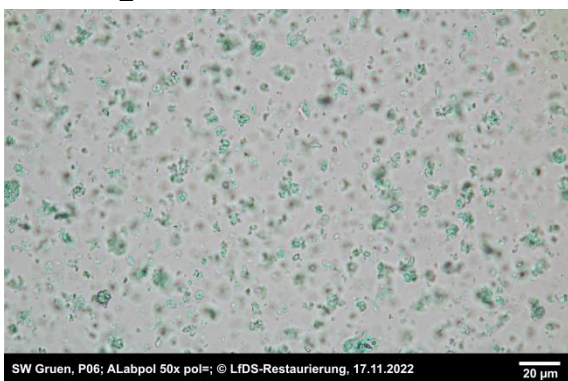


Abb. 31 SG_SRe

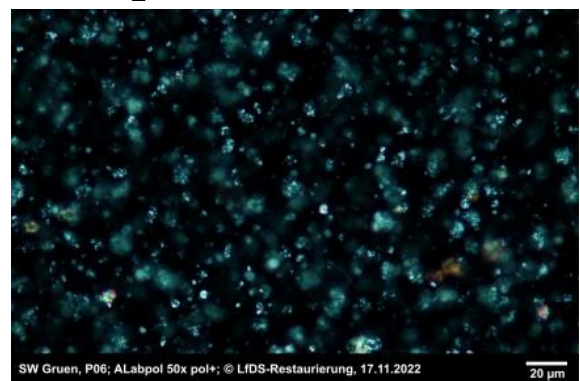


Abb. 32 SG_SRe

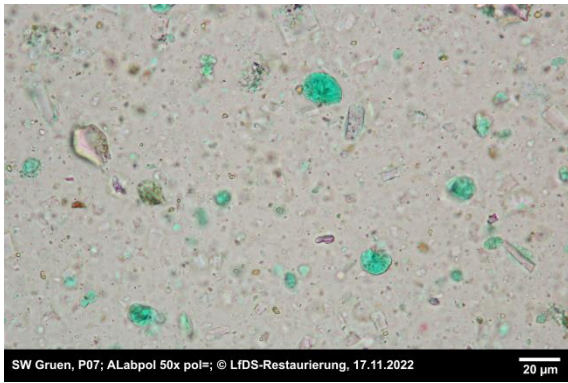


Abb. 33 SG_SSae

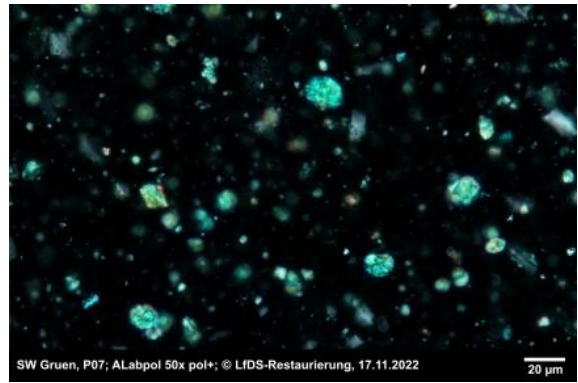


Abb. 34 SG_SSae

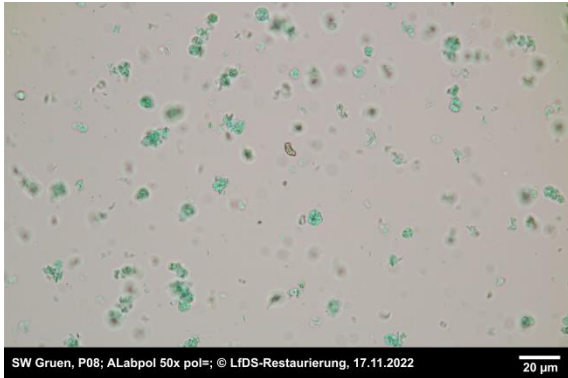


Abb. 35 SG_SAT_284b

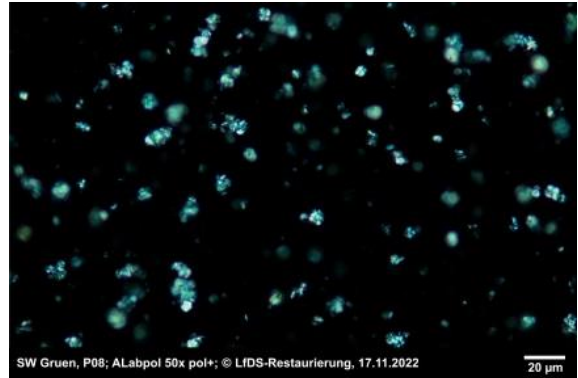


Abb. 36 SG_SAT_284b

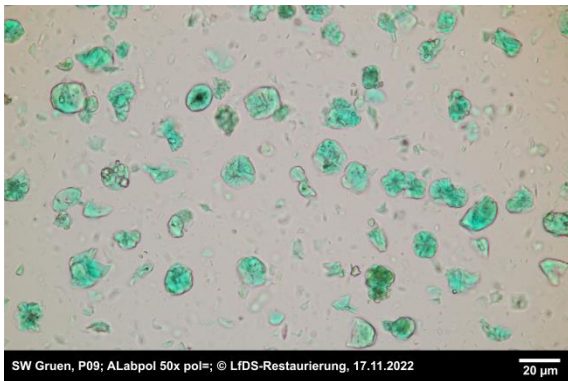


Abb. 37 SG_STUD

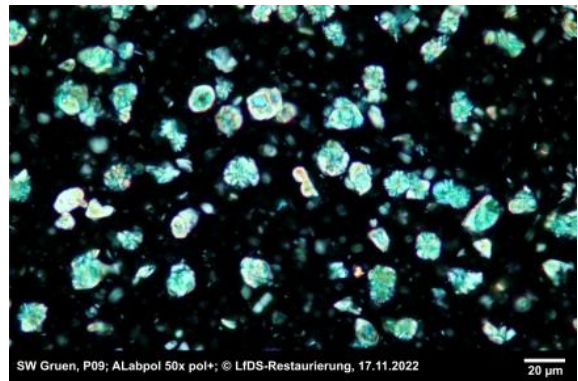


Abb. 38 SG_STUD

Es zeigt sich der generelle sternförmige Habitus des SG, der auch bei der mikroskopischen Identifikation genutzt wird. Allerdings ist dieser nicht bei allen Reingebindeproben jeweils immer an ausreichend Körnern sichtbar. Bei den Reingebindeproben unterscheiden sich die Korngrößenverteilungen in den Pigmentgemengen.

KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe IDK pur –Zusammensetzung (REM)

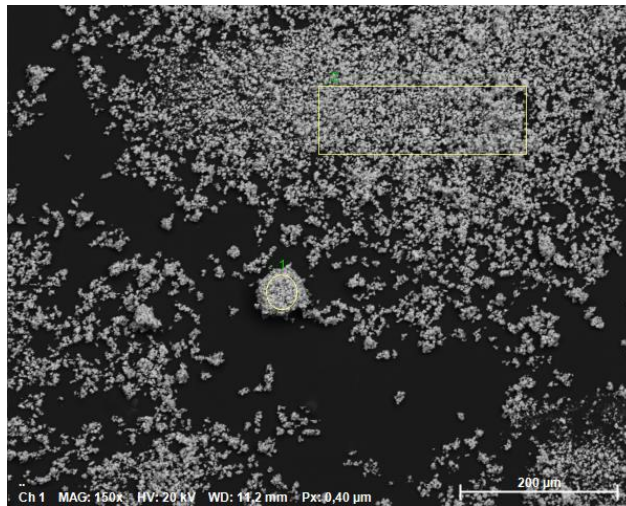
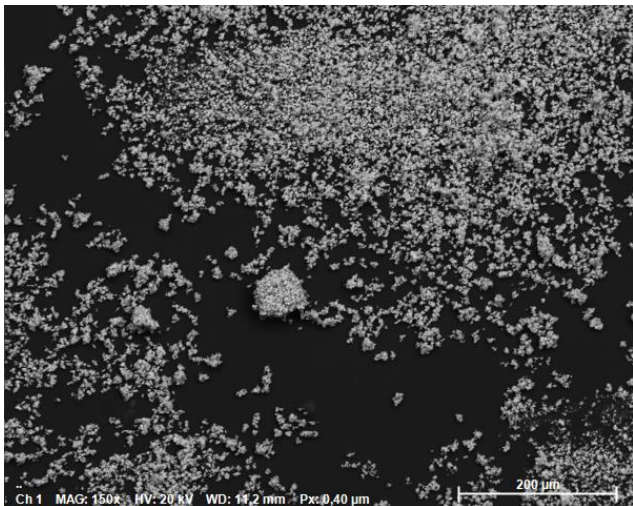
Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.



ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Reinsubstanz:



Massekonzentration

Normierte Massekonzentration [%]

| Spectrum | C | O | Cu | As |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| .. 1 | 18,53 | 18,81 | 21,49 | 41,17 |
| .. 2 | 29,82 | 22,34 | 16,46 | 31,38 |
| Mean | 24,18 | 20,57 | 18,98 | 36,27 |
| Sigma | 7,99 | 2,49 | 3,56 | 6,92 |
| SigmaMean | 5,65 | 1,76 | 2,52 | 4,89 |

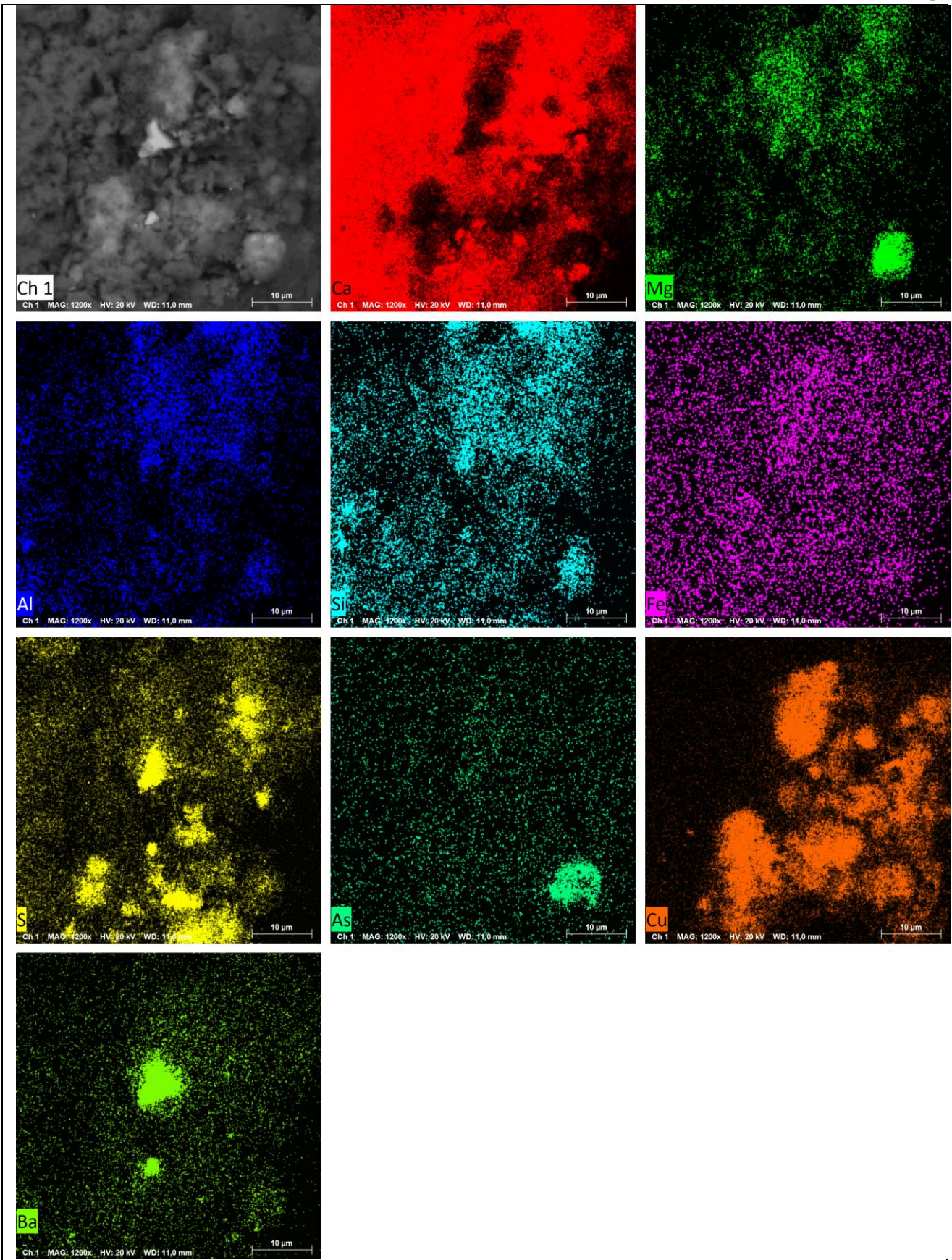
Interpretation:

Reines Schweinfurter Grün. Im REM-EDS zeigen sich signifikante Spuren von Cu und As.

KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe NOS-SG –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe 206_a_P02 – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

BILDDOKUMENTATION



Abb. 1: Partikelprobe 1 – Oberseite. Grüne Schicht auf Kalkmörtel. DM

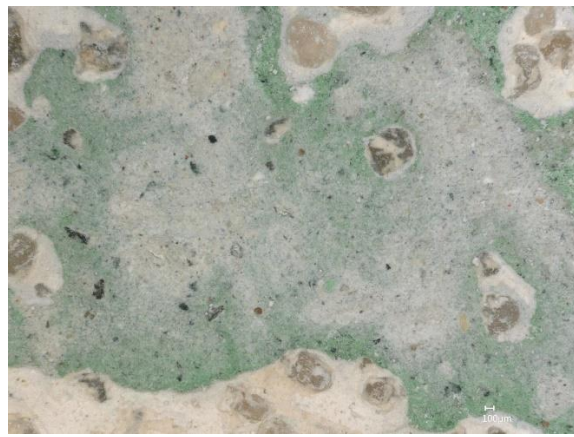


Abb. 2: Partikelprobe 2 - Oberseite: Detail der grünen Malschicht. DM

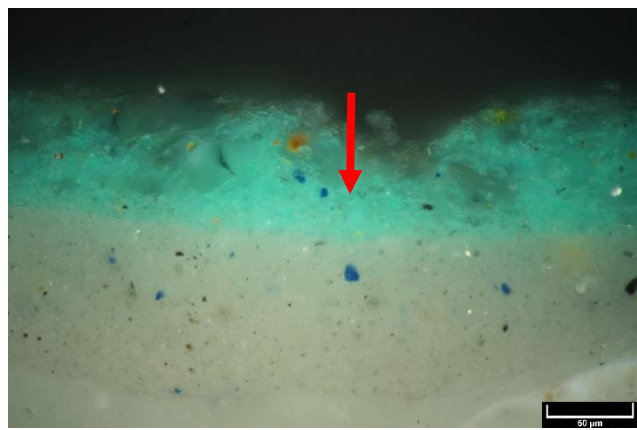
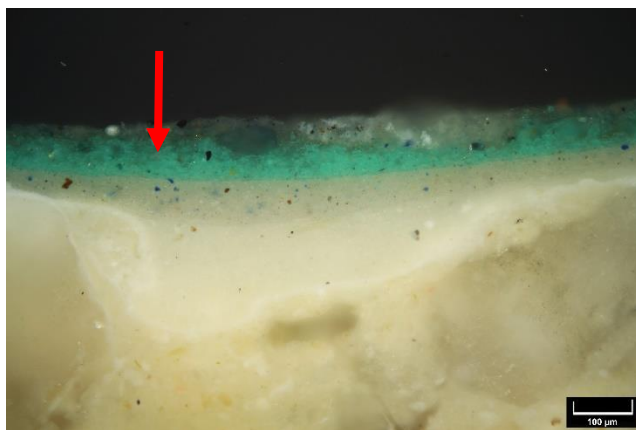


Abb.3-4: Querschliff. Grüne Malschicht, lichtmikroskopischer Hinweis auf Schweinfurter Grün; siehe Pfeile. OM/POL

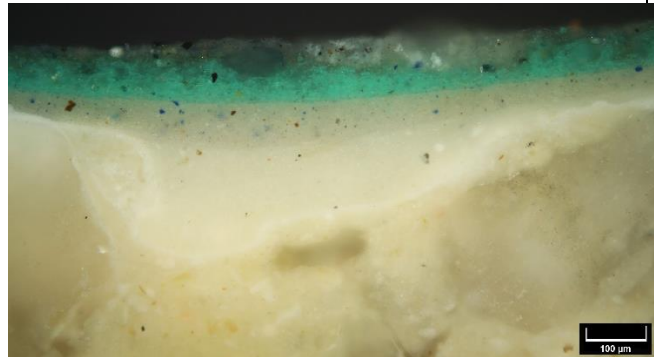
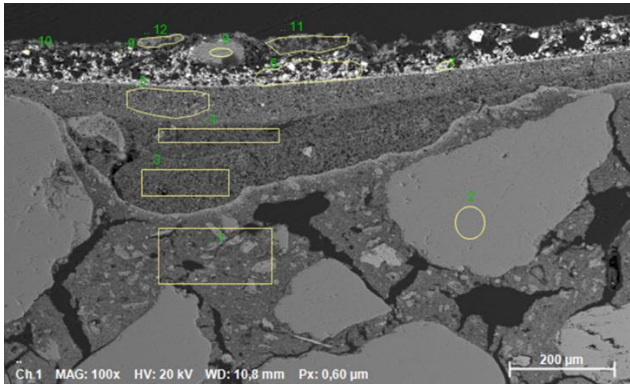
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe 206_a_P02 –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



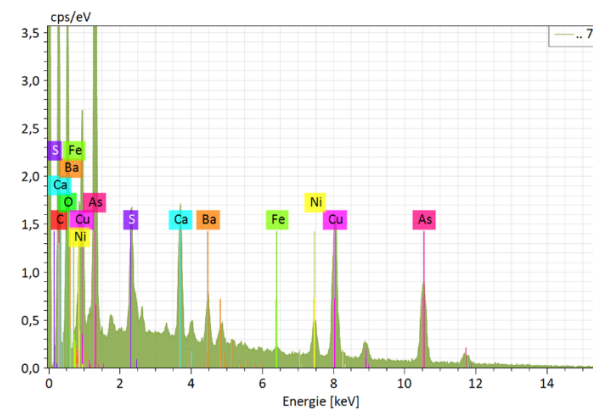
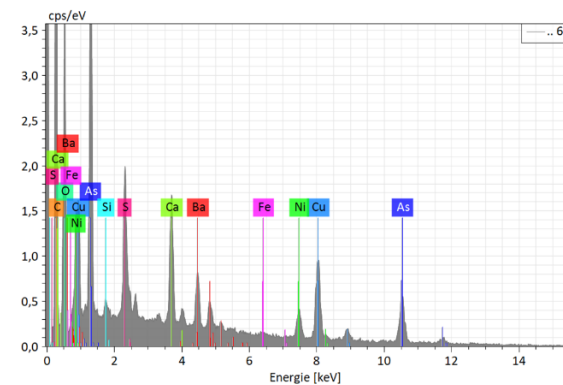
Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|-------|
| Spectrum | C | O | Mg | Al | Si | S | K | Ca | Fe | Ni | Cu | As | Ba |
| .. 1 | 38,60 | 37,15 | 0,65 | 0,84 | 2,51 | | 0,27 | 17,33 | 0,53 | 2,13 | | | |
| .. 2 | 11,68 | 47,43 | | | 38,80 | | | | | 2,10 | | | |
| .. 3 | 46,93 | 33,29 | | | 0,95 | | | 16,89 | | 1,94 | | | |
| .. 4 | 49,23 | 31,79 | 0,49 | | 0,93 | 0,32 | | 15,10 | 0,28 | 1,86 | | | |
| .. 5 | 37,82 | 35,23 | | | 0,62 | 0,12 | | 23,62 | | 1,70 | 0,32 | 0,58 | |
| .. 6 | 54,62 | 20,39 | | | 0,17 | 1,90 | | 2,24 | 0,10 | 1,55 | 5,56 | 10,49 | 2,99 |
| .. 7 | 47,74 | 18,21 | | | | 1,16 | | 2,35 | 0,30 | 1,62 | 9,06 | 16,95 | 2,62 |
| .. 8 | 8,74 | 50,30 | | | | 15,35 | | 23,24 | | 2,37 | | | |
| .. 9 | 45,38 | 16,09 | | | | 2,29 | | 0,58 | | 1,74 | 9,32 | 17,44 | 7,15 |
| .. 10 | 24,45 | 21,73 | | | 0,36 | 9,13 | | 0,37 | | 1,93 | 0,70 | 1,17 | 40,15 |
| .. 11 | 52,13 | 30,78 | | | 0,79 | 0,46 | | 12,73 | 0,26 | 1,72 | | | 1,12 |
| .. 12 | 41,43 | 34,28 | | 0,87 | 1,98 | 0,90 | 0,57 | 15,85 | 0,61 | 1,90 | | | 1,60 |
| Mean | 38,23 | 31,39 | 0,57 | 0,86 | 5,24 | 3,51 | 0,42 | 11,84 | 0,34 | 1,88 | 4,99 | 7,05 | 13,23 |
| Sigma | 15,30 | 10,86 | 0,11 | 0,02 | 12,61 | 5,23 | 0,21 | 8,90 | 0,19 | 0,24 | 4,35 | 7,73 | 18,06 |
| SigmaMean | 4,42 | 3,14 | 0,03 | 0,01 | 3,64 | 1,51 | 0,06 | 2,57 | 0,05 | 0,07 | 1,26 | 2,23 | 5,21 |

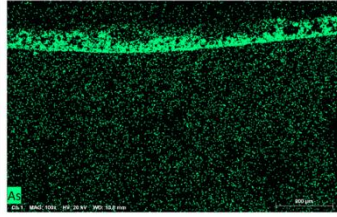
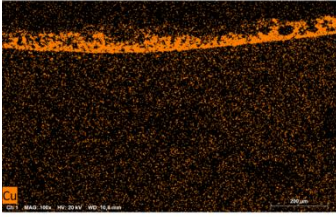
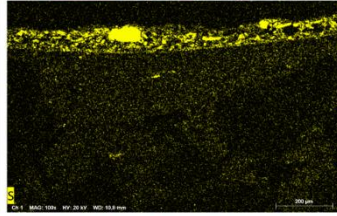
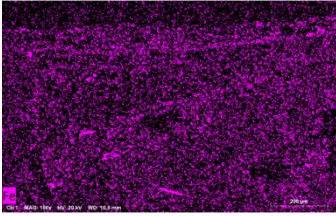
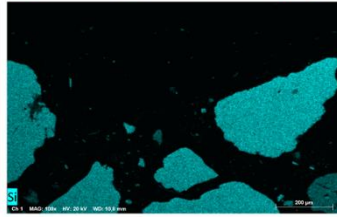
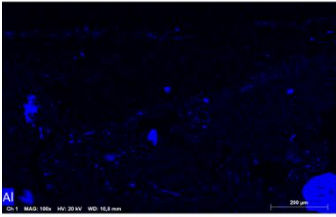
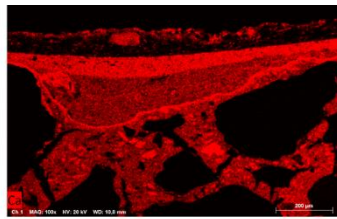
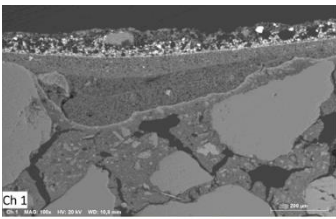
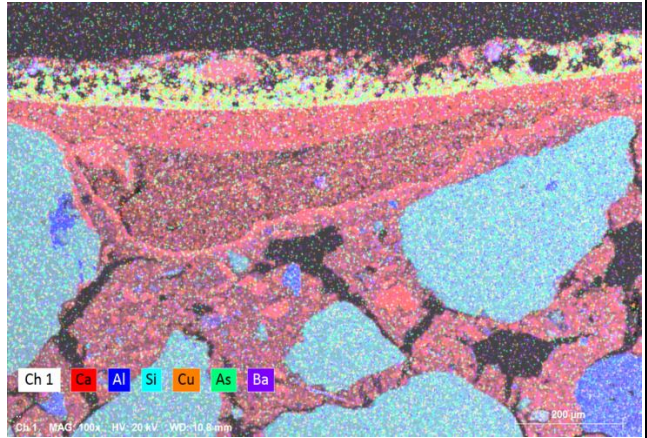
Interpretation:

Die relativ hohe Konzentration von Arsen (As) und Kupfer (Cu) in den grünen Bereichen (Messstellen 6, 7 sowie 9 und 10) deuten auf die Verwendung von Schweinfurter Grün als Grünpigment hin.

Einzelmessstellen 6 und 7:

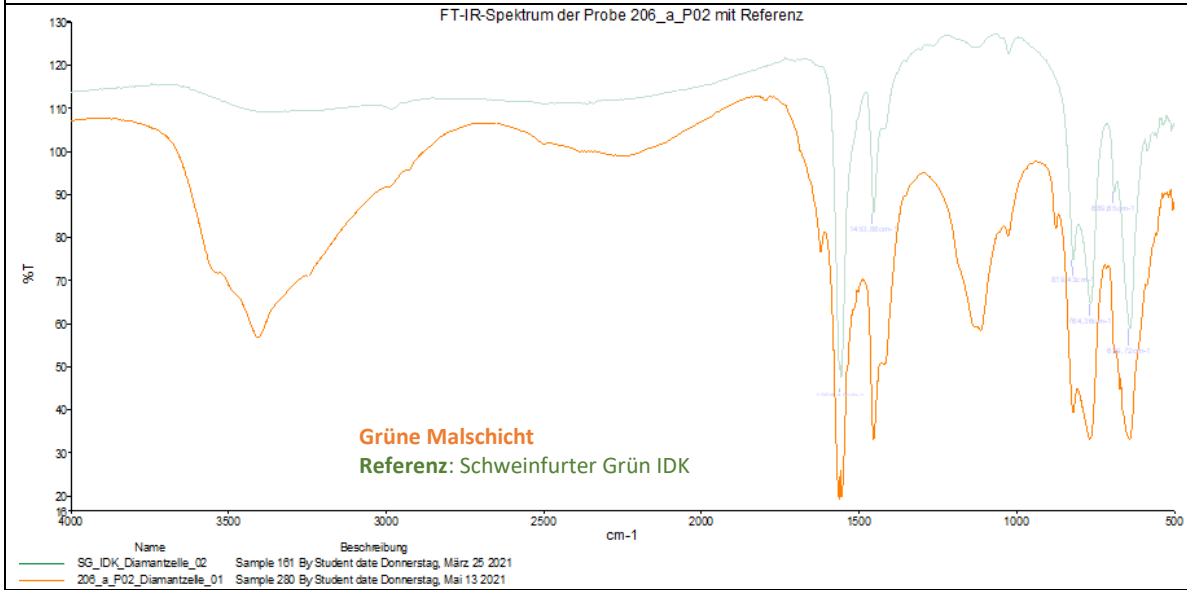


Elementverteilung (Elementüberlagerung):



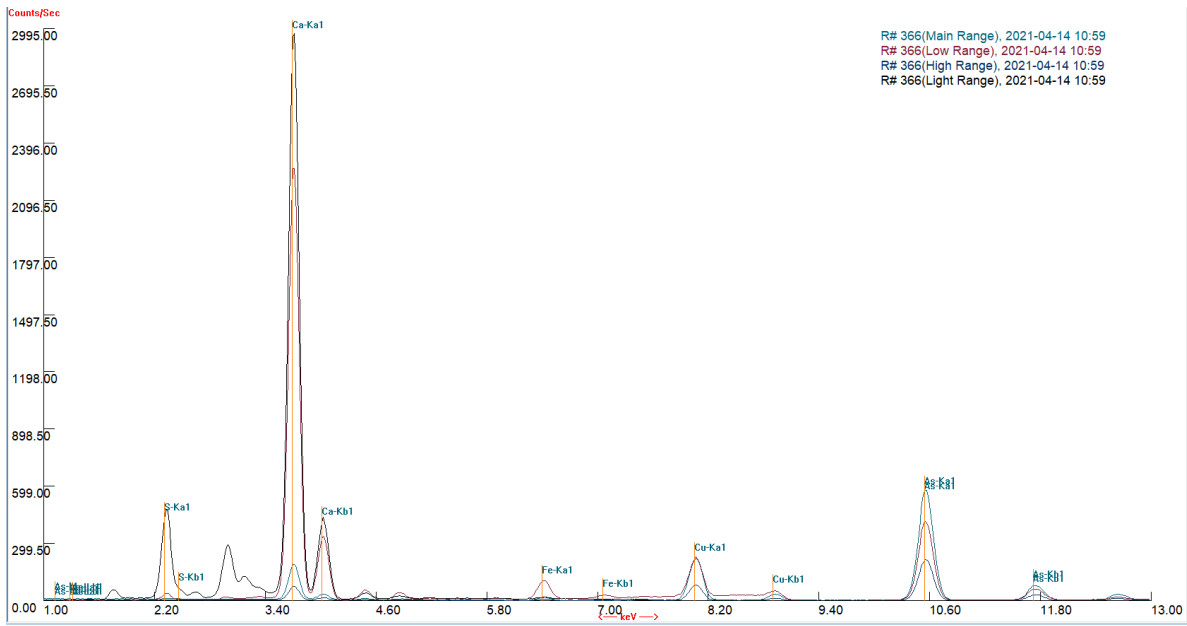
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe 206_a_P02 – Verbindungsanalyse (FTIR)

FTIR Mikrospektrometrie; Diamantzellenpräparate; Messung in Transmission
PerkinElmer Frontier Spotlight 400.

Grüne Malschicht:



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe:206_a_P02
Röntgenfluoreszenzanalyse, handgehaltene RFA, Niton XL3t.



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe GK_10x – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

BILDDOKUMENTATION



Abb. 1: Partikelprobe 1 – Oberseite. Grüne Schicht eingebettet in Schichtpaket. DM



Abb. 2: Partikelprobe 2 - Unterseite: Grüne Schicht in Schichtpaket auf Putzträger. DM

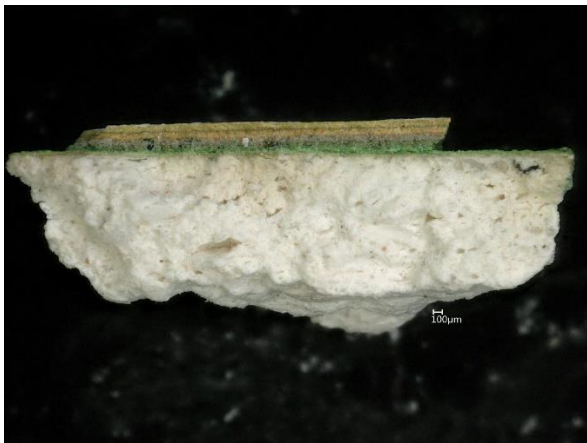


Abb. 3: Querbruch. Malschichtpaket auf Putzträger DM

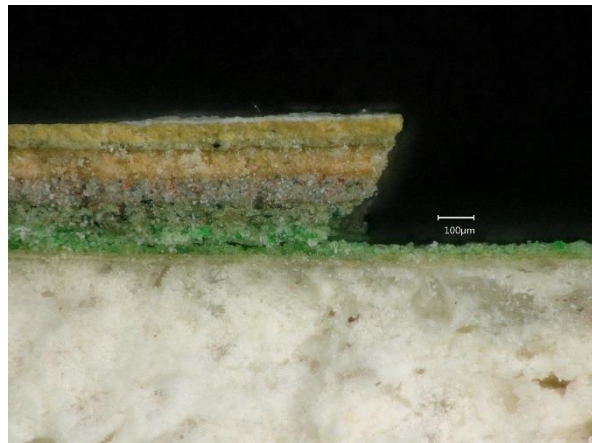


Abb. 4: Querbruchdetail. Malschichtpaket auf Putzträger. DM

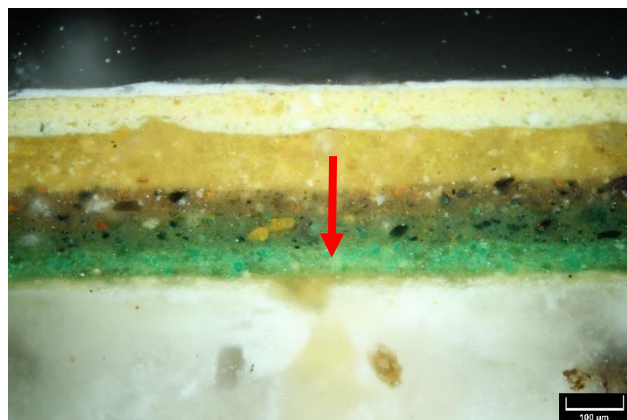
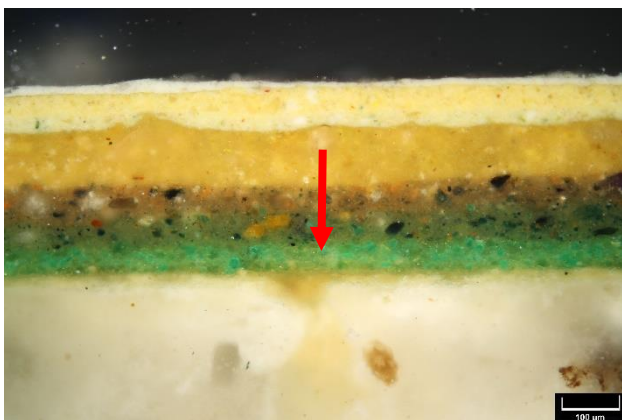


Abb.5-6: Querschliff. Pfeil: Schweinfurter Grün haltige grüne Malschicht. OM/POL- DF

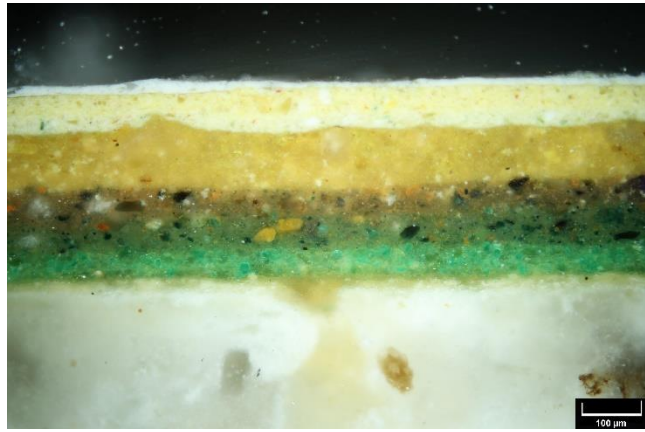
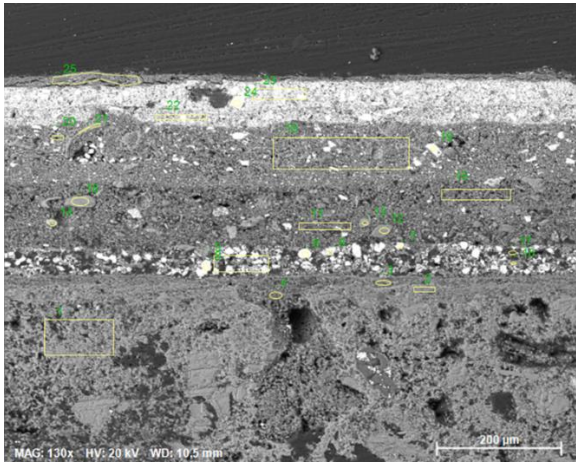
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe GK_10x –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



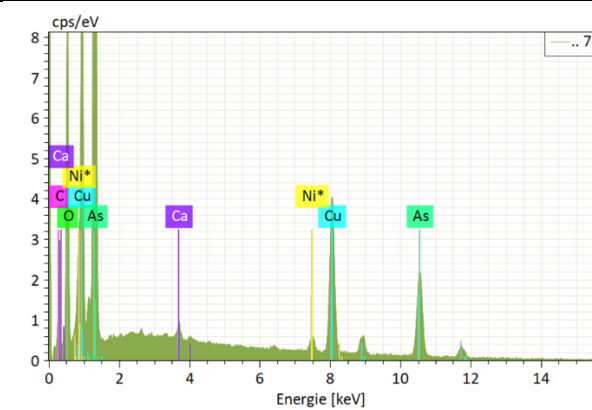
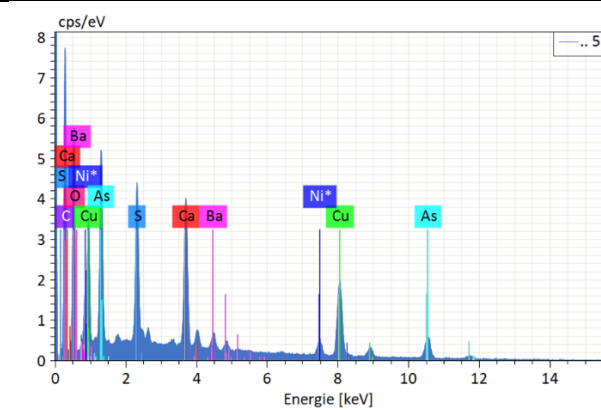
Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | C | O | Mg | Al | Si | S | K | Ca | Ti | Fe | Ni | Cu | Zn | As | Ba |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| .. 1 | 27,91 | 40,20 | | | 0,31 | 8,62 | | 20,86 | | | 2,10 | | | | |
| .. 2 | 21,15 | 46,65 | | | 0,45 | 3,87 | | 26,19 | | | 1,70 | | | | |
| .. 3 | 29,85 | 39,93 | | 0,49 | 0,75 | 1,22 | | 23,45 | | 0,32 | 1,94 | 1,05 | | 1,00 | |
| .. 4 | 36,70 | 36,30 | | | 1,53 | 2,42 | | 19,56 | | 1,94 | 0,77 | | | 0,79 | |
| .. 5 | 41,57 | 25,08 | | | | 3,26 | | 5,10 | | 1,67 | 11,48 | | | 10,09 | 1,75 |
| .. 6 | 16,23 | 21,24 | | | | | | 0,58 | | 1,56 | 21,99 | | | 38,40 | |
| .. 7 | 13,30 | 24,05 | | | | | | 0,52 | | 1,45 | 21,00 | | | 39,68 | |
| .. 8 | 16,19 | 20,79 | | | | | | 0,51 | | 1,62 | 21,77 | | | 39,12 | |
| .. 9 | 13,83 | 30,42 | | | | 1,19 | 0,43 | 5,08 | | 2,02 | 28,17 | | | 18,87 | |
| .. 10 | 24,10 | 41,90 | | | | 12,05 | | 17,89 | | 1,51 | 1,12 | | | 1,42 | |
| .. 11 | | | | | 9,09 | 2,36 | | 60,71 | | 6,76 | 8,09 | 5,88 | | 7,10 | |
| .. 12 | 11,41 | 44,48 | 13,24 | 5,68 | 13,55 | | | 0,62 | | 9,03 | 1,98 | | | | |
| .. 13 | 17,25 | 43,42 | | | | | | 36,98 | | | 2,34 | | | | |
| .. 14 | 8,03 | 43,75 | | 10,08 | 15,98 | | 2,13 | 1,21 | | 16,79 | 2,03 | | | | |
| .. 15 | 31,14 | 39,81 | | 0,94 | 4,34 | 1,02 | | 19,89 | | 0,72 | 2,15 | | | | |
| .. 16 | 8,57 | 45,82 | 12,76 | 6,46 | 12,13 | | | 0,70 | | 11,68 | 1,88 | | | | |
| .. 17 | 61,38 | 30,48 | | | | 0,67 | | 2,23 | | 2,39 | 1,36 | | | 1,49 | |
| .. 18 | 24,40 | 41,59 | | 2,59 | 0,91 | | 24,91 | 0,49 | 2,04 | | | | | 3,06 | |
| .. 19 | 7,86 | 27,65 | | | | 11,72 | | | | 2,12 | | | | 50,66 | |
| .. 20 | 26,35 | 41,50 | | 0,62 | 1,01 | | 25,37 | | | 2,11 | | | | 3,03 | |
| .. 21 | 11,73 | 46,88 | | | | | 39,09 | | | 2,30 | | | | | |
| .. 22 | 34,69 | 20,69 | | | | 9,73 | | 0,77 | | 1,95 | | 10,49 | | 21,69 | |
| .. 23 | 26,91 | 22,89 | | | | 10,81 | | 2,57 | | 1,75 | | 12,49 | | 22,58 | |
| .. 24 | 5,92 | 25,55 | | | | 13,12 | | | | 2,38 | | | | 53,03 | |
| .. 25 | 21,44 | 44,98 | | 2,64 | 2,52 | | 19,88 | 6,58 | | 1,96 | | | | | |
| Mean | 22,41 | 35,25 | 13,00 | 4,38 | 5,32 | 5,25 | 1,28 | 15,42 | 6,58 | 6,54 | 2,20 | 11,46 | 11,49 | 15,80 | 22,26 |
| Sigma | 12,90 | 9,52 | 0,34 | 3,70 | 5,76 | 4,78 | 1,21 | 15,97 | 0,00 | 6,42 | 1,25 | 10,80 | 1,42 | 16,99 | 22,03 |
| SigmaMean | 2,58 | 1,90 | 0,07 | 0,74 | 1,15 | 0,96 | 0,24 | 3,19 | 0,00 | 1,28 | 0,25 | 2,16 | 0,28 | 3,40 | 4,41 |

Interpretation:

Schweinfurter Grün als Grünpigment verwendet

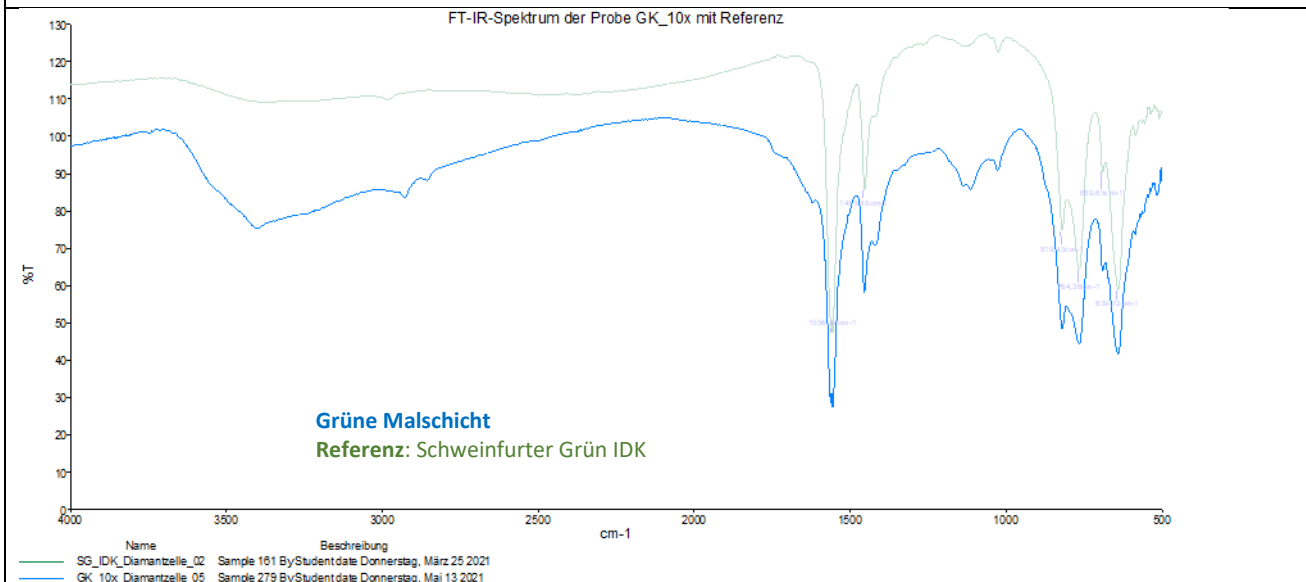
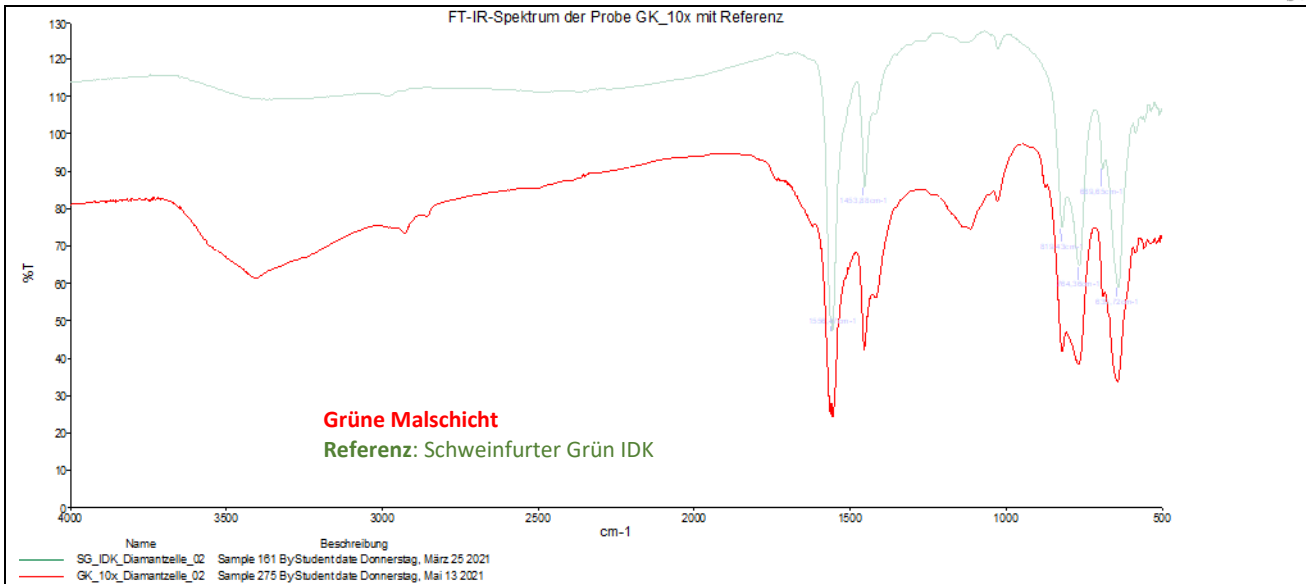
Einzelmessstellen:



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe GK_10x – Verbindungsanalyse (FTIR)

FTIR Mikrospektrometrie; Diamantzellenpräparate; Messung in Transmission

PerkinElmer Frontier Spotlight 400.



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe HdF_208 – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

BILDDOKUMENTATION



Abb. 1: Partikelprobe 1 – Oberseite: Bedruckte, mehrfarbige Tapete. DM



Abb. 2: Partikelprobe 2 - Oberseite: Detail der floralen Gestaltung der Tapete. DM

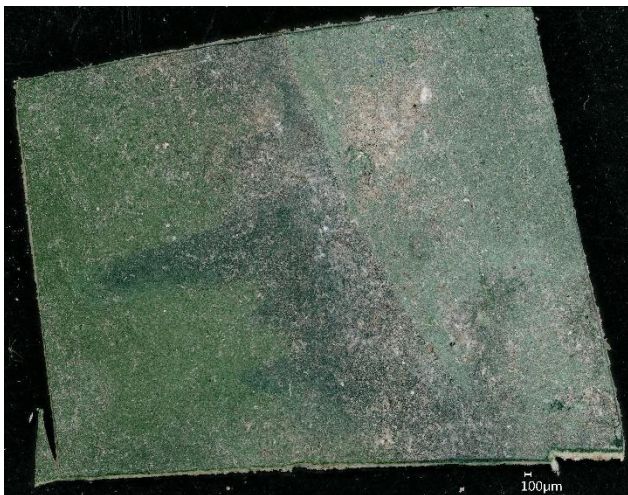


Abb. 3: Partikelprobe 1 – Oberseite. Probenstück der Tapete mit dreifarbigem Aufbau. DM



Abb. 4: Partikelprobe 1 – Unterseite. Probenstück der Tapete mit Klebespuren an der Unterseite. DM

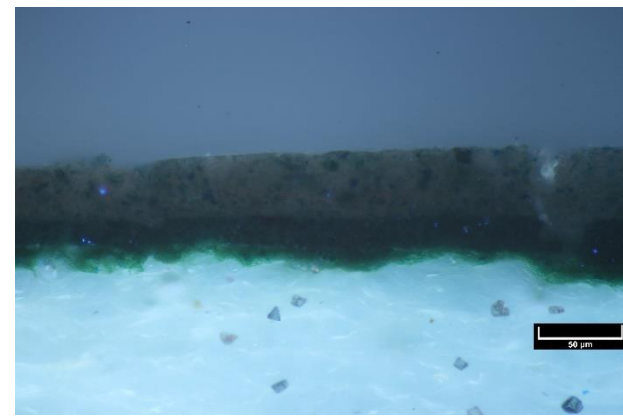
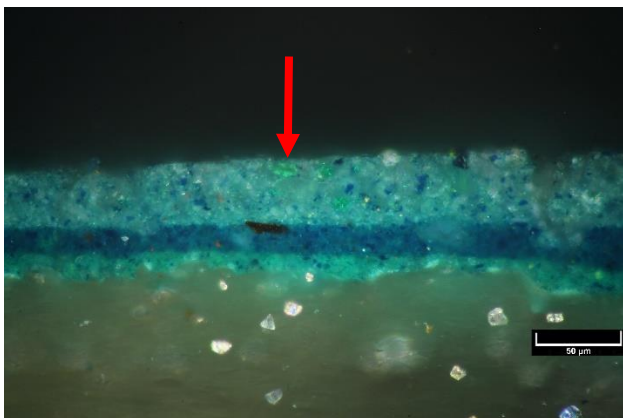


Abb.5-6: Querschliff. Malschichten der Tapete, lichtmikroskopisch Hinweis auf Schweinfurter Grün. OM/POL UV

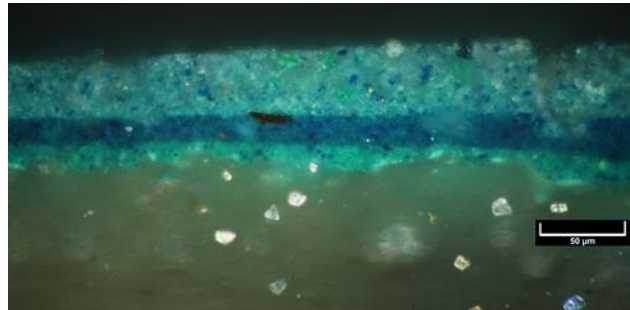
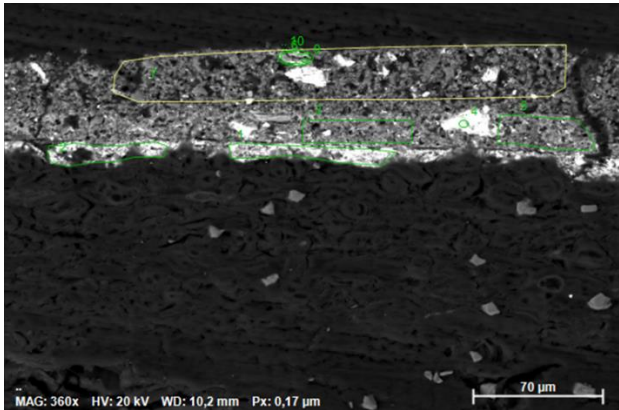
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe HdF_208 –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



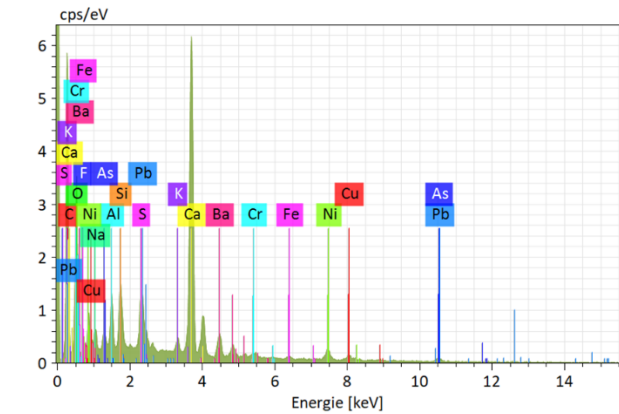
Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | C | O | F | Na | Al | Si | S | K | Ca | Cr | Fe | Ni | Cu | As | Ba | Pb |
|----------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 1 | 0,00 | 30,93 | 1,47 | 2,93 | 3,09 | 0,41 | 0,00 | 5,32 | 1,53 | 2,98 | 1,35 | | | | | 49,99 |
| 2 | 0,00 | 30,80 | | 5,14 | 4,69 | | 1,66 | 0,94 | 6,47 | 1,76 | 3,61 | 1,75 | 5,16 | | 7,77 | 30,24 |
| 3 | 27,22 | 31,96 | | 4,10 | 6,85 | 6,77 | 3,38 | 2,79 | | 1,79 | 1,09 | 1,77 | | | | 12,29 |
| 4 | 14,06 | 36,05 | | | | | 9,72 | | | 1,37 | | | | | 38,79 | |
| 5 | 34,99 | 32,22 | | 3,00 | 4,82 | 4,63 | 2,73 | 1,21 | 1,14 | 1,66 | 1,12 | 1,70 | | | | 10,78 |
| 6 | 20,03 | 14,99 | 24,53 | | 0,10 | 1,09 | | 27,59 | 0,47 | 0,45 | 1,37 | 0,45 | 0,82 | 4,63 | 3,49 | |
| 7 | 37,39 | 31,78 | 1,11 | 0,77 | 1,11 | 1,09 | 1,05 | 0,29 | 14,59 | 0,19 | 0,33 | 2,04 | 1,40 | 1,50 | 3,11 | 2,24 |
| 9 | 12,64 | 10,65 | 38,52 | | | 0,59 | | 36,04 | | 1,55 | | | | | | |
| 10 | 28,52 | 16,95 | 17,44 | | 0,25 | 1,30 | | 22,75 | 0,56 | 0,47 | 1,28 | | | 4,69 | 5,80 | |
| Mean | 19,43 | 26,26 | 20,40 | 2,33 | 4,17 | 2,95 | 2,84 | 1,27 | 14,72 | 2,35 | 0,96 | 1,96 | 1,24 | 2,49 | 11,80 | 16,40 |
| Sigma | 13,87 | 9,31 | 15,56 | 1,50 | 2,20 | 2,56 | 3,20 | 1,02 | 14,58 | 2,52 | 0,56 | 0,81 | 0,55 | 2,34 | 15,18 | 17,55 |
| SigmaMean | 4,62 | 3,10 | 5,19 | 0,50 | 0,73 | 0,85 | 1,07 | 0,34 | 4,86 | 0,84 | 0,19 | 0,27 | 0,18 | 0,78 | 5,06 | 5,85 |

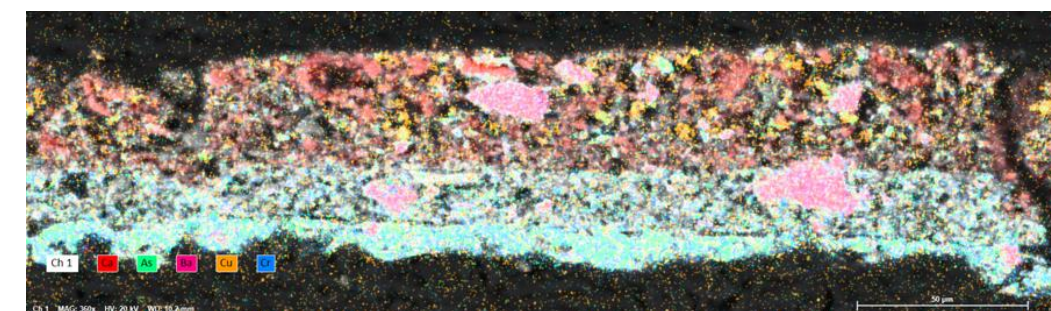
Interpretation:

Schweinfurter Grün als Grünpigment verwendet; in erstem Querschliff war dies nicht eindeutig nachzuweisen, daher erfolgten hier Analysen an 2 Querschliffen.

