

Analyse historischer Carbolineumimprägnierungen als Grundlage konservatorischer Dekontaminierung und modellhafte Erprobung neuer Sanierungstechnologien

Abschlussbericht zum Projekt,
gefördert unter Az 30165 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Projektteam unter der Leitung des Rathgen-Forschungslabors,
Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz
Laufzeit: 23.04.2012 – 31.01.2015

Amélie Nusser, Markus Freitag, Annegret Fuhrmann, Christoph Herm, Kurt Osterloh,
Ina Reiche, Andreas Schwabe, Stefan Simon

Berlin, 2015

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	30165	Referat	45	Fördersumme	104.850 €
Antragstitel		Analyse historischer Carbolineumimprägnierungen als Grundlage konservatorischer Dekontaminierung und modellhafte Erprobung neuer Sanierungstechnologien			
Stichworte		Denkmal, Kunst, Dekontamination			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
2 Jahre und 9 Monate	23.04.2012	31.01.2015	-		
Zwischenberichte	halbjährlich				
Bewilligungsempfänger	Rathgen-Forschungslabor – Staatlichen Museen zu Berlin – Stiftung Preußischer Kulturbesitz Schloßstr. 1 A 14059 Berlin			Tel	030/266 42 100
				Fax	030/266 42 110
				Projektleitung Dr. Amélie Nusser Prof. Dr. Stefan Simon (bis 03.2014) Dr. habil. Ina Reiche (ab 04.2014)	
				Bearbeiter s. Kooperationspartner	
Kooperationspartner	Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein Hochschule für Bildende Künste Dresden Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Landeskirchenamt der Evangelisch-Lutherischen Kirche in Norddeutschland Dipl.-Restaurator Markus Freitag				

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Das Ziel des Projektes ist es, eine Lösung zur Verringerung der Schadstoffbelastung kirchlicher Holzobjekte, die in der Vergangenheit mit Carbolineum (Teeröl) behandelt wurden, zu finden. Heute ist Carbolineum aufgrund seines Gehalts an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als karzinogen eingestuft und seine Verwendung verboten. Die Erforschung von carbolineumbelasteten Holzobjekten anhand des Pilotobjekts, dem barocken Reyer-Epitaph aus Schleswig-Holstein, soll dazu dienen, exemplarische Dekontaminierungsmethoden zu entwickeln.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

- 1) Die Fasstechnik des Reyer-Epitaphs wurde an ausgewählten Proben mittels Lichtmikroskopie, FT-IR, GC-MS, ESEM-EDX an der HfBK und am Rathgen-Forschungslabor analysiert. Die Identifizierung des historischen Carbolineums wurde mit der GC-MS Analyse durchgeführt. Die Carbolineumverteilung in der Holzmatrix wurde mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen (IHD) und REM/EDX (TU-Dresden) dokumentiert. Die von der BAM durchgeführten Röntgen- bzw. Neutronen-Computertomographien (CT) an ausgewählten Originalobjekten sollten eine bildliche Darstellung der Carbolineumverteilung im Holz zeigen.
- 2) Zur Reduzierung der Carbolineumbelastung wurden sowohl an den Originalfragmenten als auch an den erstellten Mock-ups verschiedene Dekontaminierungsversuche mittels Lösungsmittelextraktion und Kompressen getestet.
- 3) Das bestgeeignete Dekontaminierungsverfahren wurde an einem größeren Originalobjekt durchgeführt.
- 4) Das dekontaminierte Beispielobjekt wird von dem Restaurator Markus Freitag restauriert und konserviert.

Ergebnisse und Diskussion

a) Analyse des Ist-Zustandes der Holzobjekte des Reyer-Epitaphs der St. Laurentius Kirche zu Tönning: Sowohl die Originalfassung von 1704 als auch die Überarbeitung von 1903 wurden als Vergoldung sowie Farbpartien in öligem Bindemittelsystem auf einer leimgebundenen Kreidegrundierung ausgeführt. Die Barockfassung ist stark und die Überfassung partiell durch das Carbolineum beeinträchtigt. Die mit GC-MS ermittelten Hauptbestandteile des historischen Carbolineums sind Phenanthren bzw. Anthracen, Fluoranthen sowie Pyren. Im Inneren der Skulptur ist das Carbolineum in flüssigem Zustand, so dass neben den Hauptbestandteilen auch die niedrigsiedenden PAKs vorhanden sind. Die Teerölverteilung im Inneren der Figur war mit Neutronen-CT nicht eindeutig erkennbar. Die Röntgen-CT an der Assistenzfigur zeigte deutlich die bei einer früheren Restaurierung nachträglich eingesetzten Teile aus einem neuen Holz, über die kein Restaurierbericht Auskunft gab. Weiterhin beweist sie, wie auch die lichtmikroskopischen Untersuchungen, dass das ursprüngliche Holz stark durch Insektenfraß geschädigt ist (geschätzt 70 - 80 % des Holzvolumens). Die mikroskopischen Untersuchungen an Dünnschliffen ergaben, dass sich das Teeröl in den Faserwänden, den Längsparenchym- und Holzstrahlzellen befindet und die Gefäßwände von Innen benetzt. Aufgrund der freien Gefäßlumina sowie des dichten, verzweigten Fraßgangnetzes penetriert und diffundiert das Extraktionsmittel sehr gut in bzw. durch das Holz. Der mit der Soxhlet-Extraktion ermittelte Carbolineumgehalt im Originalholz betrug 38 - 46 %.

b) Untersuchungen der möglichen Dekontaminierungsverfahren:

Die Tests an Originalfragmenten zeigten, dass eine Reduzierung der Carbolineumbelastung durch Lösungsmittelextraktion möglich ist: Am besten geeignete Dekontaminierungsverfahren waren die kurzzeitige Extraktion mit 1,3-Dioxolan mit einer 29%igen Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug sowie die Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage am Zoologischen Institut der Universität Hamburg mit der erzielten ca. 40 %igen Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug. In beiden Fällen wurde die ölgebundene Fassung durch Quellung beschädigt. Sowohl die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid als auch die Dekontaminierung mit Kompressen mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) erreichten Gewichtsreduktionen von 3 % bzw. 7 %. Die sechsmalige Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) erzielte eine Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug von 16 % und beeinträchtigte nicht die Fassung.

Bei den Mock-ups erreichten die Extraktionen mit superkritischem Kohlendioxid bzw. mit 1,3-Dioxolandampf jeweils eine Gewichtsreduktion von 4 % und die Dekontaminierung mit Kompressen mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) eine Gewichtsreduktion von 5 %.

c) Dekontaminierungsverfahren an einen Holzbauteil des Pilotobjektes:

Am Engelkopf des Pilotobjektes wurde das am besten geeignete Verfahren bezüglich des höchsten Dekontaminierungsgrades angewendet: Mittels 37-tägigen Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan ließ sich bis zu 94 % des im Holz enthaltenen Carbolineums abreichern, ohne den Holzkern zu schädigen, jedoch unter Verlust der Fassung.

d) Lösungsmitteloptimierung:

Die weitere Optimierung des Extraktionsmittels ergab, dass die Extraktion mit einer 5%igen 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin die ölgebundene Vergoldung nicht beschädigt und dass nach 24 Stunden eine Carbolineumabreicherung von 66 % erzielt wurde. Die Extraktion mit einer 10%igen 1,3-Dioxolanlösung führte jedoch schon zu einer Schädigung der Fassung.

e) Festigungsversuche wurden nicht durchgeführt, da keine Veränderung der Holzstabilität nach der Behandlung festgestellt wurde. Der dekontaminierte Engelkopf wird restauriert und konserviert.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Während der Projektlaufzeit wurden bisher 13 Beiträge zu den erzielten Ergebnissen des Projektes in Form von Vorträgen, Posterpräsentationen sowie in Fachzeitschriften veröffentlicht bzw. akzeptiert.

Fazit

Die Ergebnisse der Testversuche zeigten, dass eine Reduzierung der Carbolineumbelastung durch Lösungsmittelextraktionen möglich ist. Das gefasste Objekt kann, im Falle einer Genehmigung des Denkmalamtes zur Aufgabe der bereits durch das Carbolineum beschädigten Fassung, mittels der Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan nahezu vollständig von dem gesundheits- und umweltschädlichen Carbolineum dekontaminiert werden. In Zukunft sollte eine weitere Optimierung des Extraktionsmittels erfolgen, um ölgebundene Fassungen erhalten zu können. Weiter sollte eine Anlage, ähnlich der Knochenentfettungsanlage konstruiert werden, die mit einem optimierten, für die Fassung schonenden Lösungsmittel bzw. -gemisch betrieben werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	3
Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	10
Abkürzungsverzeichnis.....	12
1 Zusammenfassung.....	14
2 Einleitung und Zielsetzung des Projektes.....	15
3 Darstellung der Arbeitsschritte.....	17
4 Hauptteil.....	18
4.1 AP1, AP2: Kunsttechnologische Untersuchungen und Analyse der Veränderungen durch den Carbolineumeintrag bzw. dessen Verteilung an Proben des Reyer-Epitaphs.....	18
4.1.1 Zur Fasstechnik des Reyer-Epitaphs.....	18
4.1.1.1 Entnahmestellen der Materialproben am Reyer-Epitaph.....	18
4.1.1.2 Analyse an ausgewählten Querschliffen zum Fassungs Aufbau.....	21
4.1.1.3 Zusammenfassung der Analysenergebnisse und die maltechnische Interpretation ..	24
4.1.2 Neutronen- bzw. Röntgen-Computertomographien am Reyer-Epitaph.....	25
4.1.2.1 Einleitung.....	25
4.1.2.2 Radiographische Aufnahmen in der Übersicht.....	27
4.1.2.3 Computertomographieaufnahmen der Assistenz- und der Schädelfigur.....	29
4.1.2.4 Lage-, Längen- und Volumenbestimmungen.....	35
4.1.2.5 Schlussfolgerung und Ausblick der Neutronen- bzw. Röntgen-CT.....	40
4.1.3 Identifizierung des Carbolineums im Reyer-Epitaph mittels GC/MS-Analytik.....	42
4.1.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Teerölverteilung.....	46
4.1.4.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen.....	47
4.1.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	49
4.1.5 Versuche zur Lösungsmittelpenetration und Diffusion.....	51
4.1.5.1 Lösungsmittelpenetration längs bzw. quer zur Faserrichtung an der Assistenzfigur	51
4.1.5.2 Diffusionsversuch.....	53
4.2 AP3: Tests zur Verringerung des Carbolineumeintrags an Fragmenten des Reyer-Epitaphs bzw. Mock-ups und Analyse der Dekontaminierungsergebnisse.....	56
4.2.1 Vorversuche: Extraktion von Carbolineum mit unterschiedlichen Lösungsmitteln ..	56
4.2.2 Soxhlet-Extraktionen zur Bestimmung der Aufnahme von Carbolineum im Originalteil.....	57
4.2.3 Dekontaminierungsversuche an Originalteilen.....	58
4.2.3.1 Tränkung eines Originalteils in 1,3-Dioxolan.....	58
4.2.3.2 Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in einer Knochenentfettungsanlage ..	60
4.2.3.3 Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 - 140 °C).....	62
4.2.3.4 Extraktion mit superkritischem Kohlenstoffdioxid.....	64
4.2.3.5 Dekontaminierungsversuch mit Lösungsmittelkompressen.....	67
4.2.3.6 Zusammenfassung der Dekontaminierungsversuche an Originalteilen.....	69
4.2.4 Vergleichskörper (Mock-ups).....	69
4.2.4.1 Erstellung der Mock-ups aus Linden- und Kiefernholz.....	69

4.2.4.2	Dekontaminierungsversuche an Mock-ups	72
4.3	AP4: Reduzierung der Carbolineumbelastung mit der geeignetsten Lösung aus AP3 und Analyse der Dekontaminierungsergebnisse.....	78
4.3.1	Die Dekontaminierung mittels Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan an dem Engelkopf des Reyer-Epitaphs	78
4.3.2	Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen an Originalteilen	86
4.4	AP5: Festigungs- und Maskierungsversuche an Fragmenten des Reyer-Epitaphs.....	89
4.5	AP6: Durchführung von Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen an ausgewählten Holzobjekten des Reyer-Epitaphs in Tönning.....	89
5	Fazit.....	90
6	Handlungshilfe zum Umgang mit Teeröl-kontaminierten Objekten.....	91
7	Projektbezogene Publikation.....	93
8	Danksagung.....	94
9	Literaturverzeichnis.....	95
10	Anhang.....	97
10.1	Methoden.....	97
10.1.1	Angewandte Methoden zur Analyse des Fassungsbaus.....	97
10.1.2	Methoden zur Neutronen- und Röntgentomographie.....	98
10.1.3	Volumenbestimmung aus CT-Daten.....	101
10.1.4	Methode zur Identifizierung des Carbolineums und Bestimmung des Carbolineumgehalts im Holz.....	104
10.1.5	Methode zur Analyse der Dekontaminierungsergebnisse.....	105
10.2	Messergebnisse an Originalteile.....	106
10.3	Messergebnisse der Mock-ups.....	111
10.4	Analyse des Engelkopfes.....	114

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Reyer-Epitaph der St. Laurentius Kirche in Tönning.	15
Abb. 2:	Schadensbild durch Carbolineumpenetration an der Figur des Salvators und des Engels. 16	
Abb. 3:	Lokalisierung der Probennahme P1 bis P19/19a.....	19
Abb. 4:	Probe 1, vergoldetes Akanthuswerk Kartuschenrahmung Unterhang (Original und Überfassung 1903).	20
Abb. 5:	Probe 18/18a, braune Marmorierung, Rücklage der Akanthusrahmung Ovalgemälde (Probe 18 Original/ Probe 18a Überfassung 1903).	20
Abb. 6:	Probe 19/19a, weiße Inkarnatsfassung; Unterhang Kartuschenrahmung li. Putto, li. Oberarm (Probe 19 Original/ Probe 19a Überfassung 1903).	20
Abb. 7:	Querschliff der Probe 1 im Lichtmikroskop (UV-Licht).	21
Abb. 8:	Querschliff der Probe P1 im ESEM mit Schichtenfolge.....	21
Abb. 9:	Querschliff der Probe 19 im Lichtmikroskop.	22
Abb. 10:	Querschliff der Probe 19 im Lichtmikroskop (UV-Fluoreszenz).	22
Abb. 11:	Querschliff der Probe 19a im Lichtmikroskop.....	23
Abb. 12:	Querschliff der Probe 19a im Lichtmikroskop (UV-Fluoreszenz).....	23

Abb. 13: Querschliff der Probe 18 im Lichtmikroskop.	24
Abb. 14: Querschliff der Probe 18 im Lichtmikroskop (UV-Fluoreszenz).	24
Abb. 15: Der Reyer-Epitaph in der St. Laurentius Kirche und ausgewählte untersuchte Objekte.	26
Abb. 16: Neutronenradiographie der Assistenzfigur.....	27
Abb. 17: Durchstrahlung in frontaler Richtung: Röntgenaufnahmen, ungefiltert (links) und nach Bandpassfilterung (rechts).....	28
Abb. 18: Durchstrahlung der Engelsfigur mit Neutronen.	28
Abb. 19: Röntgenradiographie der Engelsfigur aus verschiedenen Richtungen.....	29
Abb. 20: Neutronenradiographie von der Schädelfigur in Längs- und Querrichtung.....	29
Abb. 21: Neutronen-CT der Assistenzfigur. Die Lagen der Schnitte 1 – 5 (links) und Schnittbilder in frontaler, seitlicher und axialer Sicht.	30
Abb. 22: Vorder- und Rückseite der Assistenzfigur, Isoflächen und Volumenschnitt-Darstellungen.	31
Abb. 23: Röntgen-CT: Querschnitte von oben nach unten durch die Assistenzfigur.	31
Abb. 24: Röntgen-CT: Längsschnitte durch die Assistenzfigur in frontaler Ansicht.	32
Abb. 25: Röntgen-CT: Längsschnitte durch die Assistenzfigur in seitlicher Ansicht.	32
Abb. 26: Vergleich zwischen Röntgen- und Neutronen-CT; links: nahe der Halsregion, unten: in der Höhe der Öse an der Rückenseite.	33
Abb. 27: Die Schnittbilder (links); Röntgen- (mitte) und Neutronen-CT (rechts) von der Schädelfigur im Vergleich.	34
Abb. 28: Längsschnitte in frontaler Ansicht.	34
Abb. 29: Längsschnitte in parietaler Ansicht.	34
Abb. 30: Der Gewandzipfel mit Lage des Nagels und der Schnittebene.	35
Abb. 31: Die Gewandzipfelteile GZ_I bis GZ_VI: Proben für die Dekontaminierungsversuche. .	36
Abb. 32: Photographisches Bild (links) und Röntgenschnittbild (rechts).....	36
Abb. 33: Lage und Länge des Nagels im Arm der Assistenzfigur in CT-Schnittschichten.....	37
Abb. 34: Nachverfolgung eines Materialeinschlusses in der Halsnähe vorne der Assistenzfigur. .	37
Abb. 35: Kopf der Engelsfigur mit Bohrlöchern und CT-Schnitten.	38
Abb. 36: Arm der Engelsfigur mit CT-Schnitten und räumlicher Darstellung der Fassung.....	39
Abb. 37: Chromatogramme der Proben des Reyer-Epitaphs im oberflächlichen nahen Bereich. ..	43
Abb. 38: Nach der Entnahme der Bohrkerne I und II von der Plinthe und der Bohrkerne III, IV und V von der Rückseite der Assistenzfigur.	44
Abb. 39: Heraustropfen des Carbolineums beim Bohren an der Assistenzfigur.	44
Abb. 40: Poröser, brüchiger und mit Carbolineum durchtränkter Bohrkern.	44
Abb. 41: Chromatogramm der Proben des Reyer-Epitaphs im oberflächlichen nahen Bereich; im Inneren Bereich der Holzmatrix.....	45
Abb. 42: Übersicht über die Strukturformeln der erfassten PAK Bestandteile in den Proben des Reyer-Epitaphs im GC/MS	46
Abb. 43: GZ_I (links); LD_27; KF_23; BK_7 zur lichtmikroskopischen Untersuchung.	47
Abb. 44: Historisches Originalteil GZ_I, Querschnitt Übersicht, mikroskopische Aufnahme (Auflicht) (Björn Weiß, IHD).	47
Abb. 45: Historisches Originalteil GZ_I, Querschnitt im Normallicht; mikroskopische Aufnahme (Durchlicht) (B. Weiß, IHD, Foto 8).....	48

Abb. 46: Eisenbahnschwelle BK_7, Querschnitt im Normallicht; mikroskopische Aufnahme (Durchlicht) (B. Weiß, IHD, Foto 24).....	48
Abb. 47: Linde, getränkt (LD_27), Querschnitt im Normallicht; mikroskopische Aufnahme (Durchlicht) (B. Weiß, IHD, Foto 12).....	48
Abb. 48: Referenzprobe Lindenholz ungetränkt, REM-Bild mit Elementmapping.	49
Abb. 49: Original-Probe, getränkt, REM-Bild mit Elementmapping.	49
Abb. 50: Referenzprobe Lindenholz, ungetränkt; Rückstreu-Elektronenbild, Bildbreite= c. 670 μm (Ernst Bäucker, TU Dresden).....	50
Abb. 51: Analyseergebnis zu Abb. 50: C = 55,9 Gew.%, O = 43,7 Gew.% (Mittelwerte).	50
Abb. 52: Referenzprobe Lindenholz, getränkt; Rückstreu-Elektronenbild, Bildbreite = c. 670 μm , (Ernst Bäucker, TU Dresden).....	50
Abb. 53: Analyseergebnis zu Abb. 52: C = 58,7 Gew.%, O = 40,7 Gew.% (Mittelwerte).	50
Abb. 54: Original-Probe, getränkt; Rückstreu-Elektronenbild, Bildbreite = c. 380 μm (Ernst Bäucker, TU Dresden).....	51
Abb. 55: Analyseergebnis zu Abb. 54: C = 72,5 Gew.%, O = 25,2 Gew.% (Mittelwerte).	51
Abb. 56: Versuchsaufbau für die Lösungsmittelpenetration längs zur Faserrichtung an der Assistenzfigur (79 x 28 x 30 cm^3) mit den Bohrlöchern I bzw. II.	52
Abb. 57: Versuchsaufbau für die Lösungsmittelpenetration quer zur Faserrichtung an der Assistenzfigur mit den Bohrlöchern III bzw. IV.....	52
Abb. 58: Versuchsaufbau zur Lösungsmittelpenetration über der Grundfläche quer bzw. längs zur Faserrichtung (III bzw. I).	53
Abb. 59: Bohrloch an einem Originalfragment und der Versuchsaufbau zur Diffusion.	54
Abb. 60: Der Gewandzipfelteil GZ_III für die Behandlung mit 1,3-Dioxolan.....	58
Abb. 61: Zustand der Blattgoldauflage vor und nach der Behandlung mit 1,3-Dioxolan.	59
Abb. 62: Holzchnittfläche vor und nach der Dekontaminierung mit 1,3-Dioxolan.	59
Abb. 63: Zustand der Leim-Kreidegrundierung vor und nach der Dekontaminierung mit 1,3-Dioxolan.....	59
Abb. 64: Farbunterschiede ΔE am GZ III nach der Behandlung mit 1,3-Dioxolan.....	60
Abb. 65: Knochenentfettungsanlage am Zoologischen Institut der Universität Hamburg mit kontaminierten Proben des Reyer-Epitaphs.	61
Abb. 66: Zustand der Blütenrosette (5 x 4 x 1 cm^3) vor (links) und nach (rechts) der Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage.....	61
Abb. 67: Das Holzbruchstück (3 x 1 x 1 cm^3) vor (links) und nach (rechts) der Behandlung.....	62
Abb. 68: Fotografische Aufnahmen des Objektes von verschiedenen Seiten: vor und nach der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin des Originalteils nach dem sechsten Durchgang.	63
Abb. 69: Zustand der Blattvergoldung vor (links) und nach (rechts) der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 $^{\circ}\text{C}$).....	64
Abb. 70: digitale Mikroskopie der Holzchnittfläche an GZ_IV (18 x 70 x 47 mm^3): vor und nach der Dekontaminierung mit sup. CO_2	65
Abb. 71: Farbunterschiede ΔE von GZ_IV nach der Dekontaminierung mit sup. CO_2	65
Abb. 72: digitale Mikroskopie an GZ_IV: vor und nach der Dekontaminierung mit sup. CO_2	66
Abb. 73: digitale Mikroskopie an GZ_IV: vor und nach der Dekontaminierung mit sup. CO_2	66
Abb. 74: Kompressenmaterial Aerosil HK 125 mit Siedegrenzbenzin auf GZ_VI.....	67

Abb. 75: fotografische Aufnahmen zum Vergleich der Fassungs­oberfläche vor und nach der Behandlung mit dem Kompressenmaterial Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin an GZ_VI.	67
Abb. 76: GZ_VI vor (x 150, links) bzw. ND_GZ_VI (x 50, rechts) nach der Dekontaminierung.	68
Abb. 77: Farbunterschiede ΔE von GZ_VI nach der Dekontaminierung durch Kompressen.	68
Abb. 78: Aufnahmemenge des Kreosotöls in % in Abhängigkeit von der Anzahl der Anstriche. .	71
Abb. 79: Aufnahmemenge des Kreosotöls in % in Abhängigkeit von der Eintauchphasenzeit.	71
Abb. 80: Das Kompressenmaterial in Folie gewickelt sowie Mock-ups nach Abnahme des jeweiligen Kompressenmaterials.....	73
Abb. 81: Extraktionskessel bei Karsten Püschners Verfahren (links); Aufstellung der Eisenbahnschwellen auf ein Gitter für die Extraktion in 1,3-Dioxolan-Dämpfen (rechts).....	73
Abb. 82: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mittels Lösungsmittelkompressen (Arbocel an KF_18; Aerosil K125 an KF_34).....	74
Abb. 83: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂ von KF_19/LD_17	75
Abb. 84: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂ von KF_28/LD_22	75
Abb. 85: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂ von KF_33/LD_33	76
Abb. 86: Zustand des Engelkopfes vor der Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage.	78
Abb. 87: Zustand des Engelkopfes nach viertägiger Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan (1. Extraktionszyklus).	80
Abb. 88: Zustand der Blattgoldauflage und des Inkarnats nach und vor der Behandlung mit Dichlormethan (1. Extraktionszyklus)	80
Abb. 89: Zustand des Engelkopfes nach insgesamt 23-tägiger Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan (2. Extraktionszyklus)	81
Abb. 90: Detail der Gesichtspartie mit weißer Inkarnatsfassung im Vorzustand, nach 4-tägiger und 23-tägiger Dampfphasen-Extraktion in Dichlormethan.....	82
Abb. 91: Detail der vergoldeten Haarpartie im Vorzustand, nach 4-tägiger und 23-tägiger Dampfphasen-Extraktion in Dichlormethan	82
Abb. 92: Querschliffe im Bereich des Inkarnats im VIS- bzw. UV-Licht im Vorzustand	83
Abb. 93: Querschliffe im Bereich des Inkarnats im VIS- bzw. UV-Licht nach 1. Extraktion	83
Abb. 94: Querschliffe im Bereich des Inkarnats im VIS- bzw. UV-Licht nach 2. Extraktion	83
Abb. 95: Querschliffe im Bereich der Vergoldung im VIS- bzw. UV-Licht im Vorzustand	83
Abb. 96: Querschliffe im Bereich der Vergoldung im VIS- bzw. UV-Licht nach 1. Extraktion ...	83
Abb. 97: Querschliffe im Bereich der Vergoldung im VIS- bzw. UV-Licht nach 2. Extraktion ...	83
Abb. 98: Zustand des Engelkopfes nach der Abnahme der zerstörten Fassung und vor dem 3. Extraktionszyklus.	84
Abb. 99: Zustand des Engelkopfes nach insgesamt 37-tägiger Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan (3. Extraktionszyklus).	84
Abb. 100: Detail der Blattgoldauflagen vor (links) und nach der Extraktion in 5 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) (rechts).	87
Abb. 101: Details der Blattgoldauflagen vor (links) und nach der Extraktion in 10 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) (rechts).	88
Abb. 102: Energiespektrum der in der PTB verfügbaren Neutronen zur Radiologie	100
Abb. 103: Grundlage der Volumenbestimmung in der CT	102

Abb. 104: Röntgen-CT-Schnitte der Schädelfigur in verschiedenen Kontrastdarstellungen.....	103
Abb. 105: Histogramme und kumulative Volumenverteilungen der Röntgen-CT-Schnitte.....	103
Abb. 106: Die Massenspektren der Hauptbestandteile des Carbolineums.....	106
Abb. 107: Die Massenspektren der zusätzlich ermittelten leichtflüchtigeren PAKs im Inneren des Holzes.....	106
Abb. 108: Lokalisierung der Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen.	107
Abb. 109: Drei Messpunkte an den jeweiligen Mock-ups für die Farbmessungen an den Flächen I bzw. IV quer zur Faserrichtung.	112
Abb. 110: Lokalisierung der Punkte zur Farbmessung.	114
Abb. 111: Lokalisierung der Messpunkte zur Ultraschallgeschwindigkeitsmessung.....	115

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Zusammenfassung der Analysenergebnisse und deren maltechnische Interpretation.	25
Tab. 2: Zusammenfassung der Volumina und Dichteberechnungen.	39
Tab. 3: Analyseergebnisse Rasterelektronenmikroskopie.	51
Tab. 4: Ergebnis der neun Durchläufe des Diffusionsversuches an einem Originalfragment mit Siedegrenzbenzin (100 - 140 °C).	55
Tab. 5: Extraktion von Carbolineum aus dem Originalteil in unterschiedlichen Lösungsmitteln. .	56
Tab. 6: Ergebnisse der Soxhlet-Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln.....	57
Tab. 7: Ergebnis der Tränkung des Originalteils mit 1,3-Dioxolan.....	58
Tab. 8: Ultraschallgeschwindigkeiten an dem Originalteil GZ_III vor und nach der Behandlung mit 1,3-Dioxolan.	60
Tab. 9: Ergebnis der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin nach dem vierten Durchgang.	62
Tab. 10: Fortsetzung der Ergebnisse der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin.....	62
Tab. 11: Ergebnis der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin nach dem sechsten Durchgang....	63
Tab. 12: Ultraschallgeschwindigkeiten des Originalteils GZ_VI vor und nach der Behandlung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).....	63
Tab. 13: Ergebnis des Dekontaminierungsversuches an GZ_IV mit sup. CO ₂ bezüglich des Gehaltverlustes.....	65
Tab. 14: Ultraschallgeschwindigkeiten nach der sup. CO ₂ -Behandlung von GZ_IV.....	66
Tab. 15: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit Kompresse.	67
Tab. 16: Ultraschallmessungen vor (GZ_VI) und nach (ND_GZ_VI) der Dekontaminierung mit Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).....	68
Tab. 17: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dekontaminierungsverfahren an den Originalteilen.....	69
Tab. 18: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit sup. CO ₂ -Behandlung an Kiefern- bzw. Lindenholz (240 bar, 40 °C), Fraunhofer UMSICHT.....	72
Tab. 19: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit Lösungsmittelkompressen an Mock-ups aus Kiefernholz bezüglich des Gehaltverlustes.....	73
Tab. 20: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit 1,3-Dioxolan an historischen Eisenbahnschwellen.....	73

Tab. 21: Ergebnis der Ultraschallmessungen nach und vor der Dekontaminierung durch Lösungsmittelkompressen.	76
Tab. 22: Ergebnis der Ultraschallmessungen nach und vor der Dekontaminierung mit sup.CO ₂ an den erstellten Mock-ups.	77
Tab. 23: Ergebnis der Ultraschallmessungen nach und vor der Dekontaminierung durch Püschners Verfahren an den historischen Eisenbahnschwellen.	77
Tab. 24: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dekontaminierungsverfahren an den Mock-ups.	78
Tab. 25: Bestimmung des Carbolineumgehalts im Engelkopf mittels Soxhlet-Extraktion.	79
Tab. 26: Ergebnis der Gewichtsreduktion des 1. Extraktionszyklus.	79
Tab. 27: Ergebnis der Gewichtsreduktion des 1. bzw. des 2. Extraktionszyklus in der Knochenentfettungsanlage.	81
Tab. 28: Querschliffe im Bereich des Inkarnats im VIS- bzw. UV-Licht, im Vorzustand und nach der 1. bzw. 2. Extraktion.	83
Tab. 29: Querschliffe im Bereich der Vergoldung im VIS- bzw. UV-Licht, im Vorzustand und nach der 1. bzw. 2. Extraktion.	83
Tab. 30: Gewichtsreduktion nach dem 3. Extraktionszyklus und nach Abnahme der Fassung.	85
Tab. 31: Zusammenfassung der erzielten Carbolineumabreicherungen während den Extraktionszyklen.	85
Tab. 32: Ergebnis der Soxhlet-Extraktion nach dem 3. Extraktionszyklus.	85
Tab. 33: Ermittelte Ultraschallgeschwindigkeiten am Engelkopf im Vorzustand (EnKo), nach der 1. (ND_EnKo) bzw. nach der 2. Extraktion (2ND_EnKo).	86
Tab. 34: Ergebnis der Extraktion des Originalfragmentes in 5 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).	87
Tab. 35: Ergebnis der Extraktion des Originalfragmentes in 10 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).	88
Tab. 36: Falschfarbendarstellung in den Elementverteilungsbildern (elementspezifische Röntgenemission).	98
Tab. 37: Farbunterschiede ΔE von GZ_III nach der Dekontaminierung mit 1,3-Dioxolan.	107
Tab. 38: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am GZ_III vor der Behandlung.	107
Tab. 39: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am ND_GZ_III nach der Behandlung.	108
Tab. 40: Farbunterschiede ΔE von GZ_VI nach der Extraktion mit Siedegrenzbenzin.	108
Tab. 41: Ultraschallgeschwindigkeiten am ND_GZ_VI vor der Vakuumtränkung.	108
Tab. 42: Ultraschallgeschwindigkeiten am VK_ND_GZ_VI nach der Vakuumtränkung.	109
Tab. 43: Farbunterschiede von GZ_IV nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO ₂ ...	109
Tab. 44: Ultraschallgeschwindigkeiten am GZ_IV vor der Behandlung mit sup. CO ₂	109
Tab. 45: Ultraschallmessung am ND_GZ_IV nach der Behandlung mit sup. CO ₂	110
Tab. 46: Farbunterschiede ΔE von GZ_VI nach der Dekontaminierung mit Kompressen (Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C)).	110
Tab. 47: Ultraschallgeschwindigkeiten am GZ_VI vor der Behandlung mit Kompressen.	110
Tab. 48: Versuchsergebnisse der kapillarer Anwendung mit bestimmter Anzahl der Anstrichen der Linden- und Kieferprüfkörper mit Kreosotöl Typ B der Firma Rütgers Basic Aromatics GmbH zur Erstellung der Mock-ups.	111

Tab. 49: Versuchsergebnisse des Tauchverfahrens der Linden- und Kiefernprüfkörper mit Kreosotöl Typ B der Firma Rütgers Basic Aromatics GmbH zur Erstellung der Mock-ups.....	112
Tab. 50: Farbunterschiede ΔE an KF_18 nach der Dekontaminierung mittels Kompressen mit Arbocel und Siedegrenzbenzin (100-140 °C).	113
Tab. 51: Farbunterschiede ΔE an KF_34 nach der Dekontaminierung mittels Kompressen mit Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100-140 °C).....	113
Tab. 52: Farbunterschiede ΔE an KF_19 nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂	113
Tab. 53: Farbunterschiede ΔE an KF_28 nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂	113
Tab. 54: Farbunterschiede ΔE an KF_33 nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂	113
Tab. 55: Farbunterschiede ΔE an L_17 nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂	113
Tab. 56: Farbunterschiede ΔE an L_22 nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂	113
Tab. 57: Farbunterschiede ΔE an L_33 nach der Dekontaminierung mit sup. CO ₂	113
Tab. 58: Mittelwerte der Farbunterschiede am Engelkopf nach 1. bzw. 2. Extraktionszyklus.....	114
Tab. 59: Mittelwerte der Farbunterschiede ΔE am Engelkopf nach 3. Extraktionszyklus.	115
Tab. 60: Ultraschallgeschwindigkeiten am Engelkopf vor der Behandlung mit Dichlormethan.	115
Tab. 61: Ultraschallgeschwindigkeiten am Engelkopf nach 1. Extraktionszyklus.	116
Tab. 62: Ultraschallgeschwindigkeiten am Engelkopf nach 2. Extraktionszyklus.	117

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AP	Arbeitspaket
Az	Aktenzeichen
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
bes.	besonders
BK	Bohrkern
CT	Computertomographie
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
EB	Eisenbahnschwelle
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EnKo	Engelkopf
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
FA	nach Fassungsabnahme
FFT	fast Fourier transform
FRM	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot-Spektrometer
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
GZ	Gewandzipfelteil
h	Stunde
HfBK	Hochschule für Bildende Künste
IHD	Institut für Holztechnologie Dresden
KF	Kiefer
LD	Linde

LfD	Landesamt für Denkmalpflege
li.	links
liOF	linke Oberfläche
lsg.	Lösung
ND	nach der Dekontaminierung
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
reOF	rechte Oberfläche
REM-	Rasterelektronenmikroskop
RF	Rathgen-Forschungslabor
SMB	Staatliche Museen zu Berlin
STABW	Standardabweichung
s. u.	siehe unten
sup.	superkritisch
Tab.	Tabelle
TRGS	Technische Regel für Gefahrstoffe
TU	Technische Universität
TS	Trockensubstanz
UMSICHT	Umwelt-, Sicherheit-, Energietechnik
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VK	Vakuumtränkung

1 Zusammenfassung

Im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes Az 30165 wurde an einer Lösung zur Verringerung der öligen Schadstoffbelastung kirchlicher Holzobjekte geforscht, die in der Vergangenheit mit dem karzinogenen und umweltschädlichen Carbolineum behandelt wurden. Die Projektleitung wurde dem Rathgen-Forschungslabor – Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz übertragen. Weiterhin waren M. Eisbein vom LfD Sachsen und A. Unger im Beirat tätig. In Zusammenarbeit mit der BAM, dem LfD Schleswig-Holstein, der HfBK Dresden, dem Landeskirchenamt der Evangelisch-Lutherischen Kirche in Norddeutschland und dem Restaurator Markus Freitag aus Kiel wurde der Ist-Zustand der demontierbaren Holzobjekte des Pilotobjektes des Reyer-Epitaphs der St. Laurentius Kirche zu Tönning analysiert und mögliche Dekontaminierungsverfahren untersucht. Sowohl die Originalfassung von 1704 als auch die Überarbeitung von 1903 wurden als Vergoldung sowie Farbpartien in öligem Bindemittelsystem auf einer leimgebundenen Kreidegrundierung ausgeführt. Die Barockfassung ist stark und die Überfassung partiell durch das Carbolineum beeinträchtigt. Die mit GC-MS ermittelten Hauptbestandteile des Carbolineums im Reyer-Epitaph sind Phenanthren bzw. Anthracen, Fluoranthren sowie Pyren. Im Inneren der Skulptur liegt das Carbolineum in flüssigem Zustand vor, sodass neben den Hauptbestandteilen auch die niedrigsiedenden PAKs vorhanden sind. Die Röntgen-CT und die lichtmikroskopischen Untersuchungen haben bewiesen, dass das ursprüngliche Holz stark durch Insektenfraß geschädigt ist (geschätzt 70 - 80 % des Holzvolumens). Aufgrund der freien Gefäßlumina sowie des dichten, verzweigten Fraßgangnetzes penetriert und diffundiert das Extraktionsmittel sehr gut in bzw. durch das Holz. Der mit der Soxhlet-Extraktion ermittelte Carbolineumgehalt im Originalholz betrug 38 - 46 %.

Die Tests an Originalfragmenten zeigten, dass eine Reduzierung der Carbolineumbelastung durch Lösungsmittelextraktionen möglich ist: Am besten geeignete Dekontaminierungsverfahren waren die kurzzeitige Extraktion mit 1,3-Dioxolanlsg. mit einer 29%igen Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug sowie die Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage am Zoologischen Institut der Universität Hamburg mit einer ca. 40 %igen erzielten Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug. In beiden Fällen wurde die ölgebundene Fassung durch Quellung beschädigt. Sowohl die Extraktion mit superkritischem CO₂ als auch die Dekontaminierung mit Kompressen mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) erreichten eine Gewichtsreduktion von 3 % bzw. 7 %. Die sechsmalige Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) erzielte eine Verminderung des Gewichtes durch Carbolineumentzug von 16 % und beeinträchtigte nicht die Fassung.

An einem Engelkopf des Pilotobjektes wurde das am besten geeignete Verfahren bezüglich des höchsten Dekontaminierungsgrades angewendet: Mittels 37-tägiger Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan ließ sich bis zu 94 % des im Holz enthaltenen Carbolineums abreichern, ohne den Holzkern zu schädigen, jedoch unter Verlust der Fassung. Die weitere Optimierung des Extraktionsmittels ergab, dass die Extraktion mit einer 5%igen 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin die ölgebundene Vergoldung nicht beschädigt und dass nach 24 Stunden eine Carbolineumabreicherung von 66 % erzielt wurde. In Zukunft sollte zur Reduzierung der Carbolineumbelastung eine Anlage, ähnlich der Knochenentfettungsanlage, die mit einem optimierten, für die Fassung schonenden Lösungsmittel bzw. –gemisch betrieben werden kann, konstruiert werden.

2 Einleitung und Zielsetzung des Projektes

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer kompatiblen Lösung zur Verringerung der öligen Schadstoffbelastung kirchlicher Holzobjekte, die in der Vergangenheit mit Carbolineum behandelt wurden.

Liturgische Holzobjekte wurden im Laufe der Zeit durch Schädlingsbefall, wie Insekten, Pilze und Mikroorganismen, teilweise mit sukzessivem Verlust der ursprünglichen Materialität und somit ihrer multiplen Werte zerstört. Carbolineum, eine Mischung verschiedener Teeröle, welche durch Destillation aus Steinkohleteer gewonnen werden, wirkt sowohl insektizid als auch fungizid und deshalb auch bei extremer Witterungsexposition fäulnishemmend.^[1] Daher wurde Carbolineum früher als Holzschutzmittel verwendet. Heute ist das schwarzbraune, ölige Carbolineum aufgrund seines Gehalts an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als karzinogen und umweltschädlich eingestuft und seine Verwendung deshalb verboten.^[2]

Um 1900 fand Carbolineum als insektizider Schutzanstrich auch Anwendung im Bereich sakraler Ausstattungen.^[3] 1903 wurde zum Beispiel das barocke Reyer-Epitaph der St. Laurentius Kirche in Tönning, Schleswig-Holstein (1704) mit dem Imprägniermittel Carbolineum gegen weiteren Schädlingsbefall behandelt, mit anschließender Neufassung (Abb. 1).



Abb. 1: Reyer-Epitaph der St. Laurentius Kirche in Tönning.

Die demontierbaren Anbauteile wie die Schnitzornamentik und die figürliche Ausstattung wurden mit dem Holzschutzmittel Carbolineum unter Vakuum getränkt und das Grundgerüst des Epitaphs wurde angestrichen. Bis heute wird das Carbolineum in Form kleiner Tröpfchen an der Fassungsoberfläche „ausgeschwitzt“ und verursacht massive ästhetische Beeinträchtigungen der ursprünglichen Polychromie sowie großflächige Dunkelfärbungen (Abb. 2).



Abb. 2: Schadensbild durch Carbolineumpenetration an der Figur des Salvators und des Engels.

Die Neufassung aus dem Jahre 1903 erfolgte direkt auf der Carbolineum behandelten originalen Barockfassung. In der Zeit nach der Neufassung von 1903 kam es aufgrund des beeinträchtigten äußeren Erscheinungsbildes bereits 1956 zu einer Restaurierung mit partiellem Abtrag der durch Carbolineumpenetration verschwärzten Fassungspartien und zur Ausbesserung der betroffenen Bereiche. Das heutige Aussehen des Epitaphs entstammt also weitgehend der Neufassung aus dem Jahre 1903 mit partiellen Überarbeitungen der hellen Inkarnate und der Vergoldung aus dem Jahr 1956. Die barocke Originalfassung hat sich in Teilen unter der Überfassung von 1903 erhalten, ist aber durch die Carbolineumpenetration stark geschädigt.

Der Restaurierungsversuch an dem Epitaph aus dem Jahre 1956 zeigte nur kurzfristigen Erfolg. Es kam trotz Abtrag und Erneuerung betroffener Fassungsschichten stets zu neuen Verfärbungen aufgrund der Migration von Carbolineumbestandteilen an die Fassungsoberfläche.

Im Rahmen des Forschungsprojektes sollten Möglichkeiten zur Reduzierung der Carbolineumbelastung in Hinblick auf die Gesundheitsschädlichkeit und Ästhetik der Fassungsoberfläche für ausgewählte denkmalgeschützte Holzobjekte gefunden werden.

Da bisherige Restaurierungsversuche, trotz Abtragung der mit Carbolineum getränkten Grundier- und Farbschichten und zusätzlicher Maskierung des Trägermaterials mit Isolieranstrichen nur kurzfristigen Erfolg zeigten, sollte das Projekt anhand der Analysen der Veränderungen durch den Carbolineumeintrag bzw. dessen Verteilung an den Proben des Reyer Epitaphs grundlegende Erkenntnisse zum Langzeitverhalten der historischen, bereits seit über einem Jahrhundert migrierenden Carbolineumapplikationen liefern. Zudem sollten Möglichkeiten zur Reduktion der Carbolineumbestandteile aufgezeigt werden. Dabei sollten Verfahren, bei denen Lösungsmittel verwendet werden, zur Anwendung kommen. Diese können aufgrund von Quellvorgängen der Bindemittel negative Auswirkungen auf die Fassungen haben. Aus Sicht der Denkmalpflege sollte die Fassung jedoch nicht von vorne herein vollständig aufgegeben werden. Es kann sich aber auch herausstellen, dass eine stark kontaminierte Fassung nicht gehalten werden kann und in Teilen neu aufgebaut bzw. rekonstruiert werden muss. Das bedeutet auch, dass Fassungsbestand, dessen Erhalt gelingt, in die Rekonstruktion integriert werden sollte.

Hier gilt es zu ermitteln, wie tief das Steinkohlenteeröl in den Holzträger eingedrungen und dort verteilt ist. Dabei sollten Neutronen- und Röntgen-CTs in Kooperation mit der BAM zum Einsatz kommen.

Weiter sollte herausgefunden werden, welche praktikablen Maßnahmen zur Reduzierung des Carbolineumeintrags in Hinblick auf den Erhalt der vorhandenen Substanz erreicht werden können. Aufgrund möglicher Veränderungen der Holzfestigkeit, die auf den Carbolineumeintrag zurückzuführen sind und eventuell bei einer Dekontaminierung zu einer Destabilisierung führen können, sollten geeignete Festigungsmaßnahmen gefunden werden.

Im Rahmen des Projekts sollten die Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen an ausgewählten Holzobjekten des Reyer-Epitaphs in Tönning durchgeführt werden (koordiniert durch das Landesamt für Denkmalpflege Schleswig-Holstein). Nach erfolgreichem Projektabschluss sollte auf Grundlage der erzielten Forschungsergebnisse eine Handlungshilfe für zukünftige Kunst- und Kulturobjekte mit ähnlicher Problemdarstellung für Eigentümer, Restauratoren, Konservierungswissenschaftler und Vertreter der Denkmalbehörden zur Verfügung gestellt werden.

3 Darstellung der Arbeitsschritte

Das Projekt wurde in die folgenden Arbeitspakete untergliedert:

AP1: Kunsttechnologische Untersuchungen an Proben der betroffenen Holzobjekte aus Schleswig-Holstein

Die Fasstechnik des Reyer-Epitaphs wurde an ausgewählten Proben mittels Lichtmikroskopie, FT-IR, GC-MS, ESEM-EDX am Rathgen-Forschungslabor sowie an der Hochschule für Bildende Künste Dresden analysiert.

AP2: Analyse der Veränderungen durch den Carbolineumeintrag bzw. dessen Verteilung an Proben der betroffenen Holzobjekte aus Schleswig-Holstein

Die Identifizierung des Carbolineums im Reyer-Epitaph wurde mit der GC-MS Analyse durchgeführt. Die Carbolineumverteilung in der Holzmatrix wurde mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen (IHD) und mittels REM/EDX (TU-Dresden) dokumentiert. Die von der BAM durchgeführten Röntgen- bzw. Neutronen-Computertomographien an ausgewählten Originalobjekten sollten eine bildliche Darstellung der Carbolineumverteilung im Holz zeigen.

AP3: Synthese der Ergebnisse aus AP1 und AP2 und Tests zur Verringerung des Carbolineumeintrags an Fragmenten der betroffenen Holzobjekte aus Schleswig-Holstein bzw. modellhafte Vergleichsproben (Mock-up)

Zur höchstmöglichen Extraktion des Carbolineums aus dem Holz wurden an Originalfragmenten Soxhlet-Extraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Reduzierung der Carbolineumbelastung wurden sowohl an den Originalfragmenten als auch an modellhaften Vergleichsproben (Mock-up) verschiedene Dekontaminierungsvorversuche getestet.

