

# Neues zur Dekontamination von beweglichem Kunst- und Kulturgut mit flüssigem Kohlendioxid

Achim Unger, Anke Grit Weidner, Helene Tello und Johannes Mankiewicz

Neben dem überkritischen Zustandsbereich ist auch die Flüssigphase des Kohlendioxids als Reinigungs- und Dekontaminationsmedium für mobiles Kunst- und Kulturgut von großem Interesse. In der im Fraunhofer Institut für Produktionsanlagen und Konstruktionstechnik (IPK) Berlin installierten economic liquid CO<sub>2</sub>-Anlage der Firma Amsonic (Schweiz) erschien eine Evaluierung und Verifizierung in früheren Versuchen mit flüssigem Kohlendioxid gewonnener Ergebnisse sinnvoll und notwendig. In die Versuchsreihe wurden 56 verschiedene Materialien und Objekte aus musealen Sammlungen und dem Bereich der Denkmalpflege aufgenommen. Im Zentrum der Untersuchungen standen die Auswirkungen des flüssigen Kohlendioxids auf die Materialeigenschaften und den Dekontaminationsgrad von mit anorganischen und/oder organischen Bioziden belasteten Objekten. Es zeigte sich, dass die Materialien und Objekte nach der Behandlung mit flüssigem Kohlendioxid hinsichtlich ihres Aussehens, ihrer Form und Eigenschaften unter restauratorischen Gesichtspunkten in fast allen Fällen unverändert waren. Bei biozidbelasteten Materialien ließen sich die bisher vorliegenden positiven Resultate zur Reduzierung der Biozide im Trägermaterial bestätigen und weiter verbessern.

## *News on the Decontamination of Movable Cultural Heritage with Liquid Carbon Dioxide*

*Besides the supercritical state, the liquid phase of carbon dioxide is of great interest as a medium for cleaning and decontamination of movable objects. The evaluation and verification of results from an earlier test series with liquid carbon dioxide, executed in the economic liquid CO<sub>2</sub> device of Amsonic (Switzerland), installed at Fraunhofer Institut für Produktionsanlagen und Konstruktionstechnik (IPK) Berlin, seemed reasonable and necessary. 56 different materials and objects from museum collections and historic monuments were included in the tests. The tests focussed on the effect of liquid carbon dioxide on the various materials and the degree of decontamination of objects charged with inorganic and/or organic biocides. In nearly all cases, the materials and objects showed no alteration of their visual appearance, their shape and their properties after their treatment with liquid carbon dioxide from the conservator's point of view. The given positive results of reducing the biocides in charged materials were confirmed and further improved.*

## Einleitung

Die Dekontamination von mobilem, biozidbelastetem Kunst- und Kulturgut im Bereich der Museen und der Denkmalpflege ist trotz zahlreicher Bemühungen in den letzten Jahren noch ein weitgehend ungelöstes Problem.

Aus der Vielzahl in der Vergangenheit eingesetzter, chemisch unterschiedlich formulierter Schädlingsbekämpfungsmittel und damit behandelter Objekte resultieren hohe Anforderungen an praxisrelevante Verfahren, die eine wirksame Detoxifizierung größerer Mengen an Sammlungsgut gewährleisten sollen. Dabei stellt die Forderung der Kunstwissenschaftler und Restauratoren nach dem Erhalt materialinhärenter Eigenschaften eine entscheidende Prämisse dar.

Somit besteht auf dem Gebiet der Forschung und Entwicklung von Verfahren zur Dekontamination der Spätkunst darin, dass bei angestrebter maximaler Biozidreduzierung keine Veränderung an den bereits gealterten Objekten eintritt. Verschärfend kommt hinzu, dass im Verlaufe der Dekontamination möglichst die gegenwärtig vorliegenden Sanierungsleitwerte für die einzelnen Werkstoffe (z. B. Holz, Textilien) erreicht werden sollen.

Es darf prognostiziert werden, dass es weder jetzt noch in Zukunft eine Detoxifizierungstechnologie geben wird, die diesen Forderungen völlig gerecht wird. Die Verantwortlichen in den Museen und in der Denkmalpflege müssen letztlich darüber entscheiden, ob für sie die Entfernung der human- und ökotoxischen Biozide oder ein absolut unveränderter

Habitus der Objekte nach einer Detoxifizierung das Primat besitzt.

Wichtige Gründe, die für eine Dekontamination von Sammlungsgut sprechen, sind die in der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) von 2010, §§ 8–9, für den Arbeitgeber enthaltenen Gebote zur Vorsorge, Minimierung und Substitution beim Umgang mit Gefahrstoffen (somit auch Bioziden und damit belasteten Objekten). In § 6, Abs. 2, der arbeitsmedizinischen Vorsorgeverordnung (ArbMedVV) des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales vom Jahre 2008 ist die Vorsorgepflicht ebenfalls enthalten. Danach ist der Arbeitgeber verpflichtet, ein Biomonitoring bei Arbeitnehmern durchführen zu lassen. Ein weiterer wesentlicher Grund besteht darin, dass die in den belasteten Objekten enthaltenen Biozide und Lösemittelreste irreversible Schäden auslösen können, wofür es schon etliche markante Beispiele gibt.

Es ist Tatsache, dass Sammlungsgut oft mehrfach mit Bioziden unterschiedlicher Natur behandelt wurde. In derartigen Fällen liegen häufig salzartige, anorganische Biozide mit Ionenbindung neben organischen Bioziden mit kovalenten Bindungen vor. Daraus resultieren stark differierende physikalische Eigenschaften, wie z. B. hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser und anderen Medien, der Dampfdrücke der Verbindungen und der Fixierung in der werkstoffspezifischen Matrix der Objekte. Das zu lösende Problem besteht nun darin, dass diese chemisch unterschiedlich aufgebauten Biozide möglichst im Verlaufe einer Behandlung (nicht mehrerer) gleichzeitig und weitgehend zu entfernen sind. Bei An-

wesenheit organischer Biozide müssen natürlich auch die oftmals öligen Lösemittelreste aus der Matrix mit entfernt werden. Die Eliminierung anorganischer Biozide kann allerdings nur dann gelingen, wenn sie nicht irreversibel im Material fixiert sind. Gegenwärtig gibt es kaum Aussichten, solche Holzobjekte, die mit salzartigen Bioziden unter Verwendung von Chromverbindungen als Fixiermittel behandelt wurden, zu detoxifizieren.

Nach dem heutigen Stand der Technik bieten Extraktionsverfahren mit geeigneten Lösemitteln sowie Verfahren, die auf der Zustandsänderung physikalischer Größen wie Temperatur, Druck und Feuchtigkeit beruhen, am ehesten Aussicht auf Erfolg.

Unter den infrage kommenden Extraktionsmitteln hat sich das als Treibhausgas in Verruf geratene Kohlendioxid als besonders aussichtsreich erwiesen. Bisher sind vor allem Versuche mit überkritischem Kohlendioxid an rezenten und historischen Materialien und Objekten mit und ohne Biozidbelastung durchgeführt worden. In jüngster Zeit hat jedoch auch flüssiges Kohlendioxid als Reinigungsmittel und potenzielles Dekontaminationsmittel Aufmerksamkeit gefunden.

### Gegenwärtiger Stand des Einsatzes von flüssigem Kohlendioxid

#### Allgemeine Situation

Während überkritisches Kohlendioxid bereits in vielfältiger Weise industriell genutzt wird, dient flüssiges Kohlendioxid erst seit relativ kurzer Zeit als „chemisches“ Reinigungsmittel, z.B. für verschmutzte Textilien und Kleidungsstücke (Dry Cleaning) oder in der industriellen Teilereinigung. Diese Entwicklung ist eine Folge der Ablösung von Reinigungsmitteln auf Chlorkohlenwasserstoff (CKW)-Basis (z.B. Perchloräthylen – PER) und der Einführung von chlorfreien Kohlenwasserstoffen (KW), wie sie in Benzenen zu finden sind. Letztere bewirken zwar ebenfalls einen zufriedenstellenden Reinigungseffekt, sie sind aber brennbar und können bestimmte Materialien nachteilig verändern. Flüssiges Kohlendioxid ist in dieser Hinsicht den KW überlegen.

