



Gefasste Metallobjekte
 Gemälde auf Metallbildträgern
 Polychromie
 Archäologische Großplastik
 Detoxifizierung
 Textil
 Lösungsmittelapplikation
 Restaurierungsgeschichte

Beiträge

zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut

Verband der Restauratoren e.V. (VDR)
 Haus der Kultur
 Weberstraße 61
 53113 Bonn

Telefon +49 (0) 228 92 68 97-0
 Telefax +49 (0) 228 92 68 97-27

E-Mail: info@restauratoren.de
 Internet: www.restauratoren.de

ISBN 3-7954-2554-8
 ISSN 1862-0051



VDR Beiträge

zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut

Heft 2 | 2011

Impressum

Herausgeber:

© 2011
Verband der Restauratoren e.V. (VDR)
Haus der Kultur
Weberstraße 61
D-53113 Bonn
Telefon: +49 (0) 228 92 68 97-0
Telefax: +49 (0) 228 92 68 97-27
E-Mail: info@restauratoren.de
Internet: www.restauratoren.de

Vertrieb über:

Verlag Schnell + Steiner GmbH
Leibnizstraße 13
D-93055 Regensburg
Internet: www.schnell-und-steiner.de
ISBN 3-7954-2554-8 | ISSN 1862-0051

Redaktion:

Dr. Cornelia Weyer, Düsseldorf (Redaktionsleitung)
Prof. Ingo Timm, Berlin
Prof. Friedemann Hellwig, Hamburg
Klaus Martius, Nürnberg
Prof. Hans Michaelson, Potsdam
Prof. Ivo Mohrmann, Dresden
Dr. des. Annik Pietsch, Zürich

Beirat:

Prof. Valentin Boissonnas, Schweizerischer Verband
für Konservierung und Restaurierung (SKR)
Prof. Irene Brückle, Staatliche Akademie der Bildenden
Künste, Stuttgart
Prof. Dr. Gerhard Eggert, Staatliche Akademie der Bildenden
Künste, Stuttgart
Prof. Erwin Emmerling, Technische Universität München
Prof. Jörg Freitag, Fachhochschule Potsdam
Stefan Kainz, Österreichischer Restauratorenverband (ÖRV)
Prof. Dr. Matthias Knaut, Hochschule für Technik und
Wirtschaft (HTW), Berlin
Prof. Dr. Gertraud Maierbacher-Legl, Hochschule für
angewandte Wissenschaft und Kunst (HAWK), Hildesheim
Prof. Dr. Christoph Merzenich, Fachhochschule Erfurt
Prof. Dr. Friederike Waentig, Fachhochschule Köln

Publikationsbeauftragte der Fachgruppen:

Archäologische Objekte: Stephanie Gasteiger
Ethnographische Objekte: Sandra Gottsmann
Gemälde: Ute Stehr
Kunsthandwerkliche Objekte: Claudia Magin
Möbel und Holzobjekte: Jochen Flade
Moderne Kunst – Kulturgut der Moderne: Stephanie Grossman
Präventive Konservierung: Christoph Wenzel
Polychrome Bildwerke: Anette Klöpfer
Steinkonservierung: Prof. Dr. Rainer Drewello
Technisches Kulturgut: Dr. Volker Koesling
Textil: Sabine Martius

Projektbetreuung:

Dr. Helge David, Sabria David
text-raum
Vorgebirgsstraße 1
D-53111 Bonn
E-Mail: redaktion-beitraege@restauratoren.de

Gestaltung, Layout:

Homann/Güner/Blum, Hannover

Druck:

Druckerei Brandt, Bonn

Für namentlich gekennzeichnete Beiträge sind die Verfasser verantwortlich. Die Beiträge geben nicht unbedingt die Meinung der Herausgeber und der Redaktion wieder.

Für die Rechte und den Bildnachweis des jeweiligen Beitrages zeichnet der Autor.

Die Redaktion bedankt sich herzlich bei den AutorInnen für die Einreichung ihrer Manuskripte.

Alle Rechte beim Herausgeber. Nachdruck, fotomechanische Vervielfältigung sowie alle sonstigen auch auszugsweisen Wiedergaben nur mit vorheriger Genehmigung des VDR.

Abbildungen auf den Umschlagseiten 1 und 4:
Titel:
Tanzender Harlekin, Grünes Gewölbe Dresden, Detail
(s. Beitrag von Eve Begov)
Rückseite:
Männliche Sphinx, Originalteile auf Tragplatte im
Tell Halaf-Museum, historische Aufnahme ca. 1932
(s. Beitrag von Stefan Geismeier)

Seite 6 Editorial

Seite 7 Zum Tode von Professor Rolf E. Straub (**Ulrich Schießl**)

Seite 8 Beiträge

- 8 **Stefan Geismeier** Die Restaurierung der Bildwerke aus Tell Halaf
- 21 **Eve Begov** Farbige gefasste Metalloberflächen in der Sammlung des Grünen Gewölbes, Dresden. Oberflächenbehandlungen im 18. Jahrhundert und heute
- 29 **Ivo Mohrmann** Die Strehlaer Bildnisse der Familie Pflugk.
„Wie man auf Silber, Kupfer, Blei und anderen Metallen malte“
- 38 **Margarete Eska** „Landschaft mit Innenraum“ – Restaurierung einer farbige gefassten Drahtskulptur des tschechischen Künstlers Karel Malich
- 47 **Felix Forrer** Der Studebaker Champion 1953 von Liselotte Pulver –
Die Restaurierung und Konservierung eines Autolacks
- 57 **Lisa Eckstein** Ein Reliquienrahmen aus der Zeit des Rokoko.
Untersuchungen zur originalen Polychromie
- 64 **Andrea Pataki-Hundt** Funktionsweise von Nebulizern und eine Neuentwicklung
für organische Lösungsmittelsysteme
- 74 **Anke Grit Weidner, Achim Unger** Behandlung des Wallfahrtsmantels
aus dem Stift Neuzelle mit flüssigem Kohlendioxid in einer Textilreinigungsanlage –
ein Erfahrungsbericht
- 85 **Achim Unger, Anke Grit Weidner, Helene Tello und Johannes Mankiewicz**
Neues zur Dekontamination von beweglichem Kunst- und Kulturgut
mit flüssigem Kohlendioxid
- 97 **Jirina Lehmann** Interview mit Cornelia Weyer

Seite 111 Miscellanea

- 111 **Christine Kowalski** Die Augsburger Silberkistler –
Entwicklung, Verbreitung, Niedergang und Wiederentdeckung
- 116 **Ulrich Lachmuth** Verwirrtechnik (mating disruption) im Museum. Ein neuer Ansatz
zum Schutz von Textilien und naturwissenschaftlichen Exponaten vor
Mottenbefall

Seite 118 Rezensionen

- 118 Manfred Koller, Ulrike Knall (Hrsg.), Holzobjekte und ihre Oberflächen
(**Hans Michaelsen**)

Behandlung des Wallfahrtsmantels aus dem Stift Neuzelle mit flüssigem Kohlendioxid (in einer Textilreinigungsanlage)

Ein Erfahrungsbericht

Anke Grit Weidner und Achim Unger

Bei einer zur Sicherung des Gewebes des Neuzeller Wallfahrtsmantels eingesetzten Seidencrêpeline lag eine Belastung durch verschiedene salzartige und organische Biozide vor. Eine direkte Probenahme am Mantel zur quantitativen Bestimmung der Biozide musste aus restauratorischer Sicht unterbleiben. Staubproben vom Mantel zeigten aber, dass auch er kontaminiert ist. Daher sollte er vor einer Restaurierung zunächst gereinigt und weitgehend detoxifiziert werden. Für die Entfernung der Biozide wurden eine Trockenreinigung und eine Behandlung mit flüssigem Kohlendioxid favorisiert. Durch die Bereitschaft einer gewerblichen Reinigungsfirma, die mit flüssigem Kohlendioxid arbeitende Textilreinigungsanlagen betreibt, konnte das Vorhaben realisiert werden.

Im Ergebnis der Behandlung ließen sich ca. 95 % des DDT aus der als Testmaterial eingesetzten Seidencrêpeline entfernen.