AP4: Reduzierung der Carbolineumbelastung mit der geeignetsten Lösung aus AP3 und Analyse der Dekontaminierungsergebnisse

Mit den Daten aus AP3 wurde das bestgeeignete Dekontaminierungsverfahren an einem größeren Originalobjekt durchgeführt und das Ergebnis mit verschiedenen Methoden analysiert.

AP5: Festigungs- und Maskierungsversuche an Fragmenten der betroffenen Holzobjekte aus Schleswig-Holstein

Im Falle eines Verlusts der Festigkeit der Holzstruktur nach der Dekontaminierung sollten verschiedene Festigungsmittel getestet werden. Im Falle einer nichtvollständigen Carbolineumreduktion im Holzobjekt sollten Maskierungsmittel zur Anwendung kommen.

AP6: Durchführung von Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen an ausgewählten Holzobjekten des Epitaphs Reyer in Tönning

Das im AP4 dekontaminierte Beispielobjekt wird durch den Restaurator Markus Freitag konserviert und in seiner Fassung nach Originalbefund rekonstruiert.

Die zu den oben genannten Arbeitspunkten geleisteten Arbeiten werden im Folgenden wiedergegeben.

4 *Hauptteil*

4.1 AP1, AP2: Kunsttechnologischer Untersuchungen und Analyse der Veränderungen durch den Carbolineumeintrag bzw. dessen Verteilung an Proben des Reyer-Epitaphs

4.1.1 Zur Fasstechnik des Reyer-Epitaphs

4.1.1.1 Entnahmestellen der Materialproben am Reyer-Epitaph

Am Reyer-Epitaph der St. Laurentius Kirche wurden Proben durch Herrn Freitag (Restauratorenteam Simmert & Freitag) entnommen, um den Fassungsaufbau mittels FT-IR, ESEM-EDX, GC-MS, und Lichtmikroskopie analysieren zu können. Die Stellen der Probennahmen sind in Abb. 3 bis Abb. 6 wiedergegeben. Die Analysenergebnisse der Proben 1-17 sind in den Voruntersuchungsentwurfsbericht des Rathgen-Forschungslabors (2011) zu finden.^[4] Die Proben 1, 13, 18, 18a, 19, 19a werden hier repräsentativ zur Analyse des Fassungsaufbaus vorgestellt.^[5]



Abb. 3: Lokalisierung der Probennahme P1 bis P19/19a.



Abb. 4: Probe 1, vergoldetes Akanthuswerk Kartuschenrahmung Unterhang (Original und Überfassung 1903).

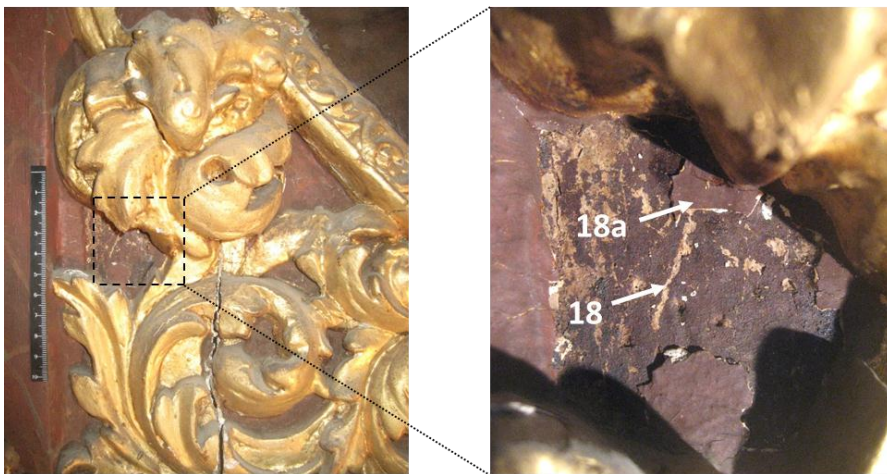


Abb. 5: Probe 18/18a, braune Marmorierung, Rücklage der Akanthusrahmung Ovalgemälde (Probe 18 Original/ Probe 18a Überfassung 1903).

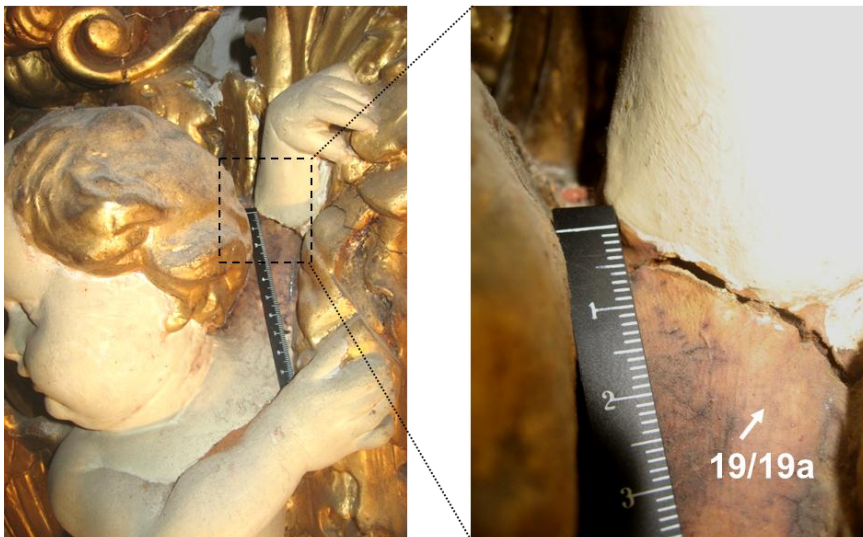


Abb. 6: Probe 19/19a, weiße Inkarnatsfassung; Unterhang Kartuschenrahmung li. Putto, li. Oberarm (Probe 19 Original/ Probe 19a Überfassung 1903).

4.1.1.2 Analyse an ausgewählten Querschliffen zum Fassungs Aufbau

Im Folgenden wird der Fassungs Aufbau an ausgewählten Querschliffen exemplarisch dargestellt:

1. Die Vergoldung von 1704 und die Überfassung von 1903 in Probe 1 (Abb. 7, Abb. 8)

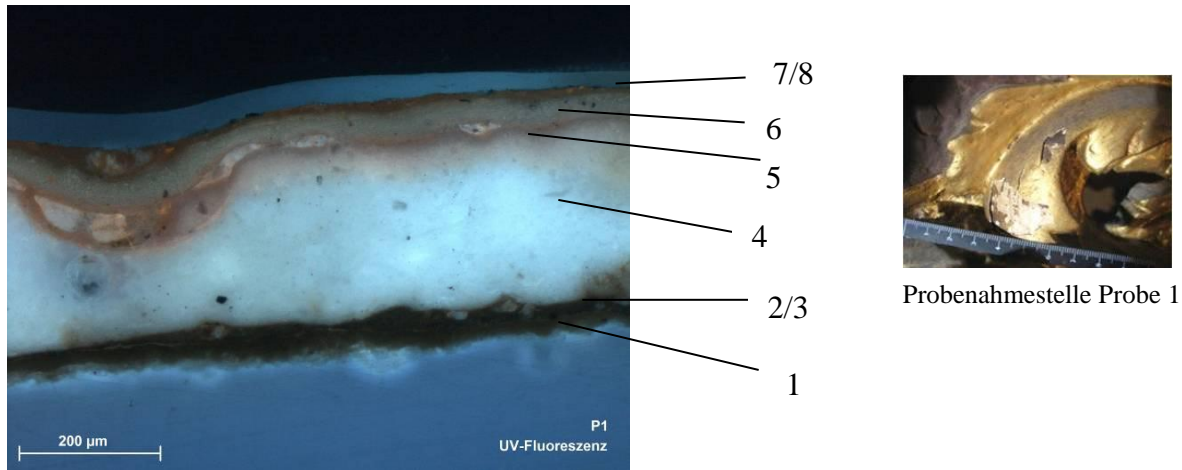


Abb. 7: Querschliff der Probe 1 im Lichtmikroskop (UV-Licht).

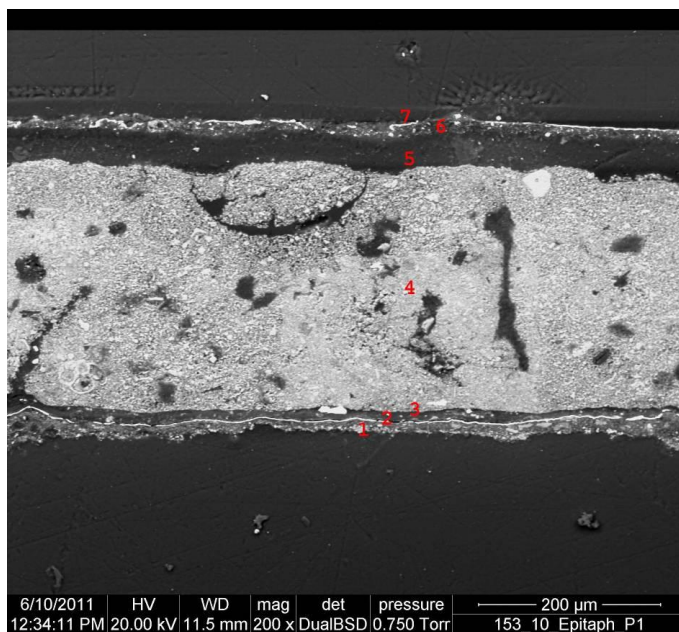


Abb. 8: Querschliff der Probe P1 im ESEM mit Schichtenfolge.

1 (Grundierung original, 1704) Proteinleim, Kreide, Carboneum; **2, 3** (Anlegesicht originale Vergoldung, 1704 + Blattgold + Schicht über dem Gold): Öl, Carboneum, Kolophonium, Schellack, Kreide, Tonmineral (Bolus); **4** (Grundierung 1903): Proteinleim, Kreide, Bolus; **5** Schellackisolierung; **6** Zwischenschicht: Leim, etwas Kreide; **8, 7** (Anlegesicht Vergoldung 1903): trocknendes Öl, Schellack.

In Teilen der Vergoldung ist folgender Schichtenaufbau festzustellen: Über einer Kreide/Leim-Grundierung (1), die aufgrund der Imprägnierung von 1903 deutlich mit Carboneum getränkt ist, folgt das ölhaltige Anlegemittel der originalen Vergoldung (2). Die Vergoldung ist im Querschliff aufgrund der starken Verdunklung durch das Carboneum zwar nicht erkennbar, sie ist jedoch an anderer Stelle im Rasterelektronenmikroskop mittels EDX-Sonde deutlich sichtbar. Über dieser originalen Goldauflage folgt die Fassung von 1903 mit einer schellackhaltigen Isolierschicht (3),

darüber befindet sich eine dicke leimgebundene Grundierungsschicht (4), die wiederum mit Schellack (5) abgesperrt wurde. Unter der ölhaltigen Anlegesicht (7) der Goldauflage von 1903 (8) befindet sich noch ein zweiter Leim/Kreide haltiger Auftrag (6).

2. Das Inkarnat von 1704 und die Überfassung von 1956 an der Probe 19 (Abb. 9, Abb. 10)

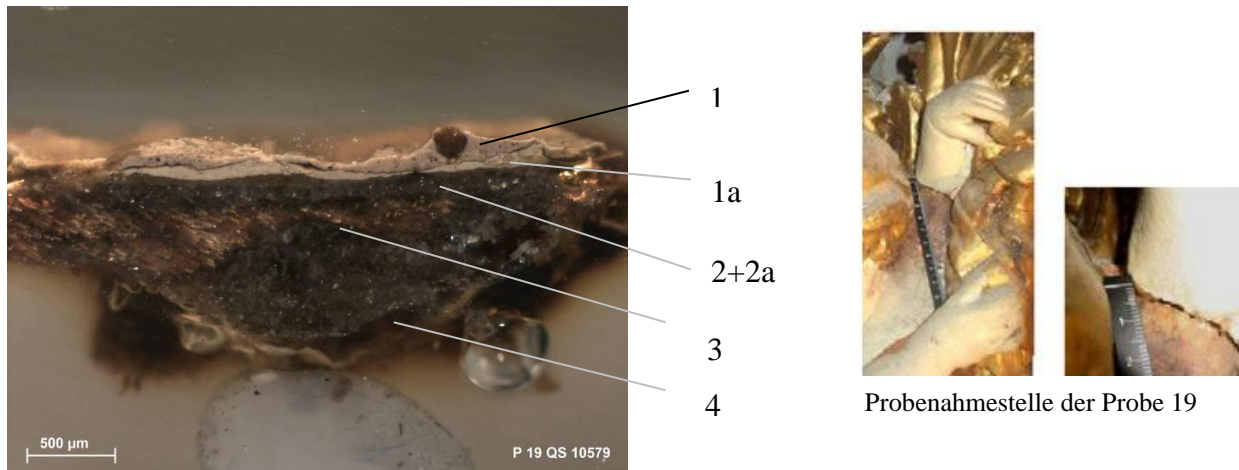


Abb. 9: Querschliff der Probe 19 im Lichtmikroskop.

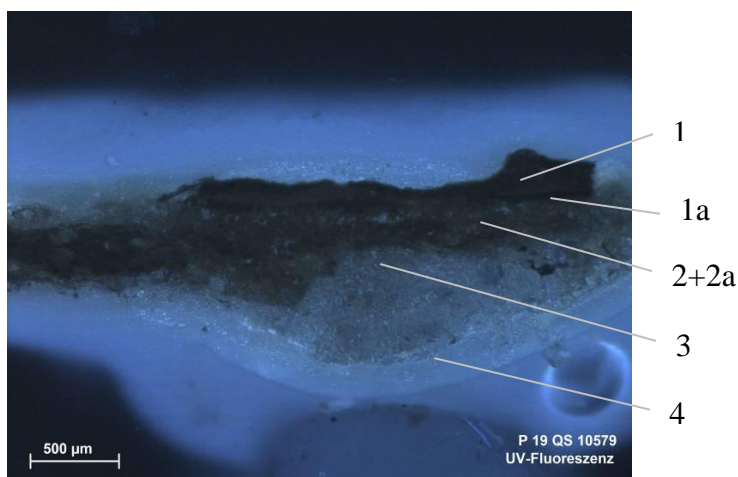


Abb. 10: Querschliff der Probe 19 im Lichtmikroskop (UV-Fluoreszenz).

1 (Malschicht gebrochen weiß, Retusche/Übermalung, 1956): Zinkweiß, Zinkcarboxylate, trocknendes Öl, Carbolineum, Kolophonium; **1a** (Malschicht weiß, original, 1704): Bleiweiß, trocknendes Öl, Carbolineum, Kolophonium; **2+2a** (Grundierungsschichten, 1704): Kreide, Hinweis auf Protein, sehr wenig Öl, Carbolineum, Kolophonium; **3** Holz (stark Carbolineum getränkt); **4** Proteinleim.

Über einer relativ starken Leimschicht (4) (möglicherweise Festigungsmittel und Vorleimung des Holzes) sind Reste carbolineumgetränkten Holzes (3) zu erkennen. Hierauf folgen zwei Kreide-Leim-Grundierungen (2+2a), die etwas ölhaltig sind (Das an dieser Probe gefundene Kolophonium könnte gemeinsam mit dem Carbolineum appliziert worden sein). Die originale Inkarnatschicht (1a) enthält Bleiweiß und Öl. An der Probe ist noch eine Überfassung (1) erkennbar, die aufgrund des Zinkweißgehaltes einer Restaurierung von 1956 zugeordnet wird.

3. Das Inkarnat von 1903 in Probe 19a (Abb. 11, Abb. 12)

Über einer Leim-Kreide haltigen Grundierungsschicht (3), die im Zuge der Restaurierung 1903 aufgebracht wurde, ist wieder die Schellackisolierung mit der darüberliegenden leimhaltigen Schicht (2) erkennbar. Das Inkarnat (1) ist bleiweißhaltig und durch Pigmentveränderung oberflächlich verbräunt (Bleiweißschwärzung).



Probenahmestelle der Probe 19a

Abb. 11: Querschliff der Probe 19a im Lichtmikroskop.

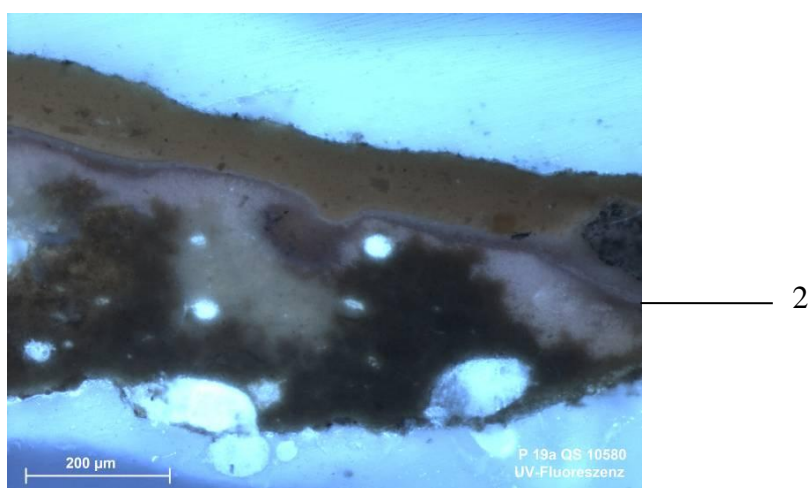


Abb. 12: Querschliff der Probe 19a im Lichtmikroskop (UV-Fluoreszenz).

1 (Malschicht Inkarnat): trocknendes Öl, Carbolineum, Kolophonium, Bleiweiß (oberflächlich verbräunt), Bariumsulfat; **2** Schellack und Leimschicht; **3** (Grundierung): Kreide, Protein, Carbolineum, Kolophonium.

4. Die originale Marmorierung Probe 18 (Abb. 13, Abb. 14)

Eine relativ starke Proteinleimschicht (5) wird bedeckt von einer Grundierschicht (4), die neben Kreide noch Tonmineral (weißen Bolus) als Pigment bzw. Füllstoff enthält. Wie im Falle anderer Proben folgt dieser Grundierung eine Schellackisolierung (3) mit anschließender Proteinleimschicht (2). Die rotbraune Malschicht (1) ist in zwei Farbaufträgen aufgebracht, wobei die untere etwas dunkler im Ton ist.

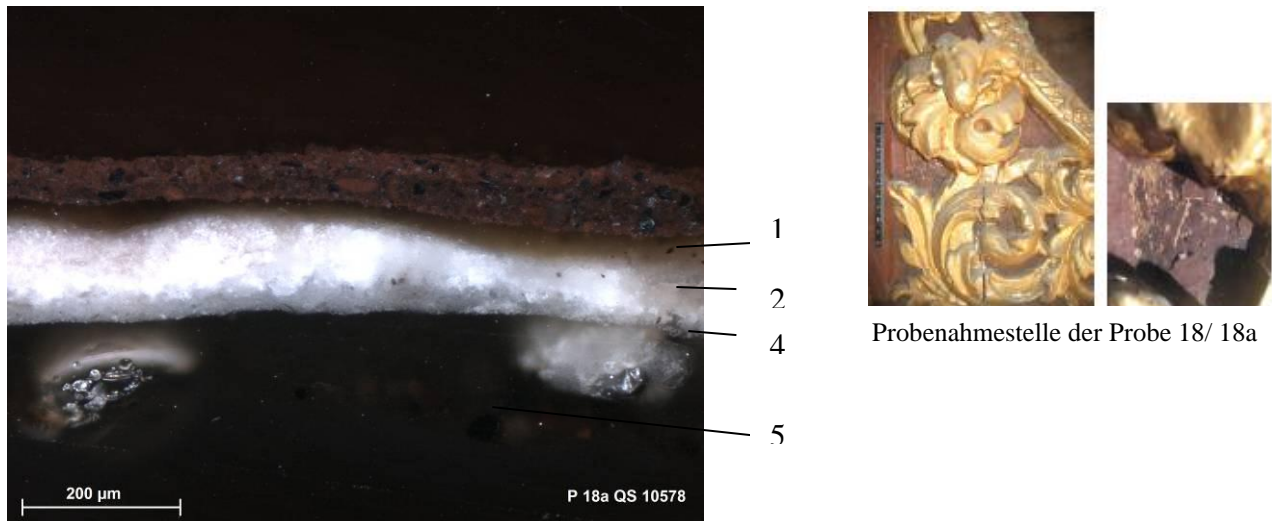


Abb. 13: Querschliff der Probe 18 im Lichtmikroskop.

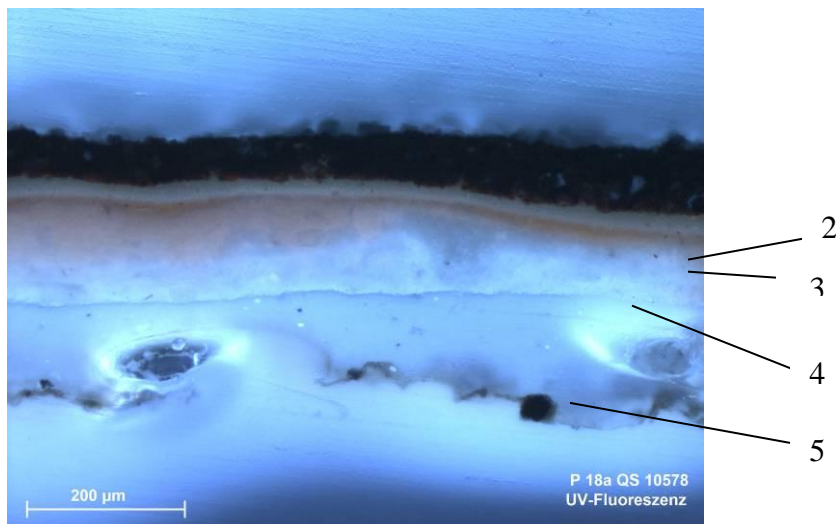


Abb. 14: Querschliff der Probe 18 im Lichtmikroskop (UV-Fluoreszenz).

1 (zwei braune Malschichten, Marmorierung 1903): trocknendes Öl, Carbolineum, Hinweis auf Protein; **2** Hinweis auf Protein, wenig Kreide, **3** Schellack; **4** (Grundierung): Protein, Tonmineral (weißer Bolus), Kreide, wenig Öl, Schellack; **5** Protein.

4.1.1.3 Zusammenfassung der Analyseergebnisse und deren maltechnische Interpretation

Sowohl die Originalfassung von 1704 als auch die Überarbeitung von 1903 ist für die Vergoldung sowie für die Farbpartien in öligem Bindemittelsystem auf einer leimgebundenen Kreidegrundierung ausgeführt (Tab. 1). Die festgestellten Schellackaufträge dienen im Original der Isolierung und damit der Saugkraftregulierung der Leim-Kreide-Grundierung für die aufzubringende Ölfassung.

Die für die Überarbeitung von 1903 analysierten Schellack-, Kolophonium- und Leimaufträge dienen neben der Isolierung des Leim-Kreide-Grundes wahrscheinlich der Maskierung des mit Carbolineum imprägnierten Originals gegen die nachfolgende Überfassung.

Tab. 1: Zusammenfassung der Analyseergebnisse und deren maltechnische Interpretation.

	Originalfassung 1704 Proben 1/18/19	Überfassung 1903 Proben 1/18a/19a	Restaurierung 1956
Grundierung	Kreide leimgebunden Schellackisolierung	Kreide mit Boluszusatz Schellack/Kolophonium als Isolierung bzw. Maskierung	
Inkarnat, weiß	Bleiweiß ölgebunden Kolophoniumzusatz	Bleiweiß/Lithophone ölgebunden Kolophoniumzusatz	Zinkweiß ölgebunden Kolophoniumzusatz
Architekturfassung, marmoriert	Tonmineral (Erde), ölgebunden Diterpenharzzusatz	Ocker, ölgebunden (Hinweis auf Protein möglicherweise vom Ableimen des Kreidegrundes)	
Anlegemittel Blattgoldauflage	trocknendes Öl Kolophoniumzusatz	trocknendes Öl	

Die weiße Inkarnatsfassung ist im Original mit Bleiweiß pigmentiert. Für die Überfassung von 1903 wurde neben Bleiweiß Bariumsulfat (Hinweis auf Lithopone) analysiert. Die partiellen Überarbeitungen einer Restaurierung von 1956 sind in Zinkweiß ausgeführt.

Als Bindemittel der rotbraun marmorierten Architekturräumung des Epitaphs wurde in dem Original trocknendes Öl mit Diterpenharzzusatz und für die Neufassung 1903 nur trocknendes Öl festgestellt. Das Anlegemittel für die Blattgoldauflage ist für das Original und die Überfassung ölbasiert. Der sowohl für das Original als auch für die Überarbeitung festgestellte Kolophoniumzusatz (Destillationsrückstand aus Kiefern balsam) diente als Trocknungsbeschleuniger für das Anlegemittel.

4.1.2 Neutronen- bzw. Röntgen-Computertomographien am Reyer-Epitaph

4.1.2.1 Einleitung

Durchstrahlungsverfahren dienen dem zerstörungsfreien Einblick ins Innere von Objekten, d. h. sie müssen nicht physisch geöffnet werden. Im Zusammenhang mit dem Untersuchungsgegenstand in diesem Projekt wird die Möglichkeit geboten, vor mechanischen Eingriffen die inneren Strukturen offenzulegen. Es ist keineswegs davon auszugehen, dass die Tränkungs-substanz Carbolineum homogen im ganzen Objekt verteilt vorliegt. Darauf weist schon das fleckenhafte Auftreten mit sehr unterschiedlichen Intensitäten auf den Oberflächen hin. Darüber hinaus kann auch nicht davon ausgegangen werden, dass ein Objekt aus einem einzigen Stück gefertigt wurde. Besonders bei einer restaurierten Holzstatue muss angenommen werden, dass schadhafte Teile ausgetauscht worden sein können. Ein Einblick ins Innere sollte über zwei Eigenschaften Auskunft geben: über den inneren Aufbau des Objektes und die Materialdichteverteilung, die Hinweise auf lokale Konzentrationsunterschiede des Tränkungs-mittels geben könnte. Eine einfache Röntgenaufnahme kann diesen Ansprüchen nicht

gerecht werden, da diese nur ein Schattenbild übereinander gelagerter Strukturen mit unterschiedlichen Schichtdicken liefert. Aufschluss über die räumliche Anordnung struktureller Details und der Materialdichte an jedem einzelnen Ort des Objektes kann nur eine Tomographie geben.

Weiter ist zu klären, welches Durchstrahlungsverfahren für die Aufgabenstellung das geeignete ist. Röntgenstrahlen werden proportional zur Elektronendichte absorbiert, die wiederum mit der Kernladungszahl der enthaltenen Elemente korrespondiert. Holzobjekte bestehen ebenso wie das zu lokalisierende Carbolineum aus Kohlenwasserstoffen. Vom Material her ist kein großer Absorptionsunterschied zwischen der Imprägnierung und dem Grundmaterial zu erwarten. Anders verhält es sich mit der Neutronenstrahlung, die vorwiegend von leichten Elementen und insbesondere von Wasserstoff absorbiert wird. So sind, wie später zu sehen ist, eingebrachte Nägel und dünnere Schrauben im Neutronenbild nicht erkennbar, mit Ausnahme einer von außen sichtbaren eingeschraubten, etwas korrodierten Halterungsöse. Einen deutlichen Dichteunterschied zwischen einem Röntgen- und Neutronendurchstrahlungsbild war in der Aufnahme eines mit Harz getränktem Holzstückchens zu erkennen.^[6] Das Röntgenbild zeigte klar und deutlich die Jahrringstrukturen, das Neutronenbild die Dichteverteilung. Dieses Ergebnis veranlasste die Einbeziehung der Untersuchungen mit Neutronen.

Folgende Objekte vom Reyer-Epitaph aus der St. Laurentius-Kirche wurden radiologisch untersucht (Abb. 15): Der liegende Engel aus der rechten Seite von der Krönung, die Assistenzfigur von der linken Seite, das Schädelmodell vom unteren Rand des Gemäldes und ein abgebrochener Gewandzipfel.



Abb. 15: Der Reyer-Epitaph in der St. Laurentius Kirche und ausgewählte untersuchte Objekte.

Es werden zu den einzelnen Objekten jeweils zuerst die Neutronenaufnahmen gezeigt, dann die Bilder, die mit Röntgenstrahlen gewonnen wurden. Später erfolgt eine direkte Gegenüberstellung

der Ergebnisse aus beiden Techniken. Die Darstellung der Ergebnisse ist nach folgenden Gesichtspunkten gegliedert: Als erstes werden die Durchstrahlungsbilder gezeigt, die bei den größeren Objekten aufgrund des beschränkten Gesichtsfeldes aus mehreren Aufnahmen zusammengesetzt sind. Diese geben nur unzureichend Auskunft über lokale Stoffverdichtungen oder über den inneren Aufbau. Deshalb folgen danach die Darstellungen aus den Untersuchungen mittels der CT. Diese ließen sich auch zu Längen- und Volumenbestimmungen auswerten, über deren Ergebnisse im dritten Teil berichtet wird.

4.1.2.2 Radiographische Aufnahmen in der Übersicht

Zunächst wurden mit beiden Techniken, der Neutronen- und der Röntgendurchstrahlung Aufnahmen angefertigt, die im Grunde genommen Schattenbilder des gesamten Inhaltes darstellen. In den Neutronenaufnahmen (Abb. 16, NECTAR im FRM II, aus Einzelaufnahmen zusammengesetzt) waren die sichtbaren Muster vor allem auf die durchdrungenen Schichtdicken im Objekt zurückzuführen. Bei genauerem Hinsehen war die Halteöse auf der Rückenseite zu erkennen, weiterhin ein Dichteunterschied am rechten Arm (Abb. 16 Mitte am linken Bildrand) zwischen dem oberen und unteren Teil. Außerdem scheinen die mit der Goldfassung des Gewandes bedeckten Bezirke dunkler als die Flächen mit dem Inkarnat, was aber hier mehr mit den darunter liegenden Schichten als mit dem metallischen Gold zusammenhängen könnte. Genaueres war erst in den dreidimensionalen Bildern zu erkennen, die mittels der Computertomographie gewonnen wurden (s. u.).



Abb. 16: Neutronenradiographie der Assistenzfigur.

Die in der Abb. 17 gezeigten Röntgenaufnahmen zeigen links die unbearbeiteten Bilder, rechts die gleichen nach einer Bandpassfilterung zur besseren Erkennbarkeit der strukturellen Details. Hier fallen andere Dinge auf, vor allem treten die metallischen Nägel in Erscheinung. Deren Schatten sowie andere Feinheiten der inneren Strukturen konnten mit Hilfe der (sich automatisch einstellender) Bandpassfilterung noch deutlicher im Bild hervorheben (Abb. 17 rechte Seite). Einzelheiten des inneren Aufbaus lassen sich besonders in den dickeren Bezirken aufgrund von Überlagerungen nicht erkennen. Dies ist erst mit einer CT möglich (s. u.). Unterschiedliche

Materialien sind nicht zu sehen, d. h., ersetzte Figurenteile sind nur ansatzweise für den Kopf zu erkennen.

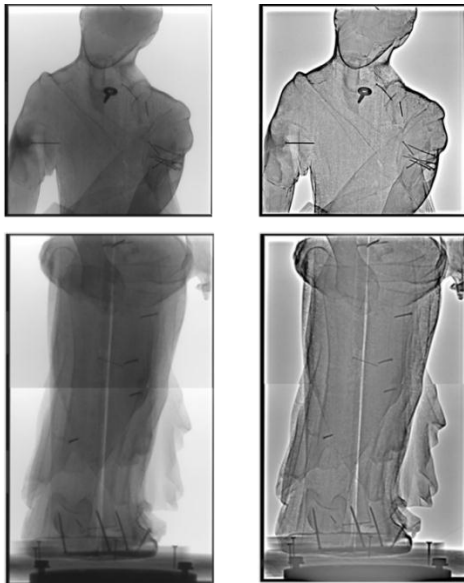


Abb. 17: Durchstrahlung in frontaler Richtung: Röntgenaufnahmen, ungefiltert (links) und nach Bandpassfilterung (rechts).

Ein gleiches Bild zeigt die Engelsfigur im zusammengesetzten Neutronenbild (Abb. 18), in der die auffälligsten Muster durch die durchdrungenen Schichtdicken im Objekt aus der jeweiligen Blickrichtung zu erklären sind.



Abb. 18: Durchstrahlung der Engelsfigur mit Neutronen.

Auch hier treten erst in der Röntgenaufnahme die Nägel und Schrauben im Inneren des Objektes in Erscheinung. Da dies die hervorstechenden Merkmale im Röntgenbild waren, wurden die Darstellungen in der Abb. 19 auf die bandpassgefilterten Bilder beschränkt (Abb. 19). Auch hier sind die inneren Strukturen im Detail noch nicht erkennbar, es sind aber die Lagen der Nägel durch die verschiedenen Aufnahmerichtungen von vorne, leicht gedreht und aus der Seite erkennbar.



Abb. 19: Röntgenradiographie (mit Bandpassfilter bearbeitet) der Engelsfigur aus verschiedenen Richtungen.

Von der Schädelfigur wurde eine Neutronenradiographie mit den schnellen Neutronen angefertigt, wie sie im Energiebereich von 1,5 bis 2 MeV am FRM II (NECTAR-Messplatz) in Garching zur Verfügung standen (s. Methode 10.1.2). Auf den Bildern war wenig zu erkennen, obwohl es von der Objektgröße ($15 \times 10 \times 12 \text{ cm}^3$, Länge x Breite x Höhe) hätte keine Probleme geben dürfen, die Schichten bis 15 cm zu durchdringen (Abb. 20). Die schlechte Durchdringung mag hier an der Tränkung mit Carbolineum gelegen haben. Deshalb wurden mit diesem Neutronenspektrum keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Anders sah es mit noch höherenergetischen Neutronen aus, die an der PTB in Braunschweig zur Verfügung standen (s. u.).

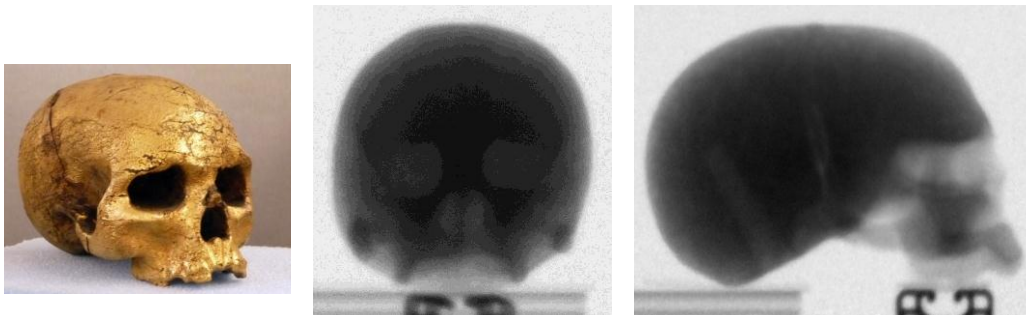


Abb. 20: Neutronenradiographie von der Schädelfigur in Längs- und Querrichtung.

4.1.2.3 Computertomographieaufnahmen der Assistenz- und der Schädelfigur

Bereits die Neutronen-CT (Abb. 21 die grauen Pfeile deuten die Blickrichtungen an) offenbarte, dass Teile der Assistenzfigur bei früheren Restaurierungsarbeiten nachträglich angesetzt waren. So wurde der aufgesetzte Kopf deutlich an der dicken Leimschicht im Hals erkennbar (Nr. 4 und 5 der Abb. 21), außerdem an dem eingesetzten Stab im unteren Halsbereich mitsamt einer Masse, mit der er eingebettet ist (Nr. 2 in der Abb. 21). Auch sind beide Arme angefügt. Eine deutliche Verdichtung ist an der vorderen Oberfläche des Halsbereiches zu erkennen, was auf eine dickere leimartige Schicht hinweisen mag. Diese war im Übersichtsbild nach einer Durchstrahlung nur aus einer Richtung (Abb. 16) nicht erkennbar. Widersprüchlich erscheinen die höheren Dichten in den

Bereichen des Inkarnates in den Längsschnitten, wie sie in den Schnittbildern 4 und 5 der Abb. 21 zu sehen sind. Eine mögliche, plausibel erscheinende Erklärung wäre, dass die Inkarnatschicht selbst, im Gegensatz zur vergoldeten, reicher an wasserstoffhaltigen Substanzen ist. Ein Unterschied könnte auch in der Grundierung im Holz bestehen, die aufgrund einer tieferen Verteilung im CT-Schnittbild ohne scharfe Grenzen so nicht erkennbar wäre. Es gibt aber auch vergoldete Bereiche, die sich in den Schnitten kontrastreich abheben wie z. B. im Schulterbereich (Schnitte 1 und 3 in der Abb. 21).

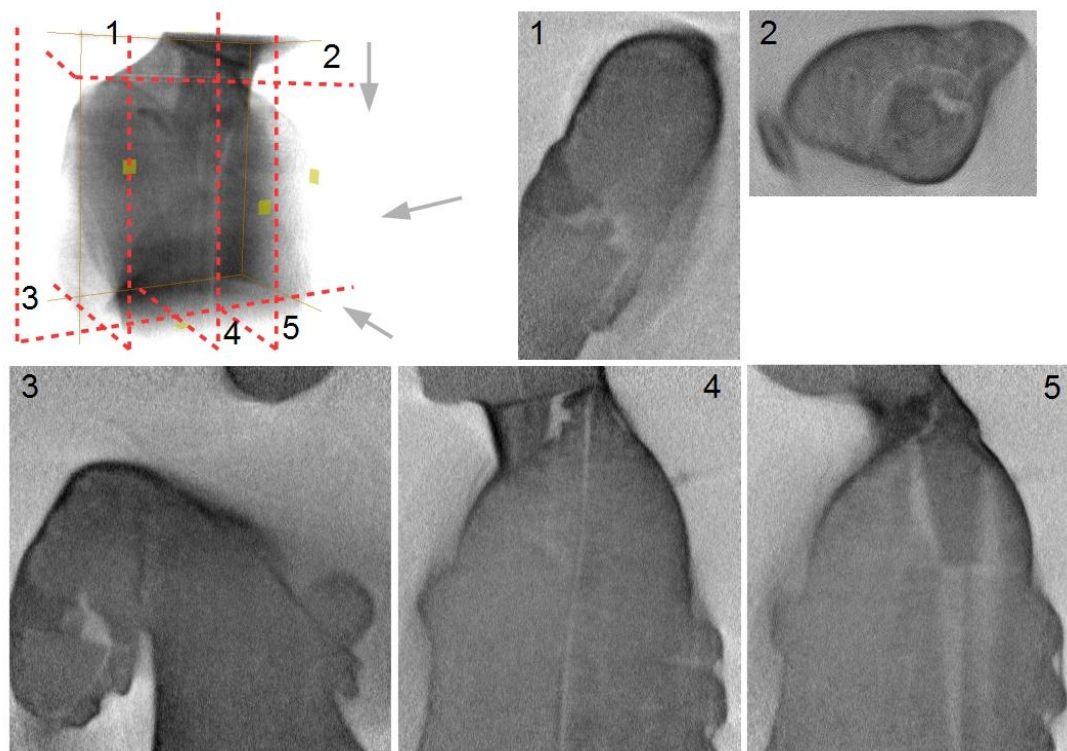


Abb. 21: Neutronen-CT der Assistenzfigur. Die Lagen der Schnitte 1 – 5 (links) und Schnittbilder in frontaler, seitlicher und axialer Sicht.

Die Ergebnisse der Röntgen-CT wurden zunächst in der Art und Weise dargestellt, wie sie ein kommerzielles Visualisierungsprogramm für dreidimensionale Daten anbietet (Abb. 22). Die Bilder sind eindrucksvoll, verraten ein sehr heterogenes Innere, aber kaum Details. Deshalb wurde auf die einfachere Darstellungsweise (Schicht für Schicht) zurückgegriffen, die mit einfachen eigenen Programmen erstellt werden konnten, wie sie in den folgenden Abb. 23 bis Abb. 25 zu sehen sind, in Schnitten jeweils durch die axiale Richtung und der Länge nach aus frontaler und seitlicher Sicht. Deutlich sind hier zusätzlich die in die Figur eingesetzten Teile zu erkennen, worüber die vorliegenden Restaurierungsberichte keine Auskunft gaben. Ausgehend vom Erscheinungsbild der Figur fällt auf, dass die vergoldeten Partien zwar fleckhaft verfärbt sind, die Inkarnatflächen aber deutlich unterschiedlich sind. Während die Hals-, Brust- und oberen Rückenbereiche deutlich geschädigt sind, weisen der Kopf und der linke Arm nahezu keine Schädigungen durch das Carbolineum auf, der linke Arm nur begrenzt an der Außenseite. Bereits in der Übersicht der Abb. 22 fällt deutlich auf, dass der Kopf aus neuem Holz mit einem axial angeordneten Haltestab nachträglich aufgesetzt ist.

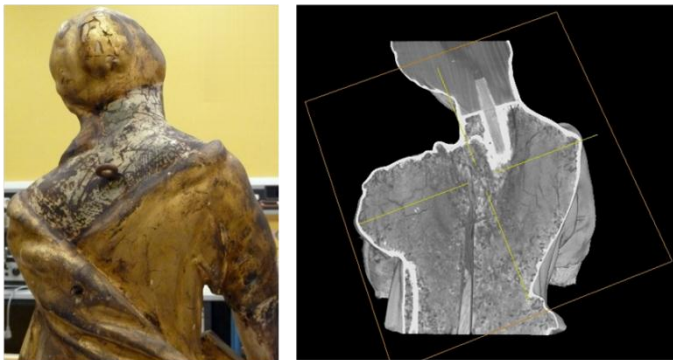
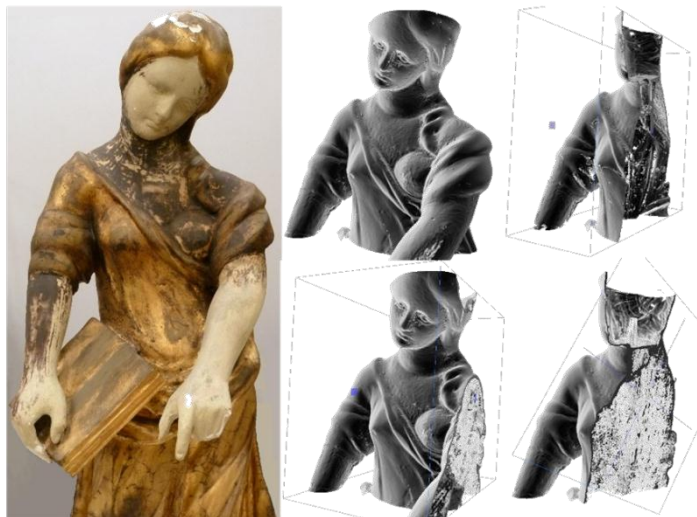


Abb. 22: Vorder- und Rückseite der Assistenzfigur (links), Isoflächen und Volumenschnitt-Darstellungen (rechts).

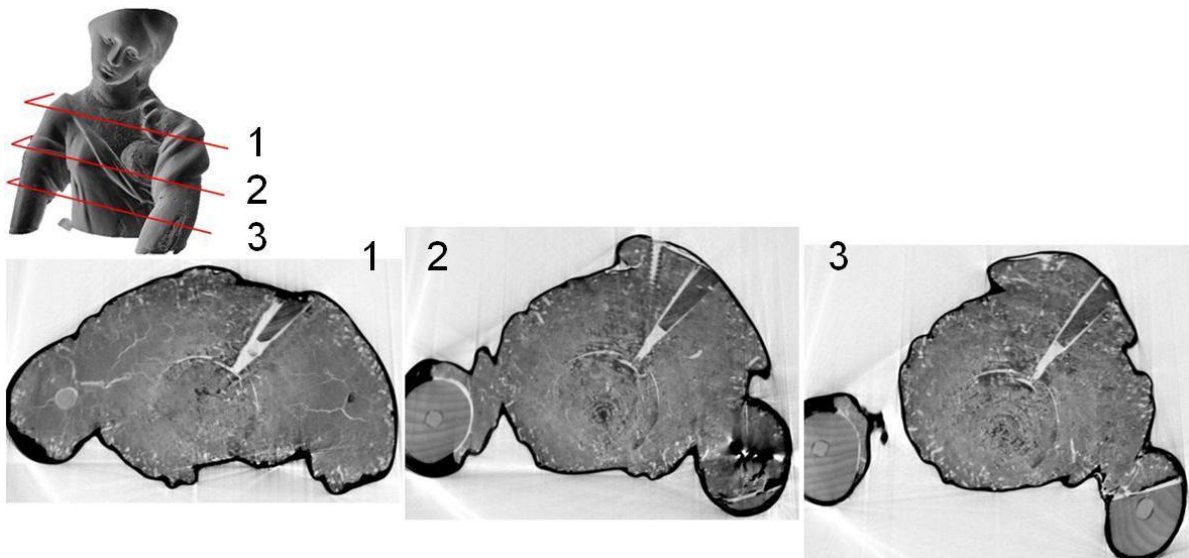


Abb. 23: Röntgen-CT: Querschnitte von oben nach unten durch die Assistenzfigur.

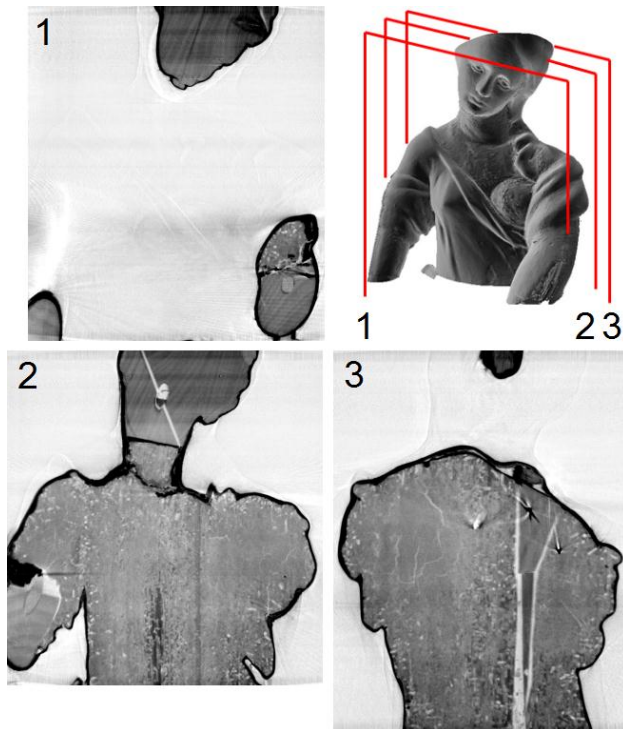


Abb. 24: Röntgen-CT: Längsschnitte durch die Assistenzfigur in frontaler Ansicht.