Einzelmessstellen:



Elementverteilung (Elementüberlagerung):



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Maternstraße – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

BILDDOKUMENTATION

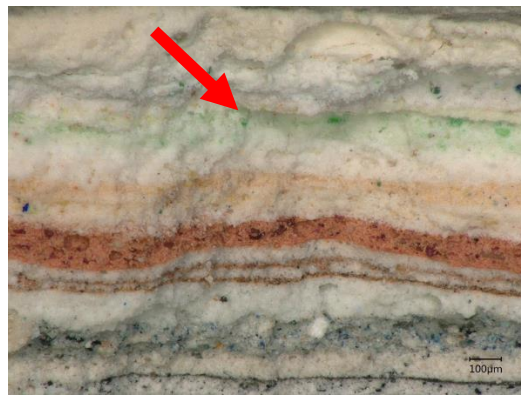


Abb.1-2: Querschliff und Querbruch. grüne Malschicht, lichtmikroskopisch Hinweis auf Schweinfurter Grün. OM/DF-DM

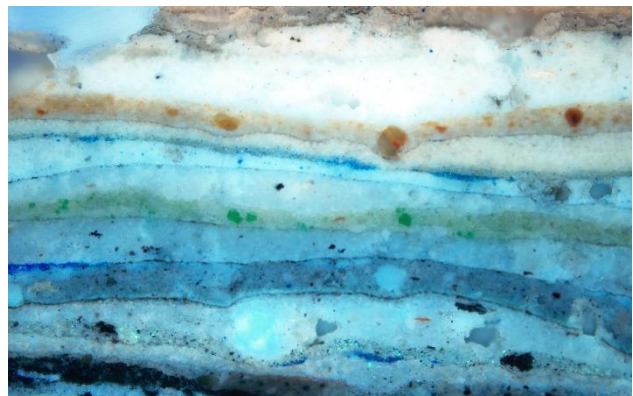


Abb. 3-4: Querschliffdetail. Grüne Partikel deutlich sichtbar, charakteristisches Aussehen von SG. OM/DF-UV

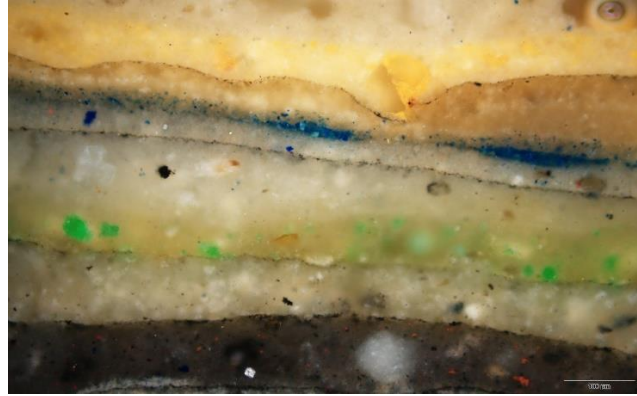
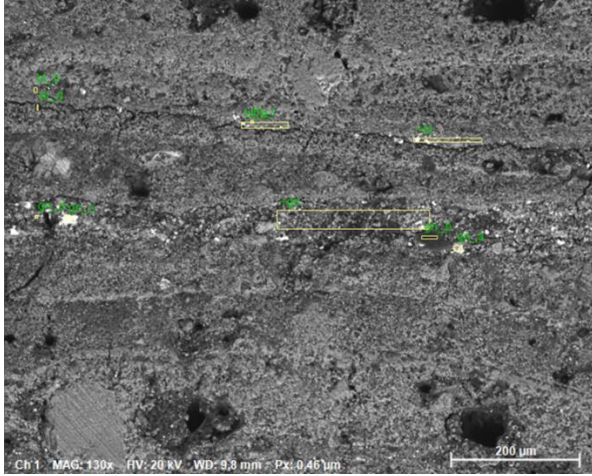
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Maternstraße –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| Spectrum | C | O | Na | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Fe | Ni | Cu | Zn | As | Ba |
| +gn | 40,61 | 34,18 | | 2,12 | 0,13 | 0,31 | 1,89 | | | 14,45 | | | | 2,18 | 1,58 | 2,01 | 0,53 | |
| gn_a | 27,25 | 40,16 | | | | 0,15 | 1,47 | 0,12 | | 4,59 | | | | 1,68 | 9,37 | 14,70 | 0,50 | |
| gn_b | 62,63 | 29,58 | | 1,21 | | 0,22 | 0,95 | 0,22 | | 3,29 | 0,32 | | | 1,59 | | | | |
| gn_c | 18,49 | 17,06 | | | | | 0,33 | | | 0,68 | | | | 1,61 | 22,31 | 39,53 | | |
| gn_d | 13,48 | 15,65 | | 1,17 | | 1,51 | 3,41 | | | 48,00 | | | | 3,97 | 5,41 | 7,40 | | |
| +bl | 28,17 | 32,57 | 3,66 | 1,35 | 5,21 | 5,16 | 5,16 | | 1,24 | 6,18 | | | 0,52 | 1,95 | 1,23 | 0,26 | 1,85 | 5,49 |
| bl_a | 23,72 | 37,40 | 3,69 | 3,15 | 5,76 | 5,48 | 4,77 | | 1,38 | 4,88 | | 0,58 | 0,35 | 1,84 | 1,11 | 0,75 | 1,29 | 3,84 |
| bl_b | 48,12 | 31,64 | 0,98 | 1,61 | 4,59 | 4,25 | 2,32 | | 0,61 | 3,76 | | | 0,34 | 1,80 | | | | |
| bl_c | 16,59 | 43,76 | 3,65 | 3,61 | 5,92 | 5,98 | 4,18 | | 1,33 | 12,56 | 0,27 | | 0,33 | 1,80 | | | | |
| bl_d | 28,43 | 47,14 | | 8,75 | | 1,96 | 1,23 | | | 10,97 | | | | 1,52 | | | | |
| Mean | 30,75 | 32,91 | 3,00 | 2,87 | 4,32 | 2,78 | 2,57 | 0,17 | 1,14 | 10,94 | 0,29 | 0,58 | 0,39 | 1,99 | 6,84 | 0,50 | 11,13 | 2,59 |
| Sigma | 15,41 | 10,31 | 1,35 | 2,54 | 2,40 | 2,43 | 1,70 | 0,07 | 0,36 | 13,76 | 0,03 | 0,00 | 0,09 | 0,72 | 8,24 | 0,35 | 14,83 | 2,49 |
| SigmaMean | 4,87 | 3,26 | 0,43 | 0,80 | 0,76 | 0,77 | 0,54 | 0,02 | 0,11 | 4,35 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,23 | 2,61 | 0,11 | 4,69 | 0,79 |

Interpretation:

Schweinfurter Grün als Grünpigment verwendet

KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe Spalt – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

DOKUMENTATION

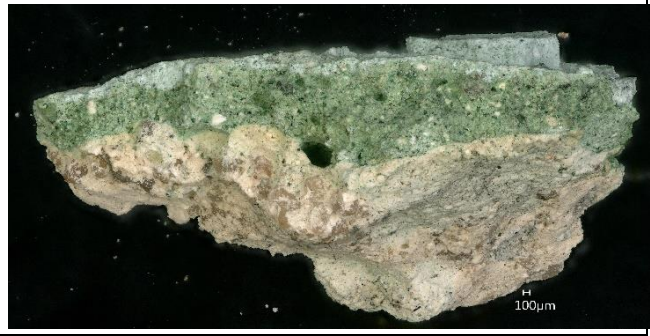
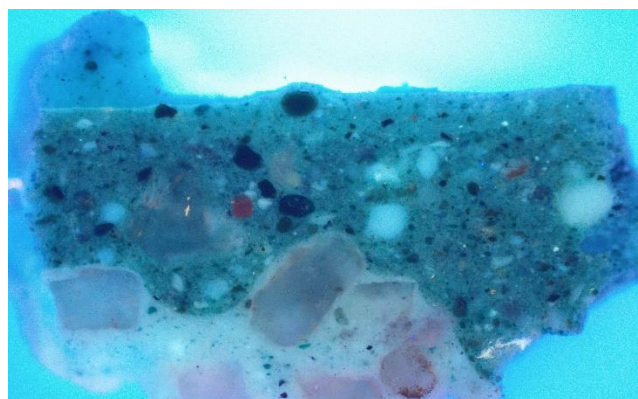
Abb. 1: Probennahmestelle. Mehrere Farbschichten auf Holz und Putz. (L. Lenninghaus 2022)

Abb. 2: Partikelprobe 2 - Querbruch: Detail der Malschichten. DM

Abb. 3: Partikelprobe 1 –Oberseite. Komplexes Schichtpaket. DM

Abb. 4: Partikelprobe 1 – Unterseite. DM

Abb.5-6: Querschliff. Komplexes Schichtpaket; grüne und blaue Malschichten, lichtmikroskopisch kein Hinweis auf Schweinfurter Grün. OM/DF-UV

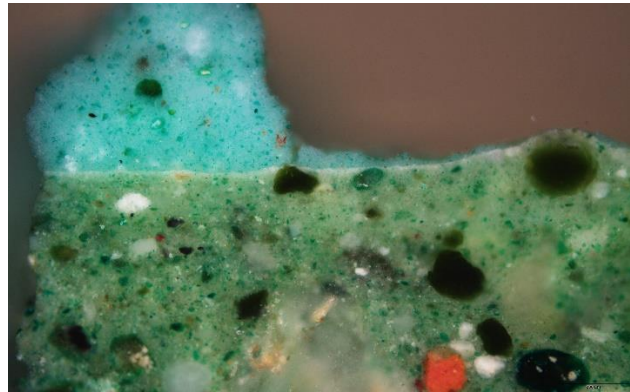
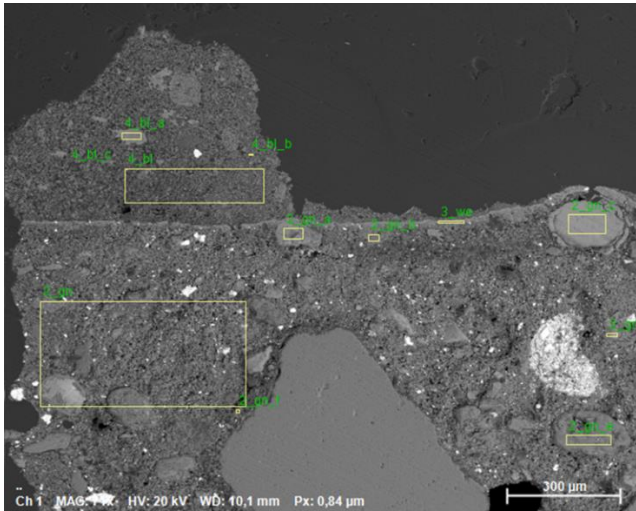
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe Spalt –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



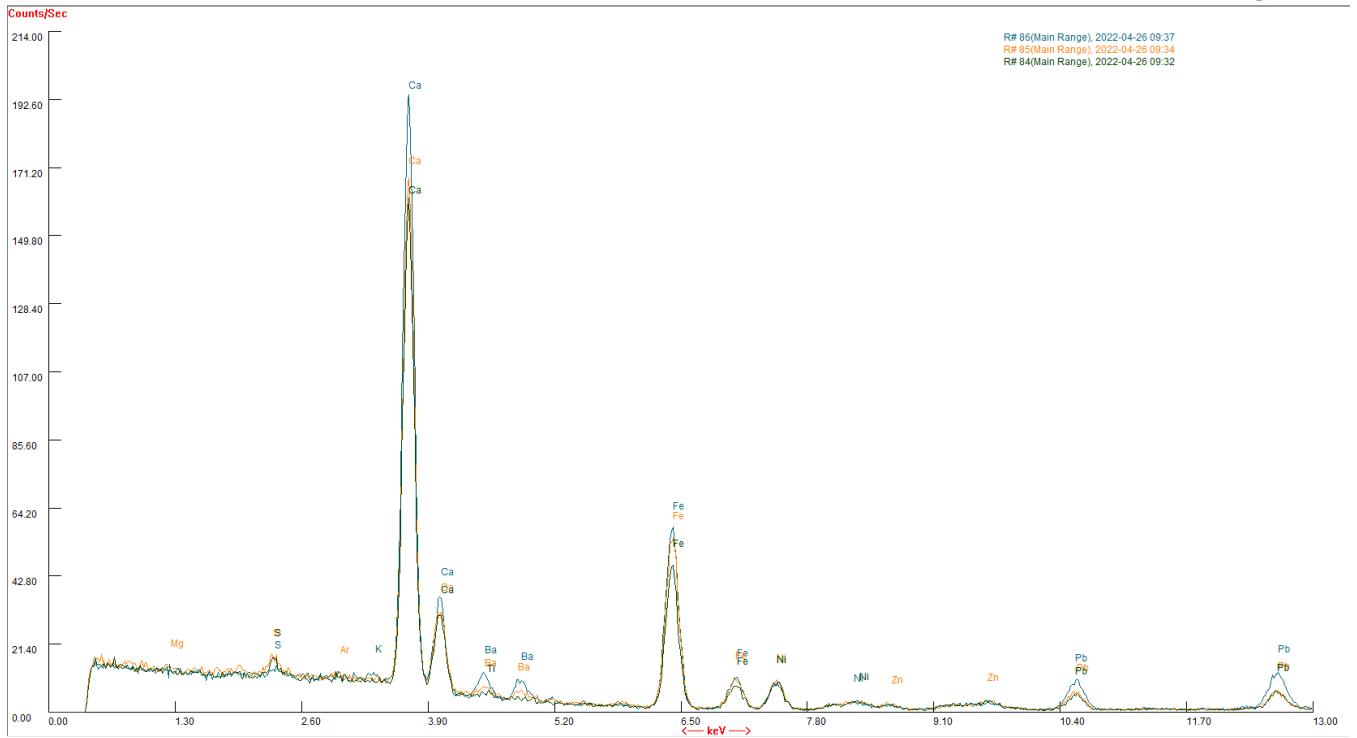
Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| Spectrum | C | O | Mg | Al | Si | P | S | Cl | K | Ca | Ti | Fe | Ni | Ba |
| 2_gn | 28,54 | 38,41 | 3,24 | 1,02 | 3,18 | | 0,84 | | 0,44 | 18,22 | 0,71 | 2,14 | 1,83 | 1,43 |
| 2_gn_a | 29,89 | 28,87 | 2,14 | 2,22 | 15,78 | | | | 5,44 | | | 14,28 | 1,37 | |
| 2_gn_b | 25,99 | 35,73 | 0,32 | 0,31 | 34,35 | | | | | 0,35 | 1,15 | 0,56 | 1,25 | |
| 2_gn_c | 12,51 | 34,38 | 2,62 | 3,07 | 21,03 | | 0,29 | | 7,05 | | | 17,19 | 1,87 | |
| 2_gn_d | 20,77 | 45,75 | 9,92 | 3,30 | 7,61 | | 0,18 | | | 5,37 | | 5,81 | 1,30 | |
| 2_gn_e | 24,98 | 37,94 | 3,74 | 7,99 | 13,81 | | 0,21 | | 0,40 | 1,80 | 0,53 | 7,32 | 1,29 | |
| 2_gn_f | 21,95 | 42,73 | 3,31 | 7,88 | 12,31 | | | | 0,37 | 1,81 | | 8,02 | 1,61 | |
| 3_we | 13,21 | 43,52 | 1,86 | 0,30 | 0,70 | | 0,78 | 0,14 | 0,17 | 36,58 | | 0,40 | 2,35 | |
| 4_bl | 37,57 | 35,69 | 2,08 | 0,61 | 1,27 | | 0,25 | | | 19,57 | | 0,75 | 2,20 | |
| 4_bl_a | 8,21 | 42,77 | 2,52 | 6,87 | 11,44 | 0,22 | 4,98 | | 0,30 | 9,95 | | 10,90 | 1,82 | |
| 4_bl_b | 18,27 | 43,43 | 3,52 | 12,33 | 15,31 | | 0,17 | | 0,20 | 1,66 | 0,30 | 2,93 | 1,88 | |
| 4_bl_c | 52,63 | 31,46 | 4,54 | 0,46 | 0,37 | | 2,37 | | 0,25 | 4,89 | | 0,31 | 2,72 | |
| Mean | 24,54 | 38,39 | 3,32 | 3,86 | 11,43 | 0,22 | 1,12 | 0,14 | 1,63 | 10,02 | 0,67 | 5,88 | 1,79 | 1,43 |
| Sigma | 12,08 | 5,34 | 2,34 | 3,97 | 9,91 | 0,00 | 1,61 | 0,00 | 2,65 | 11,60 | 0,36 | 5,79 | 0,47 | 0,00 |
| SigmaMean | 3,49 | 1,54 | 0,68 | 1,15 | 2,86 | 0,00 | 0,46 | 0,00 | 0,77 | 3,35 | 0,10 | 1,67 | 0,13 | 0,00 |

Interpretation:

KEIN Schweinfurter Grün als Grünpigment verwendet. Die Analyseergebnisse legen Grüne Erde als Grünpigment nahe.

KDWT DBU Schweinfurter Grün, Spalt
Röntgenfluoreszenzanalyse, handgehaltene RFA.



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe WeJS_SG1 – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

BILDDOKUMENTATION



Abb. 1: Partikelprobe 1 – Oberseite. Mehrere Farbschichten. DM

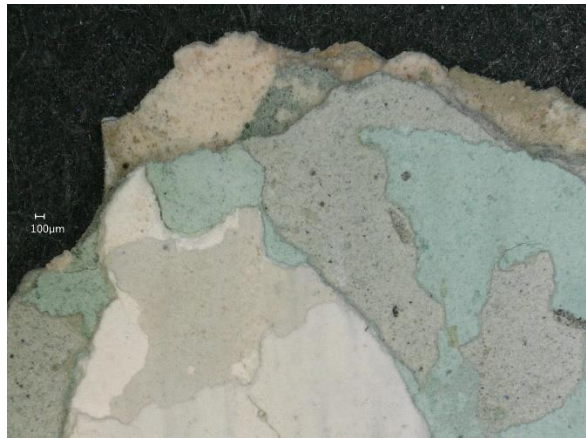


Abb. 2: Partikelprobe 2 - Oberseite: Detail der Malschichten. DM

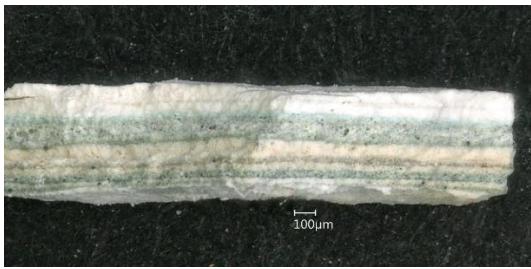


Abb. 3: Partikelprobe 1 – Querbruch. Komplexes Schichtpaket. DM



Abb. 4: Partikelprobe 1 – Unterseite. DM

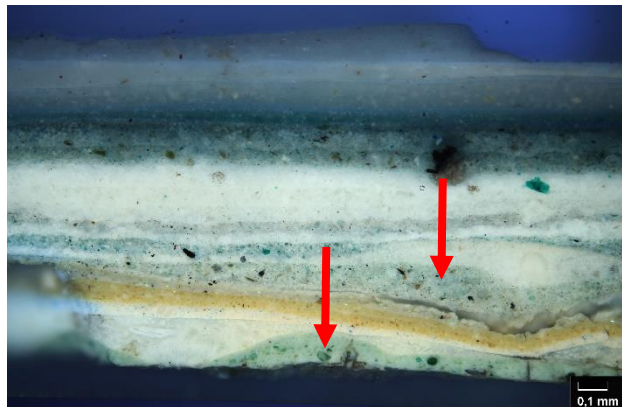
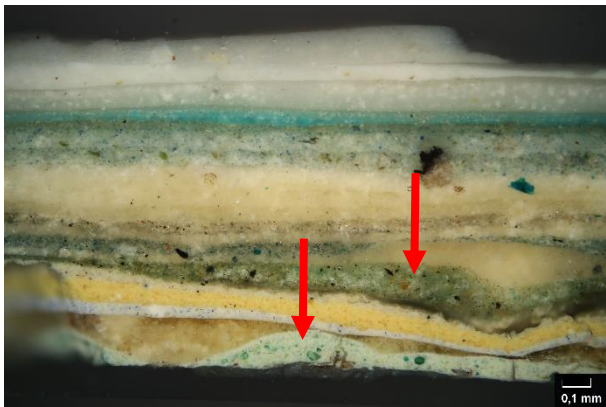


Abb.5-6: Querschliff. Komplexes Schichtpaket; grüne Malschichten, lichtmikroskopisch kein Hinweis auf Schweinfurter Grün. OM/POL-UV

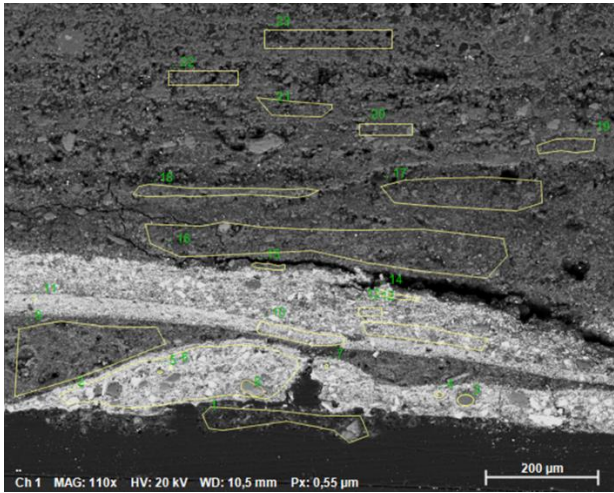
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe WeJS_SG1 –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Spectrum | C | O | Na | Mg | Al | Si | S | Ca | Ti | Fe | Ni | Zn | Ba | Pb |
| .. 1 | 57,07 | 28,95 | | 0,29 | | 0,67 | 3,28 | 8,59 | | | 1,15 | | | |
| .. 2 | 30,02 | 26,27 | | 1,46 | | 2,15 | 8,11 | 2,81 | | 0,72 | 1,04 | 8,79 | 18,65 | |
| .. 3 | 14,82 | 45,96 | 0,35 | 13,24 | 5,52 | 11,22 | | 0,65 | | 6,65 | 1,00 | 0,59 | | |
| .. 4 | 33,26 | 27,58 | 0,45 | 4,11 | 1,09 | 3,84 | | 5,75 | 1,18 | 1,89 | 1,02 | 5,43 | 14,39 | |
| .. 5 | 15,07 | 43,98 | 0,66 | 12,38 | 1,31 | 16,87 | | 3,41 | | 5,26 | 1,06 | | | |
| .. 6 | 6,99 | 31,46 | | | | | 11,70 | | | | 1,58 | | 48,26 | |
| .. 7 | 27,37 | 38,80 | 0,26 | | | 6,87 | 1,73 | 18,04 | | | 1,15 | 3,06 | 2,71 | |
| .. 8 | 13,87 | 40,69 | 0,67 | 8,14 | 1,14 | 17,29 | | 12,66 | 0,62 | 3,85 | 1,08 | | | |
| .. 9 | 39,50 | 37,21 | | | | 0,42 | 8,01 | 13,72 | | | 1,14 | | | |
| .. 10 | 36,70 | 21,29 | | | | 0,14 | 9,82 | 0,77 | | | 1,00 | 10,65 | 19,62 | |
| .. 11 | 37,77 | 17,69 | 0,93 | | | | 10,46 | 1,22 | | | 1,03 | 12,70 | 18,20 | |
| .. 12 | 36,59 | 26,11 | | 0,30 | 0,57 | | 8,78 | 2,69 | | | 1,08 | 5,33 | 18,54 | |
| .. 13 | 32,00 | 26,34 | | | 0,74 | 0,80 | 5,48 | 2,56 | | 0,64 | 1,28 | 6,45 | 20,17 | 3,52 |
| .. 14 | 34,42 | 22,75 | | 0,00 | 0,86 | 0,90 | 3,19 | 0,00 | | 0,85 | 0,00 | 8,55 | 11,45 | 17,03 |
| .. 15 | 38,22 | 37,41 | | 1,50 | | | 7,84 | 11,57 | | | 1,11 | 1,55 | 0,79 | |
| .. 16 | 39,68 | 37,26 | | 4,51 | 0,72 | 1,92 | 0,72 | 12,74 | | 0,78 | 1,14 | 0,52 | | |
| .. 17 | 40,97 | 38,22 | | 5,12 | | 0,55 | 0,74 | 13,37 | | | 1,03 | | | |
| .. 18 | 25,80 | 48,69 | | 8,37 | 0,89 | 1,43 | 0,92 | 13,04 | | | 0,87 | | | |
| .. 19 | 30,05 | 45,74 | | 7,01 | | 0,52 | 0,94 | 14,62 | | | 1,13 | | | |
| .. 20 | 29,11 | 44,27 | | 3,86 | 4,58 | 5,50 | | 11,16 | | 0,35 | 1,16 | | | |
| .. 21 | 35,83 | 40,81 | | 7,29 | 0,57 | 2,80 | 0,70 | 10,85 | | | 1,14 | | | |
| .. 22 | 39,10 | 38,45 | | 3,99 | | 0,97 | 0,80 | 15,54 | | | 1,15 | | | |
| .. 23 | 37,35 | 41,30 | | 6,97 | | 0,92 | 0,47 | 11,85 | | | 1,14 | | | |
| Mean | 31,81 | 35,10 | 0,55 | 5,51 | 1,61 | 3,82 | 4,71 | 8,32 | 0,62 | 2,33 | 1,06 | 5,78 | 17,28 | 10,28 |
| Sigma | 10,98 | 8,84 | 0,25 | 3,90 | 1,74 | 5,30 | 3,95 | 5,96 | 0,00 | 2,34 | 0,27 | 4,11 | 12,93 | 9,55 |
| SigmaMean | 2,29 | 1,84 | 0,05 | 0,81 | 0,36 | 1,10 | 0,82 | 1,24 | 0,00 | 0,49 | 0,06 | 0,86 | 2,70 | 1,99 |

Interpretation:

KEIN Schweinfurter Grün als Grünpigment verwendet

KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe WeJS_SG2 – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

BILDDOKUMENTATION

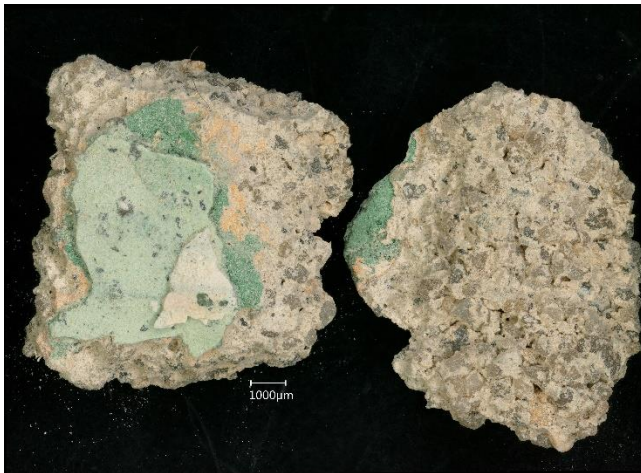


Abb. 1: Partikelprobe 1 – Ober- und Unterseite.
Mehrere Farbschichten auf Kalkmörtel. DM

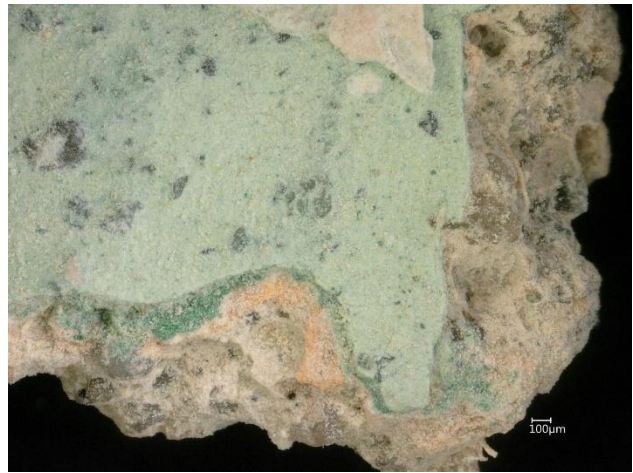


Abb. 2: Partikelprobe 2 - Oberseite: Detail der Malschichten.DM

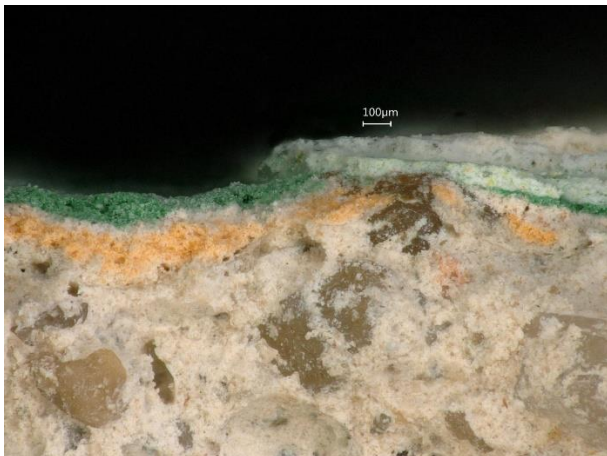


Abb. 3: Partikelprobe 1 – Querbruch. Mehrere Farbschichten liegen auf Kalkmörtel auf. DM

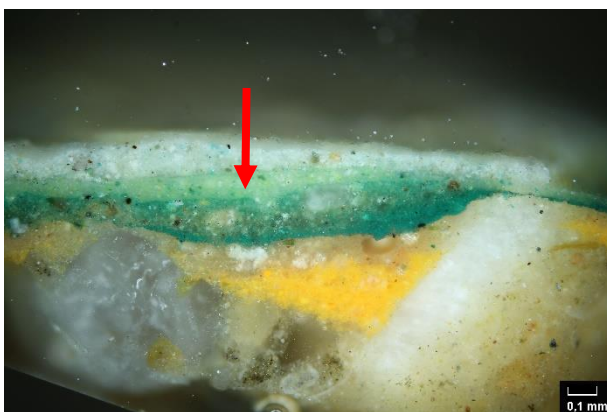


Abb.4-5: Querschliff. grüne Malschichten, lichtmikroskopisch kein Hinweis auf Schweinfurter Grün. OM/DF-UV

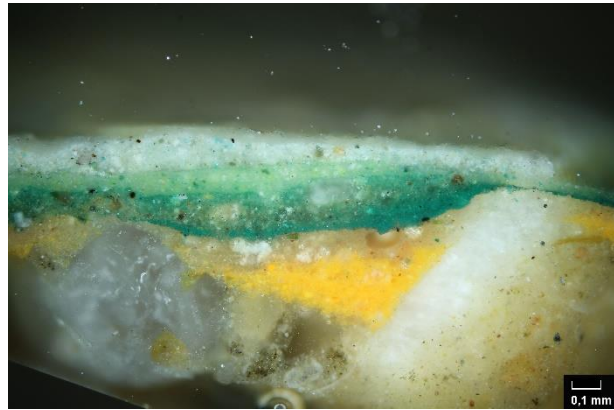
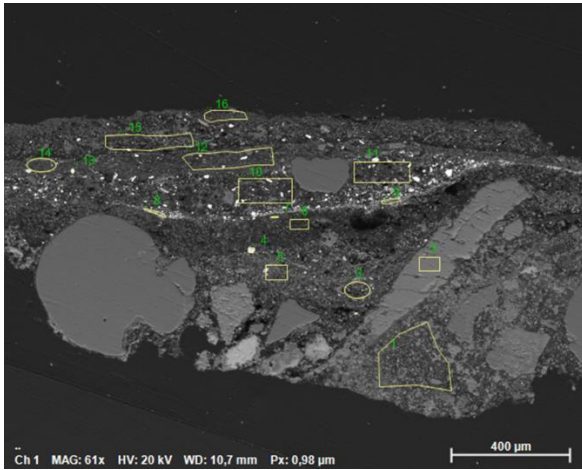
KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe WeJS_SG2 –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| Spectrum | C | O | Na | Mg | Al | Si | S | K | Ca | Cr | Fe | Ni | Zn | Ba | Pb |
| .. 1 | 35,17 | 39,60 | | 0,96 | 2,04 | 3,74 | | 0,75 | 15,43 | | 1,09 | 1,22 | | | |
| .. 2 | 5,97 | 46,30 | | | 8,19 | 24,08 | | | | | | 1,34 | | | |
| .. 3 | 50,41 | 31,92 | | | | 0,64 | 2,39 | | 12,32 | | 0,45 | 0,92 | | 0,95 | |
| .. 4 | 42,73 | 16,89 | | | | | | | 1,03 | 5,13 | | 1,54 | | | 32,68 |
| .. 5 | 46,51 | 31,40 | | | 0,82 | 0,93 | 1,24 | | 14,08 | | 0,68 | 0,91 | | 1,23 | 2,21 |
| .. 6 | 57,99 | 29,46 | | 2,34 | | 0,74 | | | 7,99 | | 0,38 | 1,10 | | | |
| .. 7 | 20,55 | 42,87 | | 2,73 | 6,71 | 16,59 | | 1,69 | 0,41 | | 6,49 | 1,23 | 0,73 | | |
| .. 8 | 39,57 | 27,34 | | 0,53 | 1,96 | 1,86 | 4,39 | | 1,96 | | 0,29 | 0,89 | 3,79 | 17,43 | |
| .. 9 | 52,36 | 21,39 | 0,34 | | 0,82 | 1,17 | 3,23 | | 0,96 | | | 0,97 | 4,26 | 14,51 | |
| .. 10 | 49,98 | 30,98 | | 2,07 | 0,81 | 1,77 | 0,92 | | 7,58 | | 0,80 | 0,99 | 0,54 | 3,56 | |
| .. 11 | 49,87 | 31,54 | | 1,57 | 0,89 | 2,67 | 1,06 | | 7,27 | | 0,45 | 0,92 | | 3,77 | |
| .. 12 | 46,25 | 31,82 | | 0,70 | 0,36 | 0,74 | 0,49 | | 16,46 | | 0,49 | 1,05 | | 1,63 | |
| .. 13 | 13,99 | 29,85 | | | | | 10,90 | | 0,56 | | | 1,23 | | 43,47 | |
| .. 14 | 44,13 | 32,99 | | 0,62 | | 0,53 | 0,30 | | 18,81 | | 0,43 | 1,21 | | 0,99 | |
| .. 15 | 47,80 | 32,43 | | 5,31 | | 0,43 | 0,49 | | 11,67 | | 0,32 | 1,08 | | 0,49 | |
| .. 16 | 46,48 | 33,21 | | 0,49 | | 0,52 | 0,15 | | 18,03 | | | 1,12 | | | |
| Mean | 40,61 | 31,87 | 0,34 | 1,73 | 2,51 | 4,03 | 2,32 | 5,52 | 8,97 | 5,13 | 1,08 | 1,11 | 2,33 | 8,80 | 17,44 |
| Sigma | 14,65 | 7,11 | 0,00 | 1,50 | 2,88 | 7,13 | 3,15 | 7,46 | 6,80 | 0,00 | 1,81 | 0,18 | 1,97 | 13,59 | 21,54 |
| SigmaMean | 3,66 | 1,78 | 0,00 | 0,37 | 0,72 | 1,78 | 0,79 | 1,86 | 1,70 | 0,00 | 0,45 | 0,05 | 0,49 | 3,40 | 5,39 |

Interpretation:

KEIN Schweinfurter Grün als Grünpigment verwendet

KDWT DBU Schweinfurter Grün, WeSpH_1 – Bilddokumentation

Digitalmikroskopie. Keyence, VHX 5000. Optische Licht- und Fluoreszenzmikroskopie: Olympus BX 51

BILDDOKUMENTATION

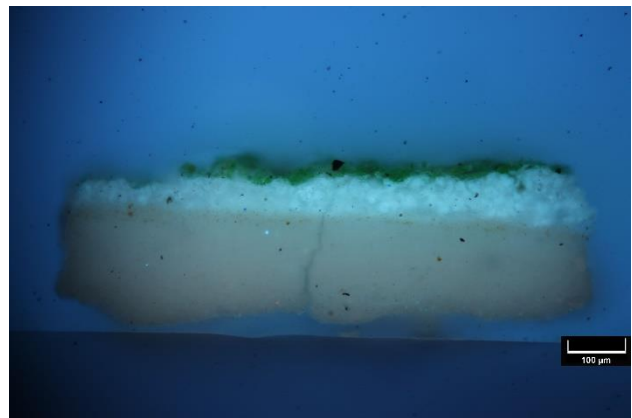
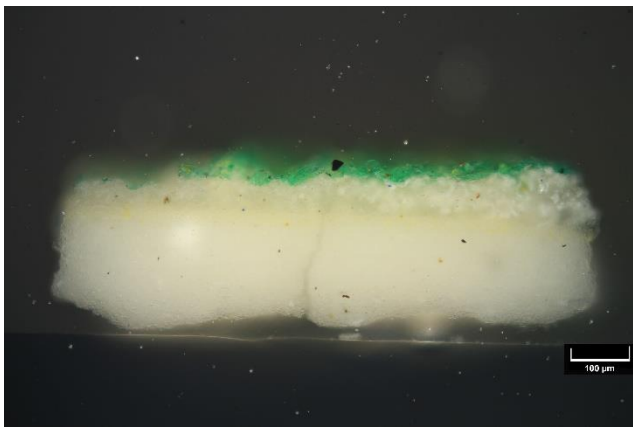


Abb.1-2: Querschliff. grüne Malschicht, lichtmikroskopisch kein Hinweis auf Schweinfurter Grün. OM/POL-UV

Eine grundlegende Charakterisierung des Probenmaterials mittels Digitalmikroskop war nicht möglich, da das fragile Material zur Sicherung der Grünen Schicht auf Tesafilm geklebt war.

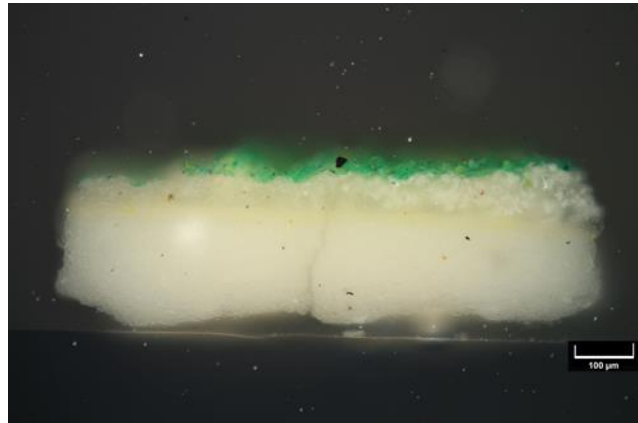
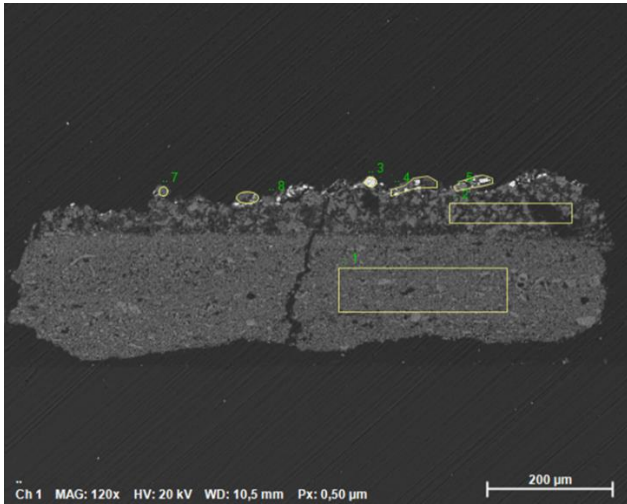
KDWT DBU Schweinfurter Grün, WeSpH_1 –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.

ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Querschliff mit lichtmikroskopischem Vergleich:



Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

| Normierte Massekonzentration [%] | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| Spectrum | C | O | Mg | Al | Si | S | K | Ca | Fe | Ni | Ba |
| .. 1 | 27,95 | 41,78 | | | 0,47 | | | 27,30 | | 2,49 | |
| .. 2 | 44,07 | 36,81 | 0,66 | | 0,48 | | | 15,83 | | 2,15 | |
| .. 3 | 26,22 | 24,37 | | | | 8,65 | | | | 2,11 | 38,65 |
| .. 4 | 40,33 | 33,36 | | 1,80 | 2,51 | 3,22 | 0,27 | 6,62 | 1,13 | 2,11 | 8,66 |
| .. 5 | 35,57 | 32,46 | 0,89 | 1,15 | 2,04 | 2,80 | 0,72 | 8,21 | 0,68 | 2,12 | 13,37 |
| .. 7 | 19,09 | 46,06 | 1,01 | 10,35 | 14,81 | | 0,53 | 0,60 | 4,62 | 2,06 | 0,87 |
| .. 8 | 42,45 | 35,17 | | 4,20 | 4,23 | 1,10 | | 5,24 | 1,16 | 1,94 | 4,51 |
| Mean | 33,67 | 35,72 | 0,86 | 4,37 | 4,09 | 3,94 | 0,50 | 10,63 | 1,90 | 2,14 | 13,21 |
| Sigma | 9,43 | 6,96 | 0,18 | 4,19 | 5,44 | 3,27 | 0,22 | 9,56 | 1,83 | 0,17 | 14,97 |
| SigmaMean | 3,56 | 2,63 | 0,07 | 1,59 | 2,05 | 1,24 | 0,08 | 3,61 | 0,69 | 0,06 | 5,66 |

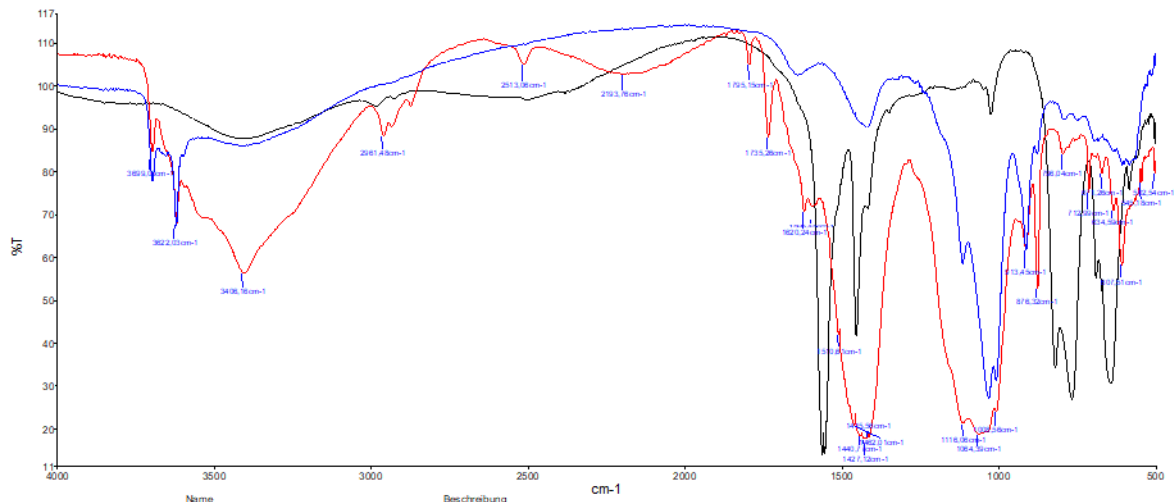
Interpretation:

KEIN Schweinfurter Grün als Grünpigment verwendet

KDWT DBU Schweinfurter Grün, WeSpH_1 – Verbindungsanalyse (FTIR)

FTIR Mikrospektrometrie; Diamantzellenpräparate; Messung in Transmission
PerkinElmer Frontier Spotlight 400.

Grüne Malschicht:



Name: Schweinfurter Grün 294b Sattlerpigmente Diamantzelle_02
 Beschreibung: Sample 066 By Student date Montag, März 15 2021
 Name: WeSpH_S2
 Beschreibung: Sample 527 By Student date Donnerstag, Juni 24 2021
 Name: WeSpH_S4
 Beschreibung: Sample 535 By Student date Donnerstag, Juni 24 2021

KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe NOS-SG –Zusammensetzung (REM)

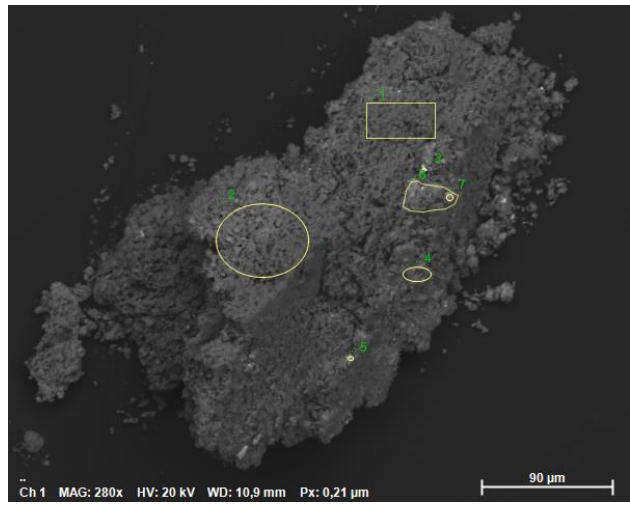
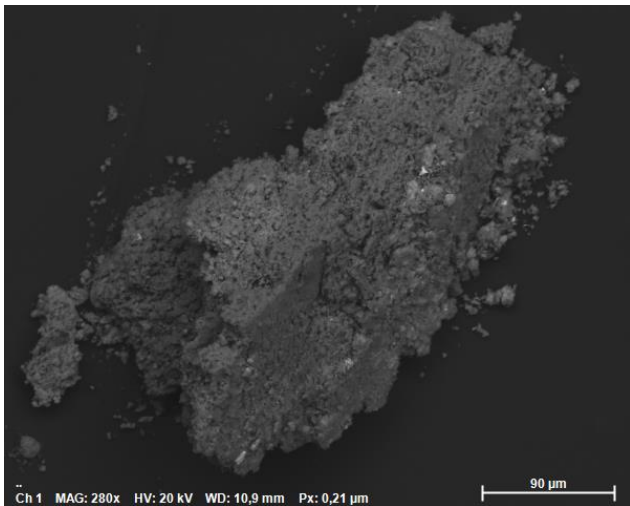
Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.



ANALYSENDOKUMENTATION:

REM-Abbildung Einzelpartikel:



Massekonzentration (Sputtermaterial Ni):

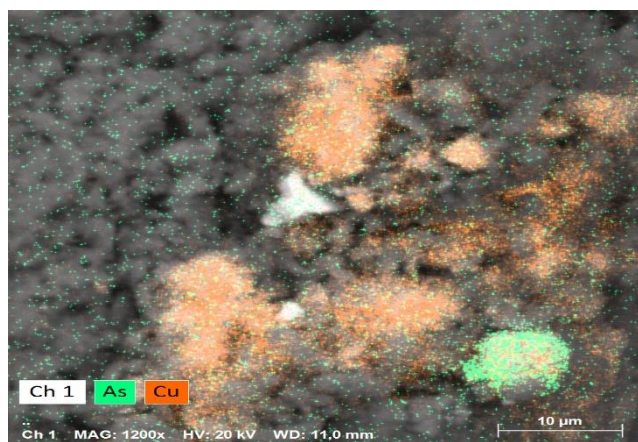
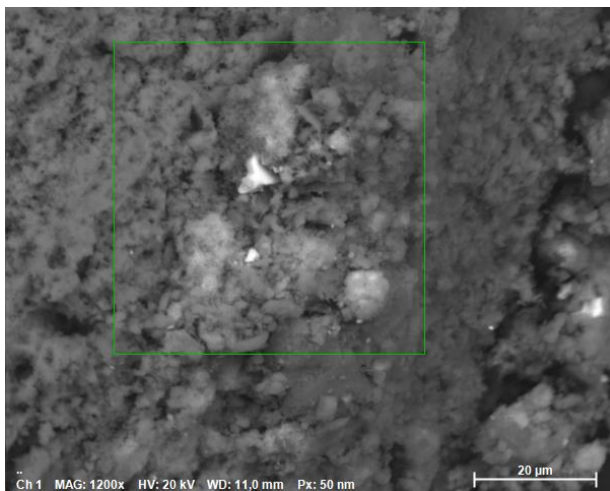
Normierte Massekonzentration [%]

| Spectrum | C | O | Si | S | Cl | Ca | Fe | Cu | As | Ba |
|-----------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| .. 1 | 26,80 | 27,75 | | 1,20 | | 43,24 | | 1,00 | | |
| .. 2 | 23,48 | 39,08 | | 1,06 | | 28,14 | | 8,25 | | |
| .. 3 | 13,43 | 33,90 | | 8,50 | | 3,71 | | 2,49 | | 37,98 |
| .. 4 | 57,82 | 7,22 | | | | 16,52 | | 18,44 | | |
| .. 5 | 48,40 | 7,45 | | | | 22,32 | 21,10 | 0,74 | | |
| .. 6 | 25,12 | 19,16 | | 3,02 | 0,44 | 22,29 | | 27,06 | 2,91 | |
| .. 7 | 30,06 | 24,60 | 0,60 | 1,77 | 0,27 | 4,40 | | 23,56 | 14,73 | |
| Mean | 32,16 | 22,74 | 0,60 | 3,11 | 0,36 | 20,09 | 21,10 | 11,65 | 8,82 | 37,98 |
| Sigma | 15,44 | 12,30 | 0,00 | 3,11 | 0,12 | 13,77 | 0,00 | 11,21 | 8,36 | 0,00 |
| SigmaMean | 5,84 | 4,65 | 0,00 | 1,18 | 0,04 | 5,20 | 0,00 | 4,24 | 3,16 | 0,00 |

Interpretation:

Probenmaterial sehr fragil und nur ein winziger Partikel, keine Querschliffpräparation oder weitere Untersuchungen möglich. Nachweis SG lediglich an einer Stelle in einem Pigmentkorn, kann verschleppt sein, Nachweis nicht zuverlässig möglich

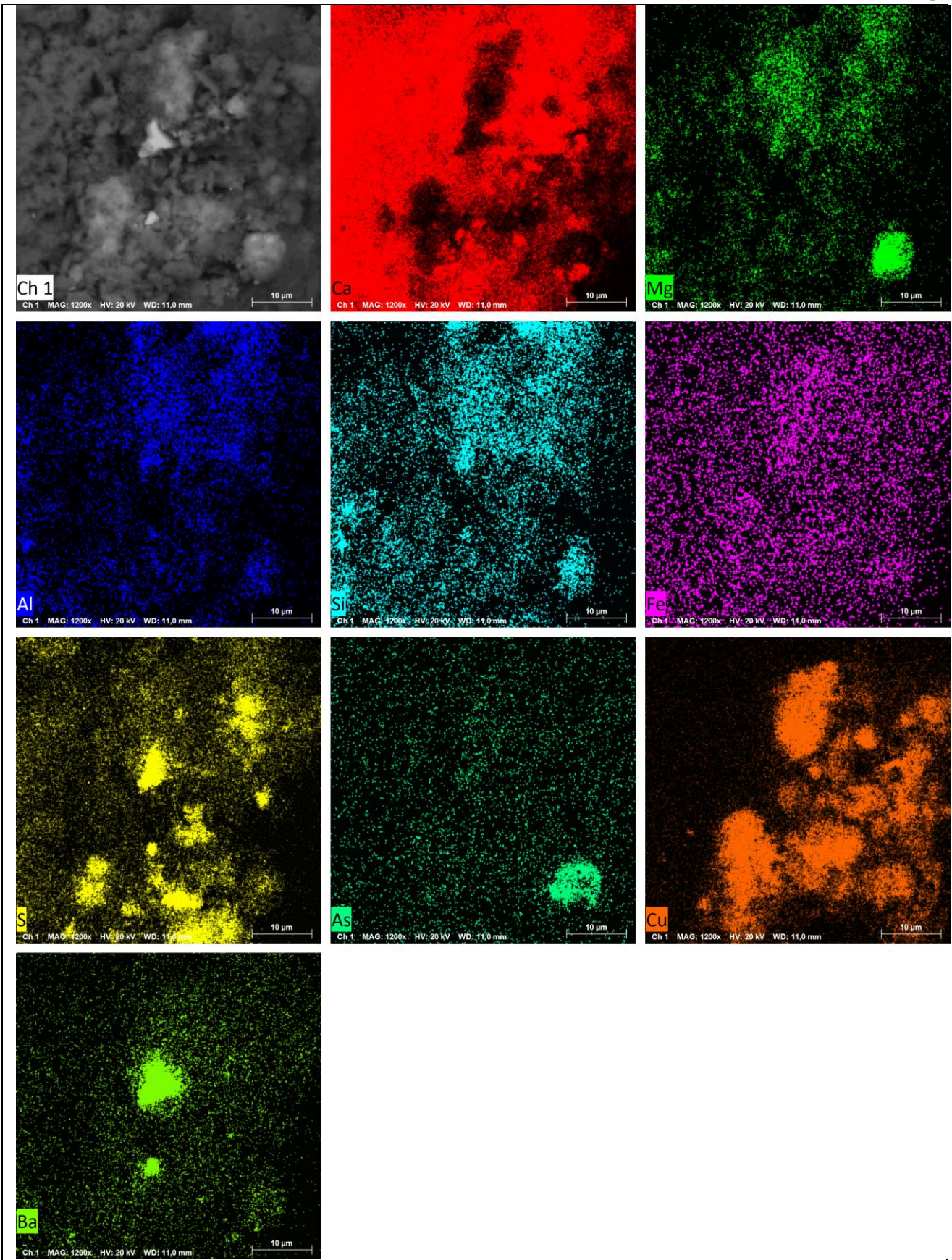
Elementverteilung (Elementüberlagerung):



KDWT DBU Schweinfurter Grün, Probe NOS-SG –Zusammensetzung (REM)

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse. REM: Philips, Modell XL40.

EDS: Fa. Bruker, Modell AXS X-Flash Detektor 5010.



Arbeitssicherheit mit Proben, die Schweinfurter Grün enthalten könnten

Beim Verdacht auf Schweinfurter Grün, in einem Raum oder Ausstattungstück, muss bei der Probenentnahme sowie bei der Analyse im Fachlabor mit besonderer Vorsicht vorgegangen werden. Dabei ist zu beachten, dass möglichst wenig Staub entsteht, der die Arsenverbindung im Raum verteilt. Die Probenentnahme sollte nur durch geschultes Fachpersonal (Restauratoren/Fachlabore) erfolgen. Persönliche Schutzausrüstung, vor allem ein geeigneter Mund-Nasenschutz, ist dringend zu empfehlen. Das Probenmaterial ist in luftdicht verschließbare Gefäße oder Tüten zu lagern und zu transportieren, bzw. zum Labor zu schicken. Ein Hinweis auf die mögliche Toxizität des Probenmaterials ist anzubringen. Hierfür sind die folgenden Gefahrensymbole zu verwenden:



Im Labor sind beim Umgang mit dem Probenmaterial entsprechende Vorkehrungen zu treffen.

Grundsätzlich sind die Empfehlungen des Stoffdatenblattes zur Reinsubstanz „Kupfer(II)-arsenitacetat“ des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) zu beachten. Der aktuell geltende Stand ist abrufbar in der IFA GESTIS-Stoffdatenbank unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=570168>.

Zusammenfassend ist auch bei Realproben die Gefährdung durch Inhalieren von arsenhaltigen Partikeln am größten. Dennoch sollte auch ein direktes Berühren von Probenmaterial mit Schweinfurter Grün vermieden werden. Um dem Inhalieren entgegenzuwirken, ist ein entsprechender Mund-Nasenschutz zu tragen und/oder im Abzug zu arbeiten. Weiterhin ist für eine gute Belüftung des Raumes zu sorgen. Gefäße mit Probenmaterial sollten nicht offenstehen gelassen werden und stets eindeutig gekennzeichnet sein. Beim Hantieren mit den Materialproben ist Staubbildung möglichst zu vermeiden. Der Arbeitsplatz ist nach der Verarbeitung gründlich zu reinigen. Behälter mit Probenresten sind wiederum eindeutig zu kennzeichnen und dicht geschlossen zu halten.

Handlungsleitfaden zum Umgang mit historischen Grünfassungen bei Verdacht auf Schweinfurter Grün



Verdacht äußern

Das arsenhaltige Grünpigment Schweinfurter Grün fand vielfach seine Anwendung bei Wandfassungen, Tapeten und an mobilem Kunstgut des 19. und frühen 20. Jahrhunderts. An Objekten oder Gestaltungsphasen mit grünen Fassungen aus dieser Zeitepoche, ist dem Verdacht auf Schweinfurter Grün nachzugehen. Das Pigment kann dabei als reines Pigment in einem Bindemittel oder in Ausmischungen mit anderen Pigmenten vorliegen. Generell gilt: Es muss bei grünen Fassungen des 19. und 20. Jahrhunderts der Verdacht auf Schweinfurter Grün geäußert werden und ein Nachweis erfolgen. Schon bei der Entnahme von Probenmaterial besteht ein gesundheitliches Risiko. Auf das Tragen der notwendigen Sicherheitsausrüstung (PSA, Maske, Handschuhe) ist zu achten.



Befund dokumentieren

Der Befund muss schriftlich und bildlich dokumentiert und angezeigt werden. Der Befund ist durch eine entsprechend qualifizierte Fachkraft, beispielsweise einen Restaurator, zu erheben. Die Probe sollte die vollständige Schichtenfolge und ausreichend Material beinhalten. Vor allem bei komplexeren Materialaufbauten mit unterschiedlichen Farbstoffen und Pigmenten kann auf Grund eines vollständigen Malschichtenaufbaus und ausreichend Material in der Analytik das Schweinfurter Grün eindeutig und auch innerhalb der Abfolge identifiziert werden.



Befund analysieren – vor Ort mit tragbaren Analysegeräten

Für eine analytische Charakterisierung vor Ort kann eine handgehaltene RFA (Röntgenfluoreszenzanalytik) angewendet werden. Wichtig bei diesem Messverfahren ist, dass es zu Überlagerungen der Messwerte durch die Anwesenheit anderer Pigmente und Substanzen kommen kann (bspw. Bleiweiß). Weitere Störungen in der Messung sind einzukalkulieren, da die Möglichkeit besteht, dass die Eindringtiefe der Messung nicht nur die oberste, offenliegende Malschicht umfasst, sondern auch in tiefer liegende Malschichten gelangen kann. Die verdächtige Schicht sollte daher im Messfeld freiliegen und nicht überdeckt sein. Die Durchführung und Interpretation der Messungen muss daher von geschultem Fachpersonal durchgeführt werden. Das gilt gleichfalls für die Messungen mit einem mobilen Ramangerät.



Befund analysieren – im Fachlabor

Für die weitere, zielgerichtete Analyse im Fachlabor empfiehlt es sich, die bis dahin vorhandene Befunddokumentation mitzusenden und auf die Restaurierungsgeschichte hinzuweisen. Erstfassungen aber auch Umbaumaßnahmen in der Verwendungszeit von Schweinfurter Grün, d.h. von Beginn des 19. Jh. bis Anfang des 20. Jh., sind hierbei von besonderem Interesse. Die Fragestellung an die Probe ist klar zu formulieren: Liegt ein Befund von Schweinfurter Grün vor? Ist Schweinfurter Grün als Grünpigment nachzuweisen? Diese Angaben sind wichtig, um a) sicherzustellen, dass auch im ausführenden Fachlabor die nötigen Schutzmaßnahmen beim Umgang mit dem Probenmaterial ergriffen werden können und b) eine auf die Fragestellung angepasste Analyseverfahren zur Anwendung kommt.



Umgang mit Befund festlegen - Handlungsempfehlung

Nach einem positiven Schweinfurter Grün Befund ist der weitere Umgang im Objekt festzulegen. Neben dem Schutz vor Arsenexposition aus gesundheitsgefährdenden Gründen sind im Kulturgutbereich immer auch Aspekte für einen denkmalgerechten Umgang und einer möglichen Erhaltung zu berücksichtigen. Erste Priorität hat die Vermeidung der Übertragung arsenhaltiger Bestandteile beispielsweise in Staub, der verwirbelt und aspiriert werden kann, oder in die Raumluft. Es ist eine Gefährdungseinschätzung vorzunehmen. Risiken, die zur Freisetzung von Arsenverbindungen führen können, sind neben der Staubbildung die Entstehung gasförmiger Arsenverbindungen. Eine Maskierung eines offen liegenden Befundes kann einen Staubabtrag verhindern und trägt so zur Risikominimierung bei. Die Wirksamkeit des Vorgehens kann durch eine Staubmessung aus der Raumluft geprüft werden. Die Bildung von flüchtigen Arsenverbindungen benötigt ausreichend Wasser/Feuchte für den Ablauf der notwendigen chemischen Reaktionen. Das Sicherstellen von trockenen Bedingungen behindert somit die mögliche Freisetzung gasförmiger Arsenverbindungen.

ausführliche Informationen: Werner et al. 2019, DBU Az 35408.

https://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2019_017.pdf;

https://www.dbu.de/projekt_35408/01_db_2848.html

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

**Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter
Umgang mit Schweinfurter Grün**
modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung
im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz

Anlage 3 132 Seiten

A3 AP 3 Untersuchungen zu gasförmigen Arsens u.a. durch Pilzwachstum

Bericht zu Untersuchungen zu gasförmigen Arsens u.a. durch Pilzwachstum.....46 S:

An investigation of volatile arsenic compounds in the context of historical paints.....50 S:

REM EDX-Analyseergebnisse zur Staubbeprobung 2022 12 S:

Release of volatile arsenic compounds from historic paints (Vortrag)24 S:



Brandenburgische
Technische Universität
Cottbus - Senftenberg

BTU Cottbus- Senftenberg | Postfach 10 13 44 | 03013 Cottbus

Fakultät Umwelt und Naturwis-
senschaften
Zentrales Analytisches Labor
Konrad-Wachsmann-Allee6
03046 Cottbus

Telefon
(0355) 69 - 2840

Telefax
(0355) 69 - 4181

e-mail
thomas.fischer@tu-cottbus.de

Ihr Zeichen / Ihre Nachricht

Unser Zeichen

Datum

15.03.2023

Umwelt-, denkmal- und sicherheitsgerechter Umgang mit Schweinfurter Grün - Modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz.

AP3

Untersuchungen zu gasförmigen Arsens u.a. durch Pilzwachstum

Abschlussbericht

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Vorarbeiten..... | 3 |
| Untersuchungen an Tapete Schloss Wörlitz..... | 3 |
| MP-AES: Arsenkonzentration im Feststoff..... | 3 |
| REM-EDX Oberseite..... | 3 |
| REM-EDX Unterseite..... | 5 |
| REM Querschnitt..... | 6 |
| Elementmapping Querschnitt..... | 7 |
| Phasenanalyse und Elementprofile..... | 10 |
| Anreicherung flüchtiger As-Verbindungen..... | 11 |
| Mikrobiologische Voruntersuchungen..... | 13 |
| Identifikation flüchtiger As-Verbindungen mittels GC-MS..... | 15 |
| Inkubationsversuche nach Inokulation mit <i>Scopulariopsis brevicaulis</i> | 16 |
| Steigerungsversuche..... | 19 |
| Großplattenversuche..... | 23 |
| Tapeten..... | 23 |
| Putz..... | 27 |
| Relative Luftfeuchte und mikrobielle Aktivität..... | 29 |
| Gebäudearbeiten im Schloss Branitz..... | 29 |
| Feststoffproben..... | 30 |
| Staubproben..... | 32 |
| REM EDX-Untersuchungen..... | 32 |
| AAS-Untersuchungen..... | 34 |
| Schimmelpilzuntersuchungen..... | 35 |
| Probenahme..... | 35 |
| Analyse..... | 35 |
| Raumluftuntersuchungen..... | 37 |
| Modellrechnungen..... | 38 |
| Einleitung..... | 38 |
| Bildung gasförmiger As-Spezies..... | 39 |
| Ermittlung der gebildeten Mineralphasen..... | 40 |
| Synthese des Schweinfurter Grüns..... | 41 |
| Ermittlung der Konzentration der As-Species in der Gleichgewichtslösung..... | 44 |
| Zusammenfassung und Ausblick..... | 45 |
| Anlagen..... | 46 |

Vorarbeiten

Für diese Versuche wurde mit Schweinfurter Grün bedruckte Tapete, die aus dem Haus der Fürstin, Wörlitz stammt und dort schon sichtbar verschimmelt war, genutzt.