Seine Einführung als Textilreinigungsmittel wurde bereits Ende des 20. Jahrhunderts durch die Firma Hangers in den USA versucht. Sie war jedoch nicht erfolgreich. Die Idee wurde 2003 erneut von der Firma Linde aufgegriffen. Sie etablierte mehrere Tochterfirmen in Europa, die mit drucksicheren Reinigungsanlagen der Firma Elektrolux unter Kreislaufführung des flüssigen Kohlendioxids arbeiten. In Deutschland wurde die Cleaning Enterprises GmbH mit Sitz in Pullach bei München gegründet, die unter dem Markennamen „Fred Butler“ in verschiedenen Großstädten Deutschlands agiert. Eine ausführliche Darstellung der bisherigen Entwicklung auf diesem Sektor ist in der Masterarbeit von WEIDNER (2009) zu finden.

Neben dem Einsatz auf dem Textilreinigungssektor wurde flüssiges Kohlendioxid auch zur Säuberung und Entfettung von Metall- und Elektronikbauteilen getestet. Mittlerweile sind hierfür Prototypen von Reinigungsanlagen vorhanden, deren Praxiseinführung aber noch aussteht.

#### Stand der Forschung und Entwicklung auf dem Kulturgutsektor

Durch die bisherigen Versuche mit überkritischem Kohlendioxid konnte die prinzipielle Eignung dieses Mediums für die Biozideliminierung bei Kunst- und Kulturgut aus unterschiedlichen Werkstoffen nachgewiesen werden (UNGER et al. 2004; TELLO et al. 2005; TELLO u. UNGER 2010).

Für die Aufnahme von Untersuchungen zum Verhalten von flüssigem Kohlendioxid spielten folgende Faktoren eine Rolle: Die Prozessführung bei Dekontaminationen von Kulturgut im überkritischen Bereich ist kompliziert und setzt große Erfahrung voraus. Besonders kritisch sind die Phasen des Druckauf- und -abbaus.

Die Zugänglichkeit von existierenden Technikums- und Industrieanlagen für notwendige weitere Versuche ist begrenzt sowie eine Modifizierung dieser Anlagen zur Optimierung der Verfahrensparameter im Hinblick auf Kulturgut kaum möglich.

Im Falle einer Umsetzung der Ergebnisse in die Praxis sind die für den Bau und die Installation einer Anlage zur Biozidabreicherung im überkritischen Bereich zu erwartenden Kosten sehr hoch und die Amortisationszeiten lang.

Aus den aufgeführten Faktoren resultierte die Fragestellung, ob sich durch die Verwendung von flüssigem Kohlendioxid unter vergleichsweise milden Bedingungen und den Materialien angepasster Prozessführung ähnliche Dekontaminationsraten wie im überkritischen Bereich bei den bisher getesteten Bioziden erzielen lassen.

Die ersten Experimente wurden in Technikumsanlagen der Firma Union Engineering a/s Fredericia (Dänemark) und des wfk-Reinigungsinstitutes für die Textilindustrie in Krefeld durchgeführt (UNGER et al. 2006; TELLO u. UNGER 2010). Bei der Technikumsanlage der Firma Union Engineering handelte es sich um einen horizontalen Extraktionsbehälter mit einem Einschubkorb für das zu reinigende Gut, welcher vom flüssigen Kohlendioxid durchströmt wurde. Die Anlage des wfk-Reinigungsinstitutes in Krefeld arbeitete nach dem Trommelprinzip.

Die Versuche zeigten, dass es tatsächlich möglich ist, mit flüssigem Kohlendioxid bei manchen Organochlor-Bioziden wie DDT hohe Abreicherungsraten zu erzielen. PCP konnte jedoch nicht abgereichert werden.

Bei Materialien, die mit anorganischen Bioziden auf der Basis von Quecksilber und Arsen belastet waren, ließen sich keine eindeutigen Tendenzen im Hinblick auf ihre Reduzierung erkennen. Als Ursachen wurden stoffimmanente Eigenschaften (Polarität der Biozide), eine ungeeignete Prozessführung sowie Probleme bei der analytischen Bestimmung der Schwermetalle angesehen.

Mit DDT sowie Arsen und Quecksilber belastete Textilproben, die in Vorbereitung der Dekontamination des Wallfahrtsmantels aus dem Stift Neuzelle in Trommel-Reinigungsmaschinen der Firma Cleaning Enterprises GmbH in Feldkirchen bei München mit flüssigem Kohlendioxid behandelt wurden, wiesen ebenfalls eine hohe DDT-Abreicherung auf. Keine klaren Tendenzen ergaben sich aber wiederum beim Arsen- und Quecksilbergehalt (siehe Beitrag von WEIDNER u. UNGER in diesem Heft).

Generell zeigte sich, dass die Materialien und Objekte durch flüssiges Kohlendioxid unter geeigneten Bedingungen nicht verändert werden. Unter speziellen Prozessbedingungen war es aber auch möglich, gealterte Substanzen oder in der Vergangenheit verwendete Konservierungsmittel (z.B. synthetische Fette) wieder zu entfernen, ohne dass die Originalsubstanz angegriffen wurde. Weiterhin blieben polare Schmutzpartikel oder Verfleckungen als Gebrauchsspuren bei den gewählten Parametern erhalten.

Von den getesteten Technikums- und Industrieanlagen erschien die Anlage der Firma Union Engineering vom Typ UniClean 450 am ehesten den Anforderungen für eine Dekontamination von Kunst- und Kulturgut hinsichtlich ihrer Konstruktion, Variabilität und Modifizierbarkeit zu entsprechen.

Aus wirtschaftlichen Erwägungen wurde der Prototyp dieser Anlage von der Firma Union Engineering an die Schweizer Firma Amsonic Precision Cleaning SA verkauft, die sie dem Fraunhofer Institut für Produktionsanlagen und Konstruktionstechnik (IPK) in Berlin zur Optimierung des Prozesses übergab (Abb. 1). Mittlerweile sind an der ursprünglichen Anlage diverse Veränderungen vorgenommen worden, die auch im Hinblick auf eine erfolgreiche Dekontamination von Kunst- und Kulturgut von Bedeutung sind. Die Anlage erhielt die Bezeichnung economic liquid CO<sub>2</sub> (el CO<sub>2</sub>).

### Aufgabenstellung für die Versuche und Prozessführung in der Anlage economic liquid CO<sub>2</sub>

Bei vorangegangenen Versuchen in der UniClean-Anlage der Firma Union Engineering a/s wurden als Testobjekte ein biozidbelastetes Holzbauteil, ein mit Leinöl gefestigtes Epitaphteil, Stücke von Kollagen- und Seesäugerdarm, eine Probe von einer kontaminierten Wolledecke und Teile einer Goldledertapete flüssigem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 15–20 °C und einem Druck von 50–55 bar ausgesetzt (UNGER et al. 2006). Holz- und Epitaphteil verblieben 24 Stunden im Kohlendioxid, die übrigen Objekte nur 30 Minuten. Weitere Prozessbedingungen wurden von der Firma nicht genannt.

Beim Holzbauteil wurden der DDT- und der Lindan-Gehalt um ca. 89 % bzw. ca. 33 % reduziert. Dagegen blieb der PCP-Gehalt konstant.

Der DDT-Gehalt der Probe von der Wolledecke war nach der Behandlung um 91 % verringert. Der Arsen-Gehalt sank lediglich um 25 %. Beim Quecksilber-Gehalt kam es sogar zu einer Zunahme.