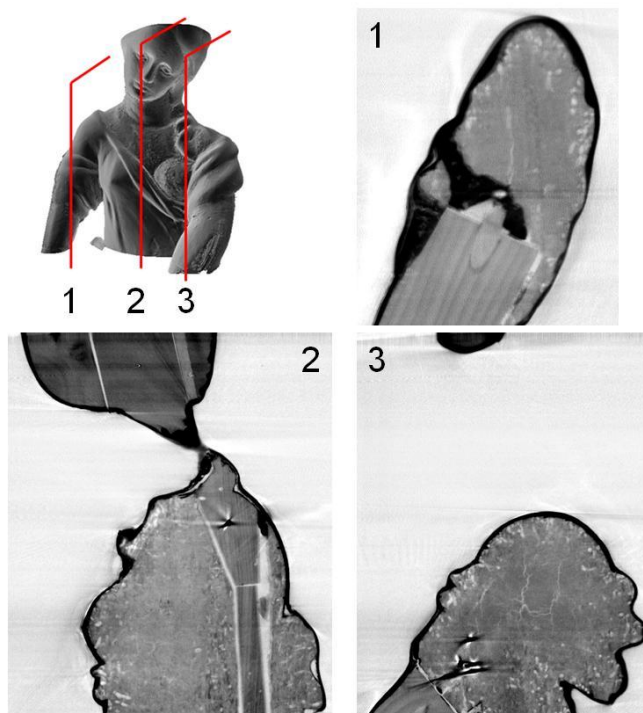


Abb. 25: Röntgen-CT: Längsschnitte durch die Assistenzfigur in seitlicher Ansicht.

An zwei ausgewählten Querschnitten durch die Assistenzfigur unterhalb des Halses konnten exemplarisch Unterschiede im Erscheinungsbild der Neutronen- und der Röntgen-CT gezeigt werden. In der Abb. 26 sind diese durch farbige Kreise gekennzeichnet. Im Zentrum (türkisfarbener Kreis) fällt auf, dass die Einbettungsmasse für den Haltestab des Kopfes deutlich im Röntgenbild zu sehen ist, nicht so sehr jedoch im Neutronenbild. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass es sich um eine calciumhaltige Substanz handeln könnte. Dieses Element absorbiert

aufgrund seiner Elektronendichte deutlich Röntgenstrahlen, wenig hingegen Neutronen. Die beiden roten Kreise zeigen weitere Strukturen, die unterschiedlich von den beiden Strahlenarten absorbiert werden. Bei der Markierung rechts oben handelt es sich offensichtlich um einen Anschnitt eines Nagels. Dafür ist aber das Anzeichen am unteren Bildrand zu groß. Deshalb wurde diese Stelle genauer untersucht (s. u. Abb. 34). Hier könnte es sich auch um einen calciumhaltigen Einschluss handeln.

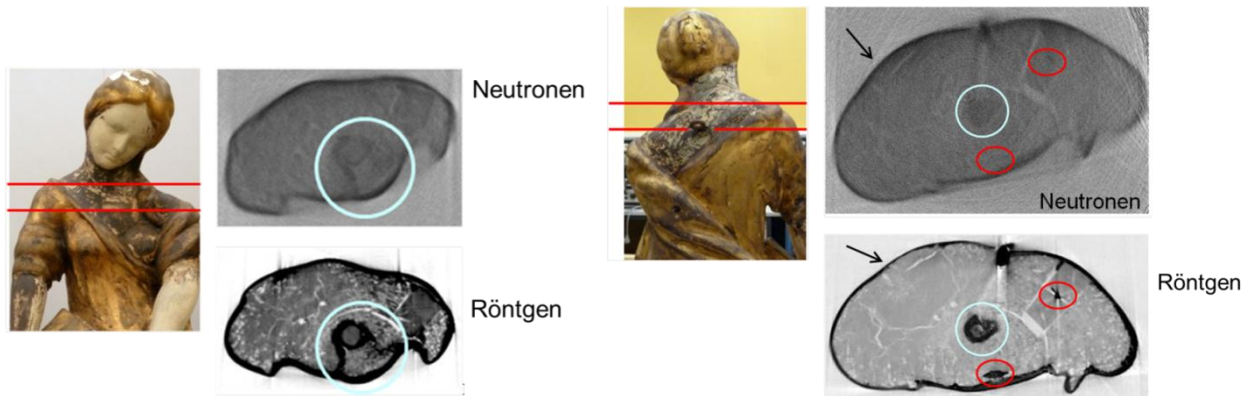


Abb. 26: Vergleich zwischen Röntgen- und Neutronen-CT ; links: nahe der Halsregion, unten: in der Höhe der Öse an der Rückenseite.

Es wurde bereits zuvor erwähnt, dass die schnellen Neutronen, die am FRM II (NECTAR-Messplatz) zur Verfügung standen, nicht ausreichten, um die Schädelfigur so zu durchdringen, dass strukturelle Einzelheiten erkannt werden konnten (Abb. 20). Anders sah es bei einer anderen Neutronenquelle mit noch höheren Energien aus, die bei der PTB in Braunschweig zur Verfügung stand (s. Methode 10.1.2). Dort konnte eine CT von dieser Figur angefertigt werden. Die Ergebnisse sind in den Abb. 27 bis Abb. 29 im Vergleich mit den entsprechenden Röntgen-CTs mit Ansichten aus den drei Raumrichtungen zu sehen. Die Lage der jeweiligen Schnitte sind in den Fotos rot gekennzeichnet.

Auffallend war, dass mit den beiden verschiedenen Techniken unterschiedliche Eigenschaften der untersuchten Probe festgestellt werden konnten. Die Schädigungen durch den Insektenfraß waren deutlich im Röntgenbild zu sehen, während im Neutronenbild konglomeratartige Materialverdichtungen erkennbar waren, für die es im Röntgenbild kein offensichtliche Pendant gab. Ob es sich um „Nester“ mit hochkonzentriertem Carbolinum handelt oder ob eine weitere Substanz eingelagert ist, konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Es wurde an der Innenoberfläche des großen Loches im Hinterkopf Schellack nachgewiesen. Ob dies mit radiologischen Verdichtungen im Zusammenhang steht, muss noch durch gezielte Probenahmen herausgefunden werden. Die rot markierten Stellen in den Querschnitten der Abb. 27 und Abb. 29 verweisen auf strukturelle Besonderheiten, d. h. Löcher mit vergleichbarem Querschnitt, aber unterschiedlicher Sichtbarkeit mit den jeweiligen Durchstrahlungstechniken.

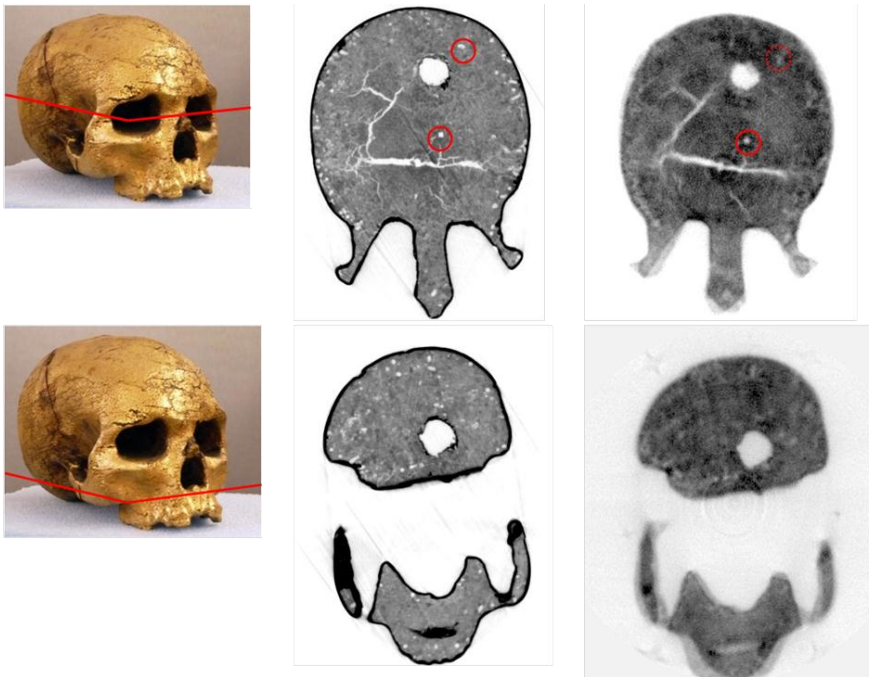


Abb. 27: Die Schnittbilder (links) ; Röntgen- (mitte) und Neutronen-CT (rechts) von der Schädelfigur im Vergleich.

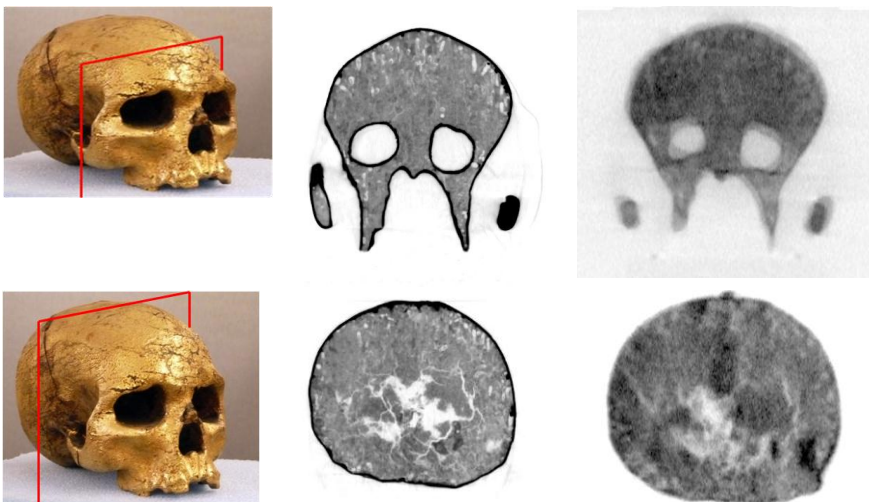


Abb. 28: Längsschnitte in frontaler Ansicht.

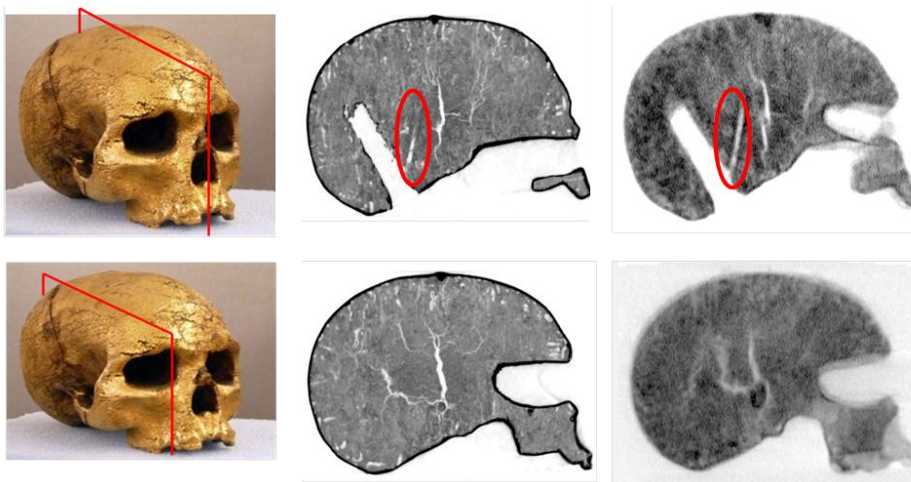


Abb. 29: Längsschnitte in parietaler Ansicht.

In der Abb. 27 wurde im oberen Querschnitt auf zwei strukturelle Besonderheiten, d. h. Löcher, hingewiesen, die zwar von vergleichbarer Größe waren, aber einmal gleichartig und einmal unterschiedlich jeweils im Röntgen- und Neutronenbild erschienen (rote Kreise). Im Zentrum der Figur handelt es sich um ein Loch, das in beiden Bildern deutlich erkennbar war. Bei dem ähnlich großem Loch, das mehr peripher am oberen Rand des Schnittes lag, war dies nicht der Fall. Es war nur im Röntgenbild gut sichtbar. Deshalb wurden beide Löcher durch mehrere Schichten hindurch verfolgt. Bei dem Loch in der Mitte handelt es sich offensichtlich um ein Nagelloch während das andere mehr am Rand von einem Insektenfraßgang herrührte. Das Nagelloch konnte auch in dem zentralen Längsschnitt in beiden Bildern in der Abb. 29 wieder gefunden werden (rote Ovale). Die Länge des Nageloches betrug über 4 cm. Zu erörtern bleibt die unterschiedliche Sichtbarkeit des Fraßloches mit den beiden Techniken. Ein Grund dafür kann darin liegen, dass die Fraßgänge noch mit Bohrmehl gefüllt waren, welches dann mit Carbolineum getränkt war. Dies konnte auch an anderer Stelle beobachtet werden: bei der Untersuchung des Gewandzipfels (vgl. Abb. 30) und beim Absägen des Engelkopfes für den Dekontaminationsversuch (vgl. Abb. 35).

4.1.2.4 Lage-, Längen- und Volumenbestimmungen

Zu den wesentlichen Aufgaben einer Computertomographie gehört nicht nur der Erkenntnisgewinn über den inneren Aufbau von Objekten, sondern auch die geometrische Lagebestimmung von bestimmten Details, d. h. dimensionales Messen. Zu den zuvor bereits markierten Punkten in der Schädelfigur in den vorangegangenen Darstellungen ist hier zunächst die Lage des Nagels im Gewandzipfel ($15 \times 8 \times 5 \text{ cm}^3$) zu erwähnen. Dieses Objekt war in sechs Teile zu schneiden. Zuvor sollte aber die genaue Lage der Nagelspitze herausgefunden werden, an der der erste Schnitt angesetzt werden sollte. Der Nagel selbst ließ sich nicht entfernen. Die genaue Lage war im CT-Bild (Abb. 30) gut zu erkennen. In der Praxis wurde die exakte Position anhand des Verhältnisses der Länge des Nagels (7 cm) zur Gesamtlänge des Objektes ermittelt. Der erste Schnitt erfolgte somit genau unter dem Nagel. Die resultierenden Gewandzipfelteile GZ_I bis GZ_VI (Abb. 31) wurden für die Dekontaminierungsversuche verwendet (s. 4.2.3).



Abb. 30: Der Gewandzipfel mit Lage des Nagels und der Schnittebene.



Abb. 31: Die Gewandzipfelteile GZ_I bis GZ_VI: Proben für die Dekontaminierungsversuche.

Nach dem Aufschneiden wurde nach den Fraßlöchern gesucht, die im CT-Schnitt deutlich erkennbar waren. Sie waren physisch nur unvollständig erkennbar, weil sie mit getränktem Fraßmehl gefüllt waren. Somit hatte man auch eine Erklärung dafür, dass nicht alle Löcher, die in den Röntgen-CT-Bildern zu sehen sind, auch in den Neutronenbildern wieder zu finden waren (Abb. 32).

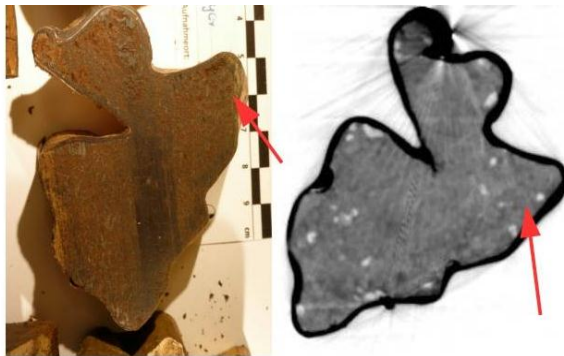


Abb. 32: Photographisches Bild (links) und Röntgenschnittbild (rechts).

Nägel waren mehrfach in beiden großen abgenommenen Figuren vorhanden, das haben bereits die einfachen Röntgenaufnahmen gezeigt (vgl. Abb. 17 und Abb. 19). In den Neutronenaufnahmen waren diese nicht zu finden, weil Metalle für Neutronen mehr oder weniger transparent sind. Die Neutronenradiographie verfolgte auch ein anderes Ziel, nämlich die Erkennung von wasserstoffhaltigen Materialien, die sich in den Neutronenbildern kontrastreich abheben. In der Röntgen-CT konnten die Nägel nicht nur erkannt, sondern auch in ihrer Lage vermessen werden, was in der Abb. 33 gezeigt ist. Um sie zu vermessen, wurden hier alle Schichten, über die sich der zu vermessende Nagel erstreckt, übereinander gelagert. In dem gezeigten Fall waren es 124 Schichten à 361 μm aus der seitlichen Sicht, 20 Schichten aus der frontalen Ansicht und fünf Schichten im Querschnitt. Der Nagel lag also praktisch waagrecht. So konnte eine Länge von 45 mm für den Nagel im Arm der Assistenzfigur an der Übergangsstelle zwischen dem Figurenkörper und dem angesetzten Arm genau in seiner Lage mit Maßen festgestellt werden. Er lag 98 mm von der Oberkante entfernt und 36 mm von der Achselhöhle. So konnte auch seine Lage im Objekt genau beschrieben werden.



Abb. 33: Lage und Länge des Nagels im Arm der Assistenzfigur in CT-Schnittschichten.

Weiterhin wurde einem markanten Anzeichen auf der Vorderseite der Assistenzfigur in Halsnähe nachgegangen, das sehr deutlich im Röntgenbild, nicht jedoch im Neutronenbild zu sehen war (vgl. Abb. 26 rechte Seite Mitte und unten). Dieses Verhalten zeigten auch alle in den CT-Schichten angeschnittenen Nägel, nur war dieses Muster am unteren Bildrand auffälliger und dicker als jene. Deshalb wurde diesem Anzeichen wieder durch Übereinanderlagern von Schichtbildern nachgegangen (Abb. 34).

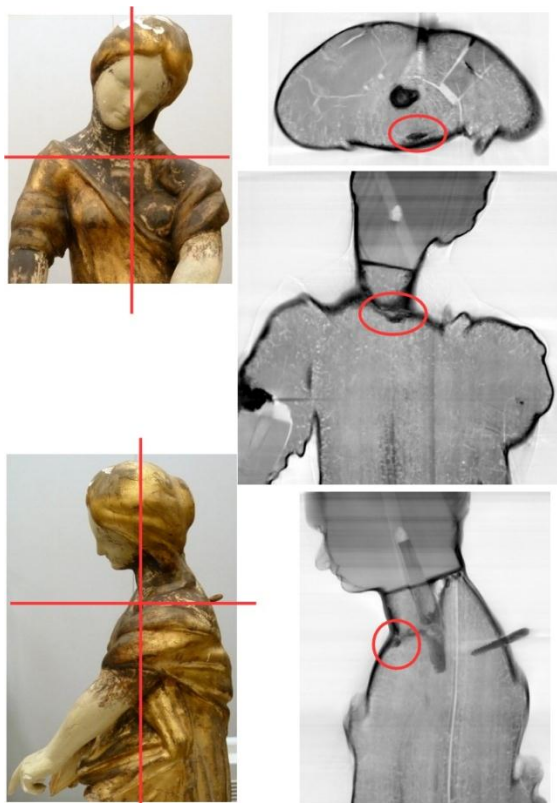


Abb. 34: Nachverfolgung eines Materialeinschlusses in der Halsnähe vorne der Assistenzfigur.

Es lag in einer Länge von 19 mm (entsprechend 52 übereinander gelagerter Schichten im Blick von der Seite) und einer Dicke von 6 mm (d. h. jeweils 17 Schichten aus axialer und frontaler Sicht) quer unter der Oberfläche unter dem Hals. Die seitliche Ansicht verrät auch eine Verbindung zur Einbettung des Haltestabes für den aufgesetzten Kopf. Interessanterweise war diese Einbettung in einem Schnitt näher am Hals gut in der Röntgen-CT zu erkennen, kaum sichtbar hingegen aber in der Neutronen-CT (vgl. Abb. 26 oben). Eine Erklärung könnte sein, dass es sich um calciumhaltiges Material handeln könnte, denn Calcium gibt einen guten Kontrast im Röntgenbild im Gegensatz zum Neutronenbild. Dieses müsste aber noch genauer mit analytischen Verfahren an dieser Stelle nachgeprüft werden.

Mit Hilfe der CT können auch Volumina von untersuchten Körpern bestimmt werden, wenn sie vollständig im Bild erfasst sind. Dies traf hier auf drei Objekte zu: der Schädelfigur (vgl. Abb. 27 bis Abb. 29), den Kopf der Engelsfigur (Abb. 35) und den abgebrochenen Arm dieser Figur (Abb. 36).

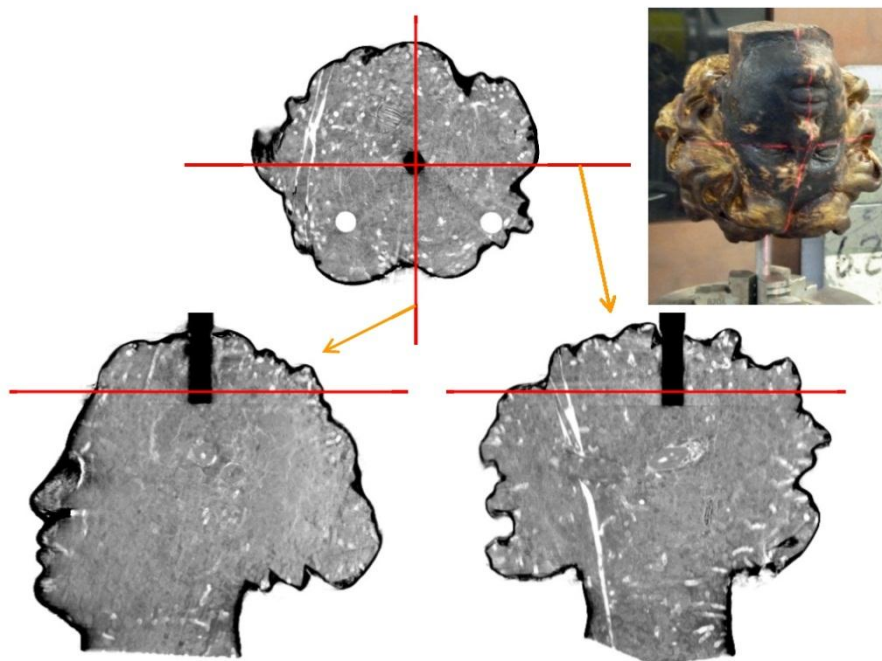


Abb. 35: Kopf der Engelsfigur mit Bohrlöchern und CT-Schnitten.

In den CT-Schnittbildern des Kopfes fiel auf, dass, wie bei der Assistenz- und der Schädelfigur, im Inneren besonders die oberflächennahen Bezirke stark vom Insektenfraß geschädigt waren. Diese Hohlräume sowie die gut sichtbaren Spalten wurden in der Volumenbestimmung nicht erfasst (s. Methode 10.1.3). Die CT ermittelt das Volumen aufgrund der dichten Bereiche und nicht anhand des Verlaufes der Außenflächen. Am abgebrochenen Arm der Engelsfigur fiel im Unterschied zu den anderen untersuchten Objekten auf, dass er aus unzerstörtem Holz bestand, d. h. bei einer der vorangegangenen Restaurierungen aus neuem Holz angesetzt wurde. Deshalb eignete er sich hervorragend als Referenzobjekt für die Ermittlungen der Dichten des Engelkopfes und der Schädelfigur.

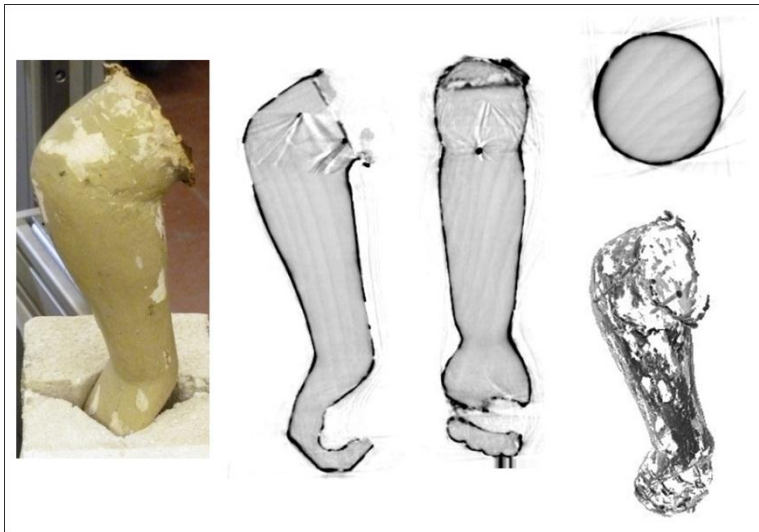


Abb. 36: Arm der Engelsfigur mit CT-Schnitten und räumlicher Darstellung der Fassung.

Das Volumen dieser drei Objekte wurde ermittelt, um anschließend unter Hinzuziehung des Gesamtgewichtes die Dichte zu bestimmen. Zwei Aspekte sind bei der Volumenbestimmung mittels der CT gegenüber derjenigen über die Außengrenzen eines Objektes, wie es z. B. bei einem Eintauchverfahren über die Volumenverdrängung in eine Flüssigkeit wie Wasser geschieht, zu erwähnen. Zum einen werden alle innere Hohlräume, wie gesagt, nicht mit eingeschlossen (s. Methode 10.1.3). Zum anderen können unterschiedliche Materialdichten mit in die Auswertung einbezogen werden. Durch eine Segmentierung der Dichtebereiche lassen sich so die Volumina verschieden dichter Bestandteile getrennt ermitteln. Dies kann z. B. auf die Anteile der Fassung am Gesamtvolumen angewandt werden, wie es in der folgenden zusammenfassenden Tab. 2 geschehen ist. Daraus geht auch eine Dichtezunahme von ca. 34 % hervor, die auf den Carbolineumgehalt zurückzuführen wäre.

Tab. 2: Zusammenfassung der Volumina und Dichteberechnungen.

	Volumen [ml]	Fassung [%]	Dichte [g/ml]
Engelkopf	1130	6,8	0,86
Engelsarm	359	8,2	0,57
Schädelfigur	849	5,6	0,88

Während der abgebrochene Arm der Engelsfigur eine für Holz typische Dichte aufweist, waren diejenigen der beiden anderen Objekte deutlich höher. So hoch, dass bei der Schädelfigur am Material Holz gezweifelt werden konnte. Beim Arm handelt es sich offensichtlich um ein bei einer Restaurierung ausgetauschtes Teil ohne erkennbare innere Schädigungen im Vergleich zu den beiden anderen untersuchten Objekten. Diese waren beide mit Wurmlöchern durchsetzt, was in der Schädelfigur erst bei der Betrachtung des gesamten CT-Ergebnisses deutlich wurde. Der Engelkopf bestand eindeutig aus Holz, was beim Absägen von der Gesamtfigur zweifelsfrei bestätigt werden konnte. Die hohen Dichten in diesen beiden Objekten, die sich faktisch im Rahmen der Bestimmungsmethode als gleich betrachtet werden können, müssen im Zusammenhang mit der Carbolineum-Tränkung näher betrachtet werden.

Auffallend am Ergebnis ist, dass die Dichten des Engelkopfes und der Schädelfigur deutlich über demjenigen Wert liegen, der typisch für die zu Schnitzwerken verwendete Holzarten ist, während der Engelsarm sich am oberen Rand des Wertebereichs für Hölzer befindet. Hier kann der nicht unwesentliche Anteil der Fassung eine Rolle gespielt haben. Die wesentlich höheren Dichten in den beiden anderen Objekten sind eindeutig auf die Tränkung mit Carbolineum zurückzuführen. Größenordnungsmäßig entsprechen die Dichteerhöhung auch den Werten, die bei Dekontaminationsversuchen zu den entsprechenden Erniedrigungen geführt haben. Bei der Schädelfigur kommt hinzu, dass an der Innenoberfläche des Loches im Hinterkopf Schellack analytisch nachgewiesen wurde. Es ist somit anzunehmen, dass sich diese Substanz auch im Inneren befinden kann. Wenn diese dann auch heterogen verteilt vorliegen sollte, könnte das zusätzlich die fleckenhafte Dichtestruktur in den Neutronenbildern erklären oder zumindest damit im Zusammenhang stehen (vgl. Abb. 27 bis Abb. 29).

4.1.2.5 Schlussfolgerung und Ausblick der Neutronen- bzw. Röntgen-CT

Teile des Reyer-Epitaphs aus der St. Laurentius-Kirche in Tönning, Schleswig-Holstein, wurden mit Neutronen- und Röntgentechniken radiologisch untersucht. Es handelte sich um die Assistenzfigur von der linken Seite, die Engelsfigur von der rechten Seite der Krönung mit separaten Teilen dieser Figur, einer Schädelfigur aus der Basis und einem abgebrochenen Gewandzipfel. Bei den Figuren fiel auf, dass die Inkarnatflächen besonders geschädigt waren, aber nicht durchgehend. So waren das Gesicht der Assistenzfigur und die Arme beider Figuren weitgehend unverfärbt vom Carbolineum, der rechte Arm der Assistenzfigur nur an der Innenseite. Der Grund dieser rätselhaften Ungleichverteilung muss im Inneren der Figuren liegen.

Zur Durchdringung größerer Objekte aus Holz, wie den hier untersuchten Objekten, waren schnelle, d. h. höherenergetische Neutronen notwendig, wie sie z. B. im Forschungsreaktor FRM II am Messplatz NECTAR der Technischen Universität München zur Verfügung standen (Mittel 1,8 MeV). In einem Fall, wo die Energie dieser Neutronen nicht ausreichte, konnte auf die Neutronenquelle mit noch höheren Energien der PTB in Braunschweig zurückgegriffen werden (Mittel 5,5 MeV). Im Vergleich zwischen den beiden radiologischen Technologien (Röntgen und Neutronen) kann festgehalten werden, dass detaillierte Informationen über die inneren Strukturen und den Aufbau mit den Spuren früherer, zum Teil undokumentierter, Restaurierungen mit Röntgenuntersuchungen erhalten wurden, während die Durchstrahlung mit Neutronen Hinweise auf die großräumige Verteilungen verschiedener Materialien lieferte, die offensichtlich vor allem bei früheren Restaurierungsarbeiten verwendet wurden.

Zunächst wurden die Assistenz- und die Engelsfigur sowohl mit Neutronen als auch mit Röntgenstrahlen per einfacher Durchstrahlung untersucht. Um die Neutronenergebnisse besser mit den Röntgenbildern zu vergleichen, wurden alle Ergebnisse in einer Positivdarstellung wiedergegeben, d. h. die belichteten Stellen erscheinen hell und nicht dunkel wie in einer Röntgenfilmaufnahme. Da diese Figuren die zur Verfügung stehenden Blickfenstergrößen der Techniken überragten, wurde ein Gesamtbild durch Aneinanderfügen einzelner Aufnahmen zusammengesetzt. In der Gesamtdurchstrahlung erschienen in der Assistenzfigur die Inkarnatflächen heller, d. h. transparenter gegenüber den vergoldeten Gewandflächen im Neutronenbild während beide Flächen etwa gleichhell im Röntgenbild erschienen. In beiden Figuren waren Nägel im Inneren in den Röntgenbildern zu sehen. Von der Schädelfigur wurde

eine Neutronenradiographie am NECTAR im FRM II aufgenommen, auf der aber nicht sehr viel erkennbar war.

Mehr Auskunft gaben die tomographischen Aufnahmen mit beiden Strahlenarten. Bereits mit den Neutronen konnten in der Assistenzfigur Spuren früherer Restaurierungsarbeiten gefunden werden. So war der Kopf durch eine gut sichtbare Zwischenschicht abgegrenzt, die Arme angesetzt und Stützen in den Rumpf eingesetzt. Im Halsbereich waren dichtere Zonen erkennbar, die zusammen mit den Röntgenbildern noch zu werten sind. In den Schnittbildern erschienen die Inkarnatoberflächen dunkler als diejenigen des vergoldeten Gewandes im Gegensatz zur Gesamtdurchstrahlung. Plausibel kann das damit erklärt werden, dass die Inkarnatschicht reicher an wasserstoffhaltigen Materialien ist, während ein Untergrund unter der Vergoldung eventuell eine größere Ausdehnung, aber keine scharfe Abgrenzung zum Inneren hat. Die Röntgentomographien zeigen nicht nur deutlich die eingefügten Holzteile und die Ansatzstellen der ersetzten Figurenteile, sondern auch den Unterschied zwischen den durch Insektenfraß geschädigten Teilen und den unbeschädigten Ergänzungen. Hier lag auch die Erklärung dafür, dass außen einige Partien der Inkarnatflächen stark geschädigt waren, andere hingegen unbeschädigt blieben. Im rechten Arm der Assistenzfigur muss aber das Carbolineum nachträglich in die äußeren Bereiche des angesetzten Teils eingedrungen sein. Ein Vergleich von CT-Schnittbildern aus der Assistenzfigur zwischen Neutronen- und Röntgenstrahlen zeigte unterschiedliche Kontraste in Mustern des inneren Halsbereiches. Offensichtlich ist der Haltestab für den aufgesetzten Kopf in eine Masse eingebettet, die einen deutlichen Kontrast in den Röntgenbildern erzeugt, aber nur blass mit Neutronen erscheint. Hier kann es sich eventuell um eine kalziumhaltige Substanz handeln, da dieses Element Röntgenstrahlen gut absorbiert, weit weniger jedoch Neutronen.

Verglichen wurden die Schnitte der Schädelfigur aus der Röntgen-CT mit denjenigen, die mit den höherenergetischen Neutronen erzeugt wurden, die in der PTB zur Verfügung standen. Auffallend waren fleckige bis wolkenartige Verdichtungen in den Neutronenbildern zu erkennen, zu denen sich kein Pendant in den Röntgenaufnahmen fand. In dieser Figur wurde in Analysen der Innenoberfläche am Hinterkopfloch Schellack gefunden. Es bleibt noch zu klären, ob mit dieser Substanz die unterschiedlich erscheinenden Muster in einem Zusammenhang stehen. Als weiteres kleines Detail ist aufgefallen, dass einige wenige Löcher in den Schnitten mit beiden Techniken gleichermaßen zu sehen waren, sehr viele ähnlich große aber nur in den Röntgenaufnahmen. Durch den Vergleich von Schnitten in verschiedene Richtungen und durch die Nachverfolgung durch mehrere Schichten hindurch konnte die erste Art von Löchern als Nagellöcher, die zweite als Fraßgänge identifiziert werden, die offensichtlich mit getränktem Fraßmehl gefüllt waren. Die Ergebnisse der Röntgen-CT wurden auch metrisch ausgewertet. So wurde die Lage eines Nagels im Gewandzipfel vor dem Zersägen bestimmt, um den ersten Schnitt exakt an der Nagelspritze durchzuführen. In der Assistenzfigur konnte die Lage und Größe eines Nagels exakt bestimmt werden, womit die die CT-Technik als durchaus hilfreich für künftige Restaurierungsarbeiten erwies.

In Fällen, in denen von einem Gesamtobjekt eine CT-Aufnahme angefertigt werden konnte, wurde anschließend aus den aufnahmegeometrischen Daten das Gesamtvolumen des Probekörpers mittels der Dichteverteilungen von Voxelgrauwerten bestimmt, die aus den entsprechenden Histogrammen ersichtlich war. Durchgeführt wurde dies mit dem abgesägten Kopf der

Engelsfigur, deren abgebrochenem Arm und der Schädelfigur. Unter Hinzuziehung der Gewichte konnten die Materialdichten ermittelt werden. Die Werte für diese Objekte in der angegebenen Reihenfolge waren in g/ml 0,86, 0,57 und 0,88, also höher als für das Holz, aus dem die Figuren gefertigt waren. Der abgebrochene Engelsarm wies in der CT-Aufnahme keine Schädigungen im Holz auf, der relativ hohe Wert am oberen Rand des Wertebereiches für dieses Holz kann sich durch das zusätzliche Gewicht der Fassung erklären. Die höheren Werte für den Engelkopf und der Schädelfigur gehen offensichtlich auf die Tränkung mit dem Carbolineum zurück. Diese Erhöhung entspricht auch größenordnungsmäßig relativ den Gewichtsabnahmen, die bei den Dekontaminationsversuchen festgestellt wurden.

Die radiologischen Untersuchungen gaben definitiv Auskunft über den inneren Aufbau der Objekte und auch vorangegangenen Restaurierungsarbeiten, die nur spärlich im Detail dokumentiert waren. Soweit dabei Veränderungen im Inneren vorgenommen wurden, könnten CT-Untersuchungen dabei helfen, über Dekontaminierungsmaßnahmen aus dem Inneren heraus zu entscheiden. Die Röntgentechnik, die an mehr Stellen verfügbar ist als diejenige mit Neutronen, ist hinreichend in der Lage, Auskünfte und Hinweise für solche Ansätze zur Dekontaminierung, aber auch für alle anderen Arten von restauratorischen Maßnahmen zu liefern.

4.1.3 Identifizierung des Carbolineums im Reyer-Epitaphs mittels GC/MS-Analytik

Es wurden vier verschiedene Proben des Reyer-Epitaphs mittels GC/MS analysiert, um das eingesetzte Carbolineum zu identifizieren und dessen Durchdringung der Fassung zu dokumentieren. Es wurden folgende Proben im oberflächlichen Bereich untersucht: ein verschwärzter abgefallener Partikel der Engelsfigur (**A**); eine braune Probe des linken Kopfspaltes der Assistenzfigur (**B**); ein tropfenförmiger Carbolineumausfluss auf der Vergoldung des Gewands der Salvatorfigur (**P5**) und ein verschwärztes Inkarnat der erhobenen Hand der Salvatorfigur (**P10**). Die Chromatogramme der Proben des Reyer-Epitaphs zeigen, dass in den Proben **A**, **B**, **P5** und **P10** polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen (PAKs) enthalten sind (Abb. 37).

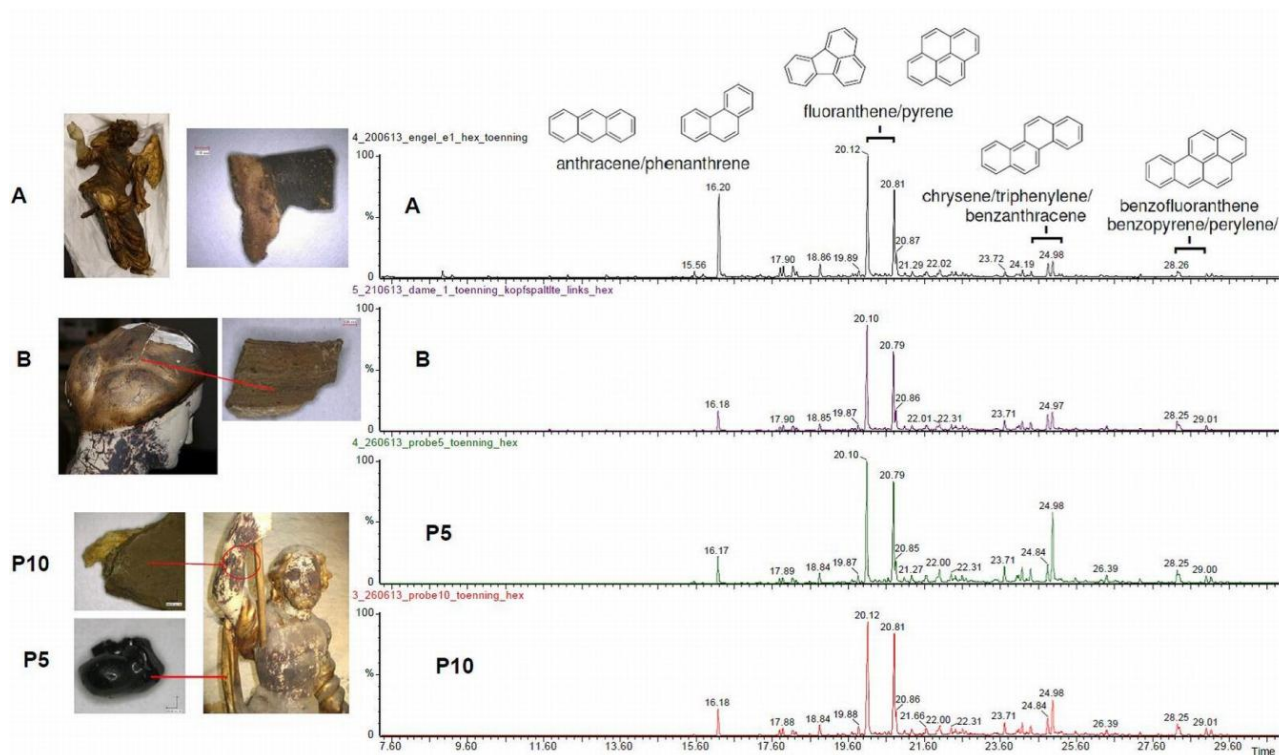


Abb. 37: Chromatogramme der Proben des Reyer-Epitaphs im oberflächlichen nahen Bereich; **A:** abgefallener Partikel der Engelsfigur; **B:** Probe am linken Kopfspalt der Assistenzfigur; **P5:** Carbolineumtröpfchen; **P10:** Probe der Grundierung der Salvatorfigur.

Die Hauptbestandteile des Carbolineums im Reyer-Epitaph sind dabei Phenanthren bzw. Anthracen (Peak bei 16,20 min), Fluoranthren (Peak bei 20,12 min) sowie Pyren (Peak bei 20,81 min). In den Proben **A**, **B**, **P5** und **P10** ist nur ein geringer Anteil von höhermolekularen fünfzyklischen Aromaten (> 218 g/mol) enthalten (s. Anhang Abb. 106).

Im Rahmen des Projektes war zunächst zu ermitteln, inwieweit das Carbolineum in das Holz eingedrungen und wie die Holzbeschaffenheit im Tiefenprofil ist.

Es wurden insgesamt fünf Bohrkern mit einem Durchmesser von 4,8 mm und mit unterschiedlicher Länge (5 cm bzw. 10 cm) von der Assistenzfigur des Reyer-Epitaphs mit dem Kernbohrer¹ gezogen. Es wurden zwei Bohrkern I und II von der Plinthe, d. h. parallel zur Faser, und drei Bohrkern III, IV und V von der Rückseite der Assistenzfigur, d. h. quer zur Faserrichtung, gezogen (Abb. 38).

¹ Der Kernbohrer wurde von Karl-Uwe Heußner (Dendrolabor des Deutschen Archäologischen Instituts Berlin (DAI)) an das Rathgen-Forschungslabor ausgeliehen. Die Maßen des Kernbohrers: Außendurchmesser: 9,5 mm; Rohrdurchmesser: 6,5 x 0,5 mm; Gesamtlänge: 290 mm.



Abb. 38: Nach der Entnahme der Bohrkerne I und II von der Plinthe und der Bohrkerne III, IV und V von der Rückseite der Assistenzfigur.



Abb. 39: Heraustropfen des Carbolineums beim Bohren an der Assistenzfigur.



Abb. 40: Poröser, brüchiger und mit Carbolineum durchtränkter Bohrkern.

Beim Bohren der Bohrkerne I und II wurden die gleichen Beobachtungen gemacht wie bei dem Ziehen der Bohrkerne III bis V: Im Allgemeinen war die Holzstruktur bei den ersten 2 cm bis

3 cm noch intakt. Doch nach weiterem Bohren traf man im Inneren der Skulptur auf Zonen mit durch Schadinsektenfraß abgebauter Holzstruktur. In diesen Zonen war eine große Menge an Nagsel vorhanden, die vom immer noch flüssigen Carbolineum vollständig penetriert ist. Beim Ziehen der Bohrkerne II bzw. IV wurde festgestellt, dass bei einer Tiefe von ca. 7 cm sogar flüssiges Carbolineum heraustropfte (Abb. 39). In diesem Zustand wurde Carbolineum bis zu einer Eindringtiefe von 10 cm nachgewiesen. Die Bohrkerne waren brüchig, porös und mit Carbolineum durchtränkt (Abb. 40).

Das Carbolineum in flüssigem Zustand bei einer Tiefe von 3 cm bzw. 10 cm wurde mittels der GC-MS Methode analysiert, um die Zusammensetzung der PAKs festzustellen. Das Carbolineum, das sich im Oberflächenbereich befindet, wurde mit dem Carbolineum in flüssigem Zustand verglichen (Abb. 41).

Die Chromatogramme zeigen, dass das Carbolineum im Inneren der Holzsubstanz neben den Hauptbestandteilen Phenanthren bzw. Anthracen (Peak bei 15,81 min), Fluoranthren (Peak bei 19,72 min) sowie Pyren (Peak bei 20,42 min) (vgl. Chromatogramm C, Abb. 41, s. Anhang Abb. 106) zusätzlich noch die niedermolekularen PAKs, also die leichtflüchtigeren PAKs (Naphthalin Peak bei 7,14 min; 1- bzw. 2-Methylnaphthalin Peak bei 8,60 min bzw. 8,84 min; Acenaphthen Peak bei 11,38 min; Dibenzofuran Peak bei 11,85 min; Fluoren Peak bei 12,86 min), enthalten sind (Abb. 41, s. Anhang Abb. 107). Diese leichtflüchtigeren PAKs sind nicht in dem Carbolineum der Proben anzutreffen, die sich an der Oberfläche des Reyer-Epitaphs befanden.

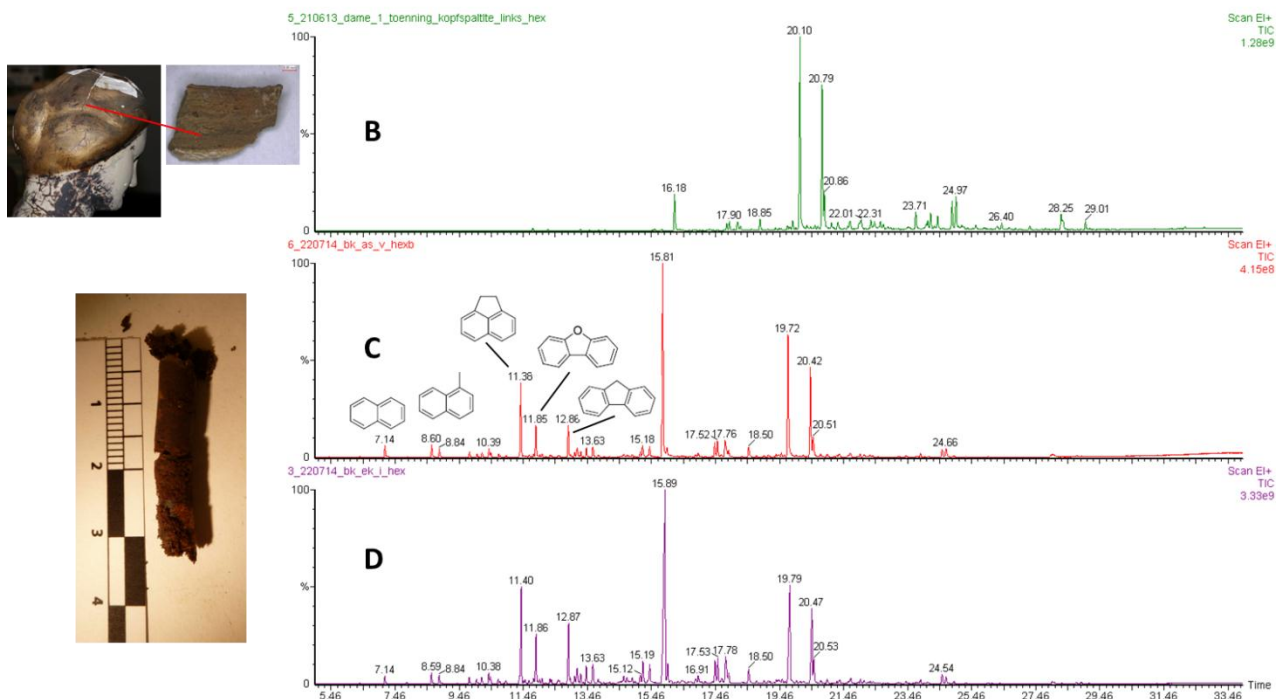


Abb. 41: Chromatogramm der Proben des Reyer-Epitaphs im oberflächlichen nahen Bereich: **B:** Probe am linken Kopfspalt der Assistenzfigur; im Inneren Bereich der Holzmatrix: **C:** Bohrkern von der Assistenzfigur bei einer Eindringtiefe von ca. 10 cm; **D:** Bohrkern aus dem Engelkopf bei einer Eindringtiefe von 3 cm.