Untersuchungen an Tapete Schloss Wörlitz

MP-AES: Arsenkonzentration im Feststoff

Nach HNO_3 -Druckaufschluss der Probe wurde die As-Konzentration im Feststoff mittels MP-AES bestimmt. Die mittlere Arsenkonzentration in der Probe betrug

$$9,71 \pm 3,53 \text{ g kg}^{-1} \text{ As}$$

REM-EDX Oberseite

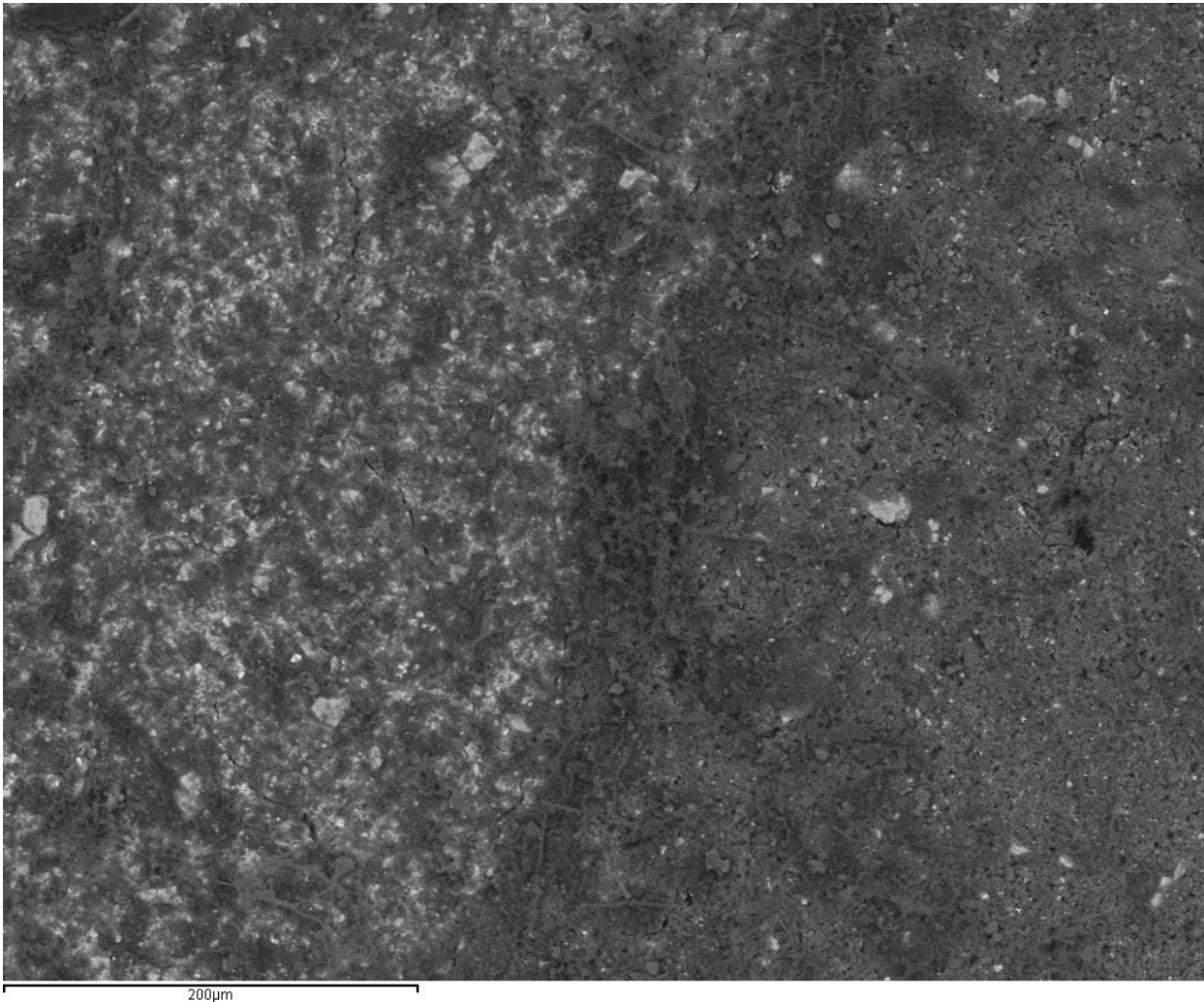


Abb. 1 REM-EDX-Aufnahme der Oberseite

Aufnahmebedingungen:

Vergrößerung: 200 X

Beschleunigungsspannung (kV): 20.00

Probe ist nicht poliert - Röntgenkorrekturen können möglicherweise nicht ausreichend genau sein.

Probe ist beschichtet mit: Kohlenstoff - Dicke (nm): 15.0

Spektrumverarbeitung: Keine Peaks weggelassen

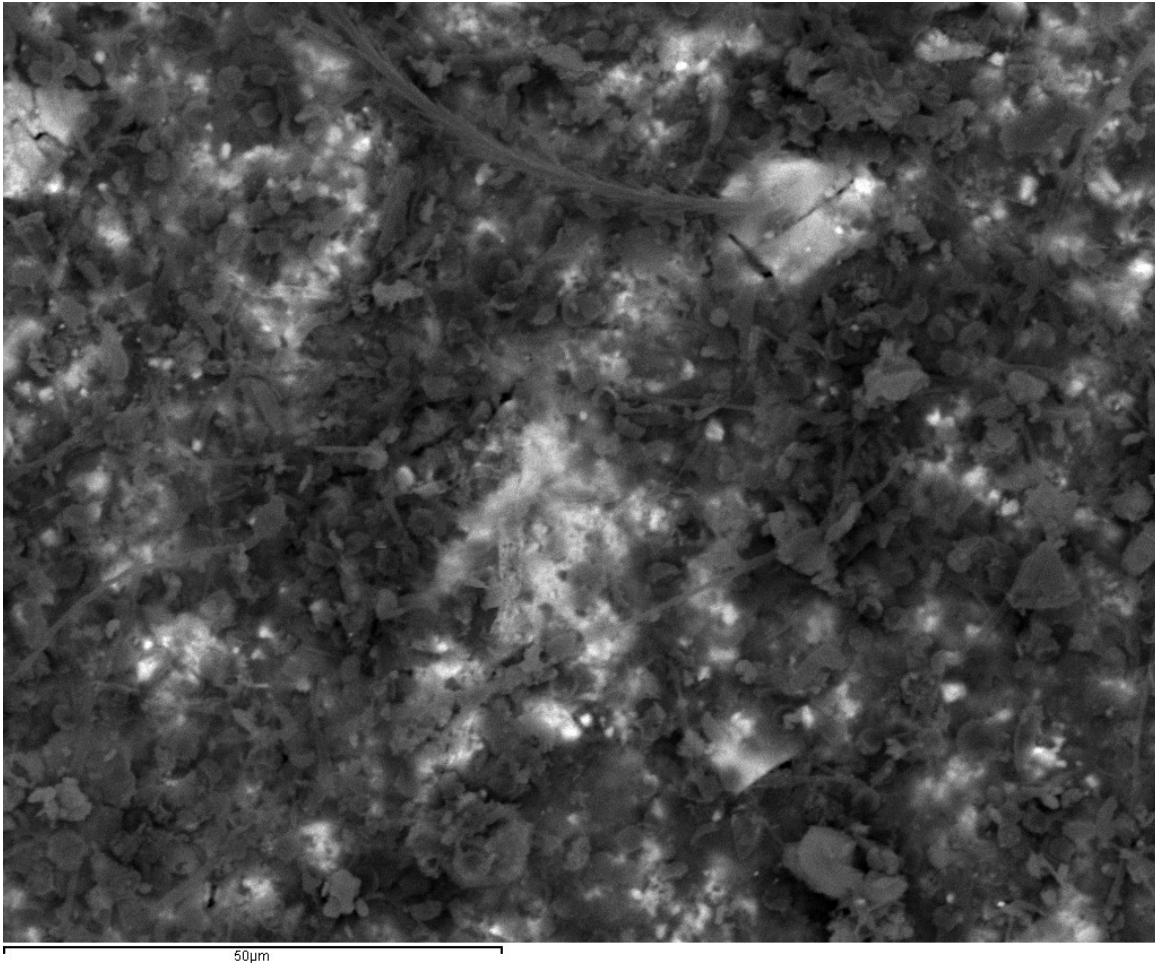


Abb. 2 REM-EDX-Detaillaufnahme der Oberseite

| Element-konzentrationen | Massen% | Massen% SD | Atom% |
|-------------------------|---------|------------|-------|
| O | 51.65 | 0.43 | 75.12 |
| Na | 1.02 | 0.08 | 1.04 |
| Mg | 4.00 | 0.09 | 3.83 |
| Al | 2.12 | 0.06 | 1.83 |
| Si | 8.25 | 0.11 | 6.84 |
| S | 2.82 | 0.10 | 2.05 |
| K | 0.74 | 0.05 | 0.44 |
| Ca | 9.33 | 0.12 | 5.41 |
| Cr | 1.46 | 0.08 | 0.65 |
| Fe | 0.65 | 0.08 | 0.27 |
| Cu | 1.05 | 0.12 | 0.38 |
| Ba | 3.87 | 0.16 | 0.66 |
| Au | 3.24 | 0.27 | 0.38 |
| Pb | 9.80 | 0.30 | 1.10 |

REM-EDX Unterseite

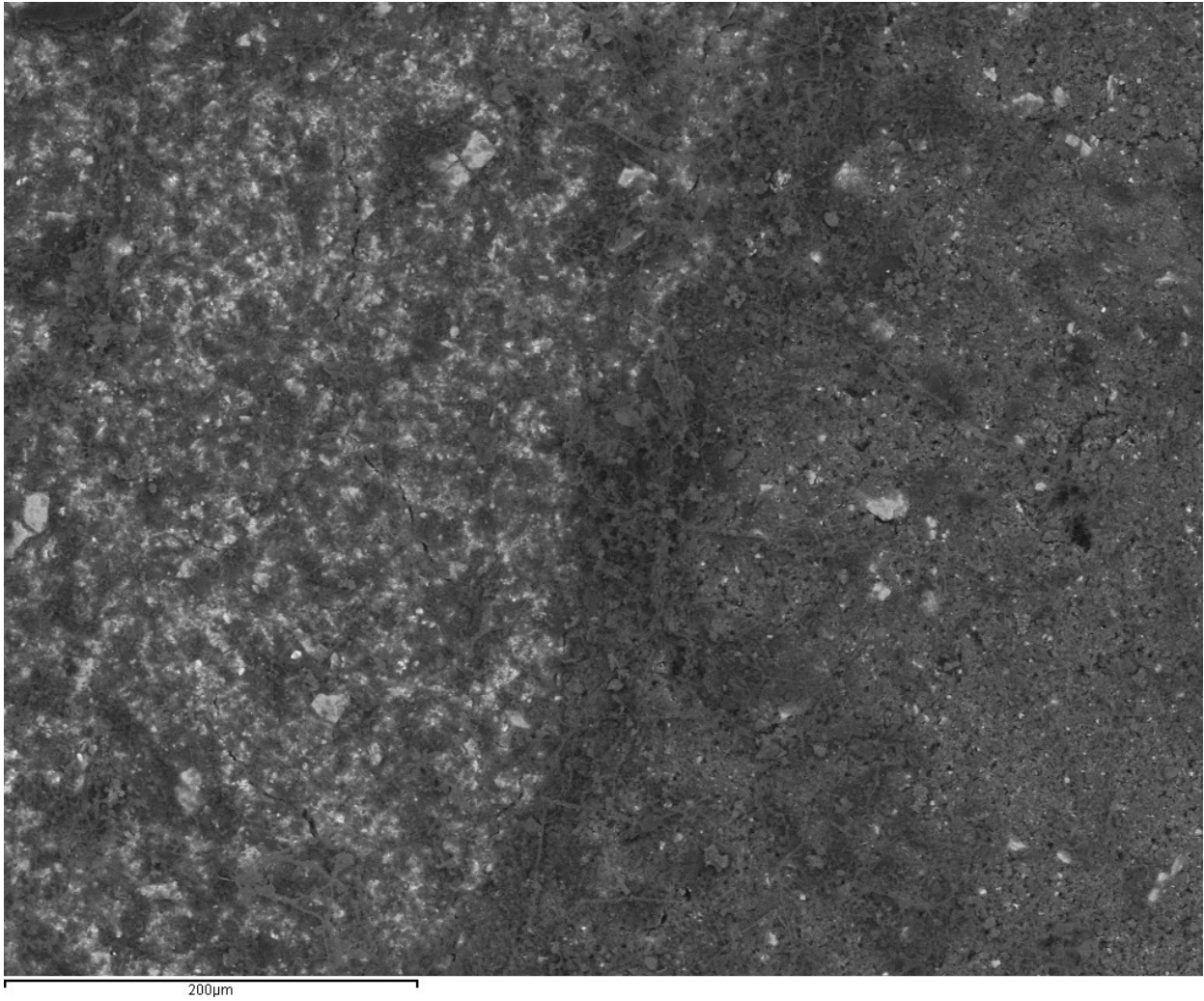


Abb. 3 REM-EDX-Aufnahme der Unterseite

Prozessoption: Alle Elemente analysiert (Normalisiert)

| Element | C | O | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Cu |
|-------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Konzentration (Massen%) | 43.55 | 53.69 | 0.21 | 0.25 | 0.33 | 0.20 | 0.16 | 0.11 | 1.02 | 0.48 |

REM Querschnitt

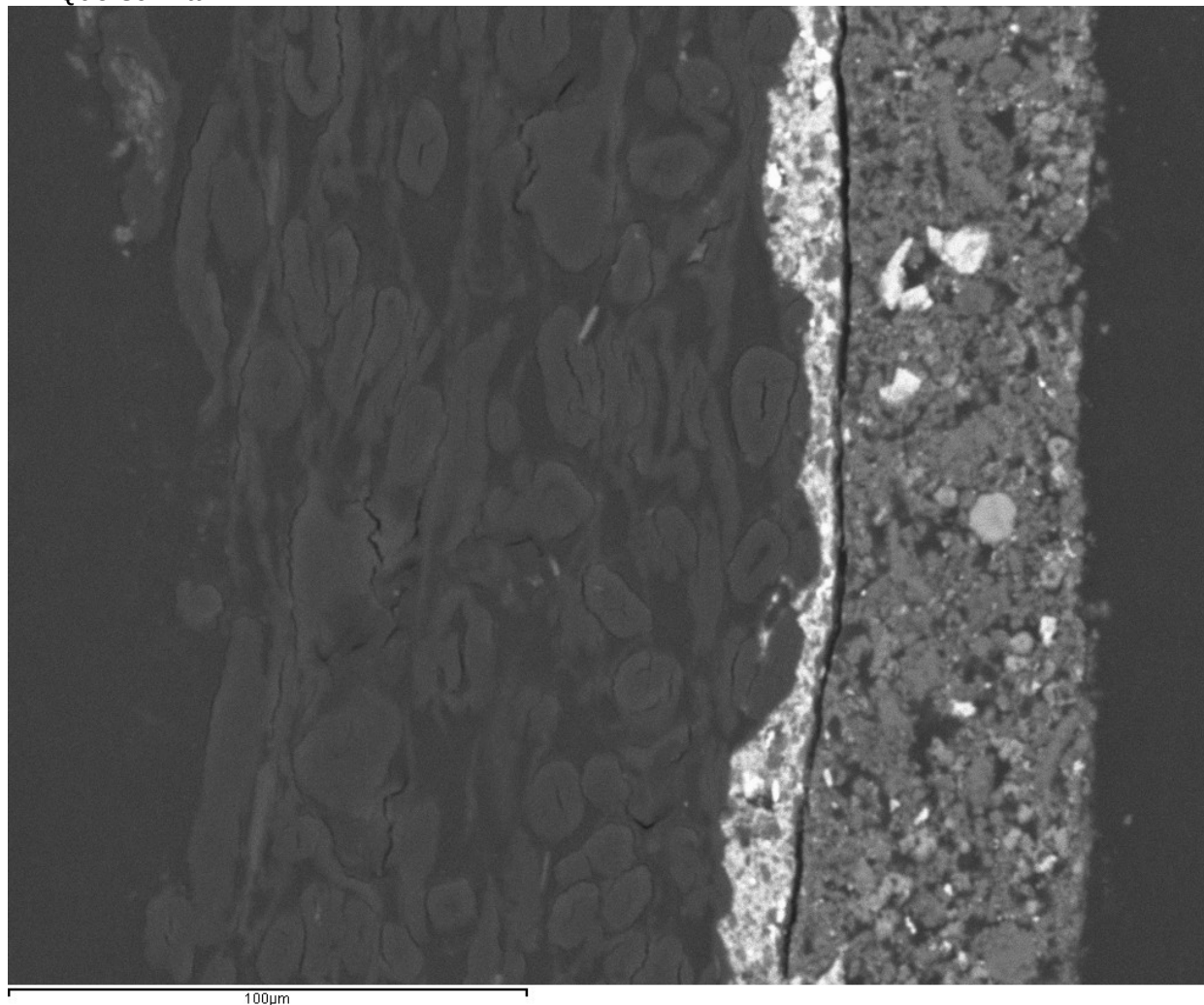
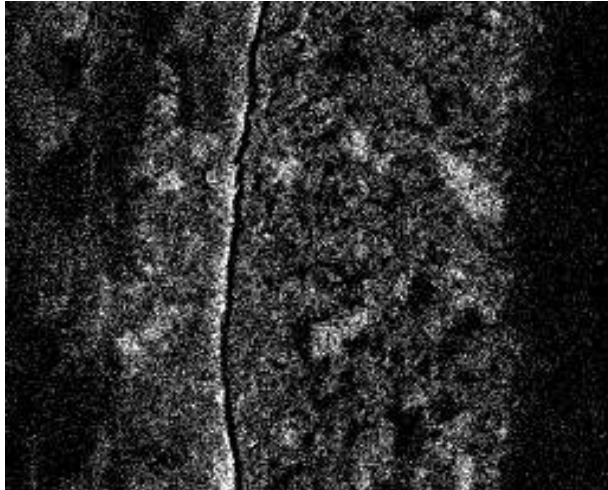


Abb. 4 Aufbau der Tapete im Querschnitt, BSE-Detektion

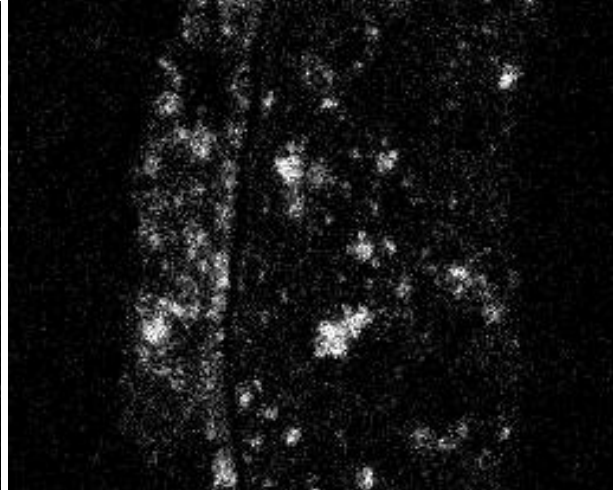
Elementmapping Querschnitt

Am Querschnitt der Probe wurde nach einem Totalelementscreening in 2 Wiederholungen ein Mapping für die Elemente O, Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe, Cu, As, Ba, Au, Pb und Ac durchgeführt.

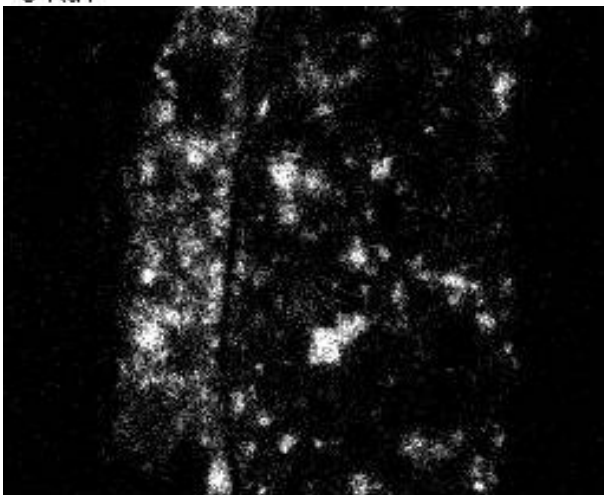
Einzelaufnahmen für jedes Element



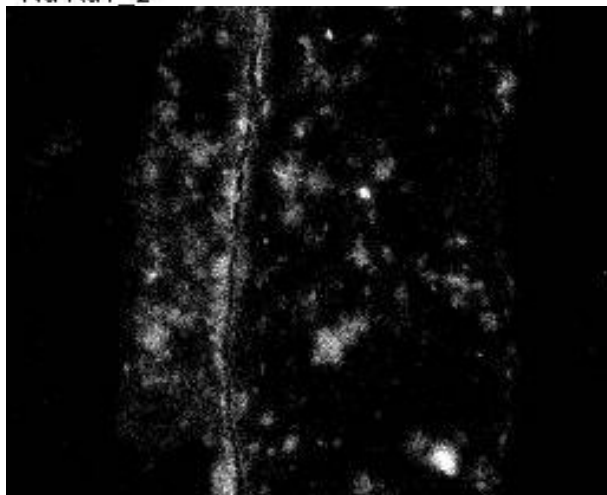
O Ka1



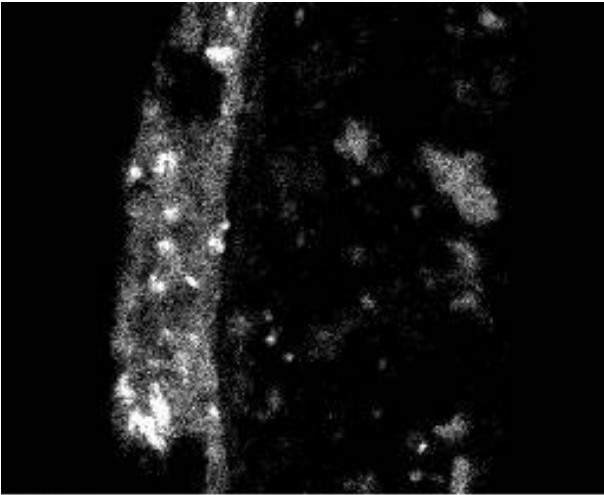
Na Ka1_2



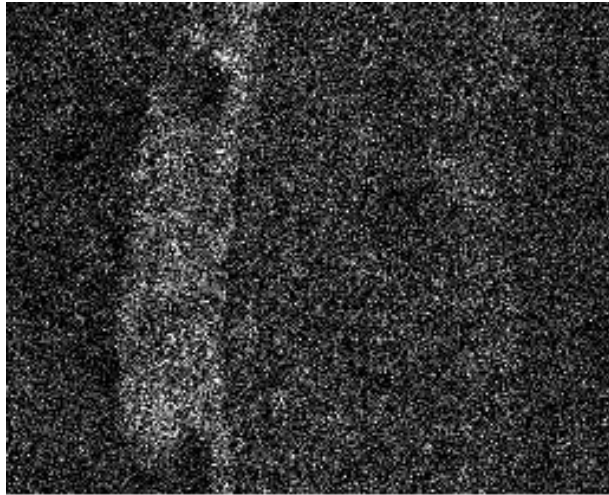
Al Ka1



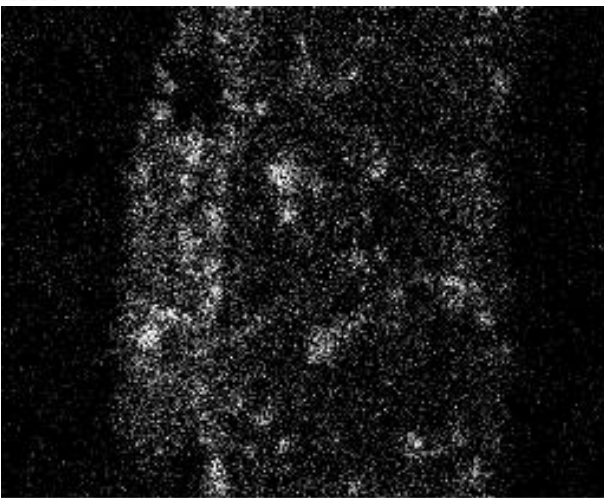
Si Ka1



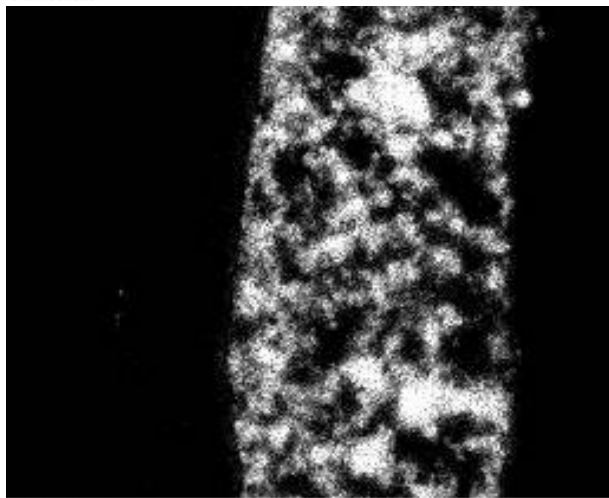
S Kα1



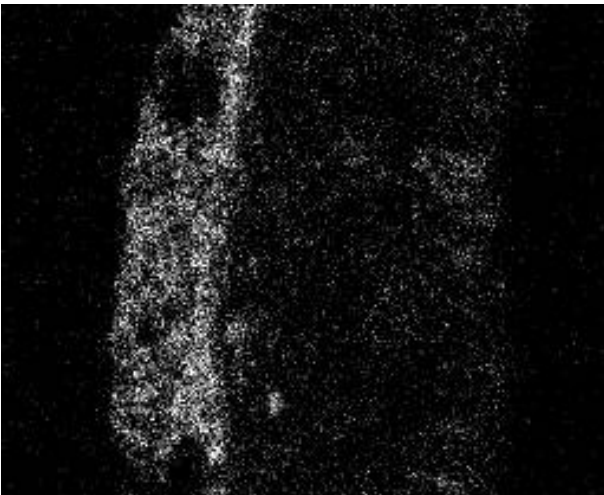
Cl Kα1



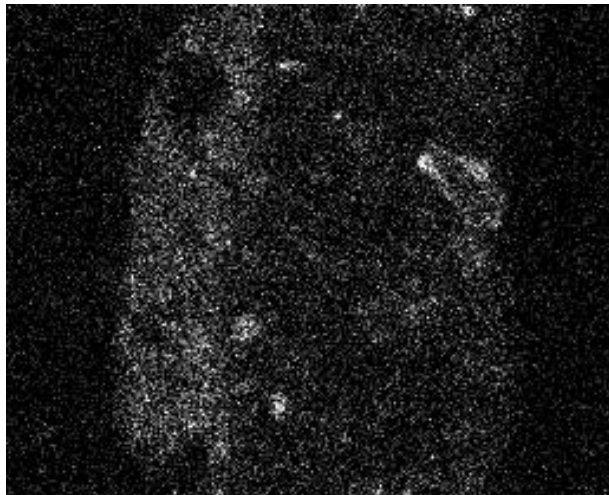
K Kα1



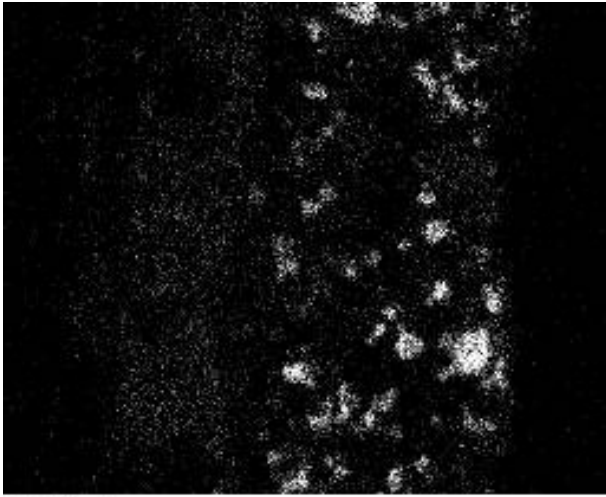
Ca Kα1



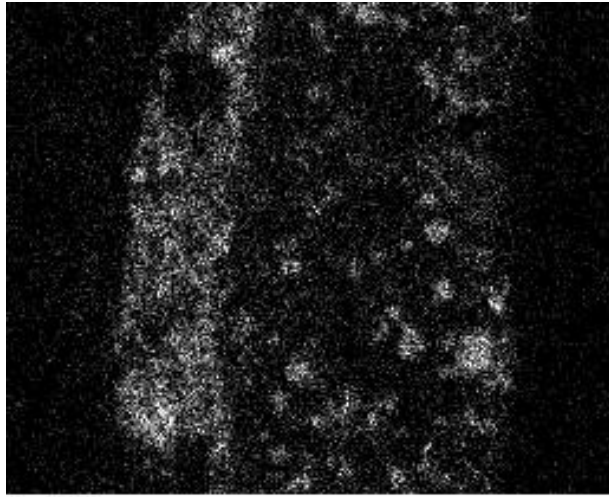
Cr Kα1



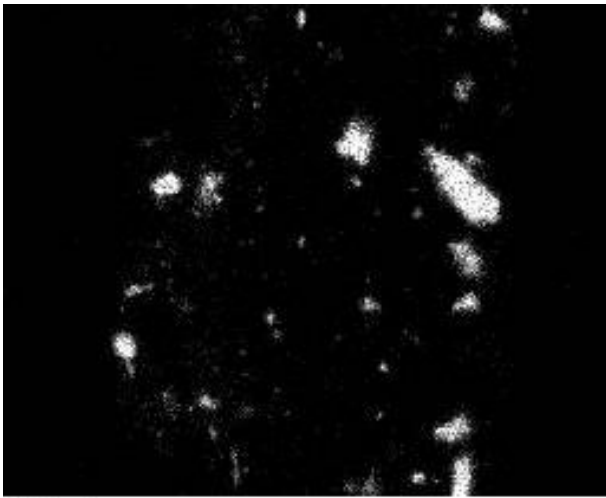
Fe Kα1



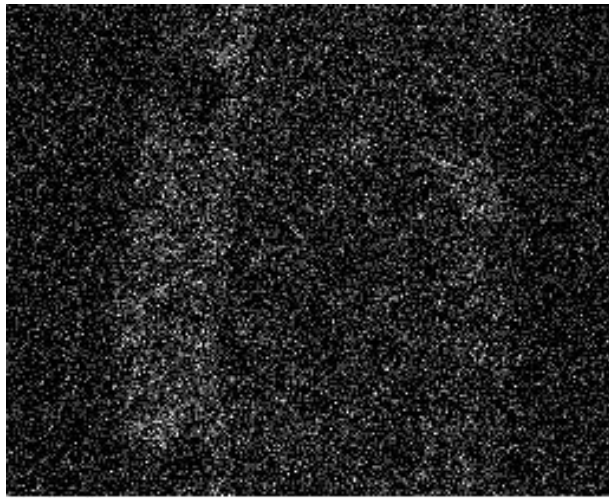
Cu Ka1



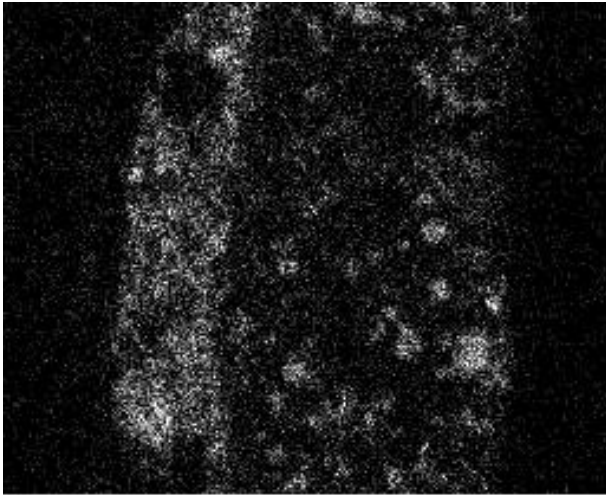
As Ka1



Ba La1

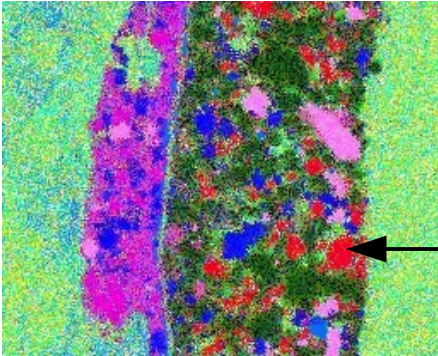


Au La1

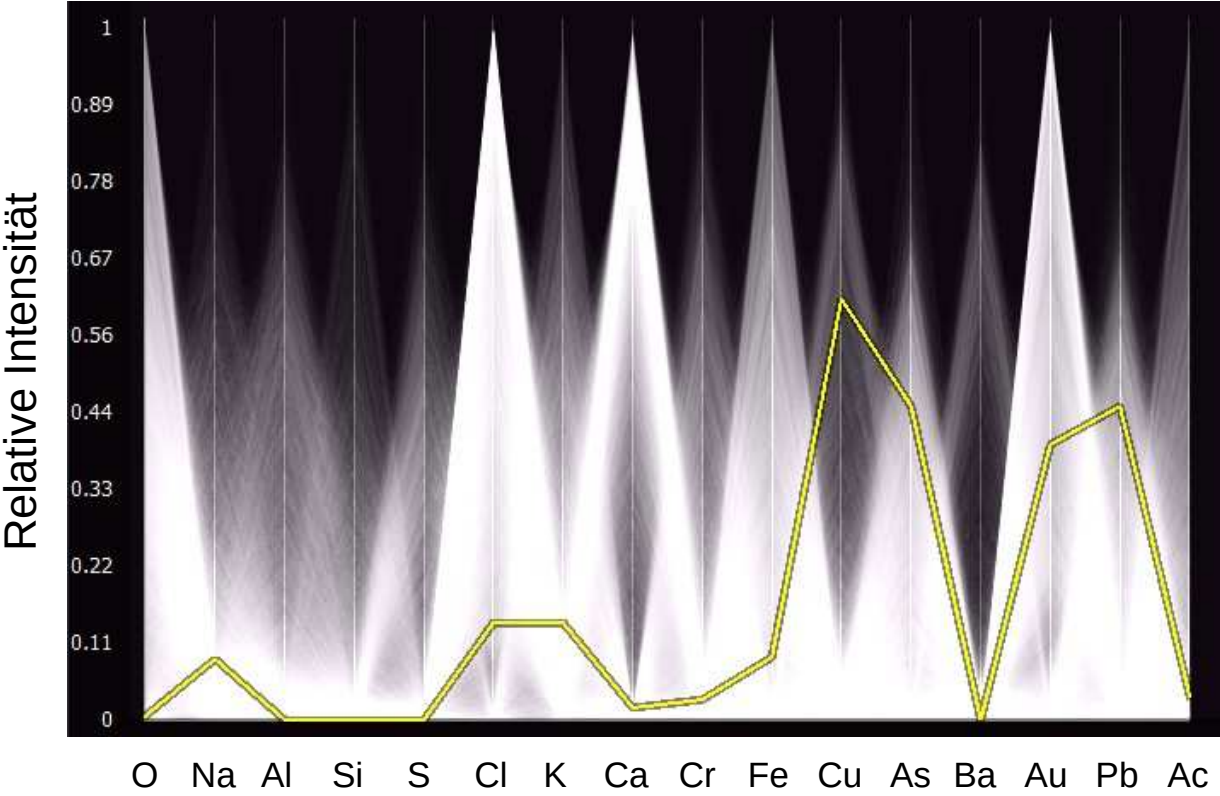


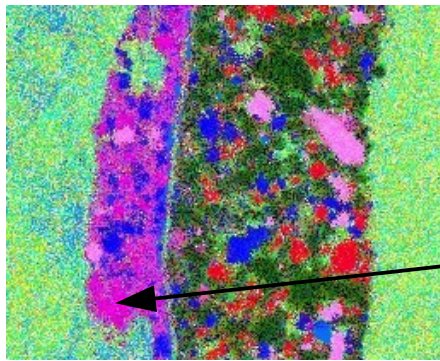
Pb La1

Phasenanalyse und Elementprofile

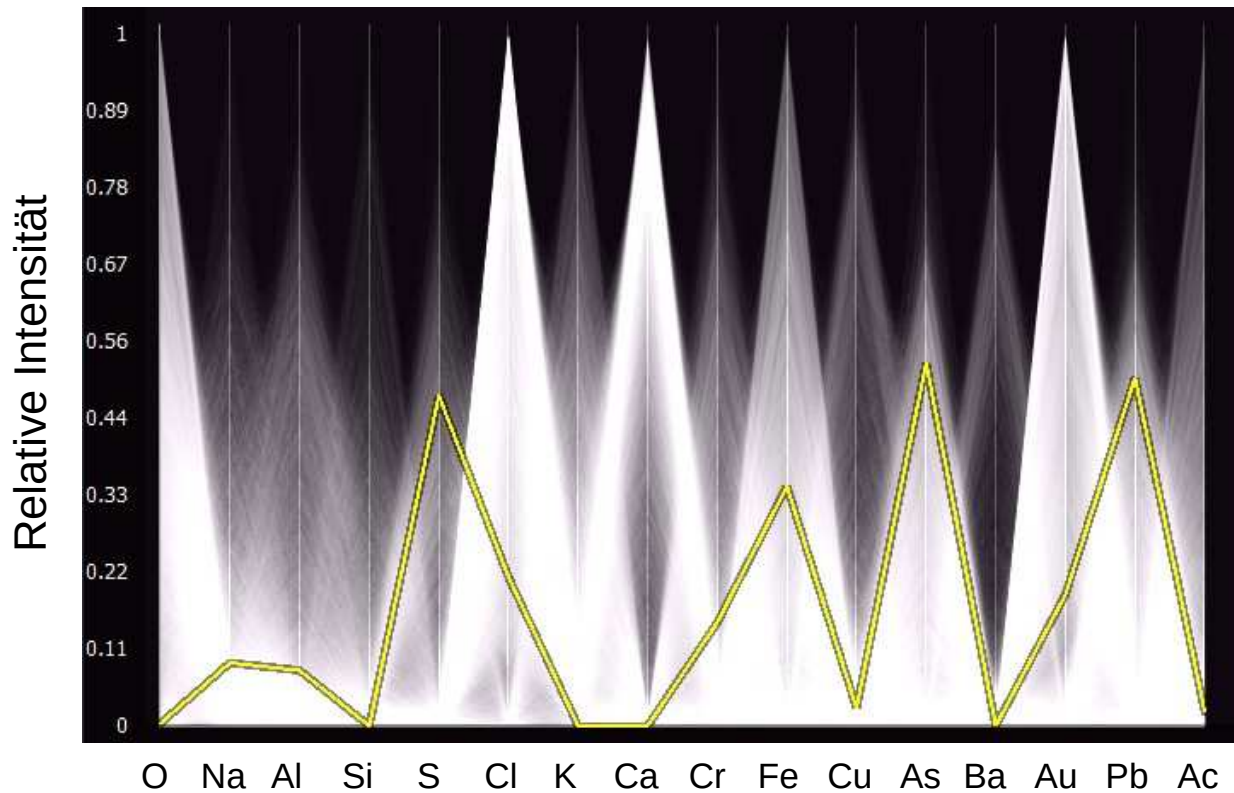


Messpunkt





Messpunkt



Anreicherung flüchtiger As-Verbindungen

Schritt 1: Hierzu wurde zunächst in 50 Anreicherungszyklen à 5 ng As die Eignung von Aktivkohle-Sammelröhrchen zur Adsorption flüchtigen AsH_3 geprüft. Nach doppeltem HNO_3 -Druckaufschluss der Mess- und Kontrollzone des Sammelröhrchens wurde eventuell gebildetes As^{5+} in einem Aliquot der Aufschlusslösung zum As^{3+} reduziert und mittels Hydrid-AAS quantitativ bestimmt. Die Wiederfindungsrate betrug 95%, der Durchbruch des AsH_3 war nach 50 Anreicherungszyklen nicht signifikant. Nach Prüfung der Blindwerte fiel die Entscheidung über die zu favorisierenden Sammelröhrchen zugunsten des Herstellers Dräger. **Es wurde festgestellt, dass der geplante Versuchsaufbau zur Anreicherung und Quantifizierung des As mit einer Bestimmungsgrenze von 5 ng As geeignet ist.**

Schritt 2: Der zu prüfende Versuchsaufbau bestand aus einer Gaswechsel-Inkubationskammer, die über die favorisierten Aktivkohle-Sammelröhrchen bei täglich dreifachem Austausch der Atmosphäre im Verlauf jeweils einer Woche mittels Dosierpumpe entlüftet wurde (Abb. 5). In diesem Schritt wurden Förderraten und -zeiten optimiert. Die Analyse der Sammelröhrchen erfolgte analog zu der im Schritt 1 ausgearbeiteten Methodik. Bei gemeinsamer Inkubation von vier befeuchteten Tapetenresten aus dem Haus der Fürstin in Wörlitz (20 °C, Oberfläche ca. 300 cm²) wurden über einen Gesamtzeitraum von sechs Wochen von ca. 0.1 (in Woche 1) bis ca. 3.5 mg As pro Woche (kumulativ 9.0 mg As) in Form flüchtiger Verbindungen freigesetzt (Abb. 6) und wurde mittels GC-MS bestätigt (Abb. 7). Die Inkubation erfolgte mit den autochthonen Wildstämmen, eine Isolierung einzelner Kulturen oder eine Inokulation mit *Scopulariopsis* erfolgte in diesem Schritt nicht. **Es wurde festgestellt, dass As-Bestandteile aus SG-Fassungen flüchtig und bestimmbar sind.**



Abb. 5 Versuchsaufbau zur Anreicherung flüchtiger As-Verbindungen

Diese beiden Schritte sind im Rahmen einer Masterarbeit vollzogen worden, die als Anlage 1 beigefügt ist.

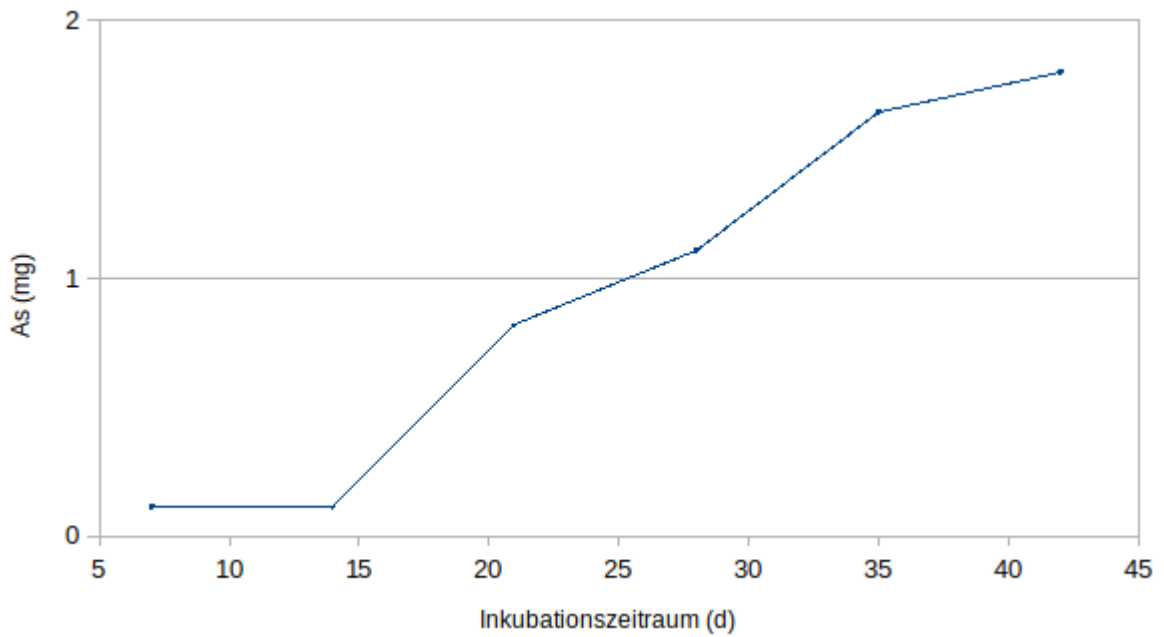


Abb. 6 Kumulative As-Freisetzung im Inkubationszeitraum von 43 Tagen, AAS

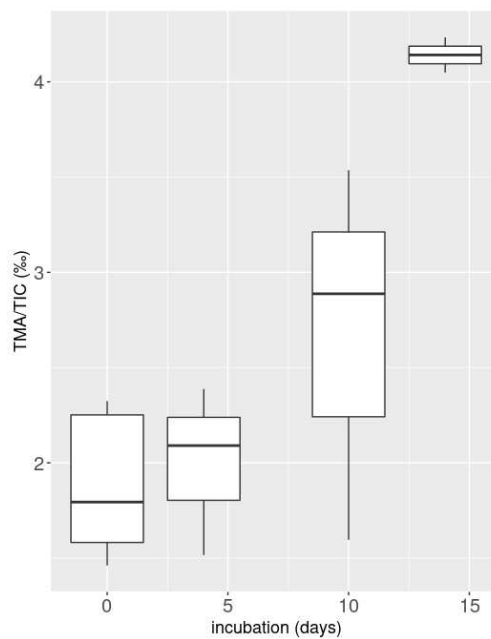


Abb. 7 Kumulative As-Freisetzung im Inkubationszeitraum von 14 Tagen, GCMS, relativ, bezogen auf die Gesamtfläche des Totalionenstroms am Chromatogramm

Mikrobiologische Voruntersuchungen

Aus diesen Versuchen wurden Schimmelpilze isoliert und durch wiederholtes Umimpfen gereinigt. Die Artbestimmung erfolgte mittels spezifischer DNA-Sequenzen.

Tabelle 1 Ergebnisse der Artbestimmung auf natürlich besiedelten Tapetenresten

| | | | Match | % | Eintrag Genbank | Ergebnis |
|--------|-------|-------|-------|--------|----------------------------|--------------------------------|
| Pilz A | Seq 1 | Seq 5 | 1607 | 100.00 | LT558875.1 | <i>Penicillium chrysogenum</i> |
| Pilz B | Seq 2 | Seq 6 | 1655 | 99.89 | MK605979.1 | <i>Aspergillus versicolor</i> |
| Pilz C | Seq 3 | Seq 7 | 1615 | 99.89 | MK605979.1 | <i>Aspergillus versicolor</i> |
| Pilz D | Seq 4 | Seq 8 | 1600 | 96.75 | LT558865.1 | <i>Penicillium rubens</i> |

Die auf der Tapete gewachsenen Schimmelpilzkulturen waren mit hoher Wahrscheinlichkeit solche, die bei den zeitweise im Haus der Fürstin herrschenden Bedingungen schon dort gewachsen waren und als Sporen jetzt wieder vermehrt wurden.

Diese Schimmelpilze waren also an das Substrat „Tapete mit Schweinfurter Grün“ in verschiedenen Konzentrationen adaptiert. Visuell sind mindestens drei verschiedene Farbschichten zu erkennen (Abb. 8). Nach HNO₃ Druckaufschluss wurden für den Beprobungspunkt "1" 786 mg/kg As und für den Beprobungspunkt "2" 17871 mg/kg As bestimmt.



Abb. 8 Tapetenabschnitt zur Bestimmung der As-Konzentration

Von diesen Kulturen wurden Suspensionen hergestellt und deren Vermehrungsfähigkeit auf Malzextraktagar (MEA)-Platten untersucht. Die Kulturen ließen sich vermehren, das Wachstum war be-

friedigend. Dieses Verfahren wurde mit MEA-Platten, denen SG in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt wurde, wiederholt.

Identifikation flüchtiger As-Verbindungen mittels GC-MS

In einem separaten Ansatz erfolgte die Anreicherung gasförmiger As-Verbindungen mit dem Ziel einer Identifizierung der Spezies mittels Thermodesorptions-GC-MS. Als Sorbent wurde neben Aktivkohle auch Tenax verwendet. Flüchtige As-Verbindungen konnten in diesem Ansatz nicht nachgewiesen werden, vermutlich aufgrund zu geringer Stoffmengen.

Ein Wechsel des Anreicherungsverfahrens zur Festphasenmikroextraktion (SPME) erbrachte den Nachweis des Trimethylarsins als flüchtige Arsenverbindung. Das in der Spektrenbibliothek hinterlegte Massenspektrum des Trimethylarsins ist in Abb. 9 dargestellt, das aus dem Headspace mittels SPME (Carbowax-Phase) extrahierten Trimethylarsins in Abb. 10.

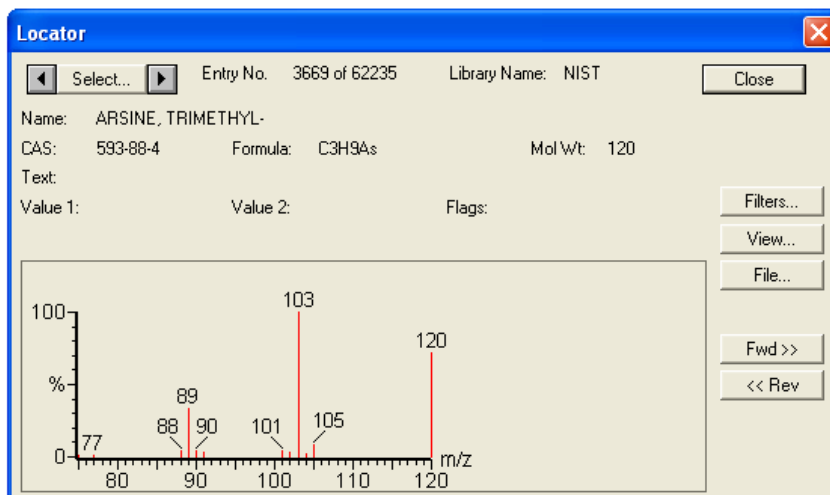


Abb. 9 Massenspektrum des Trimethylarsins aus der Spektrenbibliothek (EI+ bei 70 eV). Es bilden sich charakteristische Fragmente bei m/z 89 und 103, der Molekülionenpeak bildet sich erwartungsgemäß bei $m/z=120$ ab.

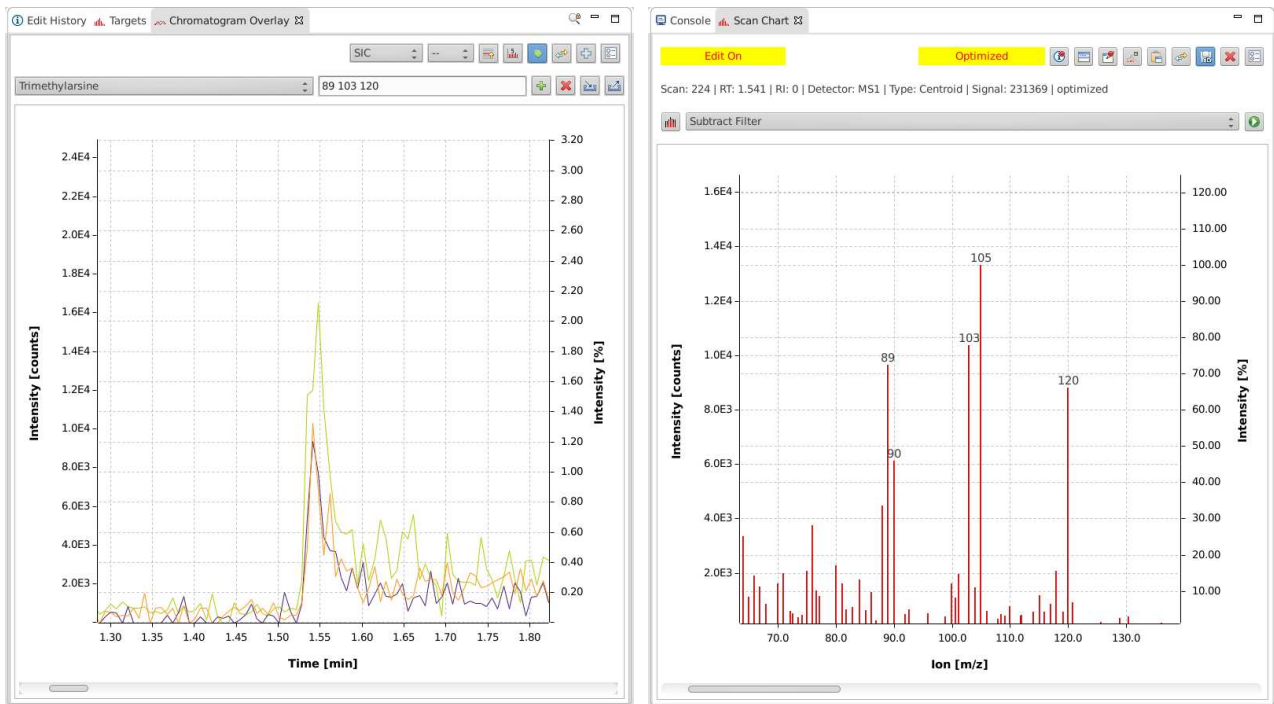


Abb. 10 Massenspuren bei $m/z=89$, 103 und 120 (links) und Massenspektrum bei $rt=1,541$ min (rechts) nach SPME-Extraktion und Thermodesorption.

Inkubationsversuche nach Inokulation mit *Scopulariopsis brevicaulis*

Die Inkubationsversuche wurden nach folgendem faktoriellen Design durchgeführt:

Faktor A: S.b. Inokulation (ja/nein)

Faktor B: Vorhandensein von Schweinfurter Grün (SG: ja/nein)

| Versuchsvarianten | SG | Inokulation |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Rauhfaser tapete | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Tapete Schloss Wörlitz | <input checked="" type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| Tapete Schloss Wörlitz | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Rauhfaser tapete (Kontrolle) | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Die befeuchtete Tapete wurde bei 20 °C in 100 mL Glasflaschen unsteril bebrütet und 40 min bei Raumtemperatur auf Carbowax/PDMS-Faser (Supelco 57318) angereichert. Die Extraktion erfolgte in drei aufeinanderfolgenden Wiederholungen.

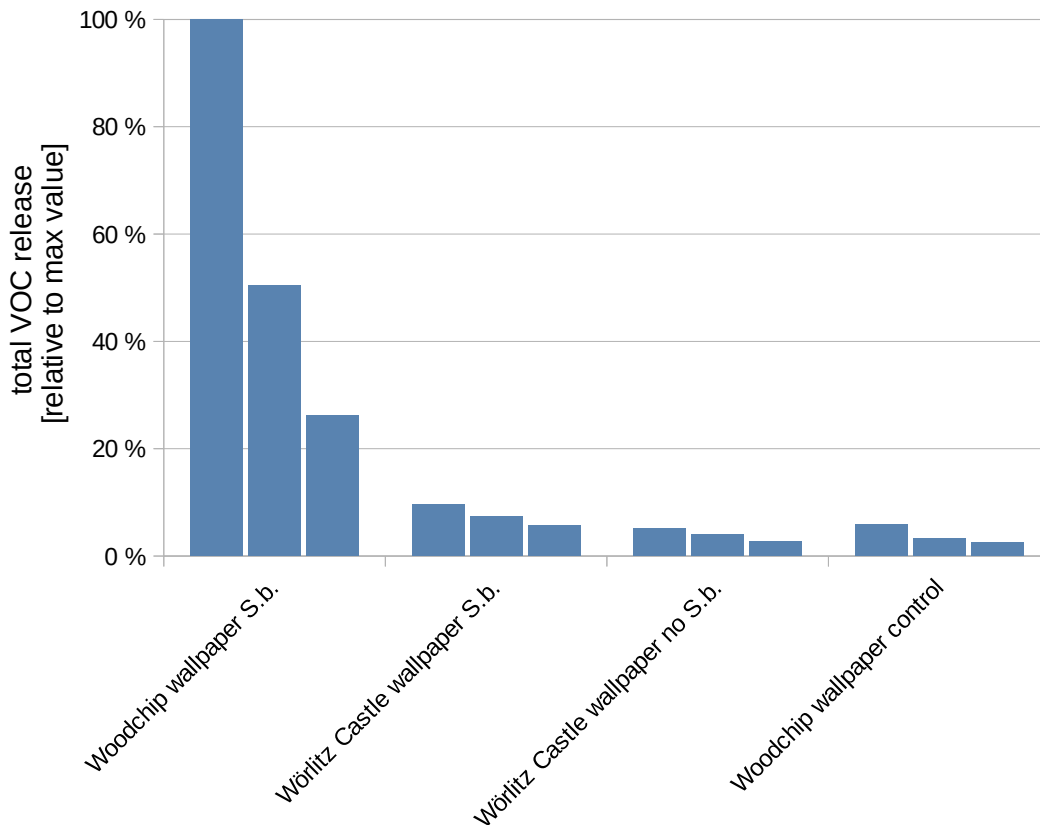


Abb. 11 Gesamtmenge der freigesetzten flüchtigen Verbindungen (VOC). Drei aufeinanderfolgende Extraktionen pro Variante

Als Maß für die biologische Aktivität der die Tapeten besiedelnden Biozönose wurde die Gesamtmenge an flüchtigen Substanzen (Integration des Totalionenstroms über das gesamte Chromatogramm) gewählt. Die in Abb. 11 dargestellten Werte beziehen sich relativ auf die inokulierte Raufasertapete (ohne Schweinfurter Grün). Die Anwesenheit von Schweinfurter Grün hemmte die biologische Aktivität auf unter 10% dieser Variante. Dieser Wert lag nur gering oberhalb der nicht inokulierten Varianten, lag jedoch signifikant über dem Wert der beiden nicht inokulierten Varianten, die sich untereinander nicht signifikant unterschieden.

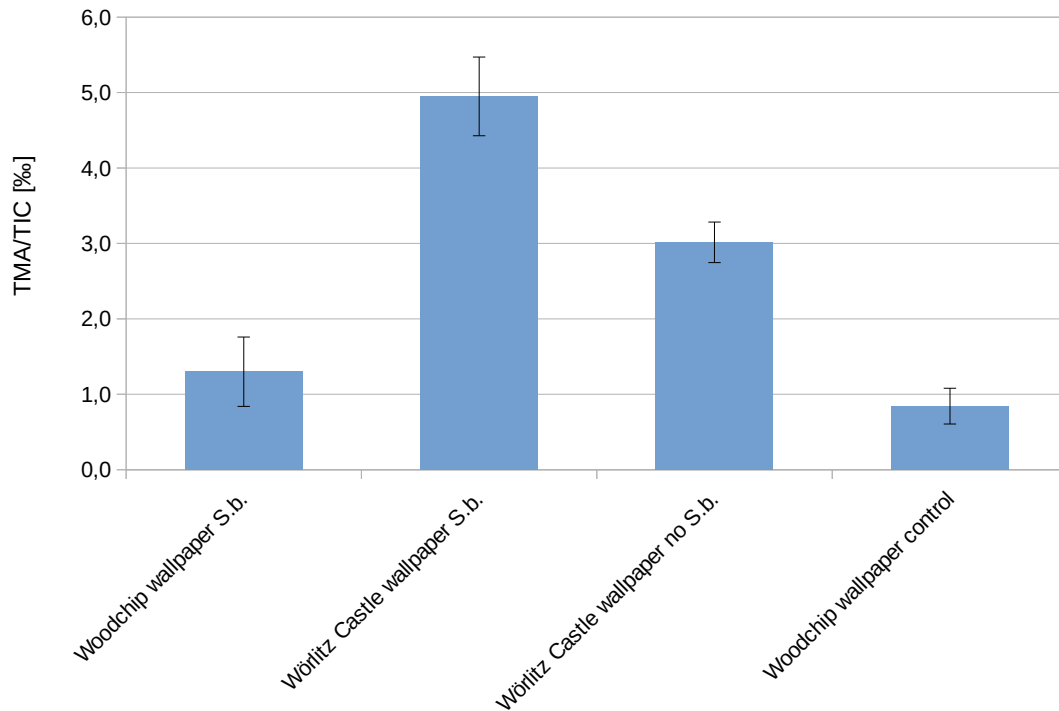


Abb. 12 Relative Peakfläche des Trimethylarsins, bezogen auf die TIC-Gesamtfläche, TMA: Peakfläche von m/z 89+103+120 at $rt=1.35$ min, TIC: über das gesamte Chromatogramm integrierter Totalionenstrom

Abb. 12 zeigt die Freisetzung von Trimethylarsin, bezogen auf die biologische Aktivität (Abb. 11). Es konnte festgestellt werden, dass selbst in der nicht mit S.b. inokulierten Variante die Tendenz zur Freisetzung von Trimethylarsin bestand. Die Inokulation mit S.b. führte zu einer signifikanten Erhöhung der Freisetzung von Trimethylarsin, wobei dieser Effekt beim Vorhandensein von Schweinfurter Grün am deutlichsten ausgeprägt war (5-fach erhöht gegenüber der nicht inokulierten Variante).