Das Gewebe des Wallfahrtsmantels wurde durch die Behandlung mit flüssigem Kohlendioxid in keiner Weise verändert oder geschädigt.

Treatment of the Pilgrim's Coat from Neuzelle Monastery with Liquid Carbon Dioxide (with Dry Cleaners Equipment) – A Report

A piece of silk crêpeline used in securing the fabric of the Neuzelle pilgrim's coat proved to be charged with saline and organic biocides. Conservation considerations proscribed taking a sample from the coat for quantitative determination of the biocides. However, samples of dust from the coat showed that it was contaminated too. Therefore, it was to be cleaned and detoxified before restoration. Dry cleaning and treatment with liquid carbon dioxide for the removal of biocides seemed most appropriate. The project could be realized thanks to the readiness of a commercial cleaning company running textile cleaning apparatus with liquid carbon dioxide.

The treatment proved that 95 percent of DDT could be removed from the silk crêpeline used as a test material.

The fabric of the pilgrim's coat was in no way altered or damaged by the treatment with liquid carbon dioxide.

Einleitung

Die Kontamination von historischen, mobilen und immobilien Objekten mit Schädlingsbekämpfungs- und Holzschutzmitteln wird im Bereich des Kulturgüterschutzes weltweit zunehmend thematisiert. Viele ehemals in diesen Mitteln gegen Schadorganismen eingesetzte Biozide erfordern aus heutiger Sicht bezüglich Gesundheitsgefährdung und Umweltverträglichkeit sowie einer potenziellen Objektschädigung ein Umdenken im Umgang mit derart belasteten Objekten. Beispielfhaft sollen solche Biozide wie Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Hexachlorcyclohexan (Lindan), Pentachlorphenol (PCP) sowie Schwermetallverbindungen wie Arsen(III)-oxid (Arsenik) und Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat) genannt werden.

Weil Kunst- und Kulturgut aus organischen Materialien (z. B. Holz und Textilien) bevorzugt von Schadorganismen befallen wird, ist bei ihm auch die Wahrscheinlichkeit einer Biozidbelastung besonders hoch. Vor allem in ethnologischen, kunstgewerblichen und naturkundlichen Sammlungen sowie in Archiven ist vermehrt kontaminiertes Sammlungsgut anzutreffen. Aber auch bei Baudenkmalern wie Kirchen und darin aufbewahrtem Kulturgut zeigt sich die Problematik in ihrem ganzen Ausmaß.

Ein Beispiel dafür ist der hier vorgestellte Mantel der Wallfahrtsmadonna im Stift Neuzelle.

Entstehungsgeschichte und Bedeutung des Wallfahrtsmantels

Das Stift Neuzelle, eine ehemalige Zisterzienser-Abtei vom Anfang des 14. Jahrhunderts, liegt im Land Brandenburg südlich von Frankfurt/Oder und Eisenhüttenstadt. In ihm befindet sich die barocke Stiftskirche St. Marien, die seit 1946 als Wallfahrtskirche für das Bistum Görlitz dient. Im Mittelpunkt der Wallfahrt steht eine auf dem Marienaltar der Kirche thronende Madonna. Bei der Skulptur handelt es sich um eine spätgotische stehende Madonna mit Jesuskind, die um 1470 datiert wird (Abb. 1). Die für die Madonna gestifteten Gewänder werden in der Sakristei in originalen Einbauschränken aufbewahrt (Abb. 2). Eines davon ist der Wallfahrtsmantel (Abb. 3), der für die Gemeinde und die Stiftung Stift Neuzelle ein herausragendes religiöses und kulturhistorisches Zeugnis darstellt.

Dem Engagement des Jugendseelsorgers und späteren Bischofs von Schwerin, Heinrich Theissing (1917–1988) ist es zu verdanken, dass Neuzelle nach dem 2. Weltkrieg von den vornehmlich aus dem Bistum Görlitz stammenden Christen als Wallfahrtsort in seiner heutigen Bedeutung angenommen wurde. Er erkannte die Wichtigkeit, die alten Traditionen im verbliebenen deutschen Teil des Erzbistums Breslau zu erhalten und lud 1947 zur ersten Jugendwallfahrt nach Neuzelle ein.



Auf der Jugendsprecherkonferenz der Diözesan-Jugendseelsorge des Bistums Görlitz wurde am 13. Oktober 1948 beschlossen, dass die Jugend zur Wallfahrt 1949 als Weihegeschenk einen Schutzmantel für die Neuzeller Madonna fertigt.¹ „Der Mantel der Muttergottes sollte mit den Kirchen der einzelnen Pfarreien und Seelsorgestellen bestickt werden. Seelsorgestellen ohne Kirche sollten sich ein Symbol auswählen, das dem Schutzpatron ihrer Gemeinde entsprechen sollte. Ein Gemeinschaftswerk der Jugend der ganzen Diözese sollte es werden, und darum sollte auch jede Pfarrjugend die Stickerei selbst ausführen.“²

Die Gestaltung eines Weinstocks, der aus den als Reben zu deutenden Bildern der Seelsorgestellen gebildet wurde, lag in den Händen von Rupert Gnatzy.

Der aus elfenbeinfarbenem Seidengewebe³ gefertigte Mantel hat eine Länge von 410 cm und eine Breite von 56 cm. Die Schauseite ist mit goldfarbenen Metallfäden sowie braunem, rotem und gelbem Seidenzwirn bestickt. Den Abschluss nach außen bildet umlaufend die erste Strophe des 1948 von dem Görlitzer Tischler und Bildhauer Georg Schröter verfassten Neuzeller Wallfahrtsliedes. Sie lautet: „Maria, Mutter, Friedenshort, wir kommen in bedrängten Tagen und bitten dich, ein Mutterwort für uns bei deinem Sohn zu sagen“.⁴

Am 24. Juni 1949 war das Werk rechtzeitig vor Beginn der Wallfahrt vollendet. „Als am 02. Juli, dem Feste Maria Heimsuchung, unsere Wallfahrer nach Neuzelle kamen, sahen sie Unsere Liebe Frau auf dem Altar stehen, bekleidet mit dem Gewande und dem Mantel, an dem sie alle mitgeholfen hatten. Am Abend dieses Tages, dem Vorabend der Wallfahrt, weihte der Oberhirte diese Weihgabe der Jugend, und wir alle freuen uns, dass Unsere Liebe Frau von Neuzelle nun in jedem Jahre vom 01. Mai bis zum 08. September unseren Mantel tragen wird ...“⁵. Diesem Ereignis wohnten weit über 2.000 Jugendliche bei.



1 Neuzeller Madonna bekleidet mit dem Wallfahrtsmantel im Jahr 1957

2 Schrank zur Aufbewahrung der Kleidung für die Wallfahrtsmadonna

3 Gesamtansicht des Wallfahrtsmantels nach der Restaurierung 2009

Die Bedeutung des Wallfahrtsmantels manifestierte sich letztlich dadurch, dass er jahrzehntelang jedes Jahr im angegebenen Zeitraum die Madonna bekleidete und somit fortwährend für die Gläubigen bis zum Beginn der Restaurierung im Jahre 2007 zugänglich war.

Kontamination des Wallfahrtsmantels mit Bioziden

Wie bereits erwähnt, wurden die Gewänder der Madonna als Teil der Paramentensammlung des Stiftes in der Sakristei in barocken Einbauschränken aufbewahrt.

Zu Beginn der Restaurierung des Wallfahrtsmantels war bereits durch mehrere Analysen eine Kontamination der Schränke mit DDT und Lindan festgestellt worden. Daher wurde davon ausgegangen, dass auch die Paramente primär oder sekundär mehr oder weniger stark kontaminiert sind.

Eine Probenahme am Originalgewebe des Mantels war jedoch nicht möglich. Daher wurden eine Staubsammelprobe von der Oberflächenreinigung des Gewebes und eine Materialprobe der 1983 zur konservatorischen Sicherung fragiler Partien aufgebrauchten Crêpeline untersucht.

Die Analysen ergaben die Anwesenheit von DDT, Lindan, Arsen und Quecksilber sowie Spuren von PCP im Staub (Tab. 1 u. 2).