Dass das Carbolineum im Inneren des Holzes flüssig ist, ist letztendlich durch das Vorhandensein von leichtflüchtigen PAKs neben den schwerflüchtigen PAKs begründet. An der Fassungs Oberfläche sind die leichtflüchtigen PAKs während der Zeit verdunstet, sodass nur noch

die schwerflüchtigen PAKs vorhanden sind. Dies führte zur Viskositätszunahme und damit offensichtlich zu einer Verhärtung des Carbolineums an der Oberfläche.

In der Abb. 42 sind die erfassten PAKs der analysierten Proben als Molekülstrukturen in einer Übersicht gegeben.

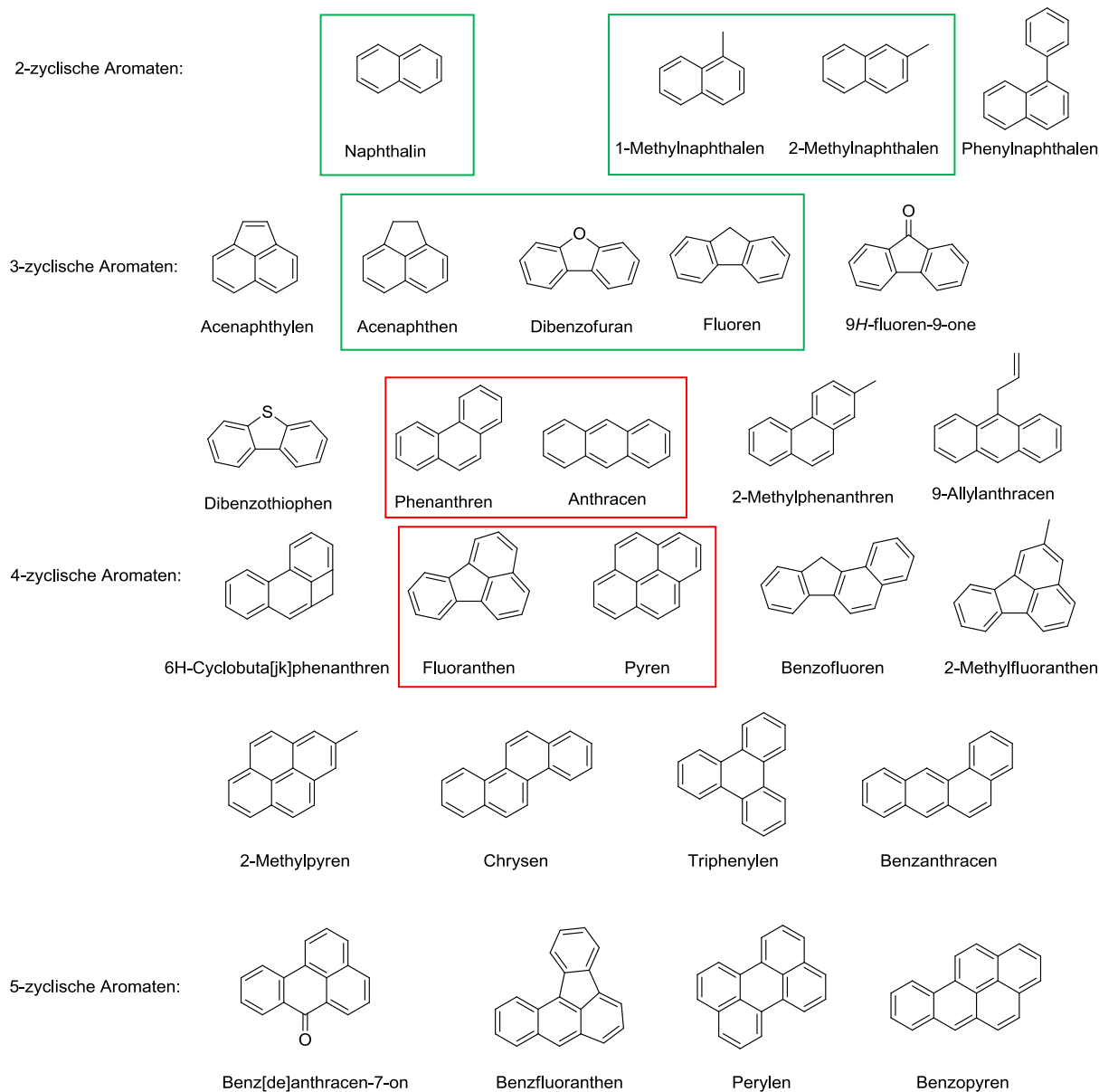


Abb. 42: Übersicht über die Strukturformeln der erfassten PAK Bestandteile in den Proben des Reyer-Epitaphs im GC/MS; rot: Hauptbestandteile des Carbolineums; grün: die zusätzlich ermittelten leichtflüchtigeren PAKs im Inneren der Holzmatrix.

4.1.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Teerölverteilung

Für die Planung der Extraktionsversuche sollte die histologische Verteilung des Tränkungsmediums in der Holzmatrix festgestellt werden. Die dazu erforderlichen mikroskopischen Untersuchungen wurden an einer Original-Probe (GZ_I) und drei Referenzen durchgeführt: LD_27 (Lindenholz, 60 min getaucht); KF_23 (Kiefernholz, 60 min getaucht); BK_7 (Historische Eisenbahnschwelle (Abb. 43):

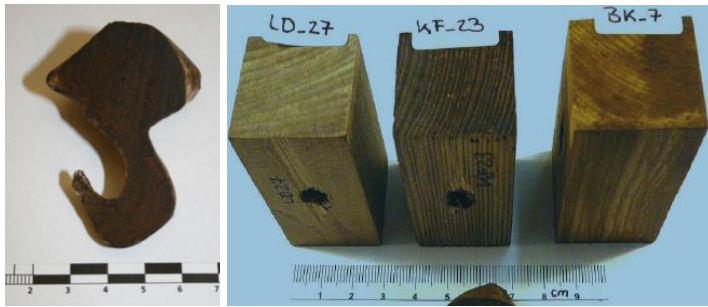


Abb. 43: GZ_I (links); LD_27; KF_23; BK_7 zur lichtmikroskopischen Untersuchung.

4.1.4.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die Proben (vgl. Abb. 43) wurden von Björn Weiß, im Institut für Holztechnologie Dresden (IHD) lichtmikroskopisch untersucht.^[7]

„Das historische Originalteil (Probe GZ_I) ist fast vollständig getränkt, was auf die massive Holzschädigung durch Insekten zurückzuführen ist. Mit Nagsel verstopfte Fraßgänge wirken wie Dochte, die das Teeröl in weitere Holzbereiche leiten (Abb. 44). Es wird eingeschätzt, dass an der untersuchten Probe 70 – 80 % des Volumens aus verstopften Fraßgängen besteht. Aus diesem Grund ist auch ein direkter Probenvergleich bzgl. Durchtränkung und Verteilung nicht sinnvoll, zumal auch die Proben LD_27 und KF_23 von außen nach innen deutliche Unterschiede in der Teeröbeladung aufweisen.“ Bei den getränkten Vergleichsproben war eine Abnahme des Teeröls von außen nach innen festzustellen. Die Eisenbahnschwelle zeigte stark unterschiedlich getränkte Bereiche. Die historische Originalprobe (Gewandzipfel) war vergleichsweise am stärksten getränkt.

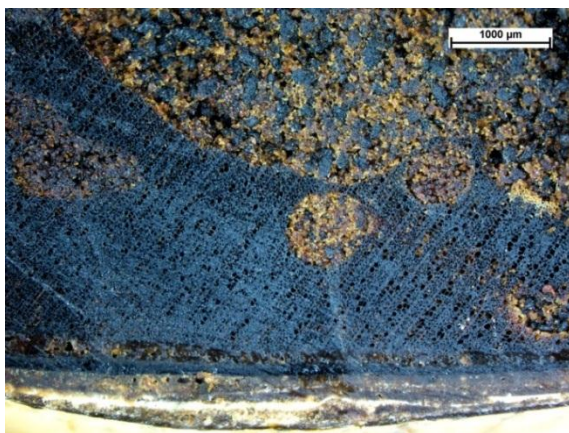


Abb. 44: Historisches Originalteil GZ_I, Querschnitt Übersicht, Mikroskopische Aufnahme (Auflicht) (Björn Weiß, IHD).

Die Verteilung des Teeröls in den verschiedenen mikroskopischen Strukturelementen war in allen vier Proben grundsätzlich gleich: „Das Teeröl befindet sich in den Faserwänden, den Längsparenchym- und Holzstrahlzellen und benetzt die Gefäße von Innen. Die Faserlumina sind teerölgefüllt, die Gefäßlumina größtenteils frei“ (Abb. 45, Abb. 46, Abb. 47).

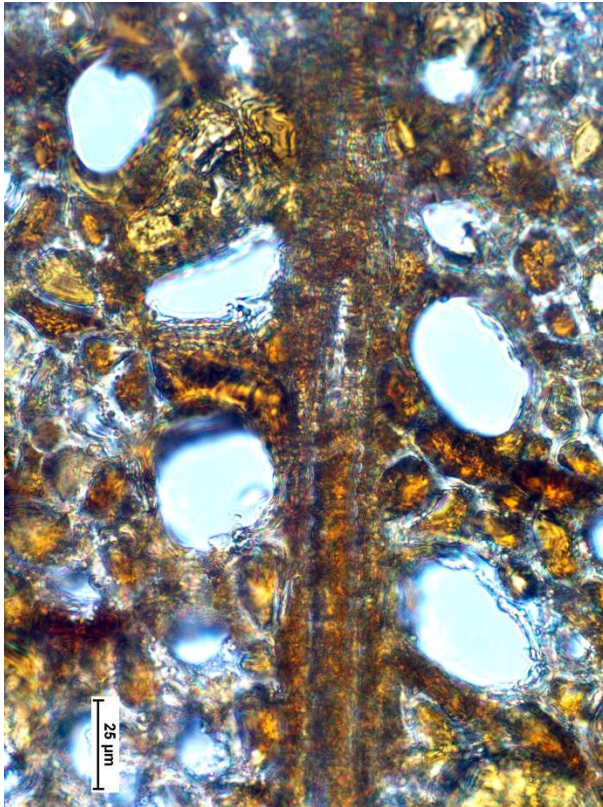
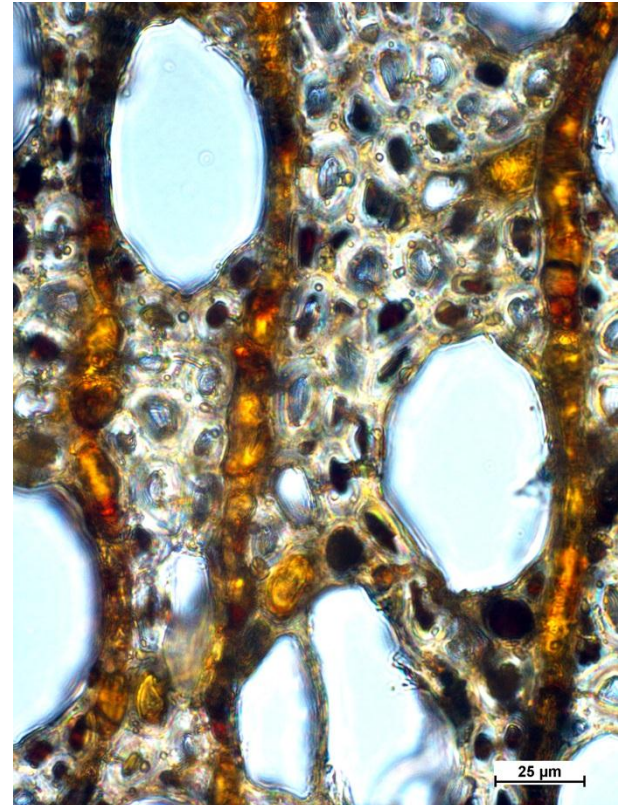
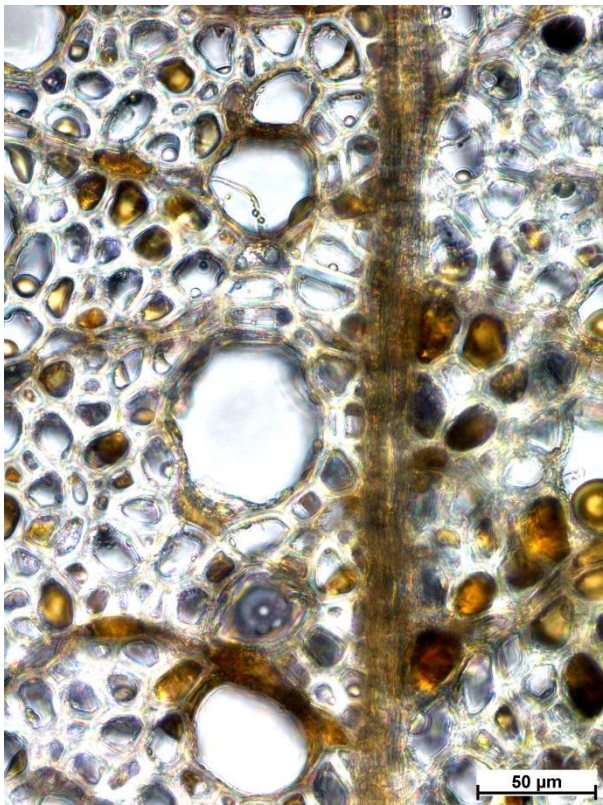


Abb. 45: Historisches Originalteil GZ_I, Querschnitt im Normallicht: Teeröl in den Holzstrahlzellen, den Zellen des Längsparenchym, in den Faserwänden und unterschiedlich häufig in den Faserlumina; Gefäßwände benetzt; die Gefäßlumina meist frei. Mikroskopische Aufnahme (Durchlicht) (B. Weiß, IHD, Foto 8).

Abb. 46 (unten rechts): Eisenbahnschwelle BK_7, Querschnitt im Normallicht: Teeröl in den Holzstrahlzellen, den Zellen des Längsparenchym und den Faserwänden; Gefäßwände benetzt; die Gefäßlumina frei. Mikroskopische Aufnahme (Durchlicht) (B. Weiß, IHD, Foto 24).

Abb. 47 (links unten): Linde, getränkt (LD_27), Querschnitt im Normallicht: Teeröl in den Holzstrahlzellen, den Zellen des Längsparenchym, teilweise in den Fasertracheiden; Gefäßwände benetzt; die Gefäßlumina frei. Mikroskopische Aufnahme (Durchlicht) (B. Weiß, IHD, Foto 12).



4.1.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronischen Untersuchungen wurden von Ernst Bäucker, TU Dresden, Institut für Forstnutzung und Forsttechnik, an dem Gerät REM JEOL T 330 A mit Röntgenmikroanalyse und Bildeinzugssystem Quantax 400 mit SDD-Detektor (*BRUKER Nano-GmbH*) durchgeführt.^[8] Quantifizierungen erfolgten standardfrei auf der Basis des Verhältnisses Peak zu Background. Im Zuge der Quantifizierungen wurde der C-Anteil aus der leitfähigen Beschichtung korrigiert. Um die Verteilung des Öls am Querschnittpräparat zu visualisieren, wurden an den auf den Abbildungen gekennzeichneten Bereichen die Signale für Kohlenstoff und Sauerstoff gemessen und in ihrer Intensität dargestellt. Ein hoher Kohlenstoffgehalt indiziert dabei das Teeröl (Kohlenwasserstoffe, quasi sauerstofffrei), Sauerstoff zeigt dagegen Zellulose (Kohlenhydrat) an.

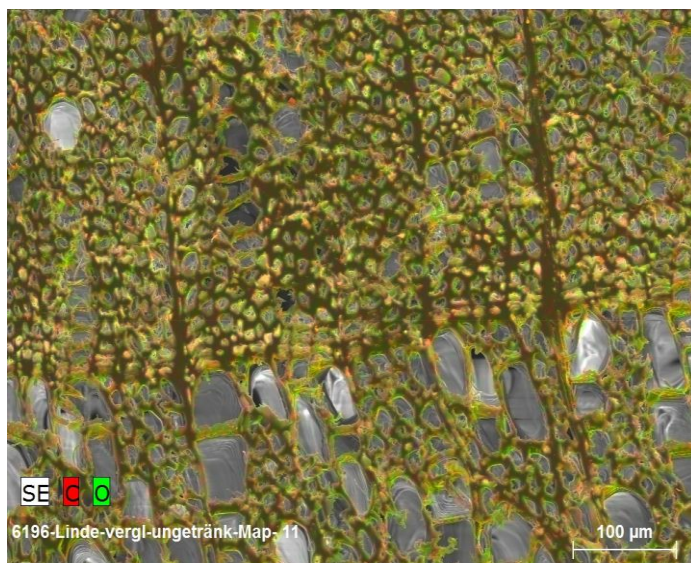


Abb. 48: Referenzprobe Lindenholz ungetränkt, REM-Bild mit Elementmapping.
oben: Spätholz
Mitte: Jahrringgrenze
Unten: Frühholz
Keine nennenswerte Tränkung mit Teeröl erkennbar
(Ernst Bäucker, TU Dresden).
Die Hohlräume erscheinen grau.

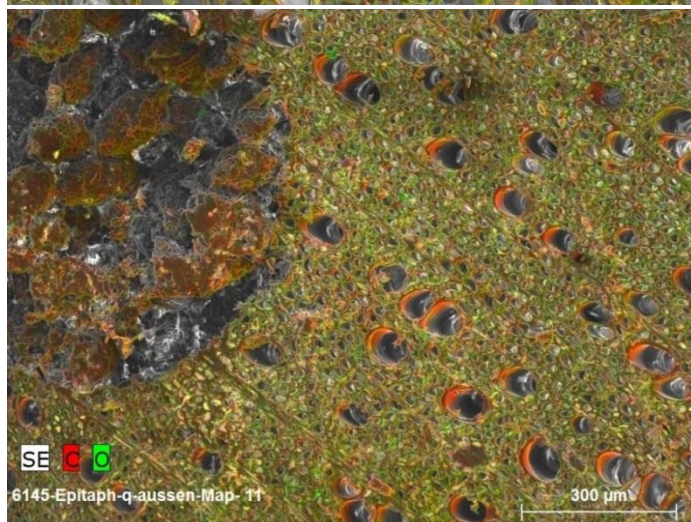


Abb. 49: Original-Probe, getränkt, REM-Bild mit Elementmapping.
Links oben: Bohrloch vom Nagekäfer mit Nagel und Teeröl gefüllt (Ernst Bäucker, TU Dresden). Die Hohlräume erscheinen dunkel.

Die flächige Verteilung der Elemente kann in der Mappingdarstellung abgelesen werden, wobei **Kohlenstoff** rot dargestellt ist und **Sauerstoff** grün; Bereiche mit beiden Elementen erschienen gelb. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung bestätigt den lichtmikroskopischen Befund (Abb. 48): Die Gefäße sind mit Carbolineum ausgekleidet, aber nicht gefüllt. Die Fasern sind weitgehend frei von Carbolineum.

Neben dem Elementmapping wurden auch Punktanalysen (Bereichsmessungen) zur Quantifizierung von **C** und **O** gemacht (Abb. 50 bis Abb 55). Aus den punktuell gemessenen Gehalten an C und O (dargestellt in Gew.%) sind Mittelwerte berechnet worden. Der Interpretation liegt die Annahme zugrunde, dass das reine Carbolineum keinen Sauerstoff enthält. Reine Cellulose weist dagegen theoretisch das Verhältnis von C:O = 47,4 : 52,6 Gew.% auf. Aus einem erhöhten Kohlenstoffgehalt kann daher auf die Tränkung mit Carbolineum geschlossen werden.

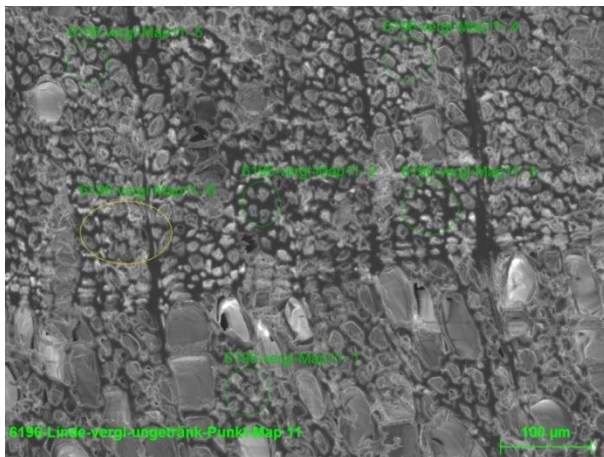


Abb. 50: Referenzprobe Lindenholz, ungetränkt; Rückstreu-Elektronenbild, Bildbreite = c. 670 µm (Ernst Bäucker, TU Dresden).

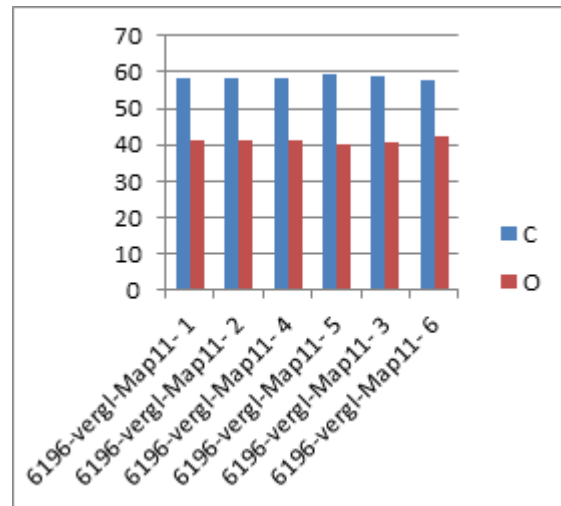


Abb. 51: Analyseergebnis zu Abb. 50: C = 55,9 Gew.%, O = 43,7 Gew.% (Mittelwerte).

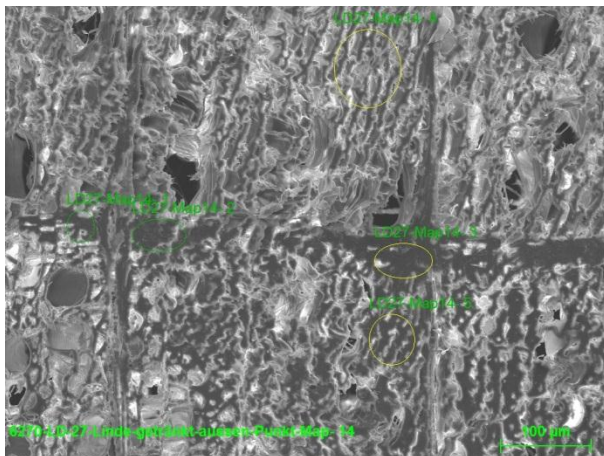


Abb. 52: Referenzprobe Lindenholz, getränkt; Rückstreu-Elektronenbild, Bildbreite = c. 670 µm, (Ernst Bäucker, TU Dresden).

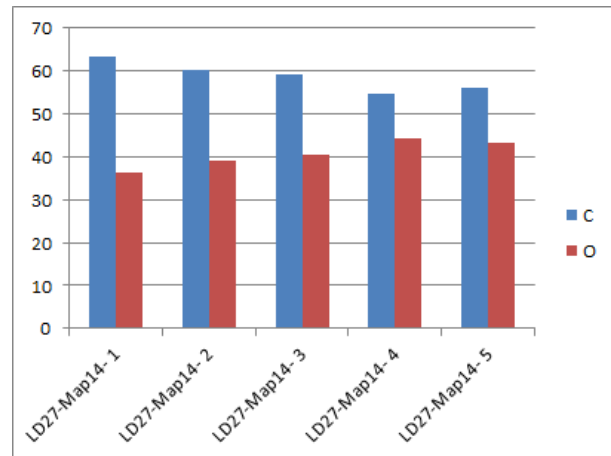


Abb. 53: Analyseergebnis zu Abb. 52: C = 58,7 Gew.%, O = 40,7 Gew.% (Mittelwerte).

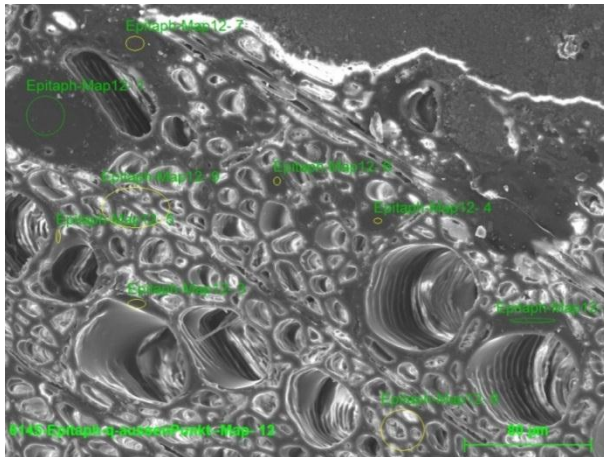


Abb. 54: Original-Probe, getränkt; Rückstreu-Elektronenbild, Bildbreite = c. 380 µm (Ernst Bäucker, TU Dresden).

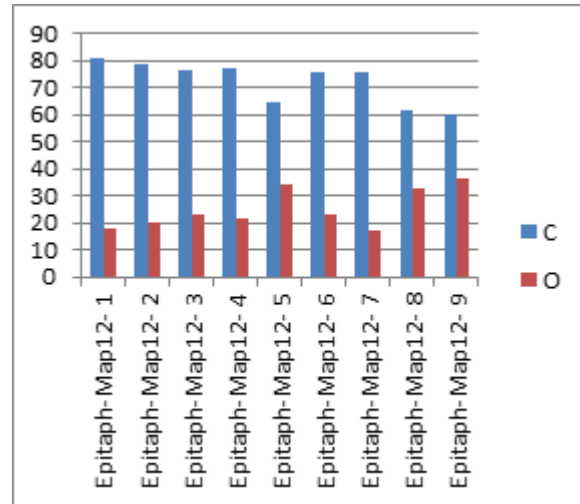


Abb. 55: Analyseergebnis zu Abb. 54: C = 72,5 Gew.%, O = 25,2 Gew.% (Mittelwerte).

Tab. 3: Analyseergebnisse Rasterelektronenmikroskopie.

	Gew.%,	
	Kohlenstoff C (Gew.%) (Mittelwerte)	Sauerstoff O Gew.%, (Mittelwerte)
Cellulose, theoretisch	47,4	52,6
Lindenholz, ungetränkt (Abb. 50)	55,9	43,7
Referenzprobe Lindenholz, getränkt (Abb. 52)	58,7	40,7
Original-Probe, getränkt (Abb. 54)	72,5	25,2

Die Ergebnisse zeigen, dass die belastete Originalprobe (Map 12, vgl. Abb. 54 und Abb 55) noch deutlich mehr Carbolineum enthält als die getränkte Lindenholz-Referenzprobe (Tab. 3).

4.1.5 Versuche zur Lösungsmittelpenetration und Diffusion

Da die lichtmikroskopischen (IHD, s. 4.1.4.1) und die REM- und EDX Untersuchungen (TU-Dresden, s. 4.1.4.2) am Original ergaben, dass die großen Gefäßlumina teerölfrei sind und ca. 70 - 80 % des Holzes geschädigt ist (vgl. 4.1.4.1), entstand im Rahmen des Projektes die Fragestellung, wie gut ein Lösungsmittel in das Holz eindringt und ob die freien Gefäßlumina mit einem Lösungsmittel gefüllt werden können, sodass das Carbolineum von innen nach außen herausgelöst werden kann.

4.1.5.1 Lösungsmittelpenetration längs bzw. quer zur Faserrichtung an der Assistenzfigur

Um den Befund der IHD zu untermauern, wurde in den unten beschriebenen Versuchen die Eindringgeschwindigkeit und -menge eines Lösungsmittels (Siedegrenzbenzin (100 – 140°C)) längs bzw. quer zur Faserrichtung an der Assistenzfigur des Reyer-Epitaphs untersucht.

Der erste Versuch zur Lösungsmittelpenetration sollte zunächst einen Aufschluss darüber geben, ob das geschädigte Holz und die teerölfreien Gefäßlumina das Lösungsmittel aufnimmt oder nicht. Für den ersten Versuch wurden die Bohrlöcher II und IV der Assistenzfigur verwendet (Abb. 56, Abb. 57). Die Höhen h und die Durchmesser r² der jeweiligen Bohrlöcher II und IV wurden

zunächst ausgemessen und daraus das jeweilige Volumen mit $V = \pi r^2 h$ berechnet: $V_{II} = 4,2$ ml und $V_{IV} = 4,3$ ml. Dem Volumen entsprechenden Mengen des Siedegrenzbenzins (100 – 140 °C) wurden mittels einer Glasburette jeweils langsam in das Bohrloch II bzw. IV, das heißt längs bzw. quer zur Faserrichtung, zugetropft (Abb. 57). Nach der jeweiligen vollständigen Zugabe des Lösungsmittels war innerhalb von wenigen Minuten kein Flüssigkeitsspiegel an der Oberfläche der Bohrlöcher II bzw. IV erkennbar. Weitere 5,8 ml bzw. 5,9 ml Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) wurden hinzugetropft. Beim Umdrehen der Figur auf ein weißes Papier war keine Flüssigkeit auf dem Papier erkennbar. Dieser Versuch zeigt, dass Gefäße des Holzes teilweise noch offen sind und dass das Lösungsmittel durch das Holz sehr gut eindringen kann. Der Befund von der IHD und der TU Dresden spricht auch für diese Beobachtung.

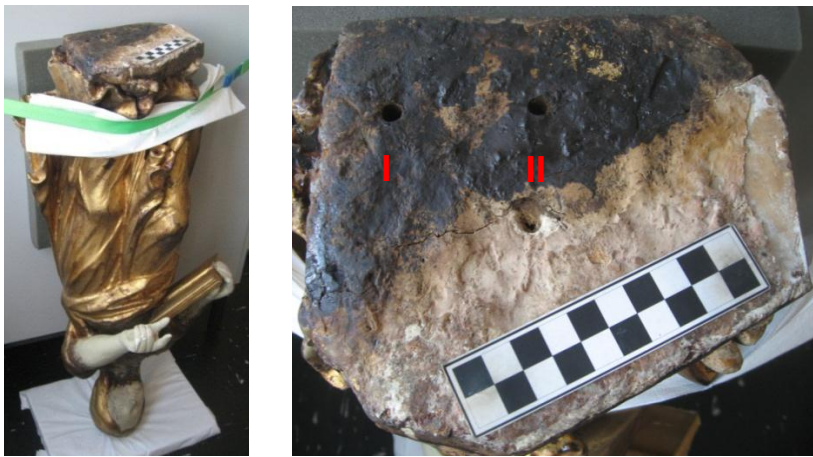


Abb. 56: Versuchsaufbau für die Lösungsmittelpenetration längs zur Faserrichtung an der Assistenzfigur (79 x 28 x 30 cm³) mit den Bohrlöchern I bzw. II.



Abb. 57: Versuchsaufbau für die Lösungsmittelpenetration quer zur Faserrichtung an der Assistenzfigur mit den Bohrlöchern III bzw. IV.

Im zweiten Versuch zur Lösungsmittelpenetration sollte die Eindringmenge und -geschwindigkeit eines Lösungsmittels über der Grundfläche an der Assistenzfigur ermittelt werden. Es wurde wie folgt verfahren: Ein Glasrohr wurde in das Bohrloch III bzw. I (quer bzw. längs zur Faserrichtung) eingebracht (Abb. 58). Das Glasrohr wurde zügig mittels einer Burette mit Siedegrenzbenzin

(100 – 140 °C) bis zum Rand gefüllt. Es wurde die Zeit gemessen bis der Flüssigkeitsstand im Glasrohr die gleiche Höhe wie die Oberfläche des Holzes erreicht hatte. Das Volumen, das in das Holz penetriert, wurde mit $V = \pi r^2 h$ der Glassäule genau berechnet. Aus den Versuchen resultierte, dass in 25 Sekunden 0,9 ml Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) längs zur Faserrichtung und in 21 Sekunden 1 ml Lösungsmittel quer zur Faserrichtung in das Holz eingedrungen ist (für eine jeweilige Grundfläche von 19,6 mm²).



Abb. 58: Versuchsaufbau zur Lösungsmittelpenetration über der Grundfläche quer bzw. längs zur Faserrichtung (III bzw. I).

Die Eindringgeschwindigkeit des Lösungsmittels in das Holz ist sehr hoch. Die hohe Geschwindigkeit ist darauf zurückzuführen, dass die freien Poren und die Fraßgänge als Zugänge für das Lösungsmittel in das Holz fungieren. Dieses Ergebnis untermauert somit den Befund der IHD und der TU-Dresden. Diese mehrfach bedingte „Wegsamkeit des Holzes“ ermöglicht es, ein Lösungsmittel besser in das Holz einzubringen. Dadurch könnte das Carbolineum von innen nach außen heraus spülen. Es war nun notwendig, diese Eigenschaft mittels eines Diffusionsversuchs bestätigen zu lassen. Der unten beschriebene Diffusionsversuch sollte zeigen, ob das Carbolineum durch das Einbringen eines Lösungsmittels ins Innere des Originalteils von innen nach außen entfernt werden kann.

4.1.5.2 Diffusionsversuch

Der Diffusionsversuch diente dazu, herauszufinden, 1.) ob das in das Holz zugeführte Lösungsmittel auch grundsätzlich wieder aus dem Holz herausdiffundiert, 2.) wie sich das Lösungsmittel im Holz verteilt und 3.) ob Carbolineum mit dem Lösungsmittel herausgespült werden kann. Das Ergebnis sollte dann Aufschluss über ein mögliches Dekontaminierungsverfahren geben.

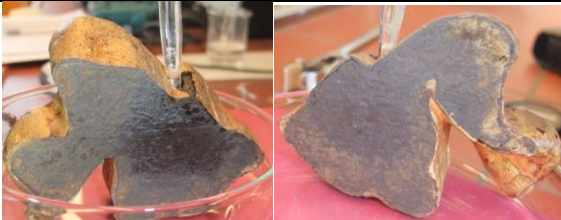




An dem Originalteil ($18 \times 70 \times 47 \text{ mm}^3$) mit Holzschnittflächen sowie Vergoldung wurde ein Bohrkern, der nicht durch das ganze Objekt durchgeht, mit einem Kernbohrer gezogen (Abb. 59). Das Bohrloch hatte einen Durchmesser von $r^2 = 4,7 \text{ mm}^2$ und eine Länge von $h = 13,7 \text{ mm}$. Mittels einer Bürette wurde Siedegrenzbenzin ($100 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$) bis zum Rand in das Loch gefüllt (Abb. 59).



Abb. 59: Bohrloch an einem Originalfragment (links) und der Versuchsaufbau zur Diffusion (rechts).

Nach der vollständigen Penetration des Lösungsmittels in das Holz wurde erneut Siedegrenzbenzin ($100 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$) bis zum Rand gefüllt. Es wurden insgesamt neun Durchläufe I bis IX gemacht. Die Beobachtungen wurden notiert (Tab. 4).

Tab. 4: Ergebnis der neun Durchläufe des Diffusionsversuches an einem Originalfragment (18 x 70 x 47 mm³) mit Siedegrenzbenzin (100 - 140 °C).

Durchgang	V _{Loch} [ml]	V _{gesamt} [ml]	Beobachtung
I	1,2	1,2	Feuchtigkeit am oberen Rand auf den beiden Schnittflächen.
II	1,3	2,5	 <p>Feuchtigkeit am oberen Rand. Diese verteilt sich an der gesamten Oberfläche auf eine der beiden Schnittflächen.</p>
III	0,9	3,4	 <p>Feuchtigkeit am oberen Rand. Diese verteilt sich an der gesamten Oberfläche auf beiden Schnittflächen. Mit einem weißen Papier wurde auf der feuchten Oberfläche getüpfelt, wodurch das Papier sich gelb färbte. Das Carbolineum löst sich also im Lösungsmittel</p>
IV	0,6	4,0	
V	0,5	4,5	
VI	0,5	5,0	
VII	0,5	5,5	 <p>Gelbe Flüssigkeit läuft unten heraus (dort, wo keine Fassung ist).</p>
VIII	0,4	5,9	 <p>Gelbe Flüssigkeit läuft unten heraus (dort, wo keine Fassung ist); dunkle Bereiche am oberen Rand der Oberfläche werden hell; nach einiger Zeit werden diese jedoch wieder dunkel.</p>
IX	0,4	6,3	 <p>Carbolineum wird eindeutig herausgelöst; Flüssigkeit läuft unten heraus (dort, wo keine Fassung ist).</p>

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Lösungsmittel sowohl schnell in das Holz eindringt (für die neun Durchläufe wurden ca. nur 10 min benötigt) als auch sehr gut durch das Holz diffundiert und sich auf der gesamten Oberfläche verteilt (Tab. 4). Des Weiteren wurde das Carbolineum eindeutig mit dem Lösungsmittel herausgelöst. Das Ausspülen des Carbolineums von innen nach außen mit einem Lösungsmittel ist möglich und wurde mit diesem Experiment nachgewiesen. Allerdings ist die Fassungsfläche für das Lösungsmittel undurchlässig. Die Ergebnisse der Lösungsmittelpenetrations- und Diffusionsversuche ermöglichen es, die Dekontaminierung der Originale mit einem Lösungsmittel zu erwägen.

4.2 AP3: Tests zur Verringerung des Carbolineumeintrags an Fragmenten des Reyer-Epitaphs bzw. Mock-ups und Analyse der Dekontaminierungsergebnisse

4.2.1 Vorversuche zur Extraktion von Carbolineum mit unterschiedlichen Lösungsmitteln

Um einen groben Überblick über die Löslichkeit des im Reyer-Epitaph vorhandenen Carbolineums in Lösungsmitteln feststellen zu können, wurden Extraktionstests an dem Bohrmehl des Gewandzipfels mit verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität untersucht (Tab. 5). Das Bohrmehl (4 mg) wurde bei Raumtemperatur jeweils für sieben Minuten im Ultraschallbad mit dem jeweiligen Lösungsmittel (200 µl) extrahiert.

Tab. 5: Extraktionen von Carbolineum aus dem Originalteil in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Extraktionsmittel	Extraktfarbe 200 µl Lösungsmittel/ 4 mg Holzmehl ^a
1,3-Dioxolan	
1,4-Dioxan	
Tetrahydrofuran	
Chloroform	
Dichlormethan	
Aceton	
Ethylacetat	
Toluol	
Acetonitril	
Diethylether	
Diisopropylether	
Methanol	
Ethanol	
<i>tert</i> -Butanol	
Siedegrenzbenzin (100-140 °C)	
Siedegrenzbenzin (40-60 °C)	
<i>n</i> -Hexan	
Cyclohexan	
Isooctan	









Eine Aussage über das Lösungsvermögen der verwendeten Lösungsmitteln wurde hierbei nur empirisch nach der Extraktfarbe gemacht. Es wurden insgesamt sechzehn Lösungsmittel getestet. Die aliphatischen Heterocyclen (cyclisches Acetal, Diether bzw. Ether) sowie die chlorierten Kohlenwasserstoffe zeigten die beste Löslichkeit des Carbolineums aus dem Holz, da die Extraktfarbe dunkelbraun war (Tab. 5). Das Toluol, das hinsichtlich der Molekülstruktur (aromatischer Kohlenwasserstoff) den der PAKs am ähnlichsten ist, konnte das Carbolineum weniger aus dem Holz herauslösen als die Heterocyclen, Aceton und Ester. Die acyclischen Ether und die polareren Lösungsmittel, wie die Alkohole und das Acetonitril, ergaben eine gelbe Extraktfarbe. Sowohl die cyclischen als auch die acyclischen Alkane, die unpolare Verbindungen sind, zeigten eine sehr schwache gelbe Extraktfarbe. Diese Beobachtung weist auf eine sehr geringe Carbolineumextraktion hin.

4.2.2 Soxhlet-Extraktionen zur Bestimmung der Aufnahme von Carbolineum im Originalteil

Um den Gehalt des Carbolineums im Originalholz zu bestimmen sowie das am besten geeignete Lösungsmittel zur höchstmöglichen Extraktion des Carbolineums aus dem Originalteil zu finden, wurden Soxhlet-Extraktionen mit vier verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Auf Grundlage der Lösungsmitteltests (vgl. 4.2.1) wurden die polareren Lösungsmittel Dichlormethan und 1,3-Dioxolan, die empirisch einen hohen Extraktionsgrad des Carbolineums aufwiesen, sowie die unpolaren, Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) und *n*-Hexan, die empirisch die geringsten Carbolineumabreicherungen erzielten, ausgewählt.

Die Soxhlet-Extraktionen ergaben, dass der Gewandzipfel 38 % Gewichtsprozent Carbolineum enthält (Tab. 6). Dieses Ergebnis entspricht größenordnungsmäßig dem in den CTs ermittelte Dichtezunahme von ca. 34 % (vgl. 4.1.2.4).

Tab. 6: Ergebnisse der Soxhlet-Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Extraktionsmittel	m _{vor Holz} [mg]	m _{Extrakt} [mg]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b	Extraktfarbe	Holzfarbe
1,3-Dioxolan	630.6	241.2	38	100		
Dichlor-methan	630.5	221.2	35	92		
<i>n</i> -Hexan	629.6	168.5	27	71		
Siedegrenzbenzin (100-140 °C)	630.8	182.8	29	76		

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Die Extraktionen mit den polareren Lösungsmitteln Dichlormethan und 1,3-Dioxolan ergaben die besten Ergebnisse (35 % bzw. 38 %). Die jeweils erhaltenen zähflüssigen schwarzbraunen Extrakte glichen dem Carbolinumtröpfchen auf der Fassungsoberfläche am Reyer-Epitaph in Geruch und Farbe. Im Vergleich dazu lieferten die Extraktionen mit den unpolaren Lösungsmitteln *n*-Hexan bzw. Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) orangene Extrakte, die nicht den penetranten Geruch des Carbolineums aufwiesen und zudem einen geringeren Gehalt an Carbolinum aus dem Holz herauslösten (27 % bzw. 29 %). Eine Aufhellung des Holzes nach den Extraktionen ist bei allen vier Tests festzustellen (Tab. 6). Die Helligkeit des Holzes nimmt in der Reihenfolge von Holz_{1,3-Dioxolan} > Holz_{Dichlormethan} > Holz_{Siedegrenzbenzin} > Holz_{*n*-Hexan} ab (Tab. 6).

4.2.3 Dekontaminierungsversuche an Originalteilen

4.2.3.1 Tränkung eines Originalteils in 1,3-Dioxolan

Da die Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan die beste Carbolinumabreicherung erzielte (vgl. Tab. 6), wurde die Extraktion eines Originalteils (2 x 7 x 5 cm³) mit diesem Lösungsmittel als ersten Dekontaminierungsversuch durchgeführt (Abb. 60). Das Originalteil mit Holzschnittflächen sowie Vergoldung war für 24 Stunden einer 1,3-Dioxolanlösung bei Raumtemperatur ausgesetzt.



Abb. 60: Der Gewandzipfelteil GZ_III für die Behandlung mit 1,3-Dioxolan.

Das Gewicht des schwarzbraunen zähflüssigen Extraktes ergab, dass 29 % Gewichtsprozent Carbolinum aus dem Holz herausgelöst worden war, d. h. 76 % Carbolinum wurden abgereichert (Tab. 7). Allerdings wurde die Fassungsfläche durch irreversible Runzelbildung erheblich geschädigt. Diese entstand durch die Quellung der ölgebundenen Fassung (Abb. 61).

Tab. 7: Ergebnis der Tränkung des Originalteils mit 1,3-Dioxolan.

Expositions-dauer [h]	m _{vor Holz} [g]	m _{Extrakt} [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolinum-abreicherung [%] ^b
24	29,917	8,651	29	76

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolinumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

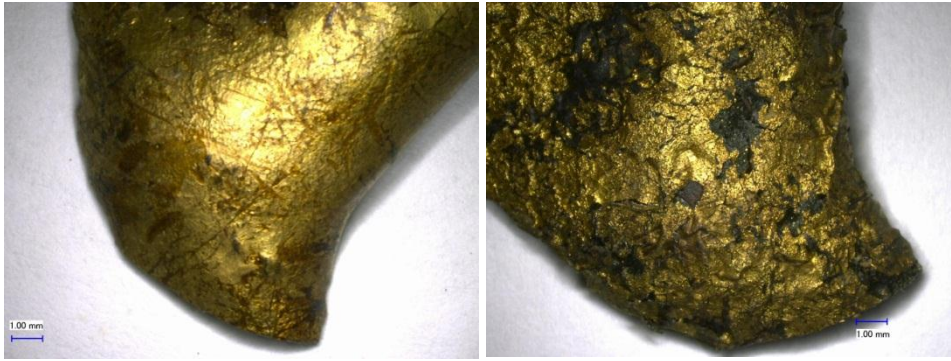


Abb. 61: Zustand der Blattgoldauflage vor (links) und nach (rechts) der Behandlung mit 1,3-Dioxolan.

Durch die Quellung der ölgebundenen Fassung ist die Adhäsion der Fassung auf dem Holzträger geschwächt und an einigen Stellen ist sogar die Anhaftung der Fassungsschicht auf dem Holz nicht gegeben (Abb. 62). Das Einwirken des 1,3-Dioxolan-Carbolineumgemisches auf das Objekt während der Extraktion führte zu einer deutlichen Dunklung der Blattgoldauflage. Eine Carbolineumanreicherung in der Leim-Kreidergrundierung war festzustellen (Abb. 63). Eine Veränderung der Holzstabilität wurde nicht festgestellt.



Abb. 62: Holzschnittfläche vor (links) und nach (rechts) der Dekontaminierung mit 1,3-Dioxolan.

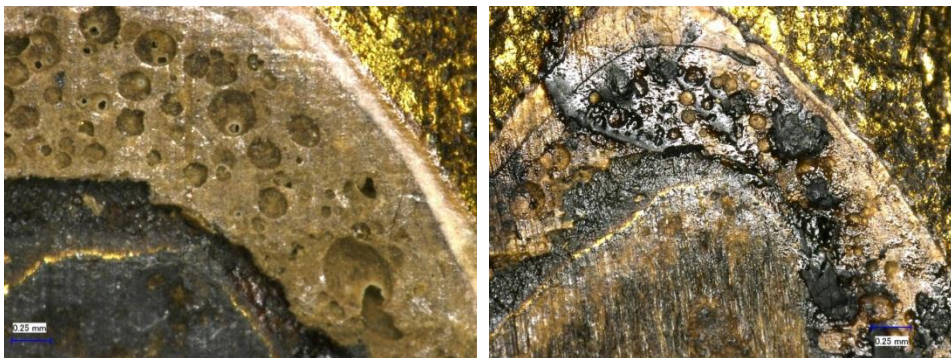


Abb. 63: Zustand der Leim-Kreidegrundierung vor (links) und nach (rechts) der Dekontaminierung mit 1,3-Dioxolan.