Steigerungsversuche

Bei der Festlegung der Konzentrationen orientierten wir uns an Messergebnissen von Materialproben aus dem Schloss Branitz, die dort bei Restaurierungsarbeiten erhoben wurden. Im Gebäudeobjekte werden Messergebnisse aufgelistet, die in verschiedenen Abschnitten der Restaurierungsarbeiten aus unterschiedlichsten Materialien (nur Feststoffe) angefallen sind. Arsen war in den verschiedenen Probenmaterialien in Gehalte zwischen 213 und >90000 mg/kg TS vorhanden. In diesem Bereich sollten die Konzentrationen, der für die Steigerungsversuche anzusetzenden Nährböden liegen.

Dazu wurde zu dem in Wasser eingerührten Malzextraktagar Schweinfurter Grün als fein vermahlene Pulver zugegeben und verrührt. Dieser Ansatz in jeweils einer 500 ml Glasflasche wurde sterilisiert und danach in jeweils fünf 9 cm Petrischalen aus Kunststoff gegossen. Vorgelegt waren für jeden Ansatz 250 g MEA, gelöst in etwa 300 ml Wasser. Das Schweinfurter Grün wurde nach den Angaben in der folgenden Tabelle 2 eingewogen.

Tabelle 2 Versuchsvarianten für die Steigerungsversuche

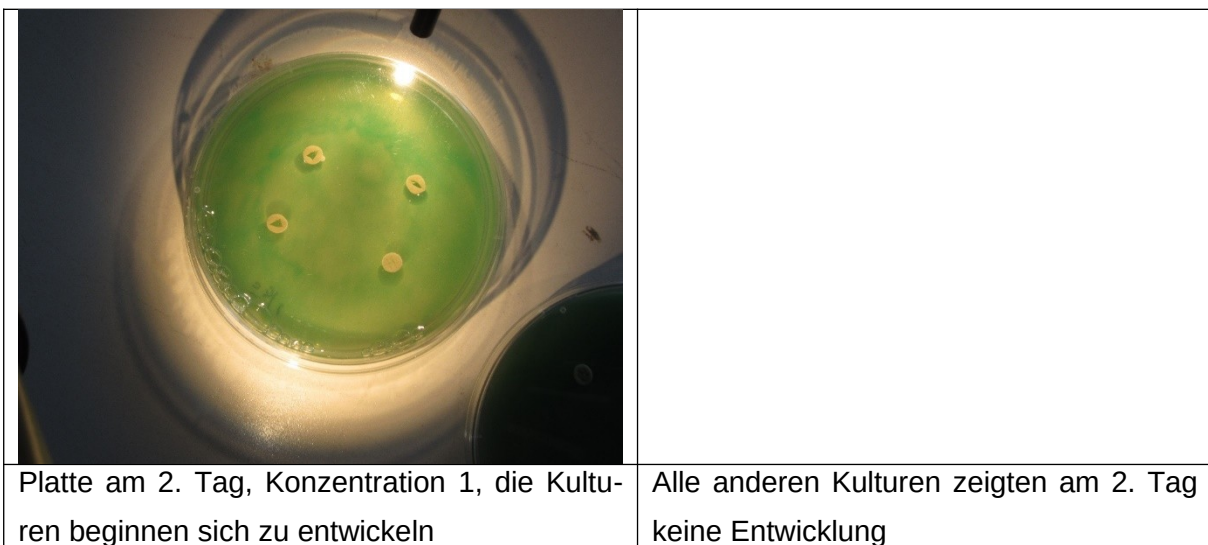
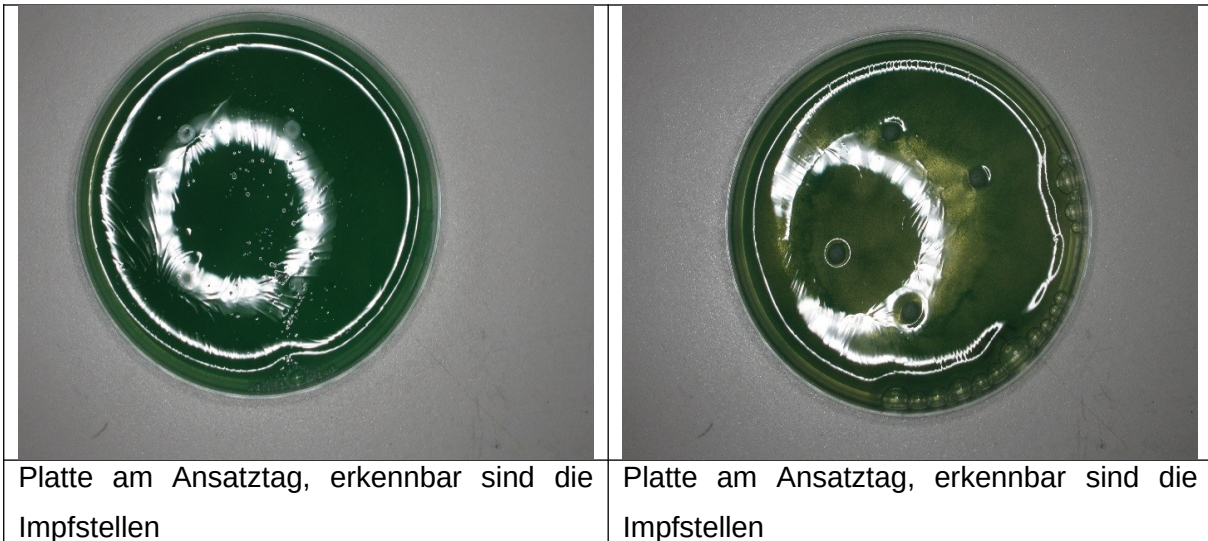
| Variante | Einwaage SG total (g) | Einwaage SG /kg MEA | Konzentration SG (%) |
|---------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| 0 (Kontrolle) | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1 | 4 | 0,4 |
| 2 | 2 | 8 | 0,8 |
| 3 | 5 | 20 | 2 |
| 4 | 10 | 40 | 4 |

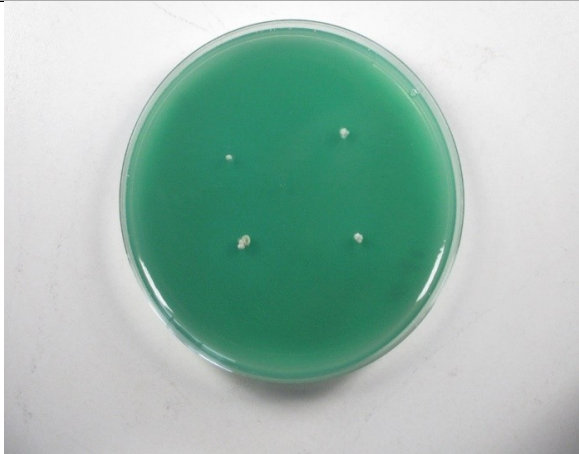
Das Schweinfurter Grün sedimentierte schon in dem noch warmen flüssigen Agar. Durch Aufschütteln vor dem Guss jeder Platte wurde dem entgegengewirkt. Auf den Platten setzte die beobachtete Sedimentation sofort wieder ein, so dass mit Sicherheit von einem vertikalen Konzentrationsgefälle im erstarrten Agar auszugehen ist.

Die Impfsuspension wurde durch Abschwemmen von Sporen einer Mischkultur mit sterilem Wasser hergestellt. Dazu ist mit einer Impföse sichtbar verschimmeltes Material von verschiedenen Stellen einer Tapetenprobe aus den Untersuchungen auf mehrere MEA-Platten übertragen worden. Nach einer Kultivierungsdauer von etwa zwei Wochen wurde die am dichtesten bewachsene Platte ausgewählt. 20 ml steriles Wasser wurden aufpipettiert, die Platte geschwenkt und zusätzlich mit einer Impföse über die Oberfläche gestrichen. Die Suspension wurde abgegossen, schwach verdünnt und einige Tage inkubiert.

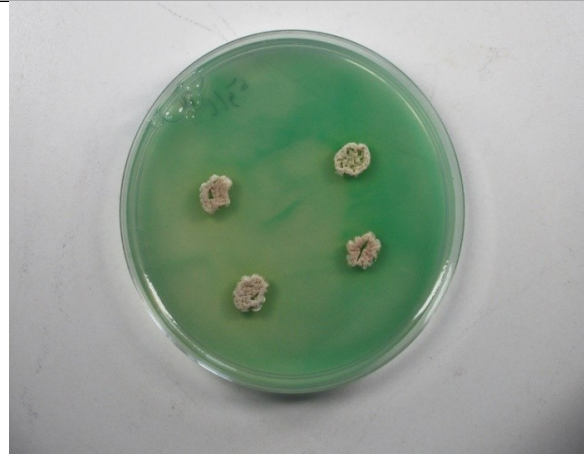
Danach ist die Suspension mit einem groben Papier filtriert worden. In der geklärten Suspension wurde die Sporenanzahl bestimmt. Danach wurden die vorbereiteten SG-haltigen MEA-Platten an vier Stellen inokuliert ($\sim 10^5$ cfu mit 4 Impfpunkten à 5 μ L je Petrischale). Die Petrischalen wurden in Folientüten verpackt und bei 20 °C aerob bebrütet. Beurteilt und teilweise fotografiert wurden die Platten nach 2, 7, 10, 18 und 29 Tagen (vgl. nachfolgende Abbildungen).

Hier war das Wachstum der Kulturen unabhängig von der Konzentration an SG sehr stark gehemmt. Die Arbeiten wurden an dieser Stelle wegen geringer Erfolgsaussichten im Projektzeitraum eingestellt.

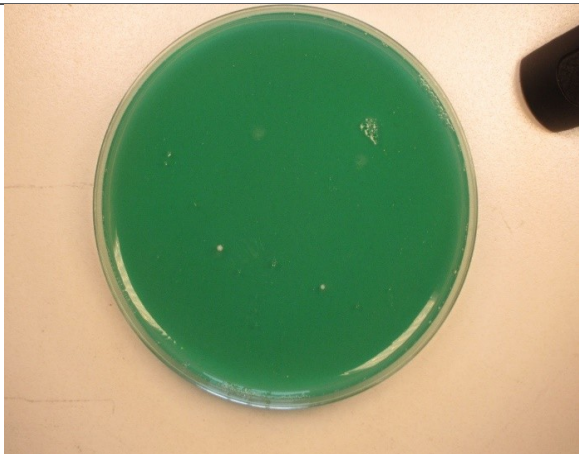




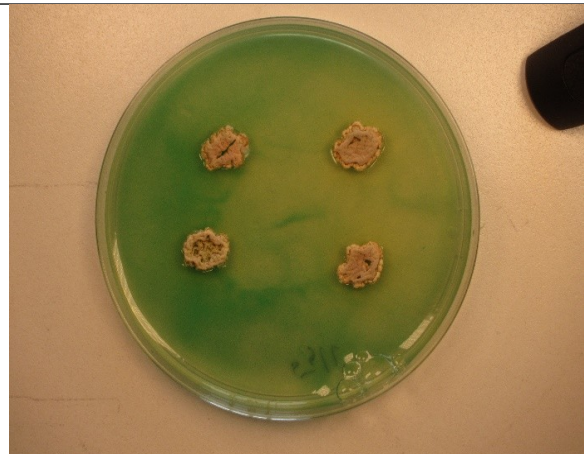
Platte am 7. Tag, Konzentration 3, Kulturen sind an den Impfstellen erkennbar



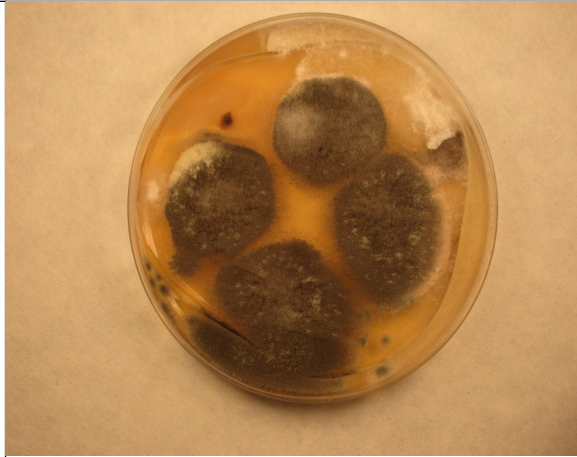
Platte am 7. Tag, Konzentration 1, wachsende Schimmelpilzkulturen sind deutlich erkennbar



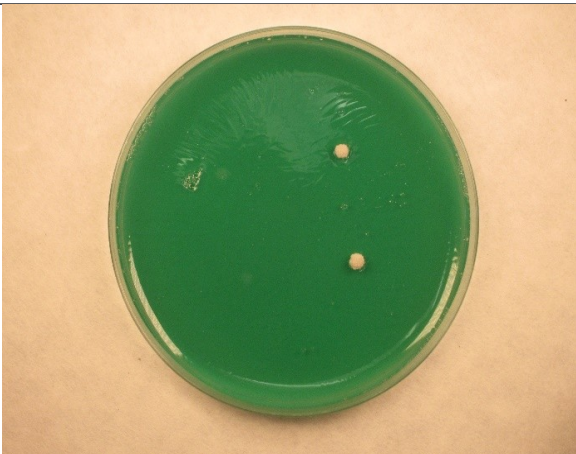
Platte am 10. Tage, Konzentration 3, weiter kaum Wachstum erkennbar



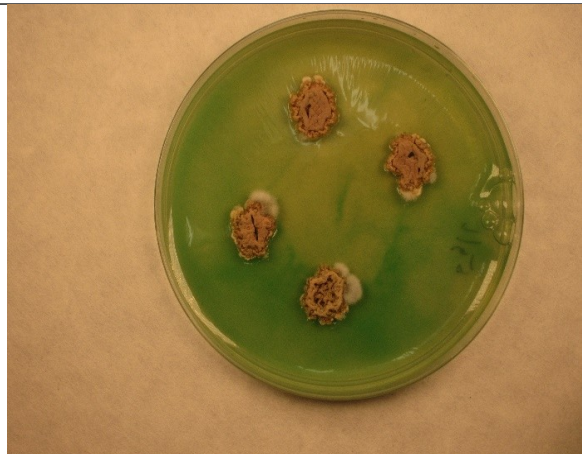
Platte am 10.Tag, Konzentration 1, Kulturen wachsen langsam



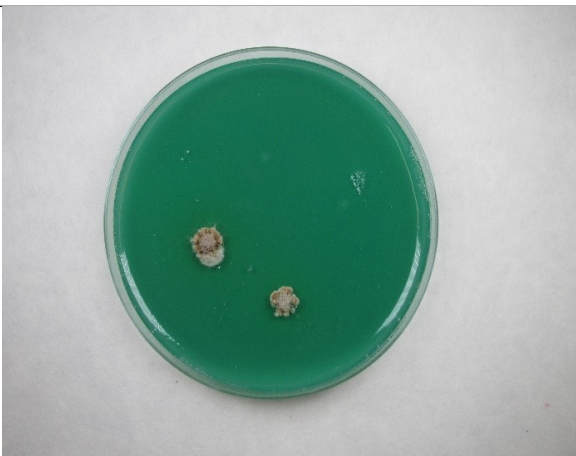
Platte am 10. Tag, Konzentration 0, die Kulturen beginnen die Platte zu überwachsen



Platte am 18. Tag, Konzentration 3, die Entwicklung verläuft weiter stark gehemmt



Platte am 18.Tag, Konzentration 1, Kulturen wachsen langsam, aber stetig weiter



Platte am 29. Tag, Konzentration 3, die Entwicklung verläuft weiter stark gehemmt



Platte am 29.Tag, Konzentration 1, Kulturen wachsen weiter nur langsam, aber stetig

Auch bei den vergleichsweise moderaten Konzentrationen von 4000 mg/kg TS wuchsen die Schimmelpilze, die von der Tapete aus dem Haus der Fürstin isoliert wurden, nur gehemmt. (In dieser Tapete wurden Arsenkonzentrationen von 786 bis 17871 mg/kg TS bestimmt, vgl. Kapitel „Vorarbeiten“). Die Annahme, dass die dort vorgefundenen Pilzsporen an ein Wachstum auf arsenhaltigem Substrat adaptiert sind, erscheint berechtigt, weshalb eine Hemmung des Pilzwachstums auf kontaminiertem Agar nicht in diesem Ausmaß zu erwarten war. Nach einer Inkubationszeit von 30 Tagen trockneten die Platten aus, sodass eine weitere Entwicklung der Kultur aus diesem Grund kaum noch möglich war.

Auffällig war ein knoblauchartiger Geruch beim Umgang mit den frisch zubereiteten Petrischalen, der – wie das obligatorisch biogene Trimethylarsin – auch für den Arsenwasserstoff typisch ist. Dessen abiotische Bildung wurde durch modellhafte Betrachtungen abgeschätzt, vgl. Kapitel „Modellrechnungen“.

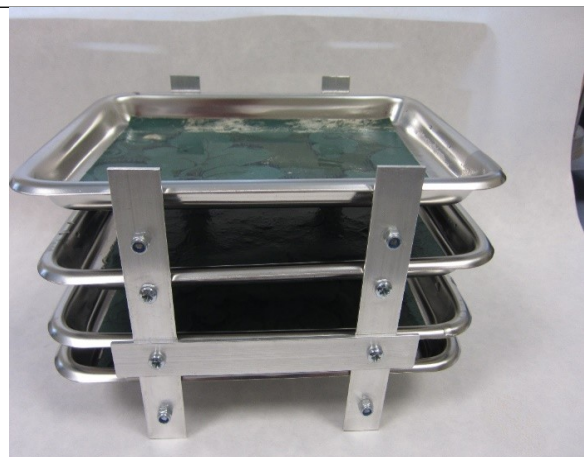
Großplattenversuche

Tapeten

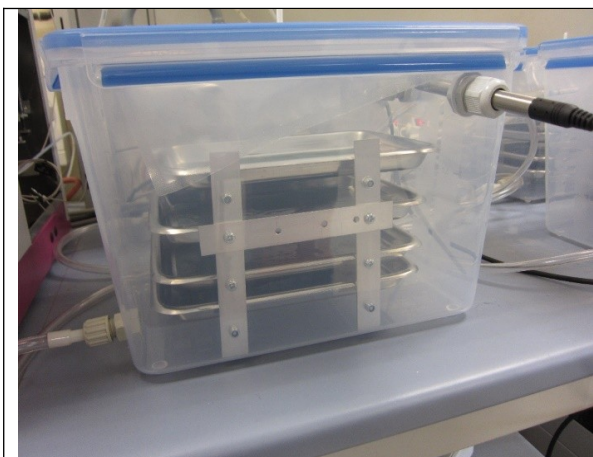
Angelehnt an die Voruntersuchungen wurden in einem größeren Maßstab Inkubationsversuche an größeren Tapetenstücken durchgeführt (Großplattenversuche). Als Versuchsboxen wurden entsprechend abgedichtete PE-Behälter (Volumen 10l) verwendet, in denen jeweils vier Edelstahlschalen mit einer Tapetenfläche von etwa 20 cm² positioniert wurden.



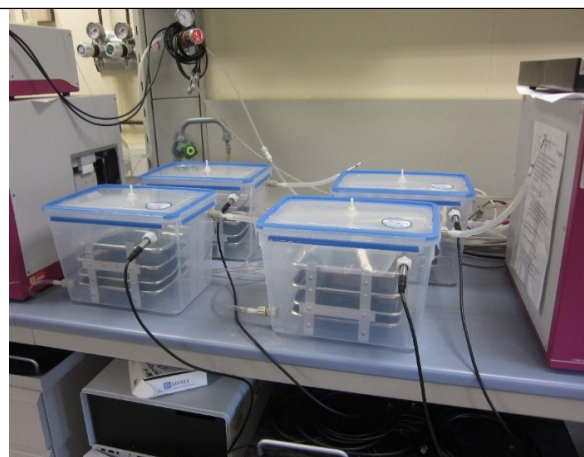
einzelne Edelstahlschale mit eingelegter Tapete



Gestell mit vier Schalen



Versuchsbox mit Anschlüssen für Zu- und Abluft sowie dem Fühler für Temperatur und relative Luftfeuchte



vier Boxen am Arbeitsplatz (steril und unsteril mit je einer Wiederholung)

Abb. 13 Experimentelles Setup für die Großplattenversuche

Ein Ansatz mit vier Boxen teilte sich in die Versuchsglieder steril (S) und unsteril (US), jeweils mit einer Wiederholung.

Die Luftführung durch die Boxen begann auf der Saugseite mit einem Sterilfilter, um eine unbeabsichtigte Kontamination der Versuche mit in der Raumluft potenziell vorhandenen Schimmelpilzsporen auszuschließen oder zu minimieren. Gegenüber dem Lufteinlass war der Auslass positioniert, dieser führte über ein Aktivkohleröhrchen (für die anorganische Analyse Typ BIA und für die organische Analyse Typ NIOSH, Versuchsbox mit Wiederholung) zu der periodisch angeschlossenen Probenahmepumpe BiVOC2 der Firma Umweltanalytik Holbach GmbH. Weiterhin befand sich in jeder Versuchsbox ein Fühler zur Erfassung von Lufttemperatur und relativer Luftfeuchte.

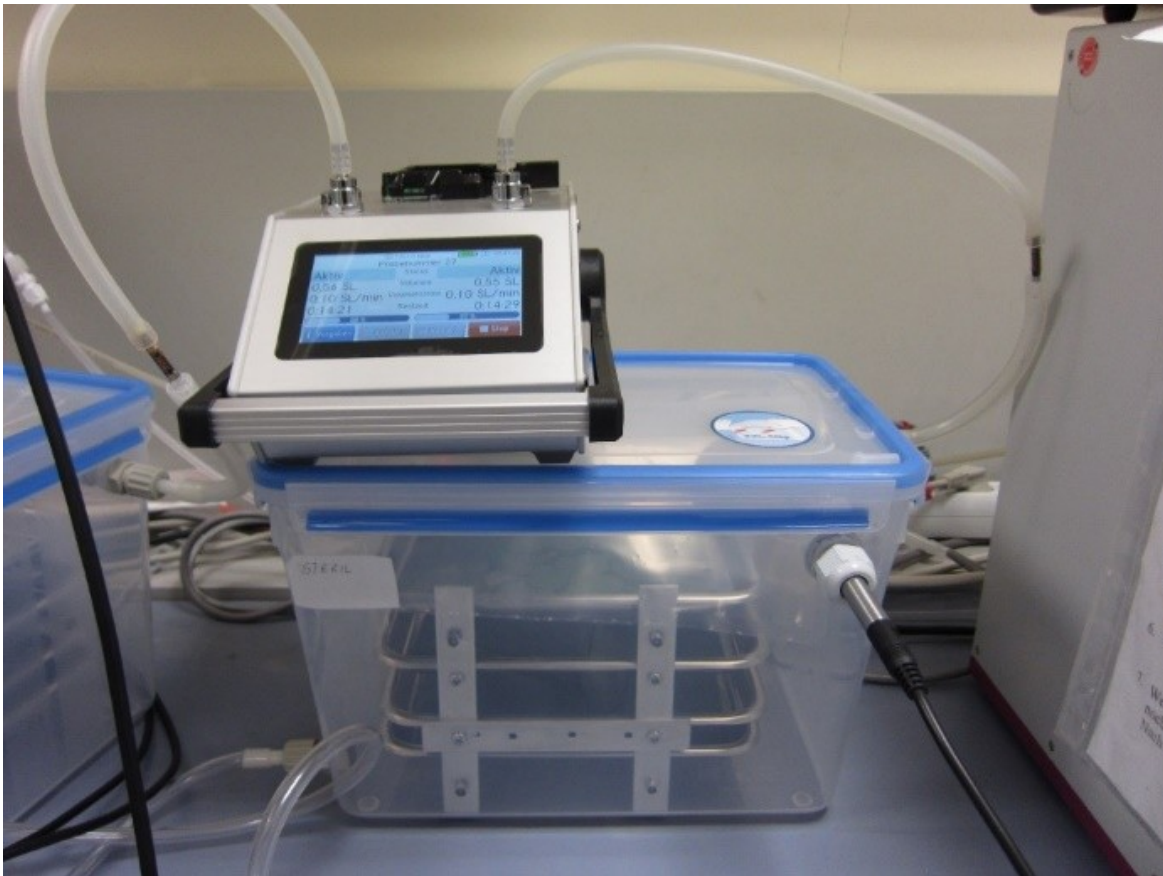


Abb. 14 Um starke Druckschwankungen während der Probenahmen abzumildern, wurde in die Boxen ein Teflonbeutel mit einem Volumen von zwei Litern integriert, dessen Inneres mit der Außenluft korrespondierte.

Der Versuch ist am 09.07.2021 gestartet und am 06.12.2021 beendet worden. Die Tapetenmuster (12x17 cm, etwa 20 cm² je Schale) wurden von einem gut erhaltenen Stück Tapete (Haus der Fürstin, Wörlitz) zugeschnitten und auf die Edelstahlschalen aufgebracht, dazu wurden jeweils 15 ml steriles Wasser gegeben. Damit war die Tapete durchfeuchtet und ein entsprechender Feuchtevorrat angelegt.

Für die sterilen Ansätze wurden die Boxen sowie die Edelstahlschalen mit Isopropanol 70% desinfiziert, die vorher zugeschnittenen Tapetenstücken wurden im Autoklaven bei 121°C bei Überdruck für 40 Minuten sterilisiert. Bei einer Kontrolle am 19.7.2021 wurde festgestellt, dass auf der Tapete in den sterilen Boxen auch auf der oberen sichtbaren Platte in einen geringeren Umfang Schimmelpilze wuchsen. Für einen Versuchsabbruch war die Zeit schon fortgeschritten und von der Versuchstapete waren keine ausreichend großen Stücken mehr vorhanden.

Während Versuchszeit Zeit wurden drei Beprobungskampagnen mit jeweils fünf Anreicherungen von je 2 Litern Luft auf die Aktivkohleröhrchen (Anreicherungs geschwindigkeit 0,1 l/Minute) durchgeführt.

Tabelle 3 Beprobungskampagnen in den Großplattenversuchen

| Anreicherungstermin | Anreicherungs-volumen (l) | Probenbezeichnung jeweils ein Typ BIA und ein Typ NIOSH |
|---------------------|---------------------------|--|
| 29.07.2021 | 2 | |
| 12.08.2021 | 2 | |
| 20.08.2021 | 2 | |
| 30.08.2021 | 2 | |
| 10.09.2021 | 2 | S1 und US1 |
| 20.09.2021 | 2 | |
| 30.09.2021 | 2 | |
| 08.10.2021 | 2 | |
| 14.10.2021 | 2 | |
| 27.10.2021 | 2 | S2 und US2 |
| 04.11.2021 | 2 | |
| 22.11.2021 | 2 | |
| 25.11.2021 | 2 | |
| 01.12.2021 | 2 | |
| 06.12.2021 | 2 | S3 und US3 |

Die Boxen wurden während der Versuchszeit nicht geöffnet. Damit sollte ein unkontrollierter Luftaustausch (Verlust von Spurengasen und Einwanderung von Fremdpilzen) vermieden werden. Damit war andererseits eine detaillierte Inaugenscheinnahme der Tapetenmuster nicht möglich. Die Einsichtnahme in die teilweise wegen der gewollt erhöhten Luftfeuchte beschlagenen Boxen war erschwert, eine Beobachtung der Platten in den unteren Ebenen war nicht möglich.

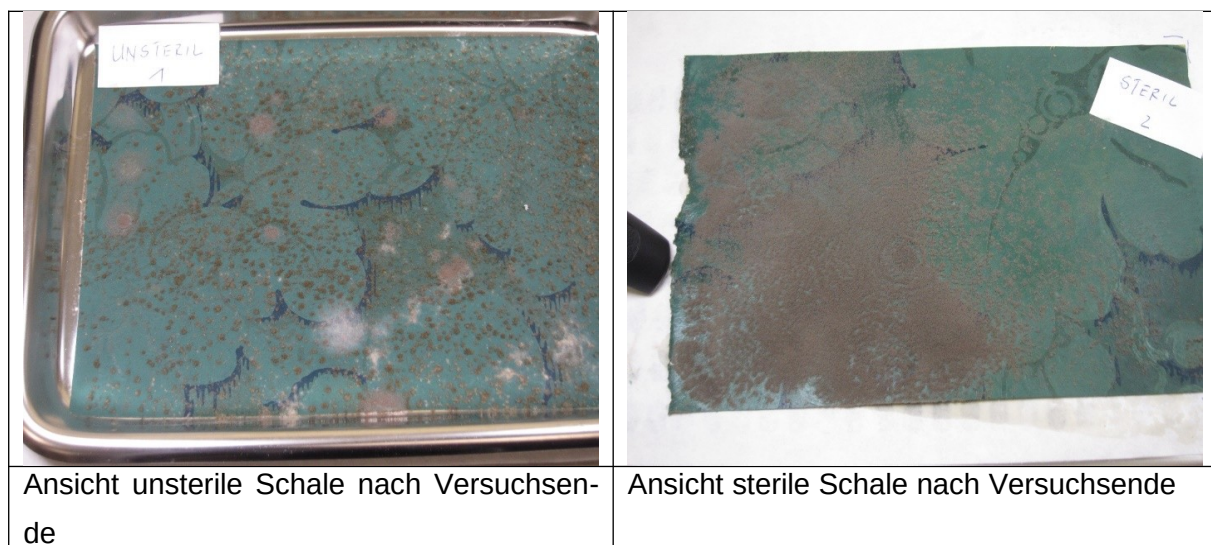


Abb. 15 Sterile und unsterile Variante im Großplattenversuch (jeweils eine von drei Wiederholungen)

Im Vergleich zu den Voruntersuchungen war der pilzliche Bewuchs gering. Durch die Kondensatbildung kann in den Inkubationsboxen eine wassergesättigte Atmosphäre angenommen werden, sodass dieses geringere Pilzwachstum auf Sauerstoffmangel oder Endprodukthemmung hinweisen könnte. Entsprechend wurde geringere Mengen flüchtiger As-Verbindungen freigesetzt als in den Vorversuchen (steril: 1,2 ng, unsteril: 5,8 ng).

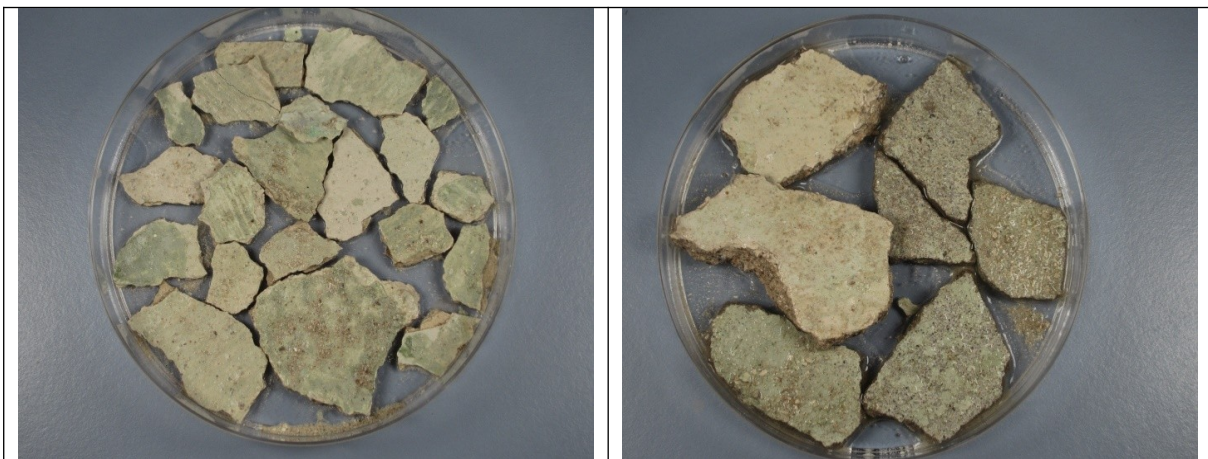
Darüber hinaus sind Absorptionseffekte an den Oberflächen der Versuchsboxen nicht auszuschließen. Die Boxen sind aus Polyethylen (PE) gefertigt, die Dichtung aus Silikon, die Stützen zur Einführung der Zu- und Abluftschläuche aus Polyamid (PA), die Schläuche zu den Aktivkohleröhrchen aus Silikon, der Fühler zur Erfassung von Temperatur und relativer Luftfeuchte aus Edelstahl sind mit einer Edelstahlsinterkappe ausgestattet. Vergleichsuntersuchungen mit Inkubationsgefäßen auch Glas werden bis zum Projektende abgeschlossen.

Putz

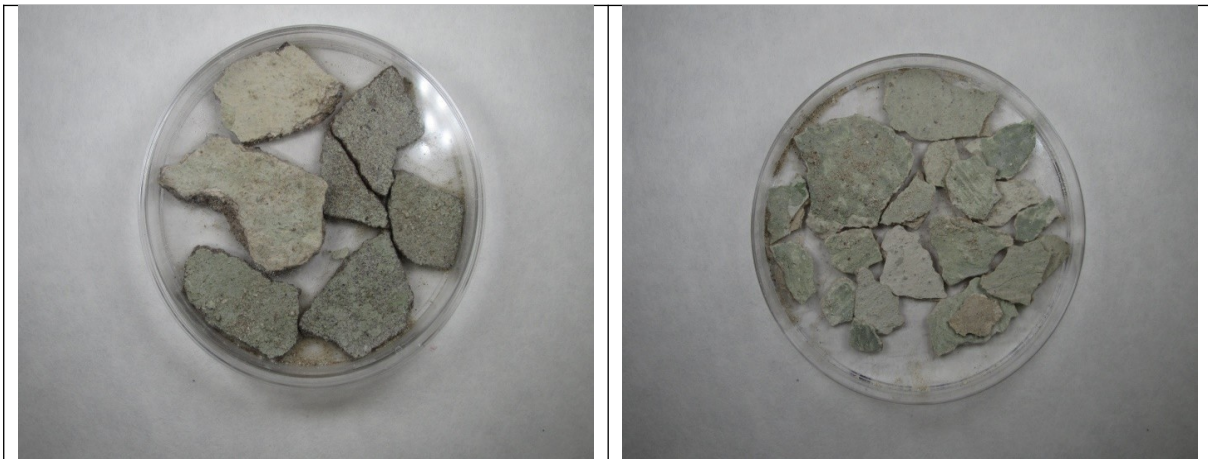
Putzproben aus dem Schloss Wesenstein (Abb. 16) ließen kein für messbare Stoffumsätze ausreichendes Wachstum von vorhandenen Schimmelpilzen erkennen.

Dazu wurden Putzstück, die augenscheinlich von der Oberfläche des abgeschlagenen Putzes stammen könnten in zwei Petrischalen gelegt und mit sterilem Wasser befeuchtet. Die Petrischalen wurden bei Raumtemperatur in einer Box aufbewahrt. Damit waren sie vor schneller Austrocknung geschützt. Möglicherweise in der Probe vorhandene Schimmelpilze hätten sich entwickeln können.

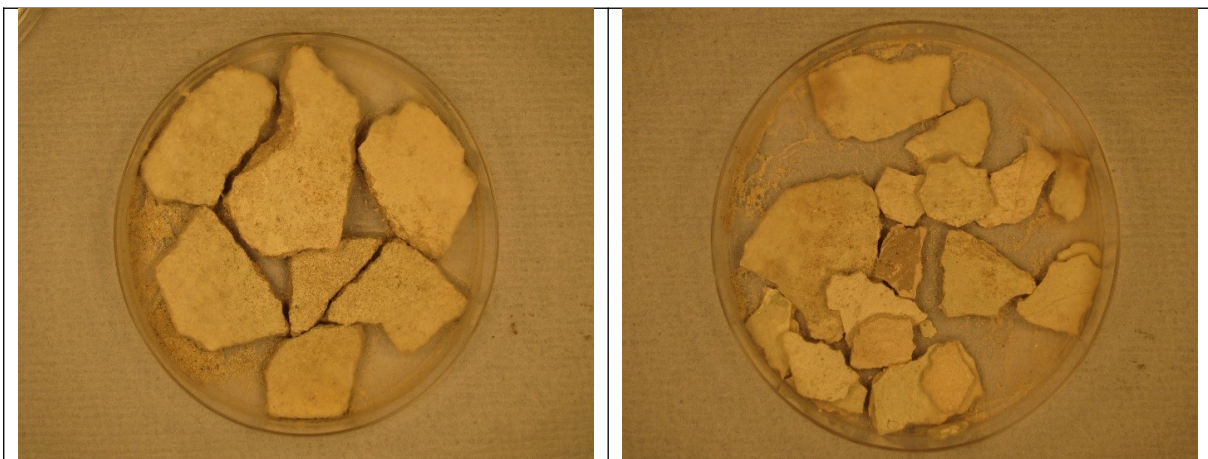
Entsprechend wurden an Putzproben keine Inkubationsversuche durchgeführt.



Ansatz von zwei Proben Putz aus dem Schloss Wesenstein vom 26.4.2021



Kontrolle vom 18.5.2021, ein Wachstum von Schimmelpilzen konnte nicht festgestellt werden



Kontrolle vom 13.6.2022, ein Wachstum von Schimmelpilzen konnte nicht festgestellt werden

Abb. 16 Untersuchte Putzproben

Aufnahmen vom 13.6.2022 zeigen die Entwicklung von wahrscheinlich sterilem Mycel in den Randbereichen der Petrischalen. Eine, mit der Entwicklung von Schimmelpilzen auf Nährboden aber auch auf Tapete vergleichbare Vitalität, konnte nicht beobachtet werden. Das Wachstum verläuft wahrscheinlich auch auf Grund des anzunehmend hohen pH- Wertes der Putzproben und dem Mangel an Kohlenstoff eher sehr langsam.

Relative Luftfeuchte und mikrobielle Aktivität

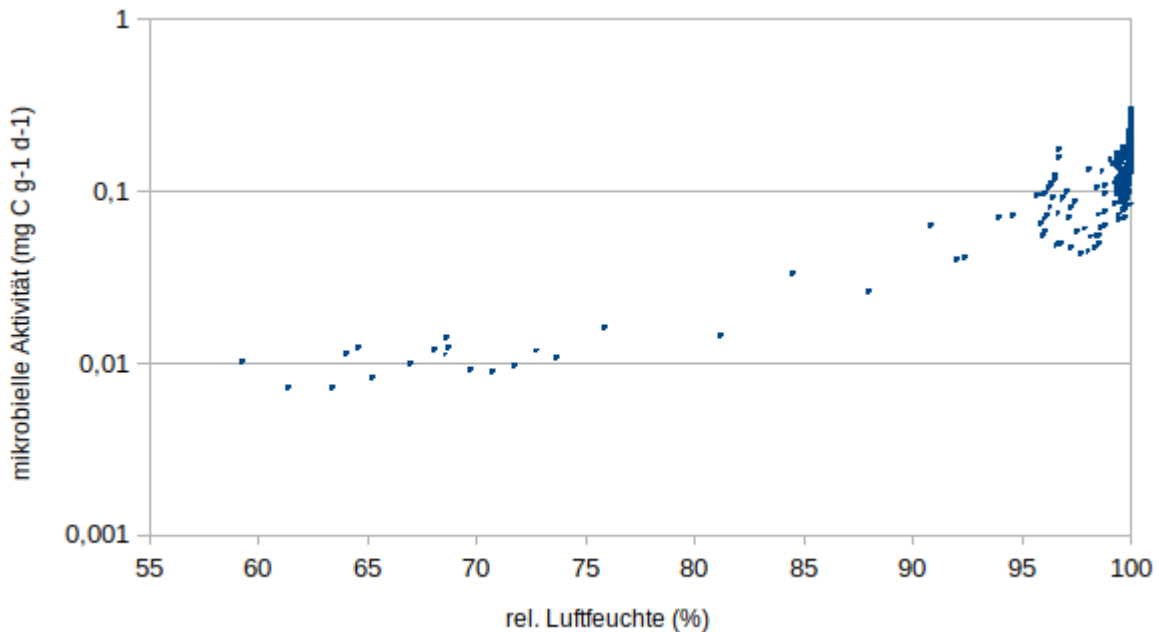


Abb. 17 Einfluss der rel. Luftfeuchte auf die Aktivität (CO_2 -Freisetzung) der autochthonen Mikroflora im nicht kontaminierten Substrat, Austrocknungsversuch bei 20 °C.

In vorangegangenen Untersuchungen auf zellulosehaltigem Substrat betrug bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 80% die Aktivität der autochthonen Mikroflora bereits weniger als 10% verglichen mit Optimalbedingungen und nahm mit zunehmender Austrocknung weiter ab. Rechnerisch kam die CO_2 -Produktion bei einer relativen Luftfeuchte von 25,4% vollständig zum Erliegen. Dies entspricht einem Saugspannungspotenzial¹ von 18,5 MPa und deutet auf überwiegend pilzliche Aktivität hin, da Bakterien bereits unterhalb von 1,0 bis 1,5 MPa inaktiv sind, während Pilze bis zu 15 MPa (einige *Aspergillus*- und *Penicillium*-Arten bis zu 40 MPa) aktiv sein können (Swift et al., 1979).

Gebäudearbeiten im Schloss Branitz

Als Gebäudeobjekt standen die Orienträume im Schloss Branitz zur Verfügung. Dort begannen im Jahr 2018 Restaurierungsarbeiten besonders an den Tapeten. Diese sind besonders in einem Raum, dem Türkischen Kabinett mit Schweinfurter Grün gefasst. Da es nach Beginn der Arbeiten zu Vergiftungserscheinungen bei den Restauratorinnen gekommen war, wurden verschiedene Proben entnommen und untersucht. Arsengehalte, teilweise im Grammbereich, abrasive Arbeiten, so-

1 Die Saugspannung ist ein Maß für den Unterdruck, der aufgewendet werden muss, um einer Oberfläche das gebundene Wasser zu entreißen. Sie ist also ein Maß für die Stärke der Wasserbindung.

wie möglicherweise mangelnde Vorkehrungen für angepasste und ausreichende Arbeitsschutzmaßnahmen führten zu den Vergiftungen und zum Abbruch der Arbeiten. Diese Arbeiten wurden im Jahr 2021 wieder aufgenommen und im Frühjahr 2022 beendet. Auch in dieser Periode wurden einige Proben entnommen und untersucht. Insgesamt wurden Feststoff- Schimmelpilz- und Raumluftproben entnommen und untersucht.

Feststoffproben

Tabelle 4 Türkisches Kabinett, Ankleidezimmer

| | |
|-------------------|--|
| Kunde: | Stadtverwaltung Cottbus GB IV Stadtentwicklung und Bauen |
| Anlage: | Schloss Branitz |
| Probenahme durch: | Dr. Heimo Schütze |
| Probenahme am: | 19.11.2018 |
| Methode: | ICP-MS Screening |
| Bemerkungen: | Die Kratzschwammproben wurden durch Aufsammeln von Stücken herabgefallener Kratzschwämme gewonnen. Diese wurden zur Reinigung der Oberflächen von ausschließlich Tapeten eingesetzt und waren bei den Arbeiten durch den entstandenen Abrieb zu Boden gefallen. Sie waren unterschiedlich mit Farbe gefüllt. Das Schwammstück wurde zur Analyse mit aufgeschlossen. Die Farbplättchen wurden vom Restaurator von der vorhandenen losen Substanz abgehoben und gesammelt. Die Staubprobe stammt aus den von den Restauratoren verwendeten Staubsauger. |

| | Türkisches Kabinett Türkis | Türkisches Kabinett Blau | Türkisches Kabinett Grün | Ankleidezimmer | Ankleidezimmer Voute Lilie grün | Türkisches Kabinett |
|-------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|---------------------------------|---------------------|
| Material | Kratzschwamm | Kratzschwamm | Kratzschwamm | Kratzschwamm | Farbplättchen | Staub |
| Kriterium | mg/kg TS | mg/kg TS | mg/kg TS | mg/kg TS | mg/kg TS | mg/kg TS |
| Arsen | 3.230 | 694 | > 90000 | 1.190 | 218 | 215 |
| Blei | 6.000 | 19.400 | 20.400 | 37.100 | 6.680 | 6.320 |
| Cadmium | | | | 6,16 | < 1 | < 10 |
| Chrom | | 1.100 | 2.430 | 736 | 1.160 | < 300 |
| Kalzium | | | 162.000 | | | |
| Kupfer | 4.690 | | 63.900 | 3.010 | < 20 | 359 |
| Nickel | | | | < 30 | < 30 | < 300 |
| Quecksilber | 1.430 | > 4000 | 4.950 | 1.950 | < 100 | 1.300 |
| Zink | 5.330 | 11.400 | 77.800 | 13.400 | 9.180 | 13.100 |

Tabelle 5 Musikzimmer

| | | |
|-------------------|--|-------|
| Kunde: | Stadtverwaltung Cottbus GB IV Stadtentwicklung und Bau- en | |
| Anlage: | Schloss Branitz | |
| Probenahme durch: | Dr. Heimo Schütze | |
| Probenahme am: | 22.01.2019 | |
| Methode: | ICP-MS Screening | |
| Bemerkungen: | Die Liegendstaubprobe wurde im Musikzimmer aus der Voute, vom Ofen sowie von aus der Wand vorstehenden Elementen, alles in der Nähe des Ofens durch Abfegen mit einem weichen Pinsel gewonnen. Der Staub hat kein defi- niertes Alter. | |
| Material | Liegendstaub Musikzimmer | |
| Arsen | mg/kg TS | 381 |
| Blei | mg/kg TS | 1.060 |
| Chrom | mg/kg TS | 14,5 |
| Kupfer | mg/kg TS | 358 |
| Nickel | mg/kg TS | 209 |
| Quecksilber | mg/kg TS | 4,12 |
| Zink | mg/kg TS | 3.580 |

Tabelle 6 Musikzimmer Proben Liegendstaub 2021

| Körnung | AAS ^{*)} | RFA | |
|---------|-------------------|-------|---|
| >63 µm | 0,039 | 0,072 | % |
| <63 µm | 0,073 | 0,099 | % |

^{*)}AAS Minderbefunde wegen unvollst. Aufschluss möglich

Staubproben

Folgende Staubproben wurden mittels REM-EDX und AAS untersucht:

- Ofen Türkisches Kabinett ganz oben
- Fußboden Billardzimmer
- Ofen Billardzimmer
- Farbstaub

REM EDX-Untersuchungen

Probenvorbereitung: Die Staubproben wurden durch abstempeln der Probe auf Leittabs der REM-Stubs fixiert und anschließend mit Kohlenstoff bedampft.

Messung: Zunächst wurde von den einzelnen Proben an verschiedenen Stellen ein Totalelementscreening durchgeführt (Summenspektren). Anschließend wurde bei positiven Arsen-Befund die entsprechenden Partikel mittels Einzelspektren näher untersucht.

Da sich die Elementlinie K von Arsen ($\text{As } K_{\alpha 1,2} = 10,5320$) und die Elementlinie L von Blei ($\text{Pb } L_{\alpha 1,2} = 10,5517$) überschneiden, wurde beim Totalelementscreening zum Teil ein falsch positiver Arsenbefund angezeigt. Aus diesem Grund wurden die jeweiligen Partikel anschließend noch als Einzelspektren aufgenommen, um sich zu gehen, ob es hierbei um Blei oder um Arsen handelt.

Ofen Türkisches Kabinett ganz oben

In der Probe befinden sich wenige einzelne diffus verteilte Partikel und Faser, die Arsen und Kupfer beinhalten.

Fußboden Billardzimmer

In der Probe wurde kein Arsen nachgewiesen. Vorwiegend nachgewiesene Schwermetalle sind Zink, Blei und Kupfer sowie ein wenig Gold.

Ofen Billardzimmer

In der Probe wurde lediglich ein Partikel nachgewiesen, der Arsen enthält. Vorwiegend nachgewiesenes Schwermetall ist Blei. Vereinzelt sind ein wenig Kupfer, Gold und Quecksilber vorhanden.

Farbstaub

Die Probe enthält viel diffus verteiltes Arsen und Kupfer. Hierbei sind keine zusammenhängenden Partikel oder Aggregate zu erkennen.

In 20 von 25 der untersuchten Staubproben ist das Element Arsen bezogen auf das Schweinfurter Grün unterstöchiometrisch vertreten (Abb. 18). Dies deutet auf eine „Auswitterung“ aus dem Schweinfurter Grün unter Bildung neuer Cu-reicher Mineralphasen oder auf die Verwendung anderer Cu-haltiger Farbpigmente als Schweinfurter Grün im Anstrich hin, wobei letzteres als wahrscheinlicher erscheint. Die mineralogischen Betrachtungen sind im Kapitel „Modellrechnungen“ dargelegt.

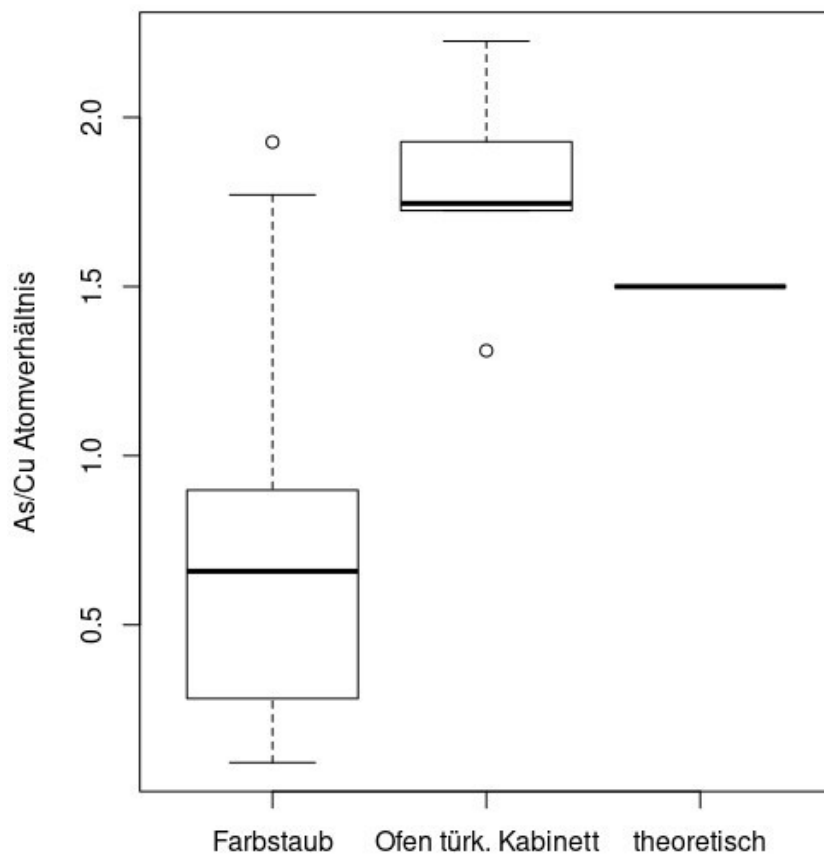


Abb. 18 Gemessenes und theoretisches As/Cu-Atomverhältnis in Staubproben, Farbstaub: n=20, Ofen türk. Kabinett: n=5, Beprobung 2022

Die Analyseprotokolle sind als Anlage 2 beigefügt.

AAS-Untersuchungen

Die Proben wurden mittels HNO_3 -Druckaufschluss in der Teflonbombe aufgeschlossen und mittels Hydrid-AAS auf ihren As-Gesamtgehalt untersucht. Tab. 7 gibt einen Überblick der As-Gehalte dieser Proben.

Tabelle 7 Zusammenfassung der REM-EDX-Ergebnisse und der AAS-Untersuchungen

| Probe | REM-EDX | AAS |
|--------------------------|---|------------|
| Ofen Türkisches Kabinett | In den Summenspektren war Arsen nicht nachweisbar. Es wurden vereinzelt Partikel mit einem mittleren As/Cu-Atomverhältnis von $1,78 \pm 0,33$ (s.d.) nachgewiesen. Dieses mittlere Atomverhältnis unterscheidet sich nicht signifikant von dem des Schweinfurter Grüns. Es kann demnach nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei den nachgewiesenen Partikeln um Schweinfurter Grün handelt. | 3,3 ppm As |
| Fußboden Billardzimmer | In den Summenspektren war Arsen nicht nachweisbar, es konnten keine As-haltigen Partikel identifiziert werden. | 9,7 ppm As |
| Ofen Billardzimmer | In den Summenspektren war Arsen nicht nachweisbar. In den untersuchten Teilproben konnte ein einziges As-haltiges Partikel mit einem unterstöchiometrischen As/Cu-Verhältnis von 1,21 identifiziert werden. Die Angabe einer Schwankungsbreite ist aufgrund des Einzelbefundes nicht möglich. | 0,044 % As |
| Farbstaub | Im Summenspektrum wurde ein mittlerer As-Gehalt von $12,32 \pm 0,69$ % bestimmt. Die Differenz zum mittels AAS bestimmten As-Gehalt ist durch den möglicherweise unvollständigen Säureaufschluss der Probe zu erklären. Das mittlere Cu/As-Verhältnis der Einzelpartikel war mit $0,70 \pm 0,53$ signifikant unterstöchiometrisch. | 9,91 % As |

Schimmelpilzuntersuchungen

Geprüft wurden luftgetragene kultivierbare Schimmelpilzsporen in der Raumluft von drei Räumen im Obergeschoss, immer etwa in Raummitte in einer Höhe von 1,1 m. Eine vergleichende Probe von der Außenluft wurde auf der südöstlichen Gebäudeseite entnommen und untersucht.

Probenahme

Entnahme mit Luftkeimsammler Impaktor FH2, Firma Loreco Reckert GmbH, Natendorf

Probenvolumen 100 l in 2 Minuten Raumluft, 50 l/min in 2 Minuten Außenluft

Nährmedium: Malzextraktagar (MEA) und DG18-Agar (DG18)

Analyse

Inkubation der Platten bei 24 +/-2°C über sechs Tage, Auszählung der koloniebildenden Einheiten nach drei und fünf Tagen, Differenzierung der Schimmelpilzgattungen nach sieben Tagen.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Raumluft auf das Vorhandensein von kultivierbaren Schimmelpilzsporen zeigen mit Summengehalten von 430 bis 450 cfu/m³ Raumluft ein relativ niedriges Niveau. In der Außenluft wurde ein für beginnenden Wintermonate ebenfalls niedriges Niveau von 560 und 540 cfu/m³ (MEA und DG18) nachgewiesen.

Tabelle 8 DG18 Agar:

| Schimmelpilze (cfu/m ³) | FSC692 Außenluft | FSC689 Raum 1 | FSC690 Raum 2 | FSC691 Raum 3 |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>Cladosporium</i> sp. | 400 | 195 | 280 | 260 |
| <i>Penicillium</i> sp. | - | 70 | 60 | 60 |
| <i>Aspergillus</i> spp. | - | 40 | 50 | 80 |
| <i>Alternaria</i> sp. | 60 | - | 30 | - |
| <i>Mucor</i> sp. | - | - | 5 | - |
| Hefe | - | 5 | - | - |
| Schwärmer,steril, flauschig | 80 | 135 | 25 | 30 |
| Summe | 540 | 445 | 450 | 430 |

*cfu = Koloniebildende Einheiten (colony forming units)

Tabelle 9 Malz-Agar:

| Schimmelpilze (cfu/m ³) | FSC692 Außenluft | FSC689 Raum 1 | FSC690 Raum 2 | FSC691 Raum 3 |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| <i>Cladosporium</i> sp. | 480 | 320 | 305 | nicht aus- wertbar** |
| <i>Penicillium</i> sp. | 40 | 45 | 75 | |
| <i>Aspergillus</i> spp. | - | 30 | 25 | |

| Schimmelpilze (cfu/m ³) | FSC692 Außenluft | FSC689 Raum 1 | FSC690 Raum 2 | FSC691 Raum 3 |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>Alternaria</i> sp. | 20 | 5 | - | |
| <i>Geotrichum</i> sp. | - | 5 | - | |
| Hefe | - | 5 | - | |
| Schwärmer, steril, flauschig | 20 | 30 | 30 | |
| Summe | 560 | 440 | 435 | 430 |

*Nicht auswertbar aufgrund starker Überwucherung der Platte durch steriles Myzel.

Die die Außenluft dominierenden *Cladosporium* sp. stellen auch den größten Anteil der in der Raumluft nachgewiesenen Schimmelpilze. Dazu kommen hauptsächlich noch Pilze der Gattungen *Penicillium* und *Aspergillus*. Weiterhin wurden Schimmelpilze der Gattungen *Alternaria* (Außen- und Raumluft) sowie nur teilweise und mit geringen Gehalten *Geotrichum* und *Mucor* gefunden. Sterile, flauschige Schwärmer und wenige Hefen sind sowohl in der Außen- als auch in der Raumluft vorhanden.

Von einigen Stellen an den Wänden und der Decke wurden Abklatschproben entnommen, um die ansitzenden Schimmelpilze bestimmen zu können.

Methode: Malzextraktagar
DG-18-Agar
Inkubationstemperatur: 24±2°C

Legende: vereinzelt: bis 10 Kolonien
mäßig : 10 bis 30 Kolonien
reichlich: dichter Rasen

Tabelle 10 Abklatschproben

| Probennummer | Messstelle | Abklatschplatten |
|--------------|---|--|
| FSC1800693 | Ankleidezimmer A1, hinter Heizung oben | <i>Cladosporium</i> sp., vereinzelt <i>Penicillium</i> sp., vereinzelt Steriles Myzel, vereinzelt |
| FSC1800694 | Ankleidezimmer A2, hinter Heizung unten | <i>Penicillium</i> sp., vereinzelt <i>Cladosporium</i> sp., vereinzelt <i>Paecilomyces</i> sp., mäßig <i>Penicillium</i> sp., mäßig <i>Aspergillus</i> sp., vereinzelt Steriles Myzel, vereinzelt |
| FSC1800695 | Türkisches Zimmer A1, Voute gelb | <i>Penicillium</i> sp., mäßig |
| FSC1800696 | Türkisches Zimmer A2, Voute grün | <i>Cladosporium</i> sp., vereinzelt Steriles Myzel, vereinzelt |
| FSC1800697 | Türkisches Zimmer A3, Wand Gardine | <i>Penicillium</i> sp., vereinzelt <i>Alternaria</i> sp., vereinzelt <i>Cladosporium</i> sp., vereinzelt |

Da die Flächen größtenteils schon gereinigt waren, wurden Schimmelpilze nur vereinzelt bis in mäßiger Anzahl nachgewiesen.

In der Raumluft sind Schimmelpilzkonzentrationen nachgewiesen worden, die im Vergleich mit der aktuellen Außenluftprobe geringer waren. Ebenso war die Konzentration der mit Abklatschplatten erfassten aufsitzenden Schimmelpilze eher gering.

Scopulariopsis brevicaulis wurde in keinem Fall nachgewiesen.

Raumluftuntersuchungen

Im Ankleidezimmer und im türkischen Kabinet des Schlosses Branitz wurde 2018/2019 und 2022 die Raumluft mittels Aktivkohle-Sammelröhrchen beprobt. Durch dieses Beprobungsverfahren werden neben dem Trimethylarsin weitere flüchtige As-Verbindungen erfasst, insbesondere auch das AsH_3 (vgl. Kap. Modellrechnungen und Anlage 1). Es erfolgt eine summarische Erfassung aller aktivkohlesorbierbaren As-Verbindungen.

In keinem der Zimmer des Schlosses Branitz und zu keinem Beprobungszeitpunkt konnten in der Raumluft flüchtige Arsenverbindungen nachgewiesen werden.

Modellrechnungen

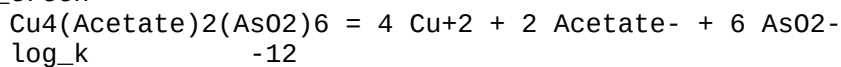
Einleitung

Neben einer Betrachtung der Bildungswege gasförmiger As-Species erfolgt eine Betrachtung des Lösungsgleichgewichts und der Synthese des Schweinfurter Grüns. Die Modellierung erfolgte mit phreeqc v3.7.3-15968.