Bei der Staubprobe lagen die Werte für Lindan 2fach, für Arsen 5,5fach und für Quecksilber 4,4fach höher als an der Materialprobe von der Crêpeline. Eine PCP-Anreicherung wurde nur im Staub festgestellt. Die Crêpeline-Probe wies eine 2,5fach höhere Kontamination mit DDT als der vom Objekt entnommene Staub auf.

Für historische Textilien existieren bisher keine allgemein gültigen Vorschriften und Richtwerte, wie hoch sie mit Bioziden kontaminiert sein dürfen, ohne dass Bearbeitung, Nutzung und Präsentation einzuschränken sind. Zur Beantwortung der Frage, ob beim Wallfahrtsmantel die Notwendigkeit von Dekontaminationsmaßnahmen bestand, bot sich eine vergleichende Interpretation der Analysenwerte vom Staub und von der Crêpeline des Mantels mit entsprechenden Richtwerten für belastete Stäube und Gebrauchstextilien an.

Nach den Orientierungswerten der Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute e.V. (AGÖF 2004) für mittel- und schwerflüchtige organische Verbindungen und Schwermetalle im Hausstaub (vgl. Tab. 1) ist der Staub vom Wallfahrtsmantel sehr hoch mit DDT und seinen Metaboliten belastet. Der Auffälligkeitwert wird mehr als 20fach überschritten. Der Lindan-Gehalt liegt leicht über dem Auffälligkeitwert. Der Analysenwert für PCP tendiert in Richtung Auffälligkeitwert. Der Arsen-Gehalt erreicht mehr als das 10fache des Auffälligkeitwertes. Beim Quecksilber wird der Auffälligkeitwert ebenfalls signifikant überschritten.

Tabelle 1
Vergleich der AGÖF-Orientierungswerte für Hausstaub mit den Analysenwerten für die Staubsammelprobe

Biozide	AGÖF-Orientierungswerte für Hausstaub (mg/kg)			Staubprobe Marienmantel (mg/kg) Probe 2
	Hintergrundwert	Normalwert	Auffälligkeitwert	
Summe DDT/DDD/DDE	< 0,1	< 0,1	3,0	70,8
Lindan	< 0,1	0,1	0,5	0,6
PCP	< 0,1	0,3	1,0*	0,8
Arsen	0,5	1,0	3,0	33,0
Quecksilber	0,15	0,5	1,0	2,2

* Unbelastet nach PCP-Richtlinie.

Tabelle 2
Vergleich der Grenzwerte für Biozide des Oeko-Tex® Standard 100 mit den Analysenwerten der Crêpeline vom Marienmantel

Biozide	Oeko-Tex® Standard 100 (mg/kg)	Materialprobe der Crêpeline vom Marienmantel (mg/kg)
Lindan	–*	0,3
PCP	0,5	< BG
Summe DDT/DDD/DDE	1,0	178
Arsen	1,0	6
Quecksilber	0,02	0,5

< BG = unter der Bestimmungsgrenze

* Für Lindan gibt der Oeko-Tex® Standard 100 keinen Einzelwert an. Es liegt lediglich ein Richtwert von 1,0 mg/kg für die Summe aller Pestizide (inklusive PCP und TeCP) vor.

Zur Beurteilung der Kontamination der Crêpeline des Wallfahrtsmantels wird der Oeko-Tex® Standard 100 (OEKO-TEX® 2009) herangezogen (vgl. Tab. 2). Dieser Standard beinhaltet ein Prüf- und Zertifizierungssystem für neuwertige Textilien. Er ist für textile und lederartige Produkte sowie für Artikel aller Produktionsstufen, einschließlich aller weiteren textilen und nichttextilen Bestandteile, anwendbar. Eine Überschreitung der Richtwerte liegt bei DDT (178fach), Arsen (6fach) und Quecksilber (25fach) vor.

Da sowohl die Staubprobe als auch die Crêpeline-Probe eine signifikante Belastung durch die meisten der analysierten Biozide zeigten, bestand laut Gefahrstoffverordnung hinsichtlich der Vorsorgepflicht und des Minimierungsgebotes durch den Auftraggeber grundsätzlich die Notwendigkeit, den Wallfahrtsmantel vor der eigentlichen Restaurierung möglichst weitgehend zu dekontaminieren. Weiterhin sollte aus konservatorischer Sicht verhindert werden, dass die im Mantel enthaltenen Biozide verschleppt und andere Objekte damit kontaminiert werden. Schließlich sollte auch potenziellen Schadwirkungen am Gewebe durch Reaktionen zwischen den verschiedenen Bioziden untereinander oder mit der Originalsubstanz begegnet werden.

Nach eingehendem Studium des aktuellen Wissenstandes und dem Abwägen der Argumente für und wider bestimmte Methoden wurde auf eine intensive Trockenreinigung und anschließende Behandlung des Objektes mit flüssigem Kohlendioxid orientiert (Weidner 2009).

Auswahl der Verfahren zur Dekontamination des Marienmantels

Oberflächen-Dekontamination durch Trockenreinigung

Bei einer Trockenreinigung ist im Vorfeld immer das Maß an aufzubringender mechanischer Belastung in Relation zur Fragilität des Objektes zu setzen, um weiteren Schädigungen vorzubeugen. An historischen Textilien erfolgt die Trockenreinigung mit einem geeigneten Pinsel plus indirekt ange-setzter reduzierter Saugkraft. Bei kontaminiertem Kulturgut sollte ein Spezialstaubsauger mit HEPA-Filtern benutzt oder direkt unter einem Abzug gearbeitet werden. Mit dieser Methode lassen sich aufliegende biozidhaltige Schmutzpartikel entfernen. Die durch bloße Trockenreinigung erzielbaren Abreicherungs-raten schwanken stark, weil der Erfolg der Methode in direkter Abhängigkeit zur Oberflächenbeschaffenheit steht. Letztlich werden ausschließlich die Oberflächen entgiftet, ohne eine Tiefenwirkung zu erreichen. Oft ist dies jedoch die erste und einzig durchführbare Methode zur partiellen Dekontamination.

Stand der Reinigung und Dekontamination von textilem Sammlungsgut mit überkritischem Kohlendioxid

Durch die Verwendung von überkritischem und flüssigem Kohlendioxid bieten sich neue Ansätze für die Reinigung und Detoxifizierung historischer Textilien. Während im überkritischen Bereich im Allgemeinen eine Extraktion von Bioziden durch das Kohlendioxid stattfindet, werden sie durch das flüssige Kohlendioxid aus den Materialien herausgewaschen und abtransportiert.

KRESS (2000) erarbeitete anhand der textilen Sammlungsbestände des Germanischen Nationalmuseums Nürnberg

(GNM) eine Vorlage für eine Projektskizze zur Entfernung von Biozidrückständen aus historischen Textilien mit überkritischem Kohlendioxid. Beginnend mit der Geschichte der Anwendung von Bioziden am GNM, erörterte sie mögliche Methoden zur Dekontamination und darin eingeschlossen die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid als Verfahren zur Anwendung an historischem Kunst- und Kulturgut. Des Weiteren wurden Analysen zur Bestimmung der in den Objekten enthaltenen Biozide durchgeführt sowie auf deren Anwesenheit zurückzuführende Schadbilder an textilen volkskundlichen Objekten dokumentiert. Im Zentrum stand dabei eine Auswahl der durch Oskar Kling im Jahre 1881 angekauften lebensgroßen Figurinen in der Trachtensammlung.

Basierend auf den Vorarbeiten von KRESS (2000) wurden durch VON ULMANN (2002) erste Dekontaminationsexperimente mit überkritischem Kohlendioxid im Rahmen eines Projektes der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) am GNM realisiert. Für die Untersuchungen standen sowohl aus der Sammlung des GNM ausgesonderte, ca. 100 Jahre alte, biozidhaltige Gewebeproben, als auch künstlich mit dem Holzschutzmittel „Hylotox 59“ kontaminierte Testproben zur Verfügung. Die qualitative und quantitative Analyse der Biozide erfolgte durch Röntgendiffraktometrie und Gaschromatografie. Die physikalischen Eigenschaften der Fasern im Vor- und Nachzustand wurden nach Normen aus der Textilindustrie ermittelt. Mögliche Farbveränderungen wurden anhand von Messungen mittels Reflektometer und Spektralfotometer beurteilt.