Nach dem Dekontaminierungsversuch sind an der Schnittfläche hellere Zonen als vor der Behandlung zu erkennen. Diese Beobachtungen sind durch die Farbunterschiede ΔE der Farbmessungen belegt (Abb. 64, s. Anhang Tab. 37).

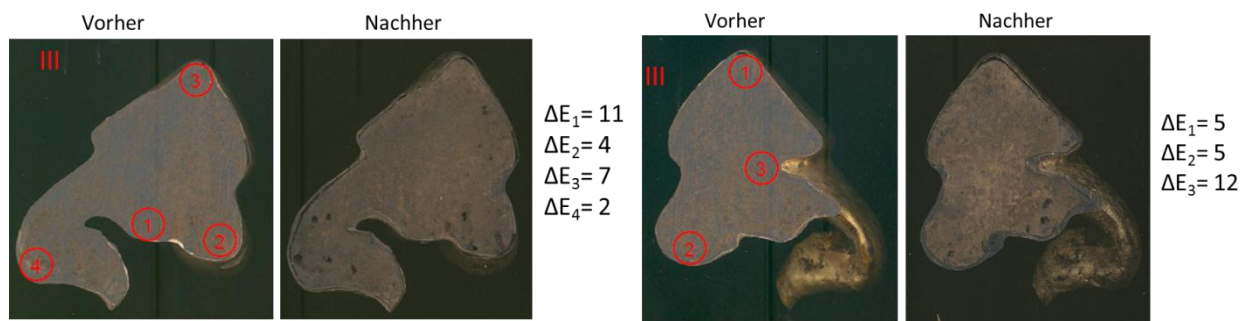


Abb. 64: Farbunterschiede ΔE am GZ III ($2 \times 7 \times 5 \text{ cm}^3$) nach der Behandlung mit 1,3-Dioxolan.

Die in der Tab. 8 aufgeführten unveränderten Ultraschallgeschwindigkeiten vor und nach der Behandlung mit 1,3-Dioxolan zeigten keine Veränderungen, da die jeweiligen Schallgeschwindigkeiten im Bereich der Standardabweichung liegen (s. Anhang Abb. 108, Tab. 38, Tab. 39). Von daher gesehen, scheint sich die Holzbeschaffenheit nicht wesentlich geändert zu haben.^[9]

Tab. 8: Ultraschallgeschwindigkeiten an dem Originalteil GZ_III vor und nach der Behandlung mit 1,3-Dioxolan.

Tränkung 1,3-Dioxolan	GZ_III			ND_GZ_III	
	d [mm]	t [μs] Mittelwert t ₀ 6,08	v _{vor} (d/t- t ₀) [km/s]	t [μs] Mittelwert t ₀ 6,1	v _{nach} (d/t- t ₀) [km/s]
B1	20,4	14,4	2,5	15,2	2,3
STABW			0,00		0,2
B2	19	18,3	1,6	19,3	1,5
STABW			0,03		0,1
B3	19,3	16,9	1,8	17,4	1,7
STABW			0,14		0,11
B4	19,9	20,5	1,4	18,6	1,6
STABW			0,04		0,07

4.2.3.2 Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in einer Knochenentfettungsanlage

Der zweite Dekontaminierungsversuch an einem Originalobjekt war die Extraktion mit Dichlormethan, da das Lösungsmittel ebenfalls eine sehr gute Extraktionsrate des Carbolineums bei der Soxhlet-Extraktion erreichte (vgl. Tab. 6). Das Zoologische Institut der Universität Hamburg besitzt eine Knochenentfettungsanlage ($1,40 \times 1,20 \times 0,97 \text{ m}^3$), die ausschließlich mit Dichlormethandampf und -flüssigkeit betrieben wird. Diese Anlage verwendet ein Verfahren mit Kreislaufsystem und ist mit einer Soxhlet-Extraktion annähernd vergleichbar (s. u.). In dieser Anlage wurde die Dekontaminierung der Blütenrosette von der Rahmung des Epitaphs ($5 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3$) und das Bruchstück vom Gewandzipfel der Salvatorfigur ($3 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$) von Prof. Dr. A. Haas durchgeführt. Die Proben wurden in einem kleinen Edelstahlsieb in die Anlage eingehängt und waren dort vier Wochen lang heißen Dichlormethan-Dämpfen (bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$) ausgesetzt (Abb. 65). Die in sich geschlossene Anlage ist so gebaut, dass am Boden unter den Metallbrettern flüssiges Dichlormethan eingeführt werden kann. Durch das Beheizen des Bodens und der

Seitenwände verdampft Dichlormethan und steigt nach oben. Da der Deckel gekühlt wird, gelangt kondensiertes Dichlormethan an die eingehängten Objekte. Das kondensierte Dichlormethan mit dem Extrakt gelangt anschließend auf den beheizten Boden. Dampf und Flüssigkeit wirken auf die Materialien ein. Dadurch wird das Carbolineum aus dem Holz extrahiert.



Abb. 65: Knochenentfettungsanlage am Zoologischen Institut der Universität Hamburg mit kontaminierten Proben des Reyer-Epitaphs.

Wie im Falle des Dekontaminierungsversuchs des Originalteils mit 1,3-Dioxolan ist jedoch, nach der Behandlung der Blütenrosette mit Dichlormethan-Dämpfen, durch die Quellvorgänge in den Ölfarbschichten und in den öligen Anlegemitteln eine Runzelbildung der Blattgoldauflage festzustellen (Abb. 66).



Abb. 66: Zustand der Blütenrosette (5 x 4 x 1 cm³) vor (links) und nach (rechts) der Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage.

Des Weiteren wurde die Vergoldung durch an die Fassungs Oberfläche migrierendes Carbolineum geschwärzt. Die Haftung der Fassung an der Grundierung und die Holzstabilität bleiben jedoch erhalten.

Das ungefasste Holzbruchstück zeigt im Vergleich zu der Blütenrosette nach der Behandlung in der Knochenentfettungsanlage eine deutliche Aufhellung der Holzstruktur (Abb. 67). Der Gewichtsverlust nach der Behandlung betrug ca. 40 %.



Abb. 67: Das Holzbruchstück (3 x 1 x 1 cm³) vor (links) und nach (rechts) der Behandlung.

Nach den Soxhlet-Extraktionsversuchen im Rathgen-Forschungslabor lag der Carbolineumgehalt im Holz bei 38 % (vgl. Tab. 6) und stimmt mit dem Ergebnis des Holzbruchstückes und mit dem Ergebnis der Dichtezunahme der Imprägnierung (34 %) aus der CT gut überein (vgl. 4.1.2.4). Daraus ist ersichtlich, dass die Dekontaminierung mit Dichlormethan in der Anlage in Bezug auf den erzielten Gewichtsverlust sehr erfolgreich war.

4.2.3.3 Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C)

Die Verwendung von polaren Lösungsmitteln für die Dekontaminierung, wie 1,3-Dioxolan und Dichlormethan, zeigten erfolgreiche Extraktionen des Carbolineums aus dem Holz. Sie geht jedoch mit einem Verlust der Fassung einher. Die Vakuumtränkung mit einem unpolaren Lösungsmittel, dem Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C), wurde an einem Originalteil mit Holzschnittflächen sowie Vergoldung (5 x 8 x 5 cm³) als Dekontaminierungsversuch durchgeführt, um neben dem Extraktionserfolg den Lösungsmiteleinfluss auf die Fassung zu erproben. Nach viermaliger Vakuumtränkung (30,6 mbar) des Originalteils mit jeweils 200 ml Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) bei Raumtemperatur wurde eine Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug von 14 % erzielt, wobei die Dekontaminierung noch nicht abgeschlossen war (Tab. 9).

Tab. 9: Ergebnis der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) nach dem vierten Durchgang.

Durchgang	Expositionsdauer [Tage]	m _{vor Holz} [g]	m _{Extrakt} [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b
IV	33	45,250	6,515	14	37

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Da nach dem vierten Durchgang noch Carbolineum aus dem Extrakt herausgelöst werden konnte und somit die Extraktion noch nicht vollständig verlief, wurde der Versuch fortgesetzt. Nach dem sechsten Durchgang wurden nur noch 0,7 % Gewichtsprozent Carbolineum extrahiert, was auch an der Farbe des Extraktes beobachtbar war (Tab. 10).

Tab. 10: Fortsetzung der Ergebnisse der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).

Durchgang	Expositionsdauer [Tage]	Farbe Extrakt	m _{Extrakt} [g]	Reduktion [%] ^a
V	14	orange	0,513	1
VI	14	gelb	0,324	0,7

^a bezogen auf die Masse des Holzes (45,250 g) vor der Extraktion.

Aus diesem Grund wurde die Extraktion abgebrochen und der Gewandzipfel getrocknet. Nach der Trocknung des Extraktes wurde eine Gewichtsreduktion von 16 % erzielt (Tab. 11).

Tab. 11: Ergebnis der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) nach dem sechsten Durchgang.

Durchgang	Expositionsdauer [Tage]	m vor Holz [g]	m Extrakt [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b
VI	61	45,250	7,352	16	42

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Die fotografischen Aufnahmen zeigen nach der Vakuumtränkung eine deutliche Aufhellung des Holzes (Abb. 68). Diese Beobachtung ist mit dem Farbunterschied $\Delta E_{\text{Mittelwert}} = 15$ bestätigt worden (s. Anhang Tab. 40).

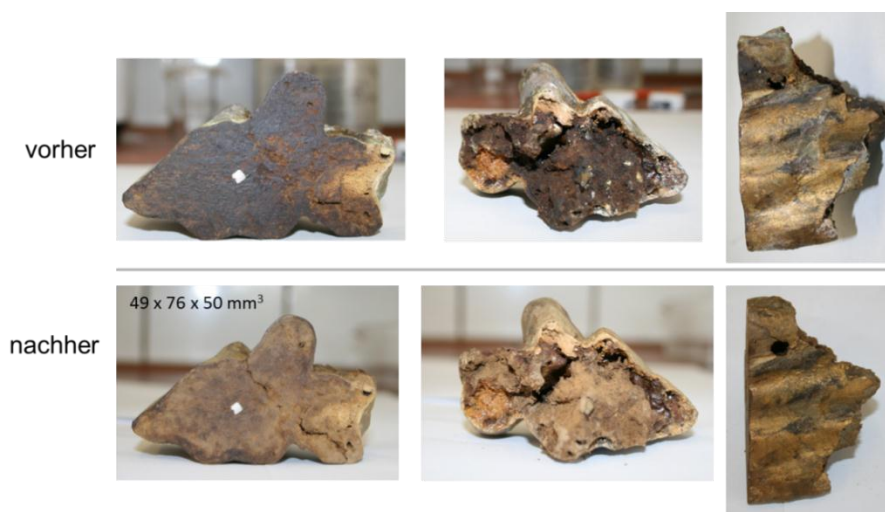


Abb. 68: Fotografische Aufnahmen des Objektes (49 x 76 x 50 mm³) von verschiedenen Seiten: vor (obere Zeile) und nach (untere Zeile) der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) des Originalteils nach dem sechsten Durchgang.

Wie im Falle des Dekontaminierungsversuchs des Originalteils mit 1,3-Dioxolan wurde kein Unterschied in den Ultraschallgeschwindigkeiten festgestellt, da die Schallgeschwindigkeiten in dem Bereich der Standardabweichung lagen (Tab. 12, s. Anhang Abb. 108, Tab. 41, Tab. 42). Demnach schien die Holzkonsistenz nicht durch die Behandlung beeinträchtigt worden zu sein.

Tab. 12: Ultraschallgeschwindigkeiten des Originalteils GZ_VI vor und nach der Behandlung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).

Vakuumtränkung Benzin	ND_GZ_VI			VK_ND_GZ_VI	
	d [mm]	t [µs] Mittelwert t ₀ 6,1	v vor (d/t-t ₀) [km/s]	t [µs] Mittelwert t ₀ 6,1	v nach (d/t-t ₀) [km/s]
H1	13,9	19,5	1,0	21,5	0,8
STABW			0,04		0,16
H2	33,5	37,4	1,1	33,5	1,2
STABW			0,03		0,11

Nach dieser langen Behandlungszeit wurde mikroskopisch keine Schädigung der Blattvergoldung festgestellt (Abb. 69).

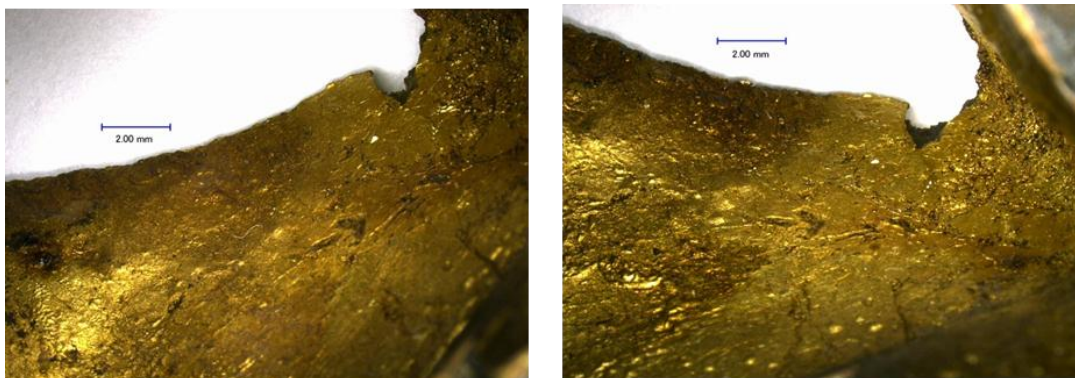


Abb. 69: Zustand der Blattvergoldung vor (links) und nach (rechts) der Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).

Diese Dekontaminierung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) als Extraktionsmittel ist bezuglich der Schonung der ölgebundenen Fassung vielversprechend. Nachteilig ist jedoch die lange Behandlungszeit, in der nach sechsmaliger Tränkung eine Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug von 16 % erzielt wurde, wobei die Dekontaminierung noch nicht abgeschlossen war.

4.2.3.4 Extraktion mit superkritischem Kohlenstoffdioxid

Ein weiterer Versuch, um den Carbolineumgehalt aus dem Reyer-Epitaph zu reduzieren, ist die Dekontaminierung mit superkritischem CO₂. Superkritisches CO₂ ist Kohlenstoffdioxid in einem fluiden Zustand über seiner kritischen Temperatur (31 °C) und seinem kritischem Druck (73,74 bar). Die physikalischen Eigenschaften dieser Phase liegen zwischen denen der flüssigen und der gasförmigen Phase. Superkritisches CO₂ weist gegenüber flüssigem CO₂ eine geringere Dichte, niedrigere Viskosität und Oberflächenspannung sowie einen höheren Diffusionskoeffizienten auf.^[10] Dank dieser Eigenschaften besitzt superkritisches CO₂ ein hohes Lösungsvermögen und kann somit sehr gut in andere Stoffe eindringen, insbesondere in Stoffen aus porigen Materialien, wie z. B. Holz. Superkritisches Kohlenstoffdioxid wird als Extraktionsmittel in der Industrie verwendet (z. B. in der Lebensmittelindustrie). Die Dekontaminierung von mit Organochlor-Bioziden belasteten Kultur- und Kunstholzobjekten wurde bereits mit superkritischem CO₂ untersucht.^[11]

Der Gewandzipfelteil (GZ_IV, vgl. Abb. 31) mit Holzschnittflächen und Vergoldung (18 x 70 x 47 mm³) wurde mit superkritischem CO₂ bei 250 bar und 40 °C für eine Stunde in der Anlage des Fraunhofer Instituts UMSICHT durch Erich Jelen dekontaminiert. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde lediglich einen 3 %igen Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug erreicht (Tab. 13). Es ist hierbei zu erwähnen, dass aus finanziellen Gründen nur ein Versuch durchgeführt wurde und somit die Versuchsparameter nicht weiter optimiert werden konnten. Die geringe Reduzierung kann daran liegen, dass für die Proben ungeeignete Geräteeinstellungen verwendet wurden oder das superkritische CO₂ zu unpolar sein könnte.

Tab. 13: Ergebnis des Dekontaminierungsversuches an GZ_IV mit superkritischem CO₂ bezüglich des Gehaltverlustes.

Behandlung	Bezeichnung	m [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b
sup. CO ₂	GZ_IV	34,520	3	8
	ND_GZ_IV	33,535		

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Der Vergleich der digitalen mikroskopischen Aufnahmen in Abb. 70 vor und nach der Behandlung mit superkritischem CO₂ an GZ_IV bzw. ND_GZ_IV lässt erkennen, dass die Vergoldung nicht beschädigt wurde und dass eine Dekontaminierung in kleinsten Bereichen stattgefunden hat, erkennbar an der Aufhellung des Holzes.

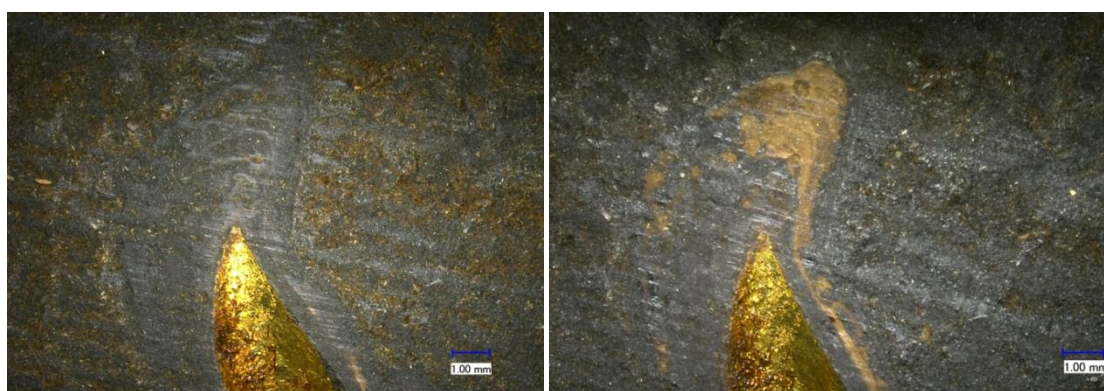


Abb. 70: digitale Mikroskopie der Holzchnittfläche an GZ_IV (18 x 70 x 47 mm³): vor (x 20, links) und nach (x 20, oben) der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

Die Beobachtung, dass die fassungsnahen Bereiche bzw. Schichten im Objekt zwar hellere Bereiche aufweisen, aber im Inneren der Schnittflächen jedoch dunklere Bereiche zu finden sind, ist auch an den fotografischen Aufnahmen des Gewandzipfels zu erkennen und wurde mittels der Farbunterschiede ΔE bewiesen (Abb. 71, s. Anhang, Tab. 43). Erklärbar wäre dies durch ein Herausdringen des Carbolineums durch den Druck an die Holzchnittflächen.

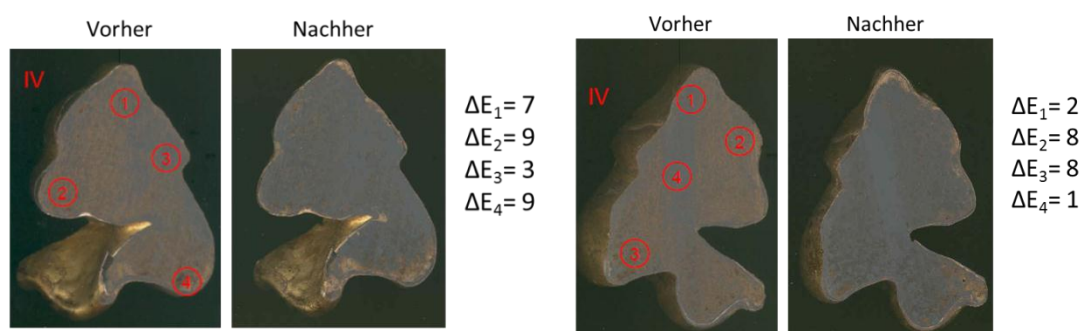


Abb. 71: Farbunterschiede ΔE von GZ_IV (18 x 70 x 47 mm³) nach der Dekontaminierung mit sup. CO₂.

Nach der CO₂-Behandlung traten Rissbildungen auf. Der Austritt von Schellack an der Holzoberfläche war erkennbar (Abb. 72). Zudem wurden die bereits vor der Dekontaminierung vorhandenen Risse tiefer (Abb. 73).

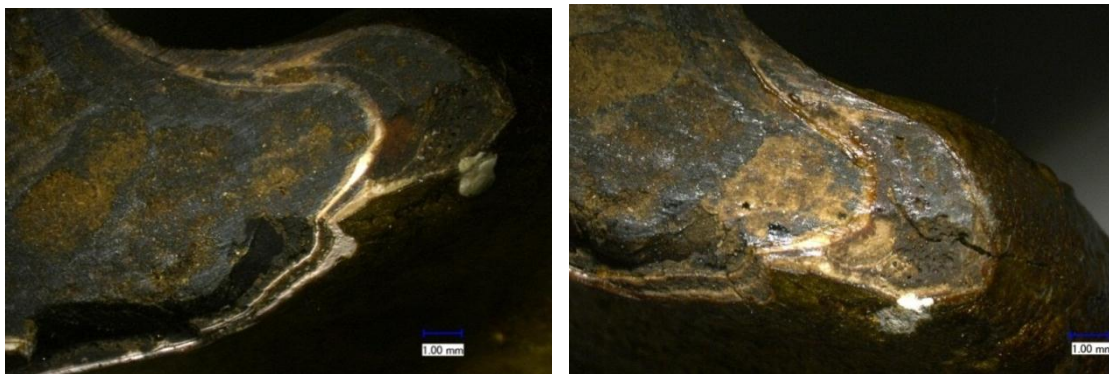


Abb. 72: digitale Mikroskopie an GZ_IV: vor (x 20, links) und nach (x 20, rechts) der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

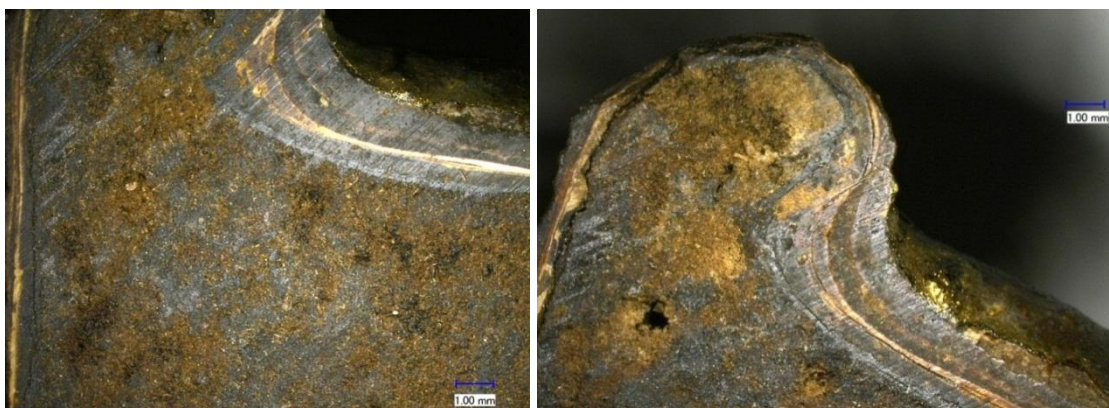


Abb. 73: digitale Mikroskopie an GZ_IV: vor (x 20, links) und nach (x 20, rechts) der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

Obwohl es nach der superkritischen CO₂- Behandlung zu Rissbildungen in der Nähe der Fassungs Oberfläche kam, wurde kein Fassungsverlust festgestellt. Die Beschaffenheit des Holzes schien sich nicht geändert zu haben, da die ermittelten Ultraschallgeschwindigkeiten vor und nach der Dekontaminierung gleich blieben (Tab. 14, s. Anhang Abb. 108, Tab. 44, Tab. 45).

Tab. 14: Ergebnis der Ultraschallgeschwindigkeiten nach der sup. CO₂-Behandlung von GZ_IV.

Sup. CO ₂	GZ_IV			ND_GZ_IV	
	d [mm]	t [μs] Mittelwert t ₀ 5,9	v _{vor} (d/t- t ₀) [km/s]	t [μs] Mittelwert t ₀ 6,1	v _{nach} (d/t- t ₀) [km/s]
H1	29,3	36	1,0	38,1	0,9
STABW			0,04		0,05
B1	17,2	14	2,1	14,5	2,0
STABW			0,06		0,06
B2	19,1	15,3	2,0	15,6	2,0
STABW			0,13		0,19
B3	18,3	19,1	1,4	18,5	1,5
STABW			0,07		0,07

4.2.3.5 Dekontaminierungsversuch mit Lösungsmittelkompressen

Der Gewandzipfelteil GZ_VI (49 x 76 x 50 mm³) wurde mit Adsorbentien (Aerosil HK 125) und Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) von Hr. Eisbein im LfD Sachsen dekontaminiert. Das Vorgehen der Dekontaminierung mit Kompressenmaterial wurde wie folgt durchgeführt: Aerosil HK 125 wurde mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) auf die Oberfläche des Gewandzipfels angebracht und in Folie gewickelt (Abb. 74). Sieben Tage lang wurden die Kompressen alle 24 - 48 Stunden gewechselt. Der Gewichtsverlust betrug lediglich 7 % (Tab. 15).

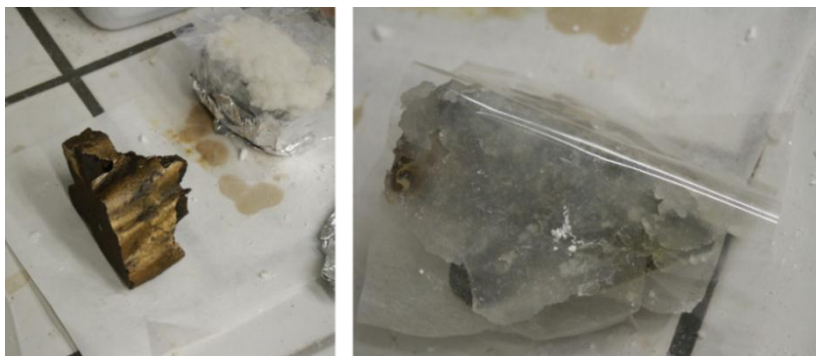


Abb. 74: Kompressenmaterial Aerosil HK 125 mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) auf GZ_VI (49 x 76 x 50 mm³).

Tab. 15: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit Kompressen.

Behandlung	Bezeichnung	m [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b
Kompressen	GZ_VI	49,261	7	18
	ND_GZ_VI	45,821		

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der Behandlung, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Der erste Eindruck bei der Abnahme der Kompressen war eine Aufhellung der Holzstruktur. Die Stellen dunkelten jedoch wieder nach. Des Weiteren hat die Vergoldung ihren Glanz verloren und auf der Fassungsfläche sind grüne Schuppen erkennbar, die aus dem Kompressenmaterial stammen (Abb. 75, Abb. 76).



Abb. 75: fotografische Aufnahmen zum Vergleich der Fassungsfläche vor und nach der Behandlung mit dem Kompressenmaterial Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) an GZ_VI (49 x 76 x 50 mm³).

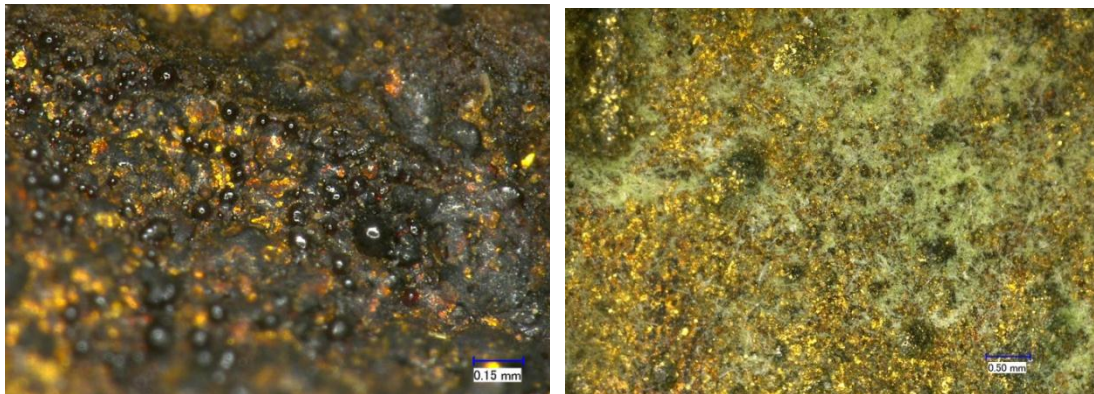


Abb. 76: GZ_VI vor (x 150, links) bzw. ND_GZ_VI (x 50, rechts) nach der Dekontaminierung.

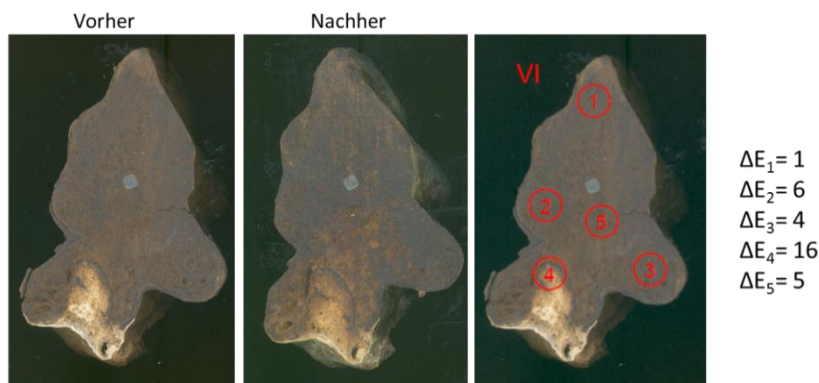


Abb. 77: Farbunterschiede ΔE von GZ_VI (49 x 76 x 50 mm³) nach der Dekontaminierung durch Kompressen.

Nach dem Dekontaminierungsversuch sind an der Schnittfläche hellere und sogar einige dunklere Stellen als vor der Behandlung zu erkennen. Diese Beobachtungen sind durch die Farbunterschiede ΔE der Farbmessungen belegt (Abb. 77, s. Anhang Tab. 46). Durch die Adsorbentien wird eine inhomogene Verteilung des Carbolineums erzielt und die Migration des Carbolineums an die Oberfläche gefördert.

Um Hinweise auf Veränderungen der Holzbeschaffenheit durch die Behandlung festzustellen, wurden Ultraschallmessungen durchgeführt. Die Schallgeschwindigkeiten ändern sich nicht, sodass man annehmen kann, dass die Konsistenz erhalten blieb (Tab. 16 s. Anhang Abb. 108, Tab. 41, Tab. 47).

Tab. 16: Ultraschallmessungen vor (GZ_VI) und nach (ND_GZ_VI) der Dekontaminierung mit Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).

Kompressen	GZ_VI			ND_GZ_VI	
	d [mm]	t [μ s] Mittelwert t ₀ 5,94	v _{vor} (d/t-t ₀) [km/s]	t [μ s] Mittelwert t ₀ 6,1	v _{nach} (d/t-t ₀) [km/s]
H1	13,9	20,3	1,0	19,5	1,0
STABW			0,03		0,04
H2	33,5	37,6	1,1	37,4	1,1
STABW			0,01		0,03

4.2.3.6 Zusammenfassung der Dekontaminierungsversuche an Originalteilen

Der Gehalt an Carbolineum im Originalholz beträgt 38 %. Dies wurde durch die Soxhlet-Extraktionen ermittelt. Die Eindringgeschwindigkeit und –menge des Lösungsmittels im Originalteil sind hoch. Dieses ist auf die freien Poren und das zu 70 % geschädigte Holz zurückzuführen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich sowohl die kurzzeitige Extraktion mit 1,3-Dioxolanlg. mit der erzielten 29%igen Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug als auch das Dekontaminierungsverfahren in der Knochenentfettungsanlage mit Dichlormethan mit der erzielten ca. 40 %igen Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug am besten eignet, wobei die Fassung jeweils durch den Quellvorgang sowie durch die Migration des Carbolineums beschädigt wurde (Tab. 17).

Tab. 17: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dekontaminierungsverfahren an den Originalteilen.

Behandlung	Expositions- dauer [h]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum- abreicherung [%] ^b
Tränkung in 1,3-Dioxolan	24	29	76
Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan	672	ca. 40	ca. 100
Vakuumtränkung in Siedegrenzbenzin (100-140 °C)	1464	16	42
sup. CO ₂	1	3	8
Lösungsmittelkomprese	168	7	18

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Sowohl die Dekontaminierung mit superkritischem CO₂ bei 250 bar und 40 °C als auch die Dekontaminierung mit Aerosil HK 125 als Kompressenmaterial mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) erzielten lediglich 3 % bzw. 7 % Gewichtsreduktion (Tab. 17). Die Vakuumtränkung mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) erreichte eine Gewichtsreduktion durch Carbolineumentzug von 16 % und beeinträchtigte nicht die Fassung (Tab. 17).

4.2.4 Vergleichskörper (Mock-ups)

4.2.4.1 Erstellung der Mock-ups aus Linden- und Kiefernholz

Da im Reyer-Epitaph die Holzarten Linde und Kiefer mittels Lichtmikroskopie bestimmt worden sind, wurden Vergleichsholzproben, im folgenden Mock-ups genannt, aus diesen Holzarten angefertigt.

Es wurden Lindenholz- bzw. Kiefernholzprüfkörper aus den jeweiligen gehobelten Mittelbohlen mit stehenden Jahrringen mit einem Querschnitt von 3 x 3 cm und mit einer Länge von 6 cm erstellt. Die Prismen bestehen ausschließlich aus Splintholz und besitzen aufgrund der

Kammertrocknung eine Holzfeuchte von ca. 10 – 12 %.² Es wurde beschlossen, für die Mock-ups ein heute verwendetes Steinkohlenteeröl als Imprägniermittel zu verwenden. Für dieses Teeröl sind technische Sicherheitsdatenblätter verfügbar. Die Herstellerfirma Rütgers Basic Aromatics GmbH hat dem Rathgen-Forschungslabor freundlicherweise drei Liter des Kreosotöls Typ B zu Forschungszwecken zur Verfügung gestellt. Die Probekörper wurden in zwei verschiedenen Verfahren mit dem Kreosotöl behandelt (Anstrich- und Tauchverfahren). Es wurden keine Probekörper mittels Vakuumtränkung erstellt, da es zu dem Zeitpunkt der Erstellung der Mock-ups noch nicht festgestellt worden war, dass die demontierbaren Figuren des Reyer-Epitaphs im Jahre 1903 mit Carbolineum unter Vakuum getränkt worden waren. Es wurde angenommen, dass diese Figuren in Carbolineum getaucht wurden.

Bei der Anstrichmethode wurden alle Flächen der Prüfkörper mittels eines Borstenpinsels (*Brunnen*) mit dem Kreosotöl bestrichen. Die Anzahl der Anstriche variierte (4 Körper jeweils 1 x Anstrich; 4 Körper jeweils 2 x Anstrich; 3 Körper jeweils 4 x Anstrich). Beim Tauchverfahren wurde wie folgt vorgegangen: Die abgewogenen Prüfkörper wurden jeweils in einem mit Kreosotöl gefüllten Glasbehälter für eine definierte Zeitspanne (1 Körper 15 s; 4 Körper 60 s; 4 Körper 10 min; 1 Körper 60 min; 1 Körper 180 min) eingetaucht.

Die behandelten Prüfkörper wurden auf ihrer Breitfläche liegend auf einer Glasplatte im Abzug bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz ($\pm 0,1$ g) getrocknet. Die Aufnahmemenge des Holzschutzmittels in Massenprozent in mg/cm^2 sowie in mg/cm^3 ist in Tab. 48 und Tab. 49 im Anhang aufgeführt. Die Mittelwerte der Versuchsreihen wurden errechnet und die jeweiligen Graphen erstellt (Abb. 78, Abb. 79).

Der Graph in Abb. 78 zeigt, dass das Lindenholz bei der Anstrichmethode eine geringfügig höhere Aufnahmefähigkeit des Kreosotöls aufweist als das Kiefernholz. Im Gegensatz dazu hat das Kiefernholz im Tauchverfahren eine höhere Aufnahmefähigkeit als das Lindenholz (Abb. 79). Des Weiteren ist aus den Graphen ersichtlich, dass auch nach dem vierten Anstrich der Linden- und Kieferprüfkörper noch keine Sättigung erreicht worden ist (Abb. 78).

Im Tauchverfahren konnte die Sättigung der Linden- und Kieferprobekörper nach einer sechzigminütigen Eintauchphase in das Kreosotöl (14 % Kiefer bzw. 12 % Linde) erreicht werden (Abb. 79). Der scheinbare Widerspruch in den beiden Diagrammen wurde nicht nachverfolgt.

² Lindenholz (Süddeutschland) wurde von der Firma Lehmann e. K. geliefert; Kiefernholz (Finnland) wurde von der Tischlerei der SMB in Dahlem Berlin zur Verfügung gestellt; Die jeweiligen Prüfkörper wurden von der Tischlerei der SMB Dahlem Berlin zugeschnitten.

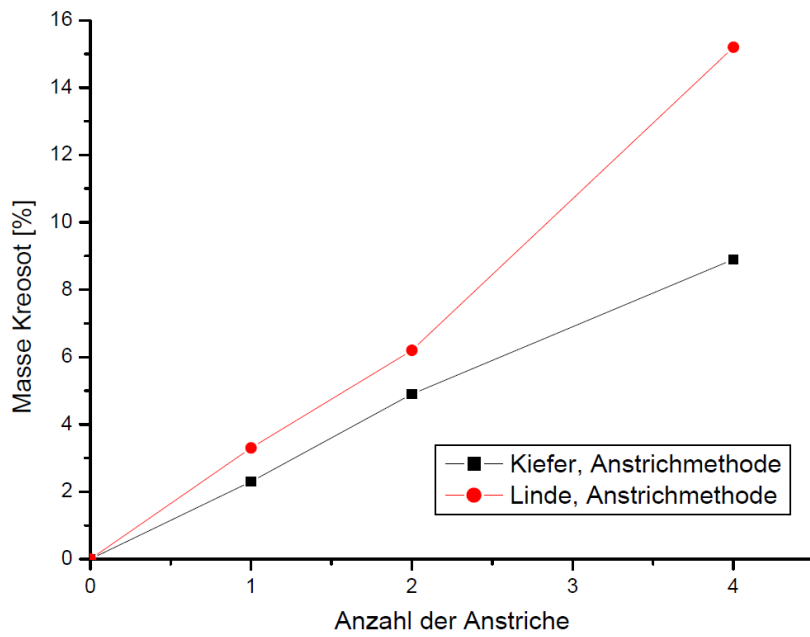


Abb. 78: Aufnahmemenge des Kreosotöls in % in Abhängigkeit von der Anzahl der Anstriche.

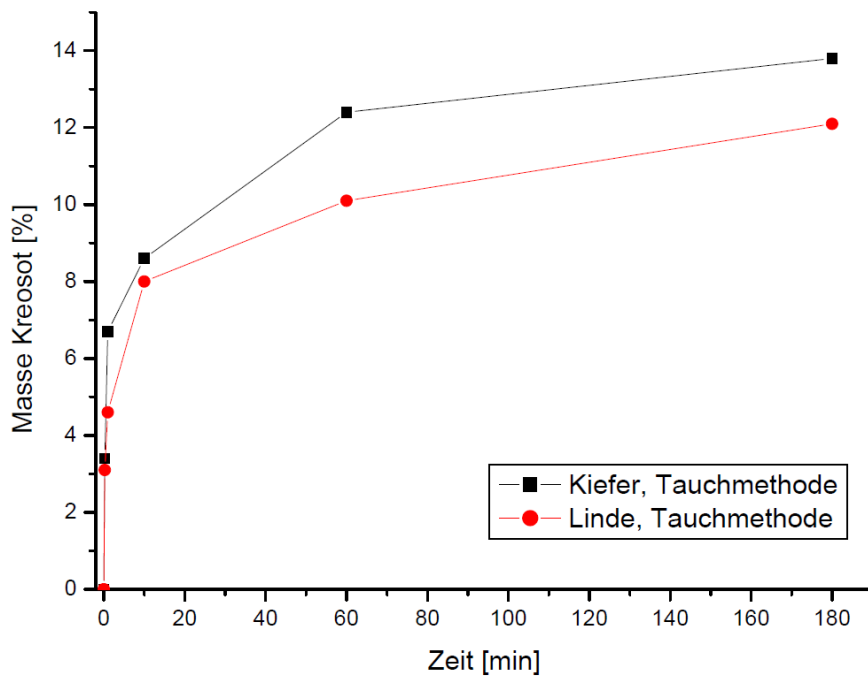


Abb. 79: Aufnahmemenge des Kreosotöls in % in Abhängigkeit von der Eintauchphasenzeit.

4.2.4.2 Dekontaminierungsversuche an Mock-ups

Die erstellten Mock-ups (3 x 3 x 6 cm³) aus Linden- und Kiefernholz bzw. die historischen mit Carbolineum behandelten Eisenbahnschwellen aus Eiche³ (3 x 3 x 6 cm³) wurden in den folgenden Dekontaminierungsversuchen untersucht:

- Kompressen: Arbocel BC 200 bzw. Aerosil K125 mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C)
- Extraktion mit superkritischem CO₂
- Extraktion mit 1,3-Dioxolandampf nach Püschners Verfahren^[12]

Es wurden jeweils drei Mock-ups aus Lindenholz (LD_17, LD_22, LD_33) sowie drei Mock-ups aus Kiefernholz (KF_19, KF_28, KF_33) mit superkritischem CO₂ bei 240 bar und 40 °C für eine Stunde behandelt. Die Aufnahmemenge des Kreosotöls betragen: 11 % (LD_17), 6,6 % (LD_22), 8,5 % (LD_33), 11,6 % (KF_19), 6,2 % (KF_28), 8,5 % (KF_33). Wie im Falle der Dekontaminierung des Originalobjektes GZ_IV (vgl. 4.2.3.4) konnte aus finanziellen Gründen nur ein Versuch ohne Änderung der Versuchsparameter durchgeführt werden. Dadurch war eine Optimierung der Versuchsbedingungen nicht möglich. Die CO₂-Behandlung als Dekontaminierungsverfahren war sowohl an Linden- als auch an Kiefernholz mit einer Reduktion von lediglich 3,7 % bzw. 3,6 % nicht sehr erfolgreich (Tab. 18).

Tab. 18: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit sup. CO₂-Behandlung an Kiefern- bzw. Lindenholz (240 bar, 40 °C), Fraunhofer UMSICHT.

Sup. CO ₂	m _{Holz} [g]	ND_X, m _{Holz} [g]	Reduktion [%] ^a
LD_17	26,524	25,441	4,1
LD_22	25,645	24,887	3,0
LD_33	32,023	30,828	3,7
Mittelwert			3,7
KF_19	35,696	33,988	4,8
KF_28	33,104	32,266	2,5
KF_33	35,806	34,502	3,6
Mittelwert			3,6

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Extraktion.

Bei dem Dekontaminierungsversuch mit den Lösungsmittelkompressen wurden zwei verschiedene Kompressenmaterialien, Arbocel BC 200 bzw. Aerosil HK 125, an KF_18 bzw. KF_34 mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) ganzflächig und allen Seiten getestet (LfD Sachsen). Es wurden diese Mock-ups gewählt, da sie ungefähr gleiche Aufnahmemengen des Kreosotöls von 7,8 % (KF_34) bzw. 8,0 % (KF_18) aufwiesen. Die Kompressen wurden zweimal pro Tag gewechselt. Um ein zu rasches Austrocknen zu verhindern, wurden die Kompressen nach dem Auftragen in Folie gewickelt (Abb. 80). Aus Tab. 19 ist ersichtlich, dass der Gehaltverlust von 4,5 % bzw. 3,3 % sowohl mit Arbocel- als auch mit Aerosil-Kompressen sehr gering war.

³ Eisenbahnschwelle aus Eiche unbekannter Herkunft, von Markus Freitag (Restauratorenteam Simmert & Freitag) zur Verfügung gestellt.



Abb. 80: Das Kompressenmaterial in Folie gewickelt (links) sowie Mock-ups nach Abnahme des jeweiligen Kompressenmaterials (rechts).

Tab. 19: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit Lösungsmittelkompressen an Mock-ups aus Kiefernholz bezüglich des Gehaltverlustes (KF_18: Arbocel BC 200; KF_34: Aerosil HK125).

Kompressen	m _{Holz} [g]	ND_KF_X, m _{Holz} [g]	Reduktion [%] ^a
KF_18	35,308	33,732	4,5
KF_34	36,347	35,145	3,3

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Behandlung.

Fünf historische Eisenbahnschwellen, EB_I bis EB_V, wurden ein Jahr lang in 1,3-Dioxolan-Dämpfen im Extraktionskessel von Karsten Püschner extrahiert (Abb. 81). Der erzielte Gewichtverlust von 4,3 % ist gering (Tab. 20).

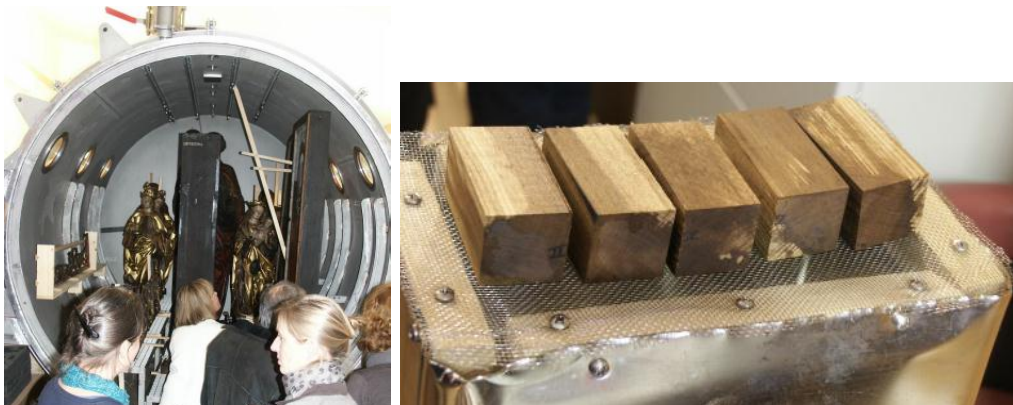


Abb. 81: Extraktionskessel bei Karsten Püschners Verfahren (links); Aufstellung der Eisenbahnschwellen auf ein Gitter für die Extraktion in 1,3-Dioxolan-Dämpfen (rechts).

Tab. 20: Ergebnis der Dekontaminierungsversuche mit 1,3-Dioxolan an historischen Eisenbahn-schwellen

1,3-Dioxolan-Dämpfe	Bezeichnung	m _{Holz} [g]	ND_EB_X, m _{Holz} [g]	Reduktion [%] ^a
	EB_I	41,342	39,580	4,3
	EB_II	40,785	38,908	4,6
	EB_III	40,684	39,162	3,7
	EB_IV	44,889	42,397	5,6
	EB_V	39,102	37,718	3,5
Mittelwert				4,3

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Extraktion.