Anhand des Eintrags für Schweinfurter Grün in der Gestis-Datenbank ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) wurde folgende Festphase deklariert²:

PHASES

Emerald_Green



Das Schweinfurter Grün wurde als Emerald_Green deklariert, das als Cu^{2+} , Acetat und Metaarsenit in Lösung geht. Es wird also angenommen, dass das zyklische Metaarsenit-Trimer ($\text{As}_3\text{O}_6^{3-}$) des Schweinfurter Grüns beim Angriff durch Wassermoleküle in seine Monomere zerfällt, die dann ihrerseits weiterreagieren. Der Wert für log_k repräsentiert die Summenreaktion und wurde zu Testzwecken zunächst geschätzt.

Die in der phreeqc-Distribution inkludierte Datenbank lnl.dat³ deklariert umfangreich bekannte Mineralphasen, insbes. sind die Acetat- und Arsenspecies sowie auch das AsH_3 deklariert, sodass keine weiteren SOLUTION_SPECIES deklariert werden mussten.

Die im folgenden simulierten Szenarien stellen Rührversuche im Becherglas mit 1 kg Wasser bei 25 °C, pH=7.0 und pe=4.0 ($E_{\text{H}} = +232 \text{ mV}$) als Anfangsbedingungen nach. Es handelt sich hierbei um die Standardbedingungen für phreeqc, die nicht gesondert deklariert werden mussten. Phreeqc ermittelt den pH-Wert zum Ladungsausgleich und das Redox-Gleichgewichtspotential selbständig.

Anschließend wurde die Synthesevorschrift im Modell nachgebildet. Sie lautet:

„Danach benötigt man drei Kessel: einen zum Auflösen von 100 Pfund Arsenik (wobei der Arbeiter sich den Mund vor dem Staub verbindet) in 1500 Pfd. Wasser, einen zweiten zum Auflösen von 70 Pfd. Grünspan in 300 Pfd. Wasser. Beide Lösungen werden zum Kochen gebracht und dann gleichzeitig unter Rühren in einen dritten Fällungskessel laufen gelassen. Dabei muß man etwas von der Arseniklösung zurückbehalten. Es bildet sich zunächst ein voluminöser Niederschlag von schmutziger, gelbgrüner Farbe. Ohne zu rühren läßt man diese Fällung ruhig stehen und gibt nach 2-3 Stunden den Rest der Arseniklösung dazu.“

Für die Modellierung wurden entsprechend $0.2 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Cu}$, $0.5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ As}$ und $0.4 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Acetat}$ in wässriger Lösung angenommen, die bei 100 °C gemischt und im thermischen Gleichgewicht abgekühlt wurden. Für diesen Syntheseprozess wurden mit Hilfe der Stabilitätsdiagramme (Pourbaix-Diagramme) die Löslichkeitsprodukte (log_k) ermittelt, bei denen die Bildung von Schweinfurter Grün plausibel erscheint.

² Zum Hintergrund vgl. <https://www.aqion.de/site/167>

³ Thermodynamische Datenbank des Lawrence Livermore National Laboratory

Bildung gasförmiger **As-Spezies**

In der verwendeten Datenbank llbl.dat sind folgende Stabilitätsfelder für die löslichen As-Species (System As-O-H) hinterlegt (Abb. 19).

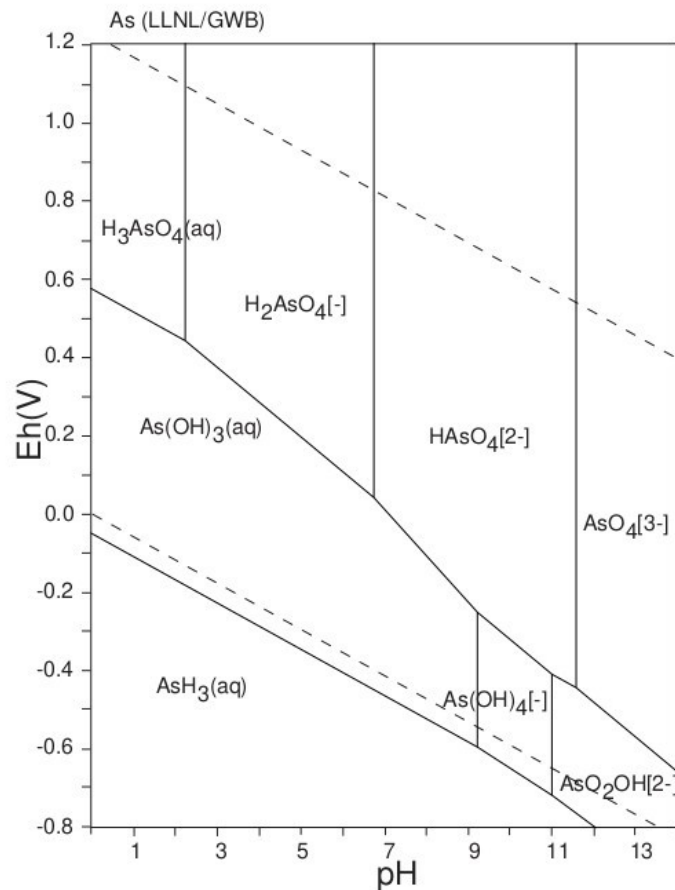


Abb. 19 Pourbaix-Diagramm des Systems As-O-H (Takeno, 2005).

Bei niedrigen Redoxpotentialen kann über einen weiten pH-Bereich ($\text{pH} < 12$) AsH_3 in wässriger Lösung abiotisch gebildet werden, wobei im sauren Milieu dessen Bildung begünstigt wird. In der Regel wirken organische Verbindungen entweder chemisch reduzierend (z.B. als reduzierende Zucker im Malzagar) oder über ihre Funktion als Substrat aerober mikrobieller Aktivität, die unter Sauerstoffzehrung abläuft. Durch den hohen Dampfdruck des AsH_3 diffundiert dieses rasch aus der wässrigen Lösung in die Gasphase.

Die Methylierung des As erfolgt nach gegenwärtigem Kenntnisstand ausschließlich biotisch und wurde in der wissenschaftlichen Literatur gut beschrieben. Hier wird es als Entgiftungsmechanismus diskutiert (Andrewes et al., 2000; Bentley and Chasteen, 2002). Die Bildung methylierter Arsenverbindungen erfolgt dabei nicht aus dem AsH_3 , sondern aus den wässrigen As-Species intrazellulär

unter wahrscheinlicher Beteiligung des S-Adenosylmethionins (SAM) als CH₃-Donator. Diese Reaktionen werden durch Enzyme namens Methyltransferasen katalysiert.

In Abhängigkeit von den abiotischen Bedingungen in der Tapete ist es also möglich, dass das Arsen entweder als Arsenwasserstoff oder als Trimethylarsin ausgast. In jedem Fall erfolgt die Bildung aus der wässrigen Phase, womit eine Betrachtung der Lösungsgleichgewichte des Schweinfurter Grüns erforderlich ist. Die so ermittelten wässrigen As-Species sind bioverfügbar.

Ermittlung der gebildeten Mineralphasen⁴

Im ersten Testlauf wurden die Sättigungsindices der Mineralphasen ermittelt, die sich beim Kontakt von 1 g (9.86e-04 mol) Schweinfurter Grün mit 1 kg Reinstwasser im Gleichgewicht bilden:

```
SOLUTION 1 Find SG equilibrium
EQUILIBRIUM_PHASES
      Emerald_Green 0.0 9.86e-04
END
```

Der erste Wert hinter der Festphase Emerald_Green deklariert den zu simulierenden Ziel-Sättigungsindex (SI). Ein SI von 0 bedeutet, dass ein Phasengleichgewicht herrscht, SI-Werte <0 bedeuten, dass sich die Phase weiterhin auflösen kann (unterhalb Sättigung), SI-Werte >0, dass es zu einer Ausfällung dieser Phase aus der Lösung kommt (übersättigte Lösung). Der zweite Wert deklariert die Masse des zugesetzten Feststoffs in Mol.

Im simulierten Rührversuch stellt sich ein pH-Wert von 6.22 und ein pe-Wert von 1.416 (E_H = +82 mV) ein. Diese Lösung ist allerdings keineswegs stabil, wie ein Blick auf die Sättigungsindices der in Frage kommenden Mineralphasen zeigt:

| Phase | SI** | log IAP | log K(298 K, 1 atm) | |
|------------------|-------------|--------------|---------------------|----------------------|
| Arsenolite | -4.02 | -23.87 | -19.84 | As203 |
| As | -13.04 | 29.65 | 42.68 | As |
| As205 | -20.38 | -18.24 | 2.14 | As205 |
| As406(cubi) | -7.91 | -47.73 | -39.82 | As406 |
| As406(mono) | -7.68 | -47.73 | -40.05 | As406 |
| Claudetite | -4.07 | -23.87 | -19.80 | As203 |
| Cu | 4.88 | 36.37 | 31.50 | Cu |
| Cu(g) | -47.28 | 36.37 | 83.66 | Cu |
| Cuprite | 9.41 | 7.50 | -1.91 | Cu2O |
| Emerald_Green | -43.09 | -55.09 | <u>-12.00</u> | Cu4(Acetate)2(AsO2)6 |
| H2(g) | -15.28 | -18.38 | -3.10 | H2 |
| H2O(g) | -1.59 | -0.00 | 1.59 | H2O |
| Ice | -0.14 | -0.00 | 0.14 | H2O |
| Lammerite | 6.16 | 7.71 | 1.55 | Cu3(AsO4)2 |
| O2(g) | -52.55 | -55.44 | -2.89 | O2 |
| Tenorite | 1.01 | 8.65 | 7.65 | CuO |

IAP = Ionenaktivitätsprodukt, log k = Phasengleichgewichtskonstante (vgl. 12 für das Emerald_Green aus Phasendefinition)

4 Phreeqc weist Mineralbezeichnungen chemische Summenformeln zu und weist stets den Mineralnamen aus. Kupfer(II)arsenat wird z.B. als „Lammerit“ ausgewiesen, auch wenn es sich nicht um das in der Natur sehr seltene Mineral handelt.

Die Sättigungsindices des elementaren Cu, der CuO-Phasen und des $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ übersteigen deutlich den Wert von 0, während das Schweinfurter Grün seine Sättigung nicht erreicht (SI=-43.9). Gleichzeitig wird in diesem Versuch das zugegebene Schweinfurter Grün vollständig verbraucht (d.h. seine finale Konzentration in der Lösung ist 0 mol/kg):

-----Phase assemblage-----

| Phase | SI | log IAP | log K(T, P) | Moles in assemblage | | |
|---------------|--------|---------|-------------|---------------------|-------|------------|
| | | | | Initial | Final | Delta |
| Emerald_Green | -43.09 | -55.09 | -12.00 | 9.860e-04 | 0 | -9.860e-04 |

Damit ist anzunehmen, dass das Schweinfurter Grün deutlich schlechter löslich ist als hier geschätzt ($\log_k = -12$). In verschiedenen Szenarien wurde die Stabilität des Schweinfurter Grüns in wässriger Lösung modellhaft betrachtet.

Synthese des Schweinfurter Grüns

Schweinfurter Grün erscheint erstmals im Pourbaix-Diagramm, wenn ein \log_k von -54.0 unterschritten wird (Abb. 20), bei Werten größer -54.0 kann Schweinfurter Grün nicht gebildet werden. Dabei wurden die in Schritt 1 ermittelten Mineralphasen berücksichtigt. Dort wurde ein \log_k von -12 geschätzt und es wurde festgestellt, dass es sich unter Bildung anderer Phasen vollständig löst. Das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) lag dort bei -55.09 (vgl. -54.0 unter Synthesebedingungen für die Bildung der Phase).

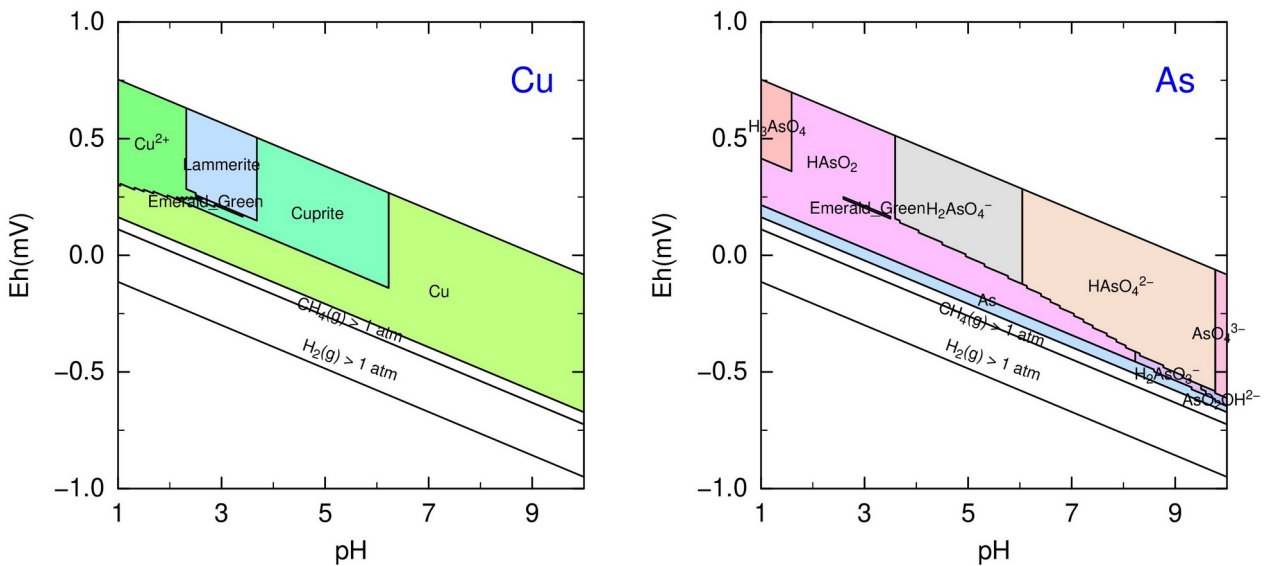


Abb. 20 Stabilitätsfelder der Cu- und As-Species bzw. Phasen bei $\log_k=-54.0$ und $T=100\text{ °C}$ im System As-Cu-C-O-H

Da in der Synthesevorschrift von einer sofortigen Bildung eines voluminösen Niederschlags die Rede ist, kann von einer deutlich geringeren Löslichkeit des Schweinfurter Grüns ausgegangen werden, mithin dürfte \log_k unter den gegebenen Reaktionsbedingungen deutlich kleiner sein als -54.0.

Für die folgenden Simulationsrechnungen musste nun die Bedingung erfüllt sein, dass sich die berechneten pH-Werte und Redoxpotentiale in der Reaktionslösung im Stabilitätsfeld des Schweinfurter Grüns befinden. Bei einem $\log_k = -56$ stellt sich bei 100 °C in der Reaktionslösung ein pH-Wert von 3.745 bei $pe = 4.0^5$ ein. Unter diesen Bedingungen fällt Schweinfurter Grün aus der Lösung aus (Abb. 21).

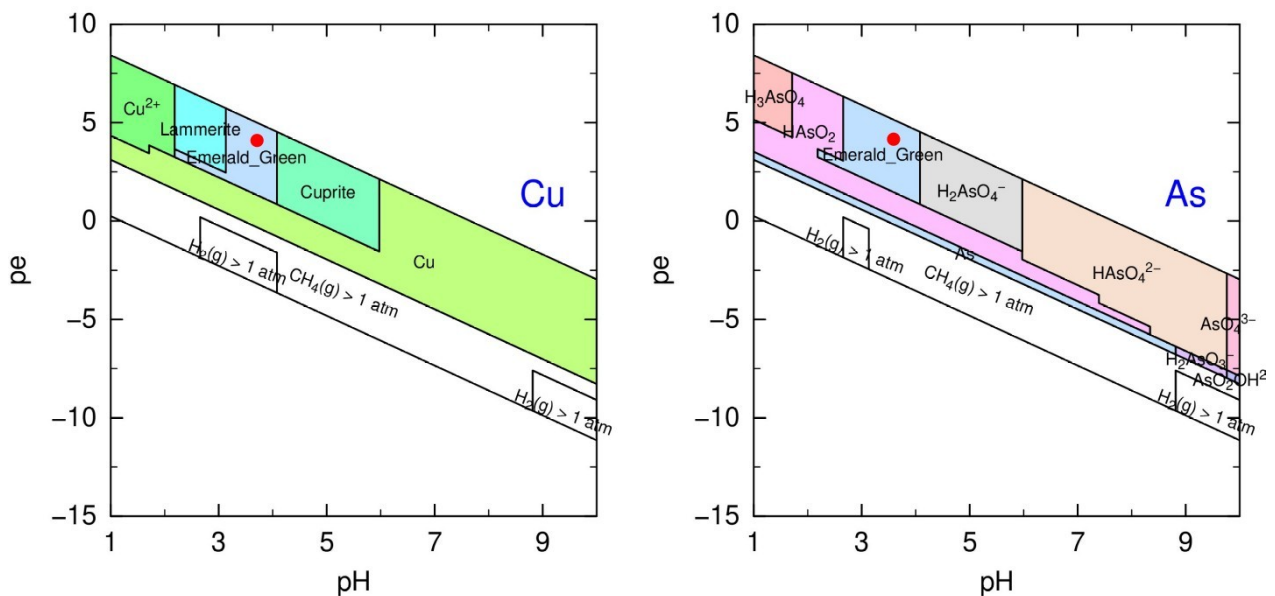


Abb. 21 Stabilitätsfelder der Cu- und As-Species bzw. Phasen bei $\log_k = -56.0$ und $T = 100$ °C im System As-Cu-C-O-H. Die Bedingung $pH = 3.745$ und $pe = 4.0$ liegt im Stabilitätsfeld des Schweinfurter Grüns (roter Punkt).

Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig, wobei i.d.R. die Löslichkeit bei Abkühlung abnimmt. Dieses Phänomen wird in der Synthesechemie beispielsweise beim sog. Umkristallisieren genutzt. Da diese Abhängigkeit für das Schweinfurter Grün unbekannt ist, werden im folgenden Szenarien mit unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten betrachtet (Abb. 22).

Wie erwartet vergrößert sich das Stabilitätsfeld des Schweinfurter Grüns in den Szenarien mit geringerer Löslichkeit. Dabei stellt sich heraus, dass die Löslichkeit bei 20 °C gegenüber der Löslichkeit bei 100 °C um mehr als das 10-fache geringer sein müsste ($\log_k < -57$), um innerhalb des Stabilitätsfeldes des Schweinfurter Grüns zu bleiben, anderenfalls erfolgt eine Umwandlung zum $Cu_2(AsO_4)_2$. Wie rasch diese Umwandlung erfolgen kann, ist unbekannt. Denkbar wäre beispiels-

5 Das Redoxpotential blieb während der Simulationen unverändert, da keine Redoxreaktionen abliefen.

weise, dass das Schweinfurter Grün abgetrennt und getrocknet wird, bevor sich diese Umwandlung bemerkbar macht (dass also der Ansatz „verdirbt“, wenn man ihn nicht weiterverarbeitet).

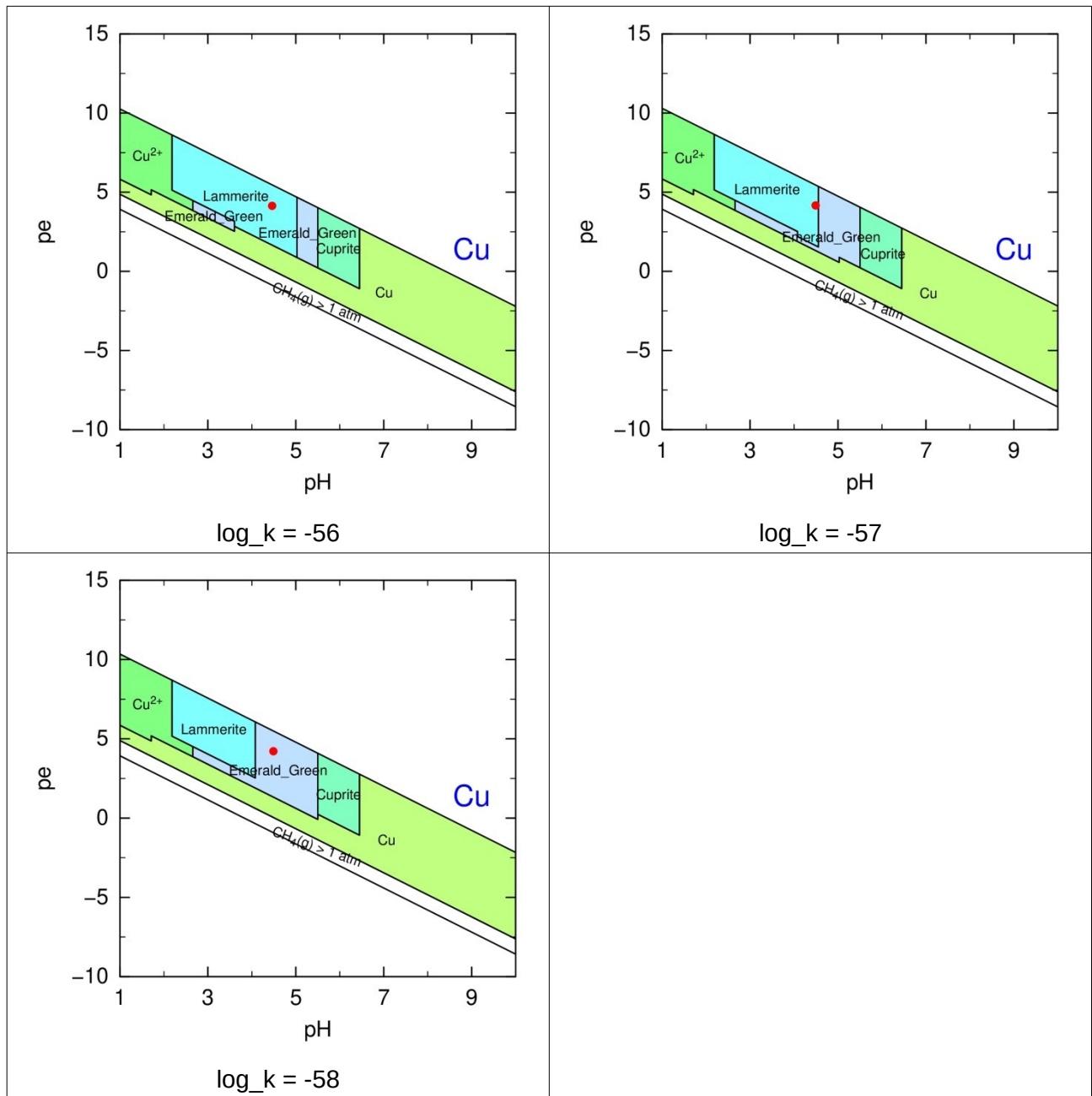


Abb. 22 Stabilitätsfelder der Cu-Species bzw. Phasen bei $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Löslichkeitsprodukt (\log_k) im System As-Cu-C-O-H bei Synthesebedingungen. pH-Wert und Redoxpotential (pe) im Gleichgewicht werden durch einen roten Punkt dargestellt.

Nicht berücksichtigt ist hier auch die Zugabe der zurückgehaltenen Portion zum wahrscheinlich noch heißen Reaktionsgemisch nach 2-3 Stunden. Es ist nicht bekannt, welche Phase sich im ersten Syntheseschritt bildet. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass die Reaktion sehr wahrscheinlich

nicht im Reinstwasser geführt wurde, sondern dass typische Wasserinhaltsstoffe wie Ca, Mg, Hydrogencarbonat, Sulfat etc. als Begleitstoffe zugegen waren.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass in den betrachteten Szenarien die Bedingungen der Mutterlauge, in der die Synthese durchgeführt wird, angenommen werden. Das Syntheseprodukt wird typischerweise von der Mutterlauge freigewaschen und getrocknet, bevor es weiterverwendet wird. Die Bedingungen der Folgereaktionen weichen deshalb von den Synthesebedingungen häufig deutlich ab.

Ermittlung der Konzentration der As-Species in der Gleichgewichtslösung

Im nächsten Schritt wurde ermittelt, wieviel Schweinfurter Grün gelöst werden müsste ($\log_k = -56$), um eine Phasensättigung des zuerst gebildeten Cuprits (unter den Reaktionsbedingungen stabil) zu erreichen. Die im simulierten Experiment eingesetzte Menge wurde auf 1 mg verringert:

```
SOLUTION 2 Find amount of SG dissolved to reach cuprite saturation
EQUILIBRIUM_PHASES
    Cuprite    0.0 Emerald_Green 9.87e-07
END
```

Unter den gegebenen Bedingungen würden 2.88 µg Schweinfurter Grün umgesetzt ($-2.845e-09$ mol), bevor es zum Ausfällen des Cuprits käme. Es würde sich ein pH-Wert von 6.99 und ein pe-Wert von 0.156 ($E_H = +9.05$ mV) einstellen. In der Lösung betrüge die As-Konzentration 1.28 µg/kg, die Cu-Konzentration 0.72 µg/kg.

```
-----Phase assemblage-----
```

| Phase | SI | log IAP | log K(T, P) | Moles in assemblage | | |
|----------------------------------|-------|---------|-------------|---------------------|-----------|-------------------|
| | | | | Initial | Final | Delta |
| Cuprite | -0.00 | -1.91 | -1.91 | 9.870e-07 | 9.842e-07 | -2.845e-09 |
| Cu4(Acetate)2(AsO2)6 is reactant | | | | | | |

```
-----Solution composition-----
```

| Elements | Molality | Moles |
|----------|-----------|-----------|
| Acetate | 5.690e-09 | 5.690e-09 |
| As | 1.707e-08 | 1.707e-08 |
| Cu | 1.138e-08 | 1.138e-08 |

Die Zahlenwerte von Molalität und Stoffmenge (in Mol) stimmen überein, da die Masse von 1 kg Wasser simuliert wurde.

Folgende As-Spezies würden sich in dieser Lösung befinden und ständen für eine biologische Metabolisierung zur Verfügung:

```
-----Distribution of species-----
```

| Species | Molality | Activity | Log | | Log Gamma | mole V cm ³ /mol |
|---------|----------|----------|----------|----------|-----------|--------------------------------|
| | | | Molality | Activity | | |

| | | | | | | | |
|----------|-----------|-----------|---------|---------|--------|-----|--|
| As(-3) | 0.000e+00 | | | | | | |
| ASH3 | 0.000e+00 | 0.000e+00 | -56.054 | -56.054 | 0.000 | (0) | |
| As(3) | 1.140e-08 | | | | | | |
| HAsO2 | 6.050e-09 | 6.050e-09 | -8.218 | -8.218 | 0.000 | (0) | |
| As(OH)3 | 5.290e-09 | 5.290e-09 | -8.277 | -8.277 | 0.000 | (0) | |
| H2AsO3- | 3.179e-11 | 3.178e-11 | -10.498 | -10.498 | -0.000 | (0) | |
| AsO2- | 3.039e-11 | 3.038e-11 | -10.517 | -10.517 | -0.000 | (0) | |
| AsO2OH-2 | 3.055e-15 | 3.050e-15 | -14.515 | -14.516 | -0.001 | (0) | |
| As(5) | 5.667e-09 | | | | | | |
| HAsO4-2 | 3.515e-09 | 3.509e-09 | -8.454 | -8.455 | -0.001 | (0) | |
| H2AsO4- | 2.153e-09 | 2.152e-09 | -8.667 | -8.667 | -0.000 | (0) | |
| AsO4-3 | 8.875e-14 | 8.843e-14 | -13.052 | -13.053 | -0.002 | (0) | |
| H3AsO4 | 3.858e-14 | 3.858e-14 | -13.414 | -13.414 | 0.000 | (0) | |

Die Aktivitäten entsprechen weitgehend den Molalitäten, mithin sind die Aktivitätskoeffizienten $\gamma \sim 1$ mit $\log(\gamma) \sim 0$. Phreeqc benutzt die Debye-Hückel-Theorie zur Berechnung von γ .

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des durchgeführten Projekts wurden erstmals Inkubationsversuche durchgeführt, die die Reaktion der autochthonen Mikroflora auf im Substrat vorhandenes Schweinfurter Grün untersuchen. Gleichzeitig wurde erstmals die in diesem Ansatz freigesetzte Menge flüchtiger As-Verbindungen quantifiziert, wobei als flüchtige As-Species das Trimethylarsin ($\text{As}(\text{CH}_3)_3$) bestätigt wurde. Eine Inokulation mit *S. brevicaulis* von Tapeten, die Schweinfurter Grün enthielten, führte unter optimalen Feuchtebedingungen und bei 20 °C zur einer ca. 5-fachen Erhöhung der Freisetzung von Trimethylarsin. Weitere flüchtige As-Species konnten nicht identifiziert werden. Die Synthese von Schweinfurter Grün konnte mit Hilfe des Simulationsmodells phreeqc und der thermodynamischen Stoffdatenbank lnl.dat plausibel nachvollzogen werden. Die dort umfangreich spezifizierten Verbindungen gestatteten eine Prognose plausibler Bereiche für thermodynamische Kenndaten des Schweinfurter Grüns.

In neutraler wässriger Lösung ist das Schweinfurter Grün instabil und zerfällt unter Freisetzung diverser löslicher As-Species und unter Bildung von Cu_2O . Durch das sehr niedrige Löslichkeitsprodukt ($\log_k < -56$) ist die Konzentration der As-Species in der Gleichgewichtslösung sehr gering, die geringe Löslichkeit dürfte auch der Grund für die langsame „Verwitterung“ des Schweinfurter Grüns sein. Die geringe Löslichkeit des Schweinfurter Grüns im wässrigen Milieu bedingt weiterhin eine Sättigung der Flüssigphase auf sehr niedrigem Konzentrationsniveau bereits bei sehr geringem Stoffmengeneinsatz. Mithin erscheint weniger die Gesamtkonzentration an Schweinfurter Grün im mikrobiellen Substrat entscheidend für die Menge gebildeter flüchtiger As-Verbindungen, als vielmehr die physiologische Verfügbarkeit metabolisierbarer As-Species, die zwingend in wässriger Lösung vorliegen müssen. In weiterführenden Untersuchungen erscheint es daher sinnvoll, den Schwerpunkt auf weitere die physiologische Verfügbarkeit beeinflussende Faktoren zu legen,

wie beispielsweise (I) die relative Luftfeuchte (die über das geringe Wasserpotenzial wirkt) oder (II) die mikroskalige Erschließung des Substrats „Tapete“ durch das pilzliche Myzel.

In der Versuchsplanung zu (I) wäre dabei zu berücksichtigen, dass die kontrollierte Einstellung gleicher Wasserpotenziale in der Gas- (rel. Luftfeuchte) und der Festphase (als Wassergehalt der Tapete) sehr langwierig ist: In vorangegangenen Untersuchungen (vgl. auch Kap. „Relative Luftfeuchte und mikrobielle Aktivität“ und Fischer, 2009) betrug dieser Zeitraum für jede Feuchtestufe bereits mehrere Wochen. Weiterhin wären aufgrund der Sorption des Trimethylarsins an unpolaren Oberflächen Glasgefäße zu bevorzugen (vgl. Kap. „Großplattenversuche“). In den durchgeführten Untersuchungen waren die Schwankungsbreite der Ergebnisse zu hoch und die minimal erzielte rel. Luftfeuchte zu gering, um einen Einfluss von Trockenheit auf die Freisetzung flüchtiger As-Verbindungen statistisch absichern zu können.

In der Versuchsplanung zu (II) wären mikroskopische Methoden einzubeziehen, um beispielsweise gehemmtes Myzelwachstum im Bereich As-reicher Partikel nachweisen zu können. Neben den fortzuführenden Untersuchungen an tapeten wäre hier ein adaptiertes Versuchsdesign mit Verminderung der Konzentration von Schweinfurter Grün im Malzextraktagar als Modellsystem in Erwägung zu ziehen.

Literatur

- Andrewes, P., Cullen, W.R., Polishchuk, E., 2000. Arsenic and antimony biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: Interaction of arsenic and antimony compounds. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2249–2253. <https://doi.org/10.1021/es991269p>
- Bentley, R., Chasteen, T.G., 2002. Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and molecular biology reviews* 66, 250–271.
- Fischer, T., 2009. Substantial rewetting phenomena on soil respiration can be observed at low water availability. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 1577–1579. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.04.009>
- Swift, M.J., Heal, O.W., Anderson, J.M., 1979. *Decomposition in Terrestrial Ecosystems*. University of California Press, Berkeley.
- Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Geological survey of Japan open file report 419, 102.

Anlagen



UPPSALA
UNIVERSITET



An investigation of volatile arsenic compounds in the context of historical paints

Génia Luisa Kiburg

Master Degree Project in Forensic Sciences, 45 credits. Spring 2021

Department: Department of Immunology, Genetics and Pathology

Supervisor: apl. Prof. Dr. Thomas Fischer

Examiner: associate Professor Marie Allen

Statutory Declaration

By submission of this thesis to the Student Portal I declare that I have developed and written the enclosed Master Thesis completely by myself, and have not used sources or means without declaration in the text. Any thoughts from others or literal quotations are clearly marked. This Master Thesis has not been used in the same or in a similar version to achieve an academic grading or is being published elsewhere.

Name:



Génia Luisa Kiburg

City:

Berlin, Germany

Date:

16th June 2021

Table of Contents

| | | |
|-------|--|----|
| I. | List of figures | 1 |
| II. | List of tables | 1 |
| 1 | Popular scientific summary - | 2 |
| 2 | Abstract | 4 |
| 3 | List of abbreviations | 5 |
| 4 | Introduction..... | 6 |
| 4.1 | Schweinfurt Green - its history and production..... | 6 |
| 4.2 | Environmental risk and threat of public health driven by arsenic..... | 7 |
| 4.3 | History of toxicity and clinical aspects of arsenic poisoning | 7 |
| 4.4 | Metabolic action within the human body | 8 |
| 4.5 | Volatile arsenic species and volatilization of As due to microbial activity..... | 8 |
| 4.6 | Discussion of methods..... | 9 |
| 5 | Aim | 12 |
| 6 | Material and methods..... | 13 |
| 6.1 | Materials | 13 |
| 6.1.1 | Samples | 13 |
| 6.1.2 | Instruments | 13 |
| 6.1.3 | Activated-charcoal based collection tubes | 13 |
| 6.1.4 | Standards | 14 |
| 6.2 | Methods | 14 |
| 6.2.1 | Sample preparation - acidic digestion | 14 |
| 6.2.2 | Pre-reduction of As(V) to As(III)..... | 14 |
| 6.2.3 | FIAS - Flow Injection Analysis System..... | 15 |
| 6.3 | Calibration | 18 |
| 6.4 | Recovery..... | 18 |
| 6.5 | Ash content determination..... | 18 |
| 6.6 | XRF | 19 |
| 6.7 | Incubation | 19 |
| 6.8 | Optimization of incubation..... | 20 |
| 6.9 | Microscopic documentation | 20 |
| 7 | Results..... | 21 |

| | | |
|-------|---|----|
| 7.1 | Method development - sample preparation | 21 |
| 7.1.1 | Acidic digestion..... | 21 |
| 7.1.2 | Pre-reduction of As ⁵⁺ to As ³⁺ | 21 |
| 7.2 | Quality control | 22 |
| 7.2.1 | Ash content determination | 22 |
| 7.2.2 | XRF | 22 |
| 7.2.3 | Calibration curve | 22 |
| 7.2.4 | Quality assurance | 24 |
| 7.2.5 | Recovery and breakthrough | 25 |
| 7.3 | Investigation of wallpaper | 27 |
| 7.4 | Incubation of wallpaper and active sampling | 28 |
| 7.5 | FIAS-AAS measurements | 29 |
| 7.6 | Microbiological investigation of wild strains..... | 32 |
| 8 | Discussion | 33 |
| 8.1 | Method development | 33 |
| 8.2 | Future perspectives and continuation of the project..... | 35 |
| 8.3 | Conclusion..... | 37 |
| 9 | Acknowledgements..... | 38 |
| 10 | References | 39 |
| | Appendix | 44 |

I. List of figures

| | |
|--|----|
| Figure 1: Set-up of FIAS-AAS; | 16 |
| Figure 2: Calibration curve for As (25.01.2021);..... | 23 |
| Figure 3: Calibration curve for As (04.03.2021);..... | 23 |
| Figure 4: Signal detected for As-calibration, using FIAS-AAS; | 24 |
| Figure 5: Example of AAS-Signal for As; | 25 |
| Figure 6: Presentation of the set-up for quality assurance measures; | 26 |
| Figure 7: Breakthrough of As; | 27 |
| Figure 8: Representation of the different color layers of the examined SG-containing wallpaper;..... | 28 |
| Figure 9: Amounts of As deriving from an incubation of wallpaper over a time span of 43 days;..... | 30 |
| Figure 10: Residual content of volatile arsenic (%) plotted against the purging time (min); | 31 |
| Figure 11: Accumulation of gaseous As compounds per day;..... | 31 |
| Figure 12: Picture of <i>Aspergillus niger</i> ;..... | 32 |
| Figure 13: Schematical demonstration of instrumental set-up for the incubation experiment; | 44 |
| Figure 14: Close-up of the dominantly represented fungus; | 45 |
| Figure 15: Representation of a distinct structure; | 45 |
| Figure 16: Illustration of a prominent structure that occurred during sampling of SG-contaminated wallpaper..... | 46 |

II. List of tables

| | |
|--|----|
| Table 1: Instrumental parameters for FIAS-AAS measurements | 17 |
| Table 2: Overview over operating parameters in FIAS-AAS measurements | 17 |

1 Popular scientific summary -

The invisible danger of the obvious visible?

Over the centuries, the sense of taste for art and fashion changed. This was enabled by the continuous progress of science with, among others, the development of new pigments and patterns, and increased creativity in terms of methodology for the design of premises and objects.

As early as the Classicism and Biedermeier era, the artificial green pigment Schweinfurt Green (SG), chemically known as copper arsenite acetate, proved to be versatile. Thus, it was used for furnishing living spaces, as a coating on wallpaper or plaster surfaces. To this day, the industrially produced and distributed heavy metal-containing paint complex poses challenges, especially for remediation work. According to current understanding, SG is to be classified as a hazardous substance. Therefore, it is essential to develop innovative, state-of-the-art and practice-oriented solutions to ensure safety when performing restoration work at potentially contaminated object. This applies in particular to work on historical objects of cultural heritage, where it is aimed for the preservation of as much substance as possible.

This master's thesis is part of a joint project, which will be carried out in cooperation with the Institute for Diagnostics and Conservation of Monuments in Saxony and Saxony-Anhalt (Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmalen in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V., IDK) and the Competence Center for Monument Sciences and Technologies (Kompetenzzentrum für Denkmalwissenschaften und Denkmaltechnologien, KDWT) at the University of Bamberg. The joint project is designed for a period of three years, so that the thesis mainly focuses on the development, first preliminary investigations and the general incorporation of a methodology. It is aimed for investigating gaseous arsenic, which is suspected to derive from SG-based wallpaper due to microbial activity. The questions to be addressed are: whether a technique can be found for the collection of volatile arsenic compounds deriving potentially from the wallpaper, which method serves for its detection and quantification and are those methods practically applicable in historical buildings in future?

In this work, it was possible to trigger microbial activity as mold formation by providing suitable growth conditions in terms of temperature, humidity and nutrition. Subsequently, volatile arsenic compounds could be collected over a period of several days by adhering them

onto activated charcoal due to the carbons properties. In presence of nitric acid, the arsenic compounds, the charcoal and organic matter were digested thus converted into water state. This was required for subsequent analysis, whereby the arsenic compounds in solution were reconverted to a gaseous state and, underwent atomization due to temperatures around 1000°C, which allowed detection of total arsenic content. The collection step was required, because the concentration of arsenic compounds in the chambers atmosphere was too low for direct assessment.

In view of the occurrence and detection of volatile As compounds, regardless of the quantity, the hazard in such work must be assessed in a fundamentally different way. Technical and personal protective measures should now be directed not only at substances released in particulate form, but also at gaseous compound.

2 **Abstract**

Knowledge of the use of pigments containing heavy metals, in particular the arsenic containing Schweinfurt Green, in various fields of application, such as painting or interior decoration, had already been known for a long time. The resulting hazards for health were generally established. The idea of assessing and evaluating the health hazards during restoration work, in particular due to the potentially gaseous arsenic species that may be encountered in the course of craft activities on historical objects, is to be investigated in a joint project. The present work aimed at the development and establishment of a method for the collection of gaseous arsenic samples, potentially deriving due to microbiological activity on wallpaper. The detection and quantification method in the ultra-trace range was implemented. It was shown that activated carbon-based air sampling tubes can be used for active sampling and subsequently be converted into a suitable state for analysis by means of acid pressure digestion. Furthermore, detection and quantification of gaseous arsenic, here components, AsH_3 , by hydride-generating Flow-Injection-Analysis System coupled to Atomic Absorption Spectroscopy (FIAS-AAS) in the nanogram range was achieved.

Considering the practicability of sampling in potentially contaminated objects, the gained knowledge provides the possibility for sampling on-site. In addition, the results give rise to an implementation of new important safety guidelines for working with gaseous arsenic components. For the future, there is a necessity to create awareness of the issue of contaminated heritages, which may not only be restricted to arsenic-based pigments.

3 List of abbreviations

| | |
|-------------------|--|
| a_λ | Absorption wavelength |
| AAS | Atomic absorption spectroscopy |
| As | Arsenic |
| CO ₂ | Carbon dioxide |
| ECHA | European Chemical Agency |
| EI | Electron ionization |
| FIAS | Flow injection analysis system |
| GC | Gas chromatography |
| HCl | Hydrochloric acid |
| HF | Hydrofluoric acid |
| HG | Hydride generation |
| HPLC | High performance liquid chromatography |
| iAs | Inorganic As |
| IC | Ion chromatography |
| ICP | Inductively coupled plasma |
| IDK | Institut für Diagnostik und Konservierung; Institute for Diagnostics and Conservation of Monuments in Saxony and Saxony-Anhalt |
| KDWT | Kompetenzzentrum für Denkmalwissenschaften und Denkmaltechnologien, Competence Center for Monument Sciences and Technologies |
| KI | Potassium iodide |
| MEA | Malt extract agar |
| MS | Mass spectrometry |
| NaBH ₄ | Sodium Borohydride |
| NaOH | Sodium hydroxide |
| OES | Optical emission spectroscopy |
| SG | Schweinfurt Green |
| XRF | X-ray fluorescence analysis |

4 Introduction

Nowadays, historic pigments continue to challenge scientific skills and investigative intuition, mainly by its insufficient documentation and potential toxicity. A pigment with a striking colour, which has received little research-intensive attention, is Schweinfurt Green (SG), being of interest in this work. This thesis is part of a research project over several years to find and establish practical solutions for the safe handling of historical objects exposed to hazardous substances with the aim of efficient preservation. It focuses on the methodological elaboration for the sampling and detection of volatile As, potentially escaping from the SG-containing wallpaper. Besides development and optimization for detection, implementation of quality assurance measures, and the incorporation of a sample preparation strategy are necessary.

4.1 Schweinfurt Green - its history and production

Carl Wilhelm Scheel, a Swedish researcher, firstly documented in 1778 an arsenic-based copper paint, which was recommended for paintings, papers and the coloration of furniture. Chemically, the precursor of SG was copper(II)-arsenite (Scheele, 1793). Scheel's green was produced by dissolution of copper rust in acetic acid with subsequent precipitation using arsenous acid. Removal of the supernatant resulted in the precipitate, which could be commercially purchased as pigments (Hahnemann, 1786).

The foundation for the synthetic color SG, produced and established industrially by Wilhelm Sattler around 1816, was found in the modification of Scheel's green. The special characteristic of SG is its authenticity in terms of color brilliance. Early, it was recommended to pay attention to health risks due to the arsenic (As) compounds (Leuchs, 1826). Due to high economic impact, the ban of SG was not consistently implemented, requiring the provision of legal evidence of how increased As poisoning had occurred (Andreas, 1996).

Nowadays, the name 'Schweinfurt Green' is a collective name for colors whose essential components are copper and arsenic, regardless of the manner of production (Autorenkollektiv, 1884).

4.2 Environmental risk and threat of public health driven by arsenic

Arsenic compounds are ubiquitous, hence, listed as hazardous goods in accordance with the European Chemical Agency (ECHA,(ECHA, 2021). Its contamination is not only a severe problem for restoration work but also exposes environmental risks with a potential danger for public health. Due to the use of pesticides, fertilizer or the process of ore mining and smelting, As-based pollution of groundwater or soils, among others, were observed (Wang and Mulligan, 2006). One example is West Bengal, India, where recommended As concentrations, provided by the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and World Health Organization (WHO), for drinking water are exceeded and As concentrations in agriculture soil, advised by the European Union (EU), are close to the maximal limit.

This impacts agriculture noteworthy, affecting food consumption, e.g. by accumulation of As in vegetables, in turn posing potential danger for chronic As intoxications (WHO, 2001; WHO/FAO, 2011; Rahaman et al., 2013).

4.3 History of toxicity and clinical aspects of arsenic poisoning

Inorganic As (iAs) is toxic to humans, by inhalation and orally via food intake (Li et al., 2011). One distinguished acute and chronic As poisoning. While the former commonly occurs due to accidental ingestion, the latter is the result of long-term exposure, e.g. consumption of contaminated drinking water (Ratnaike, 2003). Acute As poisoning manifests itself in symptoms mainly related to the gastrointestinal system (Mueller and Benowitz, 1989). Additional features, such as respiratory failure or cardiomyopathy were described (Greenberg et al., 1979). Chronic As poisoning shows various clinical features, hence is described as a 'multisystem disease' (Ratnaike, 2003). Skin changes (Lien et al., 1999), gastrointestinal symptoms (Poklis and Saady, 1990) and cardiovascular disease (Axelson et al., 1978) were found associated with it. Thus, poisoning may be manifested by prominent, non-specific features in both cases.

Recent findings have pointed out that there might be a relation between exposure to As and changes in the epigenome, e.g. alteration of methylation patterns. This may give rise to development and progression of diseases, hence could cause cancer in worst case scenarios (Bailey and Fry, 2014).

4.4 Metabolic action within the human body

With a molecular weight of 74.92 u, As is a metalloid, occurring naturally in various organic and inorganic forms. Having an atomic number of 33, it is located in the 5th main group of the periodic table, hence, existing in the following oxidation states: -3, 0, +3 and +5 (Marquart and Schäfer, 1994; Gong et al., 2002). The oxidation states of the iAs species, As(III) and As(V), have a decisive impact on toxicity of the element. The consensus was drawn that As(III) is more toxic than the related As(V). Methylation can take place, giving rise to the formation of either mono-, di-, or trimethylarsine, providing different toxicities (Akter et al., 2005). Subsequently, the metabolism of iAs within the human body can be termed complex, including, for instance, allosteric inhibition (Chappell, 2004).

4.5 Volatile arsenic species and volatilization of As due to microbial activity

As species are termed 'volatile', having a boiling point <150°C and can be produced as a result of biotic and abiotic factors. Arsine, AsH₃, is the most volatile species (Planer-Friedrich et al., 2006). Other species, such as trimethylarsine or entirely methylated arsine have been found to be formed by microorganisms in natural habitats too (Meyer et al., 2007).

In early 20th century, indications were discovered that methylated As, in particular di- and trimethylarsines, are generated by microorganisms once they were exposed to iAs (Challenger et al., 1933). Later, the same research group published first attempts to explain the metabolism, suggesting a distinctive incremental methylation of arsenite. Trivalent As species undergo three oxidative methylation steps, hence, resulting in As pentoxide, which further is reduced to its primary trivalence (Challenger, 1945).

Further research revealed a connection between methylation and toxicity (Cullen et al., 1984). Initially, it was assumed that methylation of iAs is part of a detoxifying action within the body (Gebel, 2002; Vahter, 2002), in addition to the previous findings that methylarsenic and dimethylarsenic acid, both As(V)-based, appear to be less toxic than arsenite, being trivalent (Yamauchi and Fowler, 1994). Intermediate and end products of the alkylation process, involving As(III), have shown to have significant toxic properties, supporting the assumption (Petrick et al., 2000; Styblo et al., 2000). However, pentavalent dimethylated arsenicals were proven to be carcinogenic in animal models (Yamamoto et al., 1995; Wei et al., 1999), rejecting the hypothesis.

Suspicious arose that As compounds from pigments evaporate, especially in moist living surroundings, causing health risks and potential deaths. In the end of the 19th century, it was shown that fungi, e.g. molds, are capable of converting iAs, e.g. As trioxide, As₂O₃, into volatile compounds. A characteristic garlic smell provided reasons for being an isolation criterion (Gosio, 1892). *Penicillium brevicaulis* was identified as being particularly potent when producing gaseous compounds, associated with a garlic odor. Over time, more mold species were characterized as being able to convert As species into volatile compounds (Gosio, 1892b, 1893). This gaseous trimethylarsine was commonly referred to as 'Gosio gas' (Challenger et al., 1933; Bentley and Chasteen, 2002).

Fungal strains, volatilizing iAs-compounds, are versatile in terms of conditions, consequently being found in varying environments with differing effectiveness of production (Pearce et al., 1998; Visoottiviset and Panviroj, 2001). Besides fungi, bacteria, and archaea are able to participate in volatilization of As as well (Woolson and Kearney, 1973; Michalke et al., 2000; Meyer et al., 2007). Recently, protozoa and algae were also associated with the production of gaseous As-based compounds (Yin et al., 2011; Zhang et al., 2013), whereby it is obvious that the issue of the production of toxic gaseous components cannot only be reduced to indoor air, but is of great importance in many respects.

4.6 Discussion of methods

Nowadays, methods for collection and detection of As are primarily developed for ultratrace analyses. Regarding the sampling, literature mainly focuses on sampling of As bound to particulate matter rather than As in volatile state. However, filter-based approaches are widely utilized for its collection, being applicable for both, gaseous and particulate form, hence will be employed in this thesis (Appel et al., 1984; Hu et al., 2012). Besides hydride generation (HG) combined with atomic absorption spectroscopy (AAS), inductively coupled plasma (ICP) optical emission spectroscopy (OES) or ICP mass spectrometry (MS) are used by default for total As content determination (Roychowdhury et al., 2002; Rabb et al., 2018).

Separation of As species, commonly employs chromatographic procedures coupled either with AAS, MS or ICP-based techniques for detection. Depending on the samples' aggregate state, high-performance liquid chromatography (HPLC) for liquid or gas chromatography (GC) for gaseous samples are available. In this project, it is aimed for sampling and detection of volatile As. However, as the amount of gaseous As species developing potentially from the wallpaper is expected to be low, an enrichment process might be required, thus implementing

a charcoal tube for the sorption process. Hence, both techniques may well be applicable. For HPLC, the sample could be extracted, when not already being in liquid state, using a liquid solvent (Mandal et al., 2003). For GC, thermal desorption could release immediately compounds from the matrix in presence of a heat program (Mester and Sturgeon, 2001).

ICP can be used versatile, as the samples can be solid, firstly undergoing liquefaction by extraction or acidic digestion, liquid or gaseous. The technique is based on spontaneous emission of photons from atoms after excitation and bears the advantages of providing less interferences with the matrix, thus being suitable for determination of As samples (Hou and Jones, 2000).

In order to detect the total amount of As, ICP-MS might be used. Besides small interferences deriving from the matrix, e.g. by changes of pH, IC-ICP-MS provides sufficient selectivity and sensitivity for the detection of total As concentrations in the ultralow levels (Heitkemper et al., 2001; Nam et al., 2010). When using MS, it is important to avoid or eliminate possible molecular ion interference. For example, usage of argon in combination with a chlorine-containing sample could cause a peak in positive electron ionization mode (EI+) with the same mass as an ionized arsenic molecule.

Other methods for the detection of total As content in the ultratrace range, which are not yet as widespread, lacking validation and reproducibility include, e.g. high-efficiency photooxidation (HEPO) and gas-phase chemiluminescence in combination with HPLC for separation of the As species (Xue et al., 2009), or the usage of electrogenerated nanotextured gold (Au) assemblies (Babar et al., 2019).

AAS is utilized by default for analysis of metals and semimetals, bearing the advantage of being applicable for qualitative and quantitative purposes. Commonly, it is coupled to flame or graphite furnace for atomization (Welz and Sperling, 1997). However, as As shows an absorption wavelength (λ) of 193.7 nm, being lower than 200 nm, it is expected to have interferences with flame radicals, affecting the detection limit. This could be prevented by implementing an electrically heated quartz tube atomizer (Hineman, 2011-2012). By usage of a quartz cuvette, no Zeeman background correction is required, as the matrix is removed at the separator, hence solely gaseous As and hydrides are entering. Low interferences are expected. However, prior to analysis it should be ensured, e.g. by X-ray fluorescence (XRF) analysis, that no Selenium is present, which has a similar λ as As, hence would be the only hydride forming metal potentially interfering.

HG, using sodium borohydride is a well-established approach for the determination of arsine gas via AAS, paying towards the pH. Implementing a continuous stream of HCl, retaining a constant pH, is crucial for the analytical procedure as changes were reported to affect sensitivity (Aggett and Aspell, 1976).

There are many different approaches for the detection of As. With the aim of detecting gaseous compounds, taking into account the availability of equipment in the laboratory, HG, implementing a flow injection analysis system (FIAS) in combination with AAS seemed to be a suitable means of choice. Furthermore, the sampling and related sample preparation had to be considered. Standard activated carbon collection tubes are used for room air sampling, thus being facile and cost-effective in terms of purchase and handling. Conversion of the activated carbon into the liquid aggregate state required for quantitative determination is primarily carried out in analytics with acidic digestion. The resulting acidic conditions are also suitable for the methods proposed.

Although various methods with their advantages and disadvantages are discussed in the literature, sampling with activated carbon tubes and subsequent quantification by FIAS-AAS was selected for the detection of gaseous As compounds.

5 Aim

Schweinfurt Green (SG), a historically characteristic green pigment, nowadays poses a challenge for restoration work in heritage preservation.

Currently, when diagnosing findings of SG in paints or wallpapers, a complete removal of the stocks is necessary, irrespectively of which layer is concerned or of its value for monument preservation. This might well be driven by the fact that at present only rare experiences or model projects on how, in compliance with the occupational health and safety guidelines and specifications, SG-contaminated objects can be preserved.

This master thesis is part of a joint project, which has the primary goal of better assessing the potential hazard of SG, in order to initiate occupational safety measures and at the same time to explore the possibility of preserving historical settings.

Aim of this thesis is the

- development of a suitable sampling technique
- incorporation of a detection and quantification method for volatile As compounds, potentially deriving from the wallpaper
- implementation of the method for further analyses and
- establishment of future perspectives.

6 Material and methods

6.1 Materials

6.1.1 Samples

The wallpaper samples were collected in room 2.08 at 'Haus der Fürstin' ('house of the princess'), which is located closely to Castle Wörlitz, Germany (26.06.2020, Wörlitz, Germany), by Dr. Schütze and Dr. Franzen, through dry removal in order to prevent microbial activity. The pieces were stored in self-folded newspaper bags, enabling the maintenance of similar conditions.

6.1.2 Instruments

The integrated and automated FIAS (FIAS 100, Perkin Elmer), generating hydrides for analytical purposes, was coupled to an AAS (AAS, Zeeman 4100 ZL, Perkin Elmer), and has been used for all AAS measurements in this work.

All coarse weighing was performed with the Denver Instrument Company, AA-200DS, Strohlein balance, while the Sartorius jewellery scale was utilized for analytical quantities.

The first pump to be used in context of the incubation experiment (section 6.6 and 6.7), in the following named 'old' or 'original' pump derived from KNF Neuberger and the model is named miniport N75 KV.18. Later, the pump has been switched to the manufacturer Sarstedt, named Desaga Gasprobennehmer GS 312.

6.1.3 Activated-charcoal based collection tubes

The activated charcoal collection tubes from Dräger (type BIA, ISO 9001) and Auer (type B, ISO 9001) were used throughout the collection process. Thereby, 300 mg charcoal are found in the active sampling compartment, while 600 mg coal are present in the control layer, both layers being separated physically. The separation nevertheless allows gaseous components to migrate through both parts. Having two distinct layers enables individual processing, e.g. in context of quality assurance measures (section 7.3.1).

6.1.4 Standards

Working standards were prepared freshly from the stock solution (Arsenic(V)-oxide solution in nitric acid (0,5 mol/L); 1000 mg/L, Merck, Germany) by serial dilution with deionized water as extraction solution. Water for analytical purposes derived from the Elga Purelab flex instrument.

6.2 Methods

6.2.1 Sample preparation - acidic digestion

Common air sample collection tubes are glass tubes filled with an inert carrier material. The tubes used in this project are based on an activated carbon filling and divided into two sections. One smaller active part covers about 1/3 of the volume and is used for the actual sampling, while the remaining 2/3, the so-called control layer, captures the breakthrough. For measurement, both ends of the test tube are removed, the tube is connected to a pump at the control end and placed in the object to be sampled at the active end.

Sample solutions for FIAS-AAS analysis were prepared, using heat- and pressure-assisted acid digestion. The activated carbon tube was divided, with the active and control layers each weighed separately into a teflon vessel (LAL Loftfields Analytical Solutions - PDS-6 Pressure Digestion System). 8 mL 65 % nitric acid (HNO₃, Merck, Germany) were added, the vessels sealed tightly and clamped into a holder, available for 6 vessels. The temperature in the oven (Mettler UN30) was set at 180°C for a time span of 6h. After cooling to room temperature, the vessels were opened. Once evolving gases had dissipated, the vessels were re-filled with 8 mL HNO₃ and the procedure repeated in the same manner.

The remaining charcoal as a results of insufficient digestion was removed by undergoing a filtration process (Whatman™ 595 1/2 Folded Filters, Diameter 90 mm). The final volume has been adjusted to 50 mL, using analytical water.

6.2.2 Pre-reduction of As(V) to As(III)

The reagent mixture for the pre-reduction of As(V) to As(III) was composed of 10 % HCl and a 5 % (w/v) solution of each KI and ascorbic acid. Both, 5 g KI and 5 g ascorbic acid were dissolved in 100 ml of analytical water by stirring at room temperature.

An aliquot of 10 ml is taken from the prepared either from standard or sample solution and 5 ml of 10 % HCl and 1 ml of a KI/ ascorbic acid reducing agent were added in a 50 ml PE vessel. Complete pre-reduction of As(V) to As(III) was achieved by incubation for at least 1h at room temperature. This time can be decreased by slightly increasing the temperature. Subsequently, the volume was adjusted to 50 mL with analytical water and the measurement by FIAS was performed.

6.2.3 FIAS - Flow Injection Analysis System

Hydride generation, using FIAS-AAS was carried out with sodium tetrahydroborate, NaBH₄, solution and diluted HCl. The NaBH₄ solution must be prepared freshly each time before use by weighing out 0.5 % (w/v) NaBH₄ in 0.05 % (w/v) NaOH solution. Diluted HCl (10 %), stored in a PE vessel, was the same that has been used for the pre-reduction process. Activation of the electrically heated quartz cell was achieved by immersing it in concentrated hydrofluoric acid (HF) for a time span of 30 min prior to the experiment.

A defined volume of acidified sample to be analyzed was injected into a continuous carrier stream, consisting of HCl. Inside the reaction loop, the reductant, NaBH₄, and the sample of interest met, whereby evolving hydrogen *in statu nascendi* was reacting with arsenous acid thus forming AsH₃. The mixture of AsH₃ and excess H₂ was further transported towards a gas/liquid separator by utilization of an inert flow of argon. At the separator, the liquid was removed, while the gaseous compounds reached the heated quartz cell. Due to the high temperature of 900°C inside the activated cuvette, the hydrides degraded into hydrogen and elemental As, hence, the atomic element of interest was detected with the spectrometer. The cuvettes was located at the radiation entrance of the As hollow cathode lamp, a part of the AAS instrumentation. Between the sample measurements, the system was purged with acid in order to reduce side effects deriving from potential carry-over amongst samples (Hineman, 2011-2012). Figure 1 is presenting the procedure schematically.