Es bestand der Verdacht, dass die einmalige Behandlung des Probenmaterials im diskontinuierlichen Betrieb (batch operation) zumindest im Hinblick auf die Entfernung von Schwermetallen wenig effektiv war und eventuell mobilisierte Schwermetallsalz-Partikel nicht ausreichend abgeführt wurden (fehlender Spülprozess).

Weiterhin ergab sich bei der Auswertung des Versuches die Frage, ob die stichprobenartig gewonnenen Ergebnisse eher zufälliger Natur waren oder doch bereits gewisse Tendenzen zeigten.

Nach vorsichtiger Einschätzung konnte für DDT und Lindan von einer Abreicherung durch flüssiges Kohlendioxid ausge-



1 Ansicht der Amsonic economic liquid CO<sub>2</sub>-Reinigungsanlage mit eingehüllten Versuchsproben im Vordergrund

gangen werden. Dagegen erschien eine Reduzierung des PCP-, As- und Hg-Gehaltes vorerst problematisch.

Grundsätzlich muss daher geklärt werden, ob die unbefriedigenden Resultate für PCP sowie für Arsen- und Quecksilber-Verbindungen vor allem auf einer zu geringen Löslichkeit der Biozide in flüssigem Kohlendioxid beruhen und von ihrer Fixierung in der jeweiligen Matrix abhängen oder ob die diversen Varianten in der Prozessführung noch nicht ausgeschöpft wurden.

Für die im Beitrag beschriebenen und künftigen Versuche in der el CO<sub>2</sub>-Anlage am IPK wurden folgende programmatische Fragestellungen formuliert:

Lassen sich die Eliminierungsraten bei DDT und Lindan verifizieren und durch eine veränderte Prozessführung weiter erhöhen?

Ist es möglich, durch eine geschickte Prozessführung auch bei mit PCP, As und Hg belastetem Material eine Biozidreduzierung mit flüssigem Kohlendioxid ohne Zusätze zu erreichen?

Falls eine Abreicherung dieser Substanzen erzielt wird, ist diese Tendenz auch bei unterschiedlichen Materialien vorhanden (Abschätzung des Matrixeffektes bzw. der Fixierung der Biozide auf/in der Matrix)?

Wie intensiv wirkt sich die Prozessführung auf den aktuellen Zustand der Materialien und Objekte aus? Kommt es zu nachteiligen Veränderungen? Wie stark sind die Reinigungs- und Entfettungseffekte?

Ist es möglich, materialinhärente Bestandteile von Objekten wie natürliche Öle, Fette und Harze am Austritt zu hindern und gleichzeitig zu diesen Stoffgruppen gehörende synthetische Produkte zu entfernen?

Können eventuell früher verwendete Konsolidierungsmittel auf Polymerbasis wieder angequollen oder angelöst und damit leichter entfernt werden?

Die im Folgenden dargestellte, erste Versuchsreihe sollte vor allem darüber Aufschluss geben, ob die Behandlung von verschiedenartigem Kunst- und Kulturgut in der el CO<sub>2</sub>-Anlage aussichtsreich erscheint und eine weitere Vertiefung der Forschungsaktivitäten rechtfertigt.

### Beschreibung der Anlagen- und Prozesstechnik

Der Prototyp der economic liquid CO<sub>2</sub> (elCO<sub>2</sub>)-Anlage der Firma Amsonic Precision Cleaning SA für die industrielle Teilereinigung arbeitet mit flüssigem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 15 bis 20 °C und einem Druck von 56 bis 62 bar.

Im horizontal installierten Autoklav [9], der Reinigungskammer der Versuchsanlage, kommt das zu behandelnde Material mit dem flüssigen CO<sub>2</sub> in Kontakt (Abb. 2). Die Reinigungskammer besitzt einen Durchmesser von 45 cm und eine Tiefe von 59 cm.

Der Autoklav verfügt über einen einschiebbaren und drehbaren Waschkorb (42 cm x 23 cm x 18 cm) sowie einen integrierten Ultraschallschwinger. Das CO<sub>2</sub> wirkt darüber hinaus selbst mechanisch auf die zu säubernden Materialien, indem es über Bohrungen im Autoklav ober- und unterhalb des Reinigungskorbes flüssig bzw. gasförmig einströmt. Über eine Additivzuführung können CO<sub>2</sub> – lösliche Co-Solvenzien (Modifizier) [5] dem Prozess beigegeben werden.

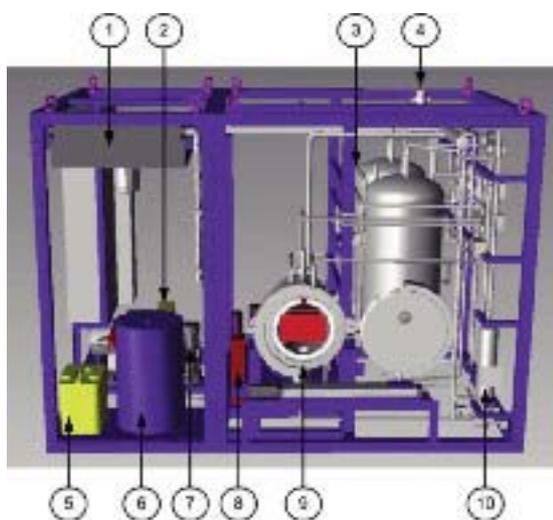
Für den hier beschriebenen Versuch wurde bis auf das schonende Einblasen von gasförmigem CO<sub>2</sub> auf jegliche mechanische oder chemische Unterstützung verzichtet. Die Aufgabe des Lagertanks [11] besteht darin, stets sauberes, flüssiges CO<sub>2</sub> für den Reinigungsprozess vorzuhalten (Abb. 3). Der CO<sub>2</sub>-Lagertank hat ein Volumen von 345 l.

In den Behältergrund ist eine Rohrschlange integriert, die vom Kältemittelkreislauf gespeist wird und die es ermöglicht, gasförmiges CO<sub>2</sub> aus dem Reinigungsprozess und der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung einzukondensieren. Der CO<sub>2</sub>-Arbeitstank [13] dient zur Aufnahme des mit Fremdstoffen beladenen, flüssigen CO<sub>2</sub> aus dem Reinigungsprozess, um es für die CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung bereitzustellen. Er ist baugleich mit dem Lagertank. In den Tanks [11][13] liegt das CO<sub>2</sub> im Zweiphasengebiet – teilweise gasförmig, teilweise flüssig – vor und wird im Ruhezustand bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C und einem Druck von 57 bis 64 bar gehalten.

Die in den Behältergrund des Arbeitstanks integrierte Rohrschlange wird durch den Wasserkühlkreislauf [1][7][8] gespeist. Der Arbeitstank führt gasförmiges CO<sub>2</sub> dem Lagertank und flüssiges CO<sub>2</sub> dem so genannten Ölauskoher [10] zu. In ihm werden vom Reinigungsgut entfernte Fremdstoffe vom CO<sub>2</sub> als Trägermedium getrennt. Die Behälterwand wird dazu beheizt, wodurch flüssiges CO<sub>2</sub> verdampft und von ihm gelöste Schmutzfraktionen zurücklässt. Diese können nach langsamer Drucksenkung in den Störstoffbehälter [6] ausgetragen werden.