Des Weiteren wurden nach der jeweiligen Behandlung Farbmessungen an den Quer- und Längsschnitten der Mock-ups durchgeführt. Insgesamt zeigen die fotografischen Aufnahmen eine Aufhellung der Holzoberfläche sowie der Jahresringe nach der jeweiligen Behandlung (Abb. 82 bis Abb. 85). Nach der Behandlung mit Lösungsmittelkompressen waren größere Farbunterschiede ΔE an den Querschnitten als an den Längsschnitten erkennbar (Abb. 82, s. Anhang Tab. 50, Tab. 51). Die Farbmessungen der jeweiligen Mock-ups aus Kiefernholz nach der CO₂-Behandlung zeigen, dass die jeweiligen Querschnitte und die jeweiligen Längsschnitte den ungefähr gleichen Farbunterschied aufweisen (Abb. 83, Abb. 84, Abb. 85, s. Anhang Tab. 52 bis Tab. 54). Im Vergleich dazu zeigen die Farbunterschiede ΔE an den Querschnitten der jeweiligen Lindenhölzer geringfügig höhere Farbunterschiede ΔE als die jeweiligen Längsschnitte (Abb. 83 bis Abb. 85, s. Anhang Tab. 55 bis Tab. 57).

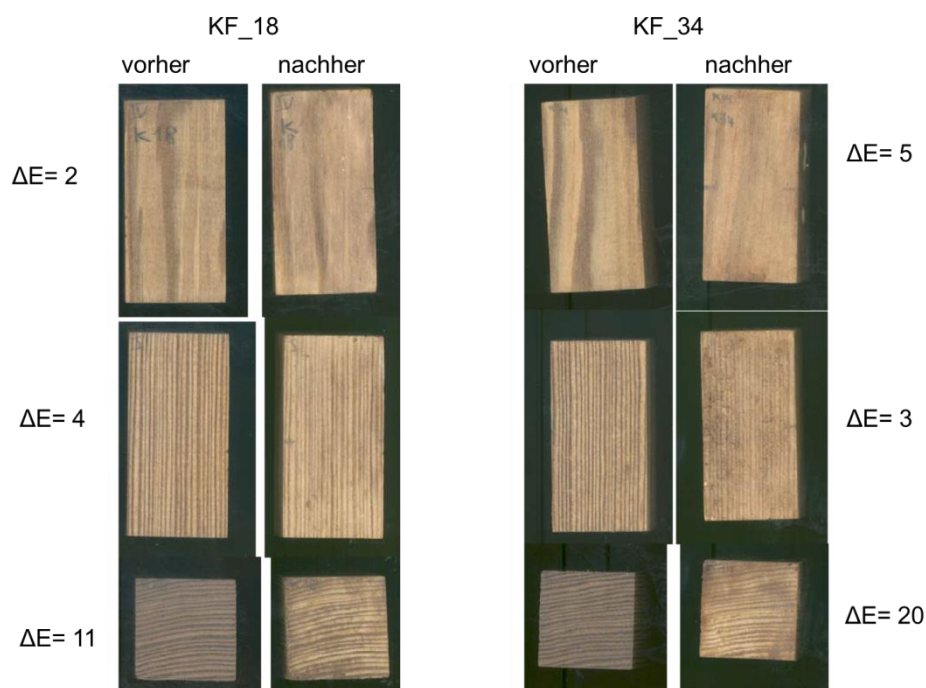


Abb. 82: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mittels Lösungsmittelkompressen (Arbocel an KF_18 (links); Aerosil K125 an KF_34 (rechts)).

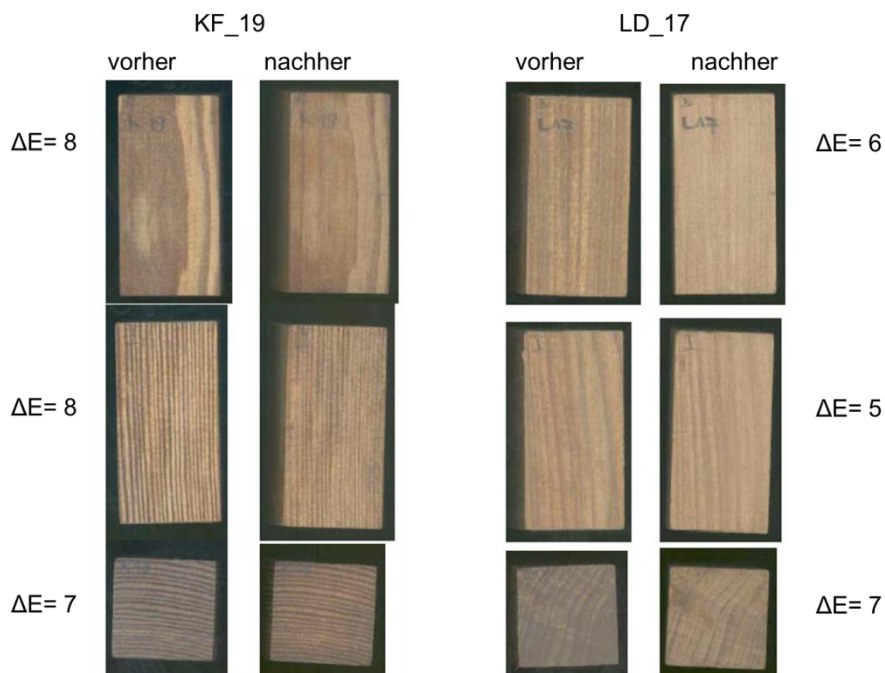


Abb. 83: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂ von KF_19 bzw. LD_17.

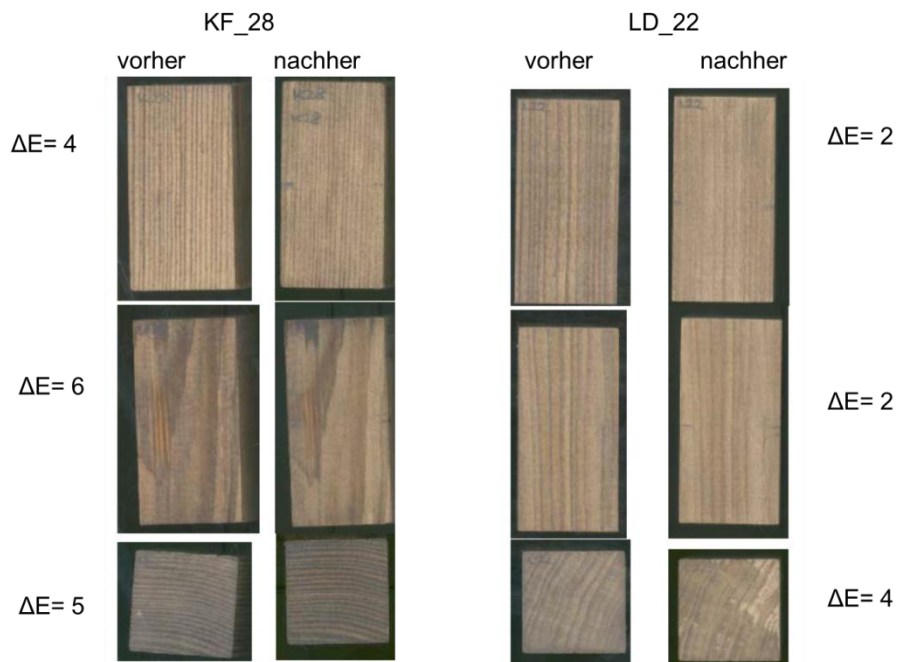


Abb. 84: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂ von KF_28 bzw. LD_22.

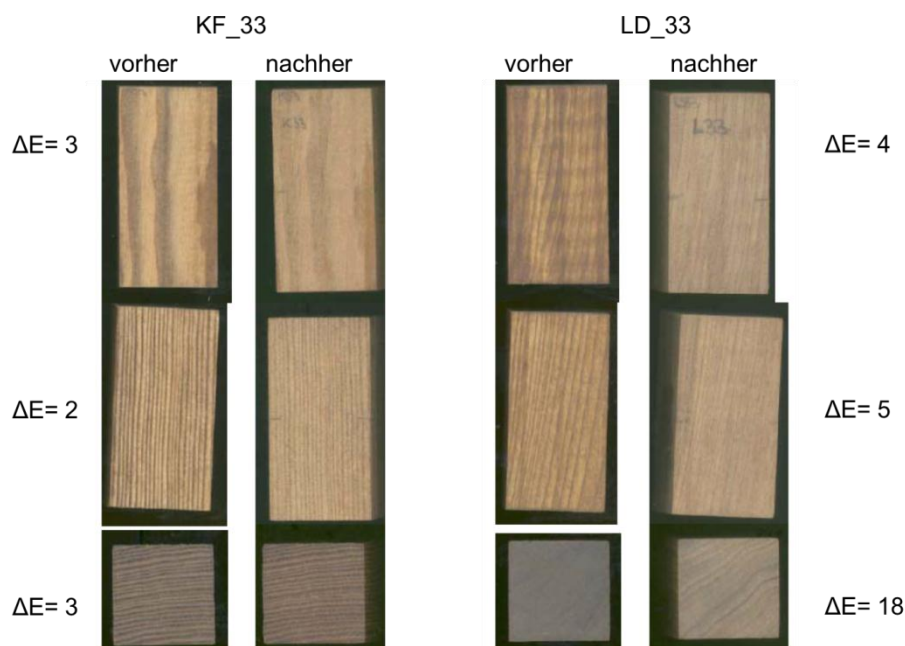


Abb. 85: Farbunterschiede ΔE nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO_2 von KF_33 bzw. LD_33.

Um Hinweise auf die Veränderungen der Holzbeschaffenheit nach der Dekontaminierung machen zu können, wurden Ultraschallmessungen an den Mock-ups durchgeführt. Die Ultraschallgeschwindigkeiten sind aufgrund der Anisotropie des Holzes deutlich abhängig von der Raumrichtung.^[13] Die Probekörper selbst unterscheiden sich nicht so stark in ihrer Ultraschallgeschwindigkeiten. Sowohl in longitudinaler Richtung als auch in radialer Richtung kann eine geringere Schallgeschwindigkeit nach der Behandlung mit Lösungsmittelkompressen an den Kiefernholzern beobachtet werden als vor der Dekontaminierung (Tab. 21).

Tab. 21: Ergebnis der Ultraschallmessungen nach und vor der Dekontaminierung durch Lösungsmittelkompressen.

Kompressen	d [mm]	t [μs]	v	d	t [μs]	v	d	t [μs]	v (d/t-t ₀)
	longitudinal		(d/t-t ₀) [km/s]	radial (1-3)		(d/t-t ₀) [km/s]	radial (2-4)		[km/s]
KF_18	59,8	17,4	5,3	30	24,8	1,6	29,8	21,5	1,9
ND_KF_18	59,8	17,5	5,2	30	25,5	1,5	29,8	21,4	1,9
KF_34	60,1	17,8	5,1	29,7	25,5	1,5	29,9	20,4	2,1
ND_KF_34	60,1	18,4	4,8	29,7	25,7	1,5	29,9	21,7	1,9

Nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO_2 an den Lindenhölzern ändern sich die Geschwindigkeiten in radialer Richtung sehr geringfügig, während in longitudinaler Richtung eine geringere Schallgeschwindigkeit ermittelt werden konnte. Bei den Kiefernholzern wurde keine Verminderung der Schallgeschwindigkeiten beobachtet (Tab. 22).

Tab. 22: Ergebnis der Ultraschallmessungen nach und vor der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂ an den erstellten Mock-ups.

Sup. CO₂	d [mm] longitudi- nal	t [μs]	v (d/t-t ₀) [km/s]	d [mm] radial (1-3)	t [μs]	v (d/t-t ₀) [km/s]	d [mm] radial (2-4)	t [μs]	v (d/t-t ₀) [km/s]
L17	59,8	17,8	5,1	29,8	25,2	1,2	29,9	31,4	1,6
ND_ L17	59,8	18,2	4,9	29,8	31,4	1,2	29,9	27,2	1,4
L22	59,7	16,8	5,6	29,9	25,2	1,2	29,8	31,4	1,6
ND_ L22	59,7	17,8	5,1	29,9	31,4	1,2	29,8	26,4	1,5
L33	59,8	17	5,5	29,8	29,2	1,3	29,7	25,6	1,5
ND_ L33	59,8	18	5,0	29,8	30,4	1,2	29,7	26,4	1,5
K19	60	17,8	5,1	29,9	25	1,6	29,9	21	2,0
ND_ K19	60	17,8	5,1	29,9	26,2	1,5	29,9	21,8	1,9
K28	60	17,6	5,2	30	24,8	1,6	30,1	20,8	2,0
ND_ K28	60	17,6	5,2	30	24,8	1,6	30,1	21,6	1,9
K33	60,4	18	5,1	29,8	26,2	1,5	29,9	20,6	2,1
ND_ K33	60,4	18	5,1	29,8	25,8	1,5	29,9	20,2	2,1

Der Vergleich der Schallgeschwindigkeiten vor und nach der Behandlung mit 1,3-Dioxolan-dämpfen an den historischen Eisenbahnschwellen zeigt, dass diese geringfügig geringere Schallgeschwindigkeiten sowohl in longitudinaler als auch in radialer Richtung als vor der Dekontaminierung besitzen (Tab. 23).

Tab. 23: Ergebnis der Ultraschallmessungen nach und vor der Dekontaminierung durch Püschners Verfahren an den historischen Eisenbahnschwellen.

1,3-Dioxo- landämpfe	d [mm] longitudi- nall	t [μs]	v (d/t- t ₀) [km/s]	d [mm] radial (1-3)	t [μs]	v (d/t- t ₀) [km/s]	d [mm] radial (2-4)	t [μs]	v (d/t- t ₀) [km/s]
EB_I	60,5	19	5,0	30,1	23,6	1,8	30	24,6	1,7
ND_ EB_I	60,5	19	4,6	30,1	23,6	1,7	30	24,6	1,6
EB_II	60,9	19,4	4,8	29,5	25	1,6	30,4	22,6	1,9
ND_ EB_II	60,9	19,4	4,5	29,5	25	1,6	30,4	22,6	1,8
EB_III	61,1	19,2	4,9	30,1	21,8	2,0	29,7	24,8	1,7
ND_ EB_III	61,1	19,2	4,6	30,1	21,8	1,9	29,7	24,8	1,6
EB_IV	60,8	20,4	4,5	29,8	24,4	1,7	30	22	2,0
ND_ EB_IV	60,8	20,4	4,2	29,8	24,4	1,6	30	22	1,9
EB_V	61	18,6	5,2	30	23,2	1,8	29,9	23,6	1,8
ND_ EB_V	61	18,6	4,8	30	23,2	1,7	29,9	23,6	1,7

Zusammengefasst erzielten diese Dekontaminierungsverfahren an den Mock-ups eine deutliche Aufhellung der Holzstruktur. Jedoch wurden sehr geringe Gewichtsreduktionen von 3 – 5 % erreicht (Tab. 24).

Tab. 24: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dekontaminierungsverfahren an den Mock-ups.

Behandlung	Bezeichnung	Reduktion [%] ^a
Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100-140 °C)	ND_KF_34	3
Arbocel BC 200 und Siedegrenzbenzin (100-140 °C)	ND_KF_18	5
Sup. CO ₂	L_19, L_22, L_33, KF_19, KF_28, KF_33	4
1,3-Dioxolandampf	ND_EB_I bis ND_EB_V	4

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Extraktion.

Es wurden keine weiteren Dekontaminierungsversuche mit den erstellten Mock-ups sowie den historischen Eisenbahnschwellen durchgeführt, da auf Grundlage der lichtmikroskopischen Untersuchungen der IHD kein direkter Vergleich mit dem Originalteil des Reyer-Epitaphs bezüglich der sehr unterschiedlichen Teerölbeladung und -verteilung möglich war (s. 4.1.4.1).

4.3 AP4: Reduzierung der Carbolineumbelastung mit der geeignetsten Lösung aus AP3 und Analyse der Dekontaminierungsergebnisse

4.3.1 Die Dekontaminierung mittels Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan an dem Engelkopf des Reyer-Epitaphs

Da sich die Dekontaminierung mit Dichlormethandampf und -flüssigkeit als Lösungsmittel in der Knochenentfettungsanlage am Zoologischen Institut der Universität Hamburg am besten eignete (vgl. 4.2.3.2) und da zur Durchführung der Behandlung an großen Figuren des Reyer-Epitaphs die Anlage eine optimale Größe besitzt, wurde für die beispielhafte Entölung der Kopf des rechten Engels aus der Epitaphbekrönung gewählt (Abb. 86).



Abb. 86: Zustand des Engelkopfes vor der Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage.

Aufgrund gravierender Altschäden durch Anobienfraß, umfangreicher Fassungslockerung und der Tatsache, dass die Fassung bereits beschädigt war, war die Aufgabe der Fassung durch die Extraktion mit Dichlormethan durch das Landeskirchenamt der Evangelisch-Lutherischen Kirche in Norddeutschland und das LfD Schleswig-Holstein genehmigt worden. Die ölgebundene Bleiweißfassung des Inkarnats und die Blattvergoldung mit öligem Anlegemittel (beides 1903)

wurde auf originalem Holzträger beprobt. Im Bereich der Haare des Engelkopfes wurden fünf Bohrkern mit einem Durchmesser von 8 mm und ca. 3 cm Tiefe gezogen (Abb. 86).

Es wurde zunächst der Carbolineumgehalt im Engelkopf mittels Soxhlet-Extraktion bestimmt. Die Soxhlet-Extraktion des Bohrkerns in Dichlormethan ergab, dass sich maximal 46 % Carbolineum im Holz befindet, d. h. 46 % Gewichtsprozent Carbolineum entspricht 100 % Carbolineum-abreicherung (Tab. 25).

Tab. 25: Bestimmung des Carbolineumgehalts im Engelkopf mittels Soxhlet-Extraktion.

Referenz-Soxhlet-Extraktion	m _{vor Holz} [mg]	m _{Extrakt} [mg]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum- abreicherung [%] ^b
Bohrmehl aus dem Engelkopf	630,7	289,8	46	100

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der Soxhlet-Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (46 %) berechnet aus dieser Referenz-Soxhlet-Extraktion des Engelkopfes vor der Dekontaminierung.

Der Kopf wurde mit der Schnittfläche am Hals nach oben in einem Baumwollnetz in die Anlage eingehängt, sodass kondensiertes Dichlormethan auf die Schnittflächen tropft. Die fünf Bohrlöcher dienen als beschleunigter Abfluss des Extraktes.

Für eine zwischenzeitliche Dokumentation des Behandlungsfortgangs wurde die insgesamt 37-tägige Extraktion zweimal unterbrochen.

Der 1. Extraktionszyklus erfolgte vom 12. - 15. Juli 2014 für 4 Tage.

Der 2. Extraktionszyklus erfolgte vom 10. - 29. Sept. 2014 für 19 Tage

Der 3. Extraktionszyklus erfolgte vom 05. - 18. Dez. 2014 für 14 Tage

Folgende Phänomene wurden am Engelkopf infolge der Behandlung mit Dichlormethan festgestellt: Nach viertägiger Dampfphasen-Extraktion des Engelkopfes in Dichlormethan wurden in der relativ kurzen Behandlungszeit bereits 44 % Carbolineum abgereichert, d. h. 20 % Gewichtsprozent Carbolineum (Tab. 26). Dadurch wird deutlich, dass die Dekontaminierung in der Anlage in Bezug auf den erzielten Gewichtsverlust sehr erfolgreich war.

Tab. 26: Ergebnis der Gewichtsreduktion des 1. Extraktionszyklus.

Extraktions- zyklus	Extraktions- Dauer [Tage]	m _{vor Holz} [g]	m _{nach Holz} [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum- abreicherung [%] ^b
1.	4	976,2	781,2	20	44

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor dem 1. Extraktionszyklus, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (46 %) berechnet aus der Referenz-Soxhlet-Extraktion des Bohrkerns aus dem Engelkopf.

Eine Veränderung der Holzstabilität konnte empirisch nicht festgestellt werden. Bereits nach der kurzen 1. Behandlungsphase zeigte jedoch die ölig gebundene Fassung eine deutliche Schädigung durch Quellung der Bindemittel, welche sich in einer ausgeprägten Runzelbildung und gummiartigen Konsistenzveränderung der Weißfassung manifestiert (Abb. 87).



Abb. 87: Zustand des Engelkopfes nach viertägiger Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan (1. Extraktionszyklus).

Die Konsistenzänderung wie auch die Runzelbildung sind im Bereich der Vergoldung weniger stark ausgeprägt, da die hier aufliegende Goldfolie als Abschottung gegen Lösungsmittelpenetration von außen wirkt. Durch die Penetration des kompletten Fassungs pakets beim Austritt des Dichlormethan-Carbolineum-Gemischs vom Holzkern her kommt es aufgrund der Eigenfärbung des Carbolineums zu einer deutlichen Dunklung der Farbfassung und der Vergoldung. Die Weißfassung erfährt hierbei eine durchgängige Verbräunung (Abb. 88).

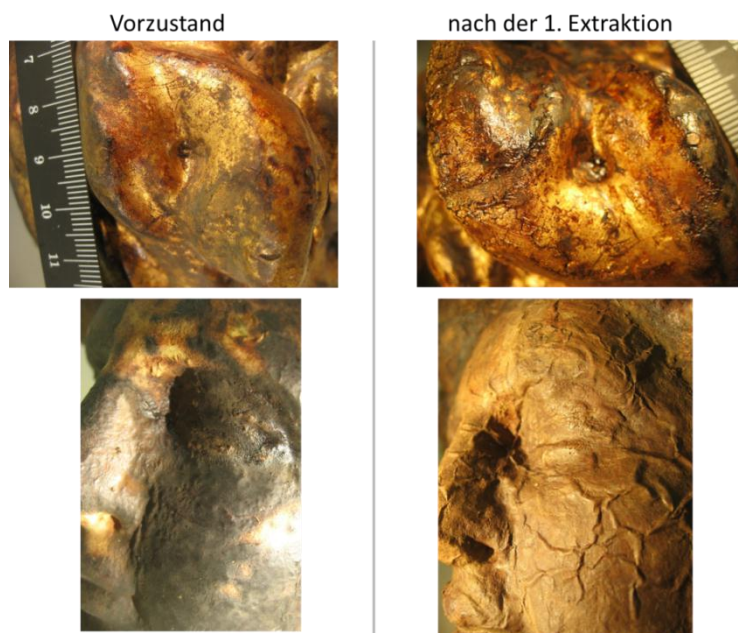


Abb. 88: Zustand der Blattgoldauflage und des Inkarnats nach und vor der Behandlung mit Dichlormethan (1. Extraktionszyklus).

Auf der Blattgoldauflage bilden sich, neben immanenten Verfärbungen geringeren Ausmaßes, nahezu schwarze, lackartige Oberflächenbeläge (Abb. 88). Die Adhäsion der Fassung am Holzträger wird aufgrund der vorübergehenden Quellung geschwächt. Die Anhaftung der Fassungsschicht auf dem Holzträger ist aber noch gegeben. Ein zu Testzwecken mittels

Methylcellulose partiell aufgebracht Japanpapierfacing verzögert die oberflächliche Bindemittelauslaugung nur geringfügig.

In Abstimmung aller Projektteilnehmer wurde die Behandlung - auch unter dem sich abzeichnenden Verlust der Farbfassung - fortgesetzt, um Aussagen zum erreichbaren Grad der Holzentölung in der Anlage zu erhalten.

Tab. 27: Ergebnis der Gewichtsreduktion des 1. bzw. des 2. Extraktionszyklus in der Knochenentfettungsanlage.

Extraktions-zyklus	Extraktions-Dauer [Tage]	m vor Holz [g]	m nach Holz [g]	Reduktion [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b
1.	4	976,2	781,2	195	20	44
2.	19	976,2	602,5	373,7	38	83

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor den Extraktionszyklen, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (46 %) berechnet aus der Referenz-Soxhlet-Extraktion des Bohrkerns aus dem Engelkopf.

Der Engelkopf wurde weitere 19 Tage in der Anlage extrahiert. Der Gewichtsverlust von 38 % Gewichtsprozent Carbolineum zeigte, dass mit der 23-tägigen Behandlung nahezu fast das gesamte Carbolineum ausgespült wurde, d. h. 83 % Carbolineumabreicherung wurde erzielt (Tab. 27). Die Dichlormethanbehandlung zeigte eine sehr effiziente Ausspülung des Carbolineums ohne den Holzkern zu schädigen. Die Farbfassung erlitt jedoch eine fortschreitend irreversible Schädigung bis hin zu Totalverlust (Abb. 89).

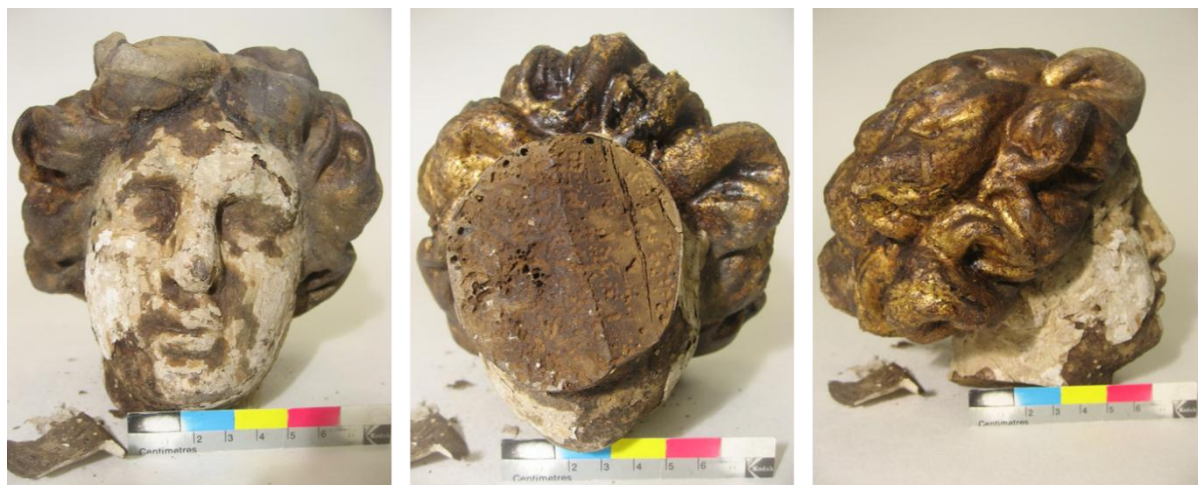


Abb. 89: Zustand des Engelkopfes nach insgesamt 23-tägiger Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan (2. Extraktionszyklus).

Zwischen weißer Inkarnatsfassung und vergoldeten Haarpartien ist dabei ein unterschiedliches Schadensbild festzustellen. Nach dem 2. Extraktionszyklus zeigt sich eine deutliche Aufhellung der zwischenzeitlich gedunkelten Weißfassung (Abb. 89, Abb. 90). Dieses Phänomen kann zum einen auf die Verringerung des Carbolineumgehalts und zum anderen auf die Abmagerung der öligen Bindemittelbestandteile zurückgeführt werden. Nur in den Formtiefen des Gesichtes weisen dunklere, inselförmige Zonen noch auf Restgehalte oberflächennahen Carbolineums hin. In der Folge des Bindemittelabbaus wird die Weißfassung spröde und blättert ab. Durch die Lösung von Schellackisolierschichten kommt es zu einer Trennung zwischen Farbschicht und Leim-Kreide-Grundierung. Die wässrig gebundene Leim-Kreide-Grundierung erfährt durch die Behandlung

eine fast schwarze Durchfärbung (ausgelöst durch migrierendes Carbolineum), welche auch bei Fortdauer der Behandlung kaum wieder reduziert wird. Die durchgängige Verfärbung der Malschicht durch migrierendes Carbolineum nach der 1. Extraktion ging nach der 2. Extraktion zurück (Abb. 90). Die Aufhellung der Farbschicht nach dem 2. Extraktionszyklus sind durch die spektroskopischen Farbmessungen wiedergegeben (Abb. 90, s. Anhang).

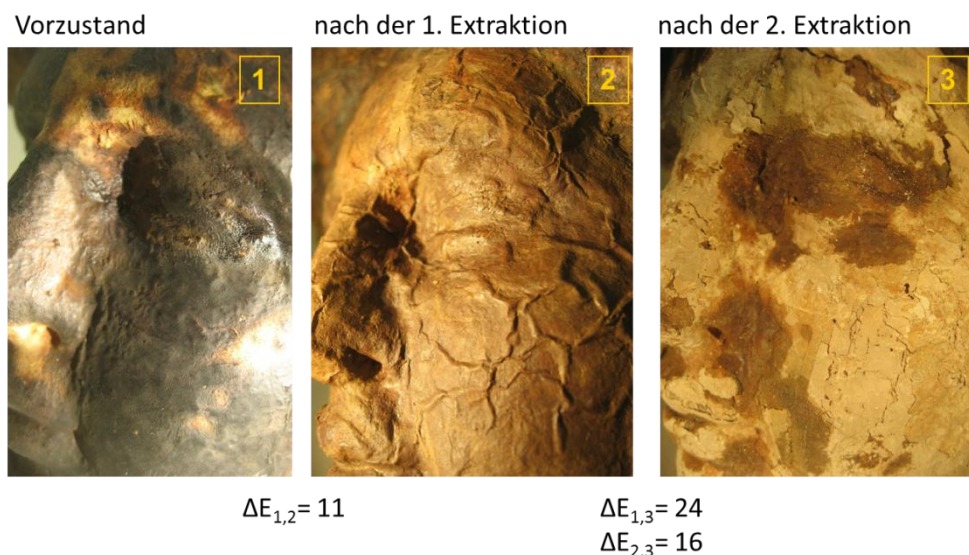


Abb. 90: Detail der Gesichtspartie mit weißer Inkarnatsfassung im Vorzustand, nach 4-tägiger und 23-tägiger Dampfphasen-Extraktion in Dichlormethan.

Die Vergoldung zeigte, wohl durch den Schutz der aufliegenden Metallfolie, eine deutlich geringere Beeinträchtigung als die Farboberfläche. Die Haftung der ölig gebundenen Blattmetallaufgabe zum Holzkern bleibt deutlich besser erhalten, als die des Farbaufstrichs. Die nach der 1. Extraktion lackartigen schwarzen Oberflächenbeläge sind nach der 2. Extraktion zurückgegangen.

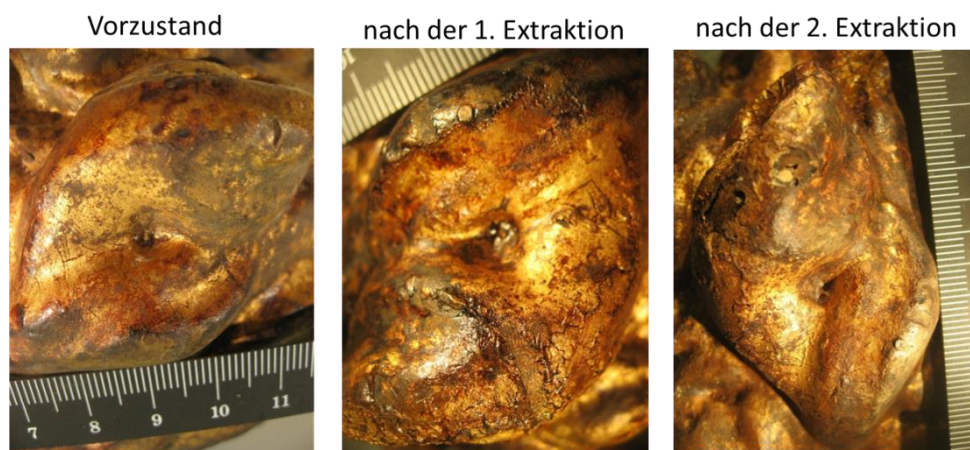
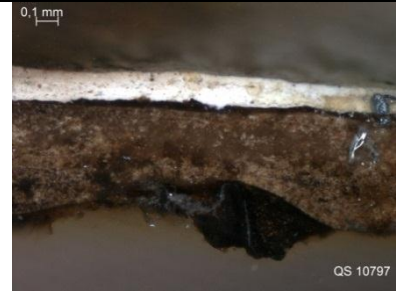




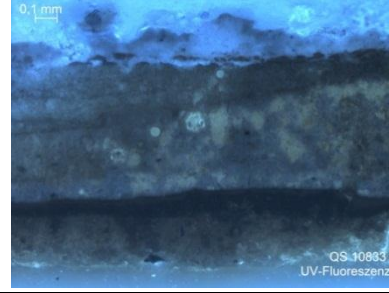


Abb. 91: Detail der vergoldeten Haarpartie im Vorzustand, nach 4-tägiger und 23-tägiger Dampfphasen-Extraktion in Dichlormethan.

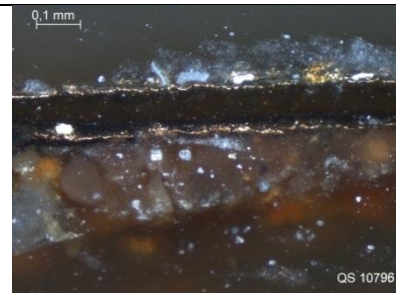

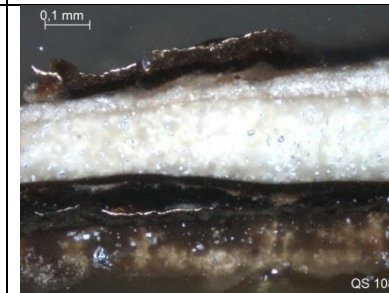

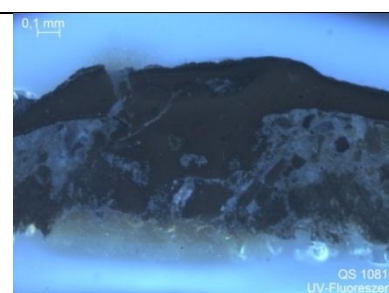
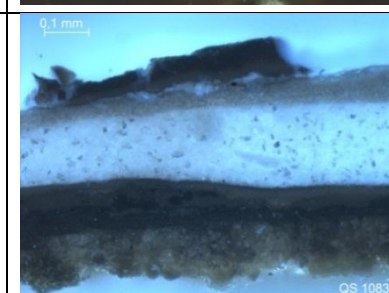
Es sind jedoch noch Verschwärzungen der Blattgoldauflagen durch die Carbolineumrückstände zu erkennen (Abb. 91). Die Vergoldung steht größtenteils noch als kompakte Fassungsschale, teilweise mit Hohlraum über dem Holzkern.

Es wurden vor und nach den Extraktionszyklen Proben vom Inkarnat sowie von der Vergoldung entnommen, um die Veränderungen der Malschicht während der Extraktion dokumentieren zu können.

Tab. 28: Querschliffe im Bereich des Inkarnats im VIS- bzw. UV-Licht, im Vorzustand und nach der 1. bzw. 2. Extraktion.

Vor Extraktion	Nach 1. Extraktion	Nach 2. Extraktion
		
		
Abb. 92	Abb. 93	Abb. 94

Tab. 29: Querschliffe im Bereich der Vergoldung im VIS- bzw. UV-Licht, im Vorzustand und nach der 1. bzw. 2. Extraktion.

Vor Extraktion	Nach 1. Extraktion	Nach 2. Extraktion
		
		
Abb. 95	Abb. 96	Abb. 97

Im Verlauf des Extraktionsprozesses konnte an den Querschliffen eine Verringerung des Carbolinengehaltes anhand geringer werdender Verfärbung der Malschichten festgestellt werden

(Tab. 28, Tab. 29). Auffällig sind Quellungen von Bindemittelschichten, die aufgrund von Voruntersuchungen zum Fassungs Aufbau am Epitaph als Schellack (+ Leim) zu interpretieren sind. Das betrifft z. B. die Bindemittelschicht zwischen den Goldauflagen (vgl. bes. Abb. 95), die sich auch mit Carbolineum anreichert (deutlich dunkler in der Fluoreszenz, vgl. Abb. 96) und durch die Volumenzunahme damit Risse in den Goldauflagen entstehen lässt (Abb. 96). An der Inkarnatfassung ist besonders die oberste Malschicht empfindlich. Sie hat sich schon nach dem 1. Extraktionsprozess teilweise abgelöst (Abb. 93). Nach der 2. Extraktion erscheint das gesamte Fassungs paket gequollen (Abb. 94). Für die unterste, an allen Querschliffen braun (Carbolineum-) gefärbte Schicht (bes. in Abb. 97 erkennbar) konnte infrarotspektroskopisch Kreide mit Hinweisen auf Protein und Carbolineum festgestellt werden. Es handelt sich dabei also um die leimgebundene Grundierung, aus der das Teeröl augenscheinlich schwer extrahierbar ist.

Um die restlichen 8 % Gewichtsprozent Carbolineum aus dem Originalobjekt herauszulösen, wurde der Kopf ein drittes Mal für 14 Tage in der Knochenentfettungsanlage mit Dichlormethan extrahiert. Vor dem 3. Extraktionszyklus wurde die irreversibel geschädigte Fassung mechanisch unter dem Makroskop abgenommen, um so einen verbesserten Zugang des Lösungsmittels über eine freiliegende Holzoberfläche zu ermöglichen (Abb. 98). Anders als bei den beiden vorangegangenen Extraktionen wurde der Kopf nun mit der Schnittfläche des Halses nach unten in die Anlage eingehängt. Die deutliche Aufhellung des Holzes nach dem 3. Extraktionszyklus ist durch die ermittelten Farbunterschiede mit einem Mittelwert von 10 bestätigt worden (Abb. 99, s. Anhang Tab. 59). Der auch noch nach der 2. Extraktionsphase vom Kopf ausgehende, intensive Carbolineumgeruch ist deutlich reduziert.



Abb. 98: Zustand des Engelkopfes nach der Abnahme der zerstörten Fassung und vor dem 3. Extraktionszyklus.



Abb. 99: Zustand des Engelkopfes nach insgesamt 37-tägiger Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan (3. Extraktionszyklus).

Nach dem 3. Extraktionszyklus konnte eine weitere Reduktion des Carbolineumgehalts auf 5% erzielt werden (Tab. 30). Auf Grundlage der Referenz-Soxhlet-Extraktion des Bohrkerns, die vor der Dekontaminierung durchgeführt worden war und einen 46 %igen Carbolineumgehalt ermittelt hat, wurde nach einer 37-tägigen Dampfphasen-Extraktion in Dichlormethan eine nahezu vollständige Reduzierung der Carbolineumbelastung mit einer 94 %-igen Carbolineumabreicherung im Kulturobjekt erreicht (Tab. 31).

Tab. 30: Ergebnis der Gewichtsreduktion nach dem 3. Extraktionszyklus und nach Abnahme der Fassung.

Extraktions-zyklus	Extraktions-dauer [Tage]	m vor, nach Abnahme der Fassung Holz [g]	m nach Holz [g]	Reduktion [g]	Reduktion [%] ^a
3.	14	524,2	480,0	44,2	5

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor den Extraktionszyklen (976,2 g).

Tab. 31: Zusammenfassung der erzielten Carbolineumabreicherungen während den Extraktionszyklen.

Extraktions-zyklus	Extraktions-dauer [Tage]	Reduktion [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b
1.	4	195	20	44
2.	19	178,7	18	39
3.	14	44,2	5	11
1. - 3.	37	417,9	43	94

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor den Extraktionszyklen (976,2 g), ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (46 %) berechnet aus der Referenz-Soxhlet-Extraktion des Bohrkerns aus dem Engelkopf.

Das Ergebnis der Carbolineumabreicherung von 94 % stimmt mit dem Ergebnis der Soxhlet-Extraktion in Dichlormethan des Bohrmehls, das nach dem 3. Extraktionszyklus aus dem Engelkopf entnommen wurde, weitgehend überein: Diese Soxhlet-Extraktion ergab, dass noch 2 % Gewichtsprozent Carbolineum im Originalobjekt vorhanden sind (Tab. 32), d. h. dass insgesamt 44 % Gewichtsprozent bzw. eine 96 %ige Carbolineumabreicherung nach dem 3. Extraktionszyklus erzielt wurde.

Tab. 32: Ergebnis der Soxhlet-Extraktion nach dem 3. Extraktionszyklus.

Soxhlet-Extraktion	m vor Holz [mg]	m Extrakt [mg]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum-abreicherung [%] ^b
Bohrmehl nach dem 3. Extraktionszyklus	630,8	13,5	2	4

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der Soxhlet-Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (46 %) berechnet aus der Referenz-Soxhlet-Extraktion des Bohrkerns aus dem Engelkopf vor den Extraktionszyklen.

Eine Veränderung der Holzstabilität konnte im Verlauf der gesamten Behandlungsdauer nicht festgestellt werden. Das Holz zeigte sich bei empirischen Untersuchungen als weiter druckstabil (Die Eindringtiefe wurde mit einer von Hand geführten Stahlnadel unter dem Makroskop am Hirnholz der Sägeschnittfläche am Hals beurteilt. Der Anpressdruck wurde nicht gemessen. Es wurden hierfür nicht von Schadinsektenfraß vorgeschädigte Partien ausgewählt). Vor der Behandlung vorhandene Einläufer und Rissfugen zeigten keine Weitung, sodass eine Volumensänderung des Holzkerns nicht eintrat. Auffallend ist, dass sich Leimfugen originaler

Holzanstückungen und Ausspänungen aufgrund des Herauslösen von Glutinleim bei langdauernder Lösungsmittelexposition öffnen. Zudem wurden an dem Engelkopf keine Veränderungen in den Schallgeschwindigkeiten nach der Behandlung in der Knochenentfettungsanlage festgestellt außer bei den Messpunkten IV und VII (Tab. 33). Bei diesen Messpunkten ist die Schallgeschwindigkeit nach der Behandlung geringfügig höher als vor der Dekontaminierung (s. Anhang, Tab. 60 bis Tab. 62, Abb. 111). Die Veränderung der Schallgeschwindigkeiten können von komplexer Natur sein und können nicht so ohne Weiteres in Richtung einer bestimmten Charaktereigenschaft interpretiert werden.^[9]

Tab. 33: Ermittelte Ultraschallgeschwindigkeiten am Engelkopf im Vorzustand (EnKo), nach der 1. (ND_EnKo) bzw. nach der 2. Extraktion (2ND_EnKo).

	d [mm]	EnKo (d/t-t ₀) [km/s]	ND_EnKo (d/t-t ₀) [km/s]	2ND_EnKo (d/t-t ₀) [km/s]
IV	141,30	0,68	0,73	0,89
STABW		0,04	0,03	0,11
V	125,70	0,81	0,76	0,9
STABW		0,06	0,02	0,09
VI	82,20	0,36	0,47	0,36
STABW		0,02	0,16	0,14
VII	132	0,42	0,51	0,53
STABW		0,02	0,05	0,02
VIII	119,90	0,38	0,40	0,40
STABW		0,01	0,02	0,01

Die beispielhafte Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage zeigte, dass eine nahezu vollständige Carbolineumextraktion aus der durch Druckimprägnierung voll penetrierten Holzstruktur möglich ist. Die damit einhergehende Quellung und Abmagerung einer ölig gebundenen Farbfassung führt jedoch zu einer irreversiblen Schädigung und in der Folge zu einer daraus resultierenden Aufgabe derselben.

Es wird zukünftig darum gehen, das hier erprobte, grundsätzlich geeignete Verfahren, in einer Entfettungsanlage durch Abstimmung der Lösungsmittel auf die jeweiligen Fassungsmaterialien so zu optimieren, dass ein Erhalt derselben möglich ist. Versuche mit Lösungsmittelmischungen erwiesen sich als erfolgversprechende Ansätze.

4.3.2 Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmittelverhältnissen an Originalteilen

Der Vergleich der Behandlung mit polaren Lösungsmitteln, wie z. B. 1,3-Dioxolan, mit der Behandlung mit unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) als Extraktionsmittel, zeigte, dass die Extraktion mit polaren Lösungsmitteln einen hohen Dekontaminierungsgrad in sehr kurzer Zeit erzielt; jedoch nur unter Aufgabe der Fassung (vgl. 4.2.3). Im Gegensatz dazu wurde die Fassung bei der Extraktion mit Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) nicht beschädigt, wobei eine deutlich geringere Reduzierung der Carbolineumbelastung im Objekt in einer deutlich längeren Behandlungszeit erzielt wurde (vgl. Tab. 11). Im Rahmen des Projektes stellte sich nun die Frage, 1.) wie die Dekontaminierung mit einer Mischung dieser Lösungsmittel (z. B. 1,3-Dioxolan und Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C)) verläuft, 2.) ab welchem

Mischverhältnis die Fassungs Oberfläche am Originalfragment beschädigt und 3.) wie hoch die Extraktionsrate wird. Zur Optimierung des Extraktionsmittels wurde zunächst eine 5 %ige 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) hergestellt. Ein Originalteil mit Holzchnittflächen sowie Vergoldung (2 x 6 x 4 cm³) wurde für 24 Stunden in diesem Lösungsmittelgemisch (200 mL) mittels einer Vakuumtränkung bei Raumtemperatur extrahiert. Schon innerhalb der 24-stündigen Extraktion wurde 50 % Carbolineum abgereichert (Tab. 34).

Tab. 34: Ergebnis der Extraktion des Originalfragmentes in 5 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).

Behandlung	m vor Holz [g]	m nach Holz [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum- abreicherung [%] ^b
5 % 1,3-Dioxoaln in Siedegrenzbenzin	25,042	20,378	19	50

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Es konnte zudem keine Beeinträchtigung der Fassungs oberfläche festgestellt werden (Abb. 100). Die Holzfestigkeit wurde erhalten. Im Vergleich zu der Extraktion mit reinem Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) (vgl. Tab. 11) wurde mit einer 5%iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) eine höhere Carbolineumabreicherung in einer kürzeren Behandlungszeit erreicht.

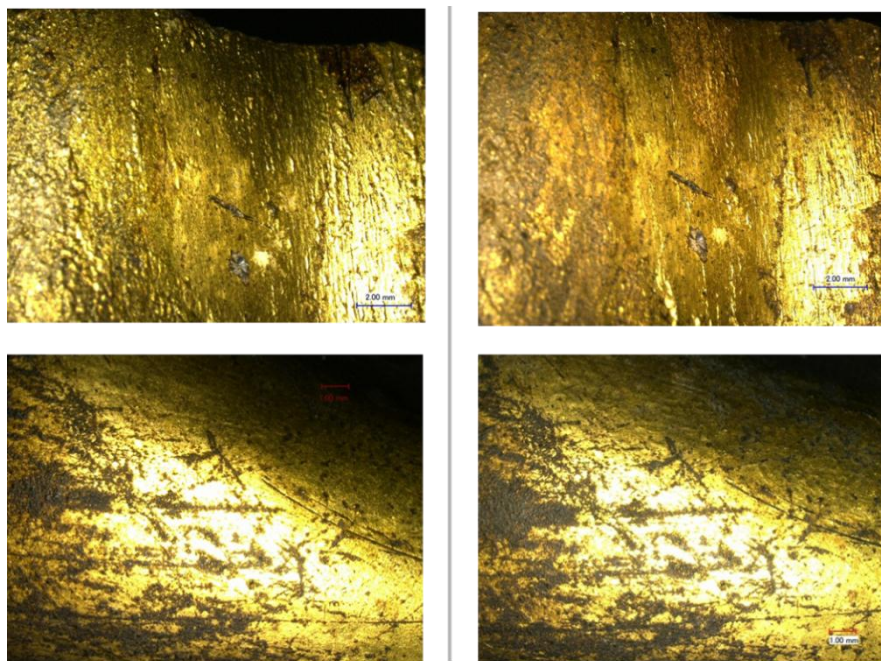


Abb. 100: Detail der Blattgoldauflagen vor (links) und nach der Extraktion in 5 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) (rechts).