Throughout the measurements, the sample loop was changed from 500 µL to 1 mL, thereby affecting the detection limit. The sample loop was filled automatically and pushed out by an HCl-based carrier solution, when injecting. After mixing with acid, the sample was reduced inside the reaction loop due to the presence of the reductant, NaBH₄.

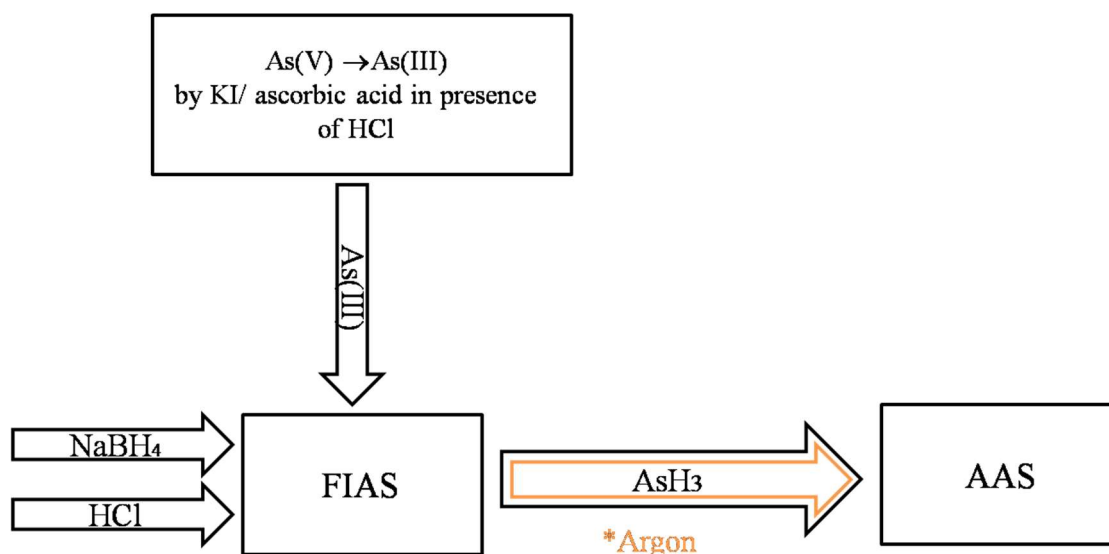
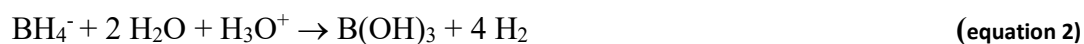
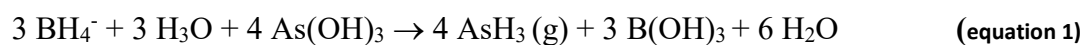


Figure 1: Set-up of FIAS-AAS; the figure presents the working principle of FIAS-AAS, starting with a pre-reduction of the sample or standard to be investigated by usage of KI and ascorbic acid in presence of acidic conditions, provided by HCl. The sample is injected into the FIAS, where it will react with the reductant, NaBH₄, generating AsH₃ and subsequently will be transported towards the AAS-unit by an argon flow (orange).

Chemically, HG can be described as the following, whereby the borohydride is reacting with the arsenous acid in presence of acidic conditions in order to form gaseous arsine (equation 1). Further, the borohydride will cause the formation of boric acid and gaseous hydrogen (equation 2). The volatile arsine will be outgassed in a gas separator by the argon flow present, subsequently entering the hydride forming unit, in detail the pre-heated quartz cuvettes. The arsine will be thermally converted into atomic As inside the cuvettes (equation 3). The flow rate, as well as the dispersion of the sample into the flow and the injection of the sample itself remain crucial and need to be controlled cautiously.



The tubing on the FIAS as well as the pumping program used was set for the total As content determination in accordance with the manufacturer's instructions. The parameters and settings are presented in table 1 and 2. Essentially, the wavelength of the monochromator, 193.7 nm was specifically set for the detection of As. The peak area, which was utilized for the evaluation, was measured by detection of transient signals.

Table 1: Instrumental parameters for FIAS-AAS measurements; the table presents the parameters used for analysis of acidic digested activated charcoal, which has been used for sampling of gaseous As. Values in brackets indicate permitted ranges.

| Parameters | |
|---|---------------|
| Element | As |
| Hallow Cathode lamp current (mA) | 18 |
| Wavelength (nm) | 193.7 |
| Slit Width (nm) | 0.70 |
| Height | High |
| Signal Type | AA |
| Signal Measurement | Peak Area |
| Carrier gas flow rate (mL/min) | 150 |
| Read Time (sec) | 25.0_(0.1-50) |
| Read Delay (sec) | 0.0_(0-10) |
| BOC Time (sec) | 5_(0-5) |

FIAS

| | |
|------------------------------|--------|
| Cell Temperature (°C) | 900 |
| Sample Volume (µL) | 500* |
| Operation | Normal |

*later changed to 1000

Table 2: Overview over operating parameters in FIAS-AAS measurements; the table presents standardized loading and injection times, as well as the pumping speed.

F - fill, I - inject, x indicates selected valve position and spectrometer reading step (column 'read').

| Step Number | Time (sec) | Pump Speed (rpm) | | Valve Position | Inject | Fill/ Read |
|--------------------|-------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|---------------|-------------------|
| | | Pump 1 | Pump 2 | | | |
| Prefill | 5 | 120 | 120 | xF | I | |
| 1 | 10 | 100 | 120 | xF | I | |
| 2 | 20 | 100 | 120 | F | xI | x |
| 3 | 5 | 55 | 120 | F | xI | |
| Prefill | 5 | 120 | 120 | xF | I | |

6.3 Calibration

With the purpose of detecting gaseous arsine, AsH_3 , aqueous As standard solutions of different concentrations were prepared and applied to a FIAS-AAS. The following absolute amounts of As were used in order to obtain a calibration graph with regard to a 1 mL sample loop: 200 ng, 150 ng, 100 ng, 75 ng, 50 ng, 25 ng. All dilutions were derived from the As standard solution (1000 mg/L) and were processed as described in the pre-reduction protocol (section 6.2.2).

6.4 Recovery

The calculation of the recovery is crucial in terms of quality control. Two activated charcoal collection tube have been loaded with an As standard solution, representing 0.1 μg As. Therefore, the collection tube to be sampled was installed behind the reaction loop of the FIAS instrument, prior to the heated cuvette of the AAS. All As-hydrides generated should consequently sorb onto the charcoal, thereby loading one tube two times, equal to 0.2 μg As and the second tube 50x, representing 5 μg As. Undergoing acidic digestion as described in section 6.2.1 and subsequent FIAS-AAS measurement (section 6.2.3) enabled a quantitative determination of the mass, as well as the characterization of the recovery.

6.5 Ash content determination

In order to document the ashing process, the sample was weighed and transferred to a crucible. In this experiment, 500 mg of activated charcoal of the manufacturer Auer and Dräger were examined. The crucible vessel was placed in a muffle furnace (Nabertherm), preheated to 550°C for a period of several hours. The samples were transferred into a mini desiccator. After brief cooling, the samples were weighed again, one at a time. The loss of mass was determined and the procedure repeated until no difference in mass was observed. It can be assumed that all organic material has been ashed and only the trace elements to be analyzed are remaining.

6.6 XRF

With the purpose of determining the elemental composition of the activated charcoal in use, XRF analysis was performed. This technique is based on the emission of element specific X-rays from a material of interest, after exciting it with high-energy radiation. Approximately 300 mg charcoal, deriving from the manufacturer Auer and Dräger, were placed in XRF-characteristic holders and an in-house analytical program was applied. Being non-destructive, the samples were available for further analysis.

6.7 Incubation

With the objective to determine whether gaseous As compounds will derive from the wallpaper, four pieces were placed into a mini desiccator, which has been equipped with two tubings. One was placed in the lower left corner and appointed with a plug for ventilation purposes, while the second tubing was in the upper right back. The second tubing was connected to the activated charcoal collection tube, which on the other hand was prolonged towards the pumping system, which is visualized in figure 13 (appendix). The box provides a volume of 5460 cm³ (21 cm*13 cm*20cm). To ensure sealing of the box, a teflon tape (Conmetall Meister GmbH) was placed onto the frame close to the opening panel. In the beginning of each incubation, the wallpaper was wetted, enabling a favorable environment for the spores to grow. As the apparatus was placed in the fuming hood, the surrounding temperature of 20°C remained constant throughout the experiment. Once per day, the plug has been removed and the pump was started, enabling the gaseous compounds to be sorbed onto the activated charcoal, as well as the box to be filled with fresh air. The duration of each pumping cycle has been calculated in advance, by taking the pumping speed and the volume of the mini desiccator into account. The pumping speed was determined by a bubble counter (Supelco). Its speed was reduced through adjustment of the tubings diameter by tightening the clamp. Having a speed of 5 L/min, a ventilation time of 10 min was assumed. Throughout the optimization, a pumping speed of 0.5 L/min was determined to be sufficient, ventilating for a time span of approximately 40 min. The entire set-up is schematically presented in the appendix (Fig. 13).

6.8 Optimization of incubation

In accordance with the results, the pumping speed has been reduced, by replacing the original pump (KNF Neuberger miniport N75 KV,18) by a new, automatic pump (Sarstedt, Degasa Gasprobennehmer GS 312). With the new pump, it was possible to achieve a pumping speed of 0.5 L/min, which could be adjusted automatically. A calculation was done (section 7.5), determining an exact ventilation of 36 min with the new speed, preventing a potential breakthrough onto the control layer of the collection tube.

6.9 Microscopic documentation

With the aim of supporting the documentation of microbiological structures, the wild strains were examined under the microscope. For this purpose, either the Zeiss stemi 2000-CS stereomicroscope or the Olympus BX60 instrument were used. The latter is a light microscope, which can either perform in reflectance or transmittance mode and is applicable for bright- and darkfield microscopy, however using the former for investigation of fungal structures.

For stereomicroscopy, no further sample preparative measures were required, while for the brightfield microscopy, it was necessary to place the sample onto an object slide with the aid of tweezers. In order to prevent drying, the sample to be analyzed was either placed in pure water or, when expecting hydrophobic characteristics, in water-alcohol mixture (acetone). The cover slip was attached, making sure to exclude air bubbles.

7 Results

A method for the collection and detection of gaseous As components had to be developed and established. Hereby, it was essential that the element to be detected, namely As, remained unchanged and in a constant quantity, throughout sample processing. Subsequently, the objective was to investigate volatile As species, potentially deriving from the wallpaper of interest by quantification.

7.1 Method development - sample preparation

7.1.1 Acidic digestion

The method was designed in accordance with the collection tubes, containing activated carbon, which were used in the second part of the work when performing the gas exchange experiments. The utilization of acidic digestion as a sample preparative technique is reasoned by numerous advantages, such as being a standard procedure in analytics, including the reduction of matrix effects and the gain in homogeneity of the sample as well as facilitating subsequent measurements. The activated charcoal, referred to as matrix, was tested for partial to complete acidic digestion, applying HNO₃. As the most efficient digestions were obtained using two times 8 mL HNO₃ and standard digesting conditions (6h, 180°C), the use of this reagent was further studied. Due to the volumetric limitations of the vessels, the total volume of 16 mL of HNO₃ was considered the maximum and all undigested residues were removed by filtration (Whatman Cellulose filter). All liquefied activated charcoal samples were transferred into a final volume of 50 mL for standardization purposes.

7.1.2 Pre-reduction of As⁵⁺ to As³⁺

For analytical purposes focusing in the detection of As using FIAS hydride technique, it is crucial for the As to be in trivalent inorganic state. In contrast to inorganic As compounds, organically bound As compounds exhibit particularly high oxidation resistance and hence, elude detection by HG (Boch, 2003).

In this project, primarily inorganic As compounds, such as As(III) and As(V), were converted into hydrides, which for As specifically was gaseous arsine, AsH₃, thus was analyzed. Nevertheless, the analysis by FIAS requires a prior pre-reduction of As(V) to As(III).

Pre-reduction is necessary because As(V) is less reactive with respect to the formation of hydrides, compared with As(III), whereby the reaction time in the FIAS is too short for

complete conversion to hydrides. As(III) would already exhibit a peak ahead of As(V), which is prevented by addition of potassium iodide and ascorbic acid under acidic conditions, enabling the detection of the total content of As in form of As(III) (Raab and Feldmann, 2005).

7.2 Quality control

7.2.1 Ash content determination

An ash content determination was performed while identifying the content of trace elements. It is characterized as the difference between the total weight of each active charcoal added minus the residue on ignition, and the total weight added is the loss on ignition. A high loss on ignition, as obtained for both active charcoal matrices, indicates a high content of elemental carbon and organic matter in the sample. The mineral content, including the amount of As, was determined by the ignition residue. The ash content for Dräger was 1.80 % and 6.40 % for Auer, whereas the loss on ignition for Dräger thus was 98.20 % and 93.60 % for Auer.

7.2.2 XRF

Two activated charcoal collection tubes were examined, as during measurements it was suspected that one of the carbon tubes contained As in its composition. XRF analysis demonstrated that the tube from the manufacturer 'Auer' had an As content of 353 mg/kg, while the charcoal purchased from 'Dräger' showed no As at all.

The results of the ash content determination in conjunction with the results of the XRF analysis, showed that the activated carbon from 'Auer' had an As background concentration of 22.59 ppm, while the second matrix from 'Dräger' had no As content. Consequently, collection tubes from the manufacturer 'Dräger' were utilized throughout experimental procedures.

7.2.3 Calibration curve

Two calibrations at different points in time have been performed. To verify the calibration and test for sufficient sensitivity, a standard was included and the calibration repeated on each measuring day. The six-point logarithmic calibration range of FIAS-AAS was 5 - 100 ng, measured in duplicates and is presented in figure 2. The five-point polynomial calibration curve was based on calibrators between 0 - 200 ng and is shown in figure 3. The signals

detected by FIAS-AAS, measured as the absorbance as a function of time (s), are provided in figure 4. It illustrates a decreasing peak intensity (Abs.) with decreasing mass (ng). The peak area was used for evaluation of the signals detected.

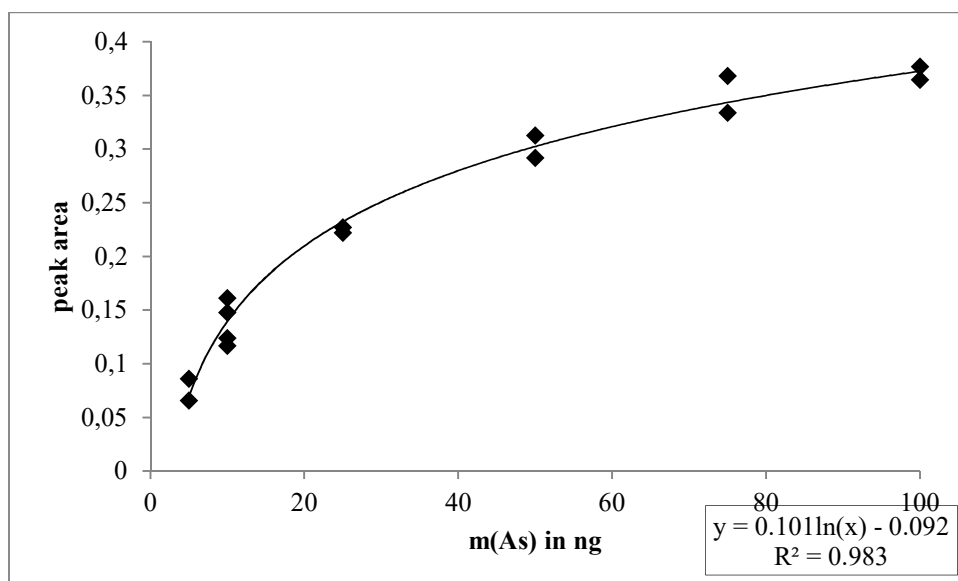


Figure 2: Calibration curve for As (25.01.2021); the calibration is based on six calibrators, measured in duplicates, using FIAS-AAS with standard settings (table 1 and 2). The calibration, based on the mean values of multiple measurements, ranging from 5 to 100 ng As, and is following a logarithmic shape, described as $y = 0.101\ln(x) - 0.092$, providing a coefficient of determination of 98.3 %.

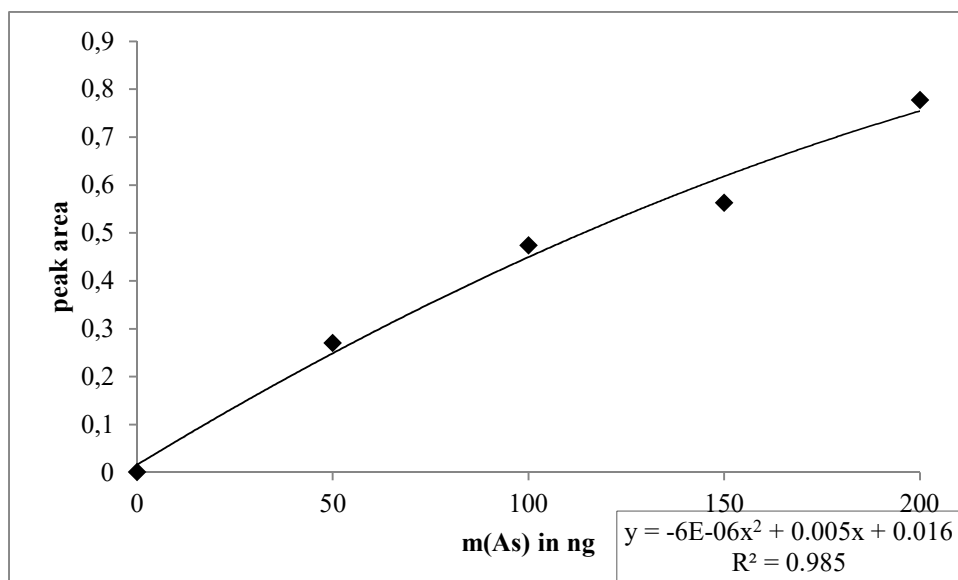


Figure 3: Calibration curve for As (04.03.2021); the calibration is based on five calibrators, measured in duplicates, using FIAS-AAS with standard settings (table 1 and 2). The calibration ranges from 0 to 200 ng As, following a polynomial pattern with a coefficient of determination of 98.5 %, which can be described as $y = -6 \cdot 10^{-6}x^2 + 0.005x + 0.016$.

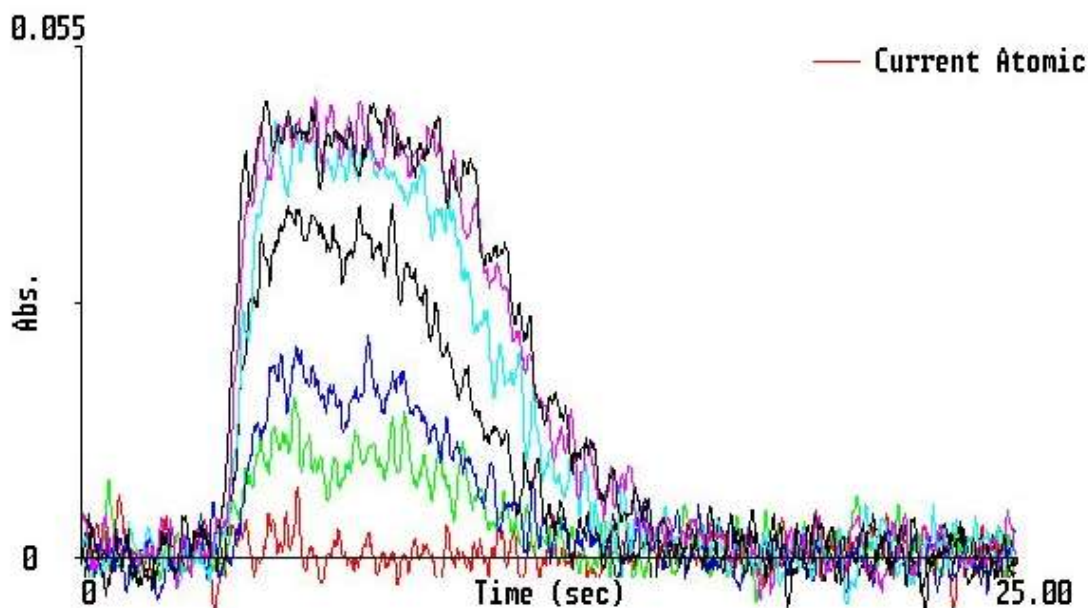


Figure 4: Signal detected for As-calibration, using FIAS-AAS; the graph presents the absorbance versus the time (sec) for varying calibrators, ranging from 100 ng As (purple) to 0 ng As (red), whereby the peak area has been used for evaluation.

7.2.4 Quality assurance

Quality assurance and control of sample preparation and analytical procedure was accomplished by involving blanks and standards. The samples, sampled on Dräger tubes, were measured at least in duplicates with regard to correct for incorrect measurements.

In the first part of the project, the aim was to establish a method for detection of volatile As compounds. Therefore, a high concentrated As standard solution of 1 mg/L has been prepared by dilution and pre-reduction and was applied with the objective to test the HG at the FIAS-AAS instrument. With the method used, it could be shown that the As standard can be converted into its gaseous form by aid of HG. This finding can be attributed to the clear signal in the form of a distinct peak (Fig. 5).

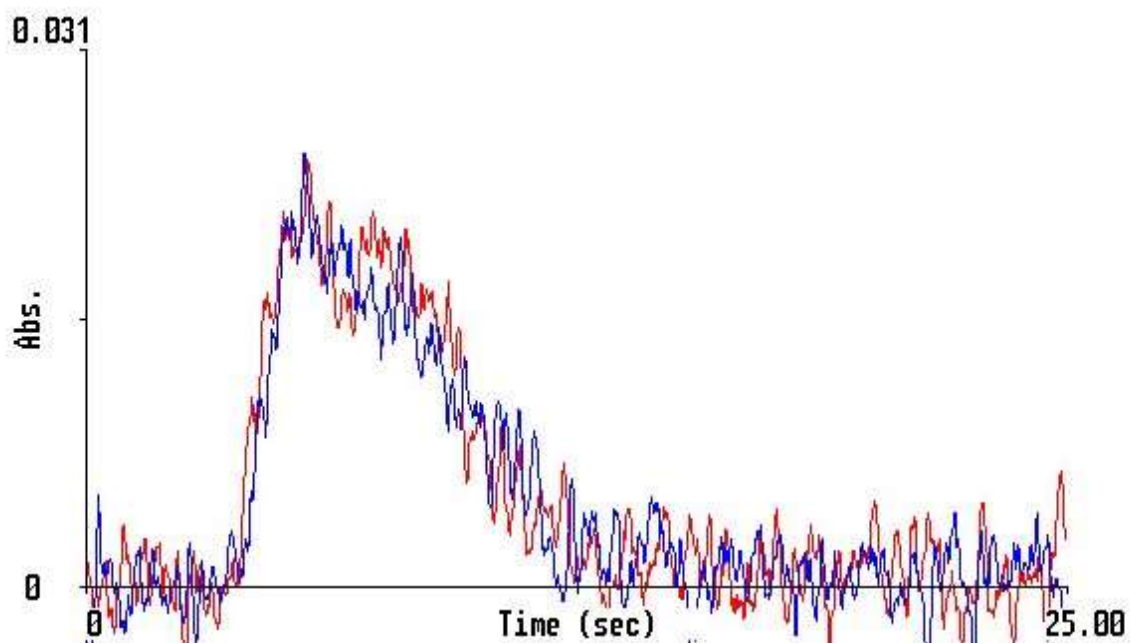


Figure 5: Example of AAS-Signal for As; the picture presents an example of a distinct measuring signal for As (0.2 μg , 1:10 dilution, active layer), measured in duplicated (blue and red), which was recorded on 25.01.2021.

With this first result, it was possible to load a defined mass of gaseous As onto an activated carbon collection tube, which was placed right behind the reaction loop of the FIAS instrumentation (Fig. 6). In accordance with the expectations, no remarkable signal was recorded, since the As gas sorbed onto the activated carbon. With the objective of testing the recovery, two collection tubes have been filled with the following masses of As: 0.2 μg and 5 μg . The collection tubes were split according to the active and control layer and then subjected to acidic digestions. The liquefied samples were prepared for quantitative determination. Thereafter, the recovery and breakthrough were calculated (section 7.3.1).

7.2.5 Recovery and breakthrough

Quality assurance measures were carried out in advance to ensure that the compounds were sorbed onto the collection tubes and could be detected in an appropriate quantity. The recovery served as a measure. With this purpose, As standard solution were injected into the FIAS system, whereby arsine gas developed. Sequentially, these gaseous compounds, corresponding to 0.1 μg As, were soaked onto the activated charcoal-based collection tubes (Fig. 6). In order to examine the recovery and carry-over, the collection tubes' content was digested by acidic pressure digestion (section 6.2.1) and subsequently injected into the standard FIAS-AAS system (Fig. 1). Thereby, the quantity was determined via the peak area. This has been done twice, aiming at a final mass of 0.2 μg and 5 μg As. As the As standard

solution was expected to sorb fully onto the activated carbon, no signal should be detected at the AAS. Knowing the initial mass and the final mass after the digestive process, a recovery was calculated, yielding in 86.62 %.

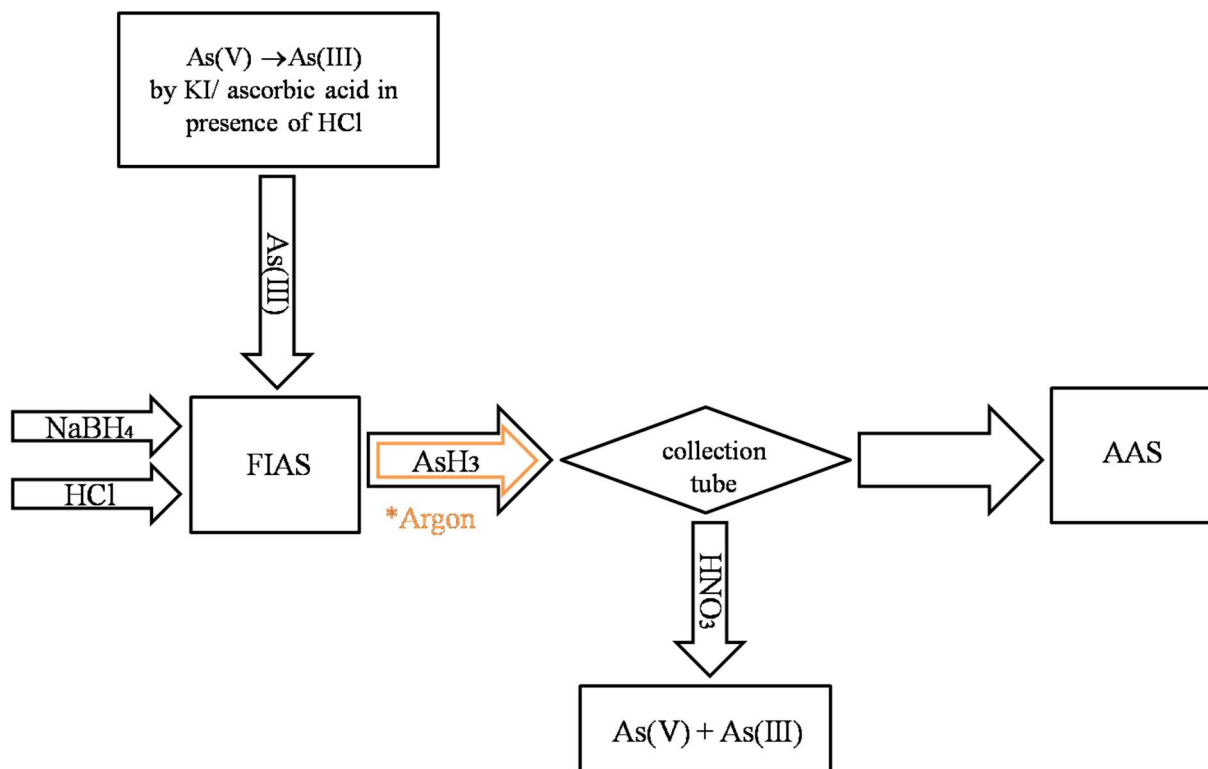


Figure 6: Presentation of the set-up for quality assurance measures; the figure illustrates the position of the collection tube, which was sampled with defined amounts of arsine (0.2 μg and 5 μg). The As standard solution has been injected into the FIAS-AAS system, whereby volatile arsine was formed, which sorbed onto the enlarged surface of activated charcoal. As it is expected that the As is sorbed mainly onto the active and control layer of the collection tube, no signal should be detected following the AAS. The sampled tube was opened, active and control layer digested with HNO_3 following standard procedure (section 6.2.1) and re-measured by undergoing FIAS-AAS procedure.

In order to verify the expectation that all volatile As sorbed onto the activated carbon, the measured signals of the sampling with 5 μg AsH_3 were consulted, thereby determining the breakthrough. The peak area, which was recorded by the detector, was used for further calculations. The breakthrough defines how much signal the detector denotes, assuming that ideally no signal should be detected at all as the As is sorbed fully onto the coal. The fluctuation of the peak areas denoted in relation to the loading trials are presented below (Fig. 7).

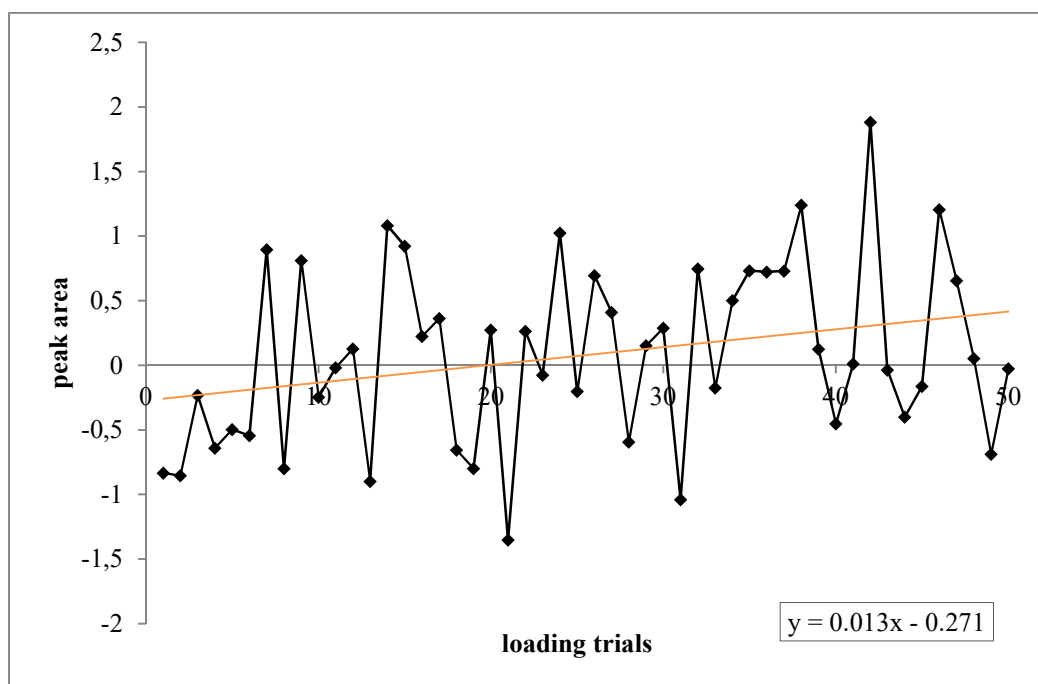


Figure 7: Breakthrough of As; an activated carbon collection tube was loaded 50 times with the purpose of generating a total amount of 5 μg As. All 50 peak areas measured are presented (black) and a trend line was incorporated (orange) with the objective to determine the breakthrough. A slight positive trend can be observed.

The breakthrough of 3.95 ng, which was calculated in accordance with the logarithmic calibration curve, derived from the initial test loading of the activated charcoal with a standard As solution. It enabled the calculation of the recovery of 94.58 %, assuring insignificant gain or loss of As was assured during analyses.

7.3 Investigation of wallpaper

Visually, the wallpaper gives reason to believe that at least three different color layers can be detected (Fig. 8). Paint layer 1 and 4 may well be similar. To determine the As content in the different color layers of the wallpaper, 90 mg of the area of the first color and 80 mg of the area of the second color were weighed in. 4 mL HNO_3 were added each and digested under standard conditions (section 6.2.1). For color labeled '1', 786 mg As and for layer '2' 17 871 mg As were determined per one kg of wallpaper. This corresponds to 0.08 % for color batch '1' and 1.79 % for color batch '2'.

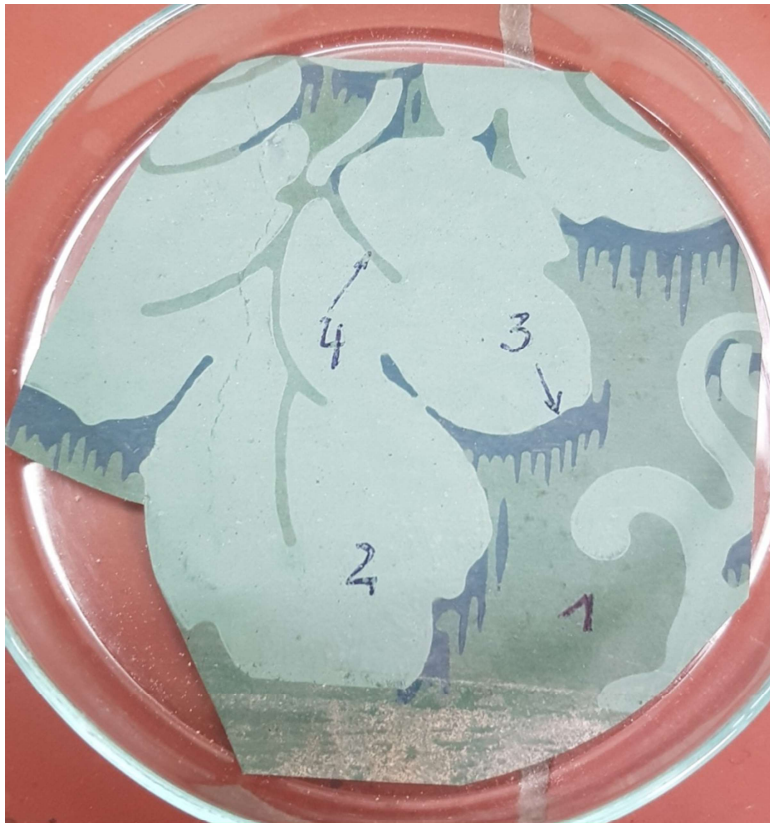


Figure 8: Representation of the different color layers of the examined SG-containing wallpaper; the picture shows an overview of at least three different color layers. It cannot be excluded that lot 1 and 4 are of same color shades. A determination of the As content was carried out for color layers 1 and 2, which resulted in a content of 0.08 % for lot 1 and 1.79 % for lot 2.

7.4 Incubation of wallpaper and active sampling

Because the building, from which the wallpaper provided for sampling originated from, was not occupied at all times, it can be assumed that the premises were not constantly ventilated or heated, and that water may have penetrated unplanned. Thus, it can be assumed that colonization by, among other microorganisms, molds occurred. These require above all suitable conditions, including nutrients and moisture to grow. In addition, the oxygen supply, the temperatures, the pH value and other factors influence the growth process of molds. Reproduction is often asexual for molds, causing a duration in the generative phase as reduced survival cells, the so-called spores. In this state, spores can endure for long periods of time. This gives rise to the assumption that the spores might well be re-activated in the presence of water and a minimum of nutrients, e.g. cellulose-based wallpaper or glue, in order to form fruiting bodies.

With the overarching hypothesis that volatile As compounds may well derive from the wallpaper, containing the heavy-metal based SG, four pieces of wallpaper were placed in a

mini desiccator and wetted with tap water. The temperature was stable at 20°C with the purpose of simulating realistic room conditions. With similar purpose, the incubator was ventilated once per day, aiming at an air exchange to prevent adaption of microorganisms to anaerobic conditions. Simultaneously, when ventilating, a diaphragm pump drew a defined volume of gaseous compounds, developed during a time span of approximately 24h, over an installed enriching matrix, such as activated charcoal. This was repeated for one week, ensuring an enrichment of gaseous As for analysis on the matrix. Subsequently, the collection tube was replaced by a new one and the sampled tube underwent acidic digestion.

For active sampling, it was crucial to focus on potential on-site sampling methods, using gas exchange measurements, for implementation in suspected As contamination cases in future projects.

The procedure of sampling was repeated over a time span of 43 days. For each week, the sample was digested with HNO₃ consonantly with the conditions established in the first step of the project.

7.5 FIAS-AAS measurements

The liquefied activated charcoal was applied into the FIAS-AAS instrument for measurement of the peak area. FIAS is a fast, facile and quantitative approach for liquid or liquefied samples. It is nowadays widely used as a quantitative approach in the context of chemical analyses. The usage of FIAS-AAS bears many advantages, such as analyzing many sample in rapid succession with little carry-over between samples. Moreover, having a defined sample aliquot as well as an implemented acid-based purge system, thereby facilitating reproducibility of measurements, is beneficial.

Following the digestion of matrix after a collection period of one week, the samples were quantified in accordance with the calibration curves recorded, using FIAS-AAS. For the first two weeks, the logarithmic curve was utilized, while from week three on, the polynomial curve was applied for determination of quantitation. As it is presented in figure 9, the values fluctuate between the measurements. Determining a relatively low mass in the beginning of the experiment gave rise to an optimization of the procedure. Starting with a detection of 113 ng after seven days of sampling, the maximal yield was achieved after 22 days, with 3522 ng.

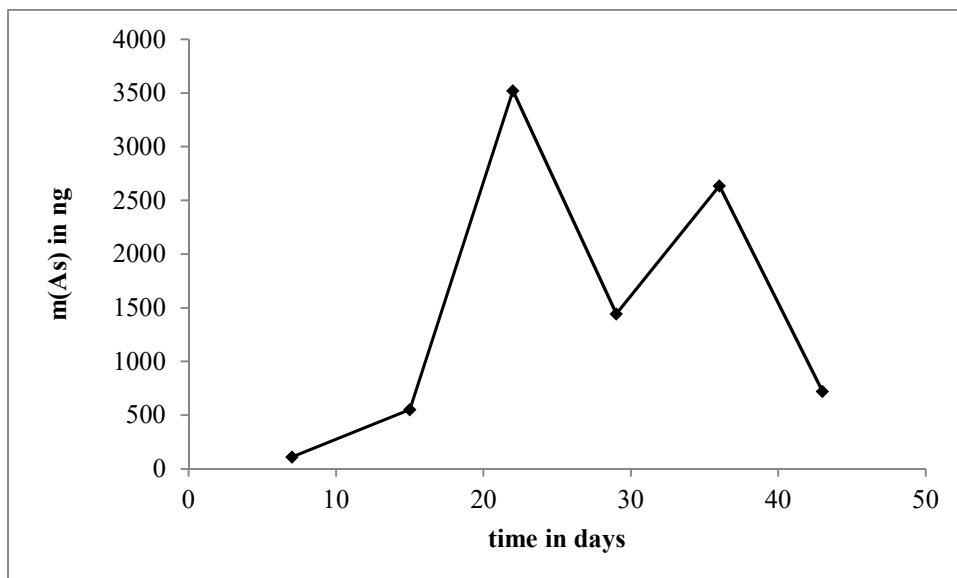


Figure 9: Amounts of As deriving from an incubation of wallpaper over a time span of 43 days; each data point is representing the amount of As in ng measured via FIAS-AAS, following a sampling process of one week. The acidic digestion in terms of sample preparation was performed after 7, 15, 22, 29, 36 and 43 days.

As the collection tube provides two separate compartments, it can be distinguished whether the active layer might have been overloaded by separately digesting both layers. The results visualized that both, the measuring and control layer, contained gaseous As, subsequently causing the necessity to optimize the pumping conditions. Therefore, the initial pump, pumping at rates of approximately 5 L/min, has been replaced by an automated pump, which was able to pump with a rate of 0.5 L/min.

The influence of a purging time of 10 min on residual As content in the incubation period was simulated, using a numerical representation, which was based on the assumption of a total volume of 5 L gas in the mini desiccator and a purging speed of 0.5 L/min.

After a purging time of 10 min with a purging speed of 0.5 L/min, at least 40 % of volatile As would remain in the mini desiccator (Fig. 10). Freshly produced gaseous As components, developing due to microbiological activity, would have to be added. By means of a simulation of the accumulation of the gases as a function of time, it can be visualized that after seven days, approximately 1.5 times the amount of volatile As compounds is present (Fig. 11). These conclusions can only be applied, using the premise that the box is not opened during the incubation span. If the box would be opened, the 40 % As would be lost, when solely purging for 10 min.

Furthermore, it can be deduced that increasing the purging time would counteract the loss of 40 % remaining gaseous As compounds. Figure 10 illustrates that increasing the purging time to approximately 30 min would result in a reduction to less than 5 % residual volume. The accumulation would add up to 1.04 times with the new pumping duration.

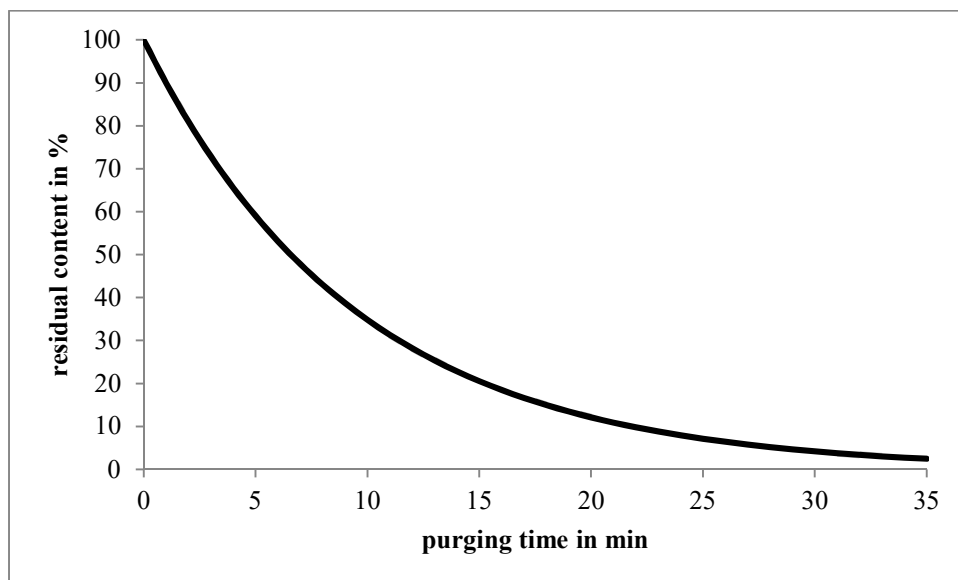


Figure 10: Residual content of volatile arsenic (%) plotted against the purging time (min); after 10 min purging time, having a pumping speed of 0.5 L/min, at least 40 % gas volume is still present in the desiccator, to which the newly produced gaseous As compounds accumulates.

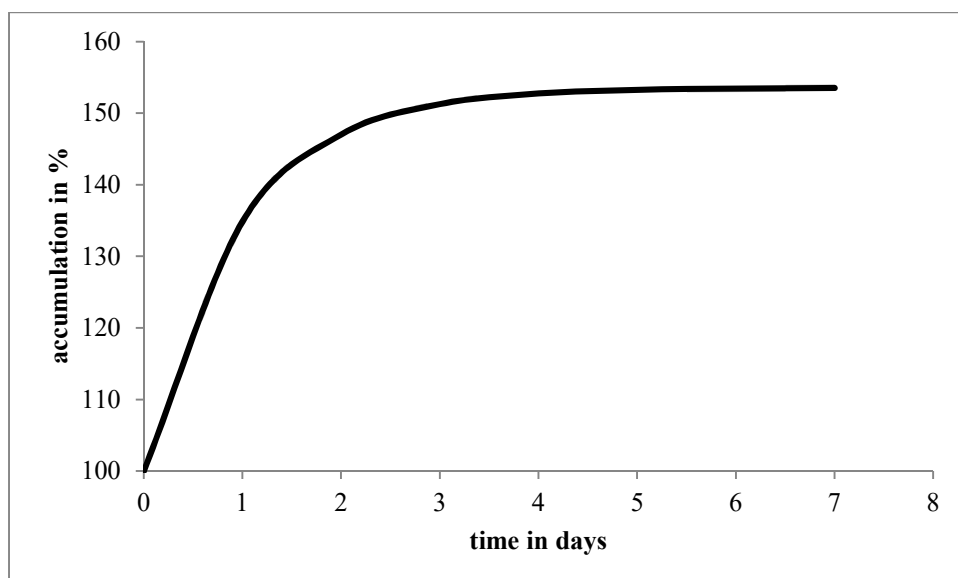


Figure 11: Accumulation of gaseous As compounds per day; the figure illustrates the daily accumulation, when not ventilating sufficiently. After one week, more than 1.5 times the original As will be accumulated, if the pumping speed would be 0.5 L/min, considering a purging time of 10 min each day.

7.6 Microbiological investigation of wild strains

With a brief microscopic investigation, it could be shown that *Aspergillus niger* is predominantly present in the wild strains of molds, growing on the wallpaper (Fig. 12). *Aspergillus* belongs to the phylum ascomycota. Characteristically, it can be determined by its out-standing circular conidial head. (Eser, 1976).

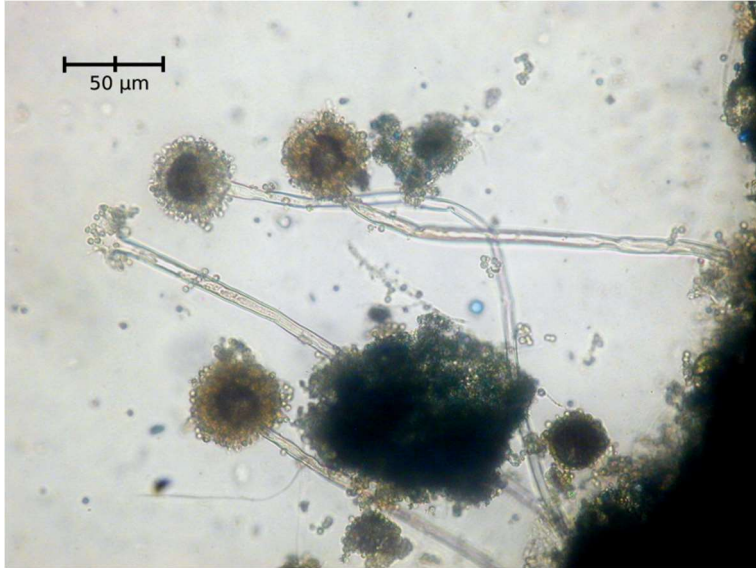


Figure 12: Picture of *Aspergillus niger*; the picture was taken by transmitted light brightfield observation, using 400 x magnification and the Olympus BX60 instrument.

Due to the finding of numerous, differing structures of varying complexity (see Appendix, Fig. 14, 15 and 16), it was decided to perform further characterization of the composition by isolating unique structures on mal extract agar (MEA) plates. This is requiring additional investigation in near future, thus is not part of this thesis.

8 Discussion

The trend of using SG-based wallpaper in Biedermeier era, as well as Classicism, has implications for today, due to the toxicity of As. Primary objective of this work was to detect and quantify volatile As components that are suspected of requiring special handling in the course of building work. This is of particular importance as it has direct practical impact on the restoration work of, among others, listed heritages and historical objects.

This thesis investigated whether and to what extent As constituents of SG-based paints are volatile, as suspected in the literature (Gosio, 1892b; Abel and Buttenberg, 1899; Cullen, 2005). A significant risk of As contamination to, among others, mammals exists from ingestion of trimethylarsine as shown by *in vivo* and *in vitro* experiments (Yamauchi et al., 1990; Andrewes et al., 2003). If volatile compounds are generated and released into indoor air, it must be assumed that these or similar compounds are inhaled when conducting active work at the scene over a certain period of time as well as when performing actions in close proximity to the object. Obtainment of evidence of the occurrence of volatile compounds would require an evaluation of the hazard associated with such work in a fundamentally different manner. Technical and personal protective measures should be based on substances released in particulate and gaseous form. Based on the results, the risk to restorers on site must be assessed accordingly and protective measures should be introduced.

It was of particular importance to implement a method that would find practical application in the course of restoration work in near future. In consequence, focus was directed towards practicability and flexibility, e.g., that active room air sampling can be performed on-site, enabling immediate implementation of special precautionary measures in terms of protection for the employees involved in the work.

8.1 Method development

In the first part, a method was developed that enabled the goal to be achieved in the course of the project. An important part of developing and implementing a method is the process of optimization and quality control. The fundamental question that had to be addressed was, whether the technique planned to be used was applicable for the analysis of volatile As components. For this purpose, an ultratrace analysis via FIAS-AAS was performed using an As standard solution, with the result that its detection was possible (Fig. 2). Furthermore, it was necessary to test whether the matrix used to collect the volatile As species, in this case activated carbon, is suitable and can be converted into liquid state for analysis. Activated

carbon is a porous, fine-grained carbon with a large internal surface area, serving as a potent sorbent. Due to its properties, its utilization is versatile, including analyses of gases. For indoor air sampling, activated carbon tubes, which can be purchased commercially, are commonly applied, offering the advantage of being cost-effective and not hazardous itself. In terms of practicability, it should be ascertained in advance, whether the matrix itself is rich in As, e.g. via XRF-analysis, whereby its usage would be excluded.

Following the collection, liquefaction of the matrix was achieved by undergoing acidic digestion. This is a time-limiting factor due to the necessity of performing the digestion twice as a consequence of the amount of charcoal.

In the next step, the total As content of the different color layers was determined. Therefore, the dye lots were cut to size, digested following standard procedure and quantified via FIAS-AAS. It could be shown that the brighter lot provided a higher As-concentration, compared with layer 2 (Fig. 8). With the objective to verify the results, a repetition and performance with the remaining two dye lots, namely 3 and 4 would be required. These results might well give rise to a first hint on how the wallpaper has been produced or colored. Notionally, it could be concluded that at least two different layers were introduced during manufacturing.

Furthermore, it was tested whether a SG mount could be incubated, subsequently sampling volatile components actively and performing a quantification analysis by FIAS-AAS. The fluctuating results occurring can be attributed to several sources of error. First, it was observed that a non-negligible fraction of the sample was found on the control layer, suggesting a pumping rate that was too fast, flushing the sample through the collection tube rather than providing sufficient time for the sample to sorb onto the surface. It cannot be excluded that some sample got lost by exceeding the control compartment. With the application of a new pump, it was required to adjust the time of aeration and active sampling, by increasing the pumping cycles. In addition to these two aspects, there is the possibility that the activity of microorganisms, especially the suspected molds, fluctuated. This could be reasoned by too dry or humid conditions or as a consequence of an increased CO₂ value due to insufficient aeration. For a repetition of the incubation of wallpaper containing SG, it is necessary to monitor the vitality of the microorganisms, e.g. by means of a CO₂ sensor or by recording the water vapor content in the desiccator with aid of a hygrometer. Furthermore, change in accessibility to nutrition, meaning C- and N-sources, crucial for the molds' metabolic activity, could also be a contributing factor.

A complementation to the FIAS-AAS measurement might well be the usage of GC-MS. Thereby, activated-charcoal filled tubes, suitable for thermal desorption, could be used for sampling of gaseous arsenic compounds. Consequently, it would not be required to perform an acidic digestion, as thermal desorption could release the compounds collected immediately, employing a temperature program, onto the column. However, a method development and optimization would be necessary, establishing, among others, a sufficient amount of activated charcoal for the collection and conditions suitable for the detection and potentially speciation via GC-MS. It may well also be considered that peaks in the chromatogram and mass spectrum deriving from volatile As species are potentially being covered by other volatile compounds, such as the characteristic peak occurring due to ambient air. Careful optimization would remain crucial.

8.2 Future perspectives and continuation of the project

The objective of the work was achieved by developing a method that allows the sampling and detection of gaseous As components at low levels. It was shown that, when providing suitable conditions, microbial activity takes place and, depending on the incubation time, an increasing amount of substance in the nanogram range is recorded.

Whether spores were introduced into the system, thereby supporting the As gas production, must be clarified in the course of continuation. It might well have occurred in context of constant ventilation of the desiccator, when introducing room air. This could be controlled by placing a sterile filter prior to the corresponding valve, preventing microorganisms to be introduced into the system. Alternatively a charcoal collection tube could be placed at the ventilation entrance or a tank with synthetic air for sufficient oxygen supply could be installed. However, as this procedure would require a closed desiccator for the corresponding incubation time, an appropriate supply of moisture in advance would be essential.

In addition attention should be paid towards the sampling. It might be advisable to test charcoal, which is optimized for the detection of As species in order to improve the sorption process specifically for As. Alternatively manual filling of tubes with, for instance, modified activated carbon might be suitable. Thereby, it would be feasible to reduce the amount of carbon, taking into account the time required for the filling process and, if necessary, the cost of materials. In addition, it should be considered that optimized conditions, such as the pump rate for sampling or the acid volume for digestion, may need adjustments.

In the second part of the project, the focus was shifted to the investigation of microorganisms, with special emphasis on molds. This work is based on wild strains, that potentially grew on the incubated wallpaper in the past. Initial steps have already been taken by cultivating spores on MEA plates and isolating the developing strains, among others, the *Aspergillus* found earlier (section 7.6). In the near future, it is planned to determine the genus and species by isolating the DNA of the fungi, performing sequence analysis and subsequently comparing the data to public data bases.

Additionally, it is aimed for the cultivation of *Scopulariopsis brevicaulis*, which is commonly involved in the production of volatile As (Gosio, 1892b, 1892). Hence, it would be expected to be part of the wild strain on the wallpaper. A possible approach for revealing its presence is the optimization of growth conditions, e.g. supplementing MEA with keratin.

With regard to the exposure of fungi to SG, various methodological approaches are currently being tested. This is accomplished by mixing agar plates with defined concentration of SG, selected based on the findings of this thesis, followed by inoculation with spore suspensions. The aim is to monitor growth of the fungi as a function of the concentration of SG. This has a practical relevance for restorers and craftsmen working on historical objects, potentially being contaminated with As, and are therefore directly exposed to As-containing gases or dust particles. Whenever a suitable setting, including concentration range, growing condition and documentation technique are established, the goal is to slowly expand the trials, increase the scope, and eventually collect room samples on-site.

Since this masters' thesis is part of a joint project, many disciplines and working groups are involved in addition to the laboratory activities. The research on general questions would be important, due to the limited knowledge about SG. Among others, questions about origin, manufacturing process and the extent of contamination with SG on objects must be clarified. These investigative tasks could be carried out mainly in archives, including the Sattler company, and authorities. Furthermore, the relevant regulations for the protection of workers and environmentally compatible handling of As-containing paints need to be assessed and finally occupational health and safety measures should be compiled.

Part of the problem is a lack of awareness among owners and restorers. Without recognizing the suspicion of presence of As-containing paints, it is commonly not analyzed, causing the omission of protective measures. Therefore sharpening of awareness of the problem is central to the project. This is achieved at a low level through regular dissemination of project results

at various levels, including media and scientific publications. Through publications, the information on adapted handling aids will be made available in future to all persons entrusted with such problems.

In summary, the last part of the joint project might well be the documentation and presentation of the topics' relevance in order to provide common knowledge about As contamination, as well as general guidelines on safety measures and preservation of historical objects, whenever possible.

8.3 Conclusion

In retrospect, it can be stated that the aim of the thesis was achieved by sampling and detecting volatile As components. A method was developed with which it is possible to collect As-containing volatile species and prepare them for measurement without significant losses or gains, as shown by the recovery of 95 %. In addition, further steps have been taken with regard to the microbiological work. These steps are essential for the future course of the collaborative project. The project bears a great potential for further investigations, such as the development of a qualitative approach. With such an approach, the aim is to qualitatively determine the volatile As species arising due to microbiological activity, e.g. by GC-MS, using a thermal desorption based sample preparative technique. On the other hand, the current approach for quantitatively detecting As indicates scope for improvements, which could be among others, the usage of synthetic air for aeration or the installation of an activated charcoal filter at the tubing, used for ventilation.

However, the outstanding feature of this project is its complexity, interdisciplinarity and, above all, its foresight. The matter is of great importance primarily for restorers and craftsmen, who work on the historical objects, but might well concern also society, because historical buildings or arts are found in private ownership as well.

9 Acknowledgements

Throughout the working process, as well as writing of this masters' thesis, a great deal of support and guidance was provided, which I would like to address here:

I would first like to thank my supervisor, Professor Dr. rer. nat habil. Thomas Fischer, whose expertise was invaluable throughout the work. Your guidance and open ear at any time helped me throughout the work, you supported me in thinking my own thoughts and paved the way for a great overview of how extensive and considerably the work of analytics in forensics and other disciplines is.

Further, I would like to acknowledge my colleagues, Mandy, Heimo and Wolfgang, for enabling me a pleasant time at ZAL. Mandy, your insightful feedback pushed me to keep on going, to think out of the box and be creative. Heimo, thank you for your continuously flow of ideas, applied research and for showing me the world of environmental analytics. It has been a great pleasure to work with you and once again, thank you all for your patient support as well as for all of the opportunities I was given to expand my horizon.

Furthermore, special acknowledgements go to Prof. Dr. rer. nat habil. Marion Martiensen, Ms. Krahl and Dr. Böllmann for the scientific discussions, the familiarization with microbiological methods and for enabling the use of the technical equipment.

The joint project 'Umwelt-, Denkmal- und Sicherheitsgerechter Umgang mit Schweinfurter Grün modellhafte innovative Maßnahmen zur Konfliktlösung im Schnittbereich von Denkmal- und Umweltschutz' was financially supported by the Deutsche Bundesstiftung Umwelt. The fruitful cooperation with the IDK and KDWT is to be emphasized.

Special appreciation belongs to my mentor Wolfgang, who had an open ear for me in both scientific and private questions.

And last but not least, I want to thank especially my family and friends for your unconditional support and encouragement.

10 References

- Abel R and Buttenberg P (1899) Über die Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen: Der Nachweis von Arsen auf biologischem Wege. *Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten*(32).
- Aggett J and Aspell AC (1976) The Determination of Arsenic(III) and Total Arsenic by Atomic-absorption Spectroscopy. *Analyst*: 341–347.
- Akter KF, Owens G, Davey DE and Naidu R (2005) Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **184**: 97–149, 10.1007/0-387-27565-7_3.
- Andreas H (1996) Schweinfurter Grün - das brillante Gift. *Chemie in unserer Zeit* **30**(1): 23–31, 10.1002/ciuz.19960300105.
- Andrewes P, Kitchin KT and Wallace K (2003) Dimethylarsine and trimethylarsine are potent genotoxins in vitro. *Chemical research in toxicology* **16**(8): 994–1003, 10.1021/tx034063h.
- Appel BR, Tokiwa Y and Hoffer EM (1984) Efficiency of filter sampling for arsenic in the atmosphere. *Atmospheric Environment (1967)* **18**(1): 219–222, 10.1016/0004-6981(84)90246-4.
- Autorenkollektiv (1884) *Merck's Warenlexikon*, 3rd edn. Leipzig.
- Axelsson O, Dahlgren E, Jansson C-D and Rehnlund SO (1978) Arsenic exposure and mortality: A case-referent study from a Swedish copper smelter. *British Journal of Industrial Medicine*(35): 8–15.
- Babar N-U-A, Joya KS, Tayyab MA, Ashiq MN and Sohail M (2019) Highly Sensitive and Selective Detection of Arsenic Using Electrogenerated Nanotextured Gold Assemblage. *ACS Omega* **4**(9): 13645–13657, 10.1021/acsomega.9b00807.
- Bailey KA and Fry RC (2014) Arsenic-Associated Changes to the Epigenome: What Are the Functional Consequences? *Current environmental health reports* **1**: 22–34, 10.1007/s40572-013-0002-8.
- Bentley R and Chasteen TG (2002) Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and molecular biology reviews MMBR* **66**(2): 250–271, 10.1128/membr.66.2.250-271.2002.
- Boch K (2003) *Entwicklung und Optimierung von modernen Probenvorbereitungsmethoden zur Ultrapurenbestimmung umweltrelevanter Elemente mittels Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie: Dissertation*. See <http://mediatum.ub.tum.de/doc/601273/601273.pdf> (accessed 10/03/2021).
- Challenger F (1945) Biological Methylation. *Chemical Revision*(36): 315–362.
- Challenger F, Higginbottom C and Ellis L (1933) The formation of organo-metalloidal compounds by microorganisms. Part I. Trimethylarsine and dimethylethylarsine. *Journal of the Chemical Society*(32): 95–101, 10.1039/jr9330000095.