Der Akkumulator [12] dient als Druckzwischenspeicher am Beginn und Ende eines Reinigungsprozesses und wird zu diesem Zweck gefüllt oder entleert. Der Akkumulator entlastet den CO<sub>2</sub>-Kompressor [2] am Ende eines Prozesses und ermöglicht einen schonenden Druckaufbau in Vorbereitung eines neuen Reinigungsvorganges. Beim CO<sub>2</sub>-Kompressor handelt es sich um eine von einem Elektromotor betriebene Kolbenpumpe. Seine Aufgabe ist die Förderung von gasförmigem oder flüssigem CO<sub>2</sub>. Mit Hilfe des CO<sub>2</sub>-Kompressors wird am Ende eines Reinigungsprozesses der Autoklav in Richtung der Tanks bzw. des Akkumulators vom Prozessdruck (ca. 50–60 bar) auf Umgebungsdruck evakuiert. Die dabei entstehende Kompressionswärme wird größtenteils vom geförderten CO<sub>2</sub> aufgenommen. Aus diesem Grund wird das komprimierte CO<sub>2</sub> mit Hilfe einer Kühlleitung [3] abgekühlt und die dabei aufgenommene Wärme an den Wasserkühlkreislauf abgegeben. Alle Sicherheitsventile stehen mit der Entlüftungsrohrleitung [4] in Verbindung, über welche auch eingedrungene Luft vor einem Reinigungsvorgang ausgeblasen werden kann.

Die Reinigungsanlage kann mit einer Reihe von Filtern ausgerüstet werden, um unerwünschte Fremdstoffe, insbesondere Partikel, abzufangen. Dazu zählen ein 25 µm Beutelfilter, ein 1 µm Edelstahlfilter am Boden des Autoklavs sowie ein 1 µm Edelstahlfilter auf der Druckseite des Kompressors. Über einen 0,1 µm Konvaleszenzfilter kann der Lagertank vor gelösten Schmutzfraktionen im CO<sub>2</sub>-Gasstrom geschützt werden, die während der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung nicht abgetrennt werden konnten.

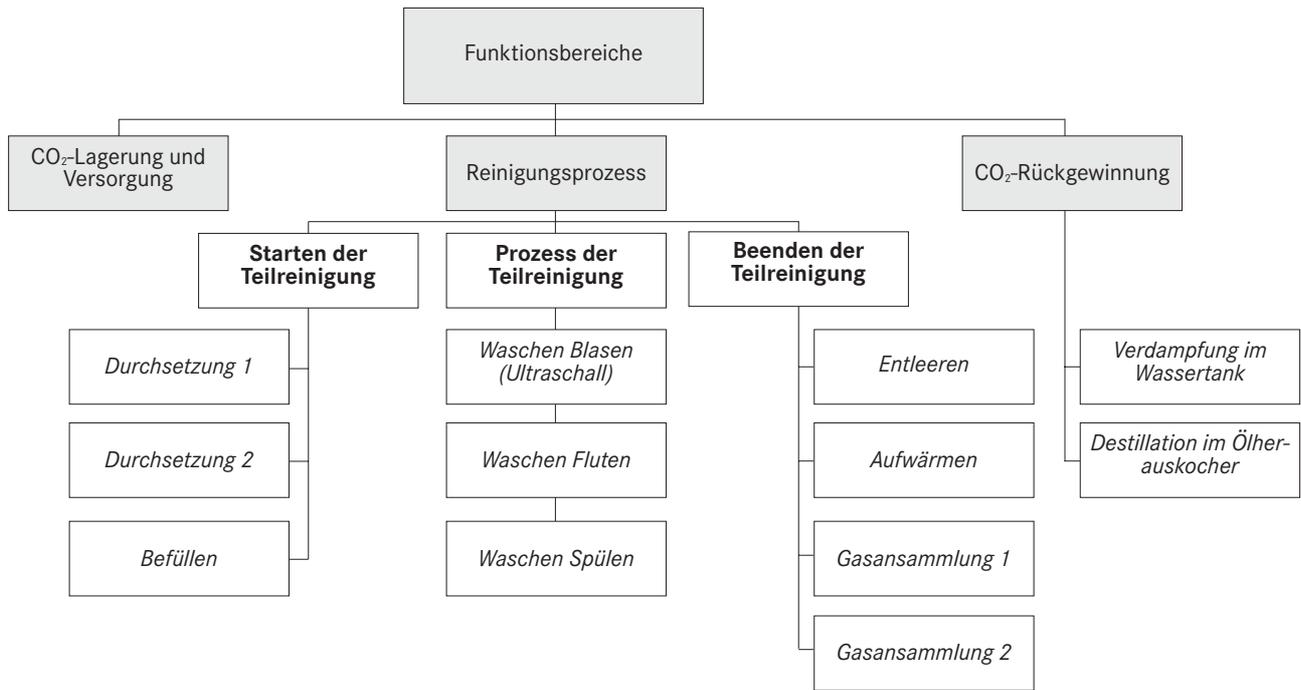


2  
Frontansicht der Amsonic  
elCO<sub>2</sub>-Reinigungsanlage

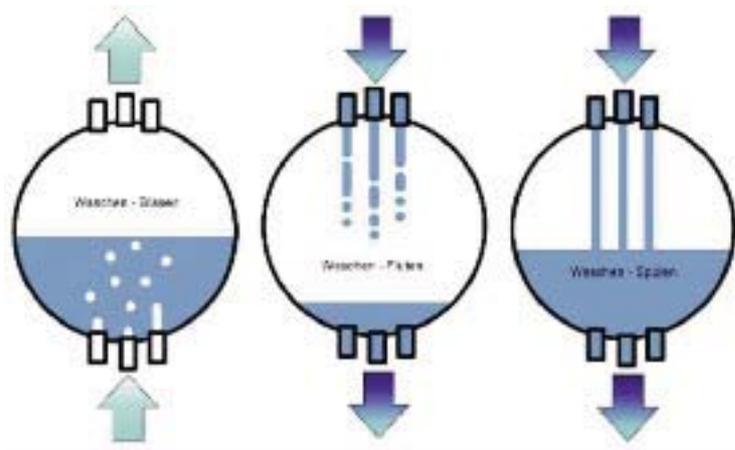


3  
Seitenansicht der Amsonic  
elCO<sub>2</sub>-Reinigungsanlage

- 1 Ventilator
- 2 CO<sub>2</sub>-Kompressor
- 3 Doppelrohrwärmeüberträger
- 4 Systemausgang
- 5 Vorrattank Türdichtung
- 6 Störstoffbehälter
- 7 Kühlwasserpumpe
- 8 Wärmeübertrager
- 9 Autoklav
- 10 Ölauskoher
- 11 Lagertank
- 12 Akkumulator
- 13 Arbeitstank



4 Funktionsbereiche der Versuchsanlage



5 Schematische Darstellung der Reinigungsmechanismen

Das in **Abb. 4** angegebene Organigramm dient zur grundsätzlichen Beschreibung des Reinigungsprozesses in der Versuchsanlage. Es untergliedert sich in drei Funktionsbereiche: Die CO<sub>2</sub>-Lagerung und -Versorgung, den Reinigungsprozess und die CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung.

Der eigentliche Reinigungsprozess erfordert eine sorgfältige Steuerung des Druckaufbaus bzw. -abbaus. Dazu wird der mit dem Reinigungsgut bestückte Autoklav druckdicht verschlossen und die eingedrungene Luft aus dem System ausgeblasen. Anschließend werden durch zwei aufeinander folgende Drucksetzungen die Prozessbedingungen hergestellt und die Reinigungskammer mit flüssigem CO<sub>2</sub> befüllt. Im Verlaufe des Reinigungsprozesses können nun mehrfache Badwechsel, bestehend aus einem Befüll- und einem Entleervorgang, gefahren werden, innerhalb derer drei verschiedene Reinigungsmechanismen (**Abb. 5**) zur Verfügung stehen. Prozessgrößen wie Verweildauer im flüssigen CO<sub>2</sub>, Füllstand, Additivzuführung oder eine Rotation des Reinigungskorbes im Autoklav sind hierbei frei wählbar. Darüber hinaus besteht

die Möglichkeit, die Flüssigphase des stehenden Bades über einen Ultraschallschwinger anzuregen.

Zur Beendigung des Reinigungsvorganges wird zuerst das flüssige CO<sub>2</sub> aus dem Autoklav entleert, danach in den Arbeitstank gepresst und durch Verdampfung bzw. Destillation im Ölauskocher zurückgewonnen. Anschließend muss der Druck im Autoklav wieder auf die Umgebungsbedingungen gesenkt werden.