Es wurde anschließend die Konzentration der 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) auf 10 % erhöht. Dieses Lösungsmittelgemisch wurde für die Extraktion an dem Originalteil mit Holzchnittflächen sowie Vergoldung (2 x 5 x 5 cm³) verwendet. Nach 24-stündigem Extrahieren bei Raumtemperatur wurde eine Carbolineumabreicherung von 66 % erzielt (Tab. 35). Im Vergleich zu der Extraktion mit der 5 %igen 1,3-Dioxolanlösung in

Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) (vgl. Tab. 34), wurde die Reduktion der Carbolineumbelastung im Holz um 16 % erhöht.

Tab. 35: Ergebnis der Extraktion des Originalfragmentes in 10 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C).

Behandlung	m _{vor Holz} [g]	m _{nach Holz} [g]	Reduktion [%] ^a	Carbolineum- abreicherung [%] ^b
10 % 1,3-Dioxolan in Siedegrenzbenzin	32,962	24,819	25	66

^a bezogen auf die Masse des Holzes vor der jeweiligen Extraktion, ^b bezogen auf den Carbolineumgehalt des Holzes (38 %) berechnet aus der Soxhlet-Extraktion mit 1,3-Dioxolan.

Allerdings wurde eine sehr geringe partielle Runzelbildung durch die Quellung der ölgebundenen Fassung festgestellt (Abb. 101). Die Holzstabilität bleibt jedoch erhalten.

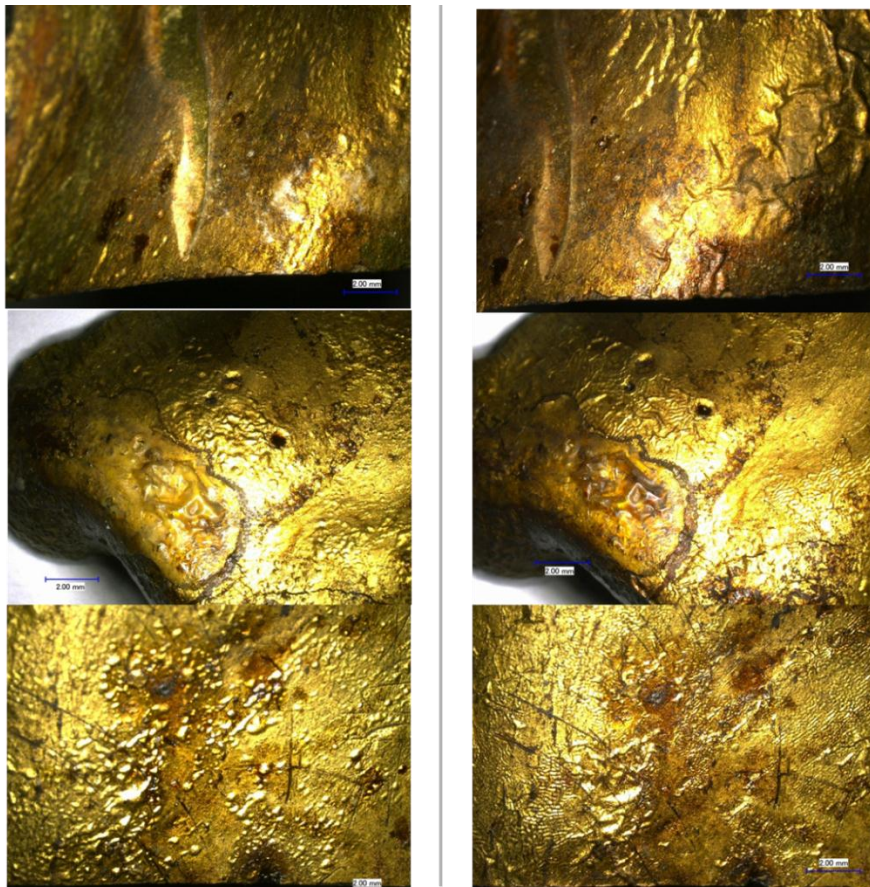


Abb. 101: Details der Blattgoldauflagen vor (links) und nach der Extraktion in 10 %iger 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C) (rechts).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in Zukunft z. B. eine 5%ige 1,3-Dioxolanlösung in Siedegrenzbenzin als geeignetes Extraktionsmittel zur Reduzierung der Carbolineumbelastung im Holzobjekt verwendet werden kann, ohne dass die ölgebundene Blattgoldauflage beschädigt und gleichzeitig eine angemessene Extraktionsrate des Carbolineums erreicht wird.

4.4 AP5: Festigungs- und Maskierungsversuche an Fragmenten des Reyer-Epitaphs

Nach den jeweiligen Dekontaminierungsversuchen konnte mittels makroskopischer Beurteilung (mittels Nadelprobe) durch den Restaurator keine Veränderung der Holzstabilität festgestellt werden. Des Weiteren waren keine wesentlichen Veränderungen der Ultraschallgeschwindigkeiten vor und nach den jeweiligen Dekontaminierungsversuchen an den Originalfragmenten festgestellt worden (Tab. 8, Tab. 12, Tab. 14, Tab. 16, Tab. 33), was keine Veränderung der Holzbeschaffenheit vermuten lässt. Deshalb wurden weitere Untersuchungen und Maßnahmen zur Festigung erst einmal hinten angestellt. Die Prüfung der Holzfestigkeit mittels Bohrwiderstand (Tersis, Fa. Krompholz) wurde nicht veranlasst, weil dies am Holz nicht möglich ist, da es mit flüssigen Holzschutzmitteln getränkt ist. Versuche in anderem Zusammenhang haben gezeigt, dass der Vorschub des Bohrers durch Schmierung verhindert wird.^[14] Die Maskierungsversuche an den behandelten Originalobjekten wurden aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Zukünftig wird zwischen dem entölten Engelkopf und dem noch mit Carbolineum belasteten Torso eine Aluminiumfolie als Trennschicht dienen (s. 4.5).

4.5 AP6: Durchführung von Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen an ausgewählten Holzobjekten des Reyer-Epitaphs in Tönning

Nach einführenden Tests an Kleinstproben originaler Substanz zum Extraktionsverfahren mit Dichlormethan in der Knochenentfettungsanlage des Zoologischen Instituts der Universität Hamburg wurde dieses Verfahren exemplarisch an einem größeren Stück erprobt.

Es wurde hierfür der Kopf des rechten Engels aus der Bekrönung gewählt, der mittels feinem Schnitt mit der Japansäge vom Torso getrennt wurde (vgl. 4.3.1). Da durch die Anwendung des Lösungsmittels eine Quellung des ölig gebundenen Fassungssystems zu erwarten war, sollten so Extraktionsgrad und Auswirkung auf vergoldete wie auf weiß gefasste Oberflächen untersucht werden, ohne die Fassung der ganzen Figur zu gefährden.

Die Entölung erfolgte für eine zwischenzeitliche Zustandsprüfung in drei Teilschritten von 4-, 19- und 14-tägiger Dauer (vgl. 4.3.1). Nach der 2. Behandlungsphase wurde die zu diesem Zeitpunkt bereits irreversibel geschädigte Fassung abgenommen, um einen verbesserten Lösemittelzugang zum Holzkern zu schaffen. Im Bereich der Vergoldung wie auch der Weißfassung war die Fassung dabei nicht vollständig abzunehmen; durch die auch nach der Entölung in Teilen noch stark anhaftende Leim-Kreide-Grundierung verbleiben kleinteilige Fassungspartikel auf der Holzoberfläche. Diese wurden bewusst belassen, da eine verstärkte mechanische Einwirkung auf die durch Schadinsektenfraß oberflächennah umfangreich geschwächte Holzstruktur zu einer weitergehenden Schädigung geführt hätte. Auf eine wässrige Abnahme wurde verzichtet, um Quellvorgänge an der Holzoberfläche zu vermeiden. An der Kopfrückseite wurde an Hals und Haarschopf ein Stück der Weiß- und Goldfassung als Primärdokument belassen. Die bewusste Aufgabe der historischen Farbfassung/Vergoldung bedingt eine Neufassung des Engelkopfes.

Aus Zeitgründen konnte die in AP 6 angestrebte Neufassung nach Befund der Originalmaterialien nicht mehr im Rahmen des Projektes durchgeführt werden.

Die Fassungsrekonstruktion soll nun unmittelbar im Anschluss an das Forschungsprojekt, unter Leitung des Landeskirchenamtes der Evangelisch-Lutherischen Kirche in Norddeutschland und

des Landesamtes für Denkmalpflege Schleswig-Holstein, ausgeführt und der wieder hergestellte Engelkopf der Kirchengemeinde Tönning zu Ostern 2015 übergeben werden.

Das Labor für Archäometrie an der HfBK Dresden hat für die Inkarnatspartien eine mit Bleiweiß pigmentierte, ölgebundene Fassung und für die Blattgoldauflagen ein ebenfalls öliges Anlegemittel auf leimgebundenem Kreidegrund nachgewiesen.

Das Konzept der Neufassung auf Basis der mikrochemischen Materialanalysen beinhaltet im Einzelnen folgende Arbeitsschritte:

- Nachfixierung der durch die Dichlormethanbehandlung teilweise gelösten Leimfugen im Bereich originaler Holzanstückungen und Aussparungen des Kopfes mit Fischleim
- Fixierung des Kopfes auf dem Torso durch Aufstecken mittels Holzdübel
- Vorleimung der Holzoberfläche mit Hasenleim als Haftvermittler für die nachfolgende Leim-Kreide-Grundierung
- Schließen der durch umfangreichen Schadinsektenbefall offen liegenden Fraßgänge mit Leim-Kreide-Kitt
- Auftrag der Leim-Kreide-Grundierung als Fassungsträger
- Saugkraftregulierung der Grundierung mittels Ableimen bzw. Schellackisolierung
- Inkarnatsfassung mit in Leinöl angeriebenem Bleiweiß
- Blattgoldauflage auf öligem Anlegemittel (12h-Mixtion)
- evtl. Patinierung von Weißfassung und Vergoldung

Im Zuge der Neufassung soll die Kreidegrundierung im Bereich einer Gesichtshälfte offen stehend, ohne weiteren Farbauftrag belassen werden, um so die offenporige Struktur des Kreideauftrags für eine frühzeitige Anzeige etwaig erneut auftretender Migration von Carbolineumrückständen zu nutzen.

Eine Abschottung des entölten Kopfes gegen den noch mit Carbolineum getränkten Torso wird über eine Aluminiumfolie als Trennschicht erfolgen.

Die reversible Befestigung durch Aufstecken auf einen Holzdübel wird zukünftig ein einfaches Abnehmen des Kopfes für ein regelmäßiges Monitoring zum Zustand der rekonstruierten Fassung am modellhaft entölten Original erlauben.

5 Fazit

Die bisherigen Ergebnisse der Testversuche zeigten, dass an dem Pilotobjekt, dem Reyer-Epitaph, eine signifikante Reduzierung der Carbolineumbelastung durch Lösungsmittelextraktionen möglich ist: Eine nahezu vollständige 94%ige Carbolineumabreicherung wurde in der Knochenentfettungsanlage am Zoologischen Institut der Universität Hamburg mit einer 37-tägigen Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan erreicht, ohne den Holzkern in diesem Fall zu schädigen. Dennoch ist ein geeignetes technisches Verfahren mit einem geeigneten Lösungsmittel zur Reduktion der Schadstoffbelastung nicht gefunden worden, da die ölgebundene Fassung aufgegeben werden musste. In Zukunft sollte noch eine weitere Optimierung der Extraktionsmittel erfolgen, die die ölgebundene Fassung erhalten. Erste Erfolge der Lösungsmitteloptimierung zeigten bereits, dass ein Mischverhältnis von 5 % 1,3-Dioxolan und 95 % Siedegrenzbenzin die ölgebundene Vergoldung nicht beeinträchtigt. Mit diesem Lösungsmittelverhältnis sollte ein Testversuch auf die ölgebundene Farbschicht (Inkarnat)

durchgeführt werden. Weiter sollte eine Anlage, die das gleiche technische Verfahren wie die Knochenentfettungsanlage aber das optimierte, für die Fassung schonende Lösungsmittel bzw. -gemisch verwendet, konstruiert werden.

Das gefasste Objekt kann, im Falle einer Genehmigung des Denkmalamtes und des Eigentümers zur Aufgabe der bereits durch das Carbolineum beschädigten Fassung, mittels der Dampfphasen-Extraktion mit Dichlormethan nahezu vollständig von dem gesundheits- und umweltschädlichen Carbolineum dekontaminiert werden.

6 Handlungshilfe zum Umgang mit Teeröl-kontaminierten Objekten

Schlussfolgerungen aus dem Forschungsprojekt „Analyse historischer Carbolineumimprägnierungen als Grundlage konservatorischer Dekontaminierung und modellhafte Erprobung neuer Sanierungstechnologien“ (gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2012-2015, Az. 30165)

Autoren: Dr. Amélie Nusser, Prof. Dr. Christoph Herm, Dr. Kurt Osterloh

Stand: 23.01.2013

Bei Kunst- und Kulturobjekten, die mit Teeröl (« Carbolineum ») belastet sind, sollten Eigentümer, Restauratoren, Konservierungswissenschaftler und Vertreter der Denkmalbehörden Folgendes beachten:

1. Die Gesundheitsschädlichkeit der PAKs

Die Leitkomponente der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ist das Benzo(a)pyren. Nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) in Verbindung mit TRGS 905 «Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe» sind Stoffe, die mehr als 50 mg/kg Benzo(a)pyren enthalten, als krebserzeugend der Kategorie K2 eingestuft.^[15] Die Tätigkeit mit teeröhlhaltigen Produkten ist nur sicher möglich bei Einhaltung der Schutzmaßnahmen. Fachlich geeignete Personen, die über ausreichende Kenntnisse hinsichtlich des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit bei Arbeiten mit PAK-haltigen Material verfügen, sind befugt mit diesen PAKs zu arbeiten. Eine Anleitung für den Umgang mit Teeröl-imprägnierten Baumaterialien sowie die erforderlichen persönlichen Schutzausrüstungen sind im TRGS 551 (1999) beschrieben.^[16] Nach der TRGS 551 ist ein Hautkontakt mit PAK-haltigen Stoffen grundsätzlich zu vermeiden, daher ist das Tragen von Schutzhandschuhen^[17], Atemschutz^[18], Schutzkleidung und Schutzbrille erforderlich.

2. Erkennen der Belastung des Kunst- und Kulturobjektes

Falls Verdacht auf eine Kontaminierung der Objekte mit Teeröl besteht, sollte zunächst festgestellt werden, ob es sich tatsächlich um Carbolineum, d. h. um PAKs, handelt. Hinweise auf eine Belastung mit Teeröl ist z. B. eine Verdunklung der Fassungsoberfläche am Objekt und/ oder ein penetranter Geruch.

Es empfiehlt sich, an dem besagten Objekt eine Probe für die Analyse mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) in einem Fachlabor zu entnehmen, um die Zusammensetzung der PAKs analysieren und somit das Teeröl / Carbolineum identifizieren zu können.

Falls die PAKs identifiziert wurden, ist eine Raumluftanalyse durch ein Fachlabor zu empfehlen. Werden dabei die leichtflüchtigen PAKs (Naphthalin, 1- bzw. 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen, Dibenzofuran, Fluoren) detektiert, die nicht notwendigerweise in der Probe des Objektes nachzuweisen sind, kann man schließen, dass diese PAKs aus dem Objekt verdunstet sind. Das Verdampfen der PAKs kann eine Gesundheitsgefährdung der Besucher und Mitarbeiter bedeuten, sodass Dekontaminierungsmaßnahmen an dem betreffenden Objekte sowie eine hinreichende Luftwechsel im Raum in Angriff genommen werden sollten.

3. Analyse des kontaminierten Objektes

Der Innere Aufbau und der Erhaltungszustand des Holzes des kontaminierten Objektes kann durch eine Röntgen-Durchleuchtung oder -Computertomographie erschlossen werden. Dies erlaubt, neben der Feststellung von Schädigungen, auch die exakte Vermessung der Größe und Lage innerer Details wie Verspachtelungen, Nägel oder Schrauben sowie zur exakten Volumenbestimmungen von Objekten oder nach einer Dichtesegmentierung definierter Bestandteile. Somit eignet sich diese Technik besonders zur Unterstützung und Begleitung restauratorischer Maßnahmen.

Lichtmikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen können die Teerölverteilung in der Holzmatrix zeigen. Falls die großen Gefäßlumina frei von Teeröl sind, ist das Ausspülen des Carbolineums aus dem Holz mit einem Extraktionsmittel grundsätzlich möglich.

Zunächst ist es hilfreich den Carbolineumgehalt im Holzobjekt zu bestimmen. Dazu sollte eine Soxhlet-Extraktion mit einem polaren Lösungsmittel, wie z. B. Dichlormethan oder 1,3-Dioxolan, an einer kleinen Menge des Bohrmehls des Objektes (ca. 600 mg) durchgeführt werden. Als Erfolgskontrolle der Dekontaminierung lässt sich dieser maximale Carbolineumgehalt zur erzielten Carbolineumabreicherung in Beziehung setzen. Soweit die verwendete Holzart mit ihrer typischen Dichte bekannt ist, kann der Carbolineumgehalt auch über eine Dichtebestimmung anhand des Gewichtes und einer Volumenbestimmung mittels einer CT abgeschätzt werden.

4. Dekontaminierungsmaßnahmen

Ein bestimmtes Dekontaminierungsverfahren kann trotz erfolgreicher Extraktion des Carbolineums an einem Pilotobjekt nicht konkret genannt werden, da noch kein technisches Verfahren mit einem geeigneten Extraktionsmittel gefunden wurde, bei dem die Fassung erhalten werden kann. Dennoch können hier erste Hinweise gegeben werden:

Eine vorhandene Farbfassung ist zu dokumentieren und auf ihre Empfindlichkeit gegenüber Lösungsmitteln zu bewerten. Falls die festgestellte Fassung mit der Genehmigung des Denkmalamtes aufgegeben werden darf, kann das Objekt in einer Dampfphasen-Extraktion mit

Dichlormethan, z. B. in einer Knochenentfettungsanlage, beschleunigt dekontaminiert werden. Die Extraktion wird solange fortgesetzt, bis das Carbolineum vollständig aus dem Holz herausgelöst worden ist (Erfolgskontrolle durch Bohrmehlextraktion, siehe oben). Anschließend kann das jeweilige Objekt restauriert werden.

Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes kann das Extraktionsverfahren nur an beweglichen Objekten oder Teilen im geschlossenen System stattfinden.

7 Projektbezogene Publikation

A. Nusser, E. Gómez-Sánchez, K. Osterloh, A. Schwabe, S. Simon: Analysis of historic carbolineum treatments with respect to decontamination, *Poster: Heritage Science and Sustainable Development for the Presentation of Art and Cultural Assets - On the Way to the Green Museum*, International Scientific Workshop, Berlin, 11.-12.04.2013.

A. Nusser, K. Osterloh, A. Schwabe, T. Bücherl, M. Freitag, S. Simon: Neutron computed tomography for determining the spatial distribution of carbolineum in wooden artefacts of cultural heritage, *Poster: NINMACH 2013 1st International Conference on Neutron Imaging and Neutron Methods in Archaeology and Cultural Heritage Research*, Technische Universität München, Garching, 09.-12.09.2013.

K. Osterloh, A. Nusser, A. Schwabe, S. Kolkoori, T. Bücherl: Neutron Computed Tomography as a Basis for Concepts in Preserving Wooden Works of Art, *Vortrag: NINMACH 2013 1st International Conference on Neutron Imaging and Neutron Methods in Archaeology and Cultural Heritage Research*, Technische Universität München, Garching, 09.-12.09.2013.

K. Osterloh, A. Nusser, B. Redmer, S. Hohendorf, C. Bellon, S. Kolkoori, A. Schwabe, T. Bücherl: Radiographie und Tomographie als Grundlage für restauratorische Eingriffe in belastete hölzerne Kunstwerke, *Vortrag: 7. N.i.Ke.-Workshop (Netzwerk zur interdisziplinären Kulturguterhaltung in Deutschland)*, BAM, Berlin, 17.10.2013.

K. Osterloh, A. Nusser, A. Schwabe, S. Kolkoori, T. Bücherl: Radiography and Tomography: Interrogation of Wood with Neutrons, *Vortrag: Joint German-Israeli Research Programme Meeting (ACCIS)*, Weizmann Institut und Soreq, Rehovot, Israel, 24.-25.11.2013.

K. Osterloh, A. Nusser, A. Schwabe et al.: Einblick ins Innenleben delikater Holzobjekte durch Zerstörungsfreie Prüfung - ein Weg zur Wahrung unseres Kulturguts, *Vortrag (auf Einladung): DGZfP Arbeitskreis Zwickau-Chemnitz (Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung)*, 10.12.2013.

K. Osterloh, A. Nusser, A. Schwabe, B. Redmer, C. Bellon, S. Kolkoori, N. Wrobel: Computertomographie für die Erhaltung von Kulturgütern aus Holz, *Poster: DGZfP-Jahrestagung 2014 - Poster 61*, Potsdam. <http://jt2014.dgzfp.de/portals/jt2014/BB/p61.pdf> [Stand: 17. Januar 2014].

K. Osterloh, A. Nusser: X-ray and neutron radiological methods to support the conservation of wooden artworks soaked with a polluting impregnant “Carbolineum”, *Vortrag und Proceedings-Artikel*: 11th ECNDT 2014 European Conference on Non-Destructive Testing, Prague, ID 155, 6.10.2014. http://www.ndt.net/events/ECNDT2014/app/content/Paper/155_Osterloh.pdf [Stand: 17. Januar 2014].

A. Nusser et al.: Historische Carbolineumimprägnierungen von Holzskulpturen - Ein Projekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt zu Grundlagen und modellhafter Erprobung konservatorischer Dekontaminierung, *Vortrag*: Konservierungswissenschaft im Dialog 2014, Berlin, 25.11.2014.

A. Nusser, K. Osterloh, M. Freitag, S. Simon: Analyse von mit Carbolineum belastetem Kulturgut und modellhafte Erprobung konservatorischer Dekontaminierung, *Artikel*: Berliner Beiträge zur Archäometrie, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, 2014, Bd. 22, 77 – 82, Berlin ISSN: 0344-5089.

K. Osterloh, C. Bellon, S. Hohendorf, S. Kolkoori, N. Wrobel, A. Nusser, M. Freitag, T. Bücherl, D. Bar, I. Mor, N. Tamin, R. Weiss-Babai, B. Bromberger, V. Dangendorf, K. Tittelmeier: Computed Tomography with X-rays and Fast Neutrons for Restoration of Wooden Artwork, *Poster und Proceedings-Artikel*: 10 World Conference on Neutron Radiography 5.-10.10.2014, Grindelwald, Schweiz, Physics Procedia 2015.

K. Osterloh, A. Nusser: Zerstörungsfreien Einblick in den inneren Zustand hölzerner Kunstobjekte oder wie gehen wir mit unserem Kulturgut um, *Vortrag (auf Einladung)*: DGZfP-Arbeitskreis in der Technischen Universität Ilmenau, 11.12.2014.

K. Osterloh, A. Nusser: Zerstörungsfreien Einblick in den inneren Zustand hölzerner Kunstobjekte oder wie gehen wir mit unserem Kulturgut um, *Vortrag*: BAM Fachbereichskolloquium 8.3, 15.12.2014.

8 Danksagung

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Alexander Haas des Zoologischen Instituts der Universität Hamburg für die Nutzung der Knochenentfettungsanlage und die Durchführung der Dekontaminierung der Originalteile. Erich Jelen (Fraunhofer-Institut UMSICHT) gilt ebenfalls unser Dank für die Extraktion der Originalteile und Mock-ups mit superkritischem Kohlendioxid. Karsten Püschner danken wir für die Durchführung der Dampfphasen-Extraktion der Mock-ups in seiner Anlage. Prof. Dr. Achim Unger und Manfred Eisbein gilt der Dank für die nützlichen Anregungen und die gute Zusammenarbeit. An dieser Stelle sei auch den Herren Stefan Hohendorf, Bernhard Redmer und Dr. Sanjeevareddy Kolkoori für und die technischen Hilfen bei der Anfertigung der Röntgen-CT sowie Herrn Dr. Carsten Bellon für die Unterstützung bei der Rekonstruktion gedankt. Wir danken außerdem den Herren Dr. Thomas Bücherl, Technische Universität München und FRM II in Garching, Dr. Volker Dangendorf, Benjamin Bromberger und Kai Tittelmeier von der PTB in Braunschweig für die Durchführung der Neutronen-CT, weiterhin den Kolleginnen und Kollegen von Soreq, Israel, für die Überlassung von Strahlzeit hierfür in der PTB. Schließlich sei der DBU für die Förderung des Projektes gedankt.

9 Literaturverzeichnis

- [¹] Koch Grosses Malerhandbuch 1939, Gießen, 240-241 und 437-438.
- [²] Technische Regel für Gefahrstoffe 551 (2003): Teer und andere Pyrolyseprodukte aus organischem Material. Ausgabe Juli 1999, mit Änderungen und Ergänzungen BARbBl. Heft 6/2003. <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-551.html> [Stand: 23. September 2014]; Mitteilung der Kommission nach Artikel 67 Absatz 3 der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (09. Juni 2009). http://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/Downloads/VO-Gesetze/Amtsblatt_C130_3.pdf [Stand: 25. September 2014].
- [³] R. Stach, Bericht über die Untersuchung auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Kirche des Stiftes Börstel, Architektur und Baubiologie, Oldenburg, 2006; R. Oldermann, Archivrecherche zur Restaurierungsgeschichte, Stift Börstel Altar der Stiftskirche, Börstel, 2006.
- [⁴] A. Schwabe et al., Entwurfsbericht, RF B153_111610, „Reyer-Epitaph der St. Laurentius-Kirche zu Tönning“, Rathgen-Forschungslabor, 7.10.2011.
- [⁵] A. Fuhrmann, Untersuchungsbericht Labor, DBU_2013/1, Projekt „Analyse historischer Carbolineumimprägnierungen als Grundlage konservatorischer Dekontaminierung und modellhafte Erprobung neuer Sanierungstechnologie“, HfBK Dresden, 2013.
- [⁶] K. Osterloh, C. Raedel, U. Zscherpel, D. Meinel, U. Ewert, T. Buecherl, A. Hasenstab, Fast neutron radiography and tomography of wood, *Insight* 50 (6), 2008, 307-311.
- [⁷] Björn Weiß, Institut für Holztechnologie Dresden GmbH (IHD), Untersuchungsbericht 1214008, unveröffentlichter Bericht vom 27.01.2014 (19 Seiten).
- [⁸] Ernst Bäucker, GWT Dresden, REM-Labor Tharandt, REM- und EDX-Untersuchungen an mit Carbolineum getränkten Lindenholzproben, unveröffentlichter Bericht vom 10.04.2014 (6 Seiten).
- [⁹] A. Hasenstab, Integritätsprüfung von Holz mit dem zerstörungsfreien Ultraschallechoverfahren, BAM-Dissertationsreihe, Band 16, Berlin, 2006.
- [¹⁰] A. Unger et al., Detoxifizierung Holzschutzmittel belasteter national wertvoller Kunstobjekte mit Farbfassungen und Oberflächenveredelungsschichten am Beispiel des Epitaphs von Döben und des Heiligen Grabes des Stiftes Neuzelle, Abschlussbericht zum DBU-Projekt Az 17314, Berlin 2003.
- [¹¹] H. Tello, E. Jelen, A. Unger, Decontamination of ethnological collections using supercritical carbon dioxide, *Collection Forum* 19 (1-2), 2005, 45-58; S. M. Kang, A. Unger, J. J. Morrell, The effect of supercritical carbon dioxide extraction on color retention and pesticide reduction of wooden artifacts, *J. Am. Inst. Conserv.* 43, 2004, 151-160; H. Tello, A. Unger, Liquid and

Supercritical Carbon Dioxide as a Cleaning and Decontamination Agent for Ethnographic Materials and Objects, Pesticide Mitigation in Museum Collections: Science in Conservation, Proceedings from the MCI Workshop Series, A. E. Charola, R. J. Koestler, (eds.), Smithsonian Contributions to Museum Conservation, Vol. 1, Washington D.C., 2010, 35-50.

[12] DE102012207307 A1, Verfahren und Vorrichtung zur Dekonsolidierung und Dekontaminierung von Objekten durch Dampfphasen-Extraktion und – Auslaugung, K. Püschner, 8. November 2012.

[13] A. Hasenstab, A. Unger, R. Demmer, Anisotropie von niederfrequenten Longitudinal- und Transversalwellen bei Holz, DACH-Jahrestagung 2008, Poster 52, St. Gallen, 2008.

[14] S. Röllig, Seminararbeit HfBK Dresden, Studiengang Restaurierung 2013.

[15] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen - Gefahrstoffverordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758, 3759), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 18. Dezember 2008 (BGBl. I S. 2768) geändert worden ist; <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-905.html> [Stand: 17. Januar 2015].

[16] <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-551.html> [Stand: 17. Februar 2015].

[17] R. Oppl, Forschungsbericht «Prüfmethode für Handschuhe zum Schutz gegen PAK bei Sanierungsarbeiten», 1. Auflage. Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft GmbH 2003. (Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin); <http://www.baua.de/de/Publikationen/Forschungsberichte/2003/Fb990.html?nn=668496> [Stand: 17. Januar 2015].

[18] Regeln für den Einsatz von Atemschutzgeräten (ZH 1/701 und GUV 20.14), http://feuerwehr.sinzig.de/wp-content/importPDF/uvv20_14.pdf [Stand: 17. Januar 2015].

10 Anhang

10.1 Methoden

10.1.1 Angewandte Methoden zur Analyse des Fassungsauflaufs

Ausgeführte Methoden an der HfBK Dresden:

Rasterelektronen- mikroskopie mit EDX	Rasterelektronenmikroskop Philips XL 30 mit EDX Detektor der Firma EDAX, Proben vorbereitend mit Kohlenstoff bedampft
Mikroskopie am Querschliff	Einbettung der Proben in Acrylatharz Technovit® 2000LC (Blaulichhärtung); Anschliff und Politur (Micromesh). Mikroskopie: Leica DM-RME (Auflicht-Dunkelfeld) bei Vergrößerungen 50...500x. Beleuchtung mit 100 W Halogen oder zur UV-Fluoreszenzmikroskopie mit HBO-100 Quecksilberdampfampe, Filterblock A.
FT-IR-Spektrometrie	Fourier-Transform Infrarot-Spektrometer Fa. Bruker TENSOR 27 mit IR-Mikroskop HYPERION 2000, Diamantzelle bzw. ATR-Kristall (Germanium)
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer Fa. Varian GCMS4000, Ion-Trap, externe Ionisierung, Untersuchungsmethode zur Identifizierung von Naturharzen, Wachsen und trocknenden Ölen
Mikrochemische Analyse	nach SCHRAMM, HERING: Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung, VEB Dt. Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1988
histochemische Anfärbungen am Querschliff	auf Proteine: mit Fast Green (0,1% in Wasser) sowie Ponceau-S-Rot (gesättigt in 1% Essigsäure) auf Öle: mit Sudan-Schwarz (gesättigt in Isopropanol) (nach SCHRAMM, HERING: Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung, VEB Dt. Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1988)

ESEM (RF)

Die detailgenaue Untersuchung von Oberflächenstrukturen verbunden mit der Möglichkeit zur selektiven Elementanalyse erfolgt mit dem Rasterelektronenmikroskop Quanta 200 der Fa. Fei. Die Elektronenstrahlerzeugung erfolgt im Quanta 200 mit einer Wolframkathode. Außerdem ermöglicht das ESEM im low-vac- bzw. environmental-mode die Abbildung von Isolatoren ohne Aufbringen einer leitenden Oberflächenbeschichtung. Mittels der erzeugten Röntgenemission kann man die Elementzusammensetzung einer Probe feststellen. Dabei kann man sowohl qualitative als auch semi-quantitative Analysen erstellen. Die Röntgenstrahlen werden im integrierten energiedispersiven Röntgenanalysator XFlash 4010 der Fa. Bruker axs registriert. Auch sog. leichten Elemente, einschließlich Kohlenstoff, können detektiert werden. Es lassen sich

ortsselektive punktuelle als auch flächige Elementanalysen durchführen. In den Elementverteilungsbildern (Falschfarbenaufnahmen der elementspezifischen Röntgenemission) erscheinen jeweils Element A rot, Element B grün und Element C blau. Dementsprechend erscheinen aufgrund additiver Farbmischung Bereiche mit zwei erfassten Elementen in folgenden Farben (Tab. 36). Phasen, die keines der ausgewählten Elemente enthalten, erscheinen in den Elementverteilungsbildern dunkel.

Tab. 36: Falschfarbendarstellung in den Elementverteilungsbildern (elementspezifische Röntgenemission).

Farbe A	Farbe B	Farbe A + B
Rot	Grün	Gelb
Rot	Blau	Violett
Grün	Blau	Hellblau

10.1.2 Methoden zur Neutronen- und Röntgentomographie

Die für die Objektgröße notwendigen schnellen Neutronen standen am NECTAR-Instrument des Forschungsreaktors FRM II im Heinz Maier-Leibnitz Zentrum in Garching zur Verfügung (<http://www.frm2.tum.de/>). Das breitbandige Spaltpektrum von Neutronen aus einer Konverterplatte aus ^{235}U hat eine mittlere Energie von 1,8 MeV mit einem Fluss von $8,7 \times 10^5$ bis $4,7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, abhängig von den eingesetzten Filtern (<http://www.mlz-garching.de/nectar>). Bei der gewählten Filterkombination aus Cd, Al, Fe (15cm) und Pb (10 cm) zur Unterdrückung thermischer Neutronen und der begleitenden Gammastrahlung lag der Fluss bei $6,9 \times 10^6$ Neutronen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Das L/D-Verhältnis beträgt an diesem Instrument 230, sodass in der Computertomographie (CT) praktisch mit einer Parallelstrahlgeometrie gerechnet werden konnte. Der Abstand vom Objekt der Assistenzfigur bzw. der Engelsfigur zum Detektor betrug 40 cm bzw. 70 cm. Der bildgebende Detektor bestand aus einem Fluoroskop mit einer Szintillator-Konverterplatte und einer CCD-Kamera (ANDOR DV 434-BV), die Bilder mit 1024×1024 Pixeln lieferte. Von den mit punktförmigen Artefakten veräusserten Bildern wurden die Dunkelbilder, d. h. Leeraufnahmen ohne Strahlung aufgenommen, abgezogen, womit noch nicht alle Artefakte beseitigt werden konnten. Die restlichen wurden mit einem selbständig arbeitenden Algorithmus entfernt, der gezielt die gestörten Stellen suchte während die übrigen Bildteile unangetastet blieben, d. h. keine Änderungen am Bildinhalt vorgenommen wurden.⁴ Die gleiche Korrektur wurde für die Vollbilder, d. h. Aufnahmen ohne Objekt, durchgeführt, die später zur Berechnung des Absorptionbildes gebraucht wurden. Noch verbleibende Störungen konnten durch eine Medianbildung (nicht Mittelwert) von 5 aufeinanderfolgenden Einzelaufnahmen beseitigt werden. Ausgewertet wurden die Absorptionbilder (I/I_0), auf weitere Bildbearbeitung (z.

⁴ K. Osterloh, T. Bücherl, Ch. Lierse von Gostomski, U. Zscherpel, U. Ewert, S. Bock, Filtering algorithm for dotted interferences, Nucl. Instr. & Meth. in Physics Res. (NIM) A 651, 171–174, 2011; K. Osterloh, T. Bücherl, U. Zscherpel, U. Ewert, Image recovery by removing stochasticartefacts identified as local asymmetries, JINST 7 C04018, 1-14, 2012, doi:10.1088/1748-0221/7/04/C04018, <http://iopscience.iop.org/1748-0221/7/04/C04018> [Stand: 17. Januar 2015].

B. Bandpassfilterung s. u.) wurde verzichtet, da zur Erkennung struktureller Details die Röntgen-CT dienen wird. Bewertet werden sollten hier nur Dichteunterschiede.

Für die CT wurden 181 Projektionen von 0° bis 180° in 1°-Schritten mit jeweils 5 Einzelbildern angefertigt, die wie oben beschrieben im Stapelbetrieb bearbeitet wurden (bei 905 Einzelaufnahmen war eine visuelle Bearbeitung nicht zumutbar). Das gewählte Vorgehen war in der Lage, Restartefakte soweit zu eliminieren, dass dadurch später Rekonstruktionsartefakte in Ring- oder Strahlform (persistierende oder momentane Bildfehler) minimiert werden konnten. Korrekturen in der Fläche der Einzelbilder, d. h. z. B. Medianfilterung zur Glättung, führten nicht zu dem gewünschten Erfolg (mehr stochastische als statistische Bildfehler). Die Rekonstruktion selbst erfolgte mittels des „Slice-Theorems“ über die FFT mit einem eigenen Programm. Bei der Drehung des Objektes aus dem Bild laufende Teile waren weniger ein Problem als bei der sonst üblich vorliegenden Kegelstrahlgeometrie (Röntgen-CT).⁵ Für Vortragspräsentationen wurden die Ergebnisse zum Teil als filmische Sequenzen von Schichtbildern in axialer, frontaler und sagittaler Betrachtungsrichtung dargestellt. Anschauliche bildliche Darstellungen konnten mit Hilfe eines kommerziellen Programmes für dreidimensionale Bildgestaltung erzeugt werden (Volume Graphics VGStudio MAX 2.2, <http://www.volumegraphics.com/de/>), welches aber mehr für technische Objekte ausgerichtet ist als für vergleichsweise verrauschte Daten, wie sie hier bei der Neutronenradiographie anfielen. So eindrucksvoll die Darstellungen erschienen, verrieten sie jedoch wenige Details. Für deren Erkennung haben sich weniger spektakuläre Einzelschichtdarstellungen als nützlicher erwiesen. Für eine rauscharme bildliche Darstellung waren Mittelwertbilder aus bis zu 10 Schichten erforderlich, eine Funktion, die so nicht in diesem Programmpaket vorgesehen ist und deshalb mit einem eigenen, selbst geschriebenen Programm durchgeführt wurden. Um den Verlauf von Strukturen über mehrere Schichten zu verfolgen (z. B. um Fraßgänge von Poren zu unterscheiden), wurden gezielt ausgewählte Schichten überlagert und zu einem Bild zusammengefasst, ein Verfahren, das auch auf die Ergebnisse der Röntgen-CT (s. u.) angewandt wurde.

Für das Durchdringen eines der Objekte, des Schädelmodells, mit Neutronen waren höhere Energien erforderlich. Solche standen in der PTB in Braunschweig zur Verfügung, in der aus einem ZyKlotron Deuteronen mit 11,5 MeV auf ein Beryllium-Target gelenkt wurden. Die dort erzeugten Neutronen besaßen eine kontinuierliche Energieverteilung die über 2 MeV hinausging und bis an ca. 11 MeV reichte, mit einem Neutronenfluss von ca. $8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum dazu ist in der Abb. 102 gezeigt, worin die Neutronenfluss gegen die Energie der Neutronen in MeV aufgetragen ist. In das Diagramm ist der Energiebereich der Spaltneutronen eingezeichnet, die am NECTAR-Messplatz im FRM II in Garching zur Verfügung stehen. Der Detektor bestand aus einem Fluoroskop, d. h. einer optischen Einrichtung bestehend aus Fluoreszenzschirm, Umlenkspiegel und einer hochempfindlichen Kamera. Der Fluoreszenzschirm zur Wandlung der Neutronenstrahlung in sichtbares Licht bestand aus einem EJ 200 Plastik-Szintillator von 20 mm

⁵ K. Osterloh, D. Fratzscher, A. Schwabe, B. Schillinger, U. Zscherpel, U. Ewert (2011), Radiography and partial tomography of wood with thermal neutrons, Nucl. Instr. & Meth. in Physics Res. (NIM) A 651, 236-239.

Dicke (nachteilig für die Bildauflösung, aber notwendig wegen der hohen Durchdringungsfähigkeit der schnellen Neutronen) und einer Peltier gekühlten FLI Microline-Kamera mit Bildverstärker. Die 4k x 4k großen digitalen Bilder wurden zur späteren Rekonstruktion auf 1k x 1k reduziert. Die Rekonstruktion über 360° wurde aus 360 Bildern, zusammengesetzt jeweils aus zwei Einzelaufnahmen, mit Hilfe des Feldkamp-Algorithmus durchgeführt, der aufgrund der dort gegebenen Kegelstrahlgeometrie erforderlich war.⁶

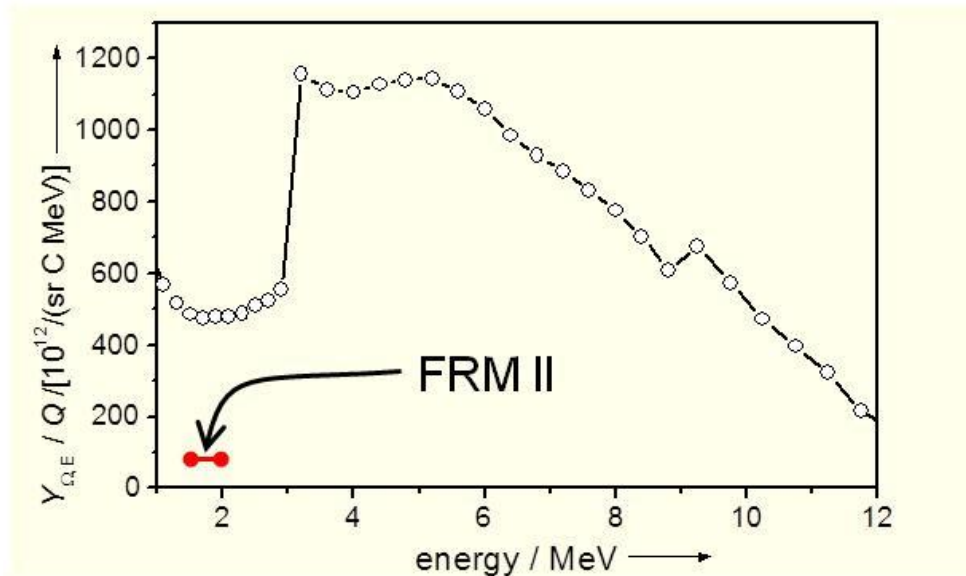


Abb. 102: Energiespektrum der in der PTB verfügbaren Neutronen zur Radiologie.

Die radiographische Untersuchungen mit Röntgenstrahlung erfolgte in der BAM, Fachbereich 8.3 Durchstrahlungsverfahren. Als Strahlenquelle diente eine Röntgenröhre vom Hersteller COMET, Typ Y.TU 600-D01, mit einer einstellbaren Anodenspannung bis 600 kV. Für die Aufnahmen der Epitaph-Figuren wurde eine Spannung von 160 kV und eine Stromstärke von 4 mA eingestellt, um einen möglichst optimalen Kontrast zu erhalten (bei höheren Spannung können größere Schichtdicken mit dichteren Materialien durchdrungen werden, man verliert aber dabei an Kontrast, bei geringeren Spannungen gehen strukturelle Details in dichteren Bereichen leicht verloren. In einer Computertomographie (CT) werden zudem von dichten Teilen wie Schrauben und Nägeln leicht „Schatten“ als Artefakte in den rekonstruierten Bildern geworfen). Es wurde kein Vorfilter verwendet. Zur Bildaufnahme diente ein Perkin-Elmer Matrixdetektor, Typ XRD 1621 AN 16, mit 2048 x 2048 Pixeln und einer Pixelgröße von 200 x 200 μm^2 . Die Abstände von der Strahlenquelle zum Objekt (Drehachse) und zum Bilddetektor wurden bei allen Aufnahmen

⁶ C. Reinhart, 2008. Industrial computer tomography-A universal inspection tool, Proceedings of 17th World Conference on Nondestructive Testing, Shanghai, China, 25-28 Oct 2008; R. Weiss-Babai, I. Sabo-Napadensky, D. Bar, I. Mor, N. Tamim, V. Dangendorf, K. Tittlmeier, B. Bromberger, M. Weierganz, Fast Neutron Tomography of low-Z object in high-Z material shielding, Physics Procedia, 10 World Conference on Neutron Radiography 5-10 October 2014, in Vorbereitung.

protokolliert und dienten zur Berechnung der Bildpunkt- bzw. der Voxelgrößen in den CT-Rekonstruktionen zur Abstands- und Volumenbestimmungen. Von der vollständigen Engelsfigur konnte keine CT angefertigt werden, weil die Technik zur Aufnahme von Objekte dieser Größe in einem Bild noch im Aufbau und für dieses Projekt noch nicht zur Verfügung stand. Die Abstände bei den Serienaufnahmen für die CT der Schädelfigur z. B. waren von der Strahlenquelle zum Objekt 19,3 cm und zum Detektor 24,2 cm. Somit ergab sich für die Aufnahmenserie dieser Figur unter diesen Bedingungen eine Pixelgröße von $319 \times 319 \mu\text{m}^2$ in der Objektebene. Dieses Maß floss dann auch in die spätere Volumenberechnung ein (s. u.). Für eine Einzelaufnahme („frame“) reichte $\frac{1}{4}$ s, es wurden mehrere Einzelbilder aufintegriert (200). Die notwendigen Dunkel- und Hellbildkorrekturen erfolgten in diesem System automatisch. Für die Tomographie (s. u.) waren keine weiteren Bildaufarbeitungen nötig. Einzelne Projektionen wurden mit einem automatisch arbeitenden Bandpassfilter zur besseren Erkennbarkeit struktureller Details nur für die reine Betrachtung weiterbearbeitet.⁷

Für die Tomographie wurden 1006 Einzelaufnahmen für eine 360° Drehung aufgenommen, Drehrichtung in Uhrzeigersinn. Für die Rekonstruktion war aufgrund der Kegelstrahlgeometrie die Anwendung des Feldkamp-Algorithmus erforderlich (s. Fußnote 6). Rekonstruiert wurde mittels des Zusatzmoduls „CT-Rekonstruktion“ im Darstellungsprogramm für räumliche Bilder VGStudio MAX 2.2 von Volume Graphics unter Zugrundelegung einer Kegelstrahlgeometrie (<http://www.volumegraphics.com/de/produkte.html>).

10.1.3 Volumenbestimmung aus CT-Daten

Das Prinzip der Größen und damit auch der Volumenbestimmung in der Radiographie und der Tomographie ist in der Abb. 103 zu sehen. Darin sind die Gegenstands- und Bildgrößen als rote Pfeile eingezeichnet. Die gestrichelten Linien zeigen den Strahlenverlauf von der Quelle zum Detektor. Das Größenverhältnis zwischen Gegenstands- und Bildgröße ergibt sich demnach aus dem Strahlensatz der Geometrie (wie bei der Ermittlung der Pixelgröße s. o.).

Mit Hilfe der Abstände von der Strahlenquelle zur Objektebene bzw. zum Bilddetektor und der Pixelgröße konnte die Größe eines Volumenelementes („Voxel“) im rekonstruierten dreidimensionalen Bild ermittelt werden. Als Objektebene galt hierbei die Lage der Drehachse. In der Projektion gelten natürlich aufgrund des Strahlensatzes andere Größen vor und hinter dieser Ebene, wie es in der hiernach gezeigten Abb. 103 zu sehen ist. Diese Abweichungen werden jedoch bei der Rekonstruktion ausgeglichen, die Berechnungswege hierfür sind ein Wesensbestandteil des Feldkamp-Algorithmus. Deshalb ist in dem Schema der Abb. 103 ein übergroßes „Voxel“, d. h. Volumenelement, mit der Objektgröße als Kantenlänge dargestellt.