- Chappell WR (2004) *Arsenic exposure and health effects V: Chapter 17 - Enzymology and toxicity of inorganic arsenic Proceedings of the International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects, July 14-18, 2002, San Diego, California*. Elsevier, Amsterdam, London.
- Cullen WR (2005) The toxicity of trimethylarsine: an urban myth. *Journal of environmental monitoring JEM* **7(1)**: 11–15, 10.1039/b413752n.
- Cullen WR, McBride BC and Reglinski J (1984) The Reduction of Trimethylarsine Oxide to Trimethylarsine by Thiols: A Mechanistic Model for the Biological Reduction of Arsenicals. *Journal of Inorganic Biochemistry*(**21**): 45–60.
- ECHA (2021) *Arsenic compounds - Substance Information* -. See https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.239.166#REGULATORY_NAMEScontainer (accessed 05/05/2021).
- Eser K (1976) *Kryptogamen: Blaualgen, Algen, Pilze, Flechten*. Praktikum und Lehrbuch. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Gebel TW (2002) Arsenic methylation is a process of detoxification through accelerated excretion. *International journal of hygiene and environmental health* **205(6)**: 505–508, 10.1078/1438-4639-00177.
- Gong Z, Lu X, Ma M, Watt C and Le CX (2002) Arsenic speciation analysis. *Talanta* **58(1)**: 77–96, 10.1016/S0039-9140(02)00258-8.
- Gosio B (1892b) Sùl riconoscimento dell'arsenico per mezzo di alcune muffle. *Riv. Ig. Sanità Pubblica*(**3**): 261–273.
- Gosio B (1892) Action of Microphytes on Solid Compounds of Arsenic: A Recapitulation, by Dr. B. Gosio. *Science* **19(472)**: 104–106, 10.1126/science.ns-19.472.104-a.
- Gosio B (1893) Action de quelques moisissures sur les composés fixes d'arsenic. *Arch. Italiennes de Biologie*(**18**): 253–265.
- Greenberg C, Davies S, McGowan T, Schorer A and Drage C (1979) Acute respiratory failure following severe arsenic poisoning. *Chest* **76(5)**: 596–598, 10.1378/chest.76.5.596.
- Hahnemann S (1786) *MDZ-Reader | Band | Ueber die Arsenikvergiftung ihre Hülfe und gerichtliche Ausmittlung / Hahnemann, Samuel*, Leipzig. See <https://reader.digitale-sammlungen.de/resolve/display/bsb10289952.html> (accessed 13/01/2021).
- Heitkemper DT, Vela NP, Stewart KR and Westphal CS (2001) Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16(4)**: 299–306, 10.1039/B007241I.
- Hineman A (2011-2012) Determination of As, Se and Hg in Waters by Hydride Generation/Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy: Application note - atomic absorption. *Perkin Elmer; Inc*.
- Hou X and Jones BT (2000) *Inductively Coupled Plasma/ Optical Emission Spectrometry: in Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

- Hu X, Zhang Y, Ding Z et al. (2012) Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* **57**: 146–152, 10.1016/j.atmosenv.2012.04.056.
- Leuchs JC (1826) *Allgemeines Waaren-Lexicon; oder vollständige Waarenkunde: mit Angabe der Erzeugungs- und Bezugsorte, der Art und Menge des Verbrauchs, der Preise, und des Ganges des Handels*. Königl. Priv. Allgem. Handlungs-Zeitung. See https://books.google.de/books?hl=de&lr=&id=3SGqfR7_JsYC&oi=fnd&pg=PA2&dq=J.+C.+Leuchs,+Vollst%C3%A4ndige+Farben-+und+Farbekunde&ots=0E3jjAStHi&sig=e3KAqtcRAez7nZngP2KfhgUyUQ0#v=onepage&q=Ru%C3%9F&f=false (accessed 14/01/2021).
- Li G, Sun G-X, Williams PN, Nunes L and Zhu Y-G (2011) Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk. *Environment international* **37**(7): 1219–1225, 10.1016/j.envint.2011.05.007.
- Lien H-C, Tsai T-F, Lee YY and Hsiao C-H (1999) Merkel cell carcinoma and chronic arsenicism. *Journal of the American Academy of Dermatology* **41**(4): 641–643, 10.1016/S0190-9622(99)80067-X.
- Mandal BK, Ogra Y and Suzuki KT (2003) Speciation of arsenic in human nail and hair from arsenic-affected area by HPLC-inductively coupled argon plasma mass spectrometry. *Toxicology and applied pharmacology* **189**(2): 73–83, 10.1016/S0041-008X(03)00088-7.
- Marquart H and Schäfer SG (1994) *Metalle: in Lehrbuch der Toxikologie*, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich: 508–512.
- Mester Z and Sturgeon RE (2001) Detection of volatile arsenic chloride species during hydride generation: a new prospectus. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**(5): 470–474, 10.1039/B100750P.
- Meyer J, Schmidt A, Michalke K and Hensel R (2007) Volatilisation of metals and metalloids by the microbial population of an alluvial soil. *Systematic and Applied Microbiology* **30**(3): 229–238, 10.1016/j.syapm.2006.05.001.
- Michalke K, Wickenheiser EB, Mehring M, Hirner AV and Hensel R (2000) Production of volatile derivatives of metal(loid)s by microflora involved in anaerobic digestion of sewage sludge. *Applied and Environmental Microbiology* **66**(7): 2791–2796, 10.1128/aem.66.7.2791-2796.2000.
- Mueller PD and Benowitz NL (1989) Toxicologic Causes of Acute Abdominal Disorders. *Emergency Medicine Clinics of North America* **7**(3): 667–682, 10.1016/S0733-8627(20)30760-4.
- Nam S-H, Oh H-J and Lee J-H (2010) A study on the extraction and quantitation of total arsenic and arsenic species in seafood by HPLC–ICP-MS. *Microchemical Journal*(**95**): 20–24.
- Pearce RB, Callow ME and Macaskie LE (1998) Fungal volatilization of arsenic and antimony and the sudden infant death syndrome. *FEMS Microbiology Letters* **158**(2): 261–265, 10.1111/j.1574-6968.1998.tb12830.x.

- Petrick JS, Ayala-Fierro F, Cullen WR, Carter DE and Vasken Aposhian H (2000) Monomethylarsonous acid (MMA(III)) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes. *Toxicology and applied pharmacology* **163(2)**: 203–207, 10.1006/taap.1999.8872.
- Planer-Friedrich B, Lehr C, Matschullat J et al. (2006) Speciation of volatile arsenic at geothermal features in Yellowstone National Park. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70(10)**: 2480–2491, 10.1016/j.gca.2006.02.019.
- Poklis A and Saady JJ (1990) Arsenic Poisoning: Acute or Chronic: Suicide or Murder? *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology*: 226–232.
- Raab A and Feldmann J (2005) *Arsenic: Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd edn. Elsevier.
- Rabb SA, Le MD and Yu LL (2018) A novel approach to converting alkylated arsenic to arsenic acid for accurate ICP-OES determination of total arsenic in candidate speciation standards. *Microchemical Journal* **143**: 133–139, 10.1016/j.microc.2018.07.022.
- Rahaman S, Sinha AC, Pati R and Mukhopadhyay D (2013) Arsenic contamination: a potential hazard to the affected areas of West Bengal, India. *Environmental geochemistry and health* **35(1)**: 119–132, 10.1007/s10653-012-9460-4.
- Ratnaik RN (2003) Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate medical journal* **79(933)**: 391–396, 10.1136/pmj.79.933.391.
- Roychowdhury T, Uchino T, Tokunaga H and Ando M (2002) Survey of arsenic in food composites from an arsenic-affected area of West Bengal, India. *Food and Chemical Toxicology* **40(11)**: 1611–1621, 10.1016/S0278-6915(02)00104-7.
- Scheele CW (1793) *Sämtliche physische und chemische Werke: nach dem Tode des Verfassers gesammelt und in deutscher Sprache herausgegeben*, Berlin. See https://books.google.de/books?hl=de&lr=&id=vEAYAQAAAMAAJ&oi=fnd&pg=PR2&dq=Zubereitung+einer+neuen+gr%C3%BCnen+Farbe+in+S%C3%A4mtliche+physische+und+chemische+Werke&ots=FYDSJUkY22&sig=gLUzj5t5sI4tpagNDGs-zU3Zphc&redir_esc=y#v=onepage&q=Zubereitung%20einer%20neuen%20gr%C3%BCnen%20Farbe%20in%20S%C3%A4mtliche%20physische%20und%20che-%20mische%20Werke&f=false (accessed 14/01/2021).
- Styblo M, Del Razo LM, Vega L et al. (2000) Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of toxicology* **(74)**: 289–299, 10.1007/s002040000134.
- Vahter M (2002) Mechanisms of arsenic biotransformation. *Toxicology*: 181–182; 211–217.
- Visoottiviseth P and Panviroj N (2001) Selection of Fungi Capable of Removing Toxic Arsenic Compounds from Liquid Medium. *ScienceAsia* **27(2)**: 83, 10.2306/scienceasia1513-1874.2001.27.083.

- Wang S and Mulligan CN (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *The Science of the total environment* **366(2-3)**: 701–721, 10.1016/j.scitotenv.2005.09.005.
- Wei M, Wanibuchi H, Yamamoto S, Li W and Fukushima S (1999) Urinary bladder carcinogenicity of dimethylarsinic acid in male F344 rats. *Carcinogenesis* **20(9)**: 1873–1876, 10.1093/carcin/20.9.1873.
- Welz B and Sperling M (1997) *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4th edn. Wiley-VCH, Weinheim.
- WHO (2001) Arsenic and arsenic compounds: Environmental Health Criteria 224. World Health Organization.
- WHO/FAO (2011) *Evaluation of certain contaminants in food: Seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*. World Health Organization, Geneva.
- Woolson EA and Kearney PC (1973) Persistence and reactions of [¹⁴C]-cacodylic acid in soils. *Environmental Science Technology*(**7**): 47–50.
- Xue J, Zhu Z, Zhang S and Zhang X (2009) A simple and fast detection technique for arsenic speciation based on high-efficiency photooxidation and gas-phase chemiluminescence detection. *Luminescence, The Journal of Biological and Chemical Luminescence* **2009**: 290–294.
- Yamamoto S, Konishi Y, Matsuda T et al. (1995) Cancer induction by an organic arsenic compound, dimethylarsinic acid (cacodylic acid), in F344/DuCrj rats after pretreatment with five carcinogens. *Cancer research* **55(6)**: 1271–1276.
- Yamauchi H and Fowler B (1994) Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals: In: Nriagu JO, editor. *Arsenic in the Environment, Part 2: Human Health and Ecosystem Effects* Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals. *Wiley*: 35–43.
- Yamauchi H, Kaise T, Takahashi K and Yamamura Y (1990) Toxicity and Metabolism of Trimethylarsine in Mice and Hamsters. *Fundam. Appl. Toxicol.* **14(2)**: 399–407.
- Yin X-X, Zhang Y-Y, Yang J and Zhu Y-G (2011) Rapid biotransformation of arsenic by a model protozoan *Tetrahymena pyriformis* GL-C. corrected. *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)* **159(4)**: 837–840, 10.1016/j.envpol.2010.12.033.
- Zhang S-Y, Sun G-X, Yin X-X, Rensing C and Zhu Y-G (2013) Biomethylation and volatilization of arsenic by the marine microalgae *Ostreococcus tauri*. *Chemosphere* **93(1)**: 47–53, 10.1016/j.chemosphere.2013.04.063.

Appendix

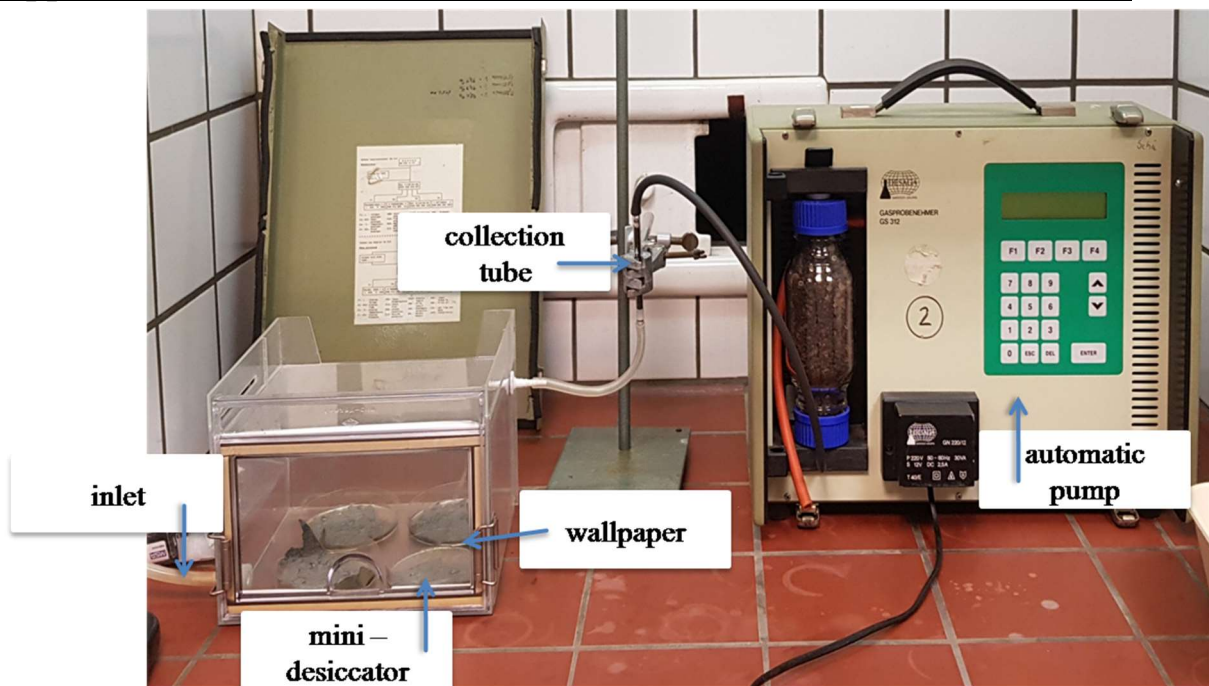


Figure 13: Schematic demonstration of instrumental set-up for the incubation experiment; the picture presents an overview of over the compounds used for the incubation of the wallpaper. On the left hand side, the inlet valve is shown, that is used for aeration. The central component is the mini desiccator, which is containing 4 petri-dishes with approximately 300 cm² SG-contaminated wallpaper. The upper right part of the mini desiccator is connected to the activated-charcoal filled collection tube, which on the other hand is associated with the automatic pump.

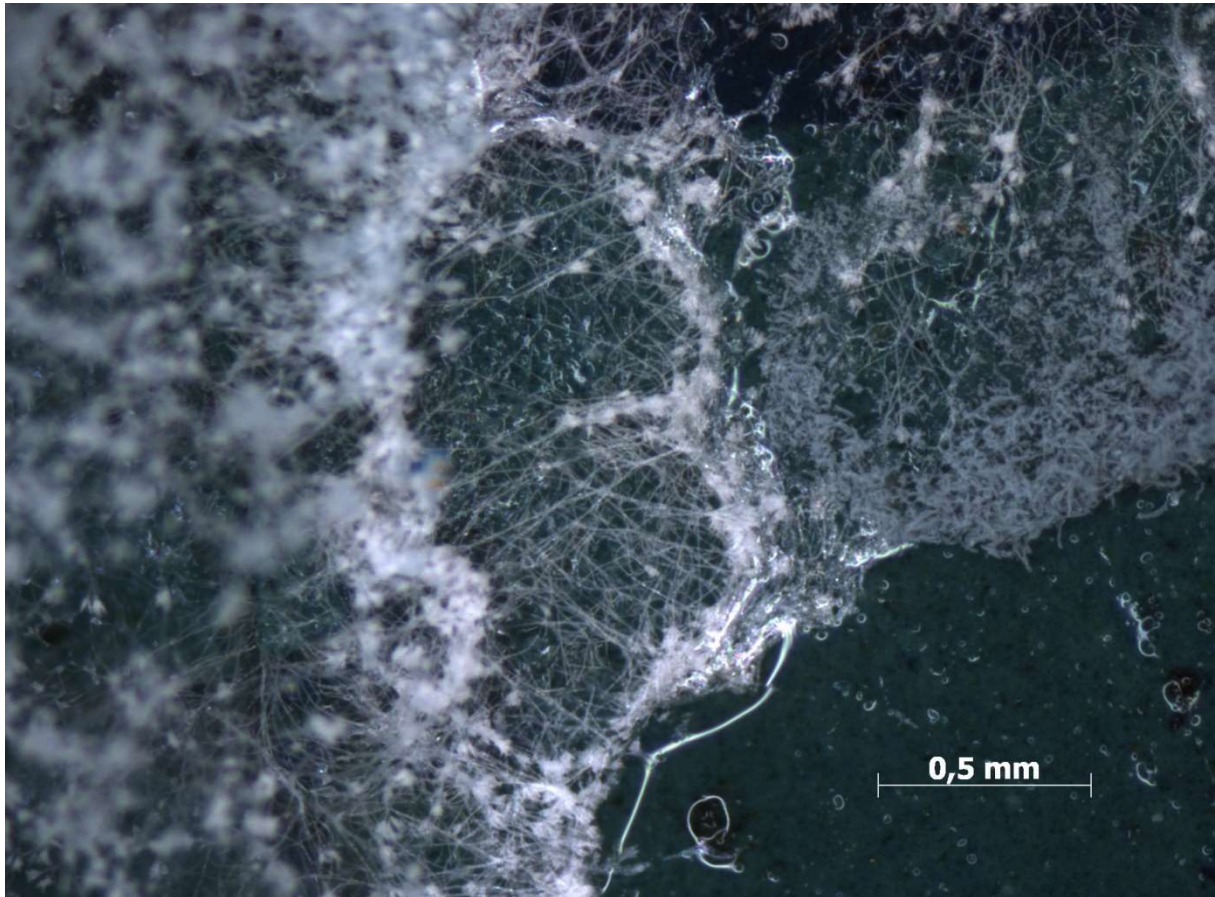


Figure 14: Close-up of the dominantly represented fungus; the picture shows a network on hyphae of the optically predominating mold. Species identification was not performed.

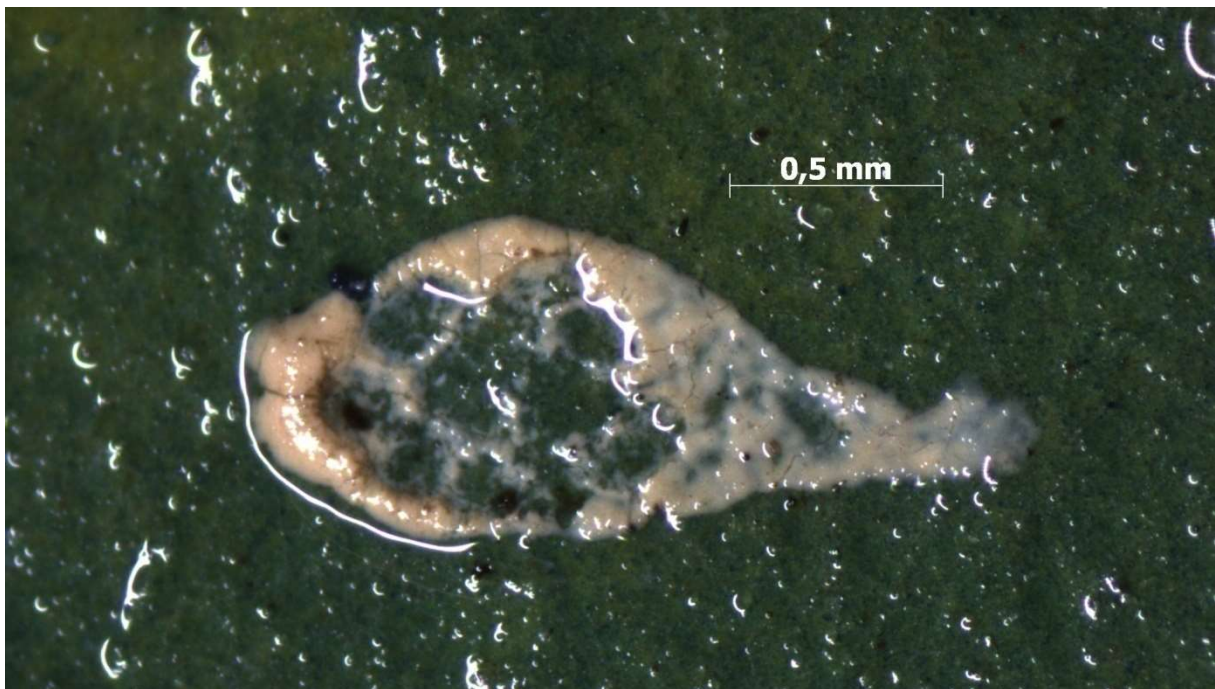


Figure 15: Representation of a distinct structure; the picture illustrates a slimy oval structure, which was found in the course of the spores cultivation of the wild strains on damp, green wallpaper. Whether the finding is a fungus, a bacterium, or some other microbial structure remains uncertain at this time.

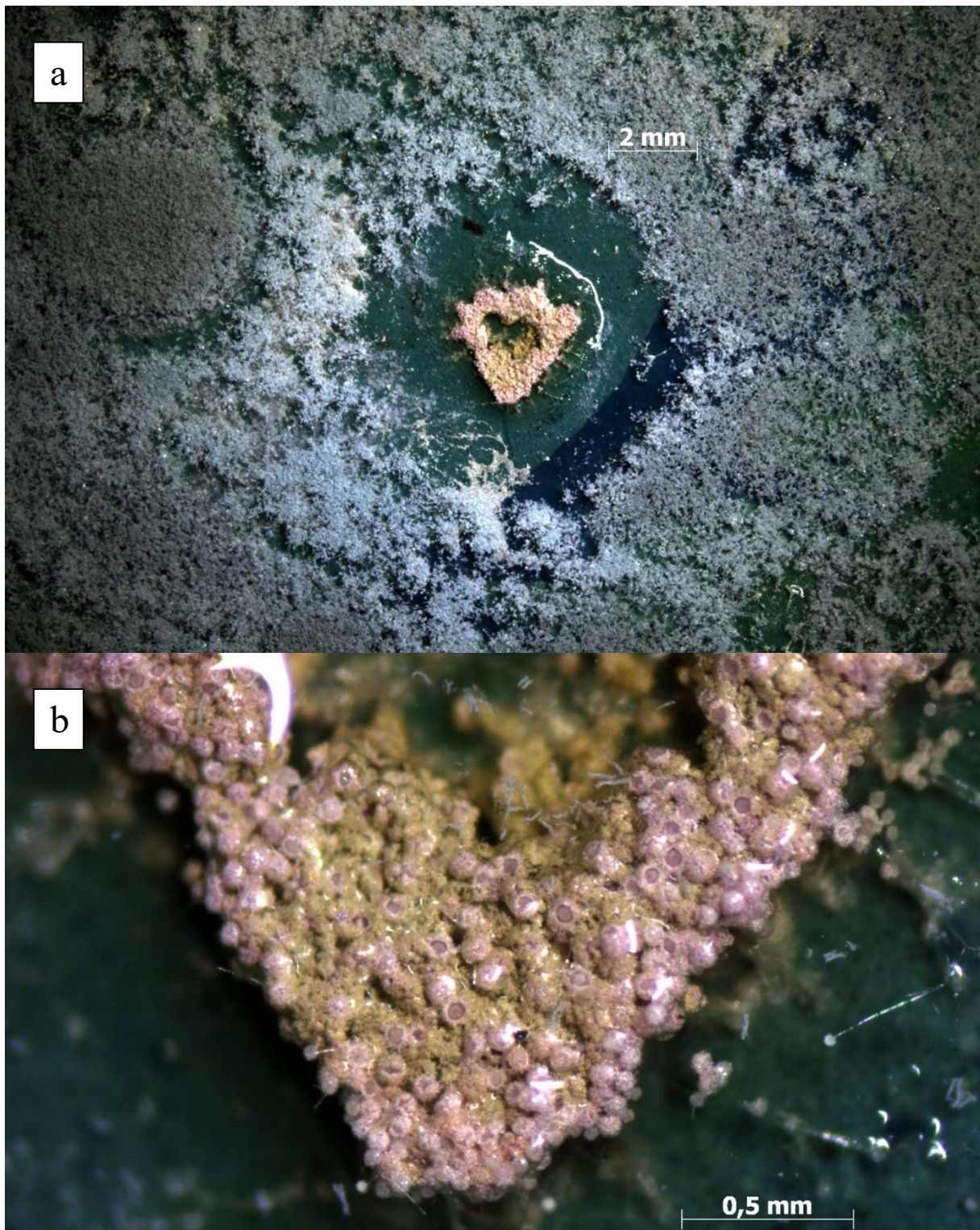


Figure 16: Illustration of a prominent structure that occurred during sampling of SG-contaminated wallpaper. a) The image displays a morphologically conspicuous structure, which already stands out due to the presence of an inhibiting areola. The zone of inhibition is distinct from the hyphal plexus shown in close-up in figure 14. b) The structure itself is characterized by a collection of spherical, spiny magenta-colored spheres, which show a dark purple round notch on one side. The spaces between the spheres are filled with green-brownish particles. A microbiological classification of the structure is not available at the present time.

Anlage 2: REM EDX-Analyseergebnisse zur Staubbeprobung 2022

Ofen Türkisches Kabinett ganz oben – Summenspektrum – Arbeitsbereich 1



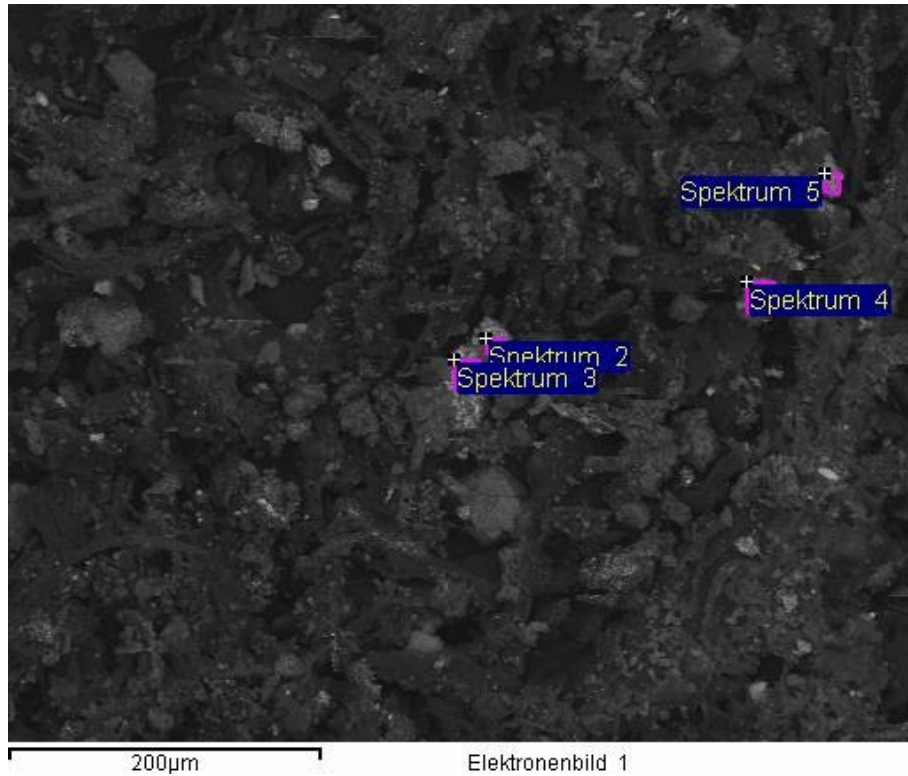
1mm

Elektronenbild 1

Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | In Statistik | O | Na | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Fe | Zn | Cu | Zn | Summe |
|----------------|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|--------|
| Summenspektrum | Ja | 65.96 | 1.53 | 0.83 | 2.32 | 6.54 | 3.26 | 0.81 | 0.95 | 12.26 | 2.04 | 1.37 | 2.80 | 0.33 | 2.80 | 100.00 |

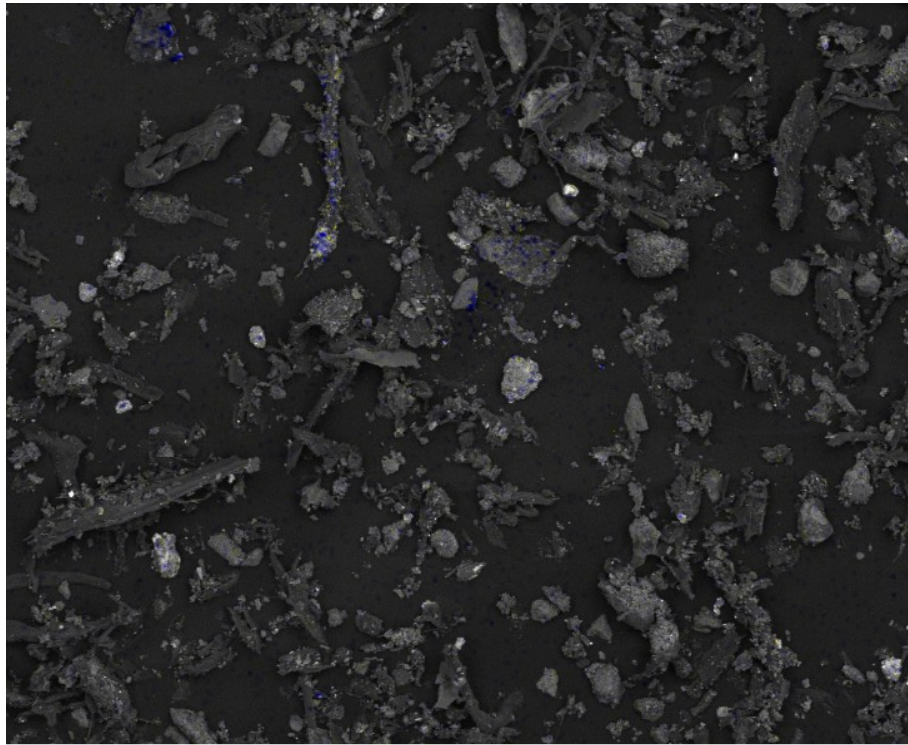
Ofen Türkisches Kabinett ganz oben – Einzelspektren – Arbeitsbereich 2



Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | In Statistik | C | O | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Fe | Zn | Ba | Pb | Summe |
|----------------|--------------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| Summenspektrum | Ja | | 65.45 | 0.86 | 2.11 | 6.29 | 3.09 | 0.65 | 1.05 | 13.89 | 2.09 | 1.71 | 2.80 | | | 100.00 |
| Spektrum 2 | Ja | | 40.89 | 0.55 | 0.88 | 1.70 | 5.52 | | | 7.19 | | 2.71 | 4.12 | 3.71 | 32.72 | 100.00 |
| Spektrum 3 | Ja | 20.01 | 46.30 | 0.37 | 1.89 | 9.60 | 1.06 | 0.21 | 0.54 | 11.72 | 1.52 | 1.73 | 2.15 | | 2.89 | 100.00 |
| Spektrum 4 | Ja | | 43.60 | 0.56 | 1.94 | 2.99 | 1.20 | | 0.37 | 8.23 | 3.56 | | 25.57 | | 11.98 | 100.00 |
| Spektrum 5 | Ja | | 25.51 | 1.03 | 0.95 | 3.31 | 16.62 | 0.50 | 0.50 | 5.09 | | | 14.98 | 31.52 | | 100.00 |

Ofen Türkisches Kabinett ganz oben – Summenspektrum – Arbeitsbereich 4



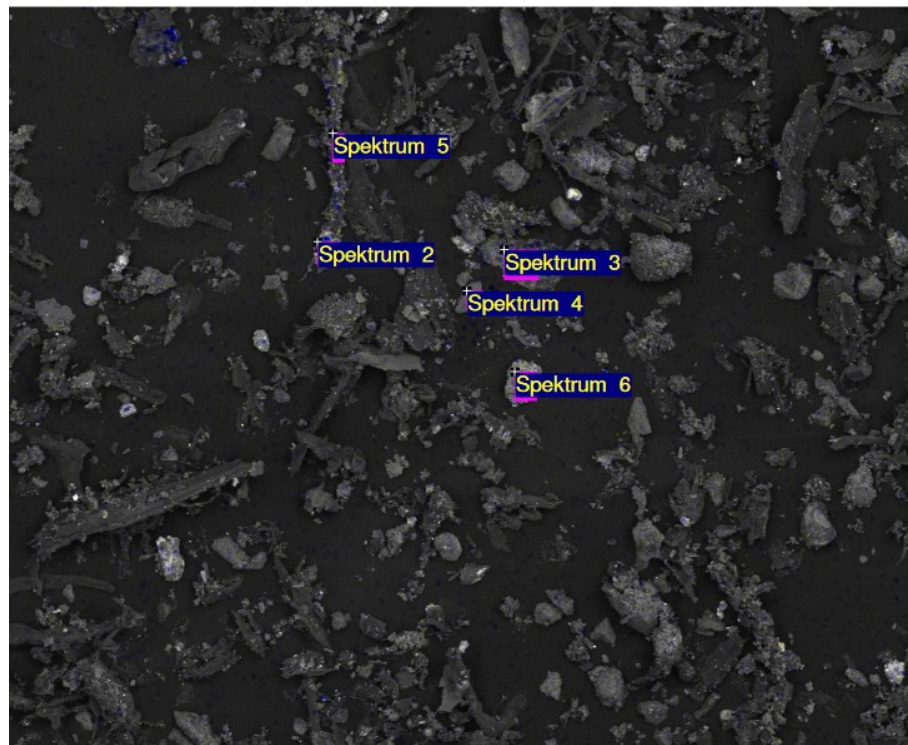
500µm

Mischen

As gelb, Cu blau

| Element | Massen% | Atom% |
|-----------|---------|-------|
| O K | 67.77 | 82.71 |
| Na K | 2.16 | 1.83 |
| Mg K | 0.82 | 0.66 |
| Al K | 2.00 | 1.45 |
| Si K | 6.23 | 4.33 |
| S K | 3.44 | 2.09 |
| Cl K | 0.45 | 0.25 |
| K K | 0.78 | 0.39 |
| Ca K | 8.71 | 4.25 |
| Ti K | 1.24 | 0.51 |
| Fe K | 1.28 | 0.45 |
| Cu K | 0.72 | 0.22 |
| Zn K | 1.54 | 0.46 |
| As L | 0.74 | 0.19 |
| Au M | 2.12 | 0.21 |
| Insgesamt | 100.00 | |

Ofen Türkisches Kabinett ganz oben - Einzelspektren – Arbeitsbereich 4



500µm

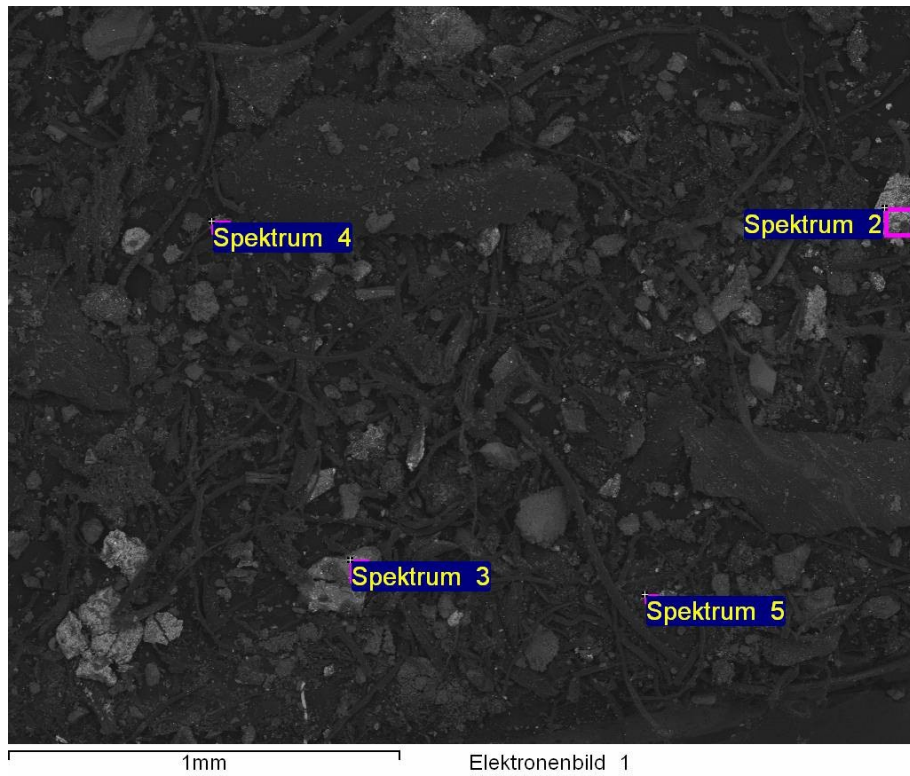
Mischen

As gelb, Cu blau

Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | In Statistik | O | Al | Si | S | Ca | Cu | Zn | As | Zr | Pb | Summe |
|----------------|--------------|-------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|
| Summenspektrum | Ja | 72.96 | 2.30 | 7.19 | 3.69 | 10.00 | 0.84 | 1.72 | 1.30 | | | 100.00 |
| Spektrum 2 | Ja | 53.81 | 2.32 | 3.01 | 4.42 | 4.87 | 10.40 | | 21.18 | | | 100.00 |
| Spektrum 3 | Ja | 67.04 | 6.76 | 7.62 | 1.54 | 3.58 | 3.14 | | 7.15 | | 3.17 | 100.00 |
| Spektrum 4 | Ja | 48.52 | 2.97 | 5.66 | 2.66 | 3.52 | 9.71 | | 20.02 | | 6.94 | 100.00 |
| Spektrum 5 | Ja | 67.93 | 1.39 | 2.07 | 1.67 | 2.43 | 4.84 | 3.13 | 12.72 | | 3.81 | 100.00 |
| Spektrum 6 | Ja | 54.93 | 0.89 | 6.44 | 1.11 | 17.83 | | 5.12 | | 13.69 | | 100.00 |

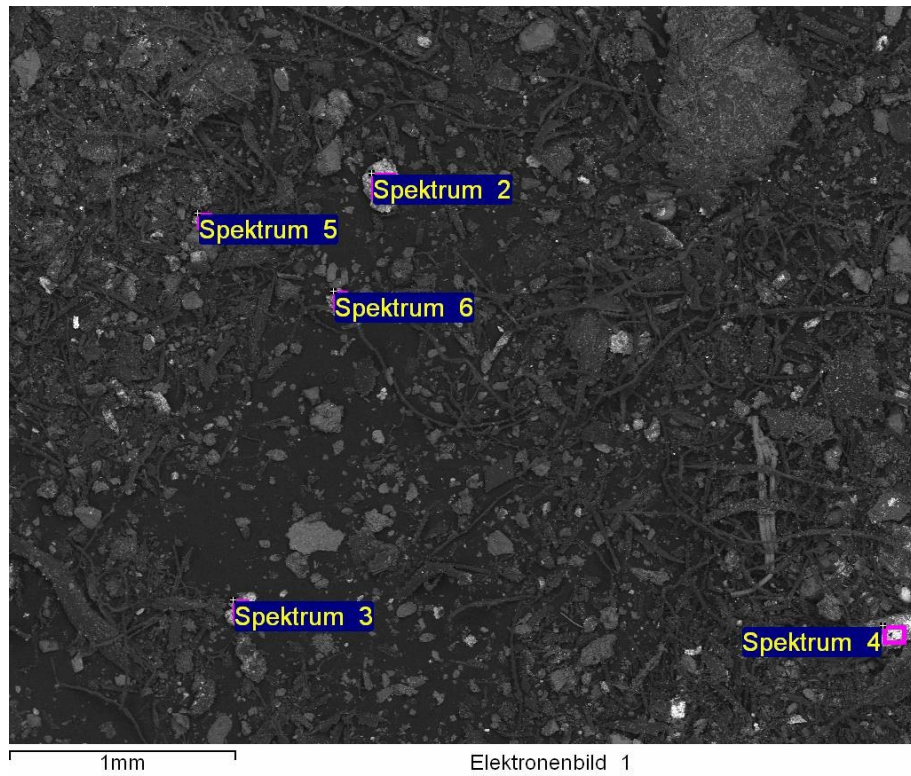
Fußboden Billardzimmer – Arbeitsbereich 3



Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | O | Na | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Mn | Fe | Cu | Zn | Au | Pb | Summe |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|--------|
| Summenspektrum | 62.31 | 1.44 | 1.07 | 8.06 | 6.01 | 3.05 | 0.53 | 0.64 | 9.08 | 1.45 | | 0.86 | 0.59 | 3.04 | 1.87 | | 100.00 |
| Spektrum 2 | 19.59 | | | 1.39 | 3.15 | | | 0.65 | 9.12 | 5.76 | | 7.02 | 13.20 | 7.73 | | 32.40 | 100.00 |
| Spektrum 3 | 30.46 | | | 0.43 | 0.51 | | | | 1.05 | | | | | 45.96 | | 21.59 | 100.00 |
| Spektrum 4 | 11.90 | | 0.35 | 0.50 | 0.79 | 0.53 | | | 3.34 | | 0.41 | | 65.04 | 15.73 | | 1.40 | 100.00 |
| Spektrum 5 | 17.44 | | | 0.74 | 0.73 | 0.78 | | | 1.85 | | | | 71.47 | 6.99 | | | 100.00 |

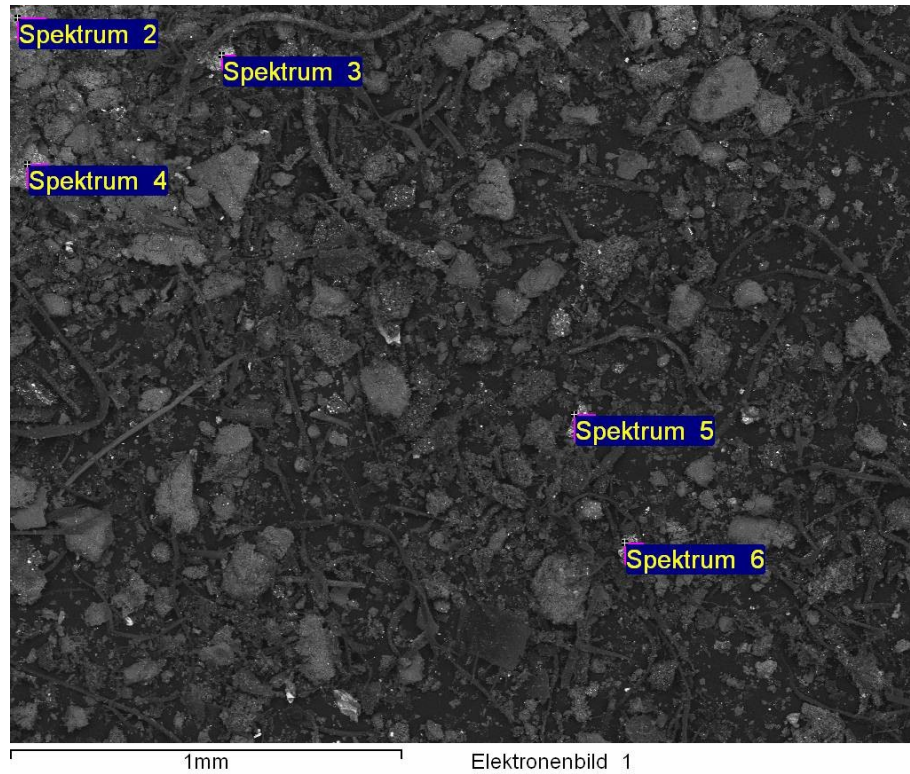
Fußboden Billardzimmer - Arbeitsbereich 4



Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | O | Na | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Fe | Co | Zn | Ba | Au | Pb | Summe |
|----------------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|-------|--------|
| Summenspektrum | 67.27 | 1.30 | 0.81 | 1.73 | 6.96 | 3.31 | 0.97 | 0.72 | 10.18 | 2.00 | 1.07 | | 2.00 | | 1.68 | | 100.00 |
| Spektrum 2 | 35.39 | | 4.90 | 1.37 | 7.00 | 13.36 | | | 1.75 | | | 0.06 | 10.41 | 25.78 | | | 100.00 |
| Spektrum 3 | 30.06 | | 4.81 | 1.16 | 7.65 | 11.89 | | | 2.69 | | 0.39 | | 13.10 | 28.24 | | | 100.00 |
| Spektrum 4 | 50.25 | | 0.82 | 1.70 | 3.40 | 5.19 | 1.92 | 0.75 | 8.94 | 3.39 | 0.73 | | 3.50 | | | 19.43 | 100.00 |
| Spektrum 5 | 43.52 | | | 0.52 | 1.32 | | | | 3.88 | | | | 6.51 | 5.04 | | 39.21 | 100.00 |
| Spektrum 6 | 46.32 | | | 0.54 | 2.10 | | | | 1.48 | | | | 7.14 | 5.99 | | 36.43 | 100.00 |

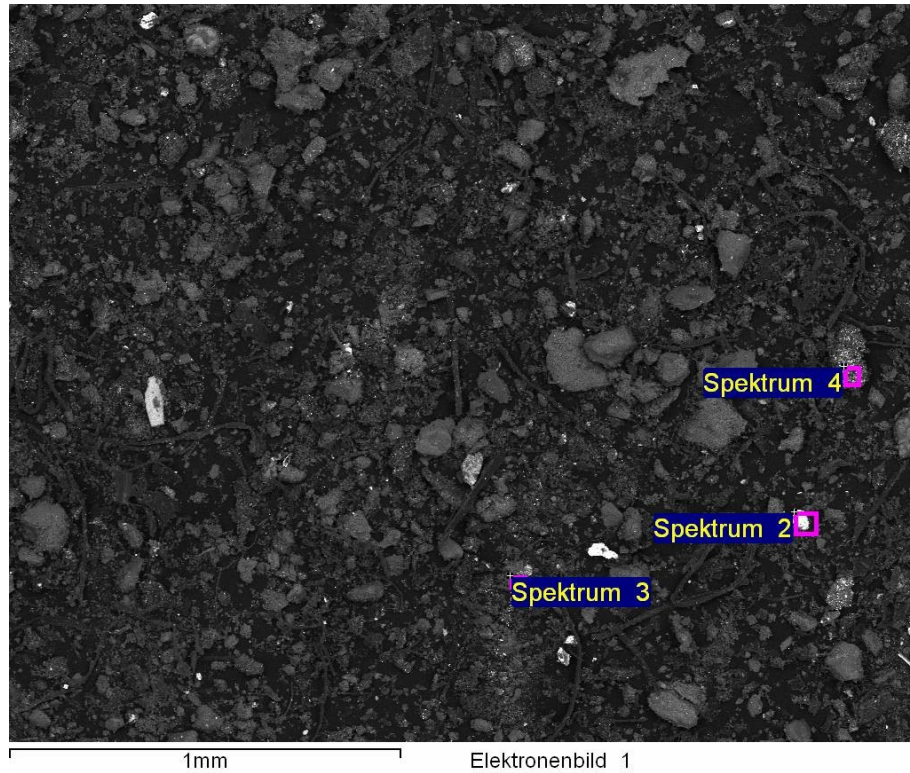
Ofen Billardzimmer – Arbeitsbereich 2



Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | O | Na | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Fe | Cu | Zn | As | Ba | Hg | Pb |
|---------------------------------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Spektrum Summen- spektrum | 64.88 | | | 4.31 | 14.18 | 3.86 | | 2.16 | 10.61 | | | | | | | | | |
| Spektrum 2 | 50.02 | | 0.51 | 3.03 | 4.04 | 4.19 | 0.74 | 0.83 | 9.19 | 0.77 | | 1.44 | | 8.99 | | | | 16.25 |
| Spektrum 3 | 41.20 | | | 1.07 | 1.87 | 10.10 | | 6.10 | 5.08 | | 1.71 | 0.50 | | | | 1.35 | | 31.01 |
| Spektrum 4 | 51.45 | | 0.70 | 1.41 | 6.43 | 10.60 | 0.36 | 0.40 | 16.83 | | | 0.78 | 4.54 | | 6.50 | | | |
| Spektrum 5 | 46.62 | 0.65 | | 5.30 | 3.95 | 8.27 | | 0.80 | 11.52 | | | 0.73 | 0.93 | | | 10.51 | 10.73 | |
| Spektrum 6 | 48.43 | | | 1.97 | 5.20 | 5.86 | | 4.66 | 6.24 | | 1.60 | 1.39 | | 2.78 | | | | 21.87 |

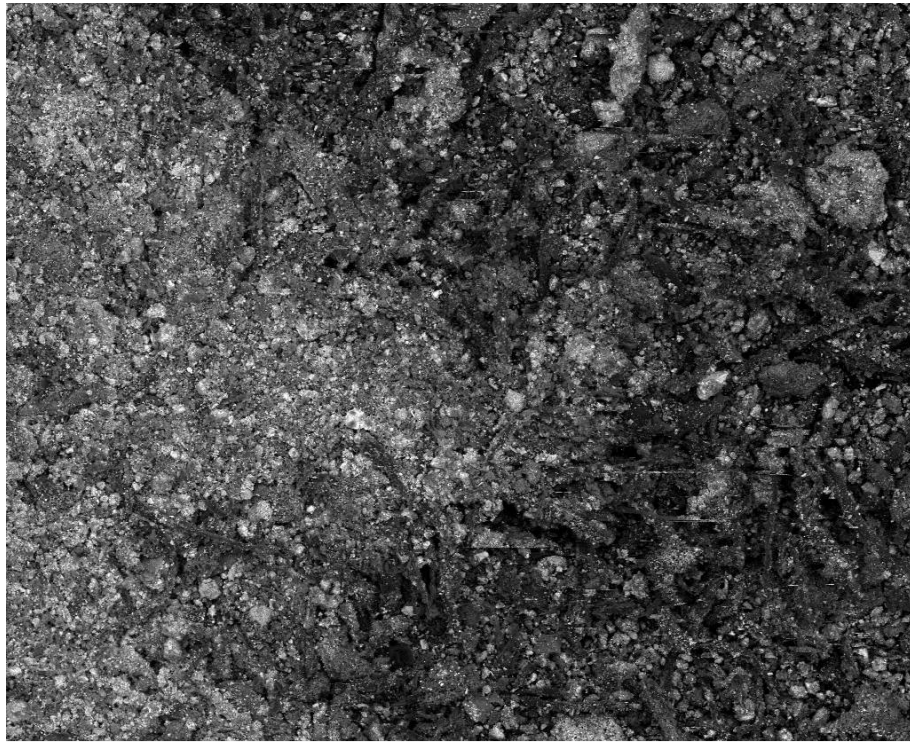
Ofen Billardzimmer – Arbeitsbereich 4



Alle Resultate in Massen%

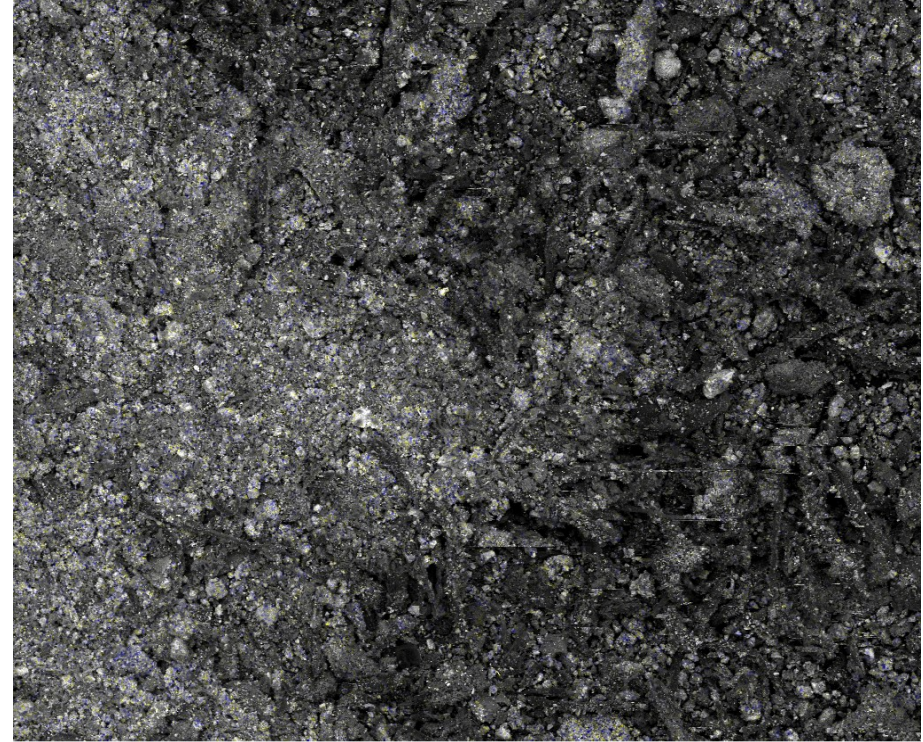
| Spektrum | O | Na | Mg | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Fe | Cu | Zn | Au | Pb | Summe |
|----------------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| Summenspektrum | 60.88 | 0.97 | 0.78 | 4.00 | 12.99 | 3.72 | 0.58 | 1.38 | 8.57 | 0.65 | | 3.01 | 0.37 | 0.46 | 1.63 | | 100.00 |
| Spektrum 2 | 31.08 | 0.55 | | 1.05 | 3.35 | | 1.41 | | 2.36 | | | | | | | 60.21 | 100.00 |
| Spektrum 3 | 49.04 | 0.48 | 0.24 | 1.77 | 4.56 | 11.08 | | 2.69 | 12.06 | | 1.67 | 1.04 | | | | 15.36 | 100.00 |
| Spektrum 4 | 50.30 | | 0.36 | 1.06 | 1.91 | 5.74 | | 3.77 | 12.21 | | 2.56 | | 2.04 | | | 20.05 | 100.00 |

Farbstaub - Arbeitsbereich 1



500µm

Elektronenbild 1

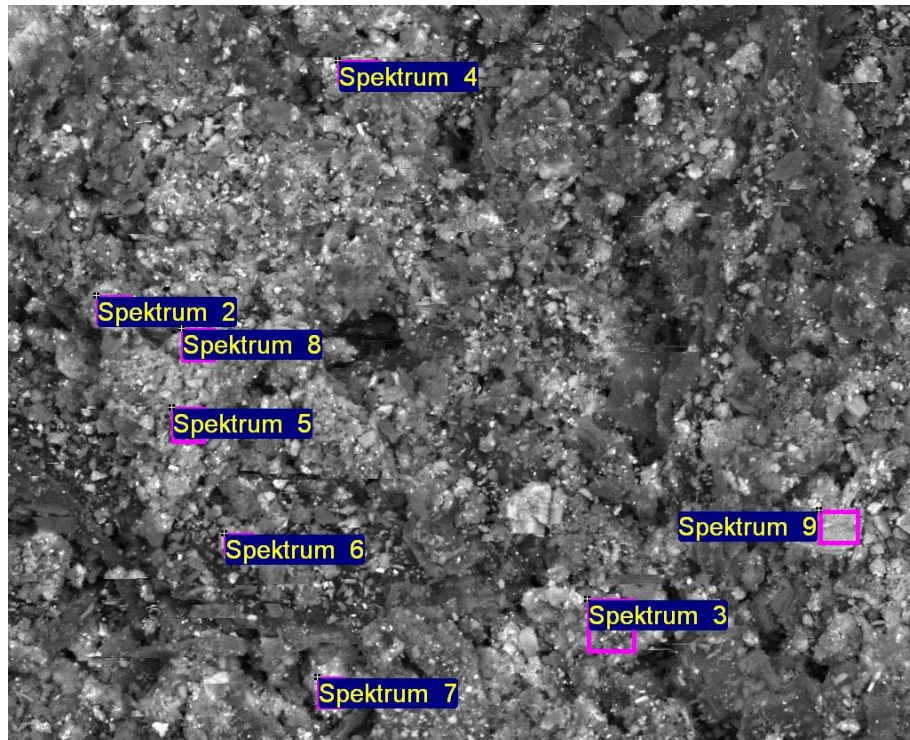


500µm

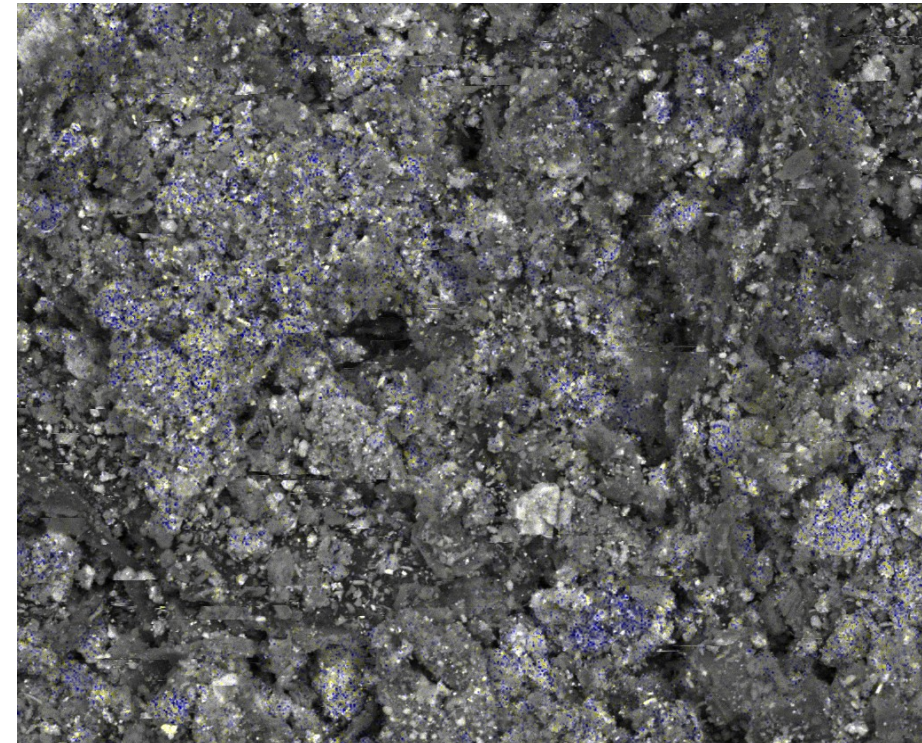
Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | O | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Fe | Cu | As | Ba | Pb | Summe |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|--------|
| Summenspektrum | 45.84 | 3.23 | 5.03 | 3.23 | 0.25 | 0.68 | 7.33 | 0.58 | 0.37 | 0.70 | 12.23 | 12.80 | 3.04 | 4.68 | 100.00 |