Der Kompressor fördert dazu das gasförmige CO<sub>2</sub> gegen ein steigendes Kompressionsverhältnis in Richtung der Tanks. Durch diese Drucksenkung kann die Temperatur im Autoklav stark fallen.

Einer Abkühlung im Autoklav kann vorgebeugt werden, indem die Drucksenkung durch mehrere Aufwärmvorgänge unterbrochen wird. Nachdem in ihm wieder Umgebungsbedingungen hergestellt sind, wird die Behältertür geöffnet, und der Reinigungsvorgang ist abgeschlossen.

Mit den in diesem Beitrag dokumentierten Versuchsreihe sollte in erster Linie geklärt werden, ob eine schädigungs-



6 Proben mit Seidenpongé-Umhüllung

8 Einsetzen des befüllten Reinigungskorbes in den Autoklav

7 Auspolsterung des Reinigungskorbes mit Polyestervlies

9 a, b Gesamtansicht der Außenseite des Stiefels, links vor und rechts nach der Behandlung



freie Behandlung sehr unterschiedlich aufgebauter Materialien und Objekte mit flüssigem CO<sub>2</sub> möglich ist und in welchem Ausmaß sich dabei bestimmte Biozide abreichern lassen. Bezüglich des erstgenannten Aspekts fanden sehr schonende Versuchsbedingungen Anwendung. So wurde mit Ausnahme des Einblasens von gasförmigen CO<sub>2</sub> auf alle weiteren Reinigungsmechanismen wie z.B. eine Drehbewegung des Korbes verzichtet. Auch Co-Solvenzien (Modifier) kamen nicht zum Einsatz. Die Kontaktzeit der Objekte mit flüssigem CO<sub>2</sub> betrug lediglich insgesamt 30 Minuten.

Während der Behandlung mit flüssigem CO<sub>2</sub> stiegen aus dem zu dekontaminierenden Material zahlreiche Blasen auf, bei denen es sich um CO<sub>2</sub>-Gas oder im Material inkludierte Luft handeln könnte. Um sicher zu stellen, dass das Material komplett ausgast und alle Materialschichten mit flüssigem CO<sub>2</sub> in Kontakt kommen, wurde der CO<sub>2</sub>-Kompressor in unregelmäßigen Abständen ausgeschaltet und das Ende der Blasenbildung vor erneuter Inbetriebnahme abgewartet.

## Übersicht zu den getesteten Materialien und Objekten

Die 56 Proben für die Behandlung mit flüssigem CO<sub>2</sub> stammen von folgenden Einrichtungen:

### Staatliche Museen zu Berlin (SMB) – Stiftung Preußischer Kulturbesitz (SPK)

Ethnologisches Museum (EM):

Stiefel aus Polarhasenfell, Haare von einer Bisonrobe

Museum f. Byzantinische Kunst (SBM):

Fragmente einer altägyptischen Tunika (14. Jh. v. Chr.), einer Mumienbinde (4.–7. Jh. n. Chr.), eines spätantiken Wollstoffs und eines altägyptischen Leders

Museum Europäischer Kulturen (MEK):

Holzspule mit Garn, weiße Glasköpfe auf Pappe (2),

Hosenträger, Reißverschluss, Dose aus Bakelit, lackierte

Holzperle, Hohlperlen aus Glas (5), Glasperle (pink-farben),

Wäscheknopf (Leinen), Wäscheknopf (Bein), Wäscheknopf

(Kunststoff), verschiedenfarbige Knöpfe aus Kunststoff (3),

schwarze Glasköpfe auf Pappe (1)

### Deutsches Historisches Museum (DHM) Berlin

Verschiedenfarbige Uniformfragmente mit Metallknöpfen, Fransen- und Tressenborten sowie Schnurverzierung (6)

### Ethnografisches Museum Belgrad

#### (Leihgaben an das DHM)

Behänge in Wirktechnik (2), Stickereifragment

### Stiftung Stift Neuzelle bei Frankfurt/Oder

Manipel (2), Fransen von einem Prozessionsschirm,

Tüll (Restaurierungsmaterial)

### Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg

Lederflicken (2)

### Fasanenschlösschen Moritzburg bei Dresden

Konvolut von verschiedenfarbigen Federn

### Landesamt für Denkmalpflege Sachsen in Dresden

Probetäfelchen mit verschiedenen Fassungen (5),

Lederfragment (1), Imitat einer Goldledertapete (1)

### Firma Twist Berlin

Ziersteine aus Glas (2), verschiedenfarbige Pailletten aus Kunststoff (3), Pailletenstränge mit Leinenzwirm als Träger (2)

Die werkstoffseitige Zusammensetzung der Proben war sehr vielfältig. Sie reichte von Materialien auf organischer Basis wie Leder, Fell, Federn, Holz, Kunststoff und Gummi über verschiedene Metalle und Metalllegierungen bis hin zu Glas. Aus der Übersicht geht weiterhin hervor, dass es sich bei zahlreichen Proben um Materialkombinationen handelte. Außerdem wiesen die meisten Proben eine eher flächige Struktur auf, was für die Prozessführung und die daraus resultierenden Ergebnisse von Bedeutung war.

## Vorbereitung und Auswertung der Versuche

Der Ausgangszustand der Proben wurde in Wort und Bild dokumentiert.

Im Einzelnen handelte es sich um die Vergabe von Probennummern, Objektbezeichnungen, Grundangaben zu den Objekten und Materialien wie Größe und Masse sowie die Beschreibung der Erhaltungszustände unter besonderer Berücksichtigung von markanten Schadbildern und die Anfertigung von Fotos. Anschließend wurden die Proben mit Seidenpongé<sup>1</sup> umhüllt (Abb. 6). Dadurch sollten sowohl die Oberflächen als auch die vorgenommenen Beschriftungen geschützt und eventuell austretende Stoffe für spätere Analysen aufgefangen werden.

Zum Abpolstern der Proben im Reinigungskorb diente 1 cm dickes Polyestervlies (Abb. 7). Vor dem Einbringen der Proben wurde am Boden des Extraktionskorbes mit Hilfe von Kabelbindern ein Prallblech fixiert. Die im Korb untergebrachten Proben erhielten eine Blechabdeckung, die unter leichtem Anpressdruck mit Kabelbindern festgezurt wurde. Dadurch wurde ein Verrutschen des Inhalts während des Prozesses verhindert. Anschließend wurde der Waschkorb in den Autoklav eingeführt (Abb. 8).

Nach der Behandlung mit flüssigem CO<sub>2</sub> fand eine optische Begutachtung der Proben ad oculos und unter Zuhilfenahme von Lupe und Auflichtmikroskop auf eventuelle Veränderungen statt. Außerdem wurde ein fotografischer Vergleich von Vor- und Nachzustand der Proben durchgeführt.

## Zustand der Proben nach der Behandlung mit flüssigem Kohlendioxid

### Proben vom Ethnologischen Museum Berlin

Die visuelle Begutachtung ergab keine Veränderungen an den bereits deformierten Stellen des Stiefels. Unverändert waren auch die altersbedingten Falten und Knicke im Leder (Abb. 9). Auf der Innenseite im oberen Bereich des Schaftes trat keine Dimensionsveränderung des Risses im Leder auf. Das Polarhasenfell stand hier unverändert nach außen. Die weißliche Farbe des Fells erschien nach dem Versuch leicht aufgehellt. Auf der Innenseite des Stiefels waren nach dem Versuch die in ihren Dimensionen unveränderten gräulichen Beläge gut sichtbar. Das traf auch für die punktuellen, weißlichen Ausblühungen zwischen Ferse und Schaft zu.

Der Vergleich mit der vorher angefertigten Umrisszeichnung ergab, dass der Stiefel sich weder verkleinert noch vergrößert hatte. Er war in seinen Ausmaßen formstabil geblieben. Der eingesetzte Flicker an der Außenseite des Stiefels zwischen Saum und Schaft befand sich nach dem Versuch unverändert an der gleichen Stelle.