Im Ergebnis konnte festgestellt werden, dass sich an den untersuchten Fasern weder physikalische noch haptische Eigenschaften signifikant verändert hatten. Das betraf reine Gewebe aus Baumwolle, Leinen und Seide. Bei Wolle wurden jedoch eine teilweise Entfettung sowie schwankende Werte beim Durchschnittspolymerisationsgrad festgestellt. Die Biozid-Abreicherungs-raten lagen zwischen 90–95 %. Somit konnten mit Organochlor-Verbindungen kontaminierte historische Textilien durch überkritisches CO₂ wirkungsvoll und in den meisten Fällen objektverträglich entgiftet werden. Im Projekt wurden weitere Untersuchungen zum Verhalten von Applikationsmaterialien wie Glas, Metall, Leder, Federn im überkritischen CO₂ angeregt.

Einige Zeit später wurde durch TELLO et al. (2005) eine Reinigung und Dekontamination von ethnologischem Kulturgut mit überkritischem CO₂ vorgestellt. Unter den Materialien und Objekten befanden sich auch zwei Gewebestücke aus Wolle bzw. Baumwolle. Sie wurden durch die Behandlung mit überkritischem CO₂ nicht verändert. Der Gehalt an Quecksilber konnte bei ihnen um 70–76 % reduziert werden. Der Arsengehalt ließ sich dagegen nicht vermindern. Für DDT lag die Abreicherung bei 98 %. Lindan und PCP konnten um 67 % bzw. 25 % verringert werden.

SOUSA et al. (2005) benutzten überkritisches CO₂ als Mittel für die schonende Reinigung von historischen Textilien. Im Mittelpunkt standen Gewänder einer bekleideten Marienskulptur aus dem 18. Jahrhundert vom Palácio das Necessidades in Lissabon. Zur Ausstattung der Jungfrau mit Kind gehörten zwei Röcke und zwei Hemden sowie jeweils ein Mieder, Kleid, Skapulier, Mantel und Schleier. Die Textilien bestanden aus Seide und verschiedenen Cellulosefasern, waren sehr fragil, stark verschmutzt und mechanisch nur

noch minimal belastbar. Für sie sollte eine objektverträgliche Reinigungsmethode gefunden werden. Dazu wurden an Testmaterialien und Originalproben Experimente mit überkritischem CO₂, begleitet von verschiedenen naturwissenschaftlichen Untersuchungen, vorgenommen. Im Ergebnis der Versuche ließen sich bis zu 70 % des Schmutzes aus den Textilien entfernen. Die physikalischen Eigenschaften der Materialien blieben dabei unverändert. Die für die Farbgebung verantwortlichen Metallionen wurden nicht extrahiert, sodass es zu keinen Farbveränderungen kam. Die Autoren wiesen jedoch darauf hin, dass das überkritische CO₂ aufgrund seiner chemischen Eigenschaften ein ungeeignetes Lösungsmittel für polare Schmutzpartikel und Verbindungen mit hoher Molmasse darstellt und gegebenenfalls der Einsatz von Modifiern erforderlich ist.

Stand der Reinigung und Dekontamination von textilem Sammlungsgut mit flüssigem Kohlendioxid

Im Gegensatz zum überkritischen Kohlendioxid fand flüssiges Kohlendioxid bisher kaum an textilem Sammlungsgut Verwendung, obwohl Gebrauchstextilien bereits seit einiger Zeit mit dieser Phase des Kohlendioxids gereinigt werden (siehe folgenden Abschnitt).

UNGER et al. (2006) beschrieben neben verschiedenen anderen Objekten die Dekontamination von Proben einer Wolldecke aus Patagonien. Das Objekt aus dem Ethnologischen Museum Berlin war mit 66,3 mg DDT/kg (einschließlich Metaboliten), 1,3 mg Lindan/kg, 240 mg Quecksilber/kg und 4 mg Arsen/kg kontaminiert. Die Proben wurden in einer Versuchsanlage zur Reinigung von Elektronikbauteilen mit flüssigem CO₂ behandelt. Im Ergebnis lag der DDT-Gehalt bei

5,9 mg/kg (91,1 % Abreicherung). Der Lindan-Gehalt sank auf 1,1 mg/kg (15,4 % Abreicherung), der Arsen-Gehalt auf 3 mg/kg (25 % Abreicherung). Im Beitrag wurde allerdings vermerkt, dass diese Werte bei den geringen Ausgangsmengen auch im Bereich der Messfehlertoleranz liegen könnten, sodass möglicherweise auch keine Reduzierung stattgefunden hat. Überraschend stieg der Quecksilbergehalt von 240 mg/kg auf 290 mg/kg. Dieses Phänomen wurde mit möglichen Messfehlern bei der Analyse und der ungleichmäßigen Verteilung auf dem (im) Objekt erklärt. Beim Vergleich der Abreicherungsraten für DDT mit überkritischem und flüssigem CO₂ ergaben sich interessanterweise nahezu identische Werte, sodass in der Folge hinsichtlich der Reinigung und Dekontamination des Wallfahrtsmantels auf flüssiges CO₂ orientiert wurde. Ausschlaggebend hierfür waren das Vorhandensein eines Maschinenparks für die gewerbliche Textilreinigung mit flüssigem CO₂ und die dabei gesammelten Erfahrungen. Im Gegensatz zur Behandlung im überkritischen Bereich liegen die Arbeitstemperaturen und -drücke beim Flüssig-CO₂-Verfahren deutlich niedriger und somit objektverträglicher, was insbesondere für gealterte Textilien als Vorteil angesehen wird.

Reinigung von Gebrauchstextilien in mit flüssigem Kohlendioxid

Firmengeschichtlicher Rückblick

Der Einsatz von flüssigem CO₂ für Reinigungszwecke geht auf die amerikanische Rüstungsindustrie zurück, die dieses Medium seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts für die Behandlung hochsensibler, technischer Teile und Instrumente verwendete. 1977 wurde in den USA ein Patent zur Anwendung von flüssigem CO₂ für Textilreinigungszwecke vergeben. Das amerikanische Unternehmen Hangers™ Cleaners entwickelte Mitte der 1990er Jahre ein Verfahren zur industriellen und kommerziellen Reinigung mit dieser Phase. In Deutschland wurde 1999 ein Prototyp einer auf flüssigem CO₂ basierenden Textilreinigungsmaschine in der Forschungsstelle Textilreinigung an den Hohensteiner Instituten in Bönnigheim in Betrieb genommen.

Von der Firma Hangers™ Cleaners erwarb die Linde AG als Industriegasproduzent im Jahre 2003 die Generallizenz für Europa und die USA. Speziell für diese neue, als innovativ und umweltschonend deklarierte Art der „Chemisch-Reinigung“ (Dry Cleaning) mit recyceltem Kohlendioxid ließ sich die Linde AG 2005 den Markennamen Fred Butler® schützen. Seitdem ist die Firma Cleaning Enterprises, eine Tochterfirma von Linde, mit der weiteren Kommerzialisierung und europaweiten Etablierung des Verfahrens befasst. Der erste Standort in Deutschland wurde in Frankfurt am Main im April 2006 in Betrieb genommen. Gemeinsam mit dem schwedischen Elektrogerätehersteller Electrolux wurden hierfür mit flüssigem CO₂ arbeitende Textilreinigungsmaschinen entwickelt.

Angaben zur Technik und Technologie

Die Reinigungsanlagen der Firma Cleaning Enterprises vom Typ S 35 (Abb. 4) besitzen eine Trommel mit einem Volumen von 250 l, die 17 kg Textilien aufnehmen kann. Ihr Durchmesser und ihre Tiefe betragen 70 cm bzw. 40 cm. Die Luke zum Befüllen der Trommel mit verschmutzten Textilien hat



4
CO₂-Reinigungsanlage Typ S 35
der Firma Cleaning Enterprises

einen Durchmesser von 37 cm. Nachdem die Reinigungsmaschine dicht verschlossen worden ist, wird aus ihr zunächst die Luft abgesaugt und anschließend gasförmiges CO₂ (Reinheitsgrad bis zu 99,95 %) eingeleitet. Der Druck während des Prozesses beträgt 40 bis 50 bar, und die Temperatur liegt bei 5 bis 15 °C. Die Reinigung wird im geschlossenen System mit etwa zwei Dritteln flüssigem und einem Drittel gasförmigem CO₂ vorgenommen. Das flüssige CO₂ durchdringt infolge des Rotierens der Trommel die Fasern gleichmäßig. Nach jedem Durchlauf wird es mittels Destillation gereinigt. Dabei werden der gelöste Schmutz und lose Partikel abgefiltert, separiert und später entsorgt. Das gereinigte Flüssiggas wird in den Vorratstank zurückgeleitet und kann erneut verwendet werden. Für einen Reinigungszyklus werden 100 l flüssiges CO₂ benötigt. Beim Öffnen der Trommel entweichen lediglich ca. 2 % des CO₂. Mithin werden bis zu 98 % des Gases recycelt. Die Prozessdauer beträgt einschließlich Druckauf- und -abbau 55 min.

Dekontamination des Wallfahrtsmantels mit flüssigem Kohlendioxid

Die Reinigung und Dekontamination des Mantels wurde ausgehend von den bereits vorhandenen Erfahrungen im Einsatz von flüssigem CO₂ zur Detoxifizierung kontaminierter historischer Materialien in Kooperation mit der Firma Cleaning Enterprises geplant und realisiert.

In Vorbereitung der Behandlung wurde der Ausgangszustand des Objektes fotografisch und schriftlich dokumentiert. Hierzu gehörten das Erfassen der einzelnen Schadbilder und ihre Charakterisierung. Weiterhin war eine exakte Analyse der verwendeten Materialien notwendig, um Unverträglichkeiten und potenzielle Schadwirkungen bereits im Vorfeld auszuschließen. Die Art des Materials wurde mit Hilfe der Fasermikroskopie, durch Anfärben von Faserproben mit Chlorzinkjod und durch eine zusätzliche Brennprobe an einem abgefallenen Schussfaden des Grundgewebes ermittelt.

Aus den Untersuchungen ergab sich, dass für die Herstellung des Mantels mehrere Seidengewebe Verwendung fanden. Die aufgebrachte Stickerei bestand aus mehrfarbigen Seidengarnen und drei verschiedenen, ehemals goldfarbenen Gespinsten mit Metallfäden aus Messing. Das aufgesetzte Flechtband war ebenfalls mit Metallfäden aus Messing gefertigt.

Um eventuelle Risiken für das Original zu minimieren, wurde zunächst ein Reinigungstest an zwei abgetrennten Stücken der Seidencrêpeline durchgeführt. Die Probe 1 entsprach dabei dem unveränderten Ausgangszustand. Die Probe 2 war erst nach der Trockenreinigung vom Original getrennt worden. Für den Reinigungsprozess wurden die Proben jeweils mit zwei Schutzbeuteln umhüllt.

In der Trommel wurde zunächst ein Vakuum erzeugt, dann der benötigte Druck langsam aufgebaut und schließlich das flüssige CO₂ bis zu einem Füllstand zwischen 18 und 19 cm eingeleitet. In der darauf folgenden Druckhaltephase wurden bei reduzierter Trommelbewegung (40–45 U/min) die Spülbäder vorgenommen, während derer und zwischen denen eine ständige Druckregulierung stattfand. Der Ablauf gestaltete sich folgendermaßen: (1) langes Bad 600 s, (2) Spülbad 300 s, (3) Spülbad 300 s und (4) Spülbad 300 s.



5 Wallfahrtsmantel, vollständig in Seidenpongé eingehaust

6 Verschlussene und an die Trommel fixierte Polyethylenbox mit Wallfahrtsmantel

Anschließend wurde der Druck langsam wieder abgebaut. Im ersten Spülgang erfolgte die Zugabe von 0,2 % eines firmeneigenen Detergens. Die Arbeitstemperatur in der Trommel lag zwischen 12 °C und 15 °C. Der Druck schwankte zwischen 40 und 50 bar. Da ein Teil des CO₂ zunächst im Faserverband gespeichert wurde, verblieben die Proben nach dem Öffnen der Maschine noch ca. 10 min in der Trommel, um das Ausgasen des restlichen CO₂ abzuwarten. Die Prozessdauer betrug insgesamt 54 min.

Die Proben wurden nach ihrer Entnahme zunächst optisch und haptisch begutachtet. Dabei konnten keine Veränderungen oder Beschädigungen an der Seidencrêpeline durch die Flüssig-CO₂-Behandlung festgestellt werden. Zur Bestimmung der Abreicherungsraten wurde an den Proben eine quantitative Analyse durchgeführt.

Bei der Behandlung von textilem Kulturgut ist die mechanische Beanspruchung aus konservatorischen Gründen möglichst gering zu halten. Daher sollte der Mantel in Auswertung der Ergebnisse des Testlaufes während des vorgesehenen Prozesses nur wenig mechanisch belastet werden. Die Rotation der Trommel ließ sich aber prozessbedingt nicht abstellen, sondern nur minimieren. Deshalb wurden Schad- und Fehlstellen sowie fragile Partien am Mantel zu seinem Schutz zunächst mit einem Wabentüll aus Polyamid und danach die gesamte Schauseite mit einem feinen Seidengewebe (Pongé 05) abgedeckt (Abb. 5). Um eine Bewegung des Mantels selbst auszuschließen, wurde er gefaltet

in eine mit zahlreichen Löchern versehene Polyethylenbox gelegt (Abb. 6). Diese wurde mit Kabelbindern an der Innenseite der Trommel befestigt. Weiterhin sollten am Mantel vorhandene Gebrauchsspuren und Flecken aus Gründen der Authentizität der Weihegabe erhalten bleiben. Deshalb wurde bei der Behandlung des Mantels mit flüssigem CO₂ auf einen Detergenszusatz verzichtet.

Der gesamte Prozess wurde analog zum Vorversuch programmiert und durchgeführt. Auch der zeitliche Ablauf war identisch. Nach dem Öffnen der Luke fühlte sich das Gewebe des Mantels zunächst kalt an. Ursache hierfür war, dass durch das Falten des Objektes sehr viele Schichten übereinander lagen. Deshalb war der Mantel erst nach ca. 45 min bis auf Raumtemperatur akklimatisiert. Erst danach konnte das Objekt entfaltet und glatt gestrichen werden.

Das mit flüssigem CO₂ behandelte Objekt wurde noch vor Ort einer optischen und haptischen Beurteilung unterzogen (Abb. 7). Die dokumentierten Schadstellen hatten sich nicht verändert. Neue Schäden waren nicht zu erkennen. An den unterschiedlich gefärbten Seidenmaterialien wurden keine visuell sichtbaren Farbveränderungen festgestellt. Die Farbstoffe bluteten nicht aus. Das Gewebe erschien trotz des Falten während des Prozesses nicht deformiert oder zerknickt. Sein Geruch war neutral. Insgesamt wirkte der Mantel nach der Reinigung mit flüssigem Kohlendioxid aufgefrischt und weniger staubig. Die dokumentierten Gebrauchsspuren und Verfleckungen erschienen nach einer ersten Einschätzung weitgehend unverändert. Die im Folgenden beschriebenen naturwissenschaftlichen Untersuchungen sollten diese Ergebnisse bestätigen.

Naturwissenschaftliche Untersuchungen

Biozidanalyse und ihre Ergebnisse

Für die Analysen standen Staubproben vom Objekt, Materialproben von der ehemals aufgesetzten Seidencrêpeline und minimale Materialproben von den Metallfäden der Stickerei sowie vom Schussfaden des originalen Grundgewebes zur Verfügung.

Die Analyse der Organochlor-Verbindungen erfolgte mittels Kapillar-Gaschromatografie mit Elektroneneinfang-Detektor (GC/ECD) bzw. Kapillar-Gaschromatografie in Kombination mit einem Massenspektrometer (GC/MS).

Die Schwermetalle wurden durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gemäß DIN 38406-E29 „Bestimmung von 61 Elementen durch ICP-MS“ unter Verwendung von Yttrium und Rhenium als interne Standards quantitativ bestimmt.

Die Analyse umfasste die Staubsammelprobe (vgl. Tab. 1) und Proben von der Crêpeline nach der Trockenreinigung mit Mikrosauger, nach der CO₂-Behandlung mit Detergenszusatz sowie nach der Trockenreinigung und anschließenden CO₂-Behandlung mit und ohne Detergens sowie (Tab. 3).

Mit der Trockenreinigung wird ein Teil der biozidhaltigen Partikel von der Oberfläche des Originals entfernt. Der positive Einfluss dieser Maßnahme ist anhand der erzielten Abreicherung für DDT erkennbar. Die ebenfalls beträchtlichen Abreicherungsraten für Lindan und Quecksilber müssen allerdings relativiert werden, weil die Werte niedrig sind, nahe



7
Optische und haptische
Untersuchung des Objektes
nach der CO₂-Behandlung
[links und rechts beschneiden]

beieinander liegen und somit die Ergebnisse in den Messfehlerbereich fallen. Für Arsen ergibt sich eine leichte Anreicherung im Gewebe nach der Trockenreinigung. Ursachen hierfür könnten eine ungleichmäßige Verteilung der Arsenverbindungen auf der Oberfläche und eine unzureichende Analysengenauigkeit sein.

Durch eine Flüssig-CO₂-Behandlung mit Detergenszusatz wird Lindan abgereichert. Allerdings muss betont werden, dass der Ausgangswert für eine eindeutige Aussage wiederum zu niedrig ist. Für PCP ist ein leichter Anstieg nach der Behandlung zu verzeichnen. Bei der Referenzprobe liegt der PCP-Wert unter der Bestimmungsgrenze, nach der CO₂-Behandlung mit 0,1 mg PCP/kg genau an der Bestimmungsgrenze dieser Substanz. Diese Schwankungen können sowohl mit einer ungleichmäßigen Verteilung des Biozids im Objekt als auch mit einem Messfehler erklärt werden. Durch die Behandlung mit flüssigem CO₂ wird der DDT-Gehalt um 94,8 % reduziert. Im Vergleich zur Trockenreinigung werden somit ca. 30 % mehr entfernt. Der Gehalt an Arsen und Quecksilber ist nach der Behandlung deutlich höher. Der Anstieg wird primär auf Probleme bei der Probenahme und der analytischen Bestimmung zurückgeführt. Er zeigt jedoch auch, dass unter den gewählten Prozessbedingungen kein Abtransport von schwermetallhaltigen Partikeln stattfindet. Die Kombination von Trockenreinigung mit der CO₂-Behandlung bewirkt bei DDT, verglichen mit einer alleinigen CO₂-Be-

Tabelle 3
Biozidgehalte in mg/kg (ppm) vor und nach Detoxifizierungs-
maßnahmen an der Crêpeline vom Wallfahrtsmantel

Biozide		Verfahren zur Detoxifizierung (Probenmaterial: Crêpeline)			
		Trockenreinigung	CO ₂ -Behandlung mit Detergens	Trockenreinigung, CO ₂ -Behandlung ohne Detergens	Trockenreinigung, CO ₂ -Behandlung mit Detergens
Summe p,p-DDT, o,p-DDT, p,p-DDE, o,p-DDE, p,p-DDD, o,p-DDD	vorher	178,0	178,0	178,0	178,0
	nacher	62,7	9,3	6,2	6,5
	% Reduktion	64,8	94,8	96,5	96,4
Lindan	vorher	0,3	0,3	0,3	0,3
	nacher	0,1	< BG	< BG	< BG
	% Reduktion	66,7	≤ 100	≤ 100	≤ 100
Pentachlorphenol	vorher	< BG	< BG	< BG	< BG
	nacher	< BG	0,1	< BG	< BG
	% Reduktion	–	?	–	–
Arsen	vorher	6,0	6,0	6,0	6,0
	nacher	7,0	12,0	14,0	4,0
	% Veränderung	+ 16,7	+ 100	+ 133,3	– 33,3
Quecksilber	vorher	0,5	0,5	0,5	0,5
	nacher	0,1	2,0	0,1	0,8
	% Veränderung	– 80,0	+ 300,0	– 80,0	+ 60,0

handlung, nur einen geringen Anstieg der Abreicherungsrate von 1,6–1,7 %. Die stark differierenden Werte für Arsen und Quecksilber lassen leider keine präzisen Schlussfolgerungen beim Vergleich der Verfahrensvarianten zu.

Zur abschließenden Bewertung der Ergebnisse der Reinigung und Detoxifizierung mit flüssigem CO₂ an den Crêpeline-Proben wird der Oeko-Tex® Standard 100 (OEKO-TEX® 2009) herangezogen (vgl. Tab. 2). Für Lindan liegt kein Vergleichswert vor. Bei PCP wird der Grenzwert von 0,5 mg/kg unterschritten. Der Oeko-Tex® Standard 100 gibt bei neuwertigen Textilien für DDT und seine Metaboliten einen Wert vom 1,0 mg/kg an. Nach der Trockenreinigung sinkt der DDT-Gehalt lediglich auf 62,7 mg/kg. Dagegen werden nach der Trockenreinigung und anschließenden CO₂-Behandlung ohne und mit Detergens durchschnittlich 6,35 mg/kg und nach alleiniger CO₂-Behandlung mit Detergens 9,3 mg DDT/kg erreicht. Durch die CO₂-Behandlung kann demnach eine beträchtliche Annäherung an den Grenzwert im Standard erreicht werden. Eine weitere Reduzierung auf 1,0 mg DDT/kg erscheint aus konservatorischer Sicht nicht sinnvoll, weil eine im Objekt verbleibende geringe Biozidmenge auch künftig einem Befall durch Schadinsekten vorbeugen soll.

Für die Schwermetalle Arsen und Quecksilber ergibt sich nach der Anwendung der einzelnen Verfahren kein einheitliches Bild. Wahrscheinlich ist die Löslichkeit ihrer Verbindungen in flüssigem CO₂ gering. Deshalb wird davon ausge-

gangen, dass das flüssige CO₂ die schwermetallhaltigen Partikel im Gewebe zwar mechanisch mobilisiert (kein Löseeffekt), aber nicht abtransportiert. Die Ursachen könnten in einem unzureichenden Spülprozess und/oder der Umhüllung der Proben liegen, die einen Absperreffekt bewirkt. Eventuell müssen zukünftig dem flüssigen CO₂ Lösevermittler zugesetzt werden, deren Eignung hinsichtlich des Textilobjektes und der Eliminierung der Biozide noch zu klären ist.

Fotometrische Messungen

Ziel dieser zerstörungsfreien Prüfung war der Vergleich der Farbwerte des Vor- und Nachzustandes der Textilien zur Beurteilung des Reinigungseffektes und der Farbstoffstabilität. Um eventuelle Farbveränderungen am Objekt nach der Flüssig-CO₂-Behandlung beurteilen zu können, wurde ein Spektralmeßverfahren gewählt, über dessen Normwerte eine eindeutige Charakterisierung der Farben erfolgt. Zum Einsatz kam das häufig für die Qualitätssicherung und in der Forschung verwendete L*a*b*-Farbsystem (auch CIELAB-System). Als Messgerät stand das Spektralfotometer CM-2600d zur Verfügung. Die Messung erfolgte nach der CIE-LAB-Norm (CIE 1976) bzw. DIN 5033, T 1.3 und 6174 sowie der Tageslicht-Norm D65. Das im Vorzustand kontaminierte und stark fragile Objekt wurde aus konservatorischen Gründen nicht zum Ort der Messung transportiert. Deshalb wurden Proben der vom Original abgenommenen Crêpeline un-

tersucht. Hierbei handelte es sich um ein individuell von Hand eingefärbtes Gewebe. Daher waren leichte Schwankungen der Farbigkeit in der Fläche zu berücksichtigen. Die feine hochtransparente Seide musste mehrfach gefaltet werden – insgesamt 64 Gewebelagen übereinander – bis die Proben der Norm entsprechend gleich deckend über schwarz und weiß erschienen. Es wurde im SCI-Modus mit Glanzeinschluss gemessen.

Der aus sieben Werten im Durchschnitt errechnete Farbabstand ΔE^*_{ab} betrug 0,79. Ein Farbabstand unter 1 ist mit bloßem Auge nicht wahrnehmbar. Die Varianzen lagen daher im Bereich der zu tolerierenden Messfehler. Somit kam es zu keinen Farbveränderungen im Verlaufe der Dekontamination mit flüssigem CO₂.

Mikroskopische Untersuchungen an den Metallfäden

Durch die mikroskopische Untersuchung von vier verschiedenen, ca. 1 mm langen Proben von Metallfäden aus Messing unter dem Auflichtmikroskop sollten Erkenntnisse zur Reaktion von flüssigem Kohlendioxid mit bereits korrodierten Oberflächen gesammelt werden. Die Beurteilung der Metallfäden erfolgte an jeweils identischen Stellen vor und nach der Flüssig-CO₂-Behandlung. Im Blickpunkt standen dabei die auf den Metallfäden vorhandenen Korrosionsprodukte. Für die Untersuchungen wurde das Mikroskop Olympus BX 51 eingesetzt.

Bei allen Proben waren die Walzspuren von der Herstellung der Metalllähne trotz flüchtig anhaftender schwärzlicher Korrosionsprodukte noch gut zu erkennen. Die originale Oberfläche schimmerte durch die Korrosionsprodukte partiell goldfarben hindurch. Beim Vergleich des Zustandes vor und nach der Flüssig-CO₂-Behandlung konnten an den Metallfäden keine Veränderungen festgestellt werden. Es war weder eine Reduktion noch eine Verstärkung der Korrosion erkennbar. Auch der Glanz erschien an nicht korrodierten Stellen unverändert.

Visuelle Beurteilung der Flecken auf dem Gewebe des Mantels

Die schriftliche und fotografische Dokumentation von Flecken und Gebrauchsspuren auf dem Objekt vor und nach der Flüssig-CO₂-Behandlung liefert Aussagen hinsichtlich des Reinigungseffektes und möglicher Farbveränderungen. Im Gegensatz zu den auf das Detail ausgerichteten mikroskopischen Untersuchungen wird im vorliegenden Fall das Erscheinungsbild des gesamten Objekts einschließlich der Flecken und Gebrauchsspuren bewertet.

Bei den Flecken handelte es sich im wesentlichen um Verfärbungen, die durch eine Kontaktkorrosion zwischen Messingfäden und Seidengewebe hervorgerufen wurden.

Die Gebrauchsspuren umfassten eine Ränderbildung durch ehemaligen Feuchtigkeitseintrag und Bereiche von aufgetropftem Kerzenwachs. Subjektiv betrachtet wirkte das Objekt nach der Flüssig-CO₂-Behandlung weniger verstaubt und zeigte demzufolge einen leicht verstärkten Seidenglanz. Allerdings war ein deutlich sichtbarer Reinigungseffekt bezogen auf das gesamte Stück mit bloßem Auge nicht erkennbar. Diese Beobachtung deckte sich mit den Ergebnissen der fotometrischen Messungen. Die Flecken und Gebrauchsspuren blieben mit einer leichten Tendenz zur minimalen Aufhellung weitgehend unverändert. Lediglich die

Wachsflecken, die nach der Flüssig-CO₂-Behandlung weißer als vorher erschienen, waren sichtbar verändert. Als Ursachen können sowohl ein leichtes An- und Ablösen der Wachsschollen vom Gewebe als auch das Herauslösen von im Wachs eingelagerten Schmutzpartikeln infrage kommen. Diese Beobachtung geht mit der typischen Eigenschaft des flüssigen CO₂ als Lösungsmittel für unpolare Stoffe konform. Der Erhalt der Flecken und Gebrauchsspuren wird im vorliegenden Fall als positiv bewertet, weil dadurch ein wichtiger Teil der Authentizität des Wallfahrtsmantels als Weihegabe erhalten werden konnte.

Resümee zur Dekontamination des Wallfahrtsmantels

Das Objekt erfuhr während der gesamten Behandlung eine intensive restauratorische und naturwissenschaftliche Betreuung. Eine niedrige Arbeitstemperatur zwischen 12 bis 15 °C, der regulierbare Druckauf- und -abbau sowie eine reduzierte mechanische Beanspruchung kamen den konservatorischen Anforderungen entgegen.

Mit ausgewählten, speziell auf den Erhaltungszustand dieses Kulturgutes abgestimmten, naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden wurde der Zustand vor und nach der Behandlung mit flüssigem CO₂ erfasst und ein Vergleich vorgenommen. Am Objekt wurden nach der Reinigung und Detoxifizierung keine Veränderungen der Dimension oder ein Verschieben der Gewebelagen gegeneinander beobachtet. Alle Färbungen blieben erhalten. Es kam zu keinen messbaren Farbveränderungen. Auch Quellprozesse traten während der Reinigung nicht auf.

Das Objekt war nach kurzer Zeit frei von CO₂, weil das Gas nicht dauerhaft im Faserverband gespeichert wird, sondern bei Raumtemperatur und normalem Luftdruck vollständig abdampft bzw. sich verflüchtigt. Die Bildung von Kohlensäure mit dem im Gewebe vorhandenen Wasser ist daher sehr unwahrscheinlich. Bei der Reinigung des Mantels wurde auf den Zusatz eines Detergens verzichtet. Somit gelangten durch die Flüssig-CO₂-Behandlung keine weiteren Substanzen in das Kulturgut. Der Geruch des Objektes nach der Reinigung war neutral. Am Original ließ sich kein deutlicher Reinigungseffekt feststellen. Sämtliche Flecken und Gebrauchsspuren blieben erhalten.

Im Verlaufe der Dekontamination sollten die in das Objekt eingebrachten Biozide in hohem Maße reduziert werden. Dafür erschien eine Trockenreinigung in Kombination mit Flüssig-CO₂-Behandlung erfolgversprechend. Der Nachweis der Wirksamkeit der Maßnahmen erfolgte durch quantitative Analyse des Biozidgehaltes an Proben von Seidencrêpeline, welche in Form eines in den 1980er Jahren applizierten Gewebes zur Notsicherung fragiler Partien am Marienmantel diente. Bei der Detoxifizierung dieses Materials wurden aufgrund der guten Penetrationsfähigkeit des flüssigen CO₂ überwiegend hohe Wirkungsgrade erreicht. So lag die Abreicherungsrate für DDT bei durchschnittlich 95,9 %. Mit diesem Ergebnis wurde eine erfolgreiche Reduzierung des DDT-Gehaltes durch flüssiges CO₂ demonstriert. Im Vergleich dazu wurden bei einer intensiven Trockenreinigung mit Mikrosauger nur 64,8 % des im Gewebe enthaltenen DDT entfernt.



8
Wallfahrtsmantel in der Dauer-
ausstellung des Klostermuseums
im Stift Neuzelle

Lindan und PCP lassen aufgrund der niedrigen Ausgangswerte und ihrer ungleichmäßigen Verteilung im Material keine eindeutigen Tendenzen in Bezug auf ihre Abreicherung erkennen.

Ein völlig uneinheitliches Bild zeigen die Ergebnisse zu den Schwermetallverbindungen. Bei Arsen und Quecksilber kommt es sowohl zu einer Zunahme als auch einer Abnahme des Gehaltes. Unabhängig von einer ungleichmäßigen Verteilung der schwermetallhaltigen Partikel und Fehlern bei der Analyse ist jedoch ersichtlich, dass diese Biozide unter den gewählten Prozessbedingungen nicht zuverlässig entfernt werden. Insgesamt betrachtet, besteht sowohl für die Detoxifizierung Lindan- und PCP-belasteter als auch mit Schwermetallverbindungen kontaminierter Kulturgüter mit flüssigem CO₂ weiterhin die Notwendigkeit, wirksame und objektverträgliche Prozessparameter zu erarbeiten. Hinzu kommt, dass der Einsatz einer Reinigungsanlage mit Trommelprinzip trotz Minimierung der mechanischen Beanspruchung während des Prozesses kritisch zu betrachten ist. Deutlich besser sind hier Anlagen, bei denen das zu behandelnde Objekt ruht und durch das flüssige CO₂ nur wenig me-

chanisch belastet wird (vgl. Beitrag von UNGER et al. in diesem Heft).

Während die gewerbliche Reinigung von Alltagstextilien mit flüssigem CO₂ in speziellen Maschinen bereits in der Praxis etabliert ist, wurde mit dem Wallfahrtsmantel erstmals ein originales textiles Kulturgut aus Seide und Metallfäden in dieser Weise behandelt. Frühere Experimente bezogen sich auf andere textile Faserstoffe sowie weitere Objekte aus organischen Werkstoffen, die in Versuchsanlagen sowohl flüssigem als auch überkritischem CO₂ ausgesetzt wurden. Erst durch die Detoxifizierung des Wallfahrtsmantels mit flüssigem Kohlendioxid, in deren Ergebnis der hohe DDT-Gehalt beträchtlich reduziert werden konnte, wurde ein wertvolles Objekt aus dem Stift Neuzelle weiteren Restaurierungsmaßnahmen zur Substanzsicherung zugänglich. Die Dekontaminierung war somit die Voraussetzung für die erfolgreiche Neupräsentation des Objektes. Der restaurierte Wallfahrtsmantel nimmt seit Juni 2009 einen zentralen Platz in der Dauerausstellung des Klostermuseums ein (Abb. 8) und bleibt entsprechend seinem kulturhistorischen Wert weiterhin für Gläubige und interessierte Besucher zugänglich.

Danksagung

Die Autoren danken der Geschäftsleitung der Firma Cleaning Enterprises GmbH, München für ihre Bereitschaft zur Durchführung von Testversuchen und zur Behandlung des Wallfahrtsmantels in ihren Textilreinigungsmaschinen. Frau Dr. Nicola Heiland und Herr Stephan Heuse haben als Mitarbeiter der Firma unsere Untersuchungen mit großem Interesse begleitet und durch ihre wertvollen Ideen bereichert, wofür wir ihnen sehr dankbar sind.

Dank gebührt ebenso Herrn Heino Handelsmann von der Firma Twist Berlin, der für die fotografische Dokumentation des Reinigungsprozesses mit flüssigem Kohlendioxid verantwortlich zeichnete, und Herrn Dr. Dieter Köcher von der Skulpturensammlung der Staatlichen Museen zu Berlin, in dessen Händen die Farbwertmessungen und spezielle mikroskopische Untersuchungen lagen.

Dass der Wallfahrtsmantel im Rahmen seiner Restaurierung überhaupt dekontaminiert werden konnte, ist ein wesentliches Verdienst von Herrn Walter Ederer und Herrn Norbert Kannowsky von der Stiftung Stift Neuzelle sowie von Pfarrer Ansgar Florian von der katholischen Kirchengemeinde Neuzelle.

Dipl.-Rest. Anke Grit Weidner M.A.
Weidner Zimmermann GbR
Twist Textil- und Lederrestaurierung
Bötzowstraße 35
10407 Berlin

Prof. Dr. Achim Unger
Fachhochschule Potsdam
Fachbereich Architektur & Städtebau
Studiengang Restaurierung
Pappelallee 8–9
14469 Potsdam

Anmerkungen

- 1 Verweis auf die unveröffentlichte Pfarrchronik von Neuzelle im Archiv des Bistums Görlitz
- 2 Unveröffentlichter Bericht im Archiv des Bistums Görlitz: Die Geschichte des Mantels Unserer Lieben Frau von Neuzelle, S. 1
- 3 Gewebeanalyse des Stickgrundes: Köper 1/3, Z-Grat. Kette – Seide, beigefarben, s-gedreht, 54 F/cm. Schuss – Seide, elfenbeinfarben, s-gedreht, 24 F/cm
- 4 Umlaufender Wortlaut der Stickerei: MARIA + MUTTER + FRIEDENS-HORT + WIR + KOMMEN + IN + BEDRÄNGTEN + TAGEN + UND/ + ANNO + DOMINI + 1949 + (rechte Seite); BITTEN + DICH + EIN + MUTTERWORT + FÜR + UNS + BEI + DEINEM + SOHN + ZU + SAGEN + / DIE JUGEND DER DIÖZESE (linke Seite)
- 5 Unveröffentlichter Bericht im Archiv des Bistums Görlitz: Die Geschichte des Mantels Unserer Lieben Frau von Neuzelle, S. 2
- 6 Presseinformation der Forschungsstelle Textilreinigung an den Hohensteiner Instituten in Bönningheim vom 30.05.2000. Online unter (Stand 20.12.2008): <<http://www.hohenstein.de/ximages/4283.pdf>>
- 7 Ibidem
- 8 Fred Butler® 2009 a. Fred Butler®: Wer ist Fred Butler®? In: Website von Fred Butler®. Online unter (Stand 20.01.2009): <<http://www.fred-butler.com/?show=subFolder&FolderID=194&SubFolderID=282&CMSLanguageID=14>>
- 9 Fred Butler® 2009 b. Fred Butler®: So funktioniert der Fred Butler®-CO₂-Reinigungsprozess. In: Website von Fred Butler®. Online unter (Stand 20.01.2009): <<http://www.fredbutler.com/?show=subFolder&FolderID=194&SubFolderID=201&CMSLanguageID=14>>.
- 10 Untersuchung durch ALAB GmbH. Analyse Labor in Berlin, Wilsnacker Straße 15, 10559 Berlin
- 11 Ibidem

Literatur

- Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF), AGÖF-Orientierungswerte für mittel- und schwerflüchtige organische Verbindungen und Schwermetalle im Hausstaub. Stand Frühjahr 2004; Online unter (Stand 28.12.2008): <http://www.agoef.de/agoef/oewerte/orientierungswerte_staub.html#6>
- Internationale Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie (Oeko-Tex®): Oeko-Tex® Standard 100, Ausgabe 01/2009, Zürich 2009
- Petra Kress, Entfernung von Pestizidrückständen aus historischen Textilien mit überkritischem CO₂ – Erarbeitung einer Projektskizze anhand der textilen Sammlungsbestände des Germanischen Nationalmuseums Nürnberg. Diplomarbeit, Fachhochschule Köln, Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut, 2000
- Micaela Sousa, Maria João Melo, Ana Aguiar-Ricardo, Paula Cruz, A Green Approach to Antique Textile Cleaning. In: ICOM Committee for Conservation, 14th Triennial Meeting, The Hague 12.–16. September 2005. Preprints Vol. II, 944–953
- Helene Tello, Achim Unger, F. Gockel, Erich Jelen, Decontamination of Ethnological Objects with Supercritical Carbon Dioxide. In: ICOM Committee for Conservation, 14th Triennial Meeting, The Hague, 12.–16. September 2005, Preprints Vol. I, 110–119
- Achim Unger, Helene Tello, Sörrn Lindex, Bernhard Trommer, Stefanie Behrendt, „Grüne Chemie“ hält Einzug in die Restaurierung. Versuche zur Reinigung, Entfettung und Dekontamination von Kunst- und Kulturgut mit flüssigem Kohlendioxid. In: *Restauro* 112(6), 384–394
- Arnulf von Ulmann, Entfernung von Pestizidrückständen aus Textilien mit besonderer Berücksichtigung ausgewählter Beispiele aus dem wertvollen Bestand des Germanischen Nationalmuseums/Nürnberg durch überkritisches CO₂. Unveröffentlichter Abschlussbericht zum Projekt, gefördert unter AZ 17159 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. Nürnberg 2002
- Anke Grit Weidner, Ansatz zur Dekontamination von Kulturgut – Versuche mit flüssigem Kohlendioxid am Marienmantel aus dem Stift Neuzelle. Masterarbeit, Europa-Universität Viadrina Frankfurt (Oder), Fachbereich Schutz Europäischer Kulturgüter, 2009

Abbildungsnachweis

- Abb. 1: Historische Postkarte, VEB Volkskunstverlag Reichenbach, Best.-Nr. 5/569 K
Abb. 2–8: Anke Weidner