Farbstaub - Arbeitsbereich 2



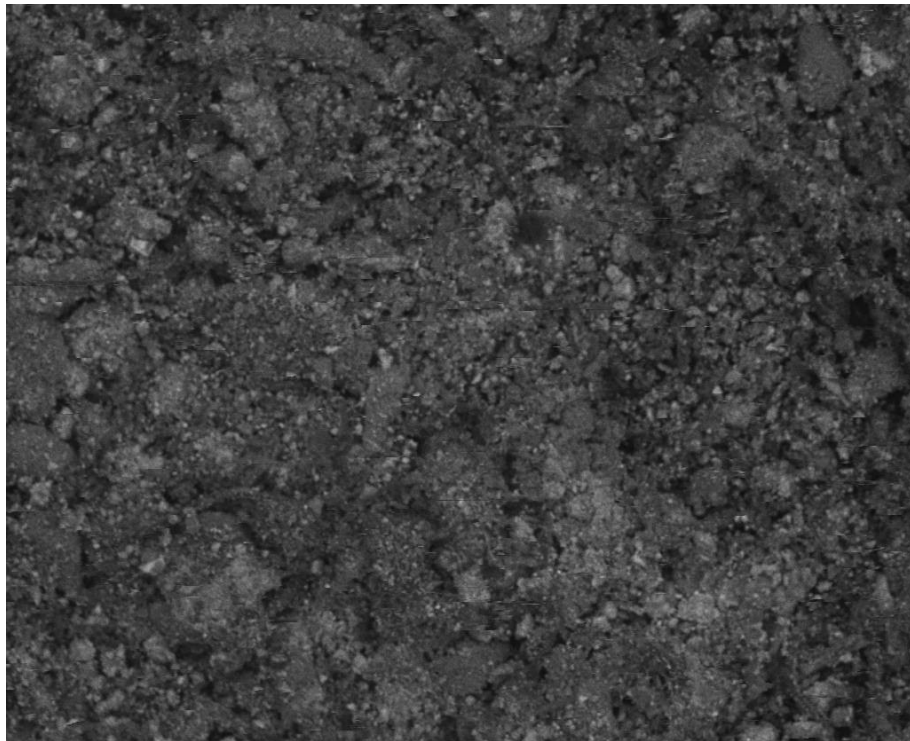
Elektronenbild 1



100µm
Alle Resultate in Massen%

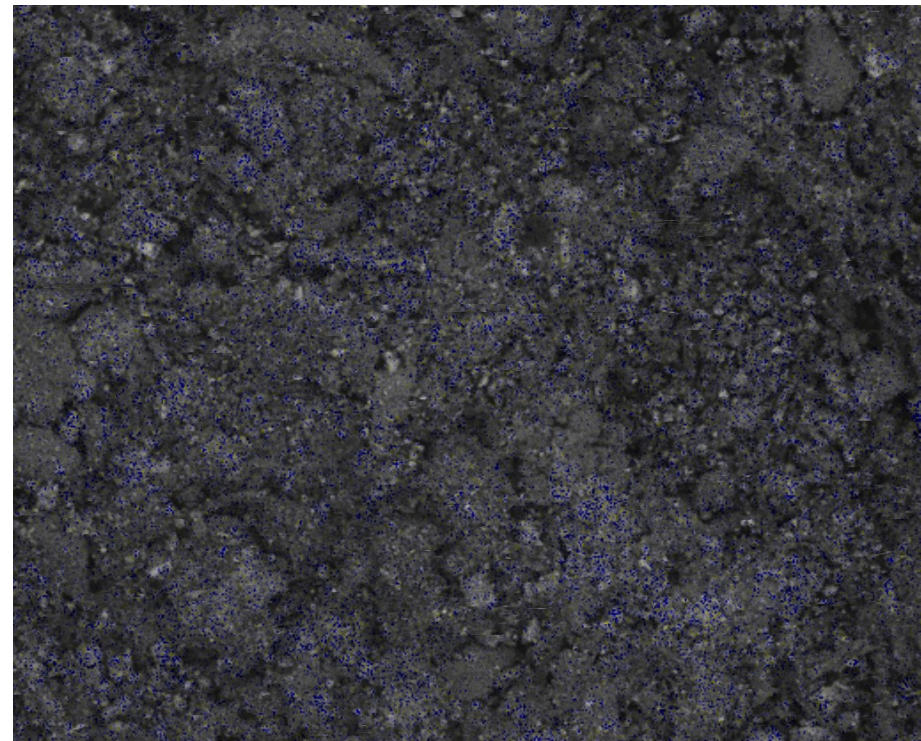
| Spektrum | O | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Fe | Cu | As | Br | Ba | Pb | Summe |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|--------|
| Summenspektrum | 41.53 | 3.14 | 5.06 | 3.55 | 0.26 | 0.72 | 6.26 | 0.66 | 0.46 | 0.64 | 13.74 | 14.77 | | 3.63 | 5.56 | 100.00 |
| Spektrum 2 | 33.13 | 1.08 | 1.70 | 2.60 | | 0.43 | 10.12 | 4.28 | 1.62 | 3.06 | 31.77 | 10.20 | | | | 100.00 |
| Spektrum 3 | 31.65 | 2.91 | 4.03 | 2.62 | | | | | | | 40.33 | 18.47 | | | | 100.00 |
| Spektrum 4 | 20.85 | 5.12 | 5.68 | 2.25 | | 1.68 | 8.80 | | | 2.12 | 35.70 | 8.30 | | 4.07 | 5.43 | 100.00 |
| Spektrum 5 | 38.33 | 2.00 | 2.63 | 3.08 | | 0.31 | 2.80 | 0.68 | 0.56 | 0.35 | 12.15 | 24.65 | | | 12.45 | 100.00 |
| Spektrum 6 | 38.88 | 2.40 | 4.04 | 2.87 | | 0.53 | 2.52 | | 0.42 | 0.60 | 13.61 | 23.91 | | 1.39 | 8.84 | 100.00 |
| Spektrum 7 | 22.65 | 1.64 | 2.19 | 3.22 | | 0.40 | 3.34 | | | 0.69 | 32.21 | 21.79 | | | 11.87 | 100.00 |
| Spektrum 8 | 32.98 | | 0.62 | 2.52 | | | 0.93 | | 0.73 | | 14.96 | 31.29 | 1.24 | 3.34 | 11.40 | 100.00 |
| Spektrum 9 | 29.71 | | 1.83 | 1.29 | | | 12.72 | | | | 27.08 | 24.87 | 2.52 | | | 100.00 |

Farbstaub - Arbeitsbereich 3



500µm

Elektronenbild 1

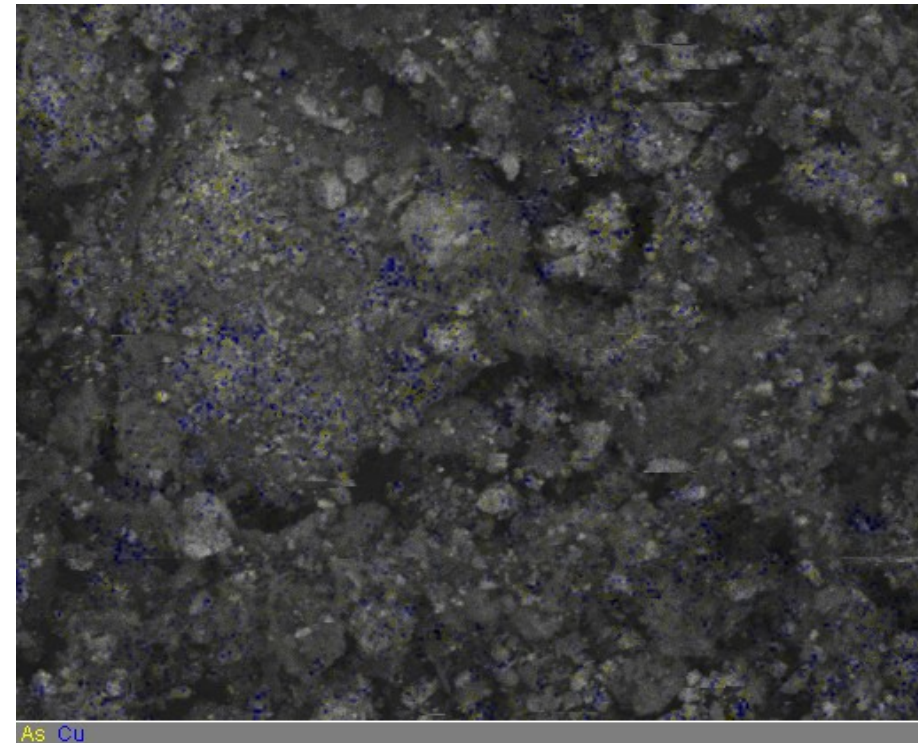
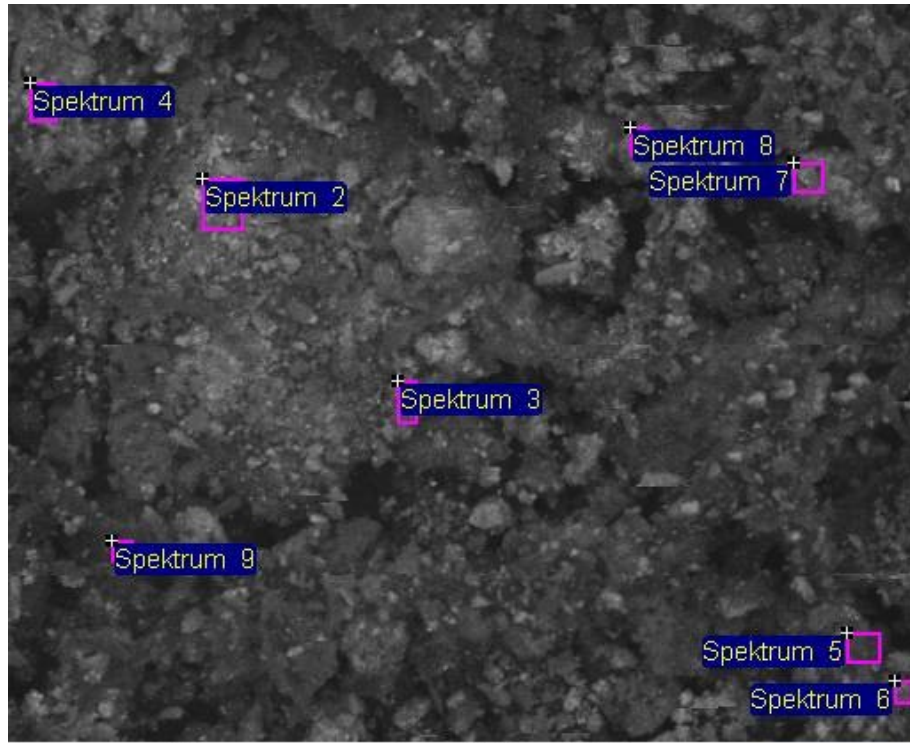


500µm

Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | O | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Fe | Cu | As | Ba | Pb | Summe |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|--------|
| Summenspektrum | 45.11 | 3.14 | 5.11 | 3.06 | 0.21 | 0.70 | 9.08 | 0.48 | 0.35 | 0.75 | 12.71 | 11.83 | 3.02 | 4.44 | 100.00 |

Farbstaub - Arbeitsbereich 4



100µm Elektronenbild 1

100µm

Alle Resultate in Massen%

| Spektrum | O | Al | Si | S | Cl | K | Ca | Ti | Cr | Fe | Cu | Zn | As | Br | Ba | Pb | Summe |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|--------|
| Summenspektrum | 44.85 | 2.88 | 9.69 | 2.95 | 0.20 | 0.64 | 6.66 | 0.45 | 0.32 | 0.66 | 12.42 | | 10.91 | | 2.97 | 4.41 | 100.00 |
| Spektrum 2 | 30.24 | 3.73 | 4.30 | 2.12 | | 0.55 | 6.73 | 1.12 | | 1.24 | 28.83 | | 9.95 | | 4.90 | 6.29 | 100.00 |
| Spektrum 3 | 43.65 | 2.29 | 7.30 | 4.87 | | 0.70 | 8.46 | | | 0.59 | 14.38 | | 15.82 | | 1.94 | | 100.00 |
| Spektrum 4 | 30.54 | | 1.93 | 5.28 | 0.63 | | 5.22 | | | | 18.75 | | 17.79 | 2.88 | 2.64 | 14.34 | 100.00 |
| Spektrum 5 | 40.92 | 2.21 | 7.77 | 4.52 | | 0.84 | 8.77 | 0.84 | | | 23.22 | | 10.90 | | | | 100.00 |
| Spektrum 6 | 18.24 | | 1.79 | 1.58 | | | 3.33 | | | | 63.34 | | 8.99 | 2.73 | | | 100.00 |
| Spektrum 7 | 12.67 | 1.46 | 1.93 | 2.58 | | 0.66 | 8.89 | | 1.54 | | 60.28 | | 6.60 | | 3.37 | | 100.00 |
| Spektrum 8 | 10.39 | | 1.98 | 2.24 | | | 3.52 | | | | 66.30 | | 9.08 | 3.59 | 2.90 | | 100.00 |
| Spektrum 9 | 36.58 | 4.18 | 5.36 | 4.93 | | 0.56 | 6.07 | | 0.63 | 0.66 | 20.25 | 1.83 | 13.36 | | 5.60 | | 100.00 |

Release of volatile arsenic compounds from historic paints

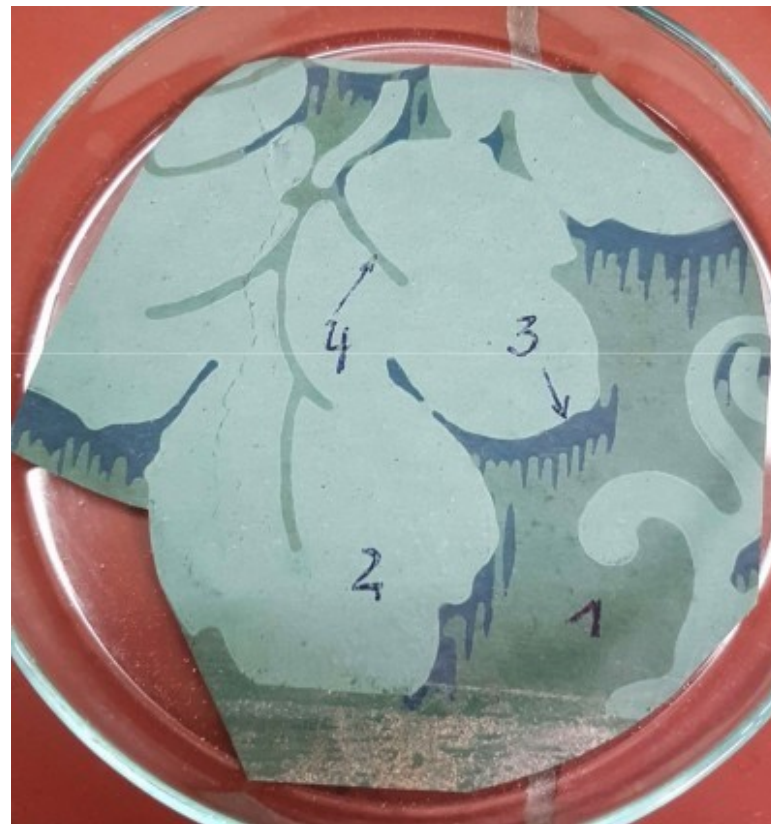
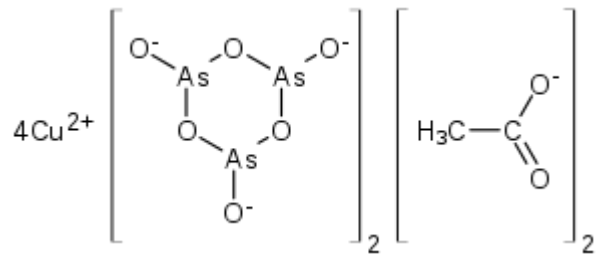
Thomas Fischer

Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg

Christoph Franzen

Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e. V.

Arsenic in historic paints: Emerald Green



Arsenic in historic paints: Emerald Green



Wörlitz, house of the princess,
wallpaper with Emerald Green had
been preserved covered by wooden
panels



Mildew on the wallpaper in
the area of the outer wall

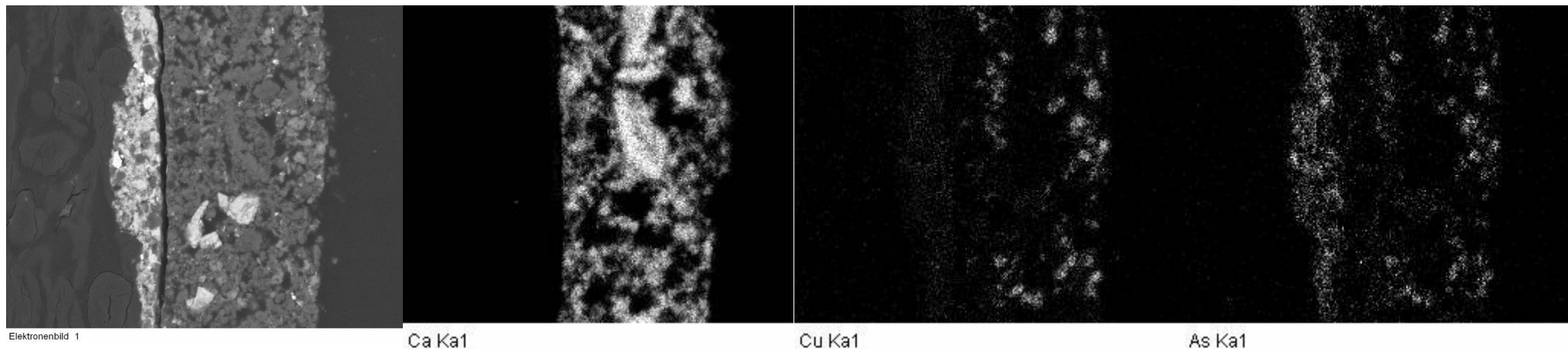
Emerald green: Formation of volatile trimethylarsine

Formation of $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ is

- mandatory biotic by the human pathogenic „arsenic fungus“ *Scopulariopsis brevicaulis*, Syn.: *Penicillium brevicaulis*, *Microascus brevicaulis*
- solely in the aqueous environment
 - 1) extracellular step: formation of water-soluble As-species, as only these can be metabolized
 - 2) intracellular step: reduction of inorganic As species and methylation (detoxification mechanism)

Composition of the wallpaper

REM-EDX Element Mapping (sampling point 2)

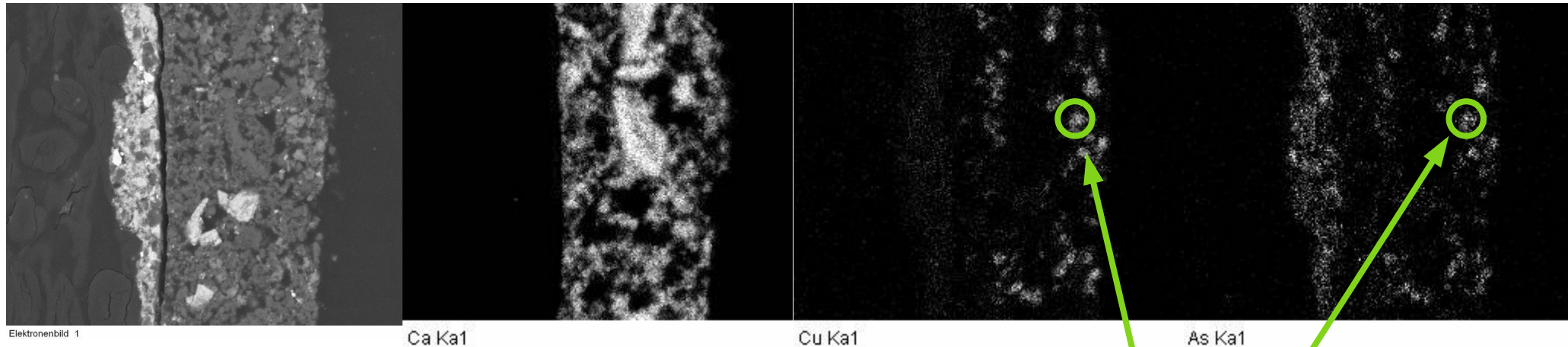


Total concentrations (by acid digestion):
sampling point "1": 786 mg/kg As
sampling point "2": 17871 mg/kg As



Composition of the wallpaper

REM-EDX Element Mapping (sampling point 2)

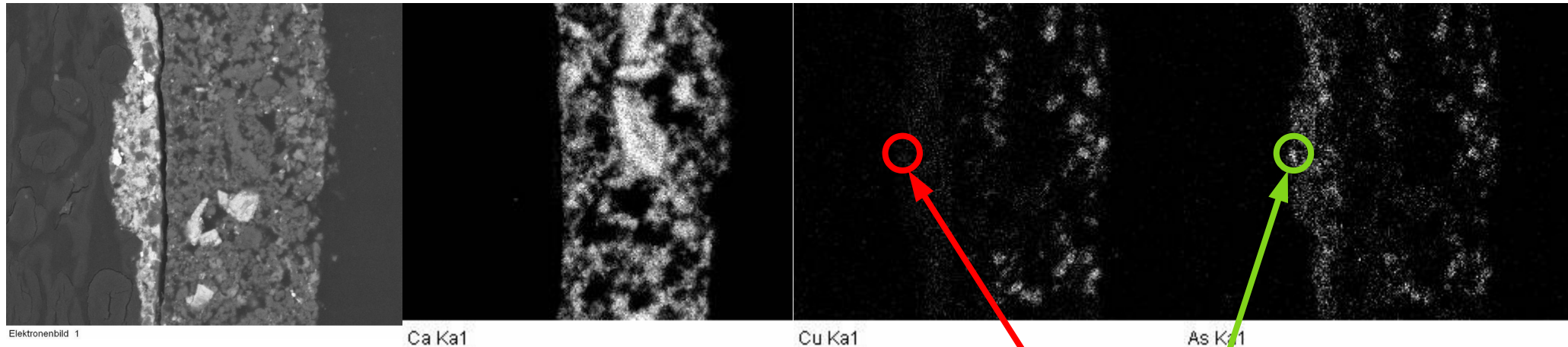


Total concentrations (by acid digestion):
sampling point "1": 786 mg/kg As
sampling point "2": 17871 mg/kg As

spot 1: Cu + As
(Emerald Green suspected)

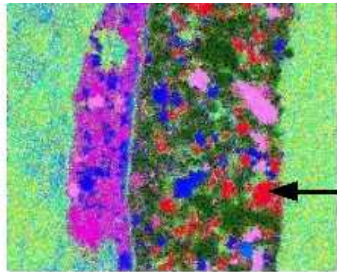
Composition of the wallpaper

REM-EDX Element Mapping (sampling point 2)

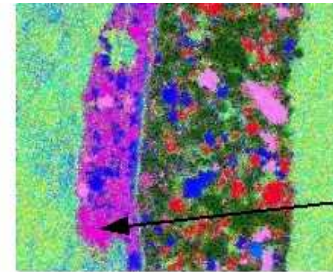


Total concentrations (by acid digestion):
sampling point "1": 786 mg/kg As
sampling point "2": 17871 mg/kg As

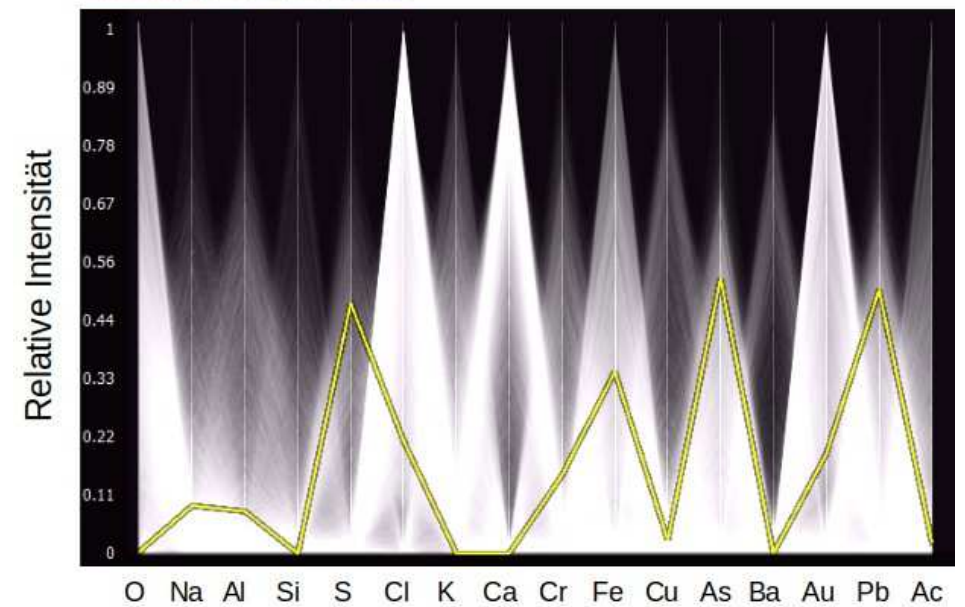
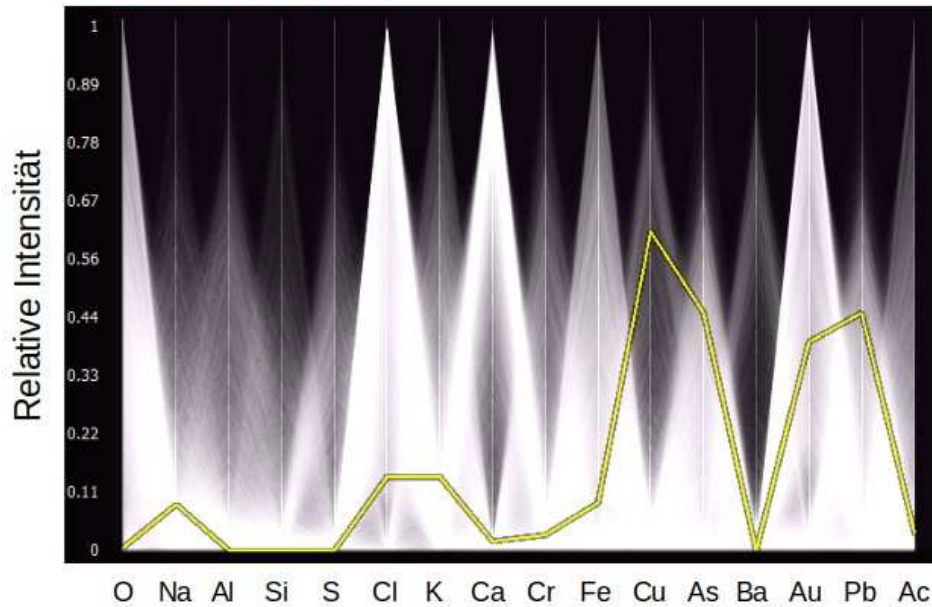
Element profiles



Messpunkt 1



Messpunkt 2



Composition of the wallpaper

DNA-Analysis of the colonizing wild population

| | | | Match | % | Eintrag Genbank | Ergebnis |
|----------|-------|-------|-------|--------|----------------------------|--------------------------------|
| fungus A | Seq 1 | Seq 5 | 1607 | 100.00 | LT558875.1 | <i>Penicillium chrysogenum</i> |
| fungus B | Seq 2 | Seq 6 | 1655 | 99.89 | MK605979.1 | <i>Aspergillus versicolor</i> |
| fungus C | Seq 3 | Seq 7 | 1615 | 99.89 | MK605979.1 | <i>Aspergillus versicolor</i> |
| fungus D | Seq 4 | Seq 8 | 1600 | 96.75 | LT558865.1 | <i>Penicillium rubens</i> |

Air and contact samples Branitz Castle (incubation/microscopic):

Cladosporium sp. > Penicillium sp. > Aspergillus spp. > Alternaria sp. > Geotrichum sp. > Mucor sp.
> Hefen

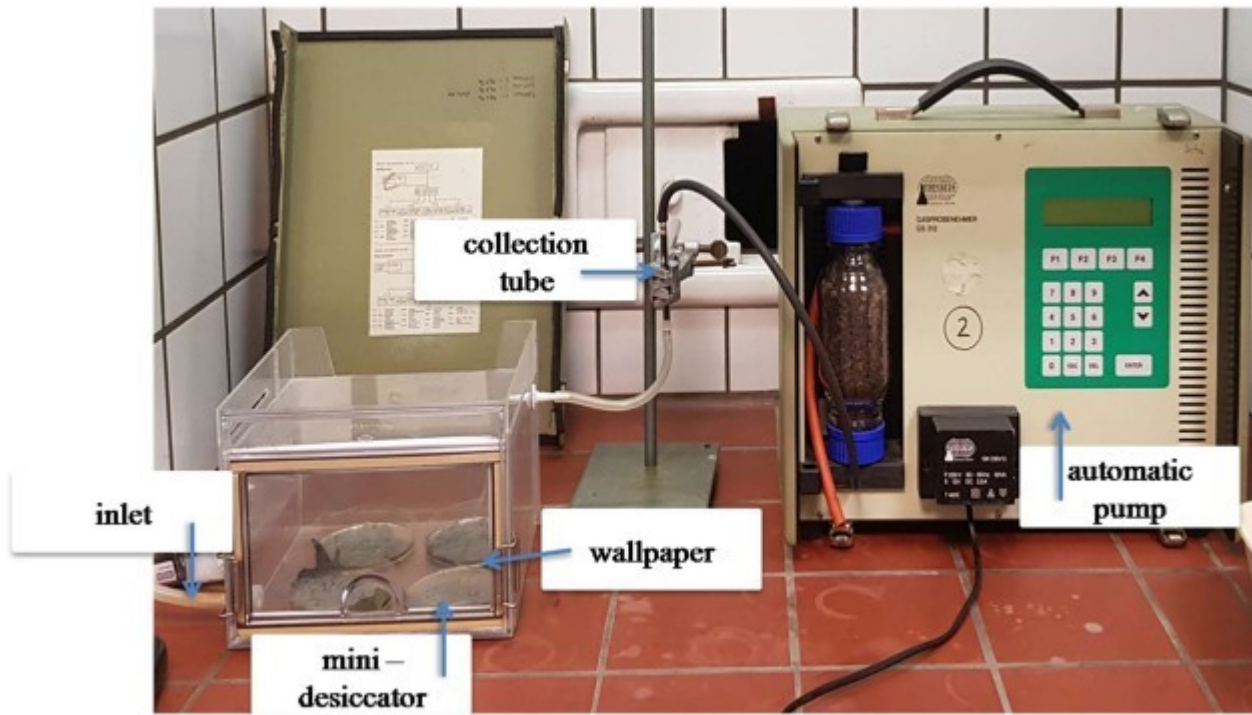
Composition of the wallpaper

Conclusion from wallpaper analysis

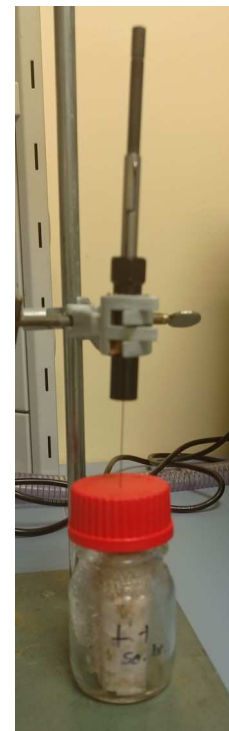
- As concentrations vary with printing
- Indication for presence of
 - Emerald Green
 - further As compounds

Wallpaper offcuts suitable for incubation tests

Incubation experiments: volatile compounds sampling setup

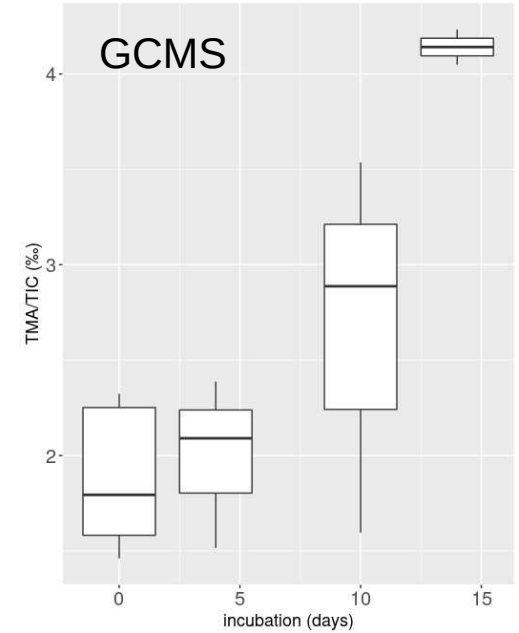
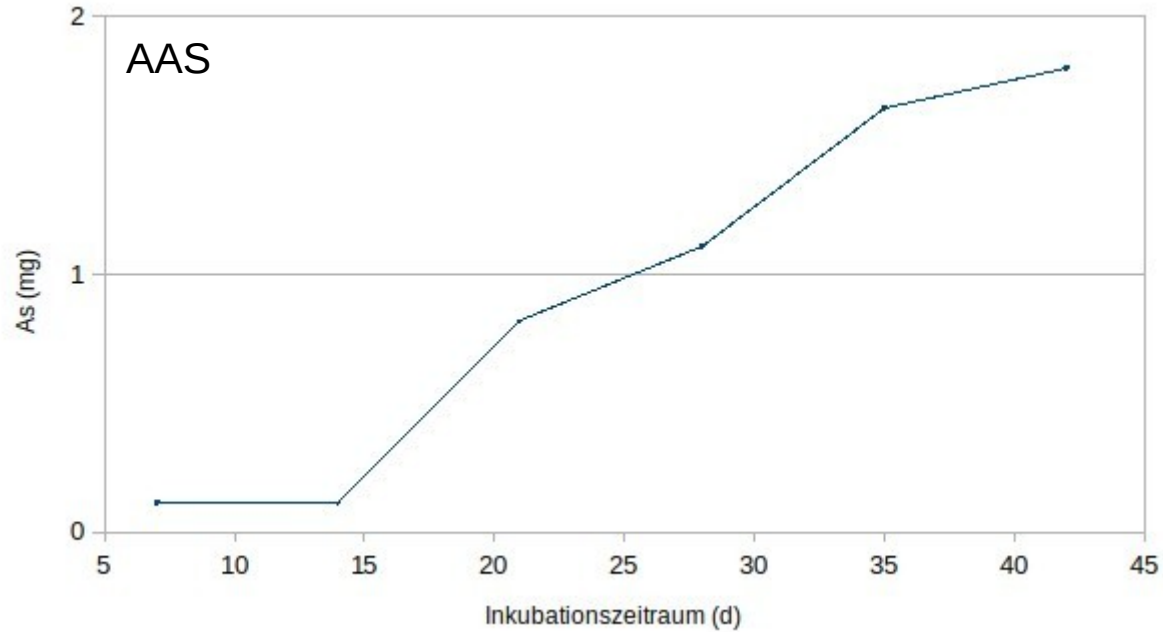


charcoal active sampling
acid digestion + AAS



SPME passive sampling
thermodesorption GCMS

Incubation experiments: cumulative As release











Incubation experiments: Inoculation with *Scopulariopsis brevicaulis*

Pure culture from laboratory intercomparison study

Factorial design with

A) S.b. inoculation (yes/no)

B) Presence of Emerald Green (yes/no)

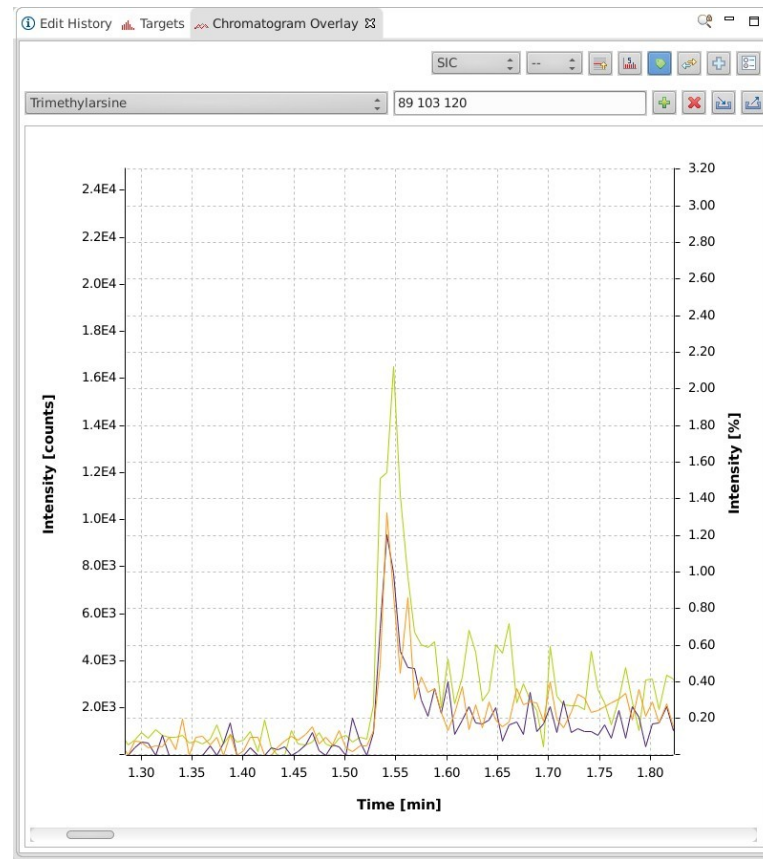
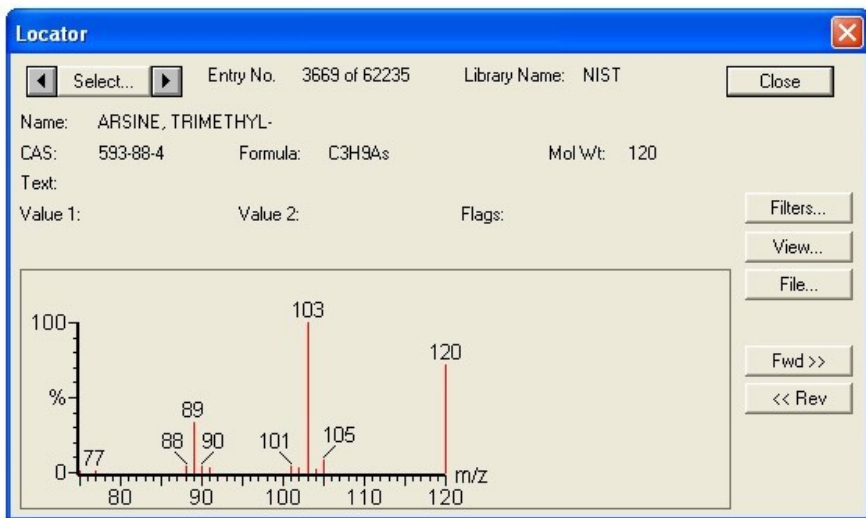
| Experimental variants | EG | inoculation |
|---|---|---|
| Commercial woodchip wallpaper |  |  |
| Wörlitz Castle wallpaper |  |  |
| Worlitz Castle wallpaper |  |  |
| Commercial woodchip wallpaper (Control) |  |  |

Constant conditions:

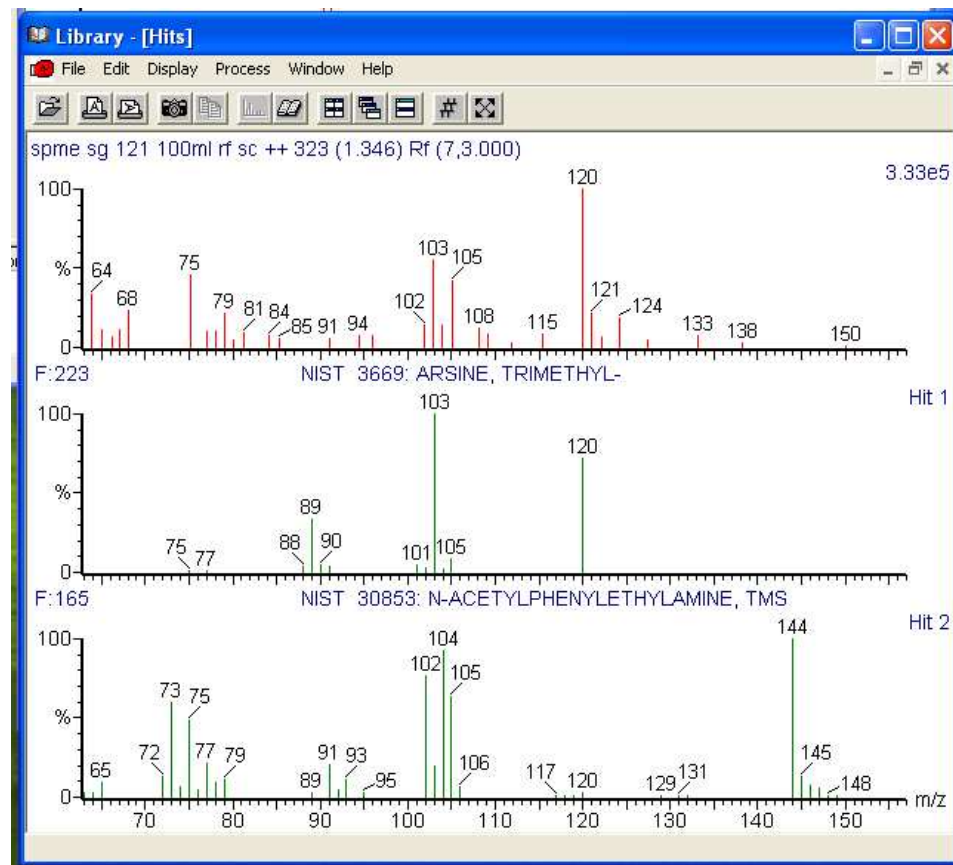
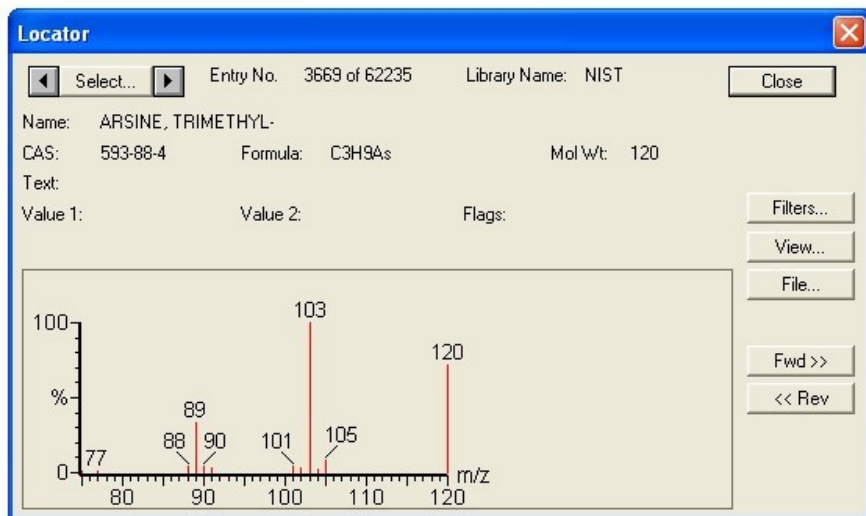
wetted wallpaper at 20 °C in 100 mL Glass bottles, not sterilized

SPME accumulation 40 min on Carbowax fiber

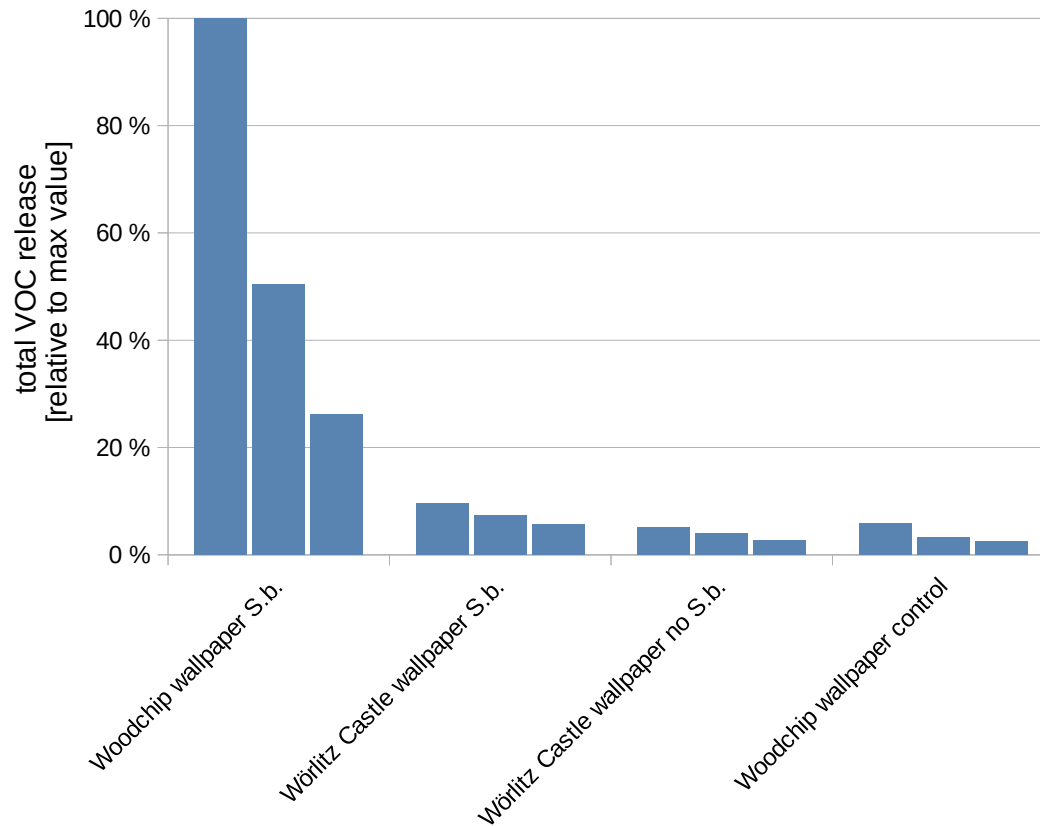
Incubation experiments: Trimethylarsine GCMS



Incubation experiments: Trimethylarsine

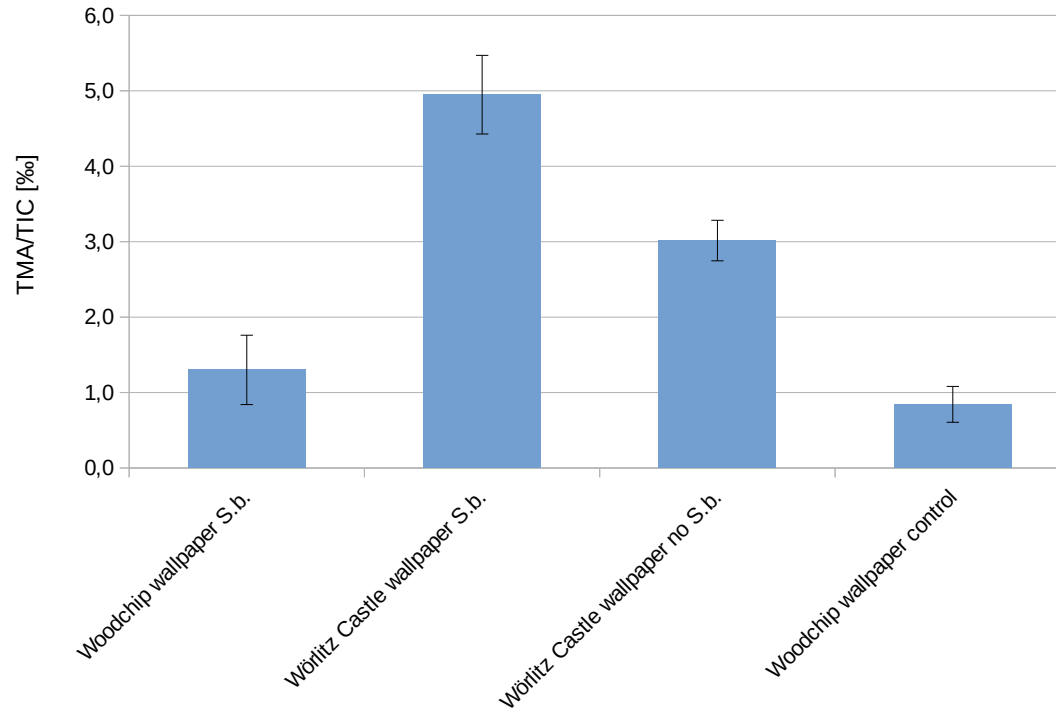


Incubation experiments: Inoculation with *Scopulariopsis brevicaulis*



- 3 subsequent SPME-extractions
- TIC: Peak area of entire chromatogram all masses
- indicative for biomass
- Emerald Green suppresses activity to 10% or less

Incubation experiments: Inoculation with *Scopulariopsis brevicaulis*

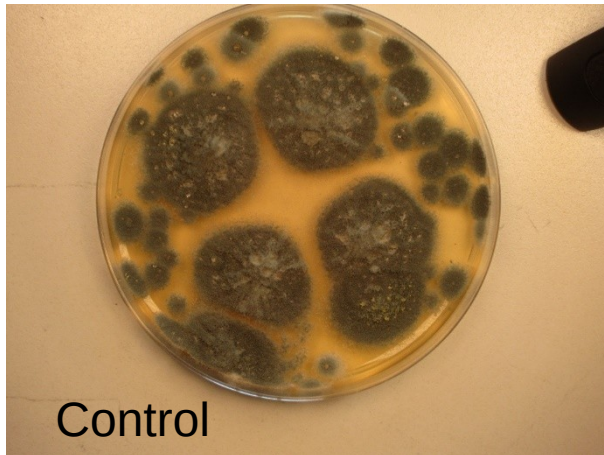


- Trimethylarsine released from autochthonous microflora of Wörlitz wallpaper (though *S.b.* could not be identified)
- Inoculation with *S.b.* enhances trimethylarsine release
- Todo: Trimethylarsine SPME-GCMS calibration (no commercial standard available)

TMA: Peak area of m/z 89+103+120 at $rt=1.35$ min

TIC: Peak area of entire chromatogram all masses

Incubation experiments: Isolation of As-tolerant strains

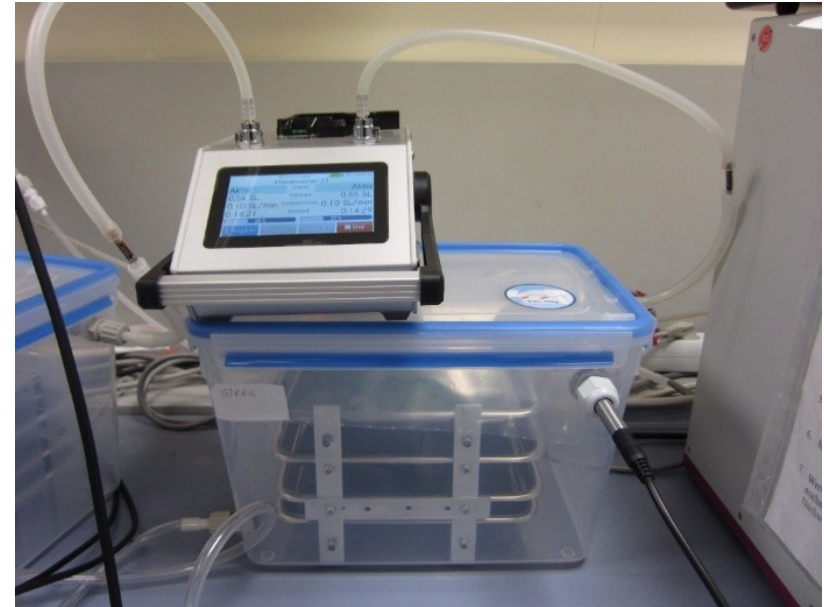
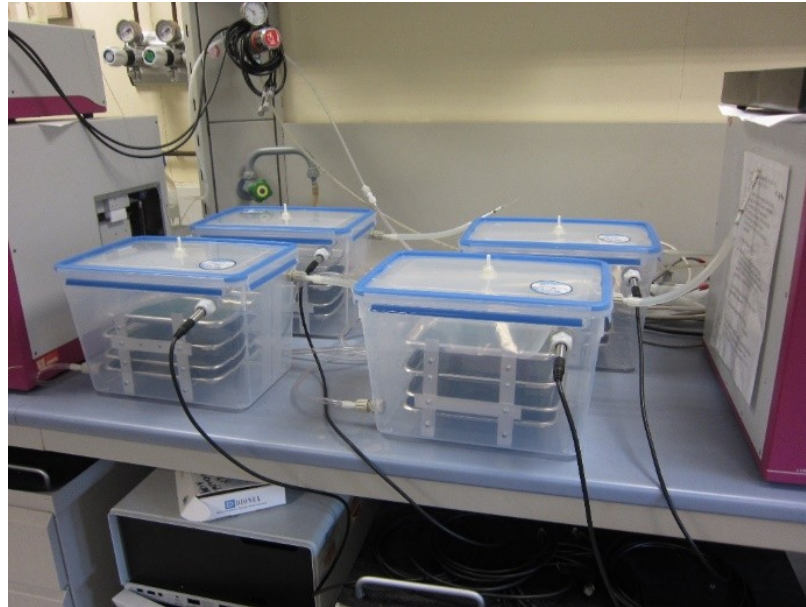


| Variant | Konzentration EG (%) |
|---------------|----------------------|
| 0 (Kontrolle) | 0 |
| 1 | 0,4 |
| 2 | 0,8 |
| 3 | 2 |
| 4 | 4 |

Incubation experiments: Experimental setup

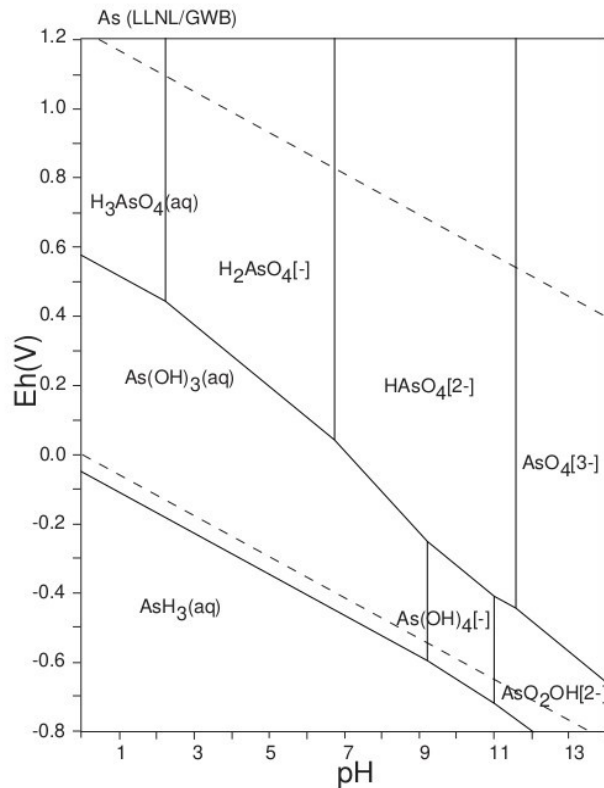
Incubation of large wallpaper offcuts at various humidities:

- very low release: $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ sorption to PE surfaces?
- differences between variants insignificant



Identification of bioavailable As compounds when the Emerald green comes into contact with water

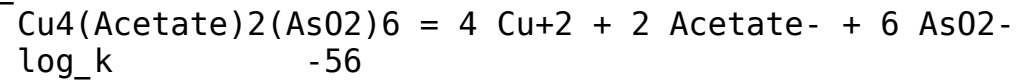
modeling of the "weathering" of the Emerald Green by means of the hydrogeochemical model phreeqc includes all relevant As- and Cu-species as well as acetate.



1. Definition of mineral phase „Emerald Green“

PHASES

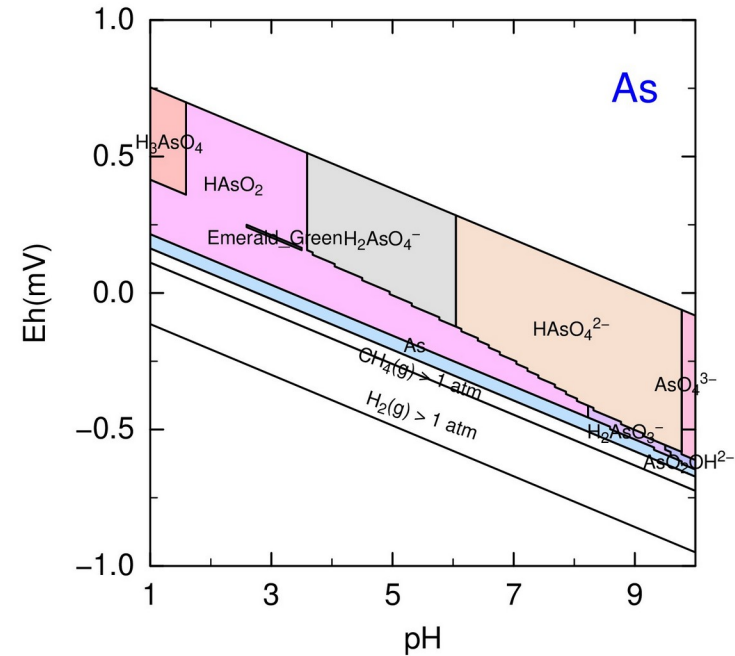
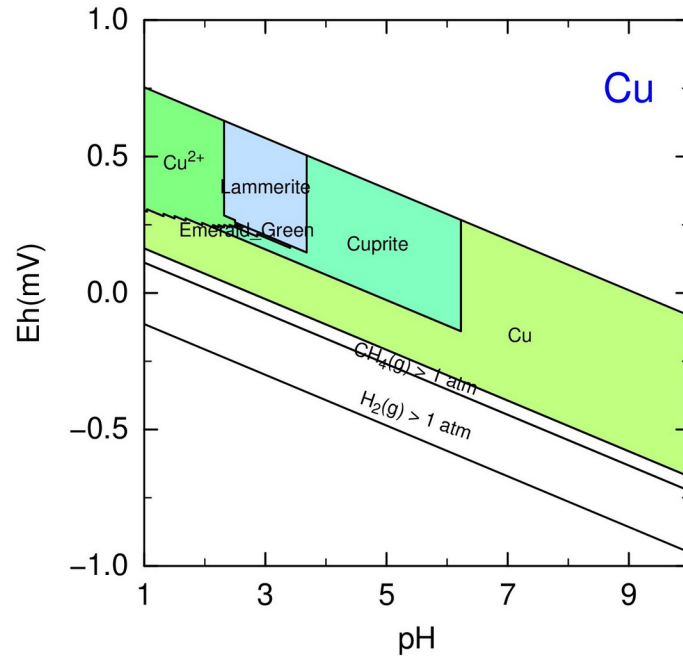
Emerald_Green



2. Determination of conditions for the formation of other mineral phases and (abiotically) of AsH_3

Identification of bioavailable As compounds when the Emerald green comes into contact with water

- 3.** Iterative simulation of the stability fields for Cu and As phases until the formation of a EG phase.
Objective: estimation of thermodynamic parameters for EG



Identification of bioavailable As compounds when the Emerald green comes into contact with water

4. Calculation of bioavailable As-Species

-----Distribution of species-----

| Species | Molality | Activity | Log Molality | Log Activity | Log Gamma | mole V cm ³ /mol |
|----------|-----------|-----------|--------------|--------------|-----------|-----------------------------|
| As(-3) | 0.000e+00 | | | | | |
| AsH3 | 0.000e+00 | 0.000e+00 | -56.054 | -56.054 | 0.000 | (0) |
| As(3) | 1.140e-08 | | | | | |
| HAsO2 | 6.050e-09 | 6.050e-09 | -8.218 | -8.218 | 0.000 | (0) |
| As(OH)3 | 5.290e-09 | 5.290e-09 | -8.277 | -8.277 | 0.000 | (0) |
| H2AsO3- | 3.179e-11 | 3.178e-11 | -10.498 | -10.498 | -0.000 | (0) |
| AsO2- | 3.039e-11 | 3.038e-11 | -10.517 | -10.517 | -0.000 | (0) |
| AsO2OH-2 | 3.055e-15 | 3.050e-15 | -14.515 | -14.516 | -0.001 | (0) |
| As(5) | 5.667e-09 | | | | | |
| HAsO4-2 | 3.515e-09 | 3.509e-09 | -8.454 | -8.455 | -0.001 | (0) |
| H2AsO4- | 2.153e-09 | 2.152e-09 | -8.667 | -8.667 | -0.000 | (0) |
| AsO4-3 | 8.875e-14 | 8.843e-14 | -13.052 | -13.053 | -0.002 | (0) |
| H3AsO4 | 3.858e-14 | 3.858e-14 | -13.414 | -13.414 | 0.000 | (0) |

Conclusions

Release of trimethylarsine was observed even when *Scopulariopsis* could not be identified.

Inoculation with *Scopulariopsis* enhanced release of trimethylarsine.

Level of critical humidity for release of trimethylarsine could not be determined, likely due to

- factorial levels (all variants too moist)
 - Levels should be chosen in accordance with water bioavailability: r.h. or water potential
 - Samples should be kept at constant r.h. to equilibrium (takes months)
- experimental artifacts (analyte sorption on equipment)
 - should be considered for future experiments

Conclusions

In neutral aqueous solution, the Emerald Green is unstable and decomposes

- with the release of various soluble (potentially bioavailable) As-species
- and under formation of Cu_2O solid phases

Concentration of the As species in the equilibrium solution very low due to the very low solubility product ($\log_k < -56$).

The low solubility causes

- slow "weathering" of the Emerald Green
- saturation of the liquid phase at a very low concentration level already at very low stock input.

Total concentration of Emerald Green in the microbial substrate "wallpaper" is less important for the amount of volatile As compounds formed than physiological availability of metabolizable As species