Die haptische Untersuchung wurde vergleichend mit dem Rückstellmuster vorgenommen. Es zeigte sich, dass Fell und Leder nach der Behandlung mit flüssigem Kohlendioxid insgesamt weicher und elastischer waren. Diese Veränderung wurde bereits bei früheren Versuchen an einem Karibufell nach der Behandlung mit flüssigem CO<sub>2</sub> festgestellt.

Weiterhin waren die Haare des mit CO<sub>2</sub> behandelten Stiefels weitaus weniger statisch aufgeladen als die Haare des Rückstellmusters.

10  
Tunikafragment mit  
bräunlichem Binde-  
mitteltröpfen vor der  
Behandlung



11  
Tunikafragment in  
Seidenpongé mit  
durchgeschlagenem  
Bindemittel nach  
der Behandlung

12  
Tunikafragment mit  
weißlichem Bindemittel  
nach der Behand-  
lung (Detailaufnahme)



13  
Uniformfragment, be-  
handelt (oben) und  
unbehandelt (unten)



15  
Detail von einem  
Behang, behandelt  
(oben) und unbehan-  
delt (unten)



16  
Detail von einem  
Behang, links – mit  
Gebrauchsspuren und  
behandelt, rechts –  
unbehandelt

14  
Detailaufnahme eines Uniform-  
fragmentes, links vor und rechts  
nach der Behandlung. Innerhalb  
der Markierungen ist eine Farb-  
veränderung zu erkennen.



17  
Lederflicken, links unbehandelt  
und rechts behandelt

Die rotbraunen wie auch hellbraunen Verfärbungen bzw. Verfleckungen auf der Lederseite erschienen nach visueller Prüfung in ihren Farben unverändert. Eine Beeinträchtigung der Farbtöne des behandelten Stieles konnte beim Vergleich mit dem Rückstellmuster ebenfalls nicht festgestellt werden. Lediglich der Lack auf der Identifikationsnummer im oberen Bereich des Stiefelschaftes hatte etwas an Glanz verloren. Die Masse des Stiefels verringerte sich durch die Behandlung um 4 g. Dieser Befund ist durch die reinigende Wirkung des flüssigen CO<sub>2</sub> erklärbar. Phänomene, die auf eine merkliche Entfettung der für den Stiefel verwendeten Materialien hindeuten würden, wurden nicht beobachtet.

#### Proben vom Museum für Byzantinische Kunst

Das Material der sehr fragilen Gewebefragmente von der Tunika, der Mumienbinde und dem Wollstoff zeigte optisch keine farblichen Veränderungen und blieb maßhaltig, dimensionsstabil sowie steif. Die Masseverluste betragen jedoch 10,6 % (Mittelwert für alle Teilfragmente), 4,0 % und 5,5 %. Als Ursachen wurden Faserverluste, die Entfernung von Schmutz und möglicherweise auch von Bioziden sowie Ungenauigkeiten bei der Wägung angesehen. Der beträchtliche Masseverlust bei den Tunikafragmenten war u.a. darauf zurückzuführen, dass eines der Fragmente in der Vergangenheit mit einem synthetischen Bindemittel konsolidiert wurde (RÜNGELER 2007), welches im flüssigen CO<sub>2</sub> teilweise in Lösung ging (Abb. 10–12). Das Bindemittel wurde durch FT-IR-Spektroskopie als Polyvinylacetat (vermutlich Mowilith D 50) identifiziert.

Die Lederprobe behielt ihr Aussehen bei und war weiterhin hart. Allerdings verringerten sich die auf dem Leder befindlichen weißlichen Ausblühungen gegenüber dem Vorzustand. Der Masseverlust war mit 14,5 % recht hoch und lässt sich nicht allein durch die Entfernung eines Teils der Ausblühungen erklären. Hier müssen weitere Untersuchungen erfolgen.

#### Proben vom Museum Europäischer Kulturen

Der optische Zustand der 20 Proben war nach der Behandlung faktisch unverändert. Das betraf auch die Dimensionen der Objekte. An bereits vorgeschädigten Objekten konnte keine Intensivierung der Schäden festgestellt werden. Das befürchtete Zerplatzen von Objekten aus Glas oder eine Korrosion von Metallteilen blieb aus. Auch die Kunststoff-Knöpfe wurden in keiner Weise angegriffen. In einigen Fällen, wie z. B. bei der Bakelitdose, wurden die Verschmutzungen und Ausblühungen etwas reduziert. Die an den Proben ermittelten Masseverluste lagen zwischen 0,4 % und 5,6 %, im Durchschnitt bei 2,0 %.



18  
Feder, links unbehandelt und  
rechts behandelt

#### Proben vom Deutschen Historischen Museum

Bei den sechs Uniformfragmenten in den Farbtönen rot, dunkelrot, weinrot, mittelblau, dunkelblau und schwarz war das Grundgewebe aus Wolle weder in der Farbgebung und der Oberflächentextur noch in den haptischen Eigenschaften verändert (Abb. 13). Nachträglich applizierte, ankorrodierte Knöpfe aus Messing, Eisen (vermutlich vernickelt), Kupfer und Glas sowie Metallgespinnstfäden wurden nicht weiter korrodiert. Die Proben behielten ihre Dimensionen und stimmten mit den vorher angefertigten Umrisszeichnungen überein. In einem Falle zeigten die bräunlichen Fadenenden einer Schnur eine geringe Farbfarbaufhellung (Abb. 14). Ob durch das flüssige CO<sub>2</sub> lediglich Schmutz entfernt oder tatsächlich die Farbe verändert wurde, blieb offen. Der Masseverlust lag im Durchschnitt bei 0,36 %.

#### Proben vom Ethnografischen Museum Belgrad

Die beiden Behänge (Abb. 15) und das Stickereifragment waren optisch und haptisch völlig unverändert. Gebrauchsspuren blieben erhalten (Abb. 16). Der Masseverlust betrug nur ca. 0,40 %.

#### Proben von der Stiftung Stift Neuzelle bei Frankfurt/Oder

Die Seidengewebe der beiden Manipel wirkten nach der Behandlung farblich aufgefrischt und weniger staubig. Schadstellen vergrößerten sich nicht. Die leicht ankorrodierten Metallfäden der Borten blieben unverändert. Der Masseverlust lag im Durchschnitt bei 2 %. Der sehr fragile Erhaltungszustand der Fransen vom Prozessionsschirm wurde nicht weiter verschlechtert. Durch die Entfernung loser Faserpartikel stieg hier der Masseverlust auf 5,4 %. Die flächigen Verschmutzungen und der Grauschleier auf dem als Restaurierungsmaterial benutzten Tüll waren nach der Behandlung noch weitgehend vorhanden.

#### Proben von der Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg

Die beiden gewellten und verhärteten Lederflicken erschienen nach dem Versuch unverändert. Bei einem der Lederflicken waren die weißlichen Ausblühungen auf der Narben-seite etwas verringert. Reste von Bindemittel und Fasern auf den Rückseiten der Flicken blieben erhalten (Abb. 17). Der Masseverlust betrug 4,1 % und 3,4 %.

#### Probe vom Fasanenschlösschen Moritzburg bei Dresden

Das Konvolut von verschiedenfarbigen Federn aus dem 18. Jahrhundert für die Reinigung und Dekontamination mit flüssigem CO<sub>2</sub> wies einen fragilen Erhaltungszustand auf. Die Federn zeigten an vielen Stellen ausgebrochene Ästchen und waren stark verschmutzt sowie lichtgeschädigt. Nach der Behandlung blieb das optische Erscheinungsbild unverändert (Abb. 18). Der Masseverlust betrug durch die Schmutzabreicherung und den Verlust von losen Federbestandteilen 4,9 %.

### Proben vom Landesamt für Denkmalpflege Sachsen in Dresden

Das Aussehen der mit verschiedenen Fassungssystemen beschichteten Probetäfelchen aus Holz (Abb. 19), deren Oberfläche in einigen Fällen hälftig mit Firnis abgedeckt war, war nach der Behandlung unverändert. Allerdings hatte sich in einem Fall an einer Unterkante eines Täfelchens die Fassung ca. 2 cm lang und 2 mm breit etwas vom Träger abgehoben. Die mit Filzstift auf Papier ausgeführte rückseitige Beschriftung der Holztäfelchen zeigte keinerlei Anzeichen eines Auslaufens. Auch die Verklebung des Papiers mit dem Holz hielt der Behandlung stand. Der Masseverlust lag im Durchschnitt bei 3,1 %.

Die Lederproben waren nach der Einwirkung des flüssigen CO<sub>2</sub> noch weich und geschmeidig. Beim Goldledertapetenimitat traten im Goldlack kleine Bläschen auf. In einem früheren Fall der Behandlung einer Goldledertapete mit flüssigem CO<sub>2</sub> war ein solches Phänomen nicht beobachtet worden (UNGER et al. 2006). Der mittlere Masseverlust betrug 5,6 %.

### Proben von der Firma Twist Berlin

Weder die Ziersteine aus Glas noch die farbigen Einzelpailletten und Paillettenstränge zeigten nach der Einwirkung des flüssigen CO<sub>2</sub> visuell erkennbare Veränderungen. Während der Masseverlust bei den Ziersteinen mit 0,16 % recht gering war, stieg er bei den Kunststoff-Einzelpailletten auf einen mittleren Wert von 16,3 % an. Für die Paillettenstränge betrug er im Durchschnitt 4,5 %. Da die Einzelpailletten eine sehr geringe Masse aufwiesen, ist nicht auszuschließen, dass dieses Resultat durch eine ungenügende Wägegenauigkeit beeinflusst wurde.

### Biozidbelastung der Proben vor und nach der Dekontamination mit flüssigem Kohlendioxid

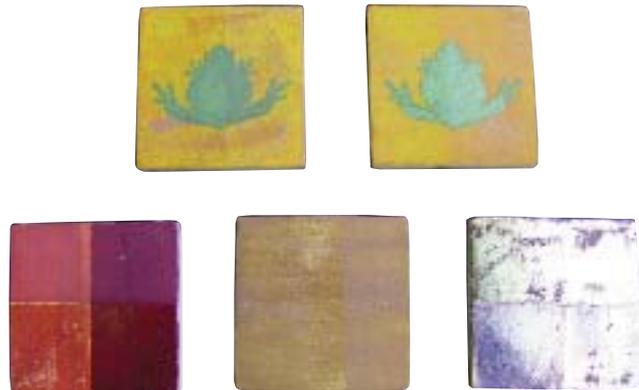
Leider standen für die Biozidanalysen nicht genügend Finanzmittel zur Verfügung, so dass nur wenige Proben untersucht werden konnten. Im Einzelnen handelte es sich um Federn von Federtapeten aus dem Fasanenschlösschen Moritzburg und um Polarhasenhaare vom Fellstiefel aus dem Ethnologischen Museum Berlin (EM). Zusätzlich wurden vom EM auch Haare von einer Bisonrobe bereitgestellt. Aus den in Tab. 1 enthaltenen Ergebnissen (Analysen vom Analyselabor Berlin – ALAB) geht Folgendes hervor:

Für DDT werden die bei den früheren Versuchen mit flüssigem Kohlendioxid erzielten hohen Abreicherungsdaten grundsätzlich wieder erreicht. Außerdem liegen sie in der gleichen Größenordnung wie beim überkritischen Kohlendioxid.

Diese Feststellung kann auch für Lindan getroffen werden. Für PCP ist wegen der in den Materialien vorliegenden geringen Mengen keine eindeutige Aussage bezüglich seiner Abreicherung möglich.

Der Arsen-Gehalt ist zwar bei zwei Proben aus unterschiedlichem Material verringert, das Ergebnis ist aber wegen der abweichenden Analysenwerte bei den Polarhasenhaaren noch nicht zweifelsfrei gesichert.

Der Quecksilber-Gehalt ist bei allen Proben unabhängig vom Material signifikant reduziert.



19  
Probetäfelchen mit  
verschiedenen Farb-  
fassungen

Wichtig für die Interpretation der Ergebnisse ist, dass im Allgemeinen nur bei hohen Biozid-Ausgangswerten eindeutige Aussagen über eine Abreicherung möglich sind.

Bei sehr niedrigen Ausgangskonzentrationen können Fehler bei der Probennahme und Analyse das Ergebnis erheblich im positiven und negativen Sinne beeinflussen. Hier kann nur durch die Analyse einer größeren Anzahl von Proben vom gleichen Objekt Klarheit erreicht werden, was aber häufig wegen der bisher notwendigen invasiven Probennahme für die quantitative Bestimmung der Biozide am Kulturgut nicht möglich ist.

Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Dekontaminationsraten nach den bisherigen Erkenntnissen tendenziell bei niedrigen Ausgangswerten oftmals kleiner als bei hohen Ausgangswerten sind.

Aus den Analysenwerten lassen sich weiterhin folgende Schlüsse ziehen:

Wahrscheinlich sind die in der Vergangenheit für die betrachteten Objekte eingesetzten Arsen- und Quecksilber-Verbindungen nicht im Material, sondern auf dessen Oberfläche fixiert. Die teilweise merkliche Abreicherung dieser Verbindungen geht daher offensichtlich weniger auf die Lösewirkung des flüssigen Kohlendioxids zurück, sondern ist das Ergebnis eines physiko-mechanischen Ablöseprozesses, hervorgerufen durch ein mehrfaches Blasen (vgl. Abb. 5) mit jeweils neuem CO<sub>2</sub> und dem Absaugen des kontaminierten „Transport“-Mittels. In diesem Zusammenhang erscheint eine Recherche angebracht, in welcher Applikationsform (z.B. als Pulver, Seife oder Lösung) und mit welcher Technologie anorganische Biozide in der Vergangenheit auf die Sammlungsobjekte aufgetragen wurden.

Bei DDT und Lindan überwiegt wahrscheinlich die Lösewirkung des flüssigen Kohlendioxids gegenüber seiner desorbierenden Wirkung.

Zur Wechselwirkung zwischen PCP und flüssigem Kohlendioxid sind gegenwärtig wegen des fehlenden PCP-kontaminierten Materials keine Aussagen möglich.

Möglicherweise lassen sich nach den vorliegenden Ergebnissen bei Objekten mit flächiger Struktur in Abhängigkeit

von der früheren Applikationsform sowohl anorganische als auch organische Biozide bereits mit flüssigem CO<sub>2</sub> allein (also ohne Co-Solvenzien bzw. Modifier und weitere Zusätze) gleichzeitig mobilisieren und in größeren Mengen entfernen.

### Schlussfolgerungen und Ausblick

Durch die Behandlung mit flüssigem CO<sub>2</sub> sind bei nahezu allen aufgeführten Werkstoffen und den daraus gefertigten Materialien und Objekten nach restauratorischer Einschätzung keine makroskopisch sichtbaren, neuen Schäden aufgetreten. Auch sehr alte und stark vorgeschädigte Materialien zeigten keine deutlich sichtbaren Spuren einer Veränderung. In den Seifenpongé-Hüllen der Lederproben und des Fellstiefels waren keine Entfettungsrückstände zu finden. Bei vorgegangenen Versuchen mit überkritischem CO<sub>2</sub> kam es dagegen bei Fellobjekten zu einer partiellen Entfettung. HALLEBEEK und van ROOSMALEN (2004) hatten bei der Behandlung gefetteter Lederobjekte (Bucheinband, lederbezogener Sitz eines Stuhls und Goldleder) mit flüssigem CO<sub>2</sub> festgestellt, dass der Entfettungsgrad sehr gering ist. Wichtig ist allerdings in diesem Zusammenhang, ob es sich um natürliche oder synthetische Fette sowie Fettabbauprodukte handelt.

Nur in einigen wenigen Fällen wurden leichte Veränderungen durch die CO<sub>2</sub>-Behandlung registriert. Sie betrafen eine Farbaufhellung an einem Teil einer Uniformschnur, eine Glanzminderung an einem nachträglich auf einem Stiefel aufgebrauchten Lack, Bläschen in einem rezenten Goldlack auf Leder und eine sich teilweise ablösende Fassungsartie auf einem Holzträger. Hier müssen die Ursachen im Einzelnen noch analysiert werden.

Ausblühungen und Beläge auf den Materialien wurden häufig reduziert, aber nicht völlig beseitigt. Hier müsste untersucht werden, ob sie anorganischer oder organischer Natur sind und welche Zusammensetzung sie besitzen.

Von einiger Bedeutung für die Dekonsolidierung von in der Vergangenheit mit Kunstharzen gefestigten flächigen Objekten war die Beobachtung, dass flüssiges CO<sub>2</sub> gealtertes Polyvinylacetat aus einem Leinengewebe teilweise herauslöst. Da sich bestimmte gealterte Kunstharze bisher sehr schwer aus flächigem Sammlungsgut entfernen lassen, sollten auch auf diesem Gebiet weitere Untersuchungen unter Verwendung von flüssigem CO<sub>2</sub> vorgenommen werden.

In Abarbeitung der eingangs genannten Fragestellungen sollten künftige Versuche die Entfernung von Bioziden aus porigen, räumlich geformten Objekten beinhalten. Außerdem sollte das Verhalten weiter gefährlicher Biozide wie z.B. Pentachlorphenol (PCP) und Phosphorsäureestern in flüssigem CO<sub>2</sub> untersucht werden.

Zur simultanen Oberflächenabreicherung von anorganischen und organischen Bioziden erscheint der Einsatz von flüssigem im Vergleich zu überkritischem CO<sub>2</sub> deshalb vorteilhafter, weil die mechanische Reinigungswirkung durch die Flüssigkeit ausgenutzt werden kann. Hinzu kommt, dass sich durch die in der economic liquid CO<sub>2</sub>-Anlage vorhandenen Zusatzeinrichtungen die Stärke der mechanischen Reinigungswirkung den Objekten entsprechend anpassen lässt. Der horizontal installierte Autoklav der Anlage bietet einen weiteren Vorteil gegenüber den im überkritischen Bereich verwendeten vertikalen Extraktoren, da seine Beschickung mit Objekten und seine Entleerung wesentlich einfacher zu realisieren ist.

Insgesamt betrachtet, bietet die economic liquid CO<sub>2</sub>-Anlage durch ihre Konstruktion, technische Ausstattung und die

**Tabelle 1**  
**Biozidgehalte in mg/kg (ppm) vor und nach der**  
**Dekontamination mit flüssigem Kohlendioxid**

Material		Federn von Federtapete	Haare von Bisonrobe	Polarhasenhaare von Fellstiefel
Biozide				
DDT	vorher	8,9	6,75	1,1
	nacher	1,6	0,2	0,5
	% Reduktion	<b>82,0</b>	<b>97,0</b>	<b>54,5</b>
Lindan	vorher	< BG	0,3	0,3
	nacher	< BG	< BG	0,1
	% Reduktion	–	<b>&lt; 100</b>	<b>66,7</b>
PPC	vorher	< BG	0,5	0,1
	nacher	< BG	< BG	0,2
	% Reduktion	–	<b>&lt; 100</b>	<b>?</b>
Arsen	vorher	3400	3	2
	nacher	1900	2	25 (?)
	% Reduktion	<b>44,1</b>	<b>33,3</b>	<b>?</b>
Quecksilber	vorher	> 20000	6900	1000
	nacher	6600	1500	620
	% Reduktion	<b>&gt; 67</b>	<b>78,3</b>	<b>38</b>

Kreislaufführung des Kohlendioxids vorteilhafte Bedingungen für weitere Untersuchungen zur Detoxifizierung von biozidbelastetem Sammlungsgut.

### Danksagung

Für die Bereitstellung von Probematerial und ihre Beteiligung an den Versuchen danken die Autoren Frau Dipl.-Rest. Kathrin Mälck, Skulpturensammlung und Museum für Byzantinische Kunst – Staatliche Museen zu Berlin (SMB), Frau Dipl.-Rest. (FH) Salwa-Victoria Joram, Museum Europäischer Kulturen – SMB, Frau Martina Homolka M.A., Frau Dipl.-Rest. (FH) Judith Zimmer und Frau Andrea Lang, Deutsches Historisches Museum (DHM) Berlin, Frau Vilma Niskanovic und Frau Danijelka Radovanovic, Ethnografisches Museum Belgrad, Frau Dipl.-Rest. (FH) Christa Zitzmann – Stiftung Preußische Schlösser und Gärten (SPSG) Berlin-Brandenburg, Herrn Dipl.-Rest. Manfred Eisbein und Herrn Dr. Andreas Schulze, Landesamt für Denkmalpflege Sachsen in Dresden sowie Herrn Dipl.-Ing. (FH) Markus Grams, ehemaliger Mitarbeiter des Fraunhofer Instituts IPK, sehr herzlich.

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

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

Dipl.-Rest. (FH) Helene Tello  
 Staatliche Museen zu Berlin –  
 Stiftung Preußischer Kulturbesitz  
 Ethnologisches Museum  
 Arniestrasse 27  
 14195 Berlin

Dipl.-Ing. (FH) Johannes Mankiewicz  
 Fraunhofer Institut für Produktionsanlagen  
 und Konstruktionstechnik  
 Pascalstraße 8–9  
 10587 Berlin

### Anmerkungen

1 Pongé: leichtes, glattes, leinwandbindiges Gewebe aus Naturseide, Stärke 05

### Literatur

- P. Hallebeek, M. van Roosmalen, Degreasing leather with supercritical carbon dioxide. ICOM-CC, Working Group Leather and Related Materials, Post-prints relating to leather, Athens, 21–24th April 2004, S. 32–38
- C. Rüngeler, Eine altägyptische Tunika aus dem Ägyptischen Museum Berlin. Diplomarbeit, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft (FHTW) Berlin 2007, S. 53.
- H. Tello, A. Unger, F. Gockel, E. Jelen, Decontamination of Ethnological Objects with Supercritical Carbon Dioxide. ICOM Committee for Conservation, 14th Triennial Meeting, The Hague, 12.–16. September 2005, Preprints Vol. I, S. 110–119
- H. Tello, A. Unger, Liquid and Supercritical Carbon Dioxide as a Cleaning and Decontamination Agent for Ethnographic Materials and Objects. In: Charola A E, Koestler R J (eds.) Pesticide Mitigation in Museum Collections: Science in Conservation, Smithsonian Contributions to Museum Conservation 2010, no. 1, S. 35–50
- A. Unger, M. Eisbein, E. Jelen, T. Berger, F. Gockel, Kunstschatze schonend entgiften. *gas aktuell* 2004, 66, S. 21–25
- A. Unger, H. Tello, S. Lindex, B. Trommer, S. Behrendt, „Grüne Chemie“ hält Einzug in die Restaurierung. Versuche zur Reinigung, Entfettung und Dekontamination von Kunst- und Kulturgut mit flüssigem Kohlendioxid. *Restaurio* 112(2006)6, S. 384–394
- A. G. 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 A. Unger  
 Abb. 2–5 Fraunhofer IPK (J. Mankiewicz)  
 Abb. 9 H. Tello  
 Abb. 6–8, 10–12 A. G. Weidner  
 Abb. 13–16 M. Homolka  
 Abb. 17–19 A. G. Weidner