⁷ K. Osterloh, U. Zscherpel, Ways of Digital Image Processing to Obtain Fast and Unbiased Results, 18th World Conference on Nondestructive Testing, 16-20 April 2012, Durban, South Africa, http://www.ndt.net/article/wcndt2012/papers/284_wcndtfinal00284.pdf [Stand: 17. Januar 2015].

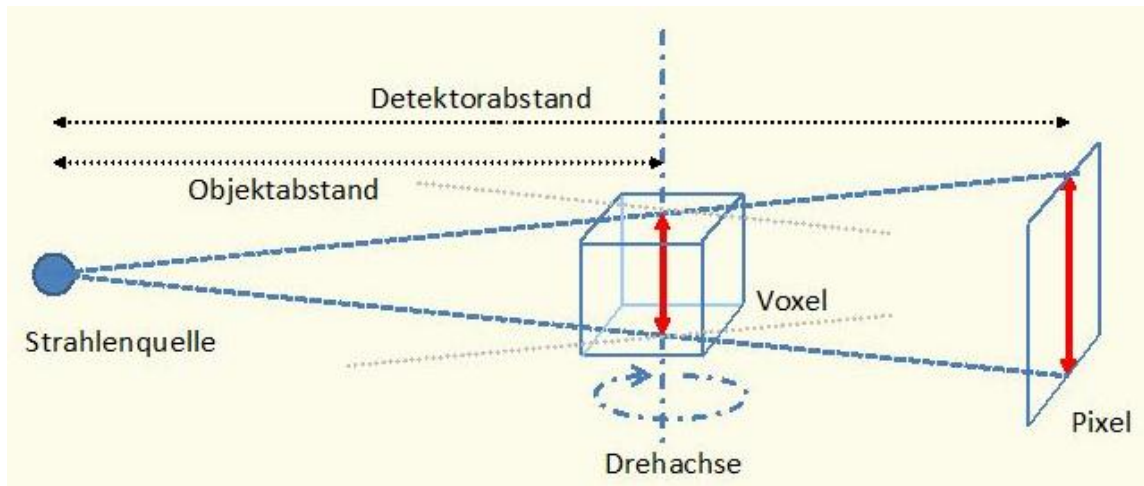


Abb. 103: Grundlage der Volumenbestimmung in der CT.

Für die Volumenbestimmung müssen dann nur noch die Voxel ausgezählt werden, die zum betreffenden Objekt gehören, d. h., sich in ihrem Grauwert vom Untergrund abheben. Dieses „Auszählen“ der Objektvoxel erfolgt mittels eines Histogramms, in dem die Anzahl aller Voxel mit einem bestimmten Grauwert graphisch dargestellt ist. Zusammengestellt wurde für die entsprechenden dreidimensionalen Volumenbilder mittels eines eigenen PC-Programms. In einem solchen Histogramm muss dann eine Entscheidung getroffen werden, welche Grauwerte zum Volumen des dargestellten Körpers gehören und welche nicht. Dies wird anhand der Rekonstruktion von der Schädelfigur gezeigt, aus der in der Abb. 104 ein Querschnitt in zwei verschiedenen Kontrasteinstellungen zu sehen ist, einer weichen mit einem großen Grauwerteumfang und einer harten mit einem engen Bereich. Das Objekt war auf einem Styroporblock gelagert, der im Röntgenbild transparent erschien und sich somit nicht vom Hintergrund unterschied. Es befindet sich somit nur das Objekt selbst ohne Halterung im Bild. Die zugehörigen Histogramme sowie deren Integralkurven sind in der Abb. 105 gezeigt (positive Ansicht der Schnittbilder). Die Grauwerteskala für die gezeigten Bilder läuft von 0, hier als weiß dargestellt, bis 255, welcher der Farbe Schwarz entspricht. In den Histogrammen sind die Anzahl der Voxel gegen die Grauwerte aufgetragen, in den Integralkurven, die die aufsummierte (kumulative) Volumenverteilung zeigen, das Volumen in ml gegen die Grauwerte. Die schwarzen Kurven stellen den Verlauf aus den weichen Bildern dar, die aus den harten mit dem gespreizten Wertebereich.

Bei der „weicheren“ Einstellung mit einem größeren Kontrastumfang lassen sich sowohl einige Rekonstruktionsartefakte im Bild außerhalb des Objektkörpers als auch eine Anzahl von Voxel mit niedrigeren Grauwerten erkennen. Diese können mit der „härteren“ Kontrasteinstellung mit einem geringeren Umfang ausgeblendet werden. Dafür werden einige dichtere Objektanteile am Rande, d. h. im Umfeld der Fassung, übersteuert, d. h. mit maximalen Grauwerten dargestellt. Diese Bildanteile gehören eindeutig zum Objektkörper, gehören aber zur Fassung. Andererseits sind die Hohlräume der Fraßgänge gleich dem Hintergrund. Das bedeutet, dass für das Objektvolumen alle inneren Hohlräume nicht mit erfasst werden.

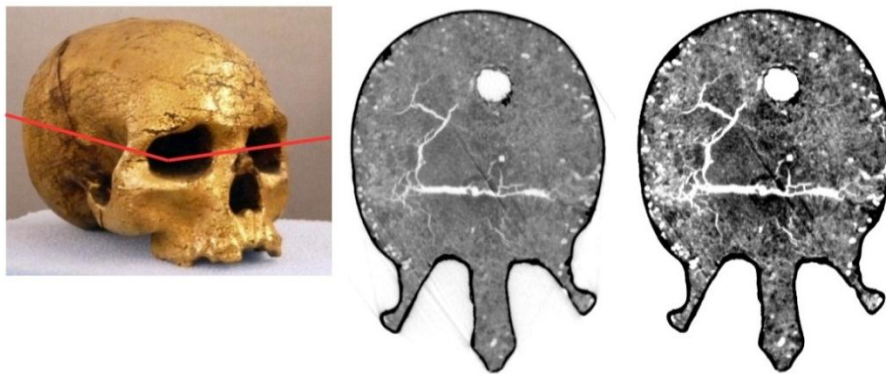


Abb. 104: Röntgen-CT-Schnitte der Schädelfigur in verschiedenen Kontrastdarstellungen.

Aus diesem Grund wurde in den Histogrammen bei der Segmentierung, hier der Trennung zwischen Objekt und Hintergrund, jeweils ein Hintergrundbereich für die Aufsummierung zur Volumenberechnung ausgeklammert, während die höchsten Werte mit einbezogen wurden. Die Grenze zwischen den Grauwerten, die zum Objekt gerechnet wurden zu denjenigen für den Hintergrund ist im Diagramm der Histogramme als senkrechte graue Linie dargestellt (Abb. 105 oben).

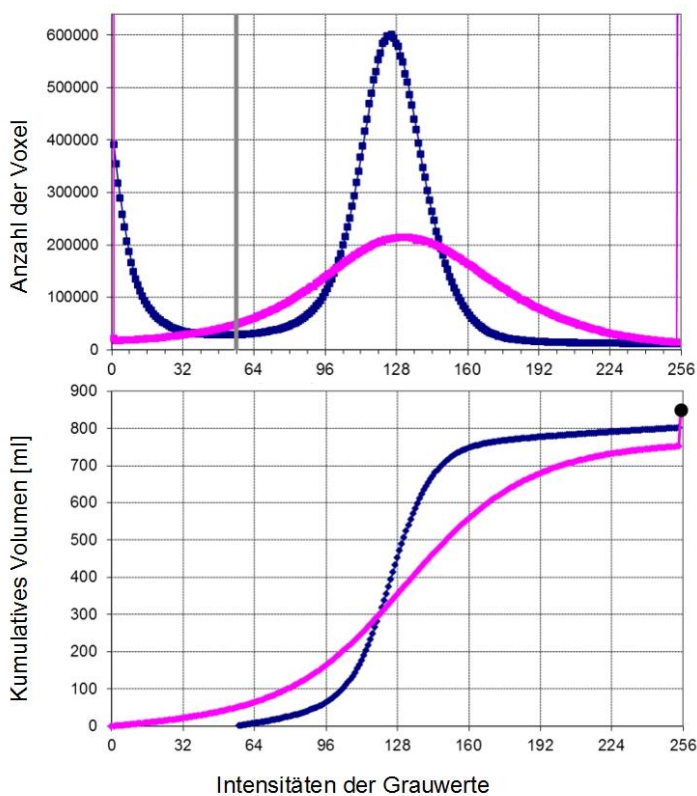


Abb. 105: Histogramme und kumulative Volumenverteilungen der Röntgen-CT-Schnitte.

Zur endgültigen Volumenberechnung wurde die Anzahl aller Voxel mit Werten, die dem Objektvolumen zuzuordnen waren, aufaddiert. Diese Gesamtzahl musste dann nur noch mit dem Voxelvolumen multipliziert werden. Die Volumenberechnungen dienen zur Ermittlung der

Materialdichten. Die Erstellung der Histogramme erfolgte aus den Rohdaten mittels eines eigenen PC-Programms.

Ein Problem in der Volumenbestimmung ergab sich bei einem anderen Objekt, dem Engelkopf. Dieser wurde für die CT mit einem Metallstab gehalten, der in eines der Bohrlöcher gesteckt war und auf die Drehachse der CT-Einrichtung eingespannt wurde. Dieser Stab besaß im Bild (vgl. Abb. 35) auch einen Grauwert von 255, d. h. genauso schwarz wie die Fassung erschien. Dies konnte aber leicht gelöst werden, indem der Stab vermessen wurde und somit „extern“ das entsprechende Volumen bestimmt werden konnte. Er bestand aus einem dünneren Teil mit einem Durchmesser von 7,1 mm in einer Länge von 31 mm sowie einem dickeren mit einem Durchmesser von 10 mm. Die Gesamtlänge des Stabes im rekonstruierten Bild betrug 108 Pixel, was einer Länge von 37 mm entsprach. Demnach hatte der Haltestab nach der Zylindervolumenberechnung

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot l / 4,$$

worin d der Durchmesser und l die Länge ist, ein Volumen von 1,2 ml im dünnen Teil, 0,5 ml im dicken und somit 1,7 ml im gesamten Darstellungsbereich. Dies ist gering gegenüber dem Fassungsvermögen von 77 ml, wobei das Stabvolumen bereits abgezogen ist. Gerundet ergibt sich für das Gesamtvolumen des Figurenkopfes 1130 ml. Der Haltestab machte also 6,8 % des Objektvolumens im rekonstruierten CT-Raum aus.

10.1.4 Methode zur Identifizierung des Carbolineums und Bestimmung des Carbolineumgehalts im Holz

GC-MS (RF)

GC/MS-Messungen wurden mit einem Gaschromatographen Clarus 500 unter Verwendung eines Clarus 500 massenselektiven Detektors mit Elektronenstoß-Ionisation (EI: 70 eV) der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Als Kapillarsäule wurde eine Perkin Zebron ZB-5MSi Säule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm Filmdicke) mit Helium als Trägergas verwendet. Folgendes Temperaturprogramm wurde verwendet: 2 min bei 65 °C, 65 °C bis 125 °C mit 15 °C/min; 125 °C bis 310 °C mit 7 °C/min; 6 min bei 310 °C. Die Detektor- bzw. Injektortemperatur betrug 300 °C bzw. 280 °C. Die Identifizierung wurde mittels der NIST Datenbank von Referenzspektren durchgeführt. Probenvorbereitung: Die Probe wurde mit *n*-Hexan im Ultraschallbad bei Raumtemperatur für sieben Minuten extrahiert. Anschließend wurde die Lösung zentrifugiert und in ein neues Glasgefäß überführt. 0,1 µL dieser Lösung wurde zur GC/MS-Analyse verwendet.

Soxhlet-Extraktion (RF)

Bei den jeweiligen Soxhlet-Extraktionen wurden jeweils 55 ml Lösungsmittel in einem 100 ml-Kolben vorgelegt. Der Soxhlet-Aufsatz fasste ein Volumen von 30 ml. Eine definierte Menge des Sägemehls (aus den Schnitten des Gewandzipfels) wurde in die Extraktionshülse vorgelegt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Rückfluss erhitzt. Die Extraktion wurde solange fortgesetzt, bis das sich im Extraktionsaufsatz befindliche Lösungsmittel farblos wurde (nach drei bis acht Stunden). Das Extrakt wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand unter Vakuum getrocknet. Das getrocknete Extrakt wurde anschließend abgewogen.

10.1.5 Methode zur Analyse der Dekontaminierungsergebnisse

Ultraschall (RF)

Bei den Messungen wurde der Signaleinsatz nach einem Ultraschallimpuls als Ankunftszeit (Laufzeit) t (μs) der Longitudinalwelle p ausgewertet. Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$v_L = l/t_k$ (km/s) mit v_L = Ultraschallgeschwindigkeit (km/s); l = Meßdistanz (mm);

t_k = (μs) = aufgezeichnete Transmissionszeit t_r -Totzeit t_0 .

Die Totzeit als in Geber- bzw. Nehmerböden entstehende Verzögerung t_0 beträgt hier ca. $6.1 \mu\text{s}$ (46 kHz). Als Meßgerät wurde ein tragbares USG 20 (Fa. Geotron Krompholz) mit piezoelektrischem 46 kHz-Geber (UELZ-SW) und Empfänger (USE) verwendet. Geber und Empfänger sind zur Erhöhung der lokalen Meßgenauigkeit mit punktförmig ausgebildeten Spitzen versehen. Als Kopplungsmedium diente ein dauerelastisches Silikondichtmittel (plastic-fermit, Nissen & Volk GmbH, Hamburg). Durch Vorlegen einer Polyethylenfolie wurde ein direkter Kontakt des Kopplungsmittels mit der Holzoberfläche verhindert. Die Messgenauigkeit der Einzelmessung kann bei in-situ Messungen aus wiederholten Messungen mit $\pm 10\%$ angenommen werden. Die Länge der Messstrecke wurde mit einer Schublehre bestimmt. Es wurden für ein Messpunkt jeweils drei bis zehn Messungen durchgeführt.

Digitale Mikroskopie (RF)

Das digitale Mikroskop der Firma Keyence (VHX-500FD) besitzt u.a. zwei Objektive mit unterschiedlichen Vergrößerungsbereichen: VH-Z20 mit 20 - 200facher und VH-Z100 mit 100 - 1000facher Vergrößerung. Bilder werden mit einer Auflösung von 1600×1200 Pixel im JPG-Format gespeichert. Man kann kleinere Objekte direkt auf dem Probenstisch anschauen oder mit Hilfe eines beweglichen Stativs die Oberfläche von größeren Objekten betrachten.

Farbmessungen (RF)

Die Farbmessungen an den Mock-ups und am Originalobjekt erfolgten mit dem Konica Minolta im SCI/SCE-Modus (SCI: Specular Component Included; SCE: Specular Component Excluded). Als Lichtquelle wurde eine Xenon-Impulslampe mit einem Wellenbereich von 360 bis 740 nm verwendet. Der Beleuchtungsbereich betrug 8 mm im Durchmesser. Bei der Betrachtung wurde D65 als Lichtart sowie ein Winkel von 10° als Beobachter gewählt. Jede Messung dauerte drei Sekunden. Die Messungen wurden drei bis viermal wiederholt. Die Lab-Werte wurden mit der Software SpectraMagic NX erfasst. Jede Farbe im Farbraum wird mit den Koordinaten $\{L^*, a^*, b^*\}$ definiert. Der Farbraum ist durch die Helligkeit L^* und die Farbkoordinaten a^* (Rot-Grün) und b^* (Gelb-Blau) beschrieben.

Die Farbdifferenz zwischen zwei Farben ergibt sich aus der Gleichung: $\Delta E_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$. Bei $\Delta E > 3$ kann der Unterschied zwischen zwei Farben optisch erkannt werden.

10.2 Messergebnisse an Originalteile

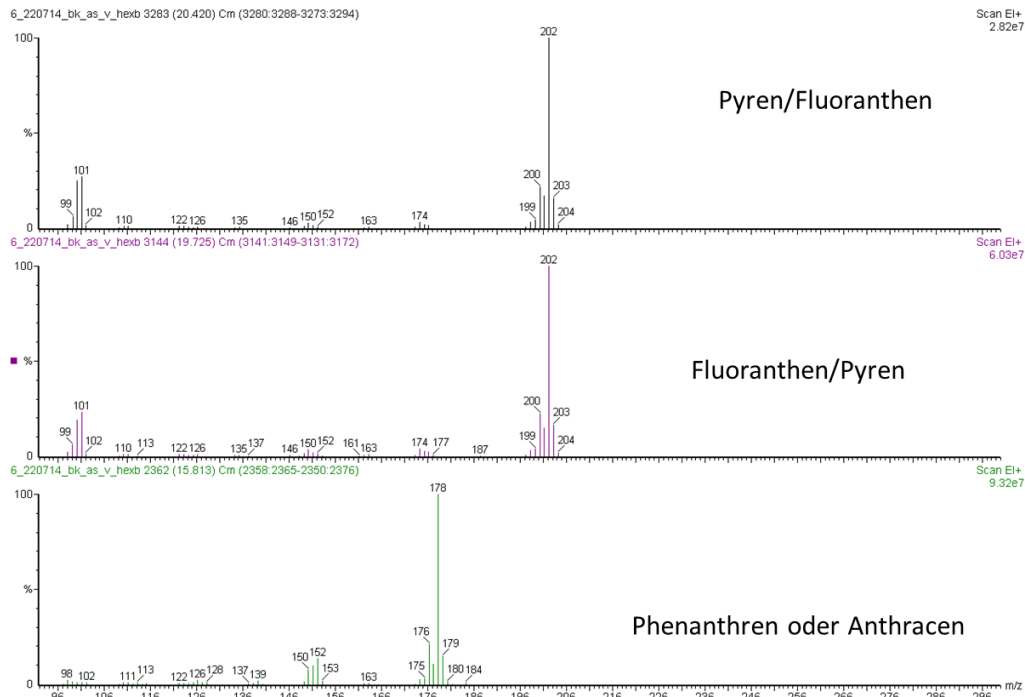


Abb. 106: Die Massenspektren der Hauptbestandteile des Carbolineums.

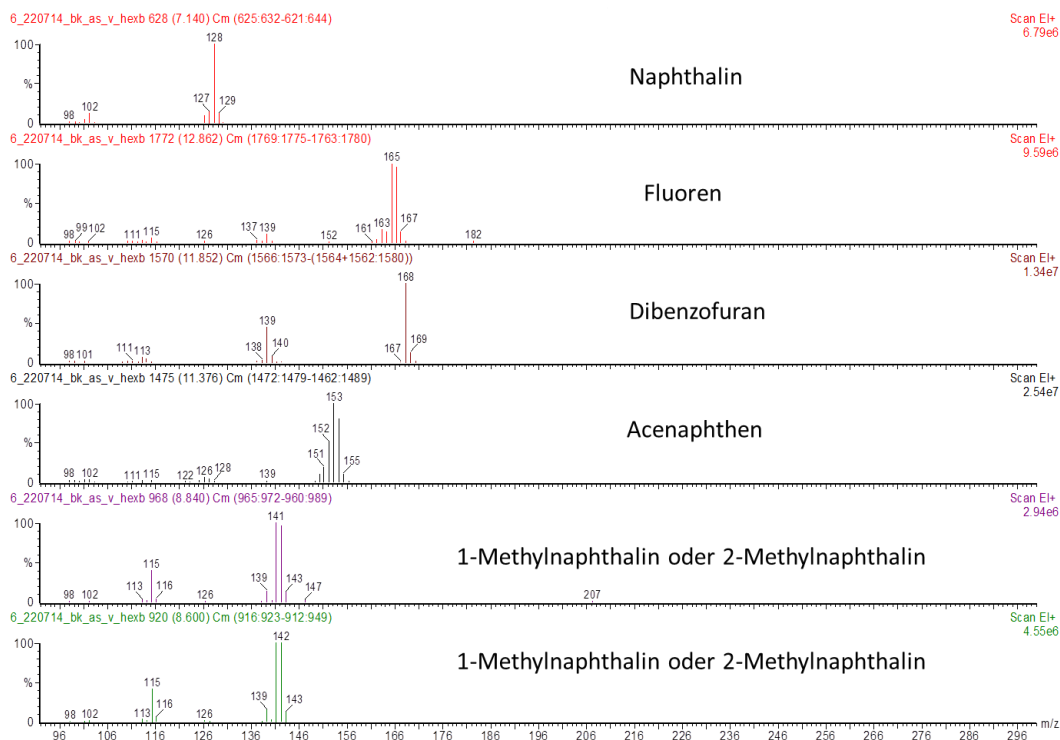


Abb. 107: Die Massenspektren der zusätzlich ermittelten leichtflüchtigeren PAKs im Inneren des Holzes.

Tab. 37: Farbunterschiede ΔE von GZ_III nach der Dekontaminierung mit 1,3-Dioxolan.

Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_GZ_III_liOF_1	31,29	5,48	9,33	GZ_III_liOF_1	31,95	3,49	4,93	5
ND_GZ_III_liOF_2	33,03	6,78	12,96	GZ_III_liOF_2	31,85	4,97	8,93	5
ND_GZ_III_liOF_3	35,90	7,79	15,79	GZ_III_liOF_3	31,25	3,64	5,73	12
ND_GZ_III_reOF_1	32,90	7,52	13,02	GZ_III_reOF_1	31,18	2,80	3,18	11
ND_GZ_III_reOF_2	28,05	4,85	8,07	GZ_III_reOF_2	31,38	4,83	9,49	4
ND_GZ_III_reOF_3	31,49	6,65	12,19	GZ_III_reOF_3	31,98	3,65	5,85	7
ND_GZ_III_reOF_4	28,05	4,85	8,07	GZ_III_reOF_4	29,35	4,20	6,76	2

**Abb. 108:** Lokalisierung der Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen.**Tab. 38:** Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am GZ_III vor der Behandlung.

GZ_III	d [mm]	t [μ s]	t ₀ [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
B1	20,4	14,4	6,08	2,45192308	2,5	0
		14,4		2,45192308		
		14,4		2,45192308		
B2	19	18,4		1,54220779	1,6	0,03
		18		1,59395973		
		18,4		1,54220779		
B3	19,3	16		1,94556452	1,8	0,14
		17,6		1,67534722		
		16,4		1,87015504		
		17,6		1,67534722		
B4	19,9	20		1,4295977	1,4	0,04
		20,8		1,35190217		
		20,8		1,35190217		

Tab. 39: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am ND_GZ_III nach der Behandlung.

ND_GZ_III	d [mm]	t [μ s]	t ₀ [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
B1	20,4	14,8	6,1	2,34482759		
		15,2		2,24175824		
		14,4		2,45783133		
		16,4		1,98058252		
		15,2				
B2	19	18,8		1,49606299		
		19,6		1,40740741		
		20,8		1,29251701		
		18,4		1,54471545		
		18,4		1,54471545		
		18,8		1,49606299		
B3	19,3	17,6		1,67826087		
		16,4		1,87378641		
		18		1,62184874		
		17,6		1,67826087		
B4	19,9	19,2		1,51908397		
		18,8		1,56692913		
		18,4		1,61788618		
		18		1,67226891		

Tab. 40: Farbunterschiede ΔE von GZ_VI nach der Extraktion mit Siedegrenzbenzin.

Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_GZ_VI_liOF_1	31,83	3,25	5,97	VK_ND_GZ_VI_1	40,56	7,94	17,38	15
ND_GZ_VI_liOF_2	29,06	2,92	2,68	VK_ND_GZ_VI_2	40,14	7,95	16,7	19
ND_GZ_VI_liOF_3	30,01	3,38	4,51	VK_ND_GZ_VI_3	39,75	7,75	17,22	17
ND_GZ_VI_liOF_4	32,72	6,8	12,14	VK_ND_GZ_VI_4	38,36	8,4	20,15	10
ND_GZ_VI_liOF_5	28,27	4,41	5,16	VK_ND_GZ_VI_5	37,25	8,24	17,31	16

Tab. 41: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am ND_GZ_VI vor der Vakuumtränkung.

ND_GZ_VI	d [mm]	t [μ s]	t ₀ [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
H1	13,9	19,2	6,1	1,0610687		
		20		1		
		19,2		1,0610687		
H2	33,5	36,8		1,09120521		
		38		1,05015674		
				1,1		

Tab. 42: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am VK_ND_GZ_VI nach der Vakuumtränkung.

VK_ND_GZ_VI	d [mm]	t [μ s]	t ₀ [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
H1	13,9	25,2	6,1	0,72774869	0,8	0,16
		25,6		0,71282051		
		25,2		0,72774869		
		20		1		
		18,8		1,09448819		
		23,3		0,80813953		
		29,2		1,45021645		
H2	33,5	33,2		1,23616236	1,2	0,11
		32		1,29343629		
		34		1,20071685		
		36		1,12040134		
		35,6		1,13559322		
		34,4		1,18374558		

Tab. 43: Farbunterschiede ΔE von GZ_IV nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
GZ_IV_liOF_1	31,68	4,24	7,47	ND_GZ_IV_liOF_1	28,43	1,94	2,21	7
GZ_IV_liOF_2	31,00	4,35	8,73	ND_GZ_IV_liOF_2	26,75	1,64	1,37	9
GZ_IV_liOF_3	30,68	2,47	3,09	ND_GZ_IV_liOF_3	29,68	1,29	0,16	3
GZ_IV_liOF_4	29,54	5,03	8,69	ND_GZ_IV_liOF_4	29,68	1,29	0,16	9
GZ_IV_reOF_1	30,51	2,12	1,96	ND_GZ_IV_reOF_1	28,64	2,08	1,49	2
GZ_IV_reOF_2	31,34	4,65	8,76	ND_GZ_IV_reOF_2	27,37	2,08	2,44	8
GZ_IV_reOF_3	31,03	4,76	8,13	ND_GZ_IV_reOF_3	27,30	1,62	1,44	8
GZ_IV_reOF_4	31,30	1,24	0,67	ND_GZ_IV_reOF_4	30,40	0,98	-0,19	1

Tab. 44: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am GZ_IV vor der Behandlung mit sup. CO₂.

GZ_IV	d [mm]	t [μ s]	t ₀ [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
B1	17,2	14,4	5,9	2,02352941	2,1	0,06
		14		2,12345679		
		14		2,12345679		
		14,1333333				
B2	18,3	18,8		1,41860465	1,4	0,02
		19,2		1,37593985		
		19,2		1,37593985		
		19,0666667				
B3	19,1	14,8		2,14606742	2,0	0,13
		16		1,89108911		
		15,6		1,96907216		
		14,8		2,14606742		
		15,3				
H1	29,3	34		1,04270463	1,0	0,04
		37,2		0,93610224		
		36,8		0,94822006		
		35,6		0,98653199		
		36,8		0,94822006		
		36,08				

Tab. 45: Ultraschallmessung am ND_GZ_IV nach der Behandlung mit sup. CO₂.

ND_GZ_IV	d [mm]	t [μ s]	t ₀ [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
B1	17,2	14,4	6,1	2,07228916	2,0	0,06
		14,4		2,07228916		
		14,8		1,97701149		
B3	19,1	16		1,92929293	2,0	0,19
		16		1,92929293		
		14,4		2,30120482		
		16		1,92929293		
B2	18,3	18		1,53781513	1,5	0,07
		18,4		1,48780488		
		19,2		1,39694656		
H1	29,3	40,4		0,85422741	0,9	0,05
		37,2		0,94212219		
		36,4		0,9669967		
		38,4		0,90712074		

Tab. 46: Farbunterschiede ΔE von GZ_VI nach der Dekontaminierung mit Kompressen (Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100 – 140 °C)).

Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
GZ_VI_liOF_1	32,36	3,36	6,08	ND_GZ_VI_liOF_1	31,83	3,25	5,97	1
GZ_VI_liOF_2	31,20	4,34	8,45	ND_GZ_VI_liOF_2	29,06	2,92	2,68	6
GZ_VI_liOF_3	30,62	4,42	8,08	ND_GZ_VI_liOF_3	30,01	3,38	4,51	4
GZ_VI_liOF_4	45,59	7,76	22,12	ND_GZ_VI_liOF_4	32,72	6,8	12,14	16
GZ_VI_liOF_5	30,89	4,99	9,33	ND_GZ_VI_liOF_5	28,27	4,41	5,16	5

Tab. 47: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am GZ_VI vor der Behandlung mit Kompressen.

GZ_VI	d [mm]	t [μ s]	t ₀ [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
H1	13,9	20	5,94	0,9886202	1,0	0,03
		20,8		0,93539704		
		20		0,9886202		
H2	33,5	37,6		1,0581175	1,1	0,01
		38		1,04491578		
		37,2		1,07165707		

10.3 Messergebnisse der Mock-ups

Tab. 48: Versuchsergebnisse der kapillaren Anwendung mit bestimmter Anzahl der Anstrichen der Linden- und Kieferprüfkörper mit Kreosotöl Typ B der Firma Rütgers Basic Aromatics GmbH zur Erstellung der Mock-ups.

Behandlung	m _{Holz vor} [g]	m _{Teeröl} [g]	[%]	[mg/cm ²]	[mg/cm ³]
1 x Anstrich					
LD_1	24,095	0,9	3,7	10	16,7
LD_2	28,928	0,8	2,8	8,8	14,8
LD_3	25,276	0,9	3,6	10	16,7
LD_4	25,417	0,8	3,1	8,8	14,8
Mittelwert			3,3	9,5	15,8
KF_1	32,485	0,8	2,5	8,9	14,8
KF_2	31,725	0,7	2,2	7,8	13
KF_3	32,818	0,8	2,4	8,9	14,8
KF_4	31,430	0,7	2,2	7,8	13
Mittelwert			2,3	8,4	13,9
2 x Anstrich					
LD_5	24,550	1,9	7,7	21,1	35,2
LD_6	29,168	1,5	5,1	16,7	27,8
LD_7	23,872	1,5	6,3	16,7	27,8
LD_8	29,140	1,7	5,8	18,9	31,5
Mittelwert			6,2	18,4	30,6
KF_5	32,163	1,6	5,0	17,8	29,6
KF_6	31,938	1,5	4,7	16,7	27,8
KF_7	32,170	1,6	5,0	17,8	29,6
KF_8	31,998	1,6	5,0	17,8	29,6
Mittelwert			4,9	17,5	29,2
4 x Anstrich					
LD_22	24,048	2,9	12,1	32,2	53,7
LD_28	23,349	4,1	17,6	45,6	75,9
LD_29	24,300	3,9	16,0	43,3	72,2
Mittelwert			15,2	40,4	67,3
KF_22	31,366	2,6	8,3	28,9	48,1
KF_28	31,179	3,0	9,6	33,3	55,6
KF_29	32,176	2,8	8,7	31,1	51,9
Mittelwert			8,9	27,8	51,9

Tab. 49: Versuchsergebnisse des Tauchverfahrens der Linden- und Kiefernprüfkörper mit Kreosotöl Typ B der Firma Rütgers Basic Aromatics GmbH zur Erstellung der Mock-ups.

Behandlung	m _{Holz vor} [g]	m _{Teeröl} [g]	[%]	[mg/cm ²]	[mg/cm ³]
60 s Tauchen					
LD_9	30,423	1,1	3,6	12,2	20,0
LD_10	27,736	1,2	4,3	13,3	22,2
LD_11	26,872	1,5	5,6	16,7	27,8
LD_12	27,394	1,3	4,7	14,4	24,1
Mittelwert			4,6	14,5	23,5
KF_9	32,107	2,0	6,2	22,2	37
KF_10	30,839	2,1	6,8	23,3	38,9
KF_11	32,594	2,0	6,1	22,2	37
KF_12	32,021	2,5	7,8	27,8	46,3
Mittelwert			6,7	23,9	39,8
10 min Tauchen					
LD_13	25,892	2,0	7,7	22,2	37
LD_14	25,626	2,1	8,2	23,3	38,9
LD_15	25,264	2,3	9,1	25,6	42,6
LD_16	25,970	1,8	6,9	20,0	33,3
Mittelwert			8,0	22,8	38,0
KF_13	31,492	3,6	11,4	40	66,7
KF_14	33,046	2,5	7,6	27,8	48,1
KF_15	31,523	2,6	8,2	28,9	46,3
KF_16	31,630	2,3	7,2	25,6	42,6
Mittelwert			8,6	30,6	50,9
LD_25_Tauch_15 s	30,975	0,95	3,1	10,6	17,6
LD_24_Tauch_60 min	25,682	2,6	10,1	28,9	48,1
LD_27_Tauch_180 min	26,532	3,2	12,1	35,6	59,2
KF_25_Tauch_15 s	32,386	1,1	3,4	12,2	20,4
KF_23_Tauch_60 min	33,020	4,1	12,4	45,6	75,9
KF_24_Tauch_180 min	31,807	4,4	13,8	48,9	81,5

Die Lab-Werte wurden an drei Flächen der Mock-ups gemessen; und zwar an den Flächen I und IV quer zur Faserrichtung (6 x 3 cm) und an der Fläche „Oben“ parallel zur Faserrichtung (3 x 3 cm). An den Flächen I bzw. IV wurden jeweils drei Messpunkte fo, fm und fu für die Farbmessung nach der Abb. 109 gewählt. Für jeden Messpunkt wurden aus den drei Messungen die Mittelwerte ausgerechnet. Im Falle der Flächen I bzw. IV wurden aus den Mittelwerten der Messpunkte fo, fm und fu der Mittelwert ermittelt. Diese Werte sind durch L_X_IV bzw. L_X_I oder K_X_IV bzw. K_X_I mit X = 17, 19, 22 gekennzeichnet (Tab. 50 bis Tab. 57).

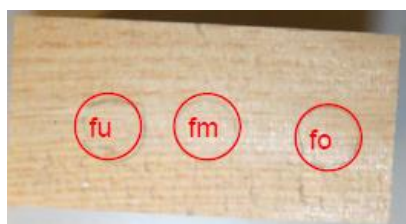


Abb. 109: Drei Messpunkte an den jeweiligen Mock-ups für die Farbmessungen an den Flächen I bzw. IV quer zur Faserrichtung.

Tab. 50: Farbunterschiede ΔE an KF_18 nach der Dekontaminierung mittels Kompressen mit Arbocel und Siedegrenzbenzin (100-140 °C).

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_KF18_IV	55,60	7,01	20,39	KF18_IV	56,07	5,07	19,98	2
ND_KF18_I	58,55	7,17	21,58	KF18_I	55,21	6,31	20,47	4
ND_KF18_oben	47,90	6,58	17,27	KF18_oben	41,81	4,51	8,49	11

Tab. 51: Farbunterschiede ΔE an KF_34 nach der Dekontaminierung mittels Kompressen mit Aerosil HK 125 und Siedegrenzbenzin (100-140 °C).

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_KF34_IV	56,29	8,69	22,44	KF34_IV	57,82	4,69	20,06	5
ND_KF34_I	55,37	8,10	20,73	KF34_I	56,26	5,78	19,33	3
ND_KF34_oben	53,94	7,47	21,49	KF34_oben	39,12	4,83	8,60	20

Tab. 52: Farbunterschiede ΔE an KF_19 nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_KF19_IV	54,46	7,21	21,77	KF19_IV	48,32	6,16	17,10	8
ND_KF19_I	54,14	7,37	21,93	KF19_I	48,32	6,16	17,10	8
ND_KF19_oben	41,39	8,01	14,48	KF19_oben	38,64	4,48	9,51	7

Tab. 53: Farbunterschiede ΔE an KF_28 nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_KF28_IV	50,69	5,41	16,90	KF28_IV	47,10	5,85	15,06	4
ND_K28_I	50,20	7,03	16,28	KF28_I	55,93	5,67	17,53	6
ND_KF28_oben	33,44	3,98	6,77	KF28_oben	37,42	3,18	4,01	5

Tab. 54: Farbunterschiede ΔE an KF_33 nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_K33_IV	56,89	7,01	20,58	K33_IV	59,31	5,00	21,36	3
ND_K33_I	57,48	6,99	20,54	K33_I	56,05	6,50	20,75	2
ND_K33_oben	38,34	7,03	10,36	K33_oben	39,26	4,54	8,99	3

Tab. 55: Farbunterschiede ΔE an L_17 nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_L17_IV	62,08	4,78	16,94	L17_IV	56,40	5,36	19,67	6
ND_L17_I	56,84	5,80	18,72	L17_I	51,44	6,16	18,22	5
ND_L17_oben	46,03	4,89	15,12	L17_oben	43,17	2,39	9,27	7

Tab. 56: Farbunterschiede ΔE an L_22 nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_L22_IV	57,81	4,89	15,02	L22_IV	55,56	4,87	15,98	2
ND_L22_I	52,60	5,86	16,71	L22_I	50,87	5,15	16,17	2
ND_L22_oben	47,11	4,62	14,50	L22_oben	47,12	2,75	10,83	4

Tab. 57: Farbunterschiede ΔE an L_33 nach der Dekontaminierung mit superkritischem CO₂.

NACH_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	VOR_Dek	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_L33_IV	50,89	5,95	17,05	L33_IV	47,37	7,94	18,97	4
ND_L33_I	54,67	6,82	19,38	L33_I	51,03	8,22	22,15	5
ND_L33_oben	39,08	3,57	8,23	L33_oben	49,87	8,59	21,47	18

10.4 Analyse des Engelkopfes

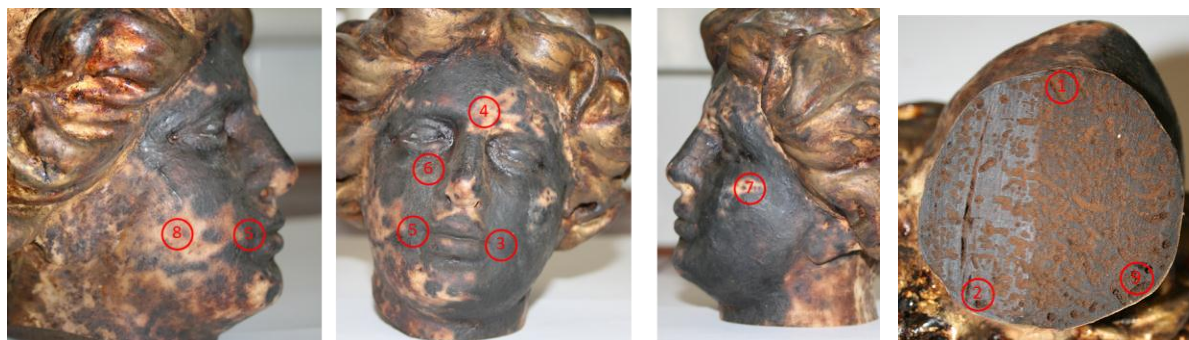


Abb. 110: Lokalisierung der Punkte zur Farbmessung.

Tab. 58: Mittelwerte der Farbunterschiede ΔE am Engelkopf nach 1. bzw. 2. Extraktionszyklus.

Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
EnKo_1	28,98	4,12	4,14	ND_EnKo_1	37,1	8	16,17	15
EnKo_2	27,91	3,57	3,9	ND_EnKo_2	33,06	5,4	10,44	9
EnKo_3	26,09	0,36	-0,44	ND_EnKo_3	37,2	5,54	9,76	16
EnKo_4	42,31	9,34	16,65	ND_EnKo_4	39,31	7,62	15,54	4
EnKo_5	33,31	7,23	9,77	ND_EnKo_5	39	5,5	9,78	6
EnKo_6	27,87	1,94	2,38	ND_EnKo_6	48,35	5,29	15,09	24
EnKo_7	46,21	7,39	17,7	ND_EnKo_7	37,83	5,39	10,33	11
EnKo_8	39,97	9,55	15,1	ND_EnKo_8	48	5,83	16,47	9
EnKo_9	26,85	3,9	5,04	ND_EnKo_9	30,28	4,91	9,19	5
							Mittelwert	11
Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
ND_EnKo_1	37,1	8	16,17	2ND_EnKo_1	39,21	7,58	17,48	3
ND_EnKo_2	33,06	5,4	10,44	2ND_EnKo_2	35,84	7,07	15,34	6
ND_EnKo_3	37,2	5,54	9,76	2ND_EnKo_3	49,4	4,1	15,9	14
ND_EnKo_4	39,31	7,62	15,54	2ND_EnKo_4	67,1	2,73	14,06	28
ND_EnKo_5	39	5,5	9,78	2ND_EnKo_5	68,7	2,37	11,75	30
ND_EnKo_6	48,35	5,29	15,09	2ND_EnKo_6	57,21	3,88	15,96	9
ND_EnKo_7	37,83	5,39	10,33	2ND_EnKo_7	70,35	2,79	14,5	33
ND_EnKo_8	48	5,83	16,47	2ND_EnKo_8	60,22	4,38	14,65	12
ND_EnKo_9	30,28	4,91	9,19	2ND_EnKo_9	37,48	7,39	17,14	11
							Mittelwert	16
Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
EnKo_1	28,98	4,12	4,14	2ND_EnKo_1	39,21	7,58	17,48	17
EnKo_2	27,91	3,57	3,9	2ND_EnKo_2	35,84	7,07	15,34	14
EnKo_3	26,09	0,36	-0,44	2ND_EnKo_3	49,4	4,1	15,9	29
EnKo_4	42,31	9,34	16,65	2ND_EnKo_4	67,1	2,73	14,06	26
EnKo_5	33,31	7,23	9,77	2ND_EnKo_5	68,7	2,37	11,75	36
EnKo_6	27,87	1,94	2,38	2ND_EnKo_6	57,21	3,88	15,96	32
EnKo_7	46,21	7,39	17,7	2ND_EnKo_7	70,35	2,79	14,5	25
EnKo_8	39,97	9,55	15,1	2ND_EnKo_8	60,22	4,38	14,65	21
EnKo_9	26,85	3,9	5,04	2ND_EnKo_9	37,48	7,39	17,14	16
							Mittelwert	24

Tab. 59: Mittelwerte der Farbunterschiede ΔE am Engelkopf nach 3. Extraktionszyklus.

Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	Mittelwerte	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
FA_2ND_Enko_1	35,74	6,16	13,21	FA_3ND_Enko_1	45,68	8,49	21,12	13
FA_2ND_Enko_2	33,75	6,01	12,48	FA_3ND_Enko_2	47,25	8,16	21,80	17
FA_2ND_Enko_3	40,91	5,77	13,94	FA_3ND_Enko_3	52,73	7,20	21,68	14
FA_2ND_Enko_4	46,21	5,88	15,70	FA_3ND_Enko_4	54,61	5,74	16,42	8
FA_2ND_Enko_5	38,98	5,70	11,91	FA_3ND_Enko_5	45,57	6,45	13,11	7
FA_2ND_Enko_6	39,29	4,93	10,84	FA_3ND_Enko_6	40,09	5,38	11,27	1
FA_2ND_Enko_7	38,07	5,63	11,33	FA_3ND_Enko_7	46,45	7,97	17,72	11
FA_2ND_Enko_8	35,29	6,64	11,613	FA_3ND_Enko_8	43,98	6,87	14,01	9
FA_2ND_Enko_9	35,67	6,30	14,42	FA_3ND_Enko_9	45,99	8,31	21,37	13
							Mittelwert	10

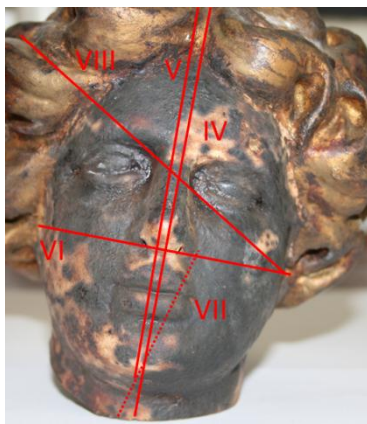


Abb. 111: Lokalisierung der Messpunkte zur Ultraschallgeschwindigkeitsmessung.

Tab. 60: Ultraschallgeschwindigkeitsmessung am Engelkopf vor der Behandlung mit Dichlormethan.

EnKo	d [mm]	t [μ s]	t_0 [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
IV	141,30	200,00	6,20	0,73	0,68	0,04
		216,00		0,67		
		224,00		0,65		
V	125,70	176,00	6,20	0,74	0,81	0,06
		168,00		0,78		
		152,00		0,86		
		152,00		0,86		
VI	82,20	248,00	6,20	0,34	0,36	0,02
		232,00		0,36		
		224,00		0,38		
VII	132,00	352,00	6,20	0,38	0,42	0,02
		312,00		0,43		
		320,00		0,42		
		312,00		0,43		

Fortsetzung der Tab. 60	d [mm]	t [μ s]	t_0 [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
VIII	119,90	312,00	6,20	0,39		
		328,00		0,37		
		336,00		0,36		
		328,00		0,37		
					0,38	0,01

Tab. 61: Ultraschallgeschwindigkeiten am Engelkopf nach 1. Extraktionszyklus.

ND_EnKo	d [mm]	t [μ s]	t_0 [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
IV	141,30	192,00	6,10	0,76		
		192,00		0,76		
		206,00		0,71		
		208,00		0,70		
					0,73	0,03
V	125,70	176,00	6,10	0,74		
		168,00		0,78		
		176,00		0,74		
		168,00		0,78		
					0,76	0,02
VI	82,20	288,00	6,10	0,29		
		280,00		0,30		
		240,00		0,35		
		232,00		0,36		
		112,00	6,07	0,78		
		136,00		0,63		
		160,00		0,53		
		176,00		0,48		
		160,00			0,47	0,16
VII	132,00	264,00	6,10	0,51		
		240,00		0,56		
		248,00		0,55		
		304,00		0,44		
		272,00		0,50		
					0,51	0,05
VIII	119,90	320,00	6,07	0,38		
		304,00		0,40		
		328,00		0,37		
		296,00		0,41		
		304,00		0,40		
		328,00		0,37		
		304,00	0,40			
		296,00			0,40	0,02

Tab. 62: Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen am Engelkopf nach 2. Extraktionszyklus.

2ND_EnKo	d [mm]	t [μ s]	t_0 [μ s]	v [km/s]	Mittelwert [km/s]	STABW
IV	141,30	184,00	6,00	0,79		
		152,00		0,97		
		136,00		1,09		
		184,00		0,79		
		176,00		0,83		
		184,00		0,79		
		152,00		0,97		
		160,00		0,92		
V	125,70	152,00	6,00	0,86		
		144,00		0,91		
		136,00		0,97		
		136,00		0,97		
		152,00		0,86		
		160,00		0,82		
		144,00		0,91		
		168,00		0,78		
		120,00		1,10		
				0,90	0,09	
VI	82,20	432,00	6,00	0,19		
		360,00		0,23		
		296,00		0,28		
		312,00		0,27		
		336,00		0,25		
		176,00		0,48		
		184,00		0,46		
		152,00		0,56		
		160,00		0,53		
				0,36	0,14	
VII	132,00	240,00	6,06	0,56		
		256,00		0,53		
		264,00		0,51		
		264,00		0,51		
		256,00		0,53		
				0,53	0,02	
VIII	119,90	304,00		0,40		
		312,00		0,39		
		312,00		0,39		
		296,00		0,41		
				0,40	0